

گرانروی تحت فشار استرهای اسید چرب و بیودیزل‌ها با استفاده از یک مدل ترمودینامیکی نوین

سید مصطفی حسینی*

بخش شیمی، دانشکده‌ی علوم پایه، دانشگاه هرمزگان، بندرعباس، ایران

مهسا تقی‌زاده فرد، محمد مهدی علویان مهر

بخش شیمی، دانشگاه صنعتی شیراز، شیراز، ایران

چکیده: در این پژوهش، یک مدل ترمودینامیکی نوین برای گرانروی تحت فشار چندین استر اسیدچرب و بیودیزل بر پایه‌ی نظریه اصطکاک ادغام شده با معادله‌ی حالت زنجیر سخت - دوتایی اختلال یافته، پیش‌بینی شدند. برای این منظور، پارامترهای مولکولی و همچنین دانسیته‌ی استرهای اسیدچرب و بیودیزل‌ها که در این مدل ترمودینامیکی مورد نیاز می‌باشد با استفاده از معادله‌ی حالت ذکر شده محاسبه شده‌اند. معادله‌ی حالت ذکر شده توانایی پیش‌بینی دانسیته و ضرایب تراکم‌پذیری هم‌دم را در بازه‌ی دمایی ۲۷۸ تا ۳۹۳ کلوین و فشار تا ۲۱۰ مگاپاسکال را دارا می‌باشد. سپس، مدل ترمودینامیکی مطرح شده (نظریه اصطکاک و معادله‌ی حالت گفته شده) برای پیش‌بینی گرانروی چندین استر اسیدچرب و بیودیزل در بازه‌ی دمایی ۲۹۳ تا ۳۹۳ کلوین و فشار تا حد ۲۰۰ مگاپاسکال به کار گرفته شد. این مدل، توانایی پیش‌بینی ۱۹۲ نقطه از داده‌های تجربی گرانروی برای ۱۰ استر اسیدچرب و ۳ بیودیزل با انحراف نسبی مطلق میانگین برابر با ۱/۷۰ درصد را دارا می‌باشد. همچنین، میزان دقت و صحت مدل ترمودینامیکی مطرح شده با تعدادی از مدل‌های نیمه نظریه و تجربی مورد مقایسه قرار گرفت. نتیجه‌های مقایسه، برتری مدل نظریه اصطکاک در برابر دیدگاه‌های نام برده شده را آشکار ساخت.

کلید واژه‌ها: گرانروی، نظریه اصطکاک، استر اسیدچرب، بیودیزل، معادله‌ی حالت.

KEYWORDS: Dynamic viscosity; Friction Theory; Fatty acid esters; Biodiesels

مقدمه:

روغن‌های بازیافت شده و روغن‌های گیاهی مانند روغن‌های کلزا^۱، سویا^۲ و غیره بدست می‌آیند. در سال‌های اخیر، بیودیزل‌ها به عنوان سوخت‌های

بیودیزل‌ها^۱ یک دسته از سوخت‌های زیستی هستند که در حقیقت مخلوطی از استرهای اسید چرب^۲ هستند که از چربی‌های حیوانی،

* E-mail: sm.hosseini@hormozgan.ac.ir

* عهده‌دار مکاتبات

(۱) Biodiesels

(۲) Fatty Acid Esters (FAEs)

(۳) Rapeseed

(۴) Soybean

نوع سیالات پیشنهاد کرد. مدل وردوز کو توانست گرانی ۲۲ بیودیزل و ۱۴ مخلوط از استرهای اسیدچرب با انحراف نسبی مطلق میانگین کل معادل با ۶/۳۹ درصد را پیش‌بینی کند.

در سال ۲۰۱۴ میلادی، *هرناندرز^۶ و کتالان^۷* [۹] سه معادله بر پایه‌ی معادله‌ی *وگل^۸* [۱۰] طراحی کردند و گرانی چندین بیو-دیزل و استر اسیدچرب در بازه‌ی دمایی ۲۷۸ تا ۳۷۳ کلوین را مورد پیش‌بینی قرار دادند. انحراف‌های نسبی مطلق میانگین برای بیودیزل‌ها و استرهای اسیدچرب، به ترتیب برابر با ۶/۴۴ و ۱/۶۴ درصد می‌باشند.

در سال ۲۰۱۵ میلادی، *روکابرونو-والنر^۹* و همکاران [۱۱] با به‌کارگیری روش شبکه‌ی عصبی مصنوعی^{۱۰} گرانی چندین بیودیزل را پیش‌بینی کردند و متوجه شدند که روش شبکه‌ی عصبی مصنوعی، جواب‌های رضایت‌بخشی را برای پیش‌بینی ویژگی‌های بیودیزل‌ها فراهم می‌آورد.

در سال ۲۰۱۶ میلادی، *کریسانگکورا^{۱۱}* و همکاران [۱۲] روش ارتباط کمی ساختار-خاصیت^{۱۲} را برای محاسبه‌ی گرانی چندین بیودیزل و استر اسیدچرب در بازه‌ی دمایی ۲۹۳ تا ۳۷۳ کلوین توسعه دادند. انحراف‌های نسبی مطلق میانگین برای پیش‌بینی گرانی استرهای اسیدچرب و بیودیزل‌ها، به ترتیب برابر با ۳/۷۴ و ۳/۸۸ درصد می‌باشند. در همین سال، *چام-مین^{۱۳}* و همکاران [۱۳] نیز با استفاده از همین روش گرانی چندین استر اسیدچرب، بیودیزل و مخلوط بیودیزل‌ها را در بازه‌ی دمایی ۲۸۳ تا ۳۳۳ کلوین و فشار تا حد ۴۰ مگاپاسکال با انحراف نسبی مطلق میانگین کل معادل با ۱/۷۸ درصد مورد پیش‌بینی قرار دادند.

در سال ۲۰۱۷ میلادی، دوباره *چام-مین* و همکاران [۱۴] با به‌کارگیری روش ارتباط کمی ساختار-خاصیت، گرانی چندین استر اسیدچرب و بیودیزل را در بازه‌ی فشار ۰/۲ تا ۸۲/۹۰ مگاپاسکال با انحراف نسبی مطلق میانگین کل معادل با ۱/۶۶ درصد مدل‌سازی کردند.

در سال ۲۰۱۸ میلادی، *امینیان و زارع^{۱۵}* [۱۵] با استفاده از روش شبکه‌ی عصبی مصنوعی گرانی چندین بیودیزل و مخلوط بیودیزل را با انحراف نسبی مطلق میانگین کل معادل با ۲/۵۱ درصد مورد پیش‌بینی قرار دادند. همچنین، آن‌ها نتیجه‌های خود را با مدل‌های سریانی [۶] و *یوان^۷* [۷] مورد مقایسه قرار دادند و متوجه شدند که روش شبکه‌ی عصبی مصنوعی در مقایسه با مدل‌ها نتیجه‌های بهتری را ارائه داده است.

مابع تجدیدپذیر مورد توجه بسیاری از پژوهشگران سراسر جهان قرار گرفته‌اند به این دلیل که این سوخت‌ها می‌توانند جایگزین مناسبی برای سوخت‌های تجدیدناپذیر فسیلی باشند و همچنین بیودیزل‌ها غیر سمی هستند و باعث کاهش تولید گازهای آلوده‌کننده و گازهای گلخانه‌ای در محیط می‌شوند [۱،۲].

گرانی یکی از مهم‌ترین ویژگی‌های ترموفیزیکی انتقالی بیودیزل‌هاست. این خاصیت به علت اثر بر روی سیالیت سوخت و عملکرد فرآیند اتمی و پخش شدن سوخت در قسمت تزریق سوخت موتورها، بر روی بازده و کارایی تزریق تأثیر زیادی دارد. بنابراین آگاهی از مقدارهای گرانی بیودیزل‌ها بر روی ناحیه‌ی وسیع فشار و دما، به سازندگان موتورها برای انتخاب بیودیزل‌های مناسب و دلخواه و همچنین بهینه‌سازی فرآیند تزریق کمک شایانی خواهد کرد [۳،۴].

اطلاع از ویژگی‌های ترموفیزیکی استرهای اسیدچرب از جمله دانسیته و گرانی در بازه‌ی وسیع فشار و دما به پژوهشگران اجازه‌ی انتخاب شاخصه‌ی اسیدچرب مناسب که در نتیجه‌ی آن کیفیت بیودیزل مطلوب برای تزریق در محفظه‌ی احتراق در فشارهای بالا مشخص می‌شود را می‌دهد. به همین دلیل توسعه‌ی مدل‌های گوناگون برای پیش‌بینی ویژگی‌های ترموفیزیکی بیودیزل‌ها و استرهای اسیدچرب به‌ویژه گرانی آن‌ها بر روی ناحیه‌ی وسیع فشار و دما یک امر مهم برای تکمیل کردن داده‌های آزمایشگاهی تلقی می‌شود. در زیر، به بررسی پژوهش‌هایی که با به‌کارگیری روش‌ها و مدل‌های گوناگون به پیش‌بینی گرانی بیودیزل‌ها و استرهای اسیدچرب همت گماشتند، پرداخته می‌شود.

در سال ۲۰۱۲، *دوکارمو^۱* و همکاران [۵] گرانی بیودیزل‌ها را با توسعه‌ی مدل جدیدی بر پایه‌ی اصل حالات متناظر، در بازه‌ی دمایی ۲۷۸ تا ۳۷۳ کلوین پیش‌بینی کردند. همچنین، آن‌ها نتیجه‌های گرانی را با مدل‌های سریانی^۲ [۶] و *یوان^۳* [۷] مورد مقایسه قرار دادند و به انحراف نسبی مطلق میانگین^۴ به ترتیب برابر با ۶/۶۶ درصد و ۱۰/۶۱ درصد دست یافتند.

