



دانشگاه صنعتی امیرکبیر
(پلی تکنیک تهران)

دوره ۴۸، شماره ۳، پاییز ۱۳۹۵، صفحه ۲۳۹ تا ۲۴۶
Vol. 48, No. 3, Autumn 2016, pp. 239-246



نشریه علمی پژوهشی امیرکبیر - مهندسی مکانیک
AmirKabir Journal of Science & Research
Mechanical Engineering
ASJR-ME

محاسبه تعادل بخار-مایع-مایع برای مخلوط دوتایی آب و نرمال هگزان با استفاده از شبیه‌سازی مولکولی مونت کارلو

محمدنری^{۱*}، بهمن بهزادی^۲، محمدرضا دهقانی^۳

- ۱- دانشجو، دانشگاه علم و صنعت ایران، آزمایشگاه تحقیقاتی ترمودینامیک
- ۲- استادیار، دانشگاه علم و صنعت ایران
- ۳- استادیار، دانشگاه علم و صنعت ایران

(دریافت: ۱۳۹۰/۱۲/۲۲ پذیرش: ۱۳۹۴/۵/۳)

چکیده

هدف اصلی این پژوهش بررسی تعادل‌های فازی به روش شبیه‌سازی مونت کارلو بوده‌است. از بین روش‌های شبیه‌سازی مونت کارلو روش مجموعه گیبس، برای این منظور، انتخاب شده‌است. در ابتدا تعادل‌های فازی بخار-مایع برای آب و نرمال هگزان خالص بررسی شده‌اند. برای مولکول‌های آب از میدان‌های نیروی COMPASS، SPC-E و AMBER و برای نرمال هگزان از میدان‌های AMBER، CHARM-27 و TraPPE-UA استفاده شده‌است و تعادل فازی این ترکیبات مورد بررسی قرار گرفته‌است. در نهایت از شبیه‌سازی در مجموعه گیبس برای محاسبات تعادل فازی مایع-مایع-بخار در مخلوط آب و نرمال هگزان استفاده شده‌است. نتایج برای مواد خالص مطابقت بسیار خوبی با داده‌های تجربی داشت و تعادل فازی بخار-مایع را به خوبی پیش‌بینی می‌نماید. مطابقت با داده‌های تجربی برای تعادل فازی بخار-مایع-مایع کمتر، اما در حد قابل قبول است.

کلمات کلیدی:

تعادلات فازی، شبیه‌سازی مولکولی، شبیه‌سازی مونت کارلو، روش گیبس، میدان نیرو.

برای ارجاع به این مقاله از عبارت زیر استفاده کنید:

Please site this article using:

Honari, M., Behzadi, B., and Dehghani, M. R., 2016. "Vapor-Liquid-Liquid Equilibrium Calculation for Water and Normal-Hexane Binary Mixture Using Monte Carlo Molecular Simulation". *Amirkabir Journal of Mechanical Engineering*, 48(3), pp. 239-246.

URL: http://mej.aut.ac.ir/article_658.html

نویسنده مسئول و عهده‌دار مکاتبات: Email: mohamad_honari@chemeng.iust.ac.ir



۱- مقدمه

طراحی فرآیندهای جداسازی به دانش قابل‌اتکایی از رفتار فازی سیستم احتیاج دارد. در واقع، بدون اطلاع از منحنی‌های تعادل فاز، نمی‌توان فرایند موفق را در حوزه مهندسی شیمی طراحی و اجرا کرد. علاوه بر منحنی‌های تعادلی، محاسبه بسیاری از خواص برای ترکیبات موجود در سیستم نیز اهمیت خاصی دارد. این موضوع وابستگی تمامی فرآیندهای شیمیایی را به علم ترمودینامیک نشان می‌دهد.

برای دستیابی به خواص تعادلی و منحنی‌های فازی، اولین راه دستیابی به اطلاعات آزمایشگاهی در دسترس است. هنگامی که این اطلاعات برای یک ترکیب در دسترس نباشد، نیاز است آزمایش‌ها مربوطه طراحی و اجرا شوند. اما هزینه بسیار بالا و زمان‌بر بودن کارهای آزمایشگاهی، محققین را به سوی روش‌های تئوری پیش برده‌است. به علاوه برای بسیاری از ترکیبات، دستیابی به مقادیر خواص ترموفیزیکی به دلیل گران و خطرناک بودن، در دسترس نبودن و عدم پایداری ترکیب، ممکن نیست.

به همین دلیل، استفاده از معادلات حالت در حال حاضر، گسترده‌ترین روش برای طراحی فرآیندها محسوب می‌شود. اما معادلات حالت نیز جوابگوی نیازهای گسترده بشر در این حوزه نیستند، به عنوان مثال در حوزه فعالیت‌های مرتبط با صنایع نفت، مخلوط‌های قطبی-غیر قطبی آب و هیدروکربن‌ها، معادلات حالت را با چالش‌های جدی مواجه می‌کنند. همچنین برای پلیمرها و مولکول‌های سنگین، اغلب معادلات، توانایی پیش‌بینی مناسب خواص ترمودینامیکی را ندارند.

بنابراین روش‌های دیگری همچون روش‌های سهم گروه^۱ ارائه شدند که با پارامترهایی برای گروه‌های اتمی محاسبات را دقیق‌تر می‌نمایند. امروزه استفاده از روش‌های GC مانند UNIFAC که توسط فردنسلاند و همکاران^۲ در سال ۱۹۷۷ ارائه شد، یا مدل ASOG که توسط توچیگی و همکاران^۳ ارائه شده است، روش‌های موثری برای پیش‌بینی رفتار فازی و تعادل‌های فازی هستند و به شکل گسترده‌ای مورد استفاده قرار می‌گیرند. با این حال این روش‌ها نمی‌توانند ایزومرها را از هم تشخیص دهند، زیرا در روش‌های GC پارامترها، برای گروه‌های یکسان برابر است و نتایج محاسبات برای ایزومرها یکسان خواهد بود. بنابراین روش‌های GC چون در برگزیده ساختار مولکول نیستند، برای محاسبات ایزومرها مناسب نیستند. البته استفاده از مدل‌های پتانسیل در روش‌های GC جدید امکان انجام محاسبات برای مخلوط‌های ایزومری را نیز فراهم می‌کنند.

در کنار همه روش‌های فوق، روش‌های شبیه‌سازی مولکولی نیز می‌توانند به محاسبه خواص تعادلی و منحنی‌های فازی بپردازند. اخیراً شبیه‌سازی مولکولی علاوه بر کاربرد گسترده در محاسبه خواص ترمودینامیکی، استفاده وسیعی نیز در بررسی تعادل‌های مختلف فازی پیدا

1 Group Contribution (GC)

2 Fredenslund et al.

3 Tochigi et al.

کرده است. اکنون می‌توان به سادگی و تنها با یک رایانه شخصی روابط PVT و تعادل‌های فازی یک سیستم را به کمک شبیه‌سازی مولکولی به دست آورد [۱]. در مورد تعادل‌های فازی سیالات، روش مونت کارلو کاراترین و مؤثرترین روش شبیه‌سازی است. این تکنیک می‌تواند برای پیش‌بینی خواص ترموفیزیکی ترکیبات خالص نیز به کار رود و هم‌زمان ساختار مولکولی این مواد را نیز مورد بررسی قرار دهد [۲].

شبیه‌سازی مونت کارلو اکنون برای ساخت دیاگرام‌های فازی مواد خالص و سیالات پیچیده به کار می‌رود. از سیالات ساده لناردجونز، تا مولکول‌های پیچیده چند اتمی را می‌توان به این وسیله، با دقت خوبی شبیه‌سازی نمود و به دیاگرام فازی آن دست یافت. روش مجموعه آماری گیبس [۳] پرکاربردترین روش بررسی تعادل فاز در شبیه‌سازی‌های مونت کارلو است. با استفاده از این روش، شبیه‌سازی تعادل‌های فازی برای مولکول‌های بزرگ پلیمری نیز، با توسعه تکنیک‌های Configurational bias و بسط دادن مجموعه‌های آماری قابل انجام است [۴]. نکته قابل‌ذکر دیگر در مورد روش گیبس مونت کارلو این است که با استفاده از این روش می‌توان محاسبات مربوط به نقطه بحرانی را نیز به خوبی انجام داد [۲].

اولین شبیه‌سازی تعادل فازی، بر روی آلکان‌های بلند، توسط لسو و همکاران^۴ صورت گرفت و پس از آن فعالیت‌های بسیاری در محدوده شبیه‌سازی مولکول‌های پیچیده صورت گرفته است. اکنون استفاده از شبیه‌سازی مولکولی برای ایجاد دیاگرام فازی مخلوط‌های پیچیده و مولکول‌های بلند زنجیر نیز امکان پذیر است [۴]. شبیه‌سازی‌های موفق بسیاری بر روی تعادل بخار-مایع برای مواد خالص صورت گرفته است. همچنین برای مخلوط‌های دوتایی و سه‌تایی نیز شبیه‌سازی‌های تعادل بخار-مایع بسیاری صورت گرفته است. اما تعداد شبیه‌سازی‌های بخار-مایع-مایع انجام شده بسیار کم است.

به دست آوردن داده‌های تعادل فازی بخار-مایع-مایع از طریق آزمایش بسیار مشکل است و داده‌های تجربی گزارش شده در این زمینه بسیار محدود است. با توجه به کاربرد گسترده داده‌های تعادل فازی بخار-مایع-مایع در طراحی، ساخت و بهینه‌سازی فرآیندهای مهم صنایع نفت، گاز و پتروشیمی، نیاز به روش‌هایی همچون شبیه‌سازی مولکولی بیش از پیش حس می‌شود.

