

مدل‌سازی تعادل فازي بخار- مایع مخلوط‌های آروماتیکی حاوی ان-فورمیل مورفولین با استفاده از معادله حالت مکعبی / تجمعی CPA

حسین محمودجانلو، امیرعباس ایزدپناه* و شهریار عصفوری

گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی نفت، گاز و پتروشیمی، دانشگاه خلیج فارس، بوشهر، ایران

تاریخ دریافت: ۹۲/۷/۲۹ تاریخ پذیرش: ۹۳/۷/۱۴

چکیده

خواص ترمودینامیکی و تعادل فازي مخلوط‌های تجمعی را معمولاً نمی‌توان با استفاده از مدل‌های مرسوم مانند معادلات مکعبی پیش‌بینی نمود. معادله حالت مکعبی / تجمعی CPA، معادله حالتی است که معادله حالت مکعبی SRK را با عبارت تجمعی معادله SAFT ترکیب می‌کند. در این تحقیق، ابتدا با استفاده از داده‌های آزمایشگاهی فشار بخار و حجم مایع اشباع ان‌فرمیل مورفولین (NFM)، پارامترهای معادله حالت CPA برای ان‌فرمیل مورفولین به دست آمد. سپس محاسبات مربوط به نقطه حباب برای تعادل فازي بخار- مایع برای سیستم‌های حاوی ان‌فرمیل مورفولین انجام شد و پارامتر برهم‌کنش برای سیستم‌های دوجزیی ان‌فرمیل مورفولین- آروماتیک استخراج گردید و در ادامه نتایج شبیه‌سازی با داده‌های آزمایشگاهی مقایسه و طرح‌های تجمعی مناسب برای ان‌فرمیل مورفولین معرفی گردید. با استفاده از نتایج مدل‌سازی مشخص شد که طرح‌های تجمعی B۴ و C۴ بهترین نتایج را در پیش‌بینی تعادل بخار- مایع مخلوط‌های شامل ان‌فرمیل مورفولین و آروماتیک‌ها دارند.

کلمات کلیدی: ان‌فورمیل مورفولین - معادله حالت CPA - سیالات تجمعی - تعادل فازي بخار- مایع و مواد آروماتیک

مقدمه

آروماتیک نسبت به حلالیت همین ماده در هیدروکربن‌های آلیفاتیک به دلیل برهم‌کنش‌های بر پایه اسید لوییس- باز لوییس بیشتر است (به دلیل وجود الکترون π در حلقه آروماتیکی). این مسأله برای حلالیت گلیکول در آروماتیک‌ها نسبت به آلکان‌های متناظر نیز صدق می‌کند.

برهم‌کنش‌های تجمعی قوی به دلیل برقراری پیوند هیدروژنی و برهم‌کنش‌های بر پایه اسید لوییس- باز لوییس^۱ بر روی رفتار فازي مواد تأثیر می‌گذارد. برای مثال، حلالیت آب در هیدروکربن‌های

*مسئول مکاتبات

و انتخاب‌پذیری بالا به طور گسترده برای این منظور به کار می‌رود. سو جین پارک و گملینگ [۹] در سال ۱۹۸۹، داده‌های تعادل بخار-مایع را برای سیستم‌های دو تایی ۳ و ۵-تری متیل بنزن-ان فورمیل مورفولین و امزایلن-ان فورمیل مورفولین شامل فشار بخار، ترکیب درصد فاز بخار و مایع، ضرایب فعالیت محلول رقیق، ثابت‌های معادله آنتوان، پارامترهای معادلات مارگولس، NRTL، ویلسون، ون لار و UNIQUAC به دست آوردند که سازگاری نسبتاً خوبی با مقادیر تجربی داشتند. هوانگ و همکاران [۱۰] در سال ۲۰۰۸ داده‌های هم فشار تعادل بخار-مایع سیستم‌های دو جزئی تولوئن-ان فورمیل مورفولین، پارازایلن-ان فورمیل مورفولین و متازایلن-ان فورمیل مورفولین را در فشار ۱ atm به دست آوردند. برای مدل‌سازی در این کار از معادلات ویلسون و NRTL استفاده شد.

در این کار ابتدا با استفاده از داده‌های فشار بخار و دانسیته مایع اشباع، پارامترهای معادله حالت CPA برای ان فرمیل مورفولین با استفاده از طرح‌های تجمعی مختلف محاسبه می‌شود. سپس با استفاده از این پارامترها تعادل بخار-مایع سیستم‌های دو جزئی حاوی ان فرمیل مورفولین و آروماتیک‌ها مورد بررسی قرار می‌گیرد تا مشخص شود از بین طرح‌های مختلف تجمعی کدام یک برای پیش بینی خواص ترمودینامیکی مخلوط‌های شامل ان فرمیل مورفولین مناسب می‌باشد.

تئوری

معادله حالت درجه سوم / تجمع (CPA)

فشار بر اساس معادله حالت CPA به صورت معادله زیر بیان می‌شود:

1. Cubic Plus Association

۲. نام‌های دیگر این حلال مورفولین-۱-کربوکسالدئید (Mor-4-Formyl-(pholine-1-carboxaldehyde)، ۴- فورمیل مورفولین (4-Morpholinecarboxaldehyde) و ۴- مورفولین کربوکسالدئید (4-Morpholinecarboxaldehyde) و شماره (CAS) Chemical Abstract Service آن 4394-85-8 می‌باشد.

با استفاده از معادله حالت CPA^۱ که در سال ۱۹۹۶ توسط کونتوجئورجیس و همکاران [۱] ارائه شد، به خوبی می‌توان محلول‌های هیدروکربن‌های آلیفاتیک، اولفینی و آروماتیک را مدل نمود [۲-۵]. کوئیمادا و همکاران [۶] معادله حالت CPA را به منظور مدل‌سازی تعادل فازی بخار-مایع محلول‌های مهم هیدروکربنی به کار بردند و نتایج قابل قبولی برای پیش‌بینی خواص ترمودینامیکی از قبیل فشار بخار و دانسیته بخار و مایع اشباع به دست آوردند. فولاس و همکاران [۳] معادله حالت CPA را برای تعادل فازی مخلوط‌های مهم دو جزئی الکل-هیدروکربن بسط دادند. آن‌ها نتایج بسیار خوبی برای تخمین خواص تعادل بخار-مایع و جامد-مایع گرفتند، در حالی که حساسیت مدل‌سازی تعادل مایع-مایع به پارامترهای برهم‌کنش بیشتر بود. کارشولم و همکاران [۷] این معادله حالت را برای آمین‌ها به کار بردند. آن‌ها نتایج عالی برای مدل‌سازی تعادل فازی بخار-مایع آمین-هیدروکربن‌های آلیفاتیک با نیاز به یک پارامتر برهم‌کنش بسیار کوچک به دست آوردند. اولیویرا و همکاران [۸] معادله حالت CPA را برای مدل‌سازی مخلوط آب و چند هیدروکربن آلیفاتیک و آروماتیک در محدوده وسیعی از فشار و دما به کار بردند. ایشان نشان دادند که یک معادله حالت با در نظر گرفتن سهم اثرات تجمع مانند معادله حالت CPA، توصیف عالی از حلالیت‌های متقابل آب و هیدروکربن‌های آلیفاتیک و آروماتیک ارائه می‌کند.

پیش‌بینی دقیق جریان‌های هیدروکربنی یک مسأله بسیار مهم در کارخانجات پتروشیمی می‌باشد. آروماتیک‌ها به عنوان مواد اولیه برای تولید فیبر، پلاستیک، رزین و ... به کار می‌روند. در حال حاضر، آروماتیک‌ها از جداسازی ریفرمیت و بنزین پیرولیز هیدروژنه به دست می‌آیند. در تقطیر استخراجی، حلال‌های زیادی برای جداسازی آروماتیک‌ها و آلکان‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرند. نرمال فورمیل مورفولین^۲ (NFM) به دلیل قابلیت حل

و حجم تجمعی (β^{AiBj}) مربوط به عبارت تجمعی و سه پارامتر (a_0, b, c_1) مربوط به عبارت فیزیکی (معادله حالت SRK) می‌باشند که از طریق برازش با داده‌های آزمایشگاهی فشار بخار و چگالی مایع اشباع به دست می‌آیند.

توسعه معادله حالت CPA برای مخلوط‌ها نیازمند قواعد اختلاط به منظور محاسبه پارامترهای معادله SRK می‌باشد. یکی از این قواعد اختلاط، قاعده اختلاط وان دروالس^۱ است که برای به دست آوردن a و b مخلوط (a_{mix}, b_{mix}) در معادله SRK به کار می‌رود:

$$a_{mix} = \sum_{i=1}^c \sum_{j=1}^c x_i x_j a_{ij} \quad (6)$$

$$b_{mix} = \sum_{i=1}^c x_i b_i \quad (7)$$

قاعده ترکیب^۲ مورد استفاده در این قانون به صورت زیر می‌باشد:

$$a_{ij} = (a_i a_j)^{\frac{1}{2}} (1 - k_{ij}) \quad (8)$$

$$b_{ij} = \frac{b_i + b_j}{2} \quad (9)$$

K_{ij} پارامتر برهم‌کنش می‌باشد. عبارت تجمع در معادله حالت CPA به انتخاب طرح تجمعی و تعداد سایت‌های تجمعی اجزاء بستگی دارد. هوانگ و رادوز در سال ۱۹۹۰، هشت طرح تجمعی مختلف را طبقه‌بندی کردند که برای مولکول‌های مختلف با توجه به نوع و تعداد سایت‌های تجمعی کاربرد دارد [۱۱].

توسعه عبارت تجمعی معادله حالت CPA برای مخلوط‌ها تنها احتیاج به قاعده ترکیب برای پارامترهای (β^{AiBj}) و (ε^{AiBj}) دارد. برای این منظور از قانون ترکیب CR1 [۷] مطابق زیر استفاده می‌شود:

$$\varepsilon^{AiBj} = \frac{\varepsilon^{AiBi} + \varepsilon^{AjBj}}{2}, \quad \beta^{AiBj} = \sqrt{\beta^{AiBi} \beta^{AjBj}} \quad (10)$$

به دلیل این که آروماتیک‌ها خاصیت خود تجمعی ندارند و پارامتر انرژی و حجم تجمعی برای آن‌ها در معادله حالت CPA برابر با صفر می‌باشد، قانون ترکیب CR1 در این حالت به صورت معادله ۱۱

$$p = \frac{RT}{v_m - b} - \frac{a}{v_m(v_m + b)} - \frac{1}{2} \frac{RT}{v_m} \sum_i x_i \sum_j x_j (1 - X_i^A) \quad (1)$$

$$a = a_0 \left[1 + c_1 (1 - \sqrt{T_r}) \right]^2, \quad T_r = \frac{T}{T_c}$$

در این معادله، R ثابت جهانی گازها، T دمای سیستم، x_i کسر مولی جزء i در فازهای بخار و مایع، v_m حجم مولی، P فشار سیستم، a عبارت انرژی در بخش SRK، b پارامتر حجمی، a_0 پارامتر مربوط به جاذبه در بخش SRK، c_1 پارامتر بی‌بعد در بخش SRK و g تابع توزیع شعاعی می‌باشد. تابع توزیع شعاعی در پیوست A کار کونتوجئورجیس و همکاران [۱] به طور کامل معرفی شده است. T_c و T_r به ترتیب دمای نقصانی یا کاهیده و دمای بحرانی می‌باشد.

کسری از سایت‌ها که پیوند برقرار نکرده‌اند، (X_i^A)، بستگی به قدرت تجمعی (Δ^{AiBj}) بین سایت A روی مولکول i و سایت B روی مولکول j دارد و X_i^B هر نوع دیگری از سایت‌های تجمعی غیر از A می‌باشد. X_i^A از معادله زیر به دست می‌آید:

$$X_i^A = \frac{1}{1 + \rho \sum_j x_j \sum_{B_j} X_j^B \Delta^{A,B_j}} \quad (2)$$

بنابراین، کمیت کلیدی در معادلات حالت CPA و SAFT، قدرت تجمعی (Δ^{AiBj}) می‌باشد. در معادله حالت CPA این کمیت با معادله زیر تعریف می‌شود:

$$\Delta^{A,B_j} = g(\rho)^{ref} \left[\exp\left(\frac{\varepsilon^{A,B_j}}{RT}\right) - 1 \right] b_{ij} \beta^{A,B_j} \quad (3)$$

ε و β به ترتیب، پارامتر انرژی و حجم تجمعی می‌باشند. تابع توزیع شعاعی کره سخت از رابطه زیر تعیین می‌شود:

$$g(\rho) = \frac{1}{1 - 1.9\eta} \quad (4)$$

$$\eta = \left(\frac{b\rho}{4}\right) = \left(\frac{b}{4v_m}\right) \quad (5)$$

η در رابطه بالا نشان‌دهنده دانسیته نقصانی می‌باشد.

معادله حالت CPA برای مواد خالص تجمعی ۵ پارامتر دارد که دو پارامتر انرژی تجمعی (Δ^{AiBj})

1. Classical Van Der Waals One-fluid Rules

2. Combining Rule

$$\rho^{liq} = \frac{C_1}{C_2 \left(1 - \frac{T}{C_3}\right)^{C_4}} \quad (12)$$

$$\ln P^{sat} = C_1 + \frac{C_2}{T + C_3} + C_4 T + C_5 \ln T + C_6 T^{C_7} \quad (13)$$

در روابط فوق، ρ^{liq} چگالی مایع اشباع، P^{sat} فشار بخار و T دما می‌باشد. ثابت‌های معادله DIPPR برای آن فورمیل مورفولین در جدول ۱ ارائه شده است. از آن جایی که مقادیر آزمایشگاهی برای داده‌های فشار بخار در یک محدوده کوچک در مقالات [۱۴] وجود داشت و مقادیر آزمایشگاهی برای حجم مایع اشباع گزارش نشده بود، مقادیر به دست آمده از معادلات بالا به عنوان مقادیر تجربی در نظر گرفته شد. داده‌ای فشار بخار به دست آمده از معادله ۱۳ با مقادیر تجربی گزارش شده در شکل ۱-الف مقایسه گردید و همان‌گونه که در شکل گزارش شده، میانگین درصد خطای مطلق برابر با ۰/۳۹ می‌باشد.

در این کار، محاسبات تعادلی بخار-مایع شامل محاسبات دمای نقطه حباب بوده و تمامی محاسبات تعادلی بر مبنای تعریف نسبت تعادل K می‌باشد.

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\phi_i^i}{\phi_i^v} \quad \text{and} \quad \phi_i = \frac{f_i}{Py_i} = \frac{f_i}{Px_i} \quad (14)$$

در محاسبات نقطه حباب، ترکیب مایع مشخص و همچنین دما یا فشار ثابت می‌باشد و ترکیب فاز بخار و فشار یا دما نامعلوم است.

تبدیل می‌شود. به این معنا که پارامتر انرژی تجمعی برای مخلوط‌های آن فورمیل مورفولین و هیدروکربن‌های آروماتیک برابر با نصف مقدار مربوط به آن فورمیل مورفولین می‌باشد. همچنین پارامتر حجم تجمعی ($\beta^{A_i B_j}$) از طریق برآزش با داده‌های آزمایشگاهی محاسبه می‌شود. بنابراین خواهیم داشت:

$$\varepsilon^{A_i B_j} = \frac{\varepsilon_{NFM}}{2} \quad \text{and} \quad \beta^{A_i B_j} = \text{fitted} \quad (11)$$

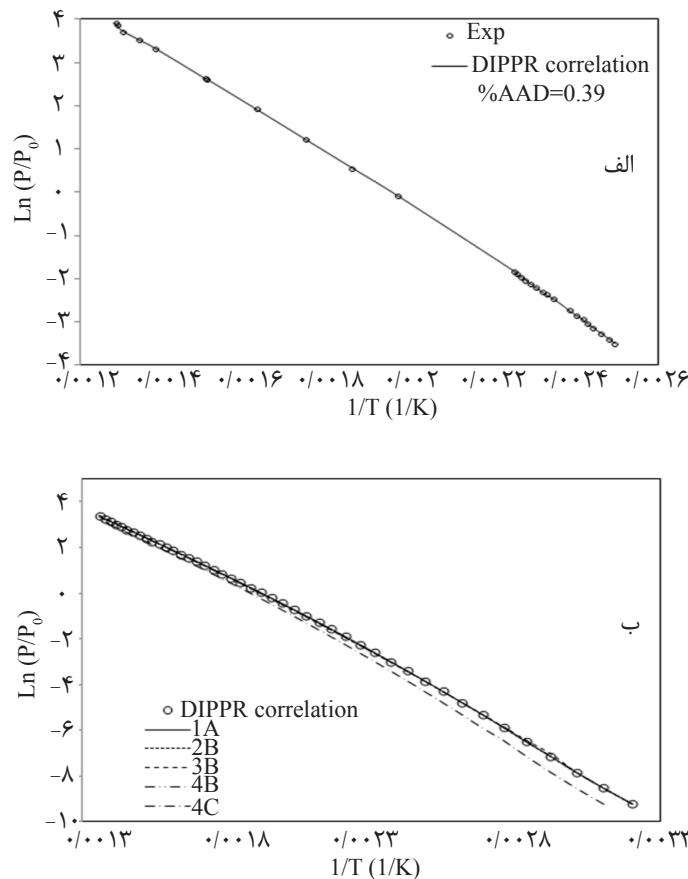
نتایج و بحث

پارامترهای معادله حالت CPA

معادله حالت CPA پنج پارامتر دارد که سه پارامتر مربوط به بخش فیزیکی (a_0, b, c_1) و دو پارامتر $\varepsilon^{A_i B_j}$ مربوط به بخش تجمعی (شیمیایی) می‌باشد. به منظور بررسی دقت معادله حالت CPA در تعیین رفتار فازی آن فورمیل مورفولین، لازم است در ابتدا پارامترهای این معادله تعیین گردد. پارامترهای مورد نیاز معادله فوق از طریق برآزش داده‌های آزمایشگاهی فشار بخار و حجم مایع اشباع با استفاده از نرم‌افزار MATLAB و روش بهینه‌سازی نلدر-مید^۱ محاسبه گردید [۱۲]. برای به دست آوردن داده‌های فشار بخار و چگالی مایع اشباع آن فورمیل مورفولین در دماهای مختلف، از معادلات DIPPR [۱۳] به صورت زیر استفاده شد:

جدول ۱ - ثابت‌های معادله DIPPR جهت محاسبه فشار بخار و دانسیته مایع اشباع برای آن فورمیل مورفولین

| پارامتر | مقادیر | |
|---------|-------------------------------|----------------------|
| | جهت محاسبه دانسیته مایع اشباع | جهت محاسبه فشار بخار |
| C_1 | ۰/۷۴۲ | ۸۳/۰۴ |
| C_2 | ۰/۲۴۸۸ | - ۱۰۵۶۷ |
| C_3 | ۷۶۲ | ۰ |
| C_4 | ۰/۲۸۹ | ۰ |
| C_5 | - | - ۹/۲۷۳ |
| C_6 | - | ۱۸-E ۳,۳۳ |
| C_7 | - | ۶ |



شکل ۱ - مقادیر فشار بخار NFM الف) داده‌های آزمایشگاهی و به دست آمده از معادله DIPPR و ب) داده‌های به دست آمده از معادله DIPPR و نتایج CPA با طرح‌های تجمعی مختلف

برای ترکیب فاز بخار می‌باشد. در ابتدا می‌توان فرض نمود آن جزیی در مخلوط که دارای پایین‌ترین نقطه جوش است، دارای کسر مولی حدود یک می‌باشد و کسر مولی سایر اجزای مخلوط برابر 10^{-6} است.

روش دیگر این است که در ابتدا فاز بخار ایده‌آل فرض شود ($\varphi_i^v=1$). در نتیجه خواهیم داشت:

$$(y_i = \varphi_i^l x_i) \quad (18)$$

با استفاده از این رابطه می‌توان حدس اولیه‌ای برای ترکیب فاز بخار به دست آورد. پس از این مرحله، ترکیب فاز بخار بعد از هر تکرار تصحیح می‌گردد. مراحل انجام محاسبات دمای نقطه حباب به صورت زیر است:

۱- مقادیر فشار و جزء مولی ماده i در فاز مایع و پارامترهای معادله حالت CPA را وارد می‌کنیم.

ترکیب فاز بخار با استفاده از معادله زیر پیش‌بینی می‌شود:

$$y_i = K_i x_i \quad (15)$$

مقادیر مختلفی برای متغیر وابسته فرض می‌شود. مقدار صحیح مقداری است که در رابطه زیر صدق نماید:

$$\sum_{i=1}^N K_i x_i = \sum_{i=1}^N y_i = 1 \quad (16)$$

همچنین شرط زیر نیز باید ارضاء گردد:

$$|y_i^{m+1} - y_i^m| \leq \varepsilon \quad (17)$$

در اینجا m تعداد مراحل حدس و خطا و ε مقدار خطا در عملیات سعی و خطا می‌باشد. محاسبات تکراری آن قدر ادامه می‌یابد تا هر دو معادله ۱۶ و ۱۷ برقرار گردند. در این مطالعه مقدار ε برابر با 0.00001 در نظر گرفته شد.

مسأله دیگر در محاسبات نقطه حباب، حدس اولیه

می‌سازد به طوری که می‌تواند بر روی تجمع و واکنش این مولکول تأثیر گذار باشد. بر اساس نام‌گذاری هوانگ و رادوز، در صورت استفاده از طرح تک سایت (1A) برای مولکول NFM، فرض می‌شود که این مولکول قادر است با یک جفت الکترون یا یک اتم هیدروژن پیوند دهد. در طرح 2B، تجمع می‌تواند بین همه اتم‌های هیدروژن و یک جفت الکترون اکسیژن تشکیل شود. در طرح 3B، یک جفت الکترون بر روی اتم اکسیژن به عنوان دو الکترون دهنده و همه اتم‌های هیدروژن به عنوان گیرنده الکترون فرض می‌شود. در ساختار 4B، یک جفت الکترون بر روی اتم‌های اکسیژن به عنوان سه سایت الکترون دهنده و همه اتم‌های هیدروژن به عنوان یک سایت گیرنده الکترون در نظر گرفته می‌شود. در طرح تجمعی چهار سایت (4C)، فرض می‌شود که تجمع بین دو اتم هیدروژن و دو جفت الکترون اکسیژن اتفاق می‌افتد. لازم به ذکر است که سهم اتم نیتروژن در تجمع به دلیل مانع فضایی، بسیار کمتر از اکسیژن و ناچیز فرض شده است.

پارامترهای معادله حالت CPA برای آن فرمیل مورفولین با استفاده از طرح‌های مختلف تجمعی به دست آمده در این کار در جدول ۳ نشان داده شده است. با توجه به این که از هشت طرح تجمعی ارائه شده توسط هوانگ و رادوز، ۳ طرح تجمعی 2A، 3A و 4A مربوط به حالت Cross association می‌باشند، برای به دست آوردن پارامترهای معادله CPA برای NFM کاربرد ندارند.

طبق جدول ۳، متوسط درصد خطای مطلق در فشار بخار برای طرح‌های تجمعی 1A، 2B و 4C از بقیه طرح‌ها کمتر است. همچنین پارامترهای معادله حالت CPA برای این ۳ طرح تجمعی بسیار شبیه به هم می‌باشد (به غیر از پارامتر انرژی تجمعی که تقریباً متفاوت می‌باشد).

۲- مقادیر ضریب فوگاسیته جزء i در فازهای مایع و بخار را محاسبه می‌کنیم. سپس مقدار $\sum K_i x_i$ که برابر با $\sum y_i$ است، محاسبه می‌شود.