در سال ۲۰۱۳ میلادی، *وردوزکو^۵* [۸] مدل‌های تجربی گوناگون را برای پیش‌بینی گرانی بیودیزل‌ها و استرهای اسیدچرب مرور کرد و همچنین، مدل تجربی جدیدی برای یافتن گرانی این

(۱) Do Carmo

(۳) Yuan

(۵) Verduzco

(۷) Catalan

(۹) Rocabrundo-Valdés

(۱۱) Krisnangkura

(۱۳) Chum-in

(۲) Ceriani

(۴) Average Absolute Relative Deviation (AARD)

(۶) Hernandez

(۸) Vogel

(۱۰) Rocabrundo-Valdés

(۱۲) Quantitative Structure-Property Relationship (QSPR)

بخش نظری

نظریه اصطکاک برای مدل سازی گرانروی سیالات خالص

نظریه اصطکاک [۲۲،۲۳]، یکی از قدرتمندترین مدلها است که در سالهای اخیر توسط پژوهشگران برای محاسبه‌ی گرانروی سیالات گوناگون استفاده شده است [۳۲-۲۸]. برای مدل سازی گرانروی بر پایه‌ی نظریه اصطکاک [۲۲،۲۳]، گرانروی کل سیالات بر طبق فرمول زیر به دو قسمت عمده تقسیم می‌شود:

$$\eta = \eta_0 + \eta_f \quad (1)$$

در معادله‌ی بالا، η_f جمله اصطکاک است که به ترم‌های دافعه و جاذبه‌ی معادله‌حالت مورد نظر مرتبط می‌شود و η_0 ترم گرانروی گاز رقیق است که این جمله توسط مدل چانگ^۴ و همکاران [۳۳] که بر پایه‌ی نظریه چایمن-نیکسکوک^۵ [۳۴] می‌باشد ارائه شده است. در مورد استرهای اسیدچرب و بیودیزلها، سهم مربوط به η_0 قابل حذف کردن است به این دلیل که این سهم در مقایسه با سهم η_f ناچیز و بی اهمیت است و مقدار η_0 خیلی کوچک می‌باشد [۳۶، ۳۵، ۳۱]. در نتیجه در محاسبه‌ی گرانروی کل از سهم η_0 صرف نظر شده است. در این مطالعه، یک عبارت جدید برای η_f طبق معادله‌ی زیر ارائه دادیم:

$$\eta_f = \left(k_r \left(\frac{P_r}{\varepsilon \sigma^{-3}} \right) + k_a \left(\frac{P_a}{\varepsilon \sigma^{-3}} \right) + k_{rr} \left(\frac{P_r}{\varepsilon \sigma^{-3}} \right)^2 \right) \times (\eta_v) \quad (2)$$

در معادله‌ی بالا، ضرایب k پارامترهای وابسته به دما هستند. ε و σ به ترتیب نشان دهنده‌ی انرژی برهمکنش غیرپیوندی و قطر کروی سخت می‌باشند. ترم‌های P_a و P_r هم به ترتیب سهم‌های مربوط به دافعه و جاذبه می‌باشند که از معادله‌حالت به دست می‌آیند که در این جا، این سهم‌ها از معادله‌حالت زنجیری - سخت - دوتایی اختلال یافته (PHDC) محاسبه می‌شوند. ترم η_v در معادله‌ی (۲) هم به صورت رابطه‌ی زیر قابل محاسبه است [۱۶، ۱۹، ۲۱]:

$$\eta_v = \frac{\sqrt{N_A^{-1} M_w \varepsilon}}{\sigma^2} \quad (3)$$

در معادله‌ی (۳)، N_A عدد آووگادرو است و واحد این معادله بر حسب پاسکال در ثانیه (Pa·s) می‌باشد. پارامترهای وابسته به دما یعنی k_r ، k_a و k_{rr} در معادله‌ی (۲) نیز با استفاده از معادلات زیر به دست می‌آیند [۳۱، ۳۶]:

در سال ۲۰۱۹ میلادی، حسینی و همکاران [۱۶] با به کارگیری روش شبکه‌ی عصبی مصنوعی و مدل نیمه - نظریه بر پایه‌ی مدل زنجیرکروی سخت با سطح ناهموار^۱ [۱۷] (RHSC)، گرانروی چندین بیودیزل و استر اسیدچرب را در بازه‌ی دمایی ۲۸۳ تا ۳۹۳ کلون و فشار تا حد ۱۴۰ مگاپاسکال، با انحراف‌های نسبی مطلق میانگین کل به ترتیب معادل ۰/۹۱ درصد و ۳/۱۰ درصد مورد پیش‌بینی قرار دادند. اخیراً روستا و بردول [۱۸] با توسعه‌ی معادله‌ی ساده‌ی تک پارامتری، گرانروی چندین بیودیزل و استر اسیدچرب را در بازه‌ی دمایی ۲۷۸ تا ۳۷۳ کلون و فشار اتمسفر پیش‌بینی کردند و انحراف‌های نسبی مطلق میانگین برای پیش‌بینی گرانروی استرهای اسیدچرب و بیودیزلها، به ترتیب برابر با ۲/۲۸ و ۲/۹۶ درصد می‌باشند.

همان گونه که در بالا مرور شد، تاکنون تلاش‌های زیادی برای توسعه‌ی روش‌های گوناگون برای پیش‌بینی گرانروی انواع استرهای اسیدچرب و بیوسوختها انجام گرفته است، اما هنوز هم توسعه‌ی مدل‌های دقیق و قابل اطمینان که توانایی پیش‌بینی ویژگی کلیدی یعنی گرانروی این سیالات را در دامنه‌ی وسیع فشار تا حد فشارهای بالا داشته باشند، مورد توجه است. این کار در ادامه‌ی پژوهش‌های پیشین ما در زمینه‌ی توسعه‌ی مدل‌های نیمه - نظری برای پیش‌بینی ویژگی‌های انتقالی سیالات غیر ساده [۲۱-۱۹، ۱۶] می‌باشد. هدف این مقاله به کارگیری مدل نظریه اصطکاک [۲۲-۲۴] است که یکی از قدرتمندترین مدلها برای پیش‌بینی دقیق گرانروی سیالات خالص و مخلوط سیالات در بازه‌ی وسیع فشار می‌باشد [۲۵]. این مدل شامل سهم‌های برهمکنش‌های دافعه، جاذبه و دافعه - دافعه می‌باشد که این سهم‌ها از معادله‌حالت زنجیری - سخت - دوتایی اختلال یافته^۲ (PHDC) [۲۶، ۲۷] گرفته می‌شود و همچنین دانسیته و پارامترهای مولکولی یعنی σ ، ε و m که به ترتیب نشان دهنده‌ی انرژی برهمکنش غیرپیوندی، قطر کروی سخت و تعداد قطعه‌ها می‌باشند از معادله‌حالت یاد شده برآورد می‌شوند. سپس، این مدل برای پیش‌بینی گرانروی ۱۰ استر اسیدچرب و ۳ بیوسوخت به کار گرفته شد و همچنین، نتیجه‌ی های به دست آمده از مدل نظریه اصطکاک با تعدادی از مدل‌های نیمه نظری و تجربی مورد مقایسه قرار گرفت.

(۱) Rough Hard Sphere-chain model (RHS)

(۳) Perturbed Hard-Dimer-Chain equation of state (PHDC EOS)

(۵) Chapman-Enskog theory

(۲) Friction Theory (FT)

(۴) Chung

جدول ۱: مقادارها پارامترهای مولکولی مقیاس‌ساز بهینه شده برای استرهای اسیدچرب و بیودیزل‌ها.

| استراسید چرب و بیودیزل | M_w الف (g/mol) | ε/k_B (K) | σ (nm) | m |
|------------------------|-------------------|-----------------------|---------------|-------|
| Methyl caprate | ۱۸۶/۲۹ | ۳۵۵/۸۳۳ | ۰/۴۲۶۸ | ۳/۷۰۵ |
| Methyl laurate | ۲۱۴/۳۴ | ۳۷۳/۰۶۸ | ۰/۴۳۵۸ | ۳/۹۸۷ |
| Methyl myristate | ۲۴۲/۴۰ | ۳۸۳/۳۵۶ | ۰/۴۴۷۵ | ۴/۱۸۱ |
| Methyl hexanoate | ۱۳۰/۱۸ | ۳۲۹/۷۱۷ | ۰/۳۹۰۰ | ۳/۳۱۲ |
| Methyl heptanoate | ۱۴۴/۲۱ | ۳۴۲/۲۲۶ | ۰/۴۰۰۱ | ۳/۴۳۵ |
| Methyl caprylate | ۱۵۸/۲۴ | ۳۵۲/۹۸۰ | ۰/۴۰۷۸ | ۳/۵۸۵ |
| Ethyl caprylate | ۱۷۲/۲۷ | ۳۵۴/۴۲۹ | ۰/۴۱۹۶ | ۳/۶۱۲ |
| Ethyl laurate | ۲۲۸/۳۷ | ۳۸۲/۴۹۲ | ۰/۴۴۶۶ | ۴/۰۲۰ |
| Ethyl caprate | ۲۰۰/۳۲ | ۳۵۹/۶۹۴ | ۰/۴۲۹۳ | ۳/۹۰۶ |
| Ethyl myristate | ۲۵۶/۴۳ | ۳۸۵/۴۵۶ | ۰/۴۵۸۷ | ۴/۱۹۰ |
| Soybean | ۲۹۲/۷۷ | ۴۰۰/۷۰۰ | ۰/۴۵۶۴ | ۴/۶۱۰ |
| Rapeseed | ۲۹۵/۰۷ | ۴۷۷/۹۳۱ | ۰/۴۸۱۵ | ۴/۱۵۲ |

الف جرم مولی

با توجه به معادله حالت زنجیری - سخت - دوتایی اختلال یافته، مقدار بهینه شده پارامتر e برابر با $۰/۳۰۵$ شده است.

نتیجه ها و بحث

محاسبه دانسیته و ضریب تراکم پذیری همدم

نخست برای استفاده از معادله حالت زنجیری - سخت - دوتایی اختلال یافته (PHDC) باید مقادارها سه پارامتر مولکولی یعنی ε ، σ و m که به ترتیب نشان دهنده انرژی برهمکنش غیر پیوندی، قطر کره‌ی سخت و تعداد قطعات می‌باشند، برآورد شوند که مقادارها این پارامترهای مولکولی برای هر استر اسیدچرب و بیودیزل با استفاده از برازش و بهینه‌سازی بر روی داده‌های فشار - حجم - دما (PVT) موجود در مرجع های [۳۷-۴۳] در دامنه‌ی دما و فشار مناسب معین می‌شود. مقادارها این پارامترهای مولکولی در جدول ۱ قابل دیدن است. بعد از تعیین پارامترهای مولکولی، نوبت به پیش بینی دانسیته‌ی استرهای اسیدچرب و بیودیزل‌ها از معادله حالت PHDC می‌باشد. در نخست عملکرد معادله حالت PHDC برای پیش بینی دانسیته‌ی ۱۰ استر اسیدچرب گوناگون و ۳ بیودیزل در دامنه‌ی وسیع دما و فشار تا حد ۲۱۰ مگاپاسکال برآورد شده و نتیجه‌ی های به صورت انحراف نسبی مطلق میانگین نسبت به داده‌های دانسیته‌ی آزمایشگاهی موجود در مرجع های [۳۷-۴۹] در جدول ۲ گزارش شده است. همان گونه که

$$k_r = a_1 \exp(\Gamma - 1) + a_2(\exp(2\Gamma - 2) - 1) \quad (۴)$$

$$k_a = b_1 \exp(\Gamma - 1) + b_2(\exp(2\Gamma - 2) - 1) \quad (۵)$$

$$k_{rr} = c_4(\exp(4\Gamma) - 1) \quad (۶)$$

$$\Gamma = \frac{1}{T_r} \quad (۷)$$

$$T_r = \frac{k_B T}{\varepsilon} \quad (۸)$$

در معادله‌ی (۷)، T_r دمای کاهش یافته است. پارامترهای موجود در سمت راست معادله‌های (۴) تا (۶) یعنی: a_1 ، a_2 ، b_1 ، b_2 و c_4 به صورت پارامترهای تنظیم پذیر هستند که برای استفاده از مدل نظریه اصطکاک برای محاسبه‌ی گرانش، باید نخست مقادارهای این پارامترها مشخص شوند که این پارامترها برای هر استر اسیدچرب و بیودیزل، بر روی داده‌های گرانشی آزمایشگاهی، بهینه می‌شوند.