محاسبات تعادل فازی بخار-مایع-مایع به روش مونت کارلو مبحث جدیدی است که به تازگی در برخی مقالات انجام شده است [۵، ۶]. طبق قانون فازی گیبس، تعداد درجات آزادی یک سیستم، با توجه به تعداد اجزا و همچنین تعداد فازهای سیستم محاسبه می‌شود. برای سیستم‌های سه جزئی و بیشتر، درجه آزادی بزرگتر یا مساوی ۲ خواهد بود. اما برای سیستم‌های دوجزئی درجه آزادی برابر یک است. بنابراین، ناحیه وجود سه فاز برای این سیستم‌ها، تنها یک نقطه است. این امر انجام محاسبات شبیه‌سازی را برای رسیدن به تعادل بسیار مشکل و به شدت وابسته به

ترکیبی از مجموعه آماری های NVT و NPT و μVT معرفی نموده است. تابع پارش برای مجموعه آماری NVT به صورت زیر است [۳، ۱۳، ۱۴]:

$$Q_G(N, V, T) \equiv \sum_{n_1=0}^N \frac{1}{V \lambda^{3N} n_1!(N-n_1)!} \int_0^V dV_1 V_1^{n_1} (V-V_1)^{N-n_1} \times \int ds_1^{n_1} \exp[-\beta U(s_1^{n_1})] \int ds_2^{N-n_1} \exp[-\beta U(s_2^{N-n_1})] \quad (1)$$

برای شبیه سازی مونت کارلوی گیبس از روش زیر برای نمونه برداری همه ساختارهای ممکن دو سیستم که ذرات و حجم آن ها می توانند مبادله شوند، استفاده می شود. در این روش حرکات تصادفی زیر در نظر گرفته می شود [۱۵، ۱۷]:

۱. جابه جایی یک ذره با انتخاب تصادفی.
 ۲. تغییر حجم دو جعبه به صورتی که حجم کل ثابت بماند.
 ۳. انتقال یک ذره با انتخاب تصادفی از یک جعبه به دیگری.
- قوانین پذیرش برای این مراحل از روش گیبس می تواند از شرط تعادل جزئی حاصل شود.

یک روش مناسب برای تولید ساختارهای آزمایشی متعدد، انجام شبیه سازی در حلقه ها است. یک حلقه، به طور معمول شامل N_{part} تلاش برای جابه جایی یک ذره (با انتخاب تصادفی) در یکی از جعبه ها (با انتخاب تصادفی) است. N_{vol} نیز تعداد تلاش برای تغییر حجم در زیر سیستم و N_{swap} تعداد تلاش برای تبادل ذرات بین جعبه ها است. اطمینان از حصول شرط برگشت پذیری میکروسکوپی در هر مرحله امری حیاتی است. در هر سیکل مونت کارلو، حرکات آزمایشی مختلفی انجام می شوند. در مجموع N تلاش برای حرکت هر ذره انجام می شود، یک تلاش برای تغییر حجم انجام می گیرد و N_{try} تلاش برای تبادل ذرات صورت می گیرد [۱۵، ۱۷]. پیاده سازی حرکات آزمایشی برای جابه جایی ذرات و تغییر حجم در مجموعه آماری گیبس کاملاً شبیه به حرکات آزمایشی در نظر گرفته شده در یک مجموعه NVT یا NPT معمولی است. اما تلاش هایی که برای تبادل ذرات صورت می گیرد، نیاز به مراقبت بیشتری دارد. برای اطمینان از حصول شرط تعادل جزئی، نیاز است ابتدا جعبه به صورت تصادفی برای حذف ذره انتخاب شده و سپس ذره نیز به صورت تصادفی انتخاب شود. روش دیگری که می توان به کار برد این است که ابتدا یک ذره را به صورت تصادفی از بین همه N ذره انتخاب شده و سپس برای انتقال این ذره به جعبه دیگر شبیه سازی تلاش می شود [۲، ۱۵، ۱۷]. تعداد تلاش برای تبادل یک ذره به شرایط سیستم وابسته است، به عنوان مثال در نزدیکی نقطه بحرانی، درصد تبادل های مورد قبول نسبت به نزدیکی نقطه سه گانه بالاتر است [۱۵].

جدول ۱: مشخصات رایانه مورد استفاده در شبیه سازی های مونت کارلو

پردازشگر	سرعت پردازشگر	جزئیات پردازشگر	حافظه تصادفی	دیسک سخت	برد اصلی
Intel® Core™	3.40 GHz	8M Cache	8 GB	512GB	Intel® Desktop

شرایط اولیه سیستم می کند. مدلی و همکاران در سال ۲۰۱۰ با صرف بیش از $10^5 \times 1/5$ سیکل مونت کارلو، تنها در یک نقطه دما و فشار موفق به انجام شبیه سازی دوجزئی شدند. اما در این پژوهش شبیه سازی در ۶ نقطه با موفقیت انجام شده است.

