

## مدل سازی تعادل بخار- مایع با استفاده از معادله حالت ساده شده SAFT

یاسین حاجب<sup>۱</sup>، امیرعباس ایزدپناه<sup>۲\*</sup>، شهریار عصفوری<sup>۲</sup>

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی نفت، گاز و پتروشیمی، دانشگاه خلیج فارس، بوشهر، ایران

۲- استادیار مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی نفت، گاز و پتروشیمی، دانشگاه خلیج فارس، بوشهر، ایران

دریافت: ۹۲/۵/۱ پذیرش: ۹۲/۹/۱۱

### چکیده

در این کار معادله حالت ساده شده SAFT مشابه با معادله حالت ساده شده PC-SAFT برای مدل سازی تعادل فاز بخار- مایع سیستم‌هایی به کار رفته است که شامل مواد غیرتجمعی- غیرتجمعی، تجمعی- غیرتجمعی و تجمعی- تجمعی است. در این کار از معادله حالت ساده شده SAFT برای بررسی تعادل فاز بخار- مایع سیستم‌های دوجزئی متان- پروپان، پروپان- بنزن، متانول- پنتان، پروپانول- هپتان، آب- متانول و آب- اتانول استفاده شده است. در این مقاله، در معادله حالت ساده شده SAFT از تابع توزیع شعاعی ماده خالص، برای مخلوط‌ها، استفاده شده است. پارامترهای ماده خالص برای هر دو معادله حالت SAFT و معادله حالت ساده شده SAFT یکسان است. برای آب از مدل تجمعی ۲B و برای متانول، اتانول و پروپانول از مدل تجمعی ۲B استفاده شد. با در نظر گرفتن یک پارامتر برهمکنش دوجزئی، نتایج به دست آمده از معادله حالت ساده شده SAFT برای مخلوط‌های فوق، با اطلاعات آزمایشگاهی سازگاری خیلی خوبی داشت.

**کلمات کلیدی:** مدل سازی، تعادل بخار- مایع، معادله حالت ساده شده SAFT، معادله حالت ساده شده PC-SAFT

### مقدمه

شیمیایی است. به عبارت دیگر، در ترمودینامیک آماری، پیوند هیدروژنی به عنوان یک برهم‌کنش جاذبه‌ای برد-کوتاه، جهتی و قوی بین مولکول‌ها در نظر گرفته می‌شود. بر مبنای تئوری آشفستگی ترمودینامیکی، ورتهایم<sup>۱</sup> یک تئوری برای سیالات تجمعی توسعه داد [۱-۴]. تئوری تجمعی ورتهایم در مقابل شبیه‌سازی مونت کارلو<sup>۲</sup> برای کره‌های سخت تجمعی مورد آزمایش قرار گرفت و نشان داده شد که کاربردپذیری خیلی خوبی دارد.

نیروهای جاذبه قوی، مانند پیوند هیدروژنی، روی خواص فیزیکی ترکیبات تجمعی تأثیر می‌گذارد. ترکیبات تجمعی به موادی اطلاق می‌شود که قابلیت تشکیل پیوند هیدروژنی داشته باشند. مثلاً، نقاط جوش و بحرانی چنین ترکیباتی بیشتر از ترکیبات غیرتجمعی با اندازه مشابه است. همچنین ترکیبات تجمعی ممکن است مخلوط‌های غیر ایده‌آل تشکیل دهند. در مدل سازی ترمودینامیکی ترکیبات تجمعی، تجمع یک واکنش

\* izadpanah@pgu.ac.ir  
1. Wertheim

2. Monte Carlo simulation

چاپمن<sup>۱</sup> و همکاران تئوری ورتهایم را برای توسعه معادله حالت تئوری سیال تجمعی آماری (SAFT)، برای سیالات تجمعی بسط دادند [۵]. هوانگ و رادوز<sup>۲</sup> برهم کنش سگمنت-سگمنت را که به وسیله پتانسیل چاه-مربعی توصیف شده است، برای بهبود معادله حالت SAFT برای ترکیبات واقعی در نظر گرفتند [۶]. این معادله حالت هم برای ترکیبات تجمعی خالص و هم غیرتجمعی خالص به کار رفته است. هوانگ و رادوز معادله SAFT را برای مخلوط‌های شامل ترکیبات تجمعی توسعه دادند [۷].

معادله حالت SAFT دارای انواع و نسخه‌های مختلفی است که معروف‌ترین آن‌ها PC-SAFT [۸]، SAFT-VR [۹، ۱۰] و soft-SAFT [۱۱] است. یکی از اصلاحیه‌هایی که روی معادله حالت SAFT انجام شده است معادله حالت PC-SAFT است [۸]. به دلیل حجم بالای محاسبات و پیچیده بودن این معادله حالت برای مخلوط‌ها، معادله حالت ساده شده PC-SAFT توسط سولمز و همکاران<sup>۳</sup> توسعه داده شد [۱۲]. گرنر و همکاران<sup>۴</sup> معادله حالت ساده شده PC-SAFT را برای مدل‌سازی تعادل فازي الک‌ها به کار بردند [۱۳]. همچنین، از شکل‌های دیگر این معادله برای مدل‌سازی مایعات یونی بر پایه ایمیدازیلیوم [۱۴، ۱۵]، مدل‌سازی سیالات مخزن و آسفالین [۱۶، ۱۷] و مدل‌سازی کشش سطحی بین دو فاز برای سیستم‌های دو جزئی [۱۸] استفاده شده است.

در این کار نیز معادله حالت SAFT برای کاهش محاسبات و برنامه‌نویسی ساده شده است. در معادله حالت ساده شده SAFT، تابع توزیع شعاعی ماده خالص، برای مخلوط‌ها به کار برده شده است. حسن کار در این است که محاسبه مشتق‌های جزئی نسبت به کسر مولی اجزاء - که برای به دست آوردن پتانسیل شیمیایی یا ضریب فوگاسیته لازم هستند - به راحتی به دست می‌آید. با توجه به ساده شدن معادله حالت SAFT در این حالت برای مخلوط‌ها، پارامترهای ماده خالص برای معادله حالت ساده شده SAFT همان پارامترهای معادله حالت SAFT است که توسط هوانگ و رادوز ارائه شده است و در این کار نیز

از همان پارامترها استفاده شده است.

برای نشان دادن دقت این روش در این کار، معادله حالت ساده شده SAFT برای مدل‌سازی سیستم‌های دوجزئی متان-پروپان، پروپان-بنزن، متانول-پنتان، پروپانول-هپتان، آب-متانول و آب-اتانول به کار رفته است. برای هر سیستم یک پارامتر برهم کنش دوجزئی با اطلاعات آزمایشگاهی برازش شده و به دست آمده است. نمودارهای P-x-y برای همه سیستم‌ها ترسیم شده است. در پایان نیز، برای هر سیستم، نتایج عددی در ترکیب درصد‌های مختلف ارائه شده است.

### معادله حالت

در معادله حالت SAFT هوانگ و رادوز و معادله حالت ساده شده SAFT، انرژی هلمهولتز باقی‌مانده برای یک ترکیب خالص چهار سهم دارد: عبارت‌های کره سخت، پراکندگی، زنجیر و تجمع. عبارت‌های کره سخت، زنجیر و تجمع از ترمودینامیک آماری به دست آمدند. برای عبارت پراکندگی، هوانگ و رادوز از یک دنباله دو توانی برحسب دما و دانسیته استفاده کردند که با اطلاعات خاصیت فیزیکی آرگون، توسط چن و کرگلفسکی<sup>۵</sup> برازش شده و به دست آمده است [۱۹].