توسعه نظریه اصطکاک به مخلوط‌ها

برای بسط مدل نظریه اصطکاک به مخلوط بیودیزل‌ها هم از معادلات زیر استفاده می‌شود [۲۲، ۲۳]:

$$\eta_{mix} = \eta_{0,mix} + \eta_{f,mix} \quad (۹)$$

$$\eta_{f,mix} = (k_{r,mix} \left(\frac{P_{r,mix}}{\varepsilon_{ij}\sigma_{ij}^{-3}} \right) + k_{a,mix} \left(\frac{P_{a,mix}}{\varepsilon_{ij}\sigma_{ij}^{-3}} \right) + k_{rr,mix} \left(\frac{P_{r,mix}}{\varepsilon_{ij}\sigma_{ij}^{-3}} \right)^2) \times (\eta_{v,mix}) \quad (۱۰)$$

$$\eta_{v,mix} = \exp\left[\sum_{i=1}^n x_i \ln(\eta_{v,i})\right] \quad (۱۱)$$

$$k_{r,mix} = \sum_{i=1}^n z_i k_{r,i} \quad (۱۲)$$

$$k_{rr,mix} = \sum_{i=1}^n z_i k_{rr,i} \quad (۱۳)$$

$$k_{a,mix} = \sum_{i=1}^n z_i k_{a,i} \quad (۱۴)$$

$$z_i = \frac{x_i}{M_{W,i}^e \sum_{i=1}^n \frac{x_i}{M_{W,i}^e}} \quad (۱۵)$$

در معادلات بالا، x_i کسر مولی جزء i ام است. $P_{r,mix}$ و $P_{a,mix}$ هم به ترتیب سهم‌های مربوط به دافعه و جاذبه می‌باشند که این سهم‌ها از فرم مخلوط معادله حالت زنجیری - سخت - دوتایی اختلال یافته محاسبه می‌شوند. در معادله‌ی (۱۵)، e پارامتر تنظیم پذیر است که با توجه به داده‌های گرانشی مخلوط بهینه می‌شود و مورد برازش قرار می‌گیرد که در این جا برای مخلوط بیودیزل Soybean+Rapeseed

جدول ۲: انحراف نسبی مطلق میانگین الف دانسیته‌های پیش‌بینی شده برای استرهای اسیدچرب و بیودیزل‌ها با استفاده از معادله حالت زنجیری- سخت- دوتایی اختلال‌یافته، نسبت به مرجع های.

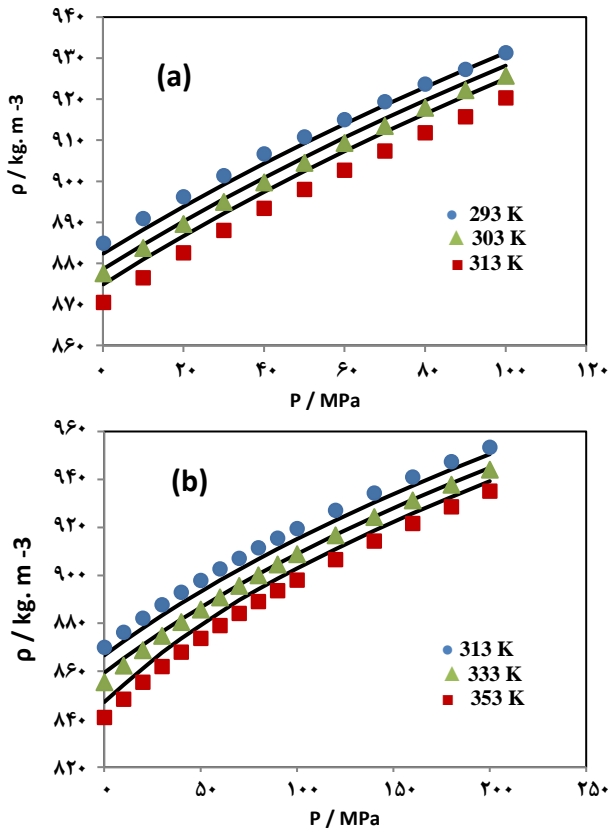
| مرجع | انحراف نسبی مطلق میانگین (%) | تعداد نقاط | بازه‌ی دما (K) | بازه‌ی فشار (MPa) | استراسید چرب و بیودیزل |
|------|------------------------------|------------|----------------|-------------------|------------------------|
| [۴۲] | ۰/۷۷ | ۱۱۷ | ۳۹۳-۲۹۳ | ۰/۱۰۰-۱ | Ethyl myristate |
| [۴۳] | ۰/۸۱ | ۱۶۸ | ۳۹۳-۳۰۳ | ۰/۶۰-۱ | |
| [۴۱] | ۰/۱۸ | ۶۶ | ۳۱۸-۲۹۳ | ۰/۱۰۰-۱ | Ethyl caprylate |
| [۴۸] | ۰/۳۹ | ۳۰ | ۳۴۳-۳۰۳ | ۰/۱۵-۱ | |
| [۳۷] | ۰/۵۰ | ۸۴ | ۳۳۳-۲۸۳ | ۰/۴۵-۱ | Soybean |
| [۴۹] | ۰/۵۴ | ۶۶ | ۳۴۳-۲۹۳ | ۰/۱۰۰-۱ | |
| [۴۹] | ۰/۶۳ | ۴۵ | ۳۳۳-۲۹۳ | ۰/۲۰۰-۱ | |
| [۳۷] | ۰/۵۵ | ۸۴ | ۳۳۳-۲۸۳ | ۰/۴۵-۱ | Rapeseed |
| [۴۹] | ۰/۶۶ | ۸۸ | ۳۶۳-۲۹۳ | ۰/۱۰۰-۱ | |
| [۴۹] | ۰/۵۷ | ۶۴ | ۳۵۳-۲۹۳ | ۰/۲۰۰-۱ | |
| [۳۷] | ۰/۵۵ | ۸۴ | ۳۳۳-۲۸۳ | ۰/۴۵-۱ | Soybean + Rapeseed |
| | | ۳۰۷۴ | | | Overall |

$$AARD = 100/NP \sum_{i=1}^{NP} \frac{|\rho_i^{Calc.} - \rho_i^{Exp.}|}{\rho_i^{Exp.}}$$

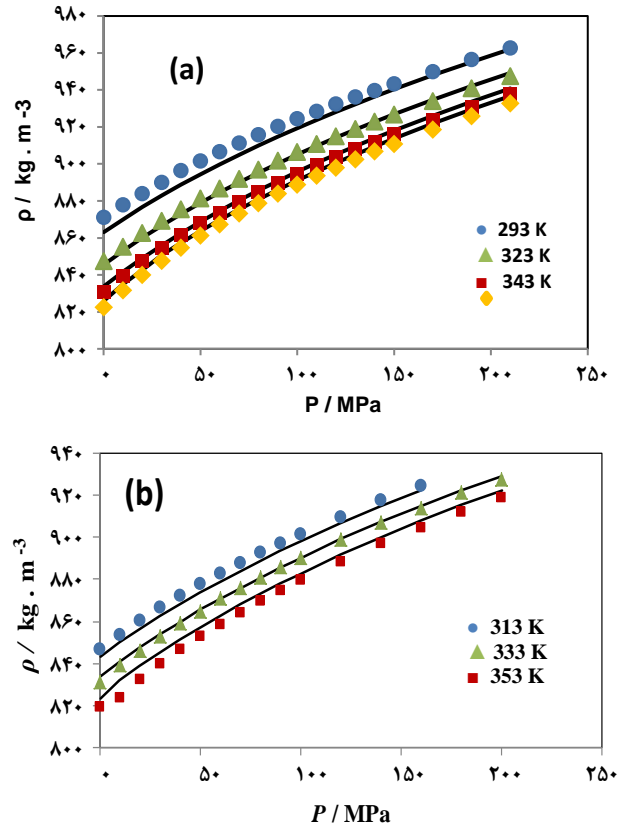
از جدول ۲ قابل دیدن است به گونه کلی از ۳۰۷۴ نقطه‌ی دانسیته‌ی مورد بررسی برای استرهای اسیدچرب گوناگون، بیودیزل‌ها و مخلوط بیودیزل‌ها، انحراف‌نسبی مطلق میانگین کل برابر با ۰/۵۳ درصد است.

برای نشان دادن رفتار دانسیته‌ی برخی از استرهای اسیدچرب و بیودیزل‌ها در مقابل فشار شکل‌های ۱ و ۲ رسم شده است که این شکل‌ها شامل چهار نمودار برای دو استر اسیدچرب و دو بیودیزل گوناگون است. در این شکل‌ها نقاط نشان‌دهنده‌ی داده‌های دانسیته‌ی موجود در مرجع‌های [۳۹، ۴۰، ۴۹] و خطوط نمایانگر دانسیته‌های پیش‌بینی شده از معادله‌حالت PHDC می‌باشند. همانگونه که از این شکل‌ها مشخص است توافق خوبی بین نتیجه‌ی های به‌دست‌آمده از معادله‌حالت نام‌برده شده و داده‌های آزمایشگاهی [۳۹، ۴۰، ۴۹] دیده می‌شود. همچنین، شکل‌های ۱ و ۲ نشان می‌دهند که دانسیته‌ی استرهای اسیدچرب و بیودیزل‌ها با افزایش دما کاهش می‌یابند و با افزایش فشار در هر هم‌دما، دانسیته‌ها افزایش می‌یابند.

| مرجع | انحراف نسبی مطلق میانگین (%) | تعداد نقاط | بازه‌ی دما (K) | بازه‌ی فشار (MPa) | استراسید چرب و بیودیزل |
|------|------------------------------|------------|----------------|-------------------|------------------------|
| [۳۷] | ۰/۴۳ | ۸۴ | ۳۳۳-۲۸۳ | ۰/۴۵-۱ | Methyl laurate |
| [۴۳] | ۰/۸۵ | ۱۹۶ | ۳۹۳-۲۹۳ | ۰/۶۰-۱ | |
| [۴۰] | ۰/۶۳ | ۵۵ | ۳۵۳-۲۹۳ | ۰/۲۰۰-۱ | |
| [۴۴] | ۰/۱۸ | ۶۵ | ۳۱۸-۲۹۳ | ۰/۱۰۰-۱ | |
| [۴۵] | ۰/۷۰ | ۱۱۷ | ۳۶۳-۲۸۳ | ۰/۶۰-۱ | |
| [۴۶] | ۰/۶۰ | ۳۰ | ۳۴۳-۳۰۳ | ۰/۱۵-۱ | |
| [۳۷] | ۰/۴۰ | ۷۰ | ۳۳۳-۲۹۳ | ۰/۴۵-۱ | Methyl myristate |
| [۴۲] | ۰/۷۵ | ۶۲ | ۳۶۳-۳۰۳ | ۰/۸۰-۱ | |
| [۳۹] | ۰/۵۴ | ۱۲۱ | ۳۹۳-۲۹۳ | ۰/۱۰۰-۱ | Methyl caprate |
| [۳۹] | ۰/۴۶ | ۲۰۹ | ۳۹۳-۲۹۳ | ۰/۲۱۰-۱ | |
| [۴۴] | ۰/۵۱ | ۶۶ | ۳۱۸-۲۹۳ | ۰/۱۰۰-۱ | |
| [۳۸] | ۰/۳۷ | ۱۰۴ | ۳۶۳-۲۹۳ | ۰/۶۰-۱ | Methyl hexanoate |
| [۳۸] | ۰/۴۹ | ۱۰۴ | ۳۶۳-۲۹۳ | ۰/۶۰-۱ | Methyl caprylate |
| [۴۴] | ۰/۶۰ | ۶۶ | ۳۱۸-۲۹۳ | ۰/۱۰۰-۱ | |
| [۳۸] | ۰/۴۴ | ۱۰۴ | ۳۶۳-۲۹۳ | ۰/۶۰-۱ | Methyl heptanoate |
| [۴۰] | ۰/۴۶ | ۵۸ | ۳۵۳-۲۹۳ | ۰/۲۰۰-۱ | Ethyl laurate |
| [۴۳] | ۰/۷۲ | ۱۹۶ | ۳۹۳-۲۹۳ | ۰/۶۰-۱ | |
| [۴۷] | ۰/۵۴ | ۵۵ | ۳۱۸-۲۹۸ | ۰/۱۰۰-۱ | |
| [۴۵] | ۰/۶۳ | ۱۰۴ | ۳۵۳-۲۸۳ | ۰/۶۰-۱ | |
| [۴۶] | ۰/۵۱ | ۳۶ | ۳۵۳-۳۰۳ | ۰/۱۵-۱ | |
| [۴۱] | ۰/۱۷ | ۶۶ | ۳۱۸-۲۹۳ | ۰/۱۰۰-۱ | Ethyl caprate |
| [۳۹] | ۰/۵۴ | ۷۷ | ۳۵۳-۲۹۳ | ۰/۱۰۰-۱ | |
| [۳۹] | ۰/۴۸ | ۱۳۳ | ۳۵۳-۲۹۳ | ۰/۲۱۰-۱ | |