برای بالا رفتن دقت و نیز کاهش میزان محاسبات در شبیه سازی های مولکولی نیاز است تا مدل های انرژی پتانسیل بهینه شود. اگر مراکز نیرو اتم های منفرد در نظر گرفته شده و یک پتانسیل (مانند لئاردجونز) لحاظ شود، مدل تمامی اتم ها^۵ استفاده شده است. نسخه های ویژه و توسعه یافته ای نیز از این مدل موجودند، مثلاً در یکی از این مدل ها مراکز نیروی هیدروژن در وسط پیوند کربن - هیدروژن قرار می گیرد. استفاده از مدل AA بسیار دقیق است، اما در عین حال زمان شبیه سازی را بسیار بالا می برد. زیرا در این مدل هر اتم به تنهایی با دیگر اتم ها، برهم کنش دارد. بنابراین برای شبیه سازی مولکول های سنگینی مانند دکان، نیاز به در نظر گرفتن ۳۲ سایت برهم کنش است [۲، ۷-۹]. به همین دلیل این مدل نیز بهینه سازی شده و پیشنهاد شده است تا مراکز نیرو در هر مجموعه از اتم ها (مثل گروه های عاملی) بر روی مهم ترین و اصلی ترین اتم قرار گیرد. این مدل اتم های متحد^۶ نامیده می شود و استفاده از آن کاربرد بیشتری دارد [۲، ۱۰].

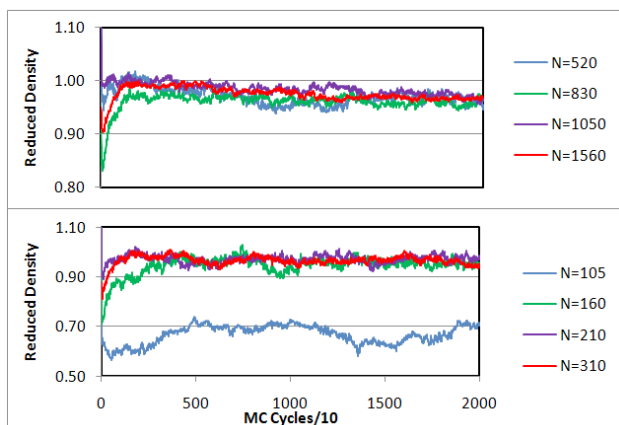
مدل دیگری که بعدها پیشنهاد شد مدل اتم های متحد غیر ایزوتروپیک^۷ بود. در این مدل مرکز نیرو در موقعیت مرکز هندسی گروه قرار نمی گیرد [۲]. در بین مدل های مختلف ارائه شده، مدل TraPPE-UA [۱۱] برای هیدروکربن ها و مدل SPC-E [۱۲] برای آب کاربرد گسترده ای یافته اند. این امر به دلیل دقت مناسب و نیاز به محاسبات کمتر در این مدل ها نسبت به مدل های مشابه است.

۲- تئوری و روش شبیه سازی

شرط وجود هم زمان دو یا چند فاز این است که فشار، دما و پتانسیل شیمیایی همه فازهای موجود برابر باشد. روش پاناجیوتوپولوس^۸ برای مجموعه آماری گیبس ارائه شده است. در این مجموعه آماری شبیه سازی در شرایط فشار، دما و پتانسیل شیمیایی برابر فازها انجام می شود. این روش می تواند به دو شیوه NVT و NPT اجرا شود [۳، ۱۳، ۱۴]. در هر یک از دو فرمول بندی روش گیبس، تعداد کل ذرات ثابت است. این روش می تواند برای مطالعه سیستم های غیر همگن نیز استفاده شود. برای مطالعه تعادل فاز در مخلوط های چندجزئی نیز این روش مناسب است. مزیت اصلی روش گیبس بر دیگر روش های متداول برای مطالعه وجود هم زمان فازها، این است که در این روش چگالی و ترکیب فازهای در حال تعادل خود به خود توسط سیستم پیدا می شود [۱۵، ۱۶]. پاناجیوتوپولوس در مقاله اصلی خود مجموعه آماری گیبس را به عنوان

5 All Atoms
6 United Atoms
7 Anisotropic United Atoms(AUA)
8 Panagiotopoulos

K ۳۰۰ و با میدان نیروی TraPPE-UA [۱۱] صورت گرفته است. با توجه به شکل ۲ الف، تعداد ۳۱۰ مولکول برای اکثر شبیه‌سازی‌ها می‌تواند مناسب باشد و برای اطمینان بیشتر، تعداد ۵۲۰ مولکول یا بیشتر انتخاب مناسبی برای انجام محاسبات با دقت کافی خواهد بود. اما با توجه به شکل ۲ ب، مشخص است که با افزایش تعداد مولکول‌ها، زمان محاسبات به صورت تصاعدی افزایش می‌یابد. بنابراین با در نظر گرفتن هر دو فاکتور دقت و زمان محاسبات ۵۲۰ مولکول برای انجام محاسبات انتخاب شد.



شکل ۱: چگالی کاهش یافته بر حسب تعداد سیکل برای شبیه‌سازی آب در ۳۰۰ کلوبین برای تعداد مولکول‌های مختلف

۳- نتایج شبیه‌سازی

شبیه‌سازی تعادلی آب در ۷ دما انجام شد و چگالی مایع و بخار محاسبه شد. نتایج حاصل از شبیه‌سازی‌های آب در شکل ۳ ارائه شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود نتایج به خوبی با داده‌های تجربی [۱۹] مطابقت دارند.

متوسط خطای نسبی حاصل از میدان‌های نیروی SPC-E، AM-BER و COMPASS در جدول ۲ ذکر شده‌اند. همان‌طور که مشاهده می‌شود متوسط خطای مدل SPC-E که به طور خاص برای آب ایجاد شده است کمتر از دو میدان نیروی دیگر است.