۳- مقادیر جزء مولی ماده i در فاز بخار با استفاده از رابطه $y_i = \frac{K_i x_i}{\sum K_i x_i}$ به دست می‌آید.

۴- مقادیر ضریب فوگاسیته جزء i در فاز بخار و $\sum K_i x_i$ محاسبه می‌شود.

۵- در صورت تغییر مقدار $\sum K_i x_i$ نسبت به مرحله قبل، به مرحله ۳ رفته و محاسبات را تکرار می‌کنیم. در غیر این صورت مقدار $1 - \sum K_i x_i$ محاسبه می‌شود. اگر این مقدار بزرگ‌تر از ε شد، دما تصحیح شده و به مرحله ۲ می‌رویم و اگر از ۴ کوچک‌تر شد، مقدار دما و کسر مولی جزء i در فاز بخار به عنوان جواب گزارش می‌شود. برای محاسبه فشار بخار آن فورمیل مورفولین با استفاده از معادله حالت CPA در هر مرحله، شرط تساوی فوگاسیته مایع-بخار در هر دمای معین به کار رفته است. برای برازش داده‌ها، از ۴۴ داده آزمایشگاهی در محدوده دمای نقصانی $0.968 < T_r < 0.398$ و تابع هدف زیر استفاده شده است:

$$OF = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left[\left(\frac{|P_i^{\text{exp}} - P_i^{\text{cal}}|}{P_i^{\text{exp}}} \right) + \left(\frac{|V_i^{\text{exp}} - V_i^{\text{cal}}|}{V_i^{\text{exp}}} \right) \right] \quad (19)$$

در معادله بالا نمایه‌های exp و cal به ترتیب نشان‌گر داده‌های تجربی و نتایج محاسباتی با معادله حالت CPA هستند. همچنین P نشان‌گر فشار بخار و V_i نشان‌دهنده حجم مایع اشباع ماده مورد نظر است. N تعداد داده‌های تجربی در نظر گرفته شده در بهینه‌سازی می‌باشد.

عبارت تجمعی در معادله حالت CPA بستگی به انتخاب و ماهیت طرح تجمعی دارد. این ماهیت شامل تعداد و نوع سایت‌های تجمعی می‌شود. ساختار مولکول NFM به همراه نوع پیوندهای فرضی در هر یک از طرح‌های تجمعی در جدول ۲ ارائه شده است. وجود اتم‌های الکترون‌گاتیوی اکسیژن و نیتروژن مولکول NFM را به میزان زیادی قطبی

جدول ۲- طرح های تجمعی برای مولکول NFM بر اساس نام گذاری هوانگ و رادوز [۱۱]

| طرح تجمعی | نوع پیوندها | ساختار |
|-----------|---|--------|
| 1A | هر دو اتم الکترون دهنده و الکترون گیرنده در یک سایت | |
| 2B | یک سایت الکترون دهنده و یک سایت الکترون گیرنده | |
| 3B | یک سایت الکترون دهنده و دو سایت الکترون گیرنده | |
| 4B | یک سایت الکترون دهنده و سه سایت الکترون گیرنده | |
| 4C | دو سایت الکترون دهنده و دو سایت الکترون گیرنده | |

جدول ۳- مقادیر پارامترهای معادله حالت CPA و درصد خطای مطلق برای ان فورمیل مورفولین

| طرح تجمعی | مقدار پارامترها | | | | | % AAD | |
|-----------|----------------------------------|--------------------|--------|-------------------------------------|---------|-----------|-----------|
| | $a_0(\frac{L^2 \cdot bar}{mol})$ | $b(\frac{L}{mol})$ | C_1 | $\epsilon(\frac{L \cdot bar}{mol})$ | β | P | v_1 |
| 1A | ۳۴/۲۱۰۱ | ۰/۰۹۷۴ | ۰/۸۰۰۹ | ۲۲۱/۸۵۶۰ | ۰/۰۰۱۵ | ۱/۰۸ | ۲/۸۳ |
| 2B | ۳۴/۲۷۱۲ | ۰/۰۹۸۱ | ۰/۸۳۴۹ | ۱۶۱/۶۴۲۵ | ۰/۰۰۲۲ | ۱/۲۱ | ۲/۷۴ |
| 3B | ۱۲/۸۰۸۵ | ۰/۰۹۱۴ | ۲/۰۳۵۶ | ۱۱۹/۶۱۷۹ | ۰/۶۲۶۷ | ۳/۳۶ | ۱/۳۷ |
| 4B | ۱۳/۳۶۴۰ | ۰/۰۹۲۱ | ۱/۹۶۹۸ | ۱۱۷/۰۵۶۳ | ۰/۳۶۶۳ | ۳/۳۳۸ | ۰/۸۶ |
| 4C | ۳۳/۷۷۳۴ | ۰/۰۹۸۵ | ۰/۸۰۵۵ | ۱۲۳/۰۲۳۵ | ۰/۰۰۳۵ | ۱/۲۴ | ۲/۹۶ |
| | | | | | | Avg. ۲/۰۴ | Avg. ۲/۱۶ |
| | | | | | | Max: ۳/۳۶ | Max: ۲/۹۶ |

بخار- مایع سیستم‌های شامل ان فورمیل مورفولین با استفاده از معادله حالت CPA انجام نشده است، محاسبات تعادلی بخار- مایع با استفاده از هر پنج طرح تجمعی و پارامترهای مربوط به آن انجام شده و در کار حاضر تنها نتایج بهترین طرح‌های تجمعی برای این حلال آورده شده است.

در شکل ۱، نتایج آزمایشگاهی و محاسباتی فشار بخار ان فورمیل مورفولین به صورت مقایسه‌ای رسم شده است که در این شکل P فشار استاندارد و برابر با ۱۰۰ kPa می‌باشد. با توجه به شکل ۱-ب، هر پنج طرح تجمعی عملکرد بسیار خوبی در پیش‌بینی خواص NFM دارند. همان‌گونه که در شکل ۲ مشاهده می‌شود، طرح‌های تجمعی 3B و 4B بهترین عملکرد را در پیش‌بینی حجم مایع اشباع حلال ان فورمیل مورفولین خالص دارند. البته به دلیل اینکه محدوده حجم مایع اشباع بسیار کوچک است، می‌توان گفت کلیه طرح‌های تجمعی، نتایج بسیار خوبی برای مدل‌سازی خواص ترمودینامیکی حلال NFM خالص دارند.

مخلوط‌های بخار- مایع دوجزئی

به منظور بررسی قابلیت معادله حالت CPA در پیش‌بینی خواص مخلوط‌های بخار- مایع حاوی NFM، از سیستم‌های دوجزئی NFM با پنج طرح تجمعی مختلف و هیدروکربن‌های آروماتیک بنزن، متازایلن، ارتوزایلن و ۱ و ۳ و ۵ تری‌متیل‌بنزن با طرح‌های تجمعی ۱ (IA) و صفر (بدون در نظر گرفتن پدیده تجمع) استفاده گردید. نتایج مدل‌سازی این سیستم‌ها در جداول ۵ و ۶ ارائه شده است.

متوسط درصد خطای مطلق در حجم مایع اشباع نیز برای طرح‌های تجمعی 3B و 4B از بقیه طرح‌های تجمعی کمتر می‌باشد. برای این ۲ طرح تجمعی نیز مقادیر پارامترهای معادله حالت CPA بسیار شبیه به هم می‌باشد (به غیر از پارامتر حجم تجمعی که تقریباً متفاوت است). این طرح‌های تجمعی و پارامترهای مربوطه در محاسبات تعادلی بخار- مایع و مایع- مایع به کار گرفته شده و سپس بهترین طرح تجمعی برای این حلال ارائه می‌شود.