شکل ۲: نمودار دانسیته‌های بیودیزل‌ها در مقابل فشار در ایزوترم‌های گوناگون، شامل: (a) Soybean و (b) Rapeseed. (خطوط و نقاط به ترتیب نمایانگر مقادارها محاسباتی و مقادارها موجود در مرجع [۴۹] می‌باشند).



شکل ۳: نمودار دانسیته‌های استرهای اسیدچرب در مقابل فشار در ایزوترم‌های گوناگون، شامل: (a) Methyl caprate و (b) Ethyl laurate. (خطوط و نقاط به ترتیب نمایانگر مقادارها محاسباتی و مقادارها موجود در مرجع‌های [۳۹، ۴۰] می‌باشند).

شکل ۳ رسم شده است. در شکل ۳، نقاط نشان‌دهنده‌ی داده‌های موجود در مرجع‌های [۳۷، ۴۰، ۴۱] و خط‌ها بیان‌گر ضرایب تراکم-پذیری هم‌دمای محاسبه‌شده برای Methyl laurate، caprylate و Soybean و Ethyl می‌باشد. همان‌گونه که از این شکل مشخص است توافق نسبت خوبی بین نتیجه‌های محاسبه‌شده و داده‌های موجود در آن مرجع‌های [۳۷، ۴۰، ۴۱] دیده می‌شود. همچنین در نمودارها، در هر هم‌دما با افزایش فشار، ضریب تراکم‌پذیری هم‌دما کاهش می‌یابد.

محاسبه‌ی گرانیو

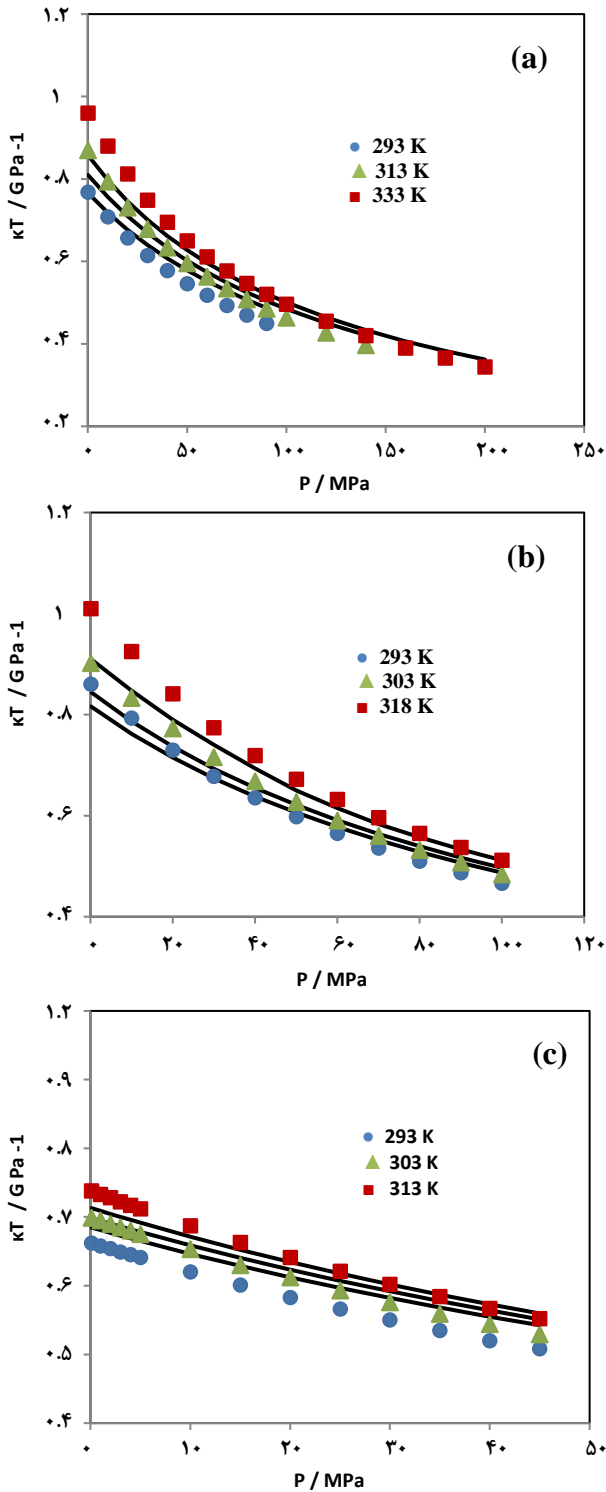
همان‌گونه که گفته شد، برای استفاده از مدل نظریه اصطکاک برای محاسبه‌ی گرانیو، باید نخست مقادارها پارامترهای a_1, a_2, b_1, b_2 و c_4 موجود در معادله‌های (۴) تا (۶) مشخص شوند که برای این منظور، این پارامترها برای هر استر اسیدچرب و بیودیزل، بر روی داده‌های گرانیوی آزمایشگاهی [۵۳-۵۰، ۴۸، ۴۰]، بهینه می‌شوند. مقادارها این پارامترها در جدول ۴ گزارش شده است.

با استفاده از معادله‌حالت PHDC و با توجه به رابطه‌ی (۱۶)، ضرایب تراکم‌پذیری هم‌دما برای استرهای اسیدچرب و بیودیزل‌ها قابل محاسبه است که مقادارها پیش‌بینی شده‌ی ضرایب تراکم‌پذیری هم‌دما برای چندین استر اسیدچرب و بیودیزل‌ها با مقادارها موجود در مرجع‌های [۳۷-۳۴، ۴۷] مورد مقایسه قرار گرفته و نتیجه‌های به صورت انحراف‌نسبی مطلق میانگین در جدول ۳ قابل دیدن است.

$$\kappa_T = -\left(\frac{1}{V}\right)\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T^{-1} = \frac{1}{\rho}\left(\frac{\partial \rho}{\partial P}\right)_T^{-1} \quad (16)$$

همان‌گونه که از جدول ۳ مشخص است، انحراف‌نسبی مطلق میانگین کل برای پیش‌بینی ضریب تراکم‌پذیری هم‌دما برای استرهای اسیدچرب و بیودیزل‌ها در دامنه‌ی وسیع دما و فشار تا ۲۱۰ مگاپاسکال، برای نقطه‌ی مورد بررسی نسبت به مرجع‌های [۳۴-۳۷، ۴۷] برابر با ۴/۶۶ درصد است.

برای بررسی چگونگی رفتار ضرایب تراکم‌پذیری هم‌دما برای برخی استرهای اسیدچرب و بیودیزل‌ها نسبت به داده‌های مرجع‌های



شکل ۳: نمودار ضریب‌های تراکم‌پذیری هم‌دما برای استرهای اسید-چرب و بیودیزل در مقابل فشار در هم‌دمای گوناگون، شامل: Methyl laurate: (a)، Ethyl caprylate: (b) و Soybean: (c). (خطوط و نقاط به ترتیب نمایانگر مقادارها محاسباتی و مقادارها موجود در مرجع های [۳۷]، [۴۰]، [۴۱] می‌باشند).

جدول ۳: انحراف نسبی مطلق میانگین الف ضرایب تراکم‌پذیری هم‌دمای بیش‌بینی شده برای استرهای اسیدچرب و بیودیزلها، نسبت به مرجع ها.

| مرجع | انحراف نسبی مطلق میانگین (%) | تعداد نقاط | بازه‌ی دما (K) | بازه‌ی فشار (MPa) | استراسید چرب و بیودیزل |
|------|------------------------------|------------|----------------|-------------------|------------------------|
| [۳۷] | ۴/۷۵ | ۸۴ | ۳۳۳-۲۸۳ | ۰/۴۵-۱ | Methyl laurate |
| [۴۳] | ۴/۷۱ | ۱۵۴ | ۳۵۳-۲۹۳ | ۰/۶۰-۱ | |
| [۴۰] | ۵/۱۰ | ۵۷ | ۳۵۳-۲۹۳ | ۰/۲۰۰-۱ | |
| [۳۷] | ۳/۹۴ | ۷۰ | ۳۳۳-۲۹۳ | ۰/۴۵-۱ | Methyl myristate |
| [۳۹] | ۵/۳۳ | ۵۳ | ۳۸۳-۳۰۳ | ۰/۱۰۰-۱ | Methyl caprate |
| [۳۸] | ۲/۵۳ | ۱۰۴ | ۳۶۳-۲۹۳ | ۰/۶۰-۱ | Methyl hexanoate |
| [۳۸] | ۴/۱۰ | ۱۰۴ | ۳۶۳-۲۹۳ | ۰/۶۰-۱ | Methyl caprylate |
| [۳۸] | ۳/۸۷ | ۱۰۴ | ۳۶۳-۲۹۳ | ۰/۶۰-۱ | Methyl heptanoate |
| [۴۰] | ۵/۵۰ | ۵۸ | ۳۵۳-۲۹۳ | ۰/۲۰۰-۱ | Ethyl laurate |
| [۴۳] | ۴/۹۲ | ۱۵۴ | ۳۵۳-۲۹۳ | ۰/۶۰-۱ | |
| [۴۷] | ۳/۴۷ | ۵۵ | ۳۱۸-۲۹۸ | ۰/۱۰۰-۱ | |
| [۴۱] | ۳/۳۰ | ۶۶ | ۳۱۸-۲۹۳ | ۰/۱۰۰-۱ | Ethyl caprate |
| [۳۹] | ۵/۵۱ | ۵۷ | ۳۴۳-۳۰۳ | ۰/۲۱۰-۱ | |
| [۴۲] | ۷/۵۰ | ۱۱۷ | ۳۹۳-۲۹۳ | ۰/۱۰۰-۱ | Ethyl myristate |
| [۴۳] | ۵/۴۱ | ۱۵۰ | ۳۵۳-۲۹۳ | ۰/۶۰-۱ | |
| [۴۱] | ۳/۶۰ | ۶۶ | ۳۱۸-۲۹۳ | ۰/۱۰۰-۱ | Ethyl caprylate |
| [۳۷] | ۴/۵۰ | ۸۴ | ۳۳۳-۲۸۳ | ۰/۴۵-۱ | Soybean |
| [۳۷] | ۴/۶۰ | ۸۴ | ۳۳۳-۲۸۳ | ۰/۴۵-۱ | Rapeseed |
| [۳۷] | ۴/۹۰ | ۸۴ | ۳۳۳-۲۸۳ | ۰/۴۵-۱ | Soybean + Rapeseed |
| | ۴/۶۶ | ۱۷۰۵ | | | Overall |

$$AARD = 100/NP \sum_{i=1}^{NP} \frac{|k_{T_i}^{Calc.} - k_{T_i}^{Tait.}|}{k_{T_i}^{Tait.}}$$