جدول ۲: متوسط خطای نسبی و مطلق برای دانسیته مایع و بخار برای میدان‌های نیروی مختلف

		SPC-E	AMBER	COMPASS
%ARD	Liquid Density	1.35	2.03	3.62
%AAD	Vapor Density	0.89	0.68	1.29

در نتایج شبیه‌سازی نرمال هگزان تفاوت قابل توجهی بین TraPPE-UA با AMBER و CHARM-27 مشاهده نشد. با توجه به اینکه در TraPPE-UA این مولکول‌ها با ۶ سایت پارامتری می‌شوند، زمان محاسبات با این میدان بسیار کمتر از میدان‌های AA خواهد بود.

بررسی تعادل سه‌فازی مایع-مایع-بخار برای اولین بار در سال ۲۰۱۰ توسط مودلی و همکاران تنها در یک نقطه انجام شده است. در

شبیه‌سازی‌های مولکولی دارای عملیات محاسباتی بسیار سنگینی هستند. برای اجرای صحیح الگوریتم‌های شبیه‌سازی نیاز به انتخاب صحیح تجهیزات مورد نیاز در دو بخش نرم‌افزار و سخت‌افزار است. در این پژوهش برای انجام شبیه‌سازی‌ها از یک رایانه شخصی با مشخصات جدول ۱ استفاده شده است.

برای شبیه‌سازی مونت کارلوی شبکه‌ای، که سیستم‌های پیچیده را مورد بررسی قرار می‌دهد، از بسته نرم‌افزاری متن باز *MCCCS Towhee* در محیط سیستم عامل لینوکس استفاده شد. کد *Towhee* در زبان فرترن نوشته شده و در محیط لینوکس قابل استفاده است.

برای کاهش حجم محاسبات و بالا بردن سرعت برنامه‌ها، از شعاع قطع استفاده شده است. در تمام شبیه‌سازی‌ها این مقدار برابر 10 \AA در نظر گرفته شده است که حدوداً نصف طول جعبه شبیه‌سازی خواهد بود. برای محاسبه فشار و انرژی پتانسیل از تصحیح برد بلند در $r > r_c$ استفاده شده است. همچنین تصحیح دنباله‌ای انرژی پتانسیل و فشار برای پتانسیل لنداردجونز از روابط زیر حاصل می‌شود [۱۵، ۱۷، ۱۸]:

$$u^{tail} = \frac{8}{3} \pi \rho \varepsilon \sigma^3 \left[\frac{1}{3} \left(\frac{\sigma}{r_c} \right)^9 - \left(\frac{\sigma}{r_c} \right)^3 \right] \quad (2)$$

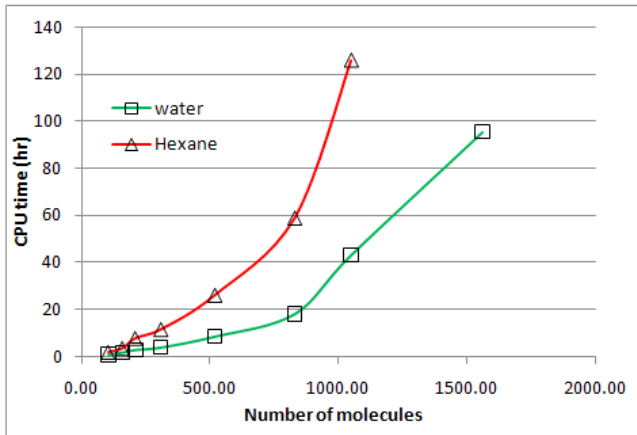
$$\Delta P^{tail} = \frac{16}{3} \pi \rho^2 \varepsilon \sigma^3 \left[\frac{2}{3} \left(\frac{\sigma}{r_c} \right)^9 - \left(\frac{\sigma}{r_c} \right)^3 \right]$$

برای از بین بردن اثرات سطحی، از شرایط مرزی متناوب استفاده شده است تا همه مولکول‌ها به‌عنوان توده سیال در نظر گرفته شوند. همچنین در محاسبات از قرارداد نزدیک‌ترین تصویر^۱ استفاده شده است [۷].

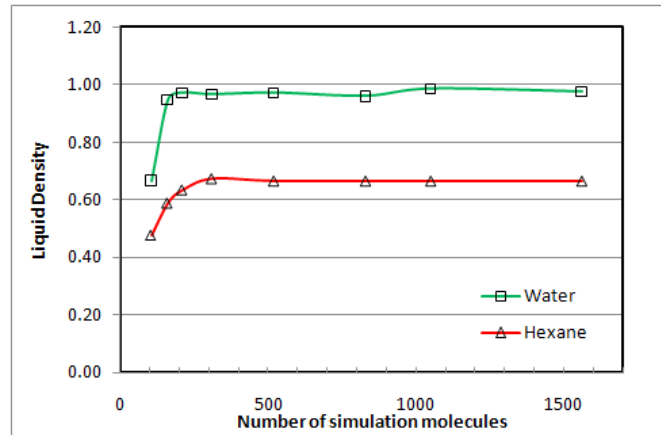
به منظور محاسبه جزئیات شبیه‌سازی مولکول آب با میدان نیروی SPC-E در دمای K ۳۰۰ برای محاسبات تعادل فاز در نظر گرفته شد. برای رسیدن سیستم به تعادل شبیه‌سازی برای تعداد مولکول‌های مختلف انجام شد. به غیر از تعداد ۱۰۵ و ۱۶۰ مولکول، برای بقیه تعداد مولکول‌ها (۲۱۰، ۳۱۰، ۵۲۰، ۸۳۰، ۱۰۵۰ و ۱۵۶۰) $N=10000$ سیکل برای رسیدن به تعادل مناسب دیده شد. در ۱۰۵ و ۱۶۰ مولکول به دلیل کم بودن تعداد مولکول‌ها سیستم دارای نوسان بسیار زیادی است که از رسیدن به تعادل جلوگیری می‌کند.

شکل ۱ نشان‌دهنده چگالی کاهش یافته بر حسب تعداد سیکل است. بنابراین برای شبیه‌سازی‌ها ابتدا از ۱۰۰۰۰ سیکل مونت کارلو جهت رسیدن به تعادل استفاده شده است و سپس برای محاسبه چگالی از ۱۰۰۰۰ سیکل دیگر استفاده شده است.

برای انتخاب تعداد مولکول‌ها، شبیه‌سازی برای آب و هگزان برای تعداد مولکول‌های مختلف انجام شد که نتایج آن را در شکل ۲ مشاهده می‌شود. شبیه‌سازی آب در شرایط قبلی و شبیه‌سازی هگزان در دمای

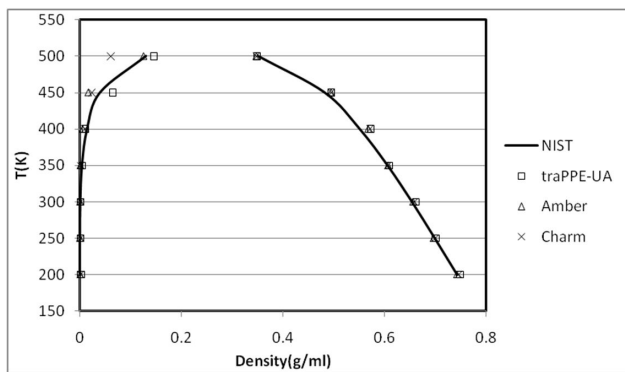


(ب)



(الف)

شکل ۲: شبیه‌سازی برای آب و پنتان در ۳۰۰ و ۲۵۰ کلون برای تعداد مولکول‌های مختلف، الف) نمودار دانسیته بر حسب تعداد مولکول، ب) زمان شبیه‌سازی بر حسب تعداد مولکول



شکل ۴: نمودار تعادل فاز نرمال هگزان محاسبه شده توسط شبیه‌سازی مونت کارلو گیبس در مقایسه با داده‌های تجربی [۱۹]

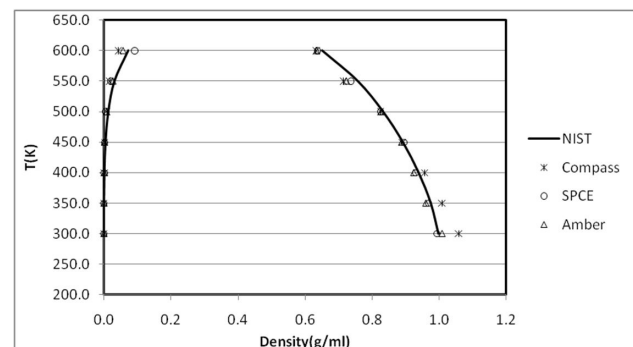
۴- بحث و نتیجه‌گیری

برای نتایج مربوط به کسر مولی فاز بخار داده تجربی خاصی وجود ندارد. همچنین به دلیل غیرایده‌آل بودن بسیار زیاد سیستم امکان استفاده از نتایج معادلات حالت نیز وجود نداشت. اما به هر حال امکان مقایسه بین چگالی فازهای مایع و ترکیب مولی آن‌ها وجود داشت. برای میزان حلالیت متقابل هگزان و آب در یکدیگر از روابط برازش شده که در مقالات ارائه شده‌اند استفاده شده است. این روابط به صورت رابطه $A+B/T+C\ln T$ برای حلالیت‌ها برازش شده‌اند.

به طور خلاصه می‌توان استفاده از شبیه‌سازی مونت کارلو را برای تعادل بخار-مایع-مایع مخلوط‌های دوتایی قابل انجام دانست. نتایج مربوط به کسر مولی در دو فاز مایع، مطابقت نسبتاً خوبی با نتایج تجربی داشتند. اما فشار سیستم با ۱۰ تا ۱۵٪ خطا پیش‌بینی شده است که برای فشار میزان خطای بالایی محسوب می‌شود. برای دستیابی به نتایج مطلوب‌تر ممکن است استفاده از روش‌های AA برای هگزان مفید واقع شوند. البته نباید از تاثیر پارامتر تعداد ذرات موجود در سیستم غافل شد. هر چند با توجه به امکانات امروزی استفاده از تعداد مولکول‌های بالاتر مقذور نیست، اما مطمئناً در آینده نزدیک می‌توان با افزایش تعداد مولکول‌ها دقت محاسبات را به شدت افزایش داد. با توجه به نتایج به دست آمده

این پژوهش نیز بررسی تعادل سه‌فازی مایع-مایع-بخار در مخلوط آب و نرمال هگزان در ۶ دما و فشار مختلف صورت گرفت. شبیه‌سازی با ۶۲۰ مولکول، شامل ۲۳۰ مولکول آب و ۳۷۰ مولکول هگزان انجام شد. شعاع قطع مانند قبل 10 \AA تعیین شد. شعاع قطع سخت داخلی نیز 0.5 \AA در نظر گرفته شد. برای رسیدن به تعادل، ابتدا جعبه‌ها به صورت مجزا در نظر گرفته شدند و اجازه انجام حرکت انتقال، بین فازها داده نشد. در یک جعبه ۱۰ مولکول آب و ۱۰ مولکول نرمال هگزان و در دو جعبه دیگر مولکول‌ها را به صورت خالص قرار داده شد. پس از طی ۴۰۰۰۰ سیکل تعادلی اولیه، ۴۰۰۰۰ سیکل تعادلی انجام می‌شود که در آن اجازه تبادل ذره بین فازها داده می‌شود و سپس ۴۰۰۰۰ سیکل برای محاسبه نتایج به کار می‌رود. نتایج در این حالت نیز مطابقت خوبی با داده‌های تجربی داشت. زمان انجام شبیه‌سازی برای هر نقطه در این حالت حدود ۱۰ روز است. در کار مدولی و همکاران این شبیه‌سازی تنها برای یک نقطه انجام شده است که در جدول ۳ با نتایج این کار مقایسه شده است. تفاوت کوچکی در نتایج حاصل شده دیده می‌شود که به دلیل شرایط اعمال شده متفاوت به سیستم شبیه‌سازی است.

برای مقایسه دیگر نتایج به دلیل در دسترس نبودن داده‌های تجربی از روابط برازش شده و ارائه شده در کار مدولی و همکاران استفاده شد. این نتایج در جدول ۴ ارائه شده‌اند. همانطور که مشاهده می‌شود مطابقت خوبی بین نتایج با مقادیر تجربی برقرار است.



شکل ۳: نمودار تعادل فاز آب در مقایسه با داده‌های تجربی [۱۹]

جدول ۳: مقایسه نتایج شبیه‌سازی مایع بخار برای مخلوط آب-نرمال هگزان بین این کار و نتایج حاصل از شبیه‌سازی مودلی و همکاران [۶]

چگالی (گرم بر میلی‌متر)		کسر مولی آب		کسر مولی هگزان		فاز
MC	Moodley [6]	MC	Moodley [6]	MC	Moodley [6]	
۹۹	۹۷	۰/۲۳۸	۰/۲۴	۰/۷۶۲	۰/۷۶	بخار
۴۰۸	۴۱۳	۰/۰۴	۰/۰۴۲	۰/۹۶	۰/۹۵۸	سیال غنی از هگزان
۸۲۱	۸۲۱	۰/۹۹۹۸۷	۰/۹۹۹۸۸	۰/۰۰۰۱۳	۰/۰۰۰۱۲	سیال غنی از آب

جدول ۴: نتایج حاصل از شبیه‌سازی آب-نرمال هگزان در مقایسه با داده‌های تجربی [۲۰]

MC			Experiment [20]			
کیفیت آب در فاز غنی از هگزان	کیفیت هگزان در فاز غنی از آب	فشار (کیلو پاسکال)	کیفیت آب در فاز غنی از هگزان	کیفیت هگزان در فاز غنی از آب	فشار (کیلو پاسکال)	دما (کلوین)
۰/۰۵۳۴۴۹	۰/۰۰۰۷۸	۴۴۵۶/۸	۰/۱۷۰۵۱۲	۰/۰۰۰۴۲۹	۴۹۶۲/۲۳۱	۴۹۲/۹۷
۰/۰۵۴۱۰۶	۰/۰۰۰۱۸۷	۴۰۳۲/۷	۰/۱۵۲۷۹۷	۰/۰۰۰۳۵	۴۵۶۵/۷۰۴	۴۸۸/۰۲
۰/۰۴۰۳۰۷	۰/۰۰۰۱۲۹	۳۶۴۰	۰/۱۳۳۵۰۹	۰/۰۰۰۲۷۵	۴۱۱۷/۸۴۸	۴۸۲/۰۲
۰/۰۲۹۶۱۲	۰/۰۰۰۱۰۱	۳۰۶۰	۰/۱۰۸۵۹۱	۰/۰۰۰۱۹۲	۳۵۰۹/۷۹۱	۴۷۳/۰۲
۰/۰۲۵۲۱۵	۳/۰۳ × ۱۰ ^{-۵}	۲۷۱۲/۳	۰/۰۹۲۱۳۹	۰/۰۰۰۱۴۶	۳۰۸۶/۴۴۹	۴۶۶/۰۲
۰/۰۰۲۲۱۹	۱/۶۱ × ۱۰ ^{-۵}	۶۷۶/۸۴	۰/۰۱۴۱۱۱	۱/۱۹ × ۱۰ ^{-۵}	۶۴۷/۸۳۲۶	۳۹۵/۰۲

[4] Nath, S.K., et al., 1998. "Simulation of vapor-liquid equilibria for alkane mixtures." *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 37(8): p. 3195-3202.

[5] Moodley, S., K. Bolton, and D. Ramjugernath, 2010. "Monte Carlo simulations of vapor-liquid-liquid equilibrium of some ternary petrochemical mixtures." *Fluid Phase Equilibria*, 299(1): p. 24-31.

[6] Moodley, S., et al., 2010. "Gibbs ensemble Monte Carlo simulations of binary vapour-liquid-liquid equilibrium: application to n-hexane-water and ethane-ethanol systems." *Molecular Simulation*, 36(10): p. 758-762.

[7] Cornell, W.D., et al., 1995. "A second generation force field for the simulation of proteins, nucleic acids, and organic molecules." *Journal of the American Chemical Society*, 117(19): p. 5179-5197.

[8] Neria, E., S. Fischer, and M. Karplus, 1996. "Simulation of activation free energies in molecular systems." *Journal of Chemical Physics*, 105(5): p. 1902-1921.

[9] Weiner, S.J., et al., 1984. "A new force field for molecular mechanical simulation of nucleic acids and proteins." *Journal of the American Chemical Society*,

می‌توان از این شبیه‌سازی برای محاسبات دقیق تعادل فاز استفاده نمود. پارامتری کردن میدان نیرو اثر زیادی در دقت شبیه‌سازی دارد و با برآزش کردن داده‌ها نتایج بهبود می‌یابد. برای هیدروکربن‌ها تفاوت خاصی میان مدل UA و مدل‌های AA مشاهده نشد. بنابراین می‌توان در محاسبات از مدل‌های UA که سریع‌تر هستند استفاده نمود.

۵- مراجع

[1] Iwai, Y., et al. 1996. "Monte Carlo simulation of solubilities of aromatic compounds in supercritical carbon dioxide by a group contribution site model." *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 35(10): p. 3782-3787.

[2] Nieto-Draghi, C., P. Bonnaud, and P. Ungerer, 2007. "Anisotropic united atom model including the electrostatic interactions of methylbenzenes. I. Thermodynamic and structural properties." *Journal of Physical Chemistry C*, 111(43): p. 15686-15699.

[3] Panagiotopoulos, A.Z., et al., 1988. "Phase equilibria by simulation in the Gibbs ensemble." *Molecular Physics*, 63(4): p. 527-545.

- [15] Frenkel, D. and B. Smit, 2002. "Understanding molecular simulation: from algorithms to applications", *Academic Press*.
- [16] Errington, J.R., 2003. "Direct calculation of liquid-vapor phase equilibria from transition matrix Monte Carlo simulation." *Journal of Chemical Physics*, 118(22): p. 9915-9925.
- [17] Allen, M.P. and D.J. Tildesley, 1989. "Computer simulation of liquids", *Clarendon Press*.
- [18] N. Grønbech-Jensen, and M. Neumann, 1998. "Pressure calculation in polar and charged systems using Ewald summation: Results for the extended simple point charge model of water." *Journal of Chemical Physics*, 109(7): p. 2791-2797.
- [19] Linstrom, P.J. and E. Mallard, NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69, National Institute of Standards and Technology: Gaithersburg MD.
- [20] Tsouopoulos, C. and G.M. Wilson, 1983. "High-temperature mutual solubilities of hydrocarbons and water. Part I: Benzene, cyclohexane and n-hexane." *AIChE Journal*, 29(6): p. 990-999.
- 106(3): p. 765-784.
- [10] Chen, B., J.J. Potoff, and J.I. Siepmann, 2002. "Monte Carlo calculations for alcohols and their mixtures with alkanes. Transferable potentials for phase equilibria. 5. United-atom description of primary, secondary, and tertiary alcohols." *Journal of Physical Chemistry B*, 105(15): p. 3093-3104.
- [11] Martin, M.G. and J.I. Siepmann, 1998. "Transferable potentials for phase equilibria. 1. United-atom description of n-alkanes." *Journal of Physical Chemistry B*, 102(14): p. 2569-2577.
- [12] Berendsen, H.J.C., J.R. Grigera, and T.P. Straatsma, 1987. "The missing term in effective pair potentials." *Journal of Physical Chemistry*, 91(24): p. 6269-6271.
- [13] Smit, B., P. De Smedt, and D. Frenkel, 1989. "Computer simulations in the Gibbs ensemble." *Molecular Physics*, 68(4): p. 931-950.
- [14] Clifford, S., K. Bolton, and D. Ramjugernath, 2006. "Monte Carlo simulation of carboxylic acid phase equilibria." *Journal of Physical Chemistry B*, 110(43): p. 21938-21943.