### برای ترکیبات خالص

در مدل SAFT مولکول‌های هر جزء به صورت زنجیره‌هایی از سگمنت‌های کروی، با اندازه یکسان، در نظر گرفته می‌شوند. معادله حالت SAFT برحسب انرژی هلمهولتز باقی‌مانده بیان می‌شود. در این معادله، انرژی هلمهولتز باقی‌مانده بر مولکول، برای یک ترکیب خالص، شامل چهار مشارکت کره سخت، پراکندگی، زنجیر و تجمع است.

$$a^{res} = a^{hs} + a^{chain} + a^{disp} + a^{assoc} \quad (1)$$

هر مولکول به صورت یک زنجیر با m سگمنت در نظر گرفته می‌شود. انرژی هلمهولتز کره سخت بدین صورت است:

$$a^{hs} = m a_0^{hs} \quad (2)$$

1. Chapman  
2. Huang and Radosz  
3. Solms et al.

4. Grenner et al.  
5. Chenand Kreglewski

$u^0$  انرژی برهم کنش مستقل از دمای بین سگمنت‌ها،  $\tau$  یک مقدار ثابت برابر با  $0.74048$  و  $v^{00}$  حجم مولی مستقل از دمای سگمنت است.

انرژی هلمهولتز مشارکت پراکندگی به فرم زیر است:

$$a^{disp} = ma_0^{disp} \quad (7)$$

که  $a_0^{disp}$  انرژی هلمهولتز پراکنده‌کننده یک سگمنت است. در معادله حالت SAFT اصلی جاذبه بین سگمنت‌ها با پتانسیل چاه-مربعی توصیف شده است. در معادله حالت SAFT، معادله چن و کرگلفسکی برای  $a_0^{disp}$  - که یک سری دو توانی شامل ۲۴ ضریب است - استفاده شد [۱۹].

$$\frac{a_0^{disp}}{RT} = \sum_{i=1}^4 \sum_{j=1}^9 D_{ij} \left[ \frac{u}{kT} \right]^i \left[ \frac{\eta}{\tau} \right]^j \quad (8)$$

که  $D_{ij}$  ثابت‌های جهانی هستند که با اطلاعات ترمودینامیکی آرگون فیت شده‌اند و در جدول (۱) لیست شده‌اند و  $u$  انرژی برهم‌کنش وابسته به دمای بین سگمنت‌هاست.

$$u = u^0 \left[ 1 + \left( \frac{e}{kT} \right) \right] \quad (9)$$

که  $e/k$  یک ثابت است که برای همه مولکول‌ها مقدار  $10$  را برای آن در نظر می‌گیرند (به جز برای آرگون که مقدار آن برابر صفر؛ برای متان، آمونیاک و آب برابر یک؛ برای نیتروژن برابر ۳؛

که  $a_0^{hs}$  انرژی آزاد هلمهولتز برای یک کره سخت است. به این دلیل که در یک مولکول  $m$  سگمنت وجود دارد مشارکت کلی کره سخت  $ma_0^{hs}$  است. مشارکت کره سخت منفرد از رابطه زیر محاسبه می‌شود:

$$\frac{a_0^{hs}}{RT} = \frac{4\eta - 3\eta^2}{(1-\eta)^2} \quad (3)$$

$$\eta = \frac{\pi N_{Av}}{6} \rho m d^3 \quad (4)$$

که  $\rho$  دانسیته مولی مولکول‌های زنجیره‌ای و  $d$  قطر وابسته به دمای کره سخت است که رابطه آن را بارکر و هندرسون<sup>۱</sup> محاسبه کرده‌اند [۲۰].

$$d = \sigma \left[ 1 - c \exp\left(\frac{3u^0}{kT}\right) \right] \quad (5)$$

$$\sigma = \left( \frac{6\tau}{\pi N_{Av}} v^{00} \right)^{1/3} \quad (6)$$

که  $\sigma$  قطر مستقل از دمای یک سگمنت است که در به دست آوردن آن از این رابطه، باید تبدیل واحدهای مناسب را در نظر گرفت و همچنین،  $c$  یک مقدار ثابت برابر با  $0.12$ ،

جدول ۱: ضرایب جهانی  $D_{ij}$

	i=1	i=2	i=3	i=4
j=1	-8.8043	2.9396	-2.8225	0.34
j=2	4.1646270	-6.0865383	4.7600148	-3.1875014
j=3	-48.203555	40.137956	11.257177	12.231796
j=4	140.43620	-76.230797	-66.382743	-12.110681
j=5	-195.23339	-133.70055	69.248785	0.0
j=6	113.51500	860.25349	0.0	0.0
j=7	0.0	-1535.3224	0.0	0.0
j=8	0.0	1221.4261	0.0	0.0
j=9	0.0	-409.10539	0.0	0.0

$$Z = \frac{PV}{RT} = Z^{hs} + Z^{disp} + Z^{chain} + Z^{assoc} + 1 \quad (15)$$

$$Z^{hs} = m \left[ \frac{4\eta - 2\eta^2}{(1-\eta)^3} \right] \quad (16)$$

$$Z^{disp} = m \sum_{i=1}^4 \sum_{j=1}^9 j D_{ij} \left[ \frac{u}{kT} \right]^i \left[ \frac{\eta}{\tau} \right]^j \quad (17)$$

$$Z^{chain} = (1-m) \frac{(5/2)\eta - \eta^2}{(1-\eta)(1-(1/2)\eta)} \quad (18)$$

$$Z^{assoc} = -\frac{1}{2} \left( 1 + \rho \left[ \frac{\partial \ln(g^{hs}(d))}{\partial \rho} \right] \right) \sum_A (1-X^A) \quad (19)$$

در معادله حالت SAFT برای مولکول‌های غیر تجمعی سه پارامتر تنظیم وجود دارد: تعداد سگمنت‌ها در یک مولکول ( $m$ )، حجم مولی مستقل از دمای سگمنت ( $v^{00}$ ) و انرژی برهم‌کنش مستقل از دمای بین سگمنت‌ها ( $u^0$ ). برای مواد تجمعی دو پارامتر دیگر نیز وجود دارد: انرژی تجمع ( $\epsilon^{AB}$ ) و حجم تجمع ( $\kappa^{AB}$ ).

#### برای مخلوط‌ها

برای مخلوط‌ها از یک روند مشابه با ترکیب خالص، برای توسعه معادله حالت استفاده می‌شود. انرژی هلمهولتز باقی‌مانده کلی برای مخلوط‌ها نیز از رابطه زیر به دست می‌آید:

$$a^{res} = a^{hs} + a^{chain} + a^{disp} + a^{assoc} \quad (20)$$

در عبارت کره سخت، سگمنت‌ها برای تشکیل زنجیره‌ها پیوند نداده‌اند و به صورت کره‌های سخت منفرد هستند. بنابراین، مخلوط به صورت مخلوطی از کره‌های سخت است. بر مبنای نتایج منسوری و همکاران<sup>۱</sup>، برای مخلوط‌های کره سخت، انرژی هلمهولتز به صورت زیر است [۲۱]:

برای CO برابر ۴/۲؛ برای کلراین برابر ۱۸؛ برای CS<sub>2</sub> برابر ۳۸؛ برای CO<sub>2</sub> برابر ۴۰؛ و برای SO<sub>2</sub> برابر ۸۸ است.

انرژی هلمهولتز تشکیل زنجیر از تئوری تجمعی ورتهایم، با قرار دادن انرژی تجمعی برابر با بی‌نهایت به دست آمد:

$$\frac{a^{chain}}{RT} = (1-m) \ln \frac{1-(1/2)\eta}{(1-\eta)^3} \quad (10)$$

در پایان، انرژی هلمهولتز تجمع، به دلیل پیوند هیدروژنی، از تئوری تجمعی ورتهایم تخمین زده شد که رابطه آن به صورت زیر است:

$$\frac{a^{assoc}}{RT} = \sum_A \left[ \left( \ln X^A - \frac{X^A}{2} \right) + \frac{1}{2} M \right] \quad (11)$$

که X<sup>A</sup> کسر مولی سایت‌های نوع A است که پیوند برقرار نکرده‌اند و M تعداد سایت‌های تجمعی در یک مولکول است. رابطه X<sup>A</sup> به صورت زیر است:

$$X^A = \left[ 1 + N_{Av} \sum_{X^B} \rho X^B \Delta^{AB} \right]^{-1} \quad (12)$$

که  $\Delta^{AB}$  قدرت تجمعی است و رابطه آن به شکل زیر است:

$$\Delta^{AB} = g^{hs}(d) \left[ \exp\left(\frac{\epsilon^{AB}}{kT}\right) - 1 \right] \sigma^3 \kappa^{AB} \quad (13)$$

که  $\epsilon^{AB}$  و  $\kappa^{AB}$  انرژی و حجم تجمع برای برهم‌کنش بین سایت‌های تجمعی A و B، و  $g^{hs}(d)$  تابع توزیع شعاعی کره سخت در تماس است که رابطه آن به فرم زیر است:

$$g^{hs}(d) = \frac{1-(1/2)\eta}{(1-\eta)^3} \quad (14)$$

همچنین، معادله حالت SAFT می‌تواند به صورت مجموعی از عبارت‌های ضریب تراکم پذیری، مشابه با عبارت‌های انرژی آزاد هلمهولتز، بیان شود که روابط آن در زیر آورده شده است:

$$u_{ij} = \sqrt{u_{ii} u_{jj}} (1 - k_{ij}) \quad (28)$$

$$v_i^0 = v_i^{00} \left[ 1 - 0.12 \left( -\frac{3u_i^0}{kT} \right) \right]^3 \quad (29)$$

$$u_{ii} = u_i^0 \left( 1 + \frac{e}{kT} \right) \quad (30)$$

که  $k_{ij}$  پارامتر برهم‌کنش دوتایی است که با اطلاعات آزمایشگاهی برازش شده و به دست می‌آید.

سپس به وسیله پیوند سایت‌های زنجیره‌ای، مولکول‌های زنجیره‌ای در سیستم تشکیل می‌شوند. انرژی هلمهولتز زنجیر برای یک مخلوط به صورت زیر است که توسط چاپمن و همکارانش ارائه شد [۲۲]:

$$\frac{a^{chain}}{RT} = \sum_{i=1}^N x_i (1 - m_i) \ln(g_{ii}^{hs}(d_{ii})) \quad (31)$$

که  $g_{ii}^{hs}(d_{ii})$  تابع توزیع شعاعی در یک مخلوط کره سخت است. منصوری و همکاران رابطه زیر را برای  $g_{ii}^{hs}(d_{ii})$  به دست آوردند [۲۱]:

$$g_{ij}^{hs}(d_{ij}) = \frac{1}{1 - \zeta_3} + \frac{3d_{ii}d_{jj}}{d_{ii} + d_{jj}} \frac{\zeta_2}{(1 - \zeta_3)^2} + \quad (32)$$

$$2 \left[ \frac{d_{ii}d_{jj}}{d_{ii} + d_{jj}} \right]^2 \frac{\zeta_2^2}{(1 - \zeta_3)^3}$$

$$d_{ij} = \frac{d_{ii}d_{jj}}{d_{ii} + d_{jj}} \quad (33)$$

برای سگمنت‌های با قطر یکسان، معادله بالا به صورت زیر

در می‌آید:

$$g_{ii}^{hs}(d_{ii}) = \frac{1}{1} + \frac{d_{ii}}{2} \frac{\zeta_2}{(1 - \zeta_3)^2} + \left[ \frac{d_{ii}}{2} \right] \frac{\zeta_2}{(1 - \zeta_3)^3} \quad (34)$$

$$g_{ij}^{hs}(d_{ij}) = \frac{1}{2} \left[ (v_i^0)^{1/3} + (v_j^0)^{1/3} \right]^3 \quad (35)$$

$$\frac{a^{hs}}{RT} = \frac{6}{\pi N_{Av} \rho} \left[ \frac{(\zeta_2)^3 + 3\zeta_1 \zeta_2 \zeta_3 - 3\zeta_1 \zeta_2 (\zeta_3)^2}{\zeta_3 (1 - \zeta_3)^2} \right] \quad (21)$$

$$\left[ \zeta_0 - \frac{(\zeta_2)^3}{(\zeta_3)^2} \right] \ln(1 - \zeta_3) \quad (22)$$

که

$$\zeta_k = \frac{\pi N_{Av} \rho}{6} \sum_{i=1}^N x_i m_i (d_{ii})^k \quad k = 0-3 \quad (23)$$

که  $\rho$  دانسیته مولی مخلوط،  $x_i$  کسر مولی جزء  $i$ ،  $m_i$  تعداد سگمنت‌ها بر مولکول جزء  $i$ ، و  $d_{ii}$  قطر وابسته به دمای سگمنت است.

در مرحله بعد، با فرض اینکه پتانسیل جاذبه پتانسیل چاه-مربعی است، نیروی جاذبه بین سگمنت‌ها در نظر گرفته می‌شود. انرژی هلمهولتز پراکندگی استفاده‌شده توسط هوانگ و رادوز به شکل زیر است [۱۷]:

$$\frac{a^{disp}}{RT} = m \sum_{i=1}^4 \sum_{j=1}^9 D_{ij} \left[ \frac{u}{kT} \right]^i \left[ \frac{\eta}{\tau} \right]^j \quad (24)$$

که  $m$  تعداد متوسط سگمنت‌ها،  $u$  انرژی متوسط سگمنت و  $\eta$  دانسیته کاهیده متوسط است.

$$m = \sum_{i=1}^N x_i m_i \quad (25)$$

$$\eta = \frac{\pi N_{Av} \rho}{6} \sum_{i=1}^N x_i m_i (d_{ii})^3 = \zeta_3 \quad (26)$$

$$\frac{u}{kT} = \frac{\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N x_i x_j m_i m_j v_{ij}^0 (u_{ij}/kT)}{\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N x_i x_j m_i m_j v_{ij}^0} \quad (27)$$

که

که با تابع توزیع شعاعی ساده شده در این کار رابطه بالا به صورت زیر در می آید:

$$\Delta^{A_i B_j} = g^{hs}(d_{ii}) \left[ \exp\left(\frac{\varepsilon^{A_i B_j}}{kT}\right) - 1 \right] \sigma_{ij}^3 \kappa^{A_i B_j} \quad (41)$$

$$\varepsilon^{A_i B_j} = \left( \varepsilon^{A_i A_i} + \varepsilon^{B_j B_j} \right) / 2 \quad (42)$$

$$\sigma_{ij} = (\sigma_i + \sigma_j) / 2 \quad (43)$$

$$\kappa^{A_i B_j} = \sqrt{\kappa^{A_i A_i} \kappa^{B_j B_j}} \quad (44)$$

که  $\varepsilon^{A_i B_j}$  و  $\kappa^{A_i B_j}$  انرژی و حجم تجمع برای برهم کنش بین سایت های  $A_i$  و  $B_j$  است.

معادله حالت SAFT بر حسب ضریب تراکم پذیری برای مخلوطها به صورت زیر است:

$$Z = \frac{PV}{RT} = Z^{hs} + Z^{disp} + Z^{chain} + Z^{assoc} + 1 \quad (45)$$

که

$$Z^{hs} = \frac{6}{\pi N_{Av} \rho} \left[ \frac{\zeta_0 \zeta_3}{1 - \zeta_3} + \frac{3\zeta_1 \zeta_2}{(1 - \zeta_3)^2} + \frac{3\zeta_2^3}{(1 - \zeta_3)^3} - \frac{\zeta_3 \zeta_2^3}{(1 - \zeta_3)^3} \right] \quad (46)$$

$$Z^{disp} = m \sum_{i=1}^4 \sum_{j=1}^9 j D_{ij} \left[ \frac{u}{kT} \right]^i \left[ \frac{\eta}{\tau} \right]^j \quad (47)$$

$$Z^{chain} = \sum_{i=1}^N x_i (1 - m_i) \left( \frac{\rho}{g^{hs}(d_{ii})} \frac{\partial g^{hs}(d_{ii})}{\partial \rho} \right) \quad (48)$$

$$Z^{assoc} = -\frac{1}{2} \left( 1 + \rho \left[ \frac{\partial \ln(g^{hs}(d_{ii}))}{\partial \rho} \right] \right) \sum_{i=1}^N x_i \sum_{A_i} (1 - X^{A_i}) \quad (49)$$

در این کار از یک تابع توزیع شعاعی ساده تر استفاده می کنیم. به عبارت دیگر، تابع توزیع شعاعی ماده خالص را برای مخلوطها به کار می بریم که رابطه آن به صورت زیر است:

$$g^{hs}(d_{ii}) = \frac{1 - (1/2)\eta}{(1 - \eta)^3} \quad (35)$$

که

$$\eta = \frac{\pi N_{Av} \rho}{6} \sum_{i=1}^n x_i m_i d_{ii}^3 = \zeta_3 \quad (36)$$

بنابراین رابطه انرژی هلمهولتز زنجیر، طبق تابع توزیع شعاعی جدید، به صورت زیر تبدیل می شود:

$$\frac{a^{chain}}{RT} = \sum_{i=1}^N x_i (1 - m_i) \ln(g^{hs}(d_{ii})) \quad (37)$$

در پایان، اثر تجمع در نظر گرفته می شود. انرژی هلمهولتز تجمع برای یک مخلوط به صورت زیر است که توسط چاپمن و همکارانش به دست آمد [۲۲].

$$\frac{a^{assoc}}{RT} = \sum_{i=1}^N x_i \left[ \sum_{A_i} \left[ \ln X^{A_i} - \frac{X^{A_i}}{2} \right] + \frac{1}{2} M_i \right] \quad (38)$$

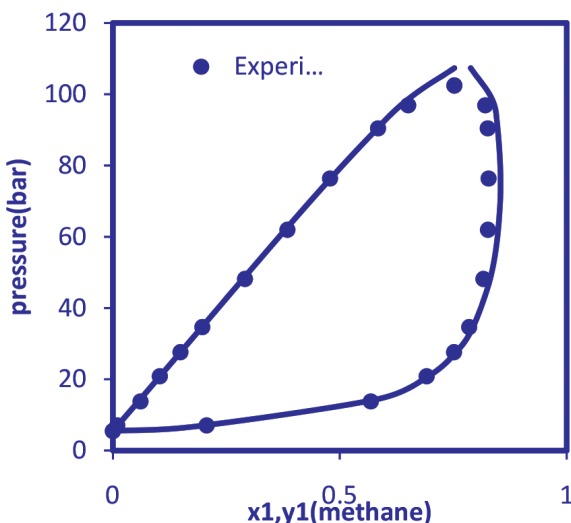
که  $M_i$  تعداد کل سایت های تجمعی در ترکیب  $i$  و  $X^{A_i}$  کسر مولی سایت های  $A_i$  است که پیوند نداده اند و رابطه آن به صورت زیر است:

$$X^{A_i} = \left[ 1 + N_{Av} \rho \sum_{j=1}^N \sum_{B_j} x_j X^{B_j} \Delta^{A_i B_j} \right]^{-1} \quad (39)$$

که  $\Delta^{A_i B_j}$  قدرت پیوند بین سایت های  $A_i$  و  $B_j$  است و از طریق رابطه زیر به دست می آید:

$$\Delta^{A_i B_j} = g_{ij}^{hs}(d_{ij}) \left[ \exp\left(\frac{\varepsilon^{A_i B_j}}{kT}\right) - 1 \right] \sigma_{ij}^3 \kappa^{A_i B_j} \quad (40)$$

## نتایج



شکل ۱: تعادل بخار-مایع برای سیستم متان-پروپان در دمای ۲۷۷/۶ درجه کلوین و  $k_{ij}=0.091$ . (داده‌های آزمایشگاهی از مرجع [۲۳])

در این قسمت نتایج مربوط به تعادل فاز بخار-مایع شش سیستم تعادلی دو جزئی، شامل سیستم‌های تعادلی غیرتجمعی- غیرتجمعی، تجمعی- غیرتجمعی و تجمعی-تجمعی به کمک معادله حالت ساده شده SAFT، با استفاده از تابع توزیع شعاعی مربوط به ماده خالص ارائه شده است. سیستم‌های اول و دوم سیستم‌های متان-پروپان و پروپان-بنزن است که در آن‌ها هر دو ماده غیر تجمعی است. سیستم‌های سوم و چهارم سیستم‌های متانول-پنتان و پروپانول-هپتان است که متانول و پروپانول یک ماده تجمعی و پنتان و هپتان یک ماده غیر تجمعی است. سیستم‌های پنجم و ششم سیستم‌های آب-متانول و آب-اتانول است که در آن‌ها تمام مواد تجمعی است. در پایان نیز، نتایج عددی برای همه سیستم‌های تعادلی، در ترکیب درصد‌های مختلف، در جدول (۲) ارائه شده است.

## سیستم‌های غیر تجمعی- غیر تجمعی

در این بخش سیستم‌های متان-پروپان و پروپان-بنزن مدل شده است که در آن‌ها هر دو ماده غیر تجمعی است. در چنین سیستم‌هایی که هر دو ماده غیر تجمعی است، برهم کنش‌های تجمعی بین مواد اتفاق نمی‌افتد، بنابراین، عبارت تجمعی در معادله حالت SAFT وجود ندارد.

در شکل (۱) نمودار تعادلی P-x-y برای سیستم دو جزئی متان و پروپان در دمای ۲۷۷/۶ درجه کلوین رسم شده است. مدل‌سازی این سیستم، با استفاده از پارامتر برهم کنشی  $k_{ij}$  برابر با ۰/۰۹۱ انجام شده است. با این پارامتر، کمترین مقدار خطای مطلق متوسط برای محاسبه فشار ۱/۵۵ درصد به دست آمد. با توجه به شکل (۱)، نتایج محاسبات با اطلاعات آزمایشگاهی مطابقت خوبی دارد.

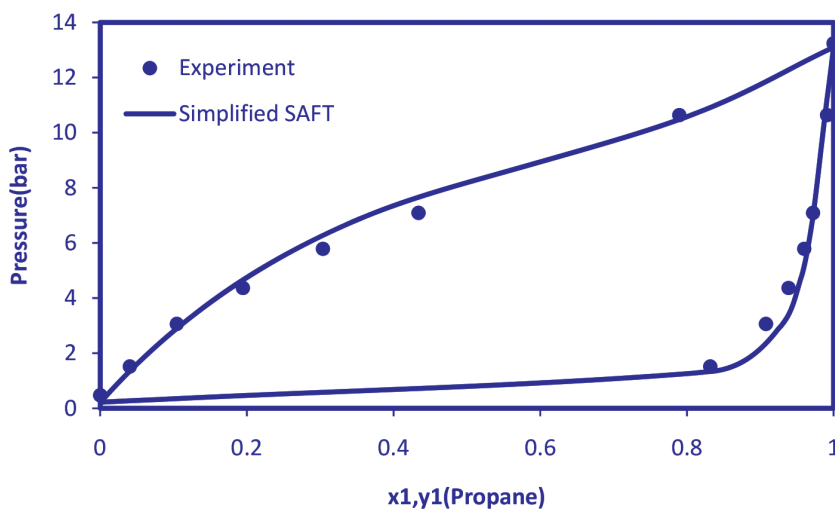
در شکل (۲) نمودار تعادلی P-x-y برای سیستم دو جزئی پروپان-بنزن در دمای ۳۱۰/۹۳ درجه کلوین ترسیم شده است. مدل‌سازی تعادل بخار-مایع این سیستم با پارامتر برهم کنش  $k_{ij}$  برابر با ۰/۰۳۳ انجام گرفته است که این مقدار با استفاده از داده‌های آزمایشگاهی برازش شده و به دست آمده است.

همان‌طور که از شکل (۲) نمایان است هم‌خوانی خوبی بین داده‌های آزمایشگاهی و نتایج حاصل از پیش‌بینی مدل وجود دارد.

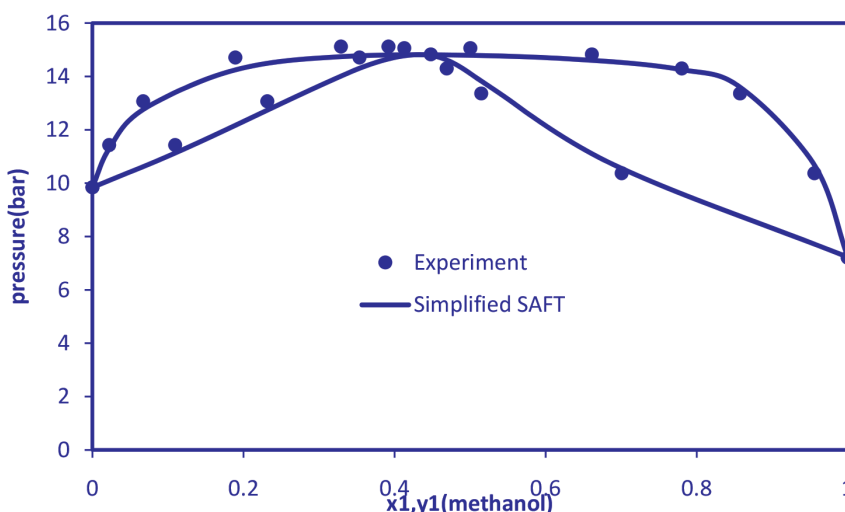
## سیستم‌های تجمعی- غیر تجمعی

سیستم‌های مورد مطالعه در این قسمت سیستم‌های متانول-پنتان و پروپانول-هپتان است که در آن‌ها متانول و پروپانول یک ماده تجمعی و پنتان و هپتان یک ماده غیر تجمعی است. مخلوط‌های شامل یک ماده تجمعی (خودتجمعی) به قوانین اختلاط برای عبارت تجمعی نیازی ندارند.

شکل (۳) تعادل بخار-مایع سیستم متانول-پنتان را در دمای ۳۹۷/۷ درجه کلوین نشان می‌دهد که هر دو ماده زیر نقطه بحرانی‌شان هستند. برای متانول در مدل‌سازی، طرح تجمعی 2B به کار برده شده است. معمولاً برای الکل‌ها از این طرح تجمعی استفاده می‌شود، زیرا الکل‌ها معمولاً قادر به تشکیل خوشه در هنگام تجمع هستند [۶]. همان‌گونه که در شکل (۳) مشاهده می‌شود، این سیستم رفتار آزنوتروپی از خود نشان می‌دهد. تعادل بخار-مایع با استفاده از پارامتر برهم کنشی



شکل ۲: تعادل بخار-مایع برای سیستم پروپان-بنزن در دمای ۳۱۰/۹۳ درجه کلوین و  $k_{ij}=0.033$ .  
(داده‌های آزمایشگاهی از مرجع [۲۴])



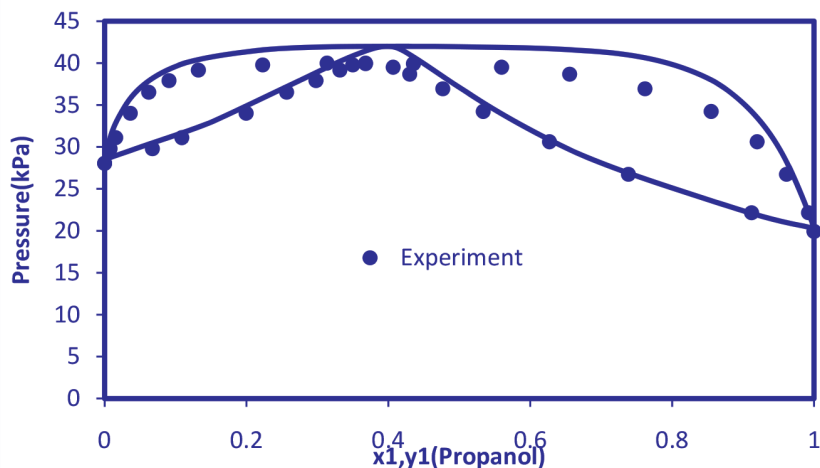
شکل ۳: تعادل بخار-مایع برای سیستم متانول-پنتان در دمای ۳۹۷/۷ درجه کلوین و  $k_{ij}=0.052$ .  
(داده‌های آزمایشگاهی از مرجع [۲۵])

مشابه با سیستم متانول-پنتان رفتار آزنوتروپی از خود نشان می‌دهد. مدل‌سازی این سیستم با استفاده از پارامتر برهم‌کنش  $k_{ij}$  برابر با ۰/۰۲۹ انجام شده است که این مقدار با داده‌های آزمایشگاهی برازش شده است. در حالی که پارامتر برهم‌کنش  $k_{ij}$  برای این سیستم، با استفاده از معادله حالت SAFT اصلی، دارای مقدار ۰/۰۱۸ است. با وجود مقدار انحرافی که بین نتایج حاصل از پیش‌بینی مدل و داده‌های آزمایشگاهی وجود دارد،

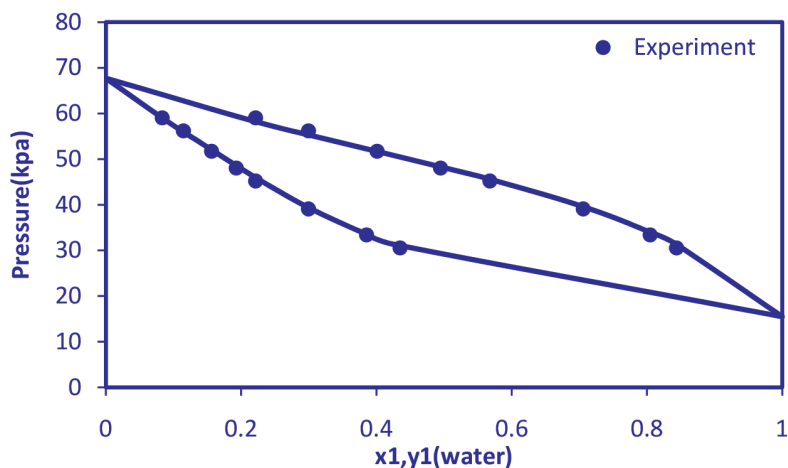
$k_{ij}$  برابر با ۰/۰۵۲ است که با اطلاعات آزمایشگاهی برازش شده و به دست آمده است و این مقدار با وجود مقدار انحرافی که از اطلاعات آزمایشگاهی دارد به خوبی پیش‌بینی شده است.

در شکل (۴) نمودار تعادلی P-x-y برای سیستم دو جزئی پروپانول-هپتان در دمای ۳۳۳/۱۵ درجه کلوین نشان داده شده است. برای مدل‌سازی پروپانول نیز از طرح تجمعی 2B استفاده شده است [۶]. با توجه به شکل (۴)، این سیستم نیز





شکل ۴: تعادل بخار-مایع برای سیستم پروپانول-هپتان در دمای ۳۳۳/۱۵ درجه کلون و  $k_{ij} = 0,029$  (داده‌های آزمایشگاهی از مرجع [۲۶])



شکل ۵: تعادل بخار-مایع برای سیستم آب-متانول در دمای ۳۲۸ درجه کلون و  $k_{ij} = -0,115$  (داده‌های آزمایشگاهی از مرجع [۲۷])

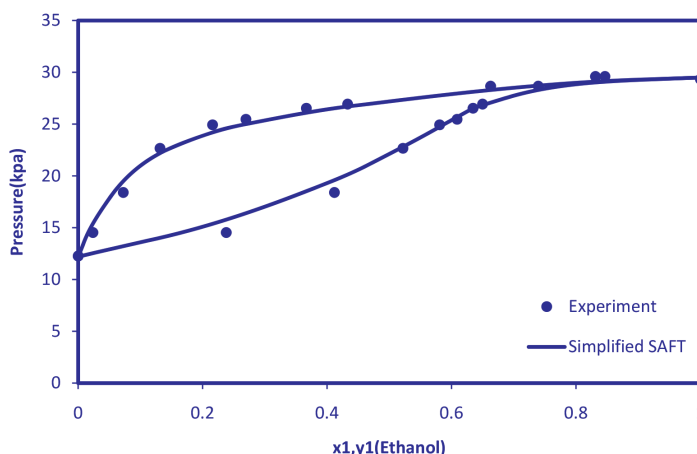
می‌توان گفت مدل‌سازی به‌خوبی انجام شده است.

عمده بستگی به قوانین ترکیب دارد.

در شکل (۵) نمودار P-x-y برای آب و متانول در دمای ۳۲۸ درجه کلون ترسیم شده است. در این مدل‌سازی آب با مدل 3B و متانول با مدل 2B مدل شده است که توسط هوانگ و رادوز ارائه شد [۶]. با پارامتر  $k_{ij}$  برابر با  $-0,115$  که با اطلاعات آزمایشگاهی برازش شده و به دست آمده است، خطای مطلق متوسط ۳/۲۴ درصد برای فشار به دست آمده است. در حالی که این پارامتر برهم‌کنش، با استفاده از معادله حالت SAFT اصلی، مقدار  $-0,125$  دارد. با وجود این مقدار انحراف در محاسبه فشار

### سیستم‌های تجمعی-تجمعی

سیستم‌های بررسی شده در این بخش سیستم‌های آب-متانول و آب-اتانول است که در آن‌ها هر دو ماده تجمعی است (هر دو ماده خاصیت خودتجمعی دارند). مدل‌سازی مخلوط‌هایی که در آن برهم‌کنش‌های تجمعی بین مواد مختلف اتفاق می‌افتد، نیازمند تئوری‌های مولکولی است. برای سیستم‌هایی که تجمع متقابل دارند، نتایج محاسبات به‌طور



شکل ۶: تعادل بخار-مایع برای سیستم آب-اتانول در دمای ۳۲۳/۱۵ درجه کلوین و  $k_{ij} = -0.11$  (داده‌های آزمایشگاهی از مرجع [۲۶])

در این بخش نتایج عددی مربوط به  $X^A$  (کسری از مولکول‌ها که بر روی سایت A پیوند نداده‌اند) برای دو سیستم متانول-پنتان و آب-متانول، در دماها، فشارها و ترکیب درصدی جدول (۲)، برای هر دو فاز مایع و بخار ارائه شده است. در سیستم متانول-پنتان، تنها متانول دارای طرح تجمعی 2B است که مقدار  $X^A$  برای هر دو سایت یکسان است. در سیستم آب-متانول، آب و متانول به ترتیب دارای طرح‌های تجمعی 3B و 2B هستند که در آب  $X^A$  برای دو سایت اول مقدار یکسانی دارد. بنابراین، بر روی آب و متانول، هر کدام دو سایت مستقل وجود دارد که دارای مقادیر  $X^A$  مختلفی است. نتایج در جدول (۳) آورده شده است.

### نتیجه‌گیری

معادله حالت ساده شده SAFT برای مدل کردن تعادل فازی سیستم‌های مختلف، شامل سیستم‌های غیرتجمعی-غیرتجمعی، تجمعی-غیرتجمعی و تجمعی-تجمعی استفاده شد. با ساده کردن معادله حالت SAFT، حجم و زمان محاسبات به شدت کاهش یافت و همچنین، نتایج حاصل از مدل‌سازی با معادله حالت ساده شده SAFT، با نتایج حاصل از معادله حالت SAFT اصلی یکسان بود. در مقایسه با اطلاعات آزمایشگاهی، نتایج خوبی با استفاده از این معادله حالت به دست آمد که

(همان‌طور که از شکل مشخص است)، سازگاری خوبی بین اطلاعات آزمایشگاهی و نتایج محاسبات وجود دارد.

در شکل (۶) نمودار تعادلی P-x-y برای سیستم دوجزئی آب-اتانول در دمای ۳۲۳/۱۵ درجه کلوین رسم شده است. اتانول نیز همانند متانول دارای طرح تجمعی 2B است و آب نیز دارای طرح تجمعی 3B است [۶]. با پارامتر برهم‌کنشی  $k_{ij}$  برابر ۰/۱۱- که با استفاده از داده‌های آزمایشگاهی برازش شده و به دست آمده است، مقدار خطای ۲/۳ درصد برای فشار به دست آمده است. در حالی که این پارامتر برهم‌کنش برای معادله حالت SAFT اصلی دارای مقدار ۰/۱۲- است. با توجه به شکل، هم‌خوانی خوبی بین داده‌های آزمایشگاهی و پیش‌بینی مدل وجود دارد.

### نتایج عددی

در این قسمت، نتایج عددی ضریب تراکم‌پذیری و ضریب فوگاسیته مربوط به تمام سیستم‌های مدل شده در این کار ارائه شده است. برای هر سیستم در دما، فشار و ترکیب درصدی مختلف فازهای بخار و مایع، ضریب تراکم‌پذیری مخلوط و ضرایب فوگاسیته اجزا محاسبه شده است. نتایج در جدول (۲) آورده شده است.

جدول ۲: نتایج عددی هر شش سیستم در ترکیب درصدهای مختلف

system	Phase	Pressure(bar)	Mole fraction of component 1, (z1)	Z	$\phi_1$	$\phi_2$
Methane(1)/ Propane(2) at 277.6K	Liquid	48.2	0.29	0.155811	0.136232	2.60061
	Vapor	13.8	0.57	0.906144	0.984182	0.827216
Propane(1)/ Benzene(2) at 310.93K	Liquid	7.10	0.43	0.029978	1.27909	0.032288
	Vapor	1.52	0.83	0.966409	0.971182	0.949215
Methanol(1)/ Pentane(2) at 397.7K	Liquid	14.3	0.78	0.03004	0.494929	2.01907
	Vapor	15.1	0.39	0.790608	0.810351	0.833041
Propanol(1)/ Heptane(2) at 333.15K	Liquid	0.306	0.92	0.0009125	0.668774	5.76193
	Vapor	0.340	0.20	0.986851	0.992311	0.985663
Water(1)/Methanol(2) at 328K	Liquid	0.334	0.80	0.0002756	0.472754	3.066634
	vapor	0.466	0.21	0.961122	1.01604	0.946997
Water(1)/Ethanol(2) at 323.15K	Liquid	0.287	0.66	0.0003190	0.546518	1.50558
	Vapor	0.184	0.41	0.990639	1.00164	0.983037

جدول ۳: نتایج عددی  $X^A$  (کسری از مولکولها که از طریق سایت A پیوند ندادهاند)

system	Phase	Pressure(bar)	Mole fraction of component 1, (z1)	$X^A(1)$	$X^B(1)$	$X^C(1)$	$X^A(2)$	$X^B(2)$
Methanol(1)/Pentane(2) at 397.7K	Liquid	14.3	0.78	0.2031	0.2031	-	-	-
	Vapor	15.1	0.39	0.8665	0.8665	-	-	-
Water(1)/Methanol(2) at 328K	Liquid	0.334	0.80	0.5242	0.5242	0.0770	0.1257	0.0108
	Vapor	0.466	0.21	0.9941	0.9941	0.9939	0.9569	0.9554

پیوست: محاسبه ضریب فوگاسیته با استفاده از معادله حالت ساده شده SAFT

ضریب فوگاسیته هر جزء در مخلوط، مطابق با رابطه زیر، به پتانسیل شیمیایی آن جزء مرتبط می‌شود:

$$\ln \phi_k = \frac{\mu_k^{res}(T, V)}{RT} - \ln Z \quad (پ-۱)$$

پتانسیل شیمیایی هر جزء می‌تواند از رابطه زیر به دست

سازگاری خوبی با نتایج آزمایشگاهی دارد. تعادل بخار-مایع برای مخلوطها با استفاده از پارامتر برهم‌کنشی  $k_{ij}$  مدل‌سازی می‌شود که این پارامتر برهم‌کنش‌های پراکندگی را تصحیح می‌کند. این پارامتر برهم‌کنش، برای معادله حالت ساده شده SAFT، نسبت به معادله حالت SAFT اصلی اندکی اختلاف دارد.

آید:

$$\frac{\mu_k^{res}(T,V)}{RT} = \frac{a^{res}}{RT} + (Z-1) + \left( \frac{\partial(a^{res}/RT)}{\partial x_k} \right) - \quad (۲-پ)$$

$$\sum_{j=1}^N \left[ x_j \left( \frac{\partial(a^{res}/RT)}{\partial x_j} \right)_{T,V,x_{i \neq j}} \right]$$

رابطه بالا را به شکل زیر نیز می توان نوشت:

(۳-پ)

$$\frac{\mu_k^{res}(T,V)}{RT} = \frac{\mu_k^{hs}(T,V)}{RT} + \frac{\mu_k^{chain}(T,V)}{RT} + \frac{\mu_k^{disp}(T,V)}{RT} + \frac{\mu_k^{assoc}(T,V)}{RT}$$

که

(۴-پ)

$$\frac{\mu_k^{hs}(T,V)}{RT} = \frac{a^{hs}}{RT} + \left( \frac{\partial(a^{hs}/RT)}{\partial x_k} \right) - \sum_{j=1}^N \left[ x_j \left( \frac{\partial(a^{hs}/RT)}{\partial x_j} \right)_{T,V,x_{i \neq j}} \right] + Z^{hs}$$

(۵-پ)

$$\frac{\mu_k^{chain}(T,V)}{RT} = \frac{a^{chain}}{RT} + \left( \frac{\partial(a^{chain}/RT)}{\partial x_k} \right) - \sum_{j=1}^N \left[ x_j \left( \frac{\partial(a^{chain}/RT)}{\partial x_j} \right)_{T,V,x_{i \neq j}} \right] + Z^{chain}$$

(۶-پ)

$$\frac{\mu_k^{disp}(T,V)}{RT} = \frac{a^{disp}}{RT} + \left( \frac{\partial(a^{disp}/RT)}{\partial x_k} \right) - \sum_{j=1}^N \left[ x_j \left( \frac{\partial(a^{disp}/RT)}{\partial x_j} \right)_{T,V,x_{i \neq j}} \right] + Z^{disp}$$

(۷-پ)

$$\frac{\mu_k^{assoc}(T,V)}{RT} = \frac{a^{assoc}}{RT} + \left( \frac{\partial(a^{assoc}/RT)}{\partial x_k} \right) - \sum_{j=1}^N \left[ x_j \left( \frac{\partial(a^{assoc}/RT)}{\partial x_j} \right)_{T,V,x_{i \neq j}} \right] + Z^{assoc}$$

در اینجا برای سادگی کار و جلوگیری از محاسبات پیچیده و کاهش زمان محاسبات و برنامه نویسی، به جای مشتق گرفتن از انرژی آزاد هلمهولتز تجمع نسبت به کسر مولی و استفاده از عبارت  $\left( \frac{\partial a^{assoc}}{\partial x_k} \right)$ ، از پتانسیل شیمیایی تجمع - که توسط میکلسن و هندریکس ارائه شده است [۲۸]- در رابطه ضریب فوگاسیته استفاده می نماییم:

$$\frac{\mu_k^{assoc}(T,V)}{RT} = \sum_{A_i} \ln X^{A_i} - \frac{1}{2} \frac{\partial \ln g^{hs}(d_{kk})}{\partial x_k} \sum_{i=1}^N x_i \sum_{A_i} (1 - X^{A_i}) \quad (۹-پ)$$

در نهایت، رابطه ضریب فوگاسیته به شکل زیر در می آید:

$$\ln \phi_k = \left( \frac{a^{res}}{RT} - \frac{a^{assoc}}{RT} \right) + \left( \left( \frac{\partial(a^{res}/RT)}{\partial x_k} \right) - \left( \frac{\partial(a^{assoc}/RT)}{\partial x_k} \right) \right) \quad (۱۰-پ)$$

$$- \sum_{i=1}^N \left[ x_j \left( \left( \frac{\partial(a^{res}/RT)}{\partial x_k} \right)_{T,V,x_{i \neq j}} - \left( \frac{\partial(a^{assoc}/RT)}{\partial x_k} \right)_{T,V,x_{i \neq j}} \right) \right] + (Z - Z^{assoc} - 1) + \frac{\mu_k^{assoc}(T,V)}{RT} - \ln Z$$

همان گونه که قبلاً ذکر شد، انرژی آزاد هلمهولتز باقی مانده

به صورت زیر تعریف می شود:

$$a^{res} = a^{hs} + a^{chain} + a^{disp} + a^{assoc} \quad (۱۱-پ)$$

که بدون در نظر گرفتن عبارت تجمعی داریم:

$$a^{res} - a^{assoc} = a^{hs} + a^{chain} + a^{disp} \quad (۱۲-پ)$$

از تک تک عبارات نسبت به کسر مولی مشتق می گیریم که

می شود:

$$\left( \frac{\partial a^{res}}{\partial x_k} \right)_{T,V,x_{i \neq k}} - \left( \frac{\partial a^{assoc}}{\partial x_k} \right)_{T,V,x_{i \neq k}} = \quad (۱۳-پ)$$

$$\left( \frac{\partial a^{hs}}{\partial x_k} \right)_{T,V,x_{i \neq k}} + \left( \frac{\partial a^{chain}}{\partial x_k} \right)_{T,V,x_{i \neq k}} + \left( \frac{\partial a^{disp}}{\partial x_k} \right)_{T,V,x_{i \neq k}}$$

مشتق عبارت انرژی آزاد هلمهولتز کره سخت نسبت به کسر

مولی از رابطه زیر به دست می آید:

(۱۴-پ)

$$\left( \frac{\partial(a^{hs}/RT)}{\partial x_k} \right)_{T,V,x_{i \neq k}} = \left( \frac{\partial m}{\partial x_k} \right) a_0^{hs} + m \left( \frac{\partial a_0^{hs}}{\partial x_k} \right) = m_k a_0^{hs} +$$

$$\left[ \begin{aligned} & \frac{3 \left( \zeta_2 \left( \frac{\partial \zeta_0}{\partial x_k} \right) + \zeta_1 \left( \frac{\partial \zeta_2}{\partial x_k} \right) \right)}{1 - \zeta_3} + \\ & \frac{3 \zeta_1 \zeta_2 \left( \frac{\partial \zeta_3}{\partial x_k} \right) + 3 \zeta_2^2 \left( \frac{\partial \zeta_2}{\partial x_k} \right) - \zeta_2^3 (1 - 3 \zeta_3) \left( \frac{\partial \zeta_3}{\partial x_k} \right)}{(1 - \zeta_3)^2 + \zeta_3 (1 - \zeta_3)^2 - \zeta_3^2 (1 - \zeta_3)^3} + \\ & \left( - \left( \frac{\partial \zeta_0}{\partial x_k} \right) + \frac{3 \zeta_2^2 \left( \frac{\partial \zeta_2}{\partial x_k} \right)}{\zeta_3^2} - \frac{2 \zeta_2^3 \left( \frac{\partial \zeta_3}{\partial x_k} \right)}{\zeta_3^3} \right) \ln(1 - \zeta_3) \\ & - \left( \frac{\zeta_3^3}{\zeta_3^2} \right) \frac{\left( \frac{\partial \zeta_3}{\partial x_k} \right)}{1 - \zeta_3} \end{aligned} \right]$$

که

(۱۵-پ)

$$\frac{\partial \zeta_n}{\partial x_k} = \frac{\pi}{6} \rho m_k (d_{kk})^n \quad n = 0, 1, 2, 3$$

مشتق انرژی آزاد هلمهولتز زنجیر از طریق رابطه زیر

محاسبه می شود:

(۱۶-پ)

$$\left( \frac{\partial(a^{chain}/RT)}{\partial x_k} \right)_{T,V,x_{i \neq k}} = (m_k - 1) \ln(g^{hs}(d_{kk})) +$$

$$m = \sum_{i=1}^N x_i m_i \quad \text{که} \quad (19\text{-پ}) \quad \sum_{i=1}^N x_i (m_i - 1) \frac{1}{g^{hs}(d_{ii})} \left( \frac{\partial g^{hs}(d_{ii})}{\partial x_k} \right)$$

$$\left( \frac{\partial \eta}{\partial x_k} \right) = \frac{\pi}{6} \rho m_k (d_{kk})^3 \quad \text{که} \quad (20\text{-پ})$$

$$\left( \frac{\partial g^{hs}(d_{ii})}{\partial x_k} \right) = \frac{3 \left( 1 - \frac{1}{2} \zeta_3 \right) \left( \frac{\partial \zeta_3}{\partial x_k} \right) - \frac{1}{2} (1 - \zeta_3) \left( \frac{\partial \zeta_3}{\partial x_k} \right)}{(1 - \zeta_3)^4} \quad (17\text{-پ})$$

$$\frac{\partial \left( \frac{u}{kT} \right)}{\partial x_k} = \frac{2 \sum_{j=1}^N x_j m_k m_j \left( \frac{u_{kj}}{kT} \right) v_{kj}^0 - \left( \frac{u}{kT} \right) \left[ 2 \sum_{j=1}^N x_j m_k m_j v_{kj}^0 \right]}{\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N x_i x_j m_i m_j v_{ij}^0} \quad (21\text{-پ})$$

مشتق انرژی آزاد هلمهولتز پراکندگی به صورت زیر در می‌آید:

$$\left( \frac{\partial (a^{disp}/RT)}{\partial x_k} \right)_{T, V, x_{i \neq k}} = m_k \left( \sum_{i=1}^4 \sum_{j=1}^9 D_{ij} \left( \frac{u}{kT} \right)^i \left( \frac{\eta}{\tau} \right)^j \right) + \quad (18\text{-پ})$$

$$m \left( \left( \frac{\partial \left( \frac{u}{kT} \right)}{\partial x_k} \right) \sum_{i=1}^4 \sum_{j=1}^9 i D_{ij} \left( \frac{u}{kT} \right)^{i-1} \left( \frac{\eta}{\tau} \right)^j + \left( \frac{\partial \eta}{\partial x_k} \right) \sum_{i=1}^4 \sum_{j=1}^9 D_{ij} \frac{j}{\tau^j} \left( \frac{u}{kT} \right) \eta^{j-1} \right)$$

#### منابع

1. Wertheim, M.S., *Fluids with Highly Directional Attractive Forces. I. Statistical Thermodynamics*. J. Stat. Phys., 1984a. 35: pp. 19-34.
2. Wertheim, M.S., *Fluids with Highly Directional Attractive Forces. II. Thermodynamics Perturbation Theory and Integral Equations*. J. Stat. Phys., 1984b. 35: pp. 35-47.
3. Wertheim, M.S., *Fluids with Highly Directional Attractive Forces. III. Multiple Attraction Sites*. J. Stat. Phys., 1986a. 42: pp. 459-476.
4. Wertheim, M.S., *Fluids with Highly Directional Attractive Forces. IV. Equilibrium Polymerization*. J. Stat. Phys., 1986b. 42: pp. 477-492.
5. Chapman, W.G., et al., *SAFT: Equation of State Solution Model for Associating Fluids*. Fluid Phase Equilib., 1989. 52: pp. 31-38.
6. Huang, S.H. and M. Radosz, *Equation of State for Small, Large, Polydisperse, and Associating Molecules*. Ind. Eng. Chem. Res., 1990. 29: pp. 2284-2294.
7. Huang, S.H. and M. Radosz, *Equation of State for Small, Large, Polydisperse, and Associating Molecules. Extension to Fluid Mixtures*. Ind. Eng. Chem. Res., 1991. 30: pp. 1994-2005.
8. Gross, J. and G. Sadowski, *Perturbed-Chain SAFT: An Equation of State Based on a Perturbation Theory for Chain Molecules*. Ind. Eng. Chem. Res., 2001. 40: pp. 1244-1260.
9. Gil-Villegas, A., et al., *statistical associating fluid theory for chain molecules with attractive potentials of variable range*. J. Chem. Phys., 1997. 106: pp. 4168-4186.
10. McCabe, C., A. Gil-Villegas, and G. Jackson, *Gibbs ensemble computer simulation and FT-VR theory of non-conformal square-well monomer-dimer mixtures*. Chem. Phys. Lett., 1999. 303: pp. 27-36.
11. Blas, F.J. and L.F. Vega, *Prediction of binary and ternary diagrams using the statistical association fluid theory (SAFT) equation of state*. Ind. Eng. Chem. Res., 1998. 37(2): pp. 660-672.
12. Solms, N.v., M.L. Michelsen, and G.M. Kontogeorgis, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2003. 42: pp. 1098-1105.
13. Grenner, A., et al., *Modeling phase equilibria of alkanols with the simplified PC-SAFT equation of*

- state and generalized pure compound parameters. *Fluid Phase Equilibria*, 2007. 258: pp. 83-94.
14. Ji, X., C. Held, and G. Sadowski, Modeling imidazolium-based ionic liquids with ePC-SAFT. *Fluid Phase Equilibria*, 2012. 335(0): pp. 64-73.
  15. Ji, X., C. Held, and G. Sadowski, Modeling imidazolium-based ionic liquids with ePC-SAFT. Part II. Application to H<sub>2</sub>S and synthesis-gas components. *Fluid Phase Equilibria*, 2014. 363(0): pp. 59-65.
  16. Leekumjorn, S. and K. Krejbjerg, Phase behavior of reservoir fluids: Comparisons of PC-SAFT and cubic EOS simulations. *Fluid Phase Equilibria*, 2013. 359(0): pp. 17-23.
  17. Panuganti, S.R., et al., SAFT model for upstream asphaltene applications. *Fluid Phase Equilibria*, 2013. 359(0): pp. 2-16.
  18. Schäfer, E., G. Sadowski, and S. Enders, Interfacial tension of binary mixtures exhibiting azeotropic behavior: *Measurement and modeling with PCP-SAFT combined with Density Gradient Theory*. *Fluid Phase Equilibria*, 2014. 362(0): pp. 151-162.
  19. Chen, S.S. and A. Kreglewski, Applications of the Augmented van der Waals Theory of Fluids. I. Pure Fluids. *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.*, 1977. 81: pp. 1048-1052.
  20. Barker, J.A. and D.J. Henderson, Perturbation Theory and Equation of State for Fluids II: a Successful Theory of Liquids. *J. Chem. Phys.*, 1967. 47: pp. 4714-4721.
  21. Mansoori, G.A., et al., Equilibrium Thermodynamic Properties of the Mixture of Hard Spheres. *J. Chem. Phys.*, 1971. 54: pp. 1523-1525.
  22. Chapman, W.G., et al., New Reference Equation of State for Associating Liquids. *Znd. Eng. Chem. Res.*, 1990. 29: pp. 1709-1721.
  23. Reamer, H.H., B.H. sage, and W.N. Lacey, *Ind. Eng. Chem.*, 1950. 42: pp. 534.
  24. Soave, G., S. Gamba, and L.A. Pellegrini, SRK equation of state: Predicting binary interaction parameters of hydrocarbons and related compounds. *Fluid phase Equilibria*, 2010. 299: pp. 285–293.
  25. Wilsak, R.A., S.W. Campbell, and G. Thodos, Vapor -Liquid-Equilibrium Measurements for then-Pentane Methanol System at 372.7-K, 397.7-K and 422.6-K. *Fluid Phase Equilib* 1987. 157: pp. 1-2.
  26. Fu, Y.H. and S.I. Sandler, A simplified SAFT equation of state for associating compounds and mixtures. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1995. 34: pp. 1897-1909.
  27. Kurihara, K., et al., *J. Chem. Eng. Data*, 1995. 40: p. 679–684.
  28. Michelsen, M.L. and E.M. Hendriks, Physical properties from association models. *Fluid Phase Equilibria*, 2001. 180: pp. 165–174.