جدول ۴: مقادیر پارامترهای بهینه شده برای مدل نظریه اصطکاک بر پایه‌ی معادله حالت زنجیری - سخت - دوتایی اختلال یافته.

| استراسید چرب و بیودیزل | a ₁ | a ₂ | b ₁ | b ₂ | c ₄ |
|------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| Methyl caprate | -۶/۰۶۲۷۰۰ | -۲/۸۴۵۴۵۰ | -۲/۸۶۸۳۰۸ | ۳/۲۰۳۴۴۲ | ۰/۰۲۰۳۳۷ |
| Methyl laurate | -۷/۴۸۴۶۵۰ | -۲/۲۵۳۴۶۰ | -۳/۵۳۳۹۶۱ | ۵/۳۰۷۷۳۱ | ۰/۰۲۵۴۹۳ |
| Methyl myristate | -۱/۰۵۸۷۲۰۰ | -۵/۷۷۳۹۸۰ | -۵/۰۵۵۶۵۸ | ۵/۰۴۴۳۹۶ | ۰/۰۳۵۴۳۹ |
| Methyl hexanoate | -۰/۰۱۶۳۲۰ | ۰/۳۷۸۱۶۰ | ۰/۲۴۵۸۳۸ | ۱/۱۲۷۷۸۰ | ۰/۰۰۴۳۱۵ |
| Methyl heptanoate | ۰/۰۱۸۶۲۹ | ۰/۰۲۱۵۴۱۱ | ۰/۳۱۳۶۰۵ | ۰/۹۰۵۸۳۶ | ۰/۰۰۴۶۵۱ |
| Methyl caprylate | ۰/۲۶۹۲۱۳ | ۰/۲۶۷۲۶۱ | ۰/۵۵۷۰۴۶ | ۰/۸۶۰۶۴۳ | ۰/۰۰۴۹۵۵ |
| Ethyl caprylate | -۱/۹۷۰۹۳۰ | -۰/۳۴۸۱۵۰ | -۰/۸۹۲۶۱۳ | ۱/۵۹۷۵۶۹ | ۰/۰۰۸۱۹۲ |
| Ethyl laurate | -۷/۲۷۴۳۱۰ | -۲/۷۳۵۷۲۰ | -۳/۶۵۱۴۸۶ | ۴/۸۱۳۶۶۲ | ۰/۰۲۴۲۳۹ |
| Ethyl caprate | -۷/۱۰۶۱۳۰ | -۳/۵۱۳۶۱۰ | -۳/۰۸۴۴۷۰ | ۴/۱۷۲۴۸۶ | ۰/۰۲۵۰۲۲ |
| Ethyl myristate | -۱۰/۳۲۵۸۰۰ | -۴/۰۹۴۶۶۰ | -۵/۰۶۰۸۱۶ | ۶/۱۹۲۹۶۶ | ۰/۰۳۴۳۴۸ |
| Soybean (S) | -۶/۴۹۲۹۴۰ | -۲/۳۳۳۴۸۰ | -۲/۲۲۳۳۲۵ | ۵/۳۰۹۹۱۵ | ۰/۰۳۰۴۶۵ |
| Rapeseed (R) | -۳/۵۶۵۶۰۰ | ۰/۸۲۸۶۱۲ | -۳/۲۹۲۳۶۳ | ۵/۶۰۷۳۳۸ | ۰/۰۱۰۲۰۴ |

جدول ۵: انحراف نسبی مطلق میانگین الف گرانه‌های محاسبه شده با استفاده از مدل پیشنهادی بر پایه‌ی نظریه اصطکاک برای استرهای اسیدچرب، بیودیزل‌ها و مخلوط بیودیزل‌ها، که با داده‌های تجربی گزارش شده در مرجع‌ها مقایسه شده‌اند.

| استراسید چرب و بیودیزل | بازه‌ی فشار (MPa) | بازه‌ی دما (K) | تعداد نقاط | انحراف نسبی مطلق میانگین (%) | مرجع |
|------------------------|-------------------|----------------|------------|------------------------------|------|
| Methyl caprate | ۰/۱۶-۰-۱ | ۳۵۳-۲۹۳ | ۵۴ | ۱/۸۳ | [۵۰] |
| | ۰/۱۶-۰-۱ | ۳۵۳-۲۹۳ | ۳۲ | ۱/۹۲ | [۵۰] |
| Methyl laurate | ۰/۱۴-۰-۱ | ۳۵۳-۲۹۳ | ۴۶ | ۲/۰۹ | [۴۰] |
| | ۰/۱۵-۰-۱ | ۳۵۳-۳۰۲ | ۳۶ | ۱/۷۰ | [۴۶] |
| | ۰/۳۰-۰-۱ | ۳۶۲-۳۰۳ | ۲۰ | ۱/۵۸ | [۵۲] |
| Methyl myristate | ۰/۱۰۰-۰-۱ | ۳۵۳-۳۰۳ | ۳۸ | ۰/۸۰ | [۵۱] |
| | ۰/۱۰۰-۰-۱ | ۳۵۳-۳۰۳ | ۲۱ | ۱/۱۷ | [۵۱] |
| Methyl hexanoate | ۰/۳۰-۰-۱ | ۳۴۱-۲۹۴ | ۳۶ | ۰/۴۱ | [۵۲] |
| Methyl heptanoate | ۰/۳۰-۰-۱ | ۳۶۱-۲۹۴ | ۴۳ | ۰/۵۵ | [۵۲] |
| Methyl caprylate | ۰/۳۰-۰-۱ | ۳۶۱-۲۹۵ | ۵۶ | ۰/۴۵ | [۵۲] |
| Ethyl caprylate | ۰/۱۵-۰-۱ | ۳۵۳-۳۱۳ | ۳۰ | ۰/۶۱ | [۴۸] |
| Ethyl laurate | ۰/۱۶-۰-۱ | ۳۵۳-۲۹۳ | ۵۰ | ۲/۲۳ | [۴۰] |
| | ۰/۱۵-۰-۱ | ۳۵۳-۳۰۲ | ۳۶ | ۱/۹۶ | [۴۶] |
| Ethyl caprate | ۰/۲۰-۰-۱ | ۳۵۳-۲۹۳ | ۶۰ | ۲/۴۴ | [۵۰] |
| | ۰/۲۰-۰-۱ | ۳۵۳-۲۹۳ | ۴۰ | ۲/۵۶ | [۵۰] |
| Ethyl myristate | ۰/۱۰۰-۰-۱ | ۳۵۳-۲۹۳ | ۳۸ | ۱/۰۶ | [۵۱] |
| | ۰/۱۰۰-۰-۱ | ۳۵۳-۲۹۳ | ۲۱ | ۱/۳۷ | [۵۱] |
| Soybean (S) | ۰/۱۴۰-۰-۱ | ۳۹۳-۲۹۳ | ۷۹ | ۲/۶۰ | [۵۳] |
| Rapeseed (R) | ۰/۱۴۰-۰-۱ | ۳۹۳-۲۹۳ | ۷۹ | ۳/۳۰ | [۵۳] |
| S + R | ۰/۱۴۰-۰-۱ | ۳۹۳-۲۹۳ | ۷۷ | ۳/۴۷ | [۵۳] |
| Overall | | | ۸۹۲ | ۱/۷۰ | |

$$\text{AARD} = 100/NP \sum_{i=1}^{NP} \frac{|\eta_i^{\text{Calc.}} - \eta_i^{\text{Exp.}}|}{\eta_i^{\text{Exp.}}}$$

جدول ۶: مقایسه‌ی انحراف نسبی مطلق میانگین الف گرانروهای محاسباتی بر پایه‌ی مدل نظریه اصطکاک برای برخی استرهای اسیدچرب و بیودیزلها، با کارهای حسینی و همکاران [۱۶] و فریتاس و همکاران [۵۳]، نسبت به مرجع های.

| مرجع | انحراف نسبی مطلق میانگین (%) | | | تعداد نقاط | بازه‌ی دما (K) | بازه‌ی فشار (MPa) | استراسید چرب و بیودیزل |
|------|------------------------------|--------------------------|-----------|------------|----------------|-------------------|------------------------|
| | کار فریتاس و همکاران [۵۳] | کار حسینی و همکاران [۱۶] | کار کنونی | | | | |
| [۴۰] | ۳/۳۹ | ۴/۲۶ | ۱/۹۶ | ۳۳ | ۳۵۳-۲۹۳ | ۰/۱۲-۰-۱ | Methyl laurate |
| [۴۶] | ۰/۹۹ | ۲/۱۲ | ۱/۷۰ | ۳۶ | ۳۵۳-۳۰۲ | ۰/۱۵-۰-۱ | |
| [۵۱] | ۳/۷۳ | ۴/۶۶ | ۰/۸۰ | ۳۸ | ۳۵۳-۳۰۳ | ۰/۱۰-۰-۱ | Methyl myristate |
| [۵۱] | ۳/۸۲ | ۴/۸۷ | ۱/۱۷ | ۲۱ | ۳۵۳-۳۰۳ | ۰/۱۰-۰-۱ | |
| [۴۰] | ۳/۵۱ | ۳/۷۱ | ۱/۶۷ | ۳۶ | ۳۵۳-۲۹۳ | ۰/۱۲-۰-۱ | Ethyl laurate |
| [۵۰] | ۳/۳۵ | ۴/۴۸ | ۱/۵۲ | ۳۵ | ۳۵۳-۲۹۳ | ۰/۱۸-۰-۱ | Ethyl caprate |
| [۵۰] | ۲/۹۸ | ۴/۵۶ | ۱/۴۲ | ۲۰ | ۳۵۳-۲۹۳ | ۰/۱۸-۰-۱ | |
| [۵۱] | ۴/۸۶ | ۳/۳۲ | ۱/۰۳ | ۳۰ | ۳۵۳-۲۹۳ | ۰/۱۰-۰-۱ | Ethyl myristate |
| [۵۱] | ۴/۴۲ | ۵/۸۲ | ۱/۳۷ | ۲۱ | ۳۵۳-۲۹۳ | ۰/۱۰-۰-۱ | |
| [۴۸] | ۱/۵۶ | ۱/۴۵ | ۰/۶۱ | ۳۰ | ۳۵۳-۳۱۳ | ۰/۱۵-۰-۱ | Ethyl caprylate |
| [۵۳] | ۳/۷۰ | ۳/۴۸ | ۲/۱۵ | ۵۸ | ۳۹۳-۲۹۳ | ۰/۱۴-۰-۱ | Soybean (S) |
| [۵۳] | ۴/۷۰ | ۳/۴۵ | ۲/۸۷ | ۵۹ | ۳۹۳-۲۹۳ | ۰/۱۴-۰-۱ | Rapeseed (R) |
| [۵۳] | ۳/۱۰ | ۴/۸۶ | ۲/۹۷ | ۶۶ | ۳۹۳-۲۹۳ | ۰/۱۴-۰-۱ | S + R |
| | ۳/۳۹ | ۳/۹۲ | ۱/۶۳ | ۴۸۳ | | | Overall |

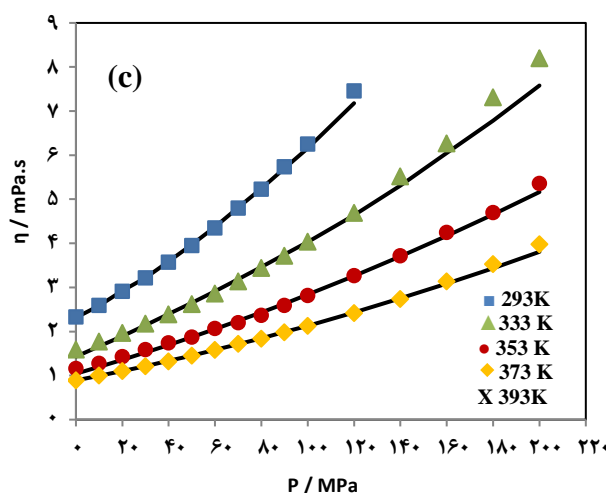
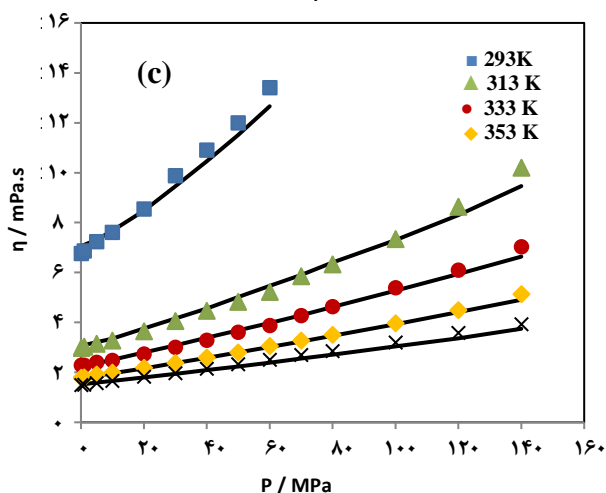
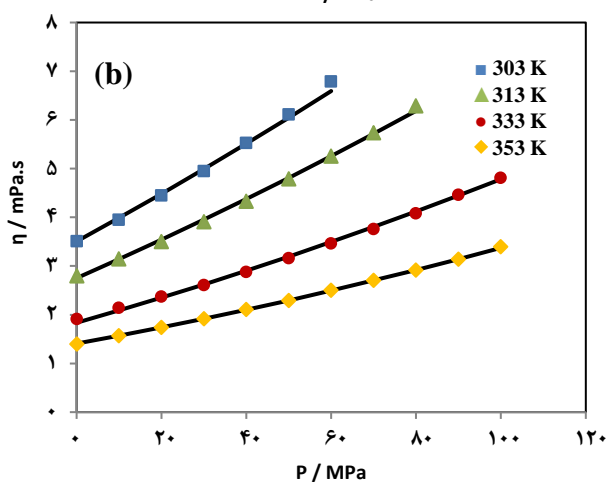
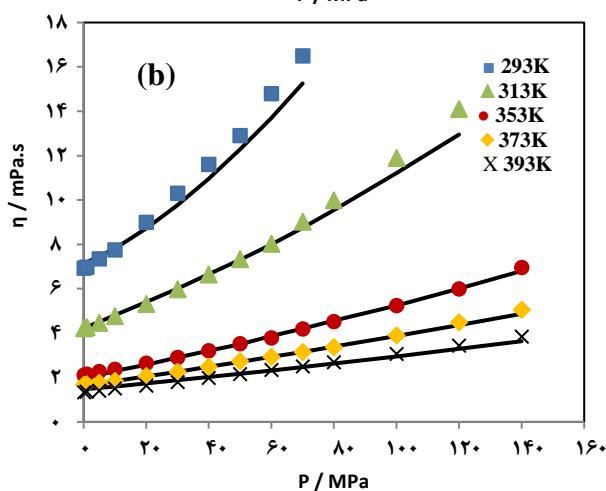
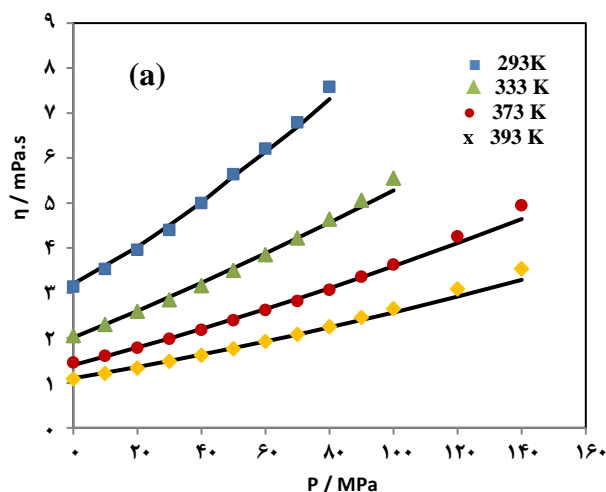
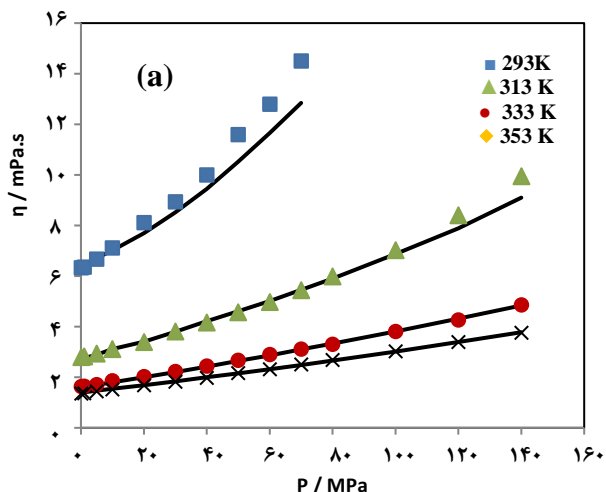
$$\text{AARD} = 100 / \text{NP} \sum_{i=1}^{\text{NP}} \frac{|\eta_i^{\text{Calc.}} - \eta_i^{\text{Exp.}}|}{\eta_i^{\text{Exp.}}}$$

جدول ۶، برتری و دقت مدل نظریه اصطکاک را در مقابل دو روش حسینی و همکاران [۱۶] و فریتاس و همکاران [۵۳] مشخص می‌کند. همان گونه که از این جدول برمی‌آید، برای ۴۸۳ نقطه‌ی مورد بررسی برای پیش‌بینی گرانروی انواع استرهای اسیدچرب، بیودیزلها و مخلوط بیودیزلها، انحراف نسبی مطلق میانگین کل به ترتیب برای مدل نظریه اصطکاک، مدل RHSC حسینی و همکاران و معادله‌ی تجربی فریتاس و همکاران برابر با ۱/۶۳ درصد، ۳/۹۲ درصد و ۳/۳۹ درصد می‌باشد که این موضوع، نشان می‌دهد که مدل نظریه اصطکاک نسبت به دو روش ذکرشده برای محاسبه‌ی گرانروی سیالها نام‌برده شده، دقیق‌تر عمل کرده است.

برای نشان دادن تصویری چگونگی گرانروهای محاسبه شده برای چندین استر اسیدچرب، بیودیزل و مخلوط بیودیزل با مدل نظریه اصطکاک نسبت به داده‌های آزمایشگاهی مرجع های [۴۰، ۵۰، ۵۱، ۵۳]، شکل‌های ۴ و ۵ در هم‌دماهای گوناگون، رسم شده‌اند. شکل‌های ۴ و ۵ به ترتیب نشان‌دهنده‌ی رفتار گرانروی چند استر اسیدچرب و بیودیزل در مقابل فشار، در ایزوترم‌های گوناگون می‌باشد در تمامی این نمودارها، نقاط نشان‌دهنده‌ی داده‌های گرانروی آزمایشگاهی موجود در مرجع های [۴۰، ۵۰، ۵۱، ۵۳] و خطوط بیان‌گر گرانروهای محاسبه شده با توجه به مدل نظریه اصطکاک می‌باشد.

نتیجه‌های محاسباتی گرانروی استرهای اسیدچرب، بیودیزلها و مخلوط بیودیزلها بر پایه‌ی مدل نظریه اصطکاک، در دامنه‌ی وسیع دما و فشار تا حد ۲۰۰ مگاپاسکال به صورت انحراف نسبی مطلق میانگین نسبت به داده‌های تجربی موجود در مرجع‌های [۴۰، ۴۶، ۴۸، ۵۳-۵۰] در جدول ۵ گزارش شده‌اند. همان گونه که از جدول ۵ مشخص است، مدل نظریه اصطکاک توانایی پیش‌بینی گرانروی استرهای اسیدچرب گوناگون، بیودیزلها و مخلوط بیودیزلها در دامنه‌ی وسیع دما و فشار تا حد ۲۰۰ مگاپاسکال را دارا می‌باشد که برای ۸۹۲ نقطه‌ی مورد بررسی نسبت به مرجع های [۴۰، ۴۶، ۴۸، ۵۳-۵۰]، انحراف نسبی مطلق میانگین کل برابر با ۱/۷۰ درصد به‌دست آمده است. برای برآورد کردن میزان دقت و صحت مدل نظریه اصطکاک در پیش‌بینی گرانروی انواع استرهای اسیدچرب، بیودیزلها و مخلوط بیودیزلها، این مدل با کارهای حسینی و همکاران [۱۶] و فریتاس^۱ و همکاران [۵۳] که به ترتیب از مدل زنجیر کره‌ی سخت با سطح ناهموار (RHSC)، و یک معادله‌ی تجربی برای پیش‌بینی گرانروی سیالات نام‌برده شده استفاده کرده بودند، مورد مقایسه قرار داده شد و نتیجه‌های به صورت انحراف نسبی مطلق میانگین نسبت به داده‌های آزمایشگاهی موجود در مرجع های [۴۰، ۴۶، ۴۸، ۵۰، ۵۱، ۵۳] در جدول ۶ گزارش شده است.

(۱) Freitas



شکل ۵: نمودار گرانشی برای چند بیودیزل در مقابل فشار در همدمای گوناگون، شامل: (a) Soybean ، (b) Rapeseed و (c) S+R. (خطوط و نقاط به ترتیب نمایانگر مقدارها محاسباتی و مقدارها موجود در مرجع [۵۳] می‌باشد).

شکل ۴: نمودار گرانشی برای چند استر اسیدچرب در مقابل فشار در همدمای گوناگون، شامل: (a) Methyl laurate ، (b) Methyl myristate و (c) Ethyl caprate. (خطوط و نقاط به ترتیب نمایانگر مقدارها محاسباتی و مقدارها موجود در مرجع های [۴۰، ۵۰، ۵۱] می‌باشند).

نتیجه گیری

در این مطالعه، در نخست، با استفاده از معادله حالت زنجیری - سخت - دوتایی اختلال یافته (PHDC)، دانسیته و ضرایب تراکم پذیری هم‌دما برای ۱۰ استر اسیدچرب گوناگون و ۳ بیودیزل در دامنه‌ی وسیع دما و فشار پیش‌بینی گردید. سپس، با استفاده از مدل نظریه اصطکاک با رویکرد جدید بر پایه‌ی معادله حالت PHDC، گرانروهای ۱۰ استر اسیدچرب گوناگون و ۳ بیودیزل، بر روی ناحیه‌ی وسیع فشار و دما محاسبه شد و نتیجه‌های به دست آمده با دو مدل نیمه نظری و تجربی گوناگون مورد مقایسه قرار گرفت. مقادیر پارامترهای مولکولی (m, ϵ, σ) و همچنین دانسیته‌ی استرهای اسیدچرب و بیودیزل‌ها که در این مدل مورد نیاز بود با استفاده از معادله حالت PHDC محاسبه شد. در نهایت، نتیجه‌های گزارش شده در جداول و نمودار - ها بیانگر این بود که مدل نظریه اصطکاک توانایی پیش‌بینی گرانروی این سیالات را با دقت بالایی دارد و برتری این مدل نیز در مقایسه با دو مدل نیمه نظری و تجربی، تایید گردید.

قدردانی

بدین وسیله از مساعدت‌های کمیته‌ی پژوهشی دانشگاه صنعتی شیراز و دانشگاه هرمزگان در پیشبرد این پژوهش سپاسگزاری می‌شود.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۹/۰۹/۲۸؛ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰/۰۱/۱۶

از دیدگاه مولکولی نظریه اصطکاک، وابستگی دمایی گرانرو مایعات بدین صورت است که با افزایش دما اصطکاک مولکولی بدلیل افزایش انرژی حرارتی (یا همان جنبشی) و تضعیف برهمکنش‌های بین مولکولی کاهش می‌یابد و بدین طریق سهم گرانرو اصطکاک در معادله ۱ کاهش می‌یابد چرا که در این معادله سهم گاز رقیق مقداری ثابت در نظر گرفته می‌شود. همچنین از دیدگاه مولکولی نظریه اصطکاک، با افزایش فشار، حجم آزاد^۱ در ساختار داخلی مایعات کاهش یافته که باعث محدودیت در حرکت مولکول‌ها می‌شود که به افزایش اصطکاک داخلی (بین مولکولی) و گرانرو می‌انجامد. در عین حال روند افزایشی گرانرو با فشار ثابت نبوده و همان گونه که شکل‌های ۴ و ۵ نشان می‌دهند وابسته به بازه فشار اعمال شده می‌باشد، به گونه‌ای که در بازه فشارهای پایین، گرانرو مایعات مورد مطالعه افزایش کمتری نسبت به بازه فشارهای بالاتر نشان می‌دهند که ناشی از خاصیت تراکم‌پذیری بسیار کم (و یا به تقریب تراکم‌ناپذیری) مایعات در بازه فشارهای پایین می‌باشد. بنابراین در بازه فشارهای بالاتر مایعات تراکم‌پذیرتر شده و روند افزایشی گرانرو با فشار تشدید می‌شود و می‌تواند مقدار اولیه (در شرایط فشار محیط) را تا چند برابر افزایش دهد.

همان گونه که از شکل‌های ۴ و ۵ مشخص است گرانروهای محاسباتی از مدل نظریه اصطکاک برای چندین استر اسیدچرب، بیودیزل و مخلوط بیودیزل، توافق خوبی با داده‌های گرانروی آزمایشگاهی مرجع‌های [۴۰, ۵۰, ۵۱, ۵۳] دارند. همچنین، در همه نمودارها، با افزایش فشار در هر هم‌دما، گرانرو افزایش یافته است و با افزایش دما در هر ایزوبار، گرانرو کاهش یافته است. به گونه کلی می‌توان گفت که مدل نظریه اصطکاک توانایی محاسبه‌ی گرانروی سیالات، در دامنه‌ی وسیع فشار و دما با دقت خوبی را دارا می‌باشد.

مراجع

- [1] Pandey A., "Handbook of Plant-Based Biofuels", CRC Press, (2008).
- [2] Goyal H.B., Saxena R.C., Seal D., "Thermochemical Conversion of Biomass to Liquids and Gaseous Fuels", CRC Press, Taylor & Francis Group, (2008).
- [3] Suh H.K., Lee C.S., A Review on Atomization and Exhaust Emissions of a Biodiesel-Fueled Compression Ignition Engine, *Renew Sustain Energy Rev*, **58**: 1601-1620 (2016).

- [4] Xue J., Grift T.E., Hansen A.C., [Effect of Biodiesel on Engine Performances and Emissions](#), *Renew Sustain Energy Rev*, **15**(2): 1098-1116 (2011).
- [5] Do Carmo F., Sousa Jr P., Santiago-Aguiar R., de Sant'Ana H., [Development of a New Model for Biodiesel Viscosity Prediction Based on the Principle of Corresponding State](#), *Fuel*, **92**(1): 250-257 (2012).
- [6] Ceriani R., Gonçalves C.B., Rabelo J., Caruso M., Cunha A.C., Cavaleri F.W., Batista E.A., Meirelles A.J., [Group Contribution Model for Predicting Viscosity of Fatty Compounds](#), *J. Chem. Eng. Data*, **52**(3): 965-972 (2007).
- [7] Yuan W., Hansen A.C., Zhang Q., [Predicting The Temperature Dependent Viscosity Of Biodiesel Fuels](#), *Fuel*, **88**(6): 1120-1126 (2009).
- [8] Verduzco L.F.R., [Density and Viscosity of Biodiesel as a Function of Temperature: Empirical Models](#), *Renew Sustain Energy Rev.*, **19**: 652-665 (2013).
- [9] Chavarria-Hernandez J.C., Pacheco-Catalán D.E., [Predicting the Kinematic Viscosity of FAMES and Biodiesel: Empirical Models](#), *Fuel*, **124**: 212-220 (2014).
- [10] Vogel H., [The Law of the Relation Between the Viscosity of Liquids and the Temperature](#), *Phys. Z*, **22**: 645-646 (1921).
- [11] Rocabrundo-Valdés C., Ramírez-Verduzco L., Hernández J., [Artificial Neural Network Models to Predict Density, Dynamic Viscosity, and Cetane Number of Biodiesel](#), *Fuel*, **147**: 9-17 (2015).
- [12] Krisnangkura K., Aryasuk K., Phankosol S., Lilitchan S., [Energy Additivity Approaches to QSPR Modeling in Estimation of Dynamic Viscosity of Fatty Acid Methyl Ester and Biodiesel](#), *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **93**(10): 1407-1414 (2016).
- [13] Chum-in T., Sudaprasert K., Phankosol S., Lilitchan S., Aryasuk K., Krisnangkura K., [Gibbs Energy Additivity Approaches to QSPR in Modeling of High Pressure Dynamic Viscosity of FAME and Biodiesel](#), *J. Mol. Liq.*, **223**: 1006-1012 (2016).
- [14] Chum-in T., Sudaprasert K., Phankosol S., Lilitchan S., Aryasuk K., Krisnangkura K., [Gibbs Energy Additivity Approaches to QSPR in Modeling of High Pressure Density and Kinematic Viscosity of FAME and Biodiesel](#), *Fuel Process. Technol.*, **156**: 385-393 (2017).
- [15] Aminian A., Zare Nezhad B., [Accurate Predicting the Viscosity of Biodiesels and Blends Using Soft Computing Models](#), *Renew Energy*, **120**: 488-500 (2018).
- [16] Hosseini S.M., Pierantozzi M., Moghadasi J., [Viscosities of Some Fatty Acid Esters and Biodiesel Fuels from a Rough Hard-Sphere-Chain Model and Artificial Neural Network](#), *Fuel*, **235**: 1083-1091 (2019).
- [17] Chandler D., [Rough Hard Sphere Theory of the Self-Diffusion Constant for Molecular Liquids](#), *J. Chem. Phys.*, **62**(4): 1358-1363 (1975).
- [18] Roosta A., Bardool R., [A Predictive Correlation for Dynamic Viscosity of Fatty Acid Methyl Esters and Biodiesel](#), *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **96**: 741-750 (2019).

- [19] Hosseini S.M., Erratum to “Transport Properties of Pure and Mixture of Ionic Liquids from New Rough Hard-Sphere-Based Model” [Fluid Phase Equil. 429 (2016) 266–274], *Fluid Phase Equilib*, **458**: 300 (2018).
- [20] Hosseini S.M., Alavianmehr M.M., Moghadasi J., Transport Properties of Pure and Mixture of Ionic Liquids from New Rough Hard-Sphere-Based Model, *Fluid Phase Equilib*, **429**: 266-274 (2016).
- [21] Hosseini S.M., Alavianmehr M.M., Moghadasi J., On the Rough Hard-Sphere-Based Model for Transport Properties of Nanofluids, *Fluid Phase Equilib*, **458**: 186-193 (2018).
- [22] Quiñones-Cisneros S.E., Zéberg-Mikkelsen C.K., Stenby E.H., The Friction Theory (F-Theory) for Viscosity Modeling, *Fluid Phase Equilib*, **169**(2): 249-276 (2000).
- [23] Quiñones-Cisneros S.E., Zéberg-Mikkelsen C.K., Stenby E.H., One Parameter Friction Theory Models for Viscosity, *Fluid Phase Equilib*, **178**(1-2): 1-16 (2001).
- [24] Quiñones-Cisneros S.E., Zéberg-Mikkelsen C.K., Fernández J., García J., General Friction Theory Viscosity Model for the PC-SAFT Equation of State, *AIChE J.*, **52**(4): 1600-1610 (2006).
- [25] Burgess W.A., Tapriyal D., Gamwo I.K., Morreale B.D., McHugh M.A., Enick R.M., Viscosity Models Based on the Free Volume and Frictional Theories for Systems at Pressures to 276 MPa and Temperatures to 533 K, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **51**(51): 16721-16733 (2012).
- [26] Hosseini S., Alavianmehr M., Moghadasi J., A Perturbed Hard-Dimer Chain Equation of State for Polymer Melts, *J. Non-Cryst. Solids*, **362**: 195-200 (2013).
- [27] Hosseini S., Alavianmehr M., Moghadasi J., Density and Isothermal Compressibility of Ionic Liquids from Perturbed Hard-Dimer-Chain Equation of State, *Fluid Phase Equilib*, **356**: 185-192 (2013).
- [28] Parvaneh K., Haghbakhsh R., Rahimpour M.R., High Pressure Viscosity Modeling of Pure Alcohols Based on Classical and Advanced Equations of State, *J. Taiwan Inst. Chem. Engrs*, **58**: 57-70 (2016).
- [29] Haghbakhsh R., Parvaneh K., Shariati A., Viscosities of Pure Ionic Liquids Using Combinations of Free Volume Theory or Friction Theory with the Cubic, the Cubic Plus Association, and the Perturbed-Chain Statistical Associating Fluid Theory Equations of State at High Pressures, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **56**(8): 2247-2258 (2017).
- [30] Haghbakhsh R., Raeissi S., Parvaneh K., Shariati A., The Friction Theory for Modeling the Viscosities of Deep Eutectic Solvents Using the CPA and PC-SAFT Equations of State, *J. Mol. Liq.*, **249**: 554-561 (2018).
- [31] Macías-Salinas R., Viscosity Modeling of Ionic Liquids Using the Friction Theory and a Simple Cubic Equation of State, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **57**(3): 1109-1120 (2018).
- [32] Abutaqiya M.I., Zhang J., Vargas F.M., Viscosity Modeling of Reservoir Fluids Using the Friction Theory with PC-SAFT Crude Oil Characterization, *Fuel*, **235**: 113-129 (2019).
- [33] Chung T.H., Ajlan M., Lee L.L., Starling K.E., Generalized Multiparameter Correlation for Nonpolar and Polar Fluid Transport Properties, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **27**(4): 671-679 (1988).

- [34] Chapman S., Cowling T., "The Mathematical Theory of Non-uniform Gases", Cambridge University Press, Cambridge, (1970).
- [35] Zéberg-Mikkelsen C.K., Quiñones-Cisneros S.E., Stenby E.H., [Viscosity Modeling of Associating Fluids Based on the Friction Theory: Pure Alcohols](#), *Fluid Phase Equilib*, **194**:1191-1203 (2003).
- [36] Abolala M., Peyvandi K., Varaminian F., [Modeling the Viscosity of Pure Imidazolium-Based Ionic Liquids using SAFT-VR-Mie EoS](#), *Fluid Phase Equilib*, **394**: 61-70 (2015).
- [37] Pratas M.J., Oliveira M.B., Pastoriza-Gallego M.J., Queimada A.J., Pineiro M.M., Coutinho J.A., [High-Pressure Biodiesel Density: Experimental Measurements, Correlation, and Cubic-Plus-Association Equation of State \(CPA EoS\) Modeling](#), *Energy Fuels*, **25**(8): 3806-3814 (2011).
- [38] Wang X., Kang K., Zhu S., Gao B., [High-Pressure Liquid Densities of Fatty Acid Methyl Esters: Measurement and Prediction with PC-SAFT Equation of State](#), *Fluid Phase Equilib*, **471**: 8-16 (2018).
- [39] Ndiaye E.H.I., Nasri D., Daridon J.L., [Speed of Sound, Density, and Derivative Properties of fatty Acid Methyl and Ethyl Esters Under High Pressure: Methyl Caprate and ethyl Caprate](#), *J Chem Eng Data*, **57**(10): 2667-2676 (2012).
- [40] Habrioux M., Nasri D., Daridon J.L., [Measurement of Speed of Sound, Density Compressibility and Viscosity in Liquid Methyl Laurate and Ethyl Laurate up to 200 MPa by Using Acoustic Wave Sensors](#), *J. Chem. Thermodyn.*, **120**: 1-12 (2018).
- [41] Dzida M., Jeżak S., Sumara J., Zarska M., Góralski P., [High-Pressure Physicochemical Properties of Ethyl Caprylate and Ethyl Caprate](#), *J Chem Eng Data*, **58**(7): 1955-1962 (2013).
- [42] Ndiaye E.H.I., Habrioux M., Coutinho J.o.A., Paredes M.r.L., Daridon J.L., [Speed of Sound, Density, and Derivative Properties of Ethyl Myristate, Methyl Myristate, and Methyl Palmitate Under high Pressure](#), *J Chem Eng Data*, **58**(5): 1371-1377 (2013).
- [43] Aissa M.A., Ivanis G.R., Radović I.R., Kijevcanin M.L., [Experimental Investigation and Modeling of Thermophysical Properties of Pure Methyl and Ethyl Esters at High Pressures](#), *Energy Fuels*, **31**(7): 7110-7122 (2017).
- [44] Żarska M., Bartoszek K., Dzida M., [High Pressure Physicochemical Properties of Biodiesel Components Derived from Coconut Oil or Babassu Oil](#), *Fuel*, **125**: 144-151 (2014).
- [45] Wang X., Kang K., Lang H., [High-Pressure Liquid Densities and Derived Thermodynamic Properties for Methyl Laurate and Ethyl Laurate](#), *J. Chem. Thermodyn.*, **103**: 310-315 (2016).
- [46] He M., Lai T., Liu X., [Measurement and Correlation of Viscosities and Densities of Methyl Dodecanoate and Ethyl Dodecanoate at Elevated Pressures](#), *Thermochim. Acta*, **663**: 85-92 (2018).
- [47] Dzida M., Jeżak S., Sumara J., Żarska M., Góralski P., [High Pressure Physicochemical Properties of Biodiesel Components used for Spray Characteristics in Diesel Injection Systems](#), *Fuel*, **111**: 165-171 (2013).

- [48] Liu X., Lai T., Guo X., He M., Dong W., Shang T., Yang W., [Densities and Viscosities of Ethyl Heptanoate and Ethyl Octanoate at Temperatures from 303 to 353 K and at Pressures up to 15 MPa](#), *J Chem Eng Data*, **62**(8): 2454-2460 (2017).
- [49] Habrioux M., Freitas S.V., Coutinho J.o.A., Daridon J.L., [High Pressure Density and Speed of Sound in Two Biodiesel Fuels](#), *J. Chem. Eng. Data*, **58**(12): 3392-3398 (2013).
- [50] Habrioux M., Bazile J.-P., Galliero G., Daridon J.L., [Viscosities of Fatty Acid Methyl and Ethyl Esters Under High Pressure: Methyl Caprate and Ethyl Caprate](#), *J. Chem. Eng. Data*, **60**(3): 902-908 (2015).
- [51] Habrioux M., Bazile J.-P., Galliero G., Daridon J.L., [Viscosities of Fatty Acid Methyl and Ethyl Esters Under High Pressure: Methyl Myristate and Ethyl Myristate](#), *J. Chem. Eng. Data*, **61**(1): 398-403 (2016).
- [52] Wang X., Zhu S., Wang X., [Liquid Viscosities for Methyl Hexanoate, Methyl Heptanoate, Methyl Caprylate, and Methyl Nonanoate at high Pressures](#), *J. Chem. Thermodyn.*, 133: 285-291 (2019).
- [53] Freitas S.V., Segovia J.J., Martín M.C., Zambrano J., Oliveira M.B., Lima Á.S., Coutinho J.A., [Measurement and Prediction of High-Pressure Viscosities of Biodiesel Fuels](#), *Fuel*, **122**: 223-228 (2014).
- [54] Wang X.-Y., Chiew Y.C., [Thermodynamic and Structural Properties of Yukawa Hard Chains](#), *J. Chem. Phys.*, **115**(9): 4376-4386 (2001).
- [55] Davies L.A., Gil-Villegas A., Jackson G., [An Analytical Equation of State for Chain Molecules Formed from Yukawa Segments](#), *J. Chem. Phys.*, **111**(18): 8659-8665 (1999).
- [56] Hosseini S., Papari M., Moghadasi J., [Density and Isothermal Compressibility of Ionic Liquids from Perturbed Hard-Sphere Chain Equation of State](#), *J. Mol. Liq.*, **174**: 52-57 (2012).
- [57] Schedemann A., Wallek T., Zeymer M., Maly M., Gmehling J., [Measurement and Correlation of Biodiesel Densities at Pressures Up to 130 MPa](#), *Fuel*, **107**: 483-492 (2013).

پیوست

فرم مخلوط معادله حالت PHDC برای توسعه به مخلوط بیودیزل‌ها، به صورت زیر می‌باشد:

$$Z_{mix}^{PHDC} = \frac{P}{\rho k_B T} = 1 + \bar{m} \frac{(4y_{mix} - 2y_{mix}^2)}{(1 - y_{mix})^3} - \frac{\bar{m}}{2} \frac{(y_{mix}^2 - y_{mix})}{(1 - y_{mix})(1 - \frac{1}{2}y_{mix})} \quad (۶)$$

$$- \frac{(\bar{m} - 2)}{2} \frac{(2y_{mix} + y_{mix}^2)}{(1 - y_{mix})(\frac{1}{2} + y_{mix})} - \frac{12\bar{m}y_{mix}}{T_{r,mix}} \sum_{i=0}^2 a_i (i + 1) y_{mix}^i$$

$$T_{r,mix} = \frac{T}{\left(\frac{\epsilon}{k_B}\right)_{ij}} \quad (۷)$$

برای جمله‌های ϵ و σ ، از قوانین ترکیب به صورت زیر استفاده می‌شود:

$$\left(\frac{\epsilon}{k_B}\right)_{ij} = \sqrt{\left(\frac{\epsilon}{k_B}\right)_i \left(\frac{\epsilon}{k_B}\right)_j} \quad (۸)$$

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{2}(\sigma_i + \sigma_j) \quad (۹)$$

در معادله (۶)، کسر انباشتگی مخلوط y_{mix} و \bar{m} به صورت معادله‌های زیر می‌باشند [۵۷]:

$$y_{mix} = \sum_i^n x_i m_i y_i \quad (۱۰)$$

$$\bar{m} = \sum_i^n x_i m_i \quad (۱۱)$$

که x_i کسر مولی جزء i ام و y_i کسر انباشتگی جزء i ام می‌باشند.

در این مقاله، برای پیش‌بینی دانسیته و ضریب تراکم‌پذیری همدمای انواع استرهای اسیدچرب و بیودیزل‌ها از معادله حالت زنجیری - سخت - دوتایی اختلال یافته (PHDC) [۵۴، ۵۵] استفاده شده که معادلات اصلی برای حالت خالص به صورت زیر می‌باشند:

$$Z^{PHDC} = \frac{P}{\rho k_B T} = Z^{HDC} + Z^{Pert.} \quad (۱)$$

$$Z^{HDC} = 1 + m \frac{(4y - 2y^2)}{(1 - y)^3} - \frac{m}{2} \frac{(y^2 - y)}{(1 - y)(1 - \frac{1}{2}y)} - \frac{(m - 2)}{2} \frac{(2y + y^2)}{(1 - y)(\frac{1}{2} + y)} \quad (۲)$$

$$Z^{Pert.} = \frac{-12my}{T_r} \sum_{i=0}^2 a_i (i + 1) y^i \quad (۳)$$

$$y = \frac{m \rho \sigma^3}{6} \quad (۴)$$

$$T_r = \frac{k_B T}{\epsilon} \quad (۵)$$

در این معادله حالت، زنجیر سخت - دوتایی (HDC)، به عنوان ترم مرجع انتخاب شده و ترم اختلال (Pert.)، ناشی از نیروی پراکندگی بین زنجیرها می‌باشد. در معادلات بالا، P فشار، ρ دانسیته، y کسر انباشتگی، k_B ثابت بولتزمن، T_r دمای کاهش یافته، T دما، m نشان‌دهنده تعداد قطعات در زنجیره‌ی مولکول، σ قطر کره‌ی سخت و ϵ انرژی برهمکنش غیرپیوندی می‌باشد. مقادیر ضرایب ثابت معادله (۳)، (a_i) ، در مقاله‌ی مرجع [۵۶] آورده شده است.