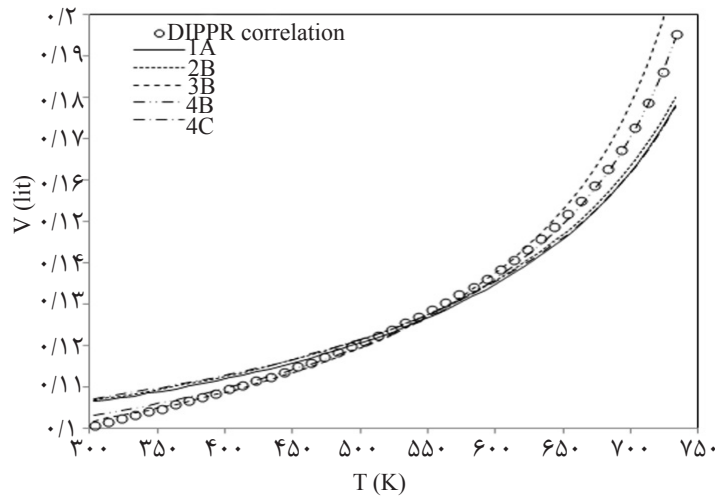
با داشتن پارامترهای ارائه شده در جدول ۳ و هم‌چنین مقادیر پارامترهای معادله حالت CPA برای مواد آروماتیکی (جدول ۴)، می‌توان محاسبات تعادلی بخار- مایع را برای سیستم‌های حاوی مواد آروماتیکی و ان فورمیل مورفولین انجام داد. برای پیش‌بینی بهتر داده‌های تعادلی بخار- مایع سیستم‌های دوتایی ان فورمیل مورفولین- آروماتیک، یک پارامتر برهم‌کنش مستقل از دما مورد نیاز است. برای تخمین این پارامتر از روش بهینه‌سازی نلدرمید در نرم‌افزار MATLAB و تابع هدف زیر استفاده شده است:

$$OF = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left[\left(\frac{|T_i^{\text{exp}} - T_i^{\text{cal}}|}{T_i^{\text{exp}}} \right) + \left(\frac{|y_i^{\text{exp}} - y_i^{\text{cal}}|}{y_i^{\text{exp}}} \right) \right] \quad (20)$$

نتایج کارهای قبلی برای مدل‌سازی تعادل بخار- مایع شامل هیدروکربن‌های آروماتیک نشان می‌دهد که انتخاب هر یک از دو طرح تجمعی صفر (بدون اثر تجمعی) و طرح ۱ (با یک سایت تجمعی) برای آروماتیک‌ها نتایج رضایت بخشی می‌دهد [۳]. با توجه به این که تاکنون مدل‌سازی تعادل

جدول ۴- مقادیر پارامترهای معادله حالت CPA برای مواد آروماتیکی مورد استفاده [۸ و ۱۵]

| %AAD | | β | $\varepsilon \left(\frac{L \cdot \text{bar}}{\text{mol}} \right)$ | C_1 | $b \left(\frac{L}{\text{mol}} \right)$ | $a. \left(\frac{L^2 \cdot \text{bar}}{\text{mol}} \right)$ | ماده |
|---------------------|------------------|---------|--|--------|---|---|-------------------------|
| ρ^{lip} | P^{sat} | | | | | | |
| ۰/۲۱ | ۰/۷۹ | - | - | ۰/۹۴ | ۰/۱۲۵ | ۳۴/۸ | ۱ و ۳ و ۵-تری‌متیل بنزن |
| ۰/۷ | ۰/۱ | - | - | ۰/۸۶۸۱ | ۰/۱۰۸۷ | ۲۹/۰۸۶ | متازایلن |
| ۱/۰۸ | ۰/۵۹ | - | - | ۰/۸۸ | ۰/۱۰۸۶ | ۲۹/۲ | ارتوزایلن |
| ۱/۰۰ | ۰/۹ | - | - | ۰/۷۵۷۶ | ۰/۰۷۴۹ | ۱۷/۸۷۶ | بنزن |



شکل ۲- مقادير آزمایشگاهی و محاسبه شده حجم مايع اشباع NFM در طرح‌های تجمعی مختلف

جدول ۵ - مقادير حجم تجمعی و پارامتر برهم‌کنش سیستم‌های دو جزئی حاوی ان‌فرمیل مورفولین با طرح تجمعی C4 و درصد خطای مطلق متوسط در دما و کسر مولي ان‌فرمیل مورفولین در فاز بخار

| طرح تجمعی سیستم | 4C-0 | | | 4C-1 | | | |
|-------------------------------------|----------|-------|-------|-----------|----------|-------|-------|
| | k_{ij} | % AAD | | β_2 | k_{ij} | % AAD | |
| | | T | Y | | | T | Y |
| NFM (۱)-منازایلین (۲) | ۰/۰۰۴۱ | ۰/۲ | ۱۳/۳۶ | ۰/۰۰۱ | ۰/۰۰۴۹ | ۰/۱ | ۱۳ |
| NFM (۱)-۱ و ۳ و ۵-تری‌متیل‌بنزن (۲) | ۰/۰۰۴۱ | ۰/۷۳ | ۳۷/۵ | ۰/۰۱۹۹ | ۰/۰۱۱۴ | ۰/۷۴ | ۳۷ |
| NFM (۱)-ارتوزایلین (۲) | ۰/۰۲۲۷ | ۰/۴ | ۹/۸۸ | ۰/۰۰۱ | ۰/۰۳۲۷ | ۰/۲۷ | ۷/۹۷ |
| NFM (۱)-بنزن (۲) | -۰/۰۲۲ | ۰/۲۳ | ۱۷ | ۰/۰۰۱ | -۰/۰۱۴۴ | ۰/۱۳ | ۱۷/۳۷ |

جدول ۶ - مقادير حجم تجمعی و پارامتر برهم‌کنش سیستم‌های دو جزئی حاوی ان‌فرمیل مورفولین با طرح تجمعی 4B و درصد خطای مطلق متوسط در دما و کسر مولي ان‌فرمیل مورفولین در فاز بخار

| طرح تجمعی سیستم | 4B-0 | | | 4B-1 | | | |
|-------------------------------------|----------|-------|-------|-----------|----------|------|-------|
| | k_{ij} | AAD% | | β_2 | k_{ij} | AAD% | |
| | | T | Y | | | T | Y |
| NFM (۱)-منازایلین (۲) | -۰/۰۱۵۶ | ۰/۴۳۹ | ۲۰/۱ | ۰/۰۰۱ | ۰/۰۸۹ | ۰/۱۴ | ۱۴/۶۶ |
| NFM (۱)-۱ و ۳ و ۵-تری‌متیل‌بنزن (۲) | -۰/۰۳۴۳ | ۱/۲۵ | ۵۰ | ۰/۱۵۵ | ۰/۱۰۶ | ۰/۷۳ | ۳۸ |
| NFM (۱)-ارتوزایلین (۲) | -۰/۰۶۸۷ | ۰/۹۷ | ۴۱/۹۲ | ۰/۰۰۱ | ۰/۱۰۳۵ | ۰/۷۵ | ۲۳ |
| NFM (۱)-بنزن (۲) | -۰/۰۶۳۷ | ۰/۴۱ | ۳۲/۴ | ۰/۱۷۹۷ | ۰/۱۱۲۳ | ۰/۱۶ | ۱۱/۱ |

بخار- مايع NFM با طرح تجمعی 4B و آروماتیک‌ها با طرح‌های تجمعی ۱ و صفر است. با این‌که نتایج به‌دست آمده برای آروماتیک‌ها با طرح تجمعی صفر و ۱ مشابه یکدیگر است، عملکرد طرح تجمعی ۱ برای آروماتیک‌ها بهتر از طرح تجمعی صفر می‌باشد.

برای همه حالت‌ها، درصد خطای مطلق متوسط در دمای حباب و کسر مولي NFM محاسبه شده است. البته با توجه به این‌که در این کار طرح‌های تجمعی 4B و 4C برای NFM بهترین نتایج را داشتند، فقط نتایج مربوط به این دو طرح ارائه شده است. جدول ۵، مربوط به نتایج مدل‌سازی مخلوط‌های

حالت CPA به طور مناسب قطبیت بنزن را به حساب نمی‌آورد. همان گونه که در شکل‌های ۵ و ۶ مشخص است، نتایج حاصل از طرح تجمعی 4C اندکی بهتر از طرح 4B می‌باشد.

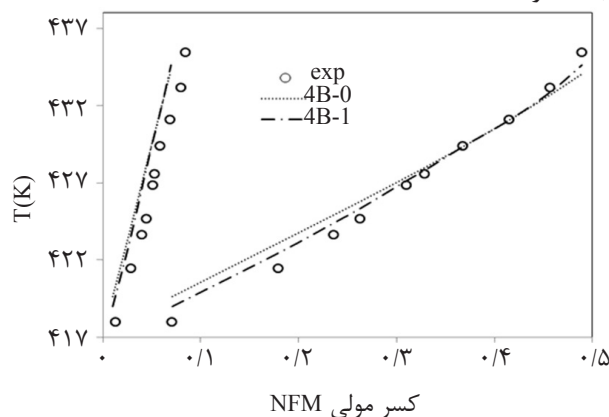
۳- سیستم NFM- متازایلن: با توجه به شکل‌های ۷ و ۸، برای هر دو طرح تجمعی 4B و 4C نتایج بسیار خوبی به دست آمده است. مقدار k_{ij} برای طرح‌های تجمعی 4C-0 و 4C-1 نسبت به طرح‌های تجمعی 4B-0 و 4B-1 کوچک‌تر است که نشان می‌دهد طرح تجمعی 4C برهم‌کنش‌های فیزیکی را بهتر توصیف کرده و مشکل کم تخمین زدن درجه تجمع با طرح تجمعی 4C حل می‌شود. چنین رفتاری توسط فولاس و همکاران [۳] نیز مشاهده شده بود. در پژوهش ایشان پارامتر برهم‌کنش سیستم آب و الکل (الکل با طرح تجمعی 3B) برابر با ۰/۰۳۵ به دست آمد که عددی مثبت بوده و از لحاظ قدر مطلق کوچک‌تر از پارامتر برهم‌کنش بین این دو ماده با طرح تجمعی 2B بوده است. در حالتی که الکل با طرح تجمعی 2B در نظر گرفته شود، پارامتر برهم‌کنش بین آب و الکل، ۰/۰۹- به دست می‌آید. کوچک بودن ضریب برهم‌کنش برای سیستم NFM- متازایلن (۰/۰۰۴۱ در حالت 4C-0 و ۰/۰۰۴۹ در حالت 4C-1) نشان‌دهنده تأثیر پدیده تجمع در برقراری پیوند بین مولکول‌های NFM و متازایلن می‌باشد.

در بهینه‌سازی، زمانی که هر دو پارامتر β_2 و k_{ij} بهینه می‌شد، مقدار β_2 به سمت عددی کوچک‌تر از صفر میل می‌کرد. با توجه به این که از لحاظ فیزیکی، مقدار پارامتر حجم تجمعی باید مثبت باشد، یک عدد مثبت صفر کوچک برای این پارامتر در نظر گرفته شد و تنها پارامتر k_{ij} بهینه گردید. به همین دلیل برای سه مورد از سیستم‌های ارائه شده در جدول ۵، مقدار β_2 برابر می‌باشد.

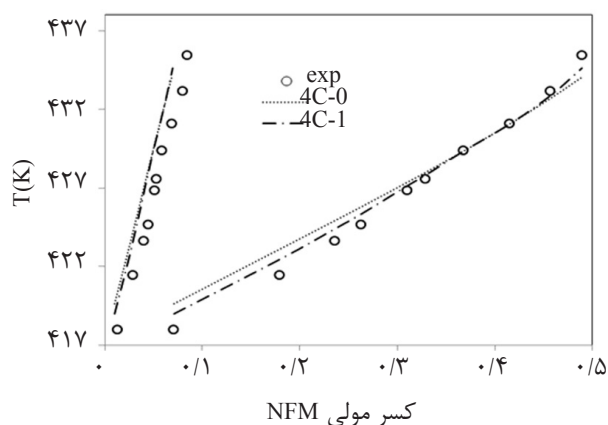
برای هر یک از سیستم‌های دوجزئی NFM- آروماتیک‌ها، نتایج به شرح ذیل به دست آمد:

۱- سیستم NFM- ارتوزایلن: در شکل‌های ۳ و ۴ نتایج مدل‌سازی این سیستم دو جزئی رسم شده است. مقدار پارامتر برهم‌کنش برای حالت طرح تجمعی 4C نسبت به طرح تجمعی 4B کوچک‌تر است که نشان می‌دهد طرح تجمعی 4C-0 برهم‌کنش‌های فیزیکی را بهتر توصیف کرده و مشکل پیش‌بینی کم درجه تجمع با این طرح تجمعی حل می‌شود.

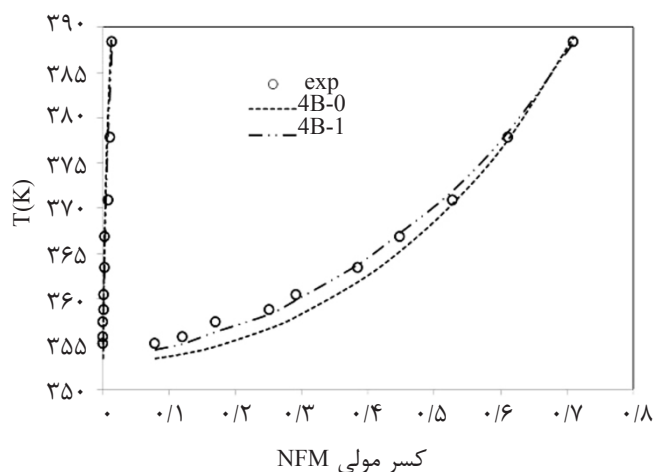
۲- سیستم NFM- بنزن: مقدار پارامتر برهم‌کنش برای حالت 4C-0 برابر ۰/۰۲۲- می‌باشد. منفی شدن این پارامتر به این دلیل است که اثر تجمع برای سیستم در نظر گرفته نشده است. منفی بودن این پارامتر برای حالت 4C-1 (۰/۰۱۴۴-) نیز ناشی از آن است که تجمع در این حالت کم تخمین زده شده است. مقدار منفی و بزرگ پارامتر برهم‌کنش برای طرح تجمعی 4C می‌تواند به دلیل تأثیر پدیده تجمع بر این سیستم باشد و احتمالاً معادله



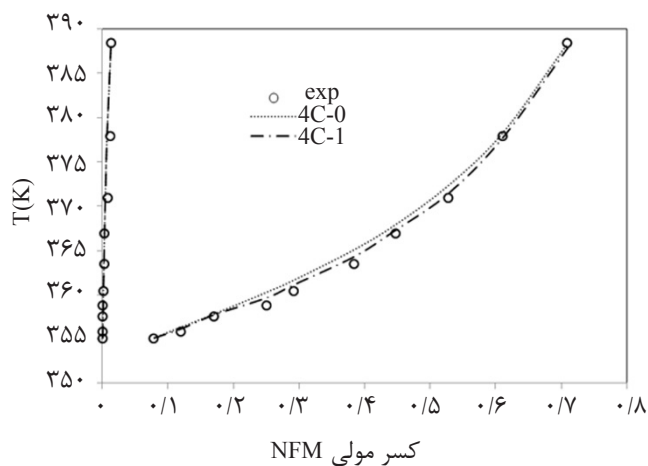
شکل ۳- تغییرات دما بر حسب جزء مولی NFM در فشار ۱ bar برای سیستم NFM با طرح تجمعی 4B و ارتوزایلن با طرح‌های تجمعی 4C-0 و 4C-1 (داده‌های آزمایشگاهی [۱۰])



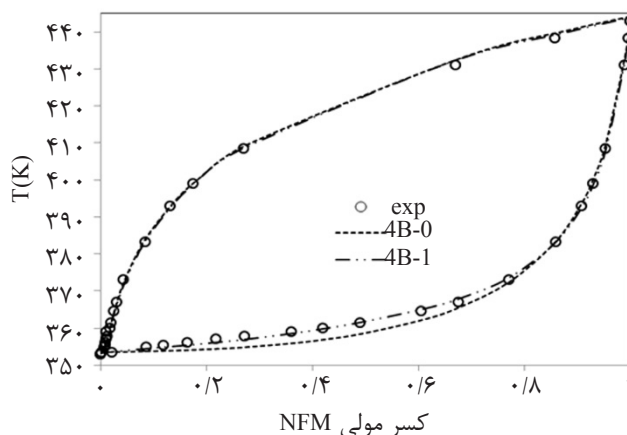
شکل ۴- تغییرات دما بر حسب جزء مولی NFM در فشار ۱ bar برای سیستم NFM با طرح تجمعی ۴C و ارتوزایلین با طرح‌های تجمعی صفر (بدون اثر تجمعی) و ۱ (داده‌های آزمایشگاهی [۱۶])



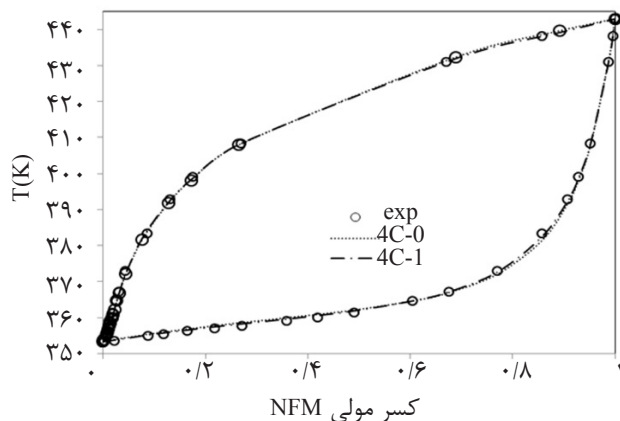
شکل ۵- تغییرات دما بر حسب جزء مولی NFM در فشار ۱ bar برای سیستم NFM با طرح تجمعی ۴B و بنزن با طرح‌های تجمعی صفر (بدون اثر تجمعی) و ۱ (داده‌های آزمایشگاهی [۱۶])



شکل ۶- تغییرات دما بر حسب جزء مولی NFM در فشار ۱ bar برای سیستم NFM با طرح تجمعی ۴C و بنزن با طرح‌های تجمعی صفر (بدون اثر تجمعی) و ۱ (داده‌های آزمایشگاهی [۱۶])



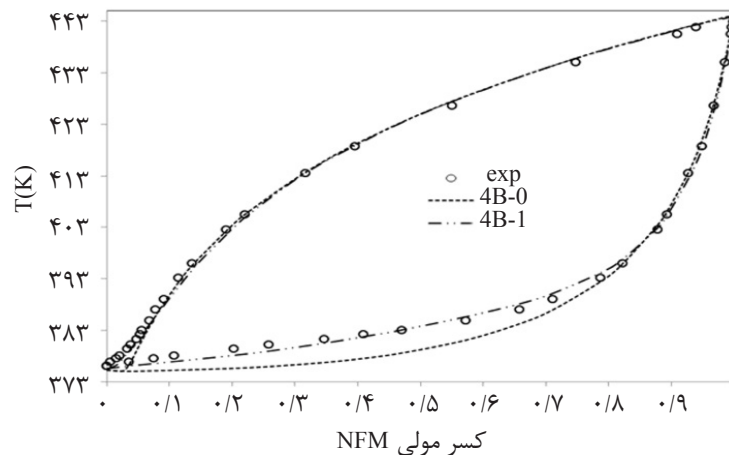
شکل ۷- تغییرات دما بر حسب جزء مولی NFM در فشار ۰/۱۵ bar رای سیستم NFM با طرح تجمعی ۴ B و متازایلن با طرح‌های تجمعی صفر (بدون اثر تجمعی) و ۱ (داده‌های آزمایشگاهی [۹])



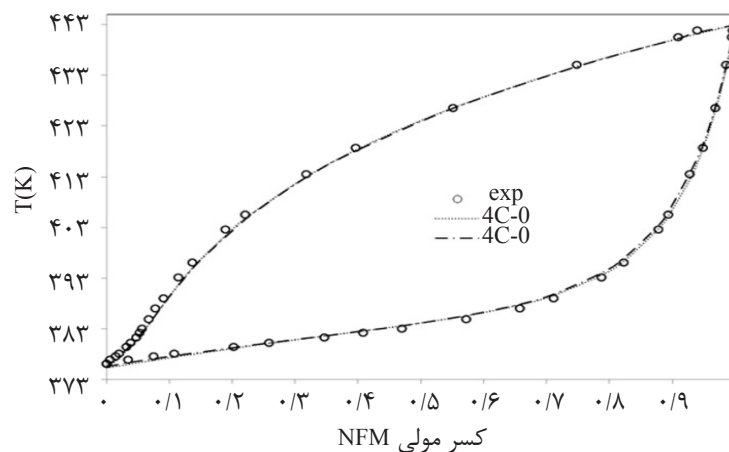
شکل ۸- تغییرات دما بر حسب جزء مولی NFM در فشار ۰/۱۵ bar برای سیستم NFM با طرح تجمعی ۴ C و متازایلن با طرح‌های تجمعی صفر (بدون اثر تجمعی) و ۱ (داده‌های آزمایشگاهی [۹])

برای هر ۴ سیستم مذکور با توجه به مشخصه اصلی آروماتیک‌ها یعنی وجود حلقه بنزنی، پدیده تجمع^۱ در برقراری پیوند بین مولکول NFM و آروماتیک‌ها قابل توجه و مهم می‌باشد. چنین رفتاری پیشتر توسط کونتوئورجیس و همکاران [۱۷] برای مولکول‌های با طرح تجمعی ۴ C (آب و گلیکول‌ها) مشاهده شده بود. این مسأله موید پدیده تجمع به دلیل وجود الکترون‌های π در آروماتیک‌هاست که آن‌ها را به اندازه کافی الکترونگاتیو می‌سازد. لازم است این طرح‌های تجمعی برای تعادلات فازی مایع- مایع سیستم‌های حاوی آن فورمیل مورفولین به کار گرفته شود و سپس بهترین طرح تجمعی برای این حلال ارائه گردد.

۴- سیستم NFM-۱ و ۳ و ۵- تری‌متیل‌بنزن: همانند مخلوط NFM- متازایلن، برای این سیستم نیز مقدار k_{ij} برای طرح‌های تجمعی 4C-0 و 4C-1 نسبت به طرح‌های تجمعی 4B-0 و 4B-1 کوچک‌تر است که نشان می‌دهد طرح تجمعی 4C برهم‌کنش‌های فیزیکی و تجمع را بهتر توصیف می‌کند. با توجه به کوچک بودن این ضریب (۰/۰۰۴ در حالت 4C-0 و ۰/۰۰۱۱۴ در حالت 4C-1)، در این سیستم نیز اثر تجمع مهم می‌باشد. با توجه به شکل ۹، وقتی که سه سایت الکترون دهنده بر روی مولکول NFM در نظر گرفته می‌شود (طرح تجمعی ۴B)، طرح تجمعی ۱ برای ۱ و ۳ و ۵- تری‌متیل‌بنزن بسیار بهتر از طرح تجمعی صفر جواب می‌دهد. ولی در شکل ۱۰، تفاوتی بین طرح‌های صفر و ۱ برای مولکول ۱ و ۳ و ۵- تری‌متیل‌بنزن مشاهده نمی‌شود.



شکل ۹- تغییرات دما بر حسب جزء مولی NFM در فشار ۰/۱۵ bar برای سیستم NFM با طرح تجمعی 4B و ۱ و ۳ و ۵- تری‌متیل‌بنزن با طرح‌های تجمعی صفر (بدون اثر تجمعی) و ۱ (داده‌های آزمایشگاهی [۹])



شکل ۱۰- تغییرات دما بر حسب جزء مولی NFM در فشار ۰/۱۵ bar برای سیستم NFM با طرح تجمعی 4C و ۱ و ۳ و ۵- تری‌متیل‌بنزن با طرح‌های تجمعی صفر (بدون اثر تجمعی) و ۱ (داده‌های آزمایشگاهی [۹])

را نشان می‌دهد، برای هر ۲ سیستم بخار-مایع، متوسط میانگین خطاهای مطلق برای معادله حالت CPA کمتر از معادله ویلسون می‌باشد. ذکر این نکته ضروری است که معادله حالت CPA دارای ۲ پارامتر قابل تنظیم و معادله ویلسون دارای ۳ پارامتر قابل تنظیم است و همین نکته مزیت معادله حالت CPA نسبت به مدل‌های ضریب فعالیت محسوب می‌شود.

مقایسه مدل CPA با سایر مدل‌های ترمودینامیکی

به منظور ارزیابی عملکرد یک معادله ترمودینامیکی، می‌توان نتایج آن را با سایر مدل‌های مرسوم مقایسه نمود. در این بخش برای سیستم‌های ان‌فورمیل مورفولین-متازایلین و ان‌فورمیل مورفولین-۱ و ۳ و ۵- تری‌متیل‌بنزن، مقایسه‌ای بین مدل CPA با معادله ویلسون سه پارامتری انجام گرفته است. با توجه به جدول ۷ که نتایج حاصل از مدل‌سازی

جدول ۷ - مقایسه درصد خطای مطلق متوسط در دمای حباب و کسر مولی ان‌فورمیل مورفولین در فاز بخار بین معادله حالت CPA با طرح تجمعی 1C-4 و معادله ویلسون

| سیستم | % AAD in T | | % AAD in y | |
|---|------------|---------|------------|-------------|
| | Wilson [۹] | CPA EoS | Wilson | CPA EoS [۹] |
| ان‌فورمیل مورفولین-متازایلین | ۰/۱۱ | ۰/۱۰ | ۱۹/۳۰ | ۱۳ |
| ان‌فورمیل مورفولین-۱ و ۳ و ۵- تری‌متیل‌بنزن | ۰/۸۱ | ۰/۰۸ | ۱۰/۴۷ | ۶/۷۲ |

نتیجه گیری

و ۱ و ۳ و ۵- تری متیل بنزن بررسی گردید. همچنین نتایج حاصل از مدل سازی برای دو مخلوط با معادله ویلسون مقایسه شد.

نتایج رضایت بخشی برای مدل سازی مخلوط های دوجزیی بخار- مایع NFM- آروماتیک ها با استفاده از دو طرح تجمعی B4 و C4 و طرح تجمعی صفر و یک برای آروماتیک ها با درصد خطای بیشینه ۵۰٪ (مربوط به سیستم NFM-۱ و ۳ و ۵- تری متیل بنزن) به دست آمد.

همچنین نتایج حاصل از مدل سازی مشخص کرد که برای پیش بینی تعادل بخار- مایع سیستم های حاوی آروماتیک ها، طرح تجمعی A ۱ نتایج بهتری نسبت به طرح تجمعی صفر می دهد.

در این پژوهش معادله حالت CPA برای پیش بینی خواص ترمودینامیکی سیستم های حاوی ان فرمیل مورفولین به کار گرفته شده است. ابتدا پارامترهای معادله حالت CPA برای ان فرمیل مورفولین با استفاده از نرم افزار MATLAB و دستور fminsearch که مربوط به الگوریتم نلدر- مید می باشد، برای ۵ طرح تجمعی مختلف به دست آمد. برای برآزش داده ها، از داده های فشار بخار و دانسیته مایع اشیاع در ۴۴ دما در محدوده دمای بحرانی $0/968 < T_r < 0/398$ استفاده شد. سپس تعادل فازی بخار- مایع برای سیستم های دو جزیی ان فرمیل مورفولین و هیدروکربن های آروماتیک بنزن، متازایلن، ارتوزایلن

مراجع

- [1]. Kontogeorgis G. M., Voutsas E., Yakoumis I., and Tassios D. P., "An equation of state for associating fluid", Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 35, pp. 4310-4318, 1996.
- [2]. Kontogeorgis G. M., Michelsen M. L.; Folas G. K., Derawi S., Solms N. V. and Stenby E. H., "Ten years with the CPA equation of state. part 1. pure compounds and self-associating systems", Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 45, No. 14, pp. 4855-4868, 2006.
- [3]. Folas G. K., Kontogeorgis G. M., Michelsen M. L. and Stenby E. H., "Application of the cubic-plus-association(CPA) equation of state to complex mixtures with aromatic hydrocarbons", Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 45, No. 4, pp. 1527-1538, 2006.
- [4]. Yakoumis I. V., Kontogeorgis G. M., Voutsas E. C., Hendriks E. M., and Tassios D. P., "Prediction of phase equilibria in binary aqueous systems containing alkanes", Cycloalkanes, and Alkenes with the Cubic-plus-Association Equation of State., Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 37, pp. 4175-4182, 1998.
- [5]. Kontogeorgis G. M., Yakoumis I. V., Meijer H., Hendriks E. M., and Moorwood T., "Multicomponent phase equilibrium calculations for water-methanol-alkane mixtures", Fluid Phase Equilib., Vol. 201, pp. 158-160., 1999.
- [6]. Queimada A. J., Miqueuc C., Marrucho I. M., Kontogeorgis G. M., and Coutinho J. A. P., "Modeling vapor-liquid interfaces with the gradient theory in combination with the CPA equation of state", Fluid Phase Equilib., Vol. 228-229, pp. 479-485, 2005.
- [7]. Kaarsholm M., Derawi S. O., Michelsen M. L., and Kontogeorgis G. M., "Extension of the Cubic-plus-Association (CPA) Equation of State to Amines", Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 44, pp. 4406-4413., 2005.
- [8]. Oliveira, M. B., Queimada, A. J., Coutinho, J. A. P., "Mutual solubilities of hydrocarbons and water with the CPA EoS, Fluid Phase Equilib., Vol. 258, pp. 58-66., 2007.
- [9]. Park S. J., Gmehllng J., Isobaric Vapor-Liquid Equilibrium Data for the Binary Systems 1, 3, 5-Trimet

- hylbenzene/N-Formylmorpholine and m-Xylene/N-Formylmorpholine., J. Chem. Eng. Data, Vol. 34, pp. 399-401, 1989.
- [10]. Huang X., Xia S., Ma P., Song S., Ma B., "Vapor-liquid equilibrium of N-Formylmorpholine with toluene and xylene at 101.33 kPa", J. Chem. Eng. Data, Vol. 53, pp. 252-255, 2008.
- [11]. Huang S. H., Radosz M., "Equation of state for small, large, polydisperse, and associating molecules", Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 29, pp. 2284-2294, 1990.
- [12]. Nelder J. A. and Mead. R., "A simplex method for function minimization". Computer Journal, Vol. 7, pp. 308-313, 1965.
- [13]. Physical and Chemical Properties Division National Institute of Standards and Technology, Boulder, Colorado 80305, April, U.S. Department of Commerce, 2007
- [14]. VonNiederhausern D., M., Wilson G. M., and Giles N. F., "Critical point and vapor Pressure measurements for 17 compounds by a low residence time flow method", J. Chem. Eng. Data, Vol. 51, pp. 1990-1995, 2006.
- [15]. Oliveira M. B., Teles A. R. R., Queimada A. J., Coutinho J. A. P., "Phase equilibria of glycerol containing systems and their description with the cubic-plus-association (CPA) equation of state", Fluid Phase Equilib., Vol. 280, pp. 22-29, 2009.
- [16]. Yin. W., Ding. S., Xia. S., Ma. P., Huang. X., and Zhu. Z., "Cosolvent selection for benzene-cyclohexane separation in extractive distillation", J. Chem. Eng. Data, Vol. 55, pp. 3274-3277, 2010.
- [17]. Kontogeorgis G. M., Folas G. K., Su N. M., Solms N. V., Michelsen M. L., Stenby E. H., "Modeling of associating mixtures for applications in the oil & gas and chemical industry", Fluid Phase Equilib., Vol. 261, pp. 205-211, 2007.