

Prediction of density, solubility parameter and diffusion coefficient of acetic acid in n-butyl acetate using molecular dynamics simulation

Hojatollah Moradi ^{1,*} and Hedayat Azizpour ¹

¹ School of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, University of Tehran, I.R. Iran

E-mails: hojatollah.moradi@ut.ac.ir ; h.azizpour@ut.ac.ir

* Corresponding Author

Abstract

In this study, molecular dynamics simulation was used to predict the density, solubility parameter, and molecular diffusion coefficient of acetic acid in n-butyl acetate. The solubility parameters of acetic acid and n-butyl acetate were predicted and compared using four force fields COMPASS, Dreiding, Universal and Cvff. The highest accuracy for predicting the solubility parameter of acetic acid and n-butyl acetate molecules was obtained by the COMPASS force field with an error percentage of 0.92 and 2.43%, respectively. To predict the density of molecules, 100 molecules with a duration of 100 ps were used. With increasing simulation time and the number of molecules, the simulation calculation time increased due to increased intermolecular interactions and had little effect on the density prediction. Also, the diffusion coefficient of acetic acid in n-butyl acetate in the temperature range of 293.15-303.15 K and atmospheric pressure was predicted using molecular dynamics simulations. As the temperature increases, due to the increase in the size of the box, the atoms move faster, causing an increase in the molecular diffusion coefficient. Finally, using the results of molecular dynamics simulation, the Arrhenius behavior of the molecular diffusion coefficient was investigated and the results were compared with the Wilk-Chang, Scheibel, and Reddy-Doraiswamy equations.

Keywords

Molecular dynamics simulation, Solubility parameter, Molecular diffusion coefficient, Acetic acid, n-butyl acetate.

پیش‌بینی چگالی، پارامتر حلالیت و ضریب نفوذ استیک اسید در n-بوتیل استات با استفاده از شبیه‌سازی دینامیک مولکولی

حجت اله مرادی^{۱*} و هدایت عزیزپور^۱

دانشکده مهندسی شیمی، دانشکده‌گان فنی، دانشگاه تهران، ایران

ایمیل نویسنده‌گان: hajattollah.moradi@ut.ac.ir ، h.azizpour@ut.ac.ir

چکیده

در این مطالعه از شبیه‌سازی دینامیک مولکولی برای پیش‌بینی چگالی، پارامتر حلالیت و ضریب نفوذ مولکولی استیک اسید در n-بوتیل استات استفاده شد. پارامتر حلالیت استیک اسید و n-بوتیل استات با استفاده از چهار میدان نیروی COMPASS، Dreiding، Universal و Cvff، پیش‌بینی و با هم مقایسه شدند. بیشترین دقت برای پیش‌بینی پارامتر حلالیت مولکول‌های استیک اسید و n-بوتیل استات توسط میدان نیروی COMPASS به ترتیب با درصد خطای ۰/۹۲ و ۲/۴۳٪ به دست آمد. برای پیش‌بینی چگالی از ۱۰۰ مولکول و همچنین مدت زمان ۱۰۰ ps استفاده شد. با افزایش زمان شبیه‌سازی و همچنین تعداد مولکول‌ها، زمان محاسبات شبیه‌سازی به دلیل افزایش برهمکنش‌های بین مولکولی افزایش یافته که تاثیر چندانی بر روی پیش‌بینی چگالی ندارند. همچنین ضریب نفوذ استیک اسید در n-بوتیل استات در محدوده دمایی ۳۰۳/۱۵ K - ۲۹۳/۱۵ K و فشار اتمسفری با استفاده از شبیه‌سازی دینامیک مولکولی پیش‌بینی شد. با افزایش دما، به دلیل افزایش اندازه جعبه، اتم‌ها سریعتر حرکت کرده و سبب افزایش ضریب نفوذ مولکولی می‌شود. در پایان با استفاده از نتایج شبیه‌سازی دینامیک مولکولی، رفتار آرنیوسی ضریب نفوذ مولکولی را بررسی کرده و نتایج حاصل با معادلات ویلک-چانگ، شایبل و ردی-دوراسیسوا نیز مقایسه گردید.

کلمات کلیدی

شبیه‌سازی دینامیک مولکولی، پارامتر حلالیت، ضریب نفوذ مولکولی، استیک اسید، n-بوتیل استات.

نام نویسنده مسئول: حجت اله مرادی

ایمیل نویسنده مسئول: hajattollah.moradi@ut.ac.ir

تاریخ ارسال مقاله: ۱۴۰۳/۱۲/۱۸

تاریخ(های) اصلاح مقاله: ۱۴۰۴/۰۱/۱۹

تاریخ پذیرش مقاله: ۱۴۰۴/۰۱/۲۰

۱- مقدمه

احتمال اختلاط ناپذیر بودن آنها بیشتر است. هنگامی که پارامتر حلالیت حلال و حل شونده به هم نزدیک باشند، به دلیل اینکه انرژی برهمکنش غیرپیوندی در هنگام اختلاط به تعادل می‌رسند، که از نظر ترمودینامیک با هم مخلوط و در هم حل می‌شوند [۴]. پارامتر حلالیت یک حلال را می‌توان از روش‌های مختلف مانند اندازه‌گیری تجربی، استفاده از معادلات تجربی یا از طریق روش‌های شبیه‌سازی مولکولی محاسبه کرد. اما با توجه به اینکه معادلات تجربی کمی در این زمینه وجود داشته و یا اینکه بررسی نتایج تجربی در دماها و برای حلال‌های مختلف بسیار وقت‌گیر و پرهزینه می‌باشد، استفاده از روش‌های دینامیک مولکولی در دو دهه اخیر بسیار مورد توجه قرار گرفته شده است [۵-۱۴].

ژانگ^۲ و همکارانش [۱۵]، پارامتر حلالیت حلال فوق بحرانی دی اکسید کربن و فوق بحرانی دی اکسید کربن با کمک حلال^۴ را با استفاده از شبیه‌سازی دینامیک مولکولی بررسی کردند. نتایج محاسبه شده نشان می‌دهد که پارامتر حلالیت حلال SC-CO₂ خالص و پارامتر حلالیت SC-CO₂ همراه حلال، هر دو با افزایش دما کاهش و با افزایش فشار افزایش و با افزایش چگالی آنها به صورت خطی افزایش می‌یابند. در مطالعه‌ای دیگر سیستلا^۵ و همکارانش [۱۶]، تعدادی

اسید استیک در صنایع نساجی، دارویی، رنگ‌سازی و سایر صنایع تولید می‌شود و از طریق فاضلاب وارد محیط زیست می‌شود. بازیافت اسید استیک از فاضلاب باعث صرفه‌جویی و همچنین جلوگیری از آلودگی محیط زیست می‌شود [۱]. زمانی که غلظت اسید استیک بسیار کم باشد، بازیابی آنها بسیار دشوار است. برای استخراج اسید استیک می‌توان از روش‌های جداسازی مانند جذب، استخراج، تقطیر استفاده کرد [۲]. استخراج مایع-مایع زمانی مورد استفاده قرار می‌گیرد که روش‌های مستقیم مانند تقطیر و تبلور^۱ قابل استفاده نباشند یا بسیار پرهزینه باشند.

برای استخراج اسید استیک می‌توان از حلال‌های مختلفی مانند تولوئن، بنزن، کربن تترا کلراید، n-بوتانول یا n-بوتیل استات استفاده نمود. اما انتخاب یک یا دو حلال مناسب برای این کار بسیار وقت‌گیر و هزینه‌بردار است بنابراین بایستی از نتایج تجربی دیگران استفاده نمود که ممکن است برای سیستم شیمیایی مورد نظر کار تجربی انجام گرفته نشده باشد. بنابراین در استخراج مایع-مایع، انتخاب حلال مناسب تاثیر زیادی بر روی هزینه‌های فرآیند استخراج دارد.

یک روش ساده برای انتخاب حلال مناسب، استفاده از مفهوم قطبیت^۲ و پارامتر حلالیت اجزاء است [۳]. هر چه اختلاف قطبیت بین دو مایع بیشتر باشد،

^۴ SC-CO₂-cosolvent

^۵ Sistla et al.

^۱ Crystallization

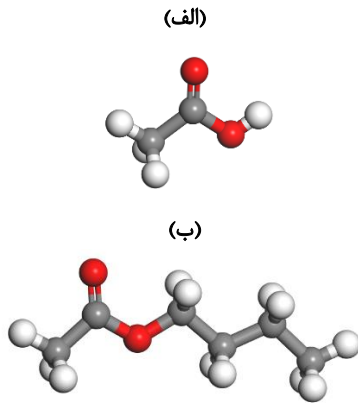
^۲ Polarity

^۳ Zhang et al.

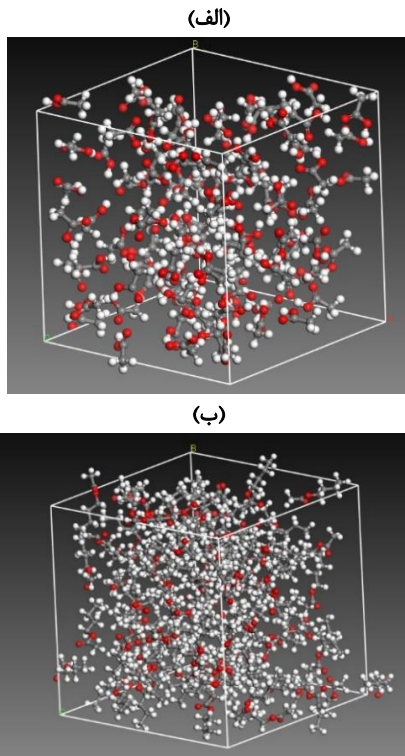
برای مقایسه نتایج تجربی و شبیه‌سازی شده از درصد خطا (معادله ۱) استفاده شد.

$$\text{Error (\%)} = 100 \times \left| \frac{y^{exp} - y^{MD}}{y^{exp}} \right| \quad (1)$$

که در آن y^{exp} مقدار تجربی و y^{MD} مقدار شبیه‌سازی می‌باشد.



شکل ۱: ساختار شیمیایی الف) استیک اسید، ب) n-بوتیل استات



شکل ۲: سل آمورف الف) استیک اسید، ب) n-بوتیل استات در دمای ۲۹۸/۱۵ K و فشار ۱ atm

۲-۱- پارامتر حلالیت

پارامتر حلالیت (δ) در سال ۱۹۱۶ توسط هیلدبراند^۶ [۱۸]، ارائه گردید و در سال ۱۹۳۱ توسط اسکاچارد^۷ [۱۹] توسعه داده شد. پارامتر حلالیت هیلدبراند، به صورت ریشه مربع دانسیته انرژی چسبندگی تعریف می‌شود

مایعات یونی^۱ را برای جذب کربن دی اکسید و جداسازی آن از مخلوط گاز دودکش بر اساس پارامتر حلالیت هیلدبراند غربال کردند. پارامترهای حلالیت مایعات یونی با استفاده از شبیه‌سازی دینامیک مولکولی و با نرم‌افزار Materials Studio محاسبه شد. از تمام مایعات یونی مورد مطالعه، مقادیر پارامتر حلالیت مایعات یونی مبتنی بر کاتیون فسفونیوم^۲ (۲۰/۷ MPa^{0.5} - ۱۸/۳) و مایعات یونی حاوی آنیون تریستری فلوروفسفات^۳ (۲۰/۵ MPa^{0.5} - ۱۸/۳) به دی اکسید کربن نزدیکتر است (۱۷/۸۵ MPa^{0.5})، و به طور قابل توجهی از گازهای دودکش دیگر مانند CH₄، N₂ و H₂ فاصله دارند. بنابراین، با استفاده از مایعات یونی مبتنی بر آنیون فلئوردار و کاتیون فسفونیوم، می‌توان دی اکسید کربن بیشتری از گازهای دودکش جدا کند. در مطالعه‌ای که روجاس و همکارانش^۴ [۶] بر روی استخراج بنزن از دودکان با استفاده از حلال‌های قطبی و مایعات یونی انجام دادند، بر اساس تجزیه و تحلیل پروفایل‌های چگالی (رسم چگالی بنزن در جهت Z)، به این نتیجه رسیدند که تمام حلال‌های قطبی مورد مطالعه در این کار قادر به جذب بنزن هستند، در حالی که دودکان در این حلال‌ها اختلاط‌ناپذیر می‌باشد.

در این مطالعه، برای پیش‌بینی پارامتر حلالیت استیک اسید و n-بوتیل استات ابتدا میدان نیروی و تعداد مولکول‌های بهینه را به دست خواهیم آورد. سپس با استفاده از میدان نیروی مناسب ضریب نفوذ مولکولی استیک اسید در n-بوتیل استات در غلظت ۳ wt% و در محدوده دمایی ۳۰۳/۱۵ K - ۲۹۳/۱۵ K محاسبه و با معادلات ویلک-چانگ، شایبل و ردی-دوراسیسوا مقایسه می‌شود. سپس با نتایج به دست آمده از شبیه‌سازی، رفتار آرنیوسی ضریب نفوذ مولکولی را بررسی کرده و ضریب نفوذ مولکولی را در محدوده دمایی ۳۵۳/۱۵ K - ۲۹۳/۱۵ پیش‌بینی و بررسی خواهد شد.

۲- تئوری

شکل ۱، ساختار شیمیایی استیک اسید و n-بوتیل استات را نشان می‌دهد. برای استفاده از این مولکول‌ها ابتدا با ساختار آنها را بهینه کرده تا پایدارترین ساختار را ایجاد کنند و از مولکول‌های بهینه در ساخت سل آمورف (جعبه) استفاده شود. برای بهینه کردن مولکول‌ها از میدان نیروی COMPASS^۵ استفاده شد. برای برهم کنش‌های الکترواستاتیک و van der Waals به ترتیب از روش جمع Ewald با دقت ۰/۰۱ kcal/mol و از روش جمع Atom based با فاصله قطع^۶ ۱۲/۵ Å استفاده شد [۱۷]. شکل سه بعدی جعبه استیک اسید و n-بوتیل استات را در دمای ۲۹۸/۱۵ K و فشار ۱ atm، در شکل ۲ نشان داده شده است. پیش‌بینی چگالی برای محاسبه پارامتر حلالیت و ضریب نفوذ مولکولی بسیار مهم می‌باشد، به همین دلیل برای هر دما و فشاری ابتدا چگالی را با استفاده از شبیه‌سازی دینامیک مولکولی محاسبه کرده سپس با چگالی به دست آمده، سل آمورف را برای محاسبه پارامتر حلالیت و ضریب نفوذ مولکولی ساخته می‌شود. برای پیش‌بینی چگالی از هنگرد هم-دما-هم-فشار^۷ با گام زمانی^۸ ۱ fs استفاده می‌شود. همچنین در محاسبه چگالی از ترموستات Velocity scale و باروستات Berendsen استفاده خواهد شد.

⁶ Cut off

⁷ Isothermal-Isobaric ensemble

⁸ Timesteps

⁹ Hilderbrand

¹⁰ Scatchard

¹ Ionic liquids

² Phosphonium cation

³ Tristrifluorophosphate anion

⁴ Rojas et al.

⁵ Condensed-phase Optimized Molecular Potentials for Atomistic Simulation Studies

$$D = \frac{1}{6N_a} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{d}{dt} \sum_{i=1}^{N_a} \langle [r_i(t) - r_i(0)]^2 \rangle \quad (4)$$

که در آن N_a تعداد اتم‌های پخش شده در سیستم و $r_i(t)$ بردار جابجایی مولکول i در زمان t می‌باشد. جهت محاسبه ضریب نفوذ نمودار MSD بر حسب زمان را رسم کرده و بهترین خطی ($MSD = a \times t + b$) که از این نقاط می‌گذرد را رسم کرده، که با استفاده از معادله ۵ ضریب نفوذ را محاسبه می‌کنیم [۲۸]:

$$D = \frac{a}{6} \quad (5)$$

چون قسمت ابتدایی MSD به حرکت بدون برخورد ماده حل شده اشاره دارد و با زمان رفتار خطی ندارد بایستی از محاسبه ضریب نفوذ حذف شود [۲۹]. برای رسم نمودار MSD بر حسب زمان، پس از ساخت سل آمورف و بهینه‌سازی هندسی آن، سل در محدوده دمایی K ۲۰۰-۴۰۰ بهینه می‌شود. سپس برای رسیدن به حالت تعادل، در ابتدا هنگرد کانونی [۳۰-۳۲] به مدت ۵۰ ps بر روی سیستم توسط ترموستات Velocity Scale اعمال خواهد شد. و در نهایت هنگرد کانونی کوچک^۹ [۳۰، ۳۱، ۳۳] بر روی سیستم اعمال می‌شود تا به حالت تعادل برسد. همچنین ضریب نفوذ استیک اسید در n-بوتیل استات با استفاده از معادلات ویلک-چانگ^{۱۰} [۳۴] (معادله ۶)، شایبل^{۱۱} [۳۵] (معادله ۷) و ردی-دوراسیسوا^{۱۲} [۳۶] (معادله ۸) محاسبه و با نتایج شبیه‌سازی دینامیک مولکولی و تجربی مقایسه گردید.

$$D_{AB} = \frac{117 \cdot 3 \times 10^{-18} (\phi M_B)^{1/2} T}{\mu V_A^{0.6}} \quad (6)$$

$$D_{AB} = 8 \cdot 2 \times 10^{-8} \left[1 + \left(\frac{3V_B}{V_A} \right)^{2/3} \right] \left[\frac{T}{\mu_{AB} V_A^{1/3}} \right] \quad (7)$$

$$D_{AB} = 10 \times 10^{-8} \left[\frac{T}{\mu_B} \right] \left[\frac{M_B^{1/2}}{V_A^{1/3} V_B^{1/3}} \right] \quad \text{for } \frac{V_B}{V_A} < 1.5 \quad (8)$$

$$D_{AB} = 8 \cdot 5 \times 10^{-8} \left[\frac{T}{\mu_B} \right] \left[\frac{M_B^{1/2}}{V_A^{1/3} V_B^{1/3}} \right] \quad \text{for } \frac{V_B}{V_A} > 1.5$$

۳- نتایج

۳-۱- انتخاب میدان نیروی مناسب برای پارامتر حلالیت

برای انتخاب میدان نیروی مناسب برای ادامه شبیه‌سازی و همچنین اعتبارسنجی نتایج حاصل از شبیه‌سازی، ابتدا پارامتر حلالیت استیک اسید و n-بوتیل استات را با استفاده از چهار میدان نیروی Dreiding، COMPASS، Universal و CFF^{۱۳}، با تعداد مولکول‌های ثابت (۱۰۰ مولکول) در دمای K ۲۹۸/۱۵ و فشار ۱ atm، محاسبه و با نتایج تجربی [۳۷] مقایسه گردید. در جدول ۱، می‌توان نتایج حاصل از شبیه‌سازی پارامتر حلالیت استیک اسید و n-بوتیل استات برای چهار میدان نیروی مختلف را مشاهده کرد. همانطور که از جدول ۱، می‌توان مشاهده کرد میدان نیروی COMPASS پارامتر حلالیت را برای هر دو مولکول استیک اسید و n-بوتیل استات با بیشترین دقت پیش‌بینی کرده است. درصد خطای پارامتر حلالیت به دست آمده برای استیک اسید و n-بوتیل استات به ترتیب ۰/۹۲ و ۲/۴۳٪ به دست آمد. بنابراین در ادامه شبیه

(معادله ۲):

$$\delta = \sqrt{\frac{E}{V_m}} = \left(\frac{\Delta H_v - RT}{V_m} \right)^{0.5} \quad (2)$$

انرژی چسبندگی (E)، انرژی مورد نیاز برای شکستن تعامل بین مولکول‌ها می‌باشد. که در آن، V_m حجم مولی (ml/mol)، ΔH_v آنتالپی مولی تبخیر^۱ (J/mol)، R ثابت گازها (J/mol.K) و T دما (K) می‌باشد.

هانسن^۲ [۲۰]، روش پارامتر هیلدبراند را به سه جزء پارامتر حلالیت پراکندگی^۳ (δ_d)، پارامتر حلالیت قطبی^۴ (δ_p) و پارامتر حلالیت پیوند هیدروژنی^۵ (δ_h) تقسیم کرد، که به عنوان پارامتر حلالیت سه بعدی شناخته می‌شود (معادله ۳):

$$\delta_t^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2 \quad (3)$$

اختلاف پارامتر حلالیت کل (δ_t) بین دو ترکیب ($\Delta \delta_t$) برای ارزیابی قابلیت اختلاط بین حلال و حل شونده استفاده می‌شود [۲۲]. گرینهاگ^۶ و همکارانش [۲۳] نشان دادند ترکیباتی که $\Delta \delta < 7 (MPa)^{0.5}$ باشد، به احتمال زیاد قابل اختلاط هستند، در حالیکه $\Delta \delta > 10 (MPa)^{0.5}$ نشان دهنده سیستم‌های غیر قابل اختلاط می‌باشند. همچنین فورستر^۷ و همکارانش [۲۴] نشان دادند ترکیباتی که $\Delta \delta < 2 (MPa)^{0.5}$ باشد با هم مخلوط می‌شوند به همین دلیل در سال‌های اخیر، توجه به پارامتر حلالیت هانسن برای انتخاب حلال مناسب افزایش یافته است.

محاسبه پارامتر حلالیت هانسن قبل از انجام آزمایش، به صرفه‌جویی در منابع و جلوگیری از هدر رفت حلال کمک می‌کند. روش‌های مختلف تجربی و نظری برای تخمین پارامتر حلالیت وجود دارد. با توجه به وقت‌گیر و پرهزینه بودن آزمایش‌ها برای محاسبه پارامتر حلالیت هانسن، در دو دهه گذشته از روش‌های شبیه‌سازی مانند شبیه‌سازی دینامیک مولکولی به دلیل به دست آمدن نتایج قابل اعتماد و نداشتن مشکلات ذکر شده بسیار مورد توجه محققان قرار گرفته است [۱۵، ۱۶، ۲۵].

برای محاسبه پارامتر حلالیت با استفاده از نرم‌افزار Materials Studio، پس از ساخت سل آمورف در دما و فشار مورد نظر، برای به تعادل رسیدن شبیه‌سازی، به ترتیب از هنگرد کانونی (NVT) و هنگرد هم-دما-هم-فشار (NPT) [۱۷] با زمان شبیه‌سازی ۳۰ ps و گام زمانی ۱ fs [۱۵، ۱۷] استفاده شد. همچنین در همه شبیه‌سازی‌ها برای محاسبه پارامتر حلالیت هانسن از Velocity Scale و باروستات Berendsen استفاده شد [۱۵].

۲-۲- ضریب نفوذ

برای محاسبه ضریب نفوذ مولکولی، از معادله ۴ ضریب جابجایی مربع^۸ استفاده شد [۲۷]:

⁸ Mean Square Displacement (MSD)

⁹ Micro-Canonical ensemble

¹⁰ Wilke-chang

¹¹ Scheibel

¹² Reddy and Doraiswamy

¹³ Consistent Valence Force Field

¹ Molar enthalpy of vaporization

² Hansen

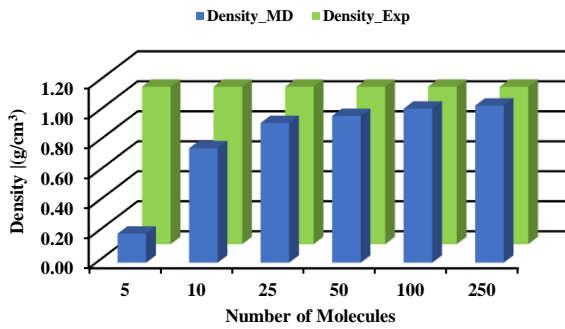
³ Dispersion

⁴ Polar

⁵ Hydrogen-bonding

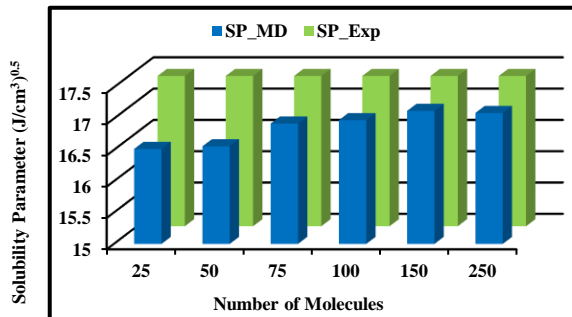
⁶ Greenhalgh et al.

⁷ Forster et al.



شکل ۳: تاثیر تعداد مولکول بر روی چگالی استیک اسید در دمای ۲۹۸/۱۵ K و فشار ۱ atm

شکل ۴، تاثیر تعداد مولکولها بر روی پارامتر حلالیت n-بوتیل استات را نشان می‌دهد. در این قسمت از ۲۵ تا ۲۵۰ مولکول استفاده شد (از میدان نیروی COMPASS در دمای ۲۹۸/۱۵ K و فشار ۱ atm استفاده شد). مانند تاثیر تعداد مولکول بر روی چگالی استیک اسید با افزایش تعداد مولکولها، خطای نتایج شبیه‌سازی با نتایج تجربی کاهش یافته اما زمان شبیه‌سازی به دلیل افزایش تعداد مولکولها نیز افزایش یافت. در این شبیه‌سازی درصد خطا برای ۱۰۰ و ۲۵۰ مولکول به ترتیب ۲/۴۳ و ۱/۷۷٪ به دست آمد. با توجه به نتایج به دست آمده برای چگالی استیک اسید و پارامتر حلالیت n-بوتیل استات، ۱۰۰ مولکول به عنوان تعداد مولکول بهینه در نظر گرفته شد و با افزایش بیشتر تعداد مولکولها یا ابعاد سل تاثیر زیادی بر روی چگالی و پارامتر حلالیت نداشته و تنها زمان شبیه‌سازی افزایش می‌یابد.



شکل ۴: تاثیر تعداد مولکول بر روی پارامتر حلالیت n-بوتیل استات در دمای ۲۹۸/۱۵ K و فشار ۱ atm

۳-۳- تاثیر زمان شبیه‌سازی بر روی چگالی

در شکل ۵، تغییرات چگالی بر حسب زمان شبیه‌سازی تا ۱۰۰ ps، برای استیک اسید (۴-الف) و n-بوتیل استات (۴-ب) در دمای ۲۹۸/۱۵ K و فشار ۱ atm نشان داده شده است. برای پیش‌بینی چگالی از میدان نیروی COMPASS و تعداد ۱۰۰ مولکول استفاده شد. با افزایش زمان شبیه‌سازی از ۱۰۰ ps به ۲۰۰ ps، چگالی پیش‌بینی شده به مقدار واقعی نزدیکتر شده (مقدار خطای چگالی پیش‌بینی شده در ۱۰۰ ps و ۲۰۰ ps به ترتیب ۲/۵ و ۱/۵٪ به دست آمد)، و با افزایش بیشتر زمان شبیه‌سازی منحنی چگالی به صورت خط راست درآمده و فقط تعداد محاسبات افزایش یافته، که تاثیر زیادی بر روی چگالی پیش‌بینی شده ندارد، به همین دلیل در ادامه شبیه‌سازیها برای پیش-بینی چگالی از مدت زمان ۱۰۰ ps استفاده می‌شود.

سازیها از میدان نیروی COMPASS استفاده خواهد شد.

با توجه به اینکه در دمای ۲۹۸/۱۵ K و فشار ۱ atm، اختلاف پارامتر حلالیت استیک اسید و n-بوتیل استات $(J/cm^3)^{0.5}$ می‌باشد می‌توان به این نتیجه رسید که در این دما و فشار استیک اسید و n-بوتیل استات با هم قابل اختلاط می‌باشند. با توجه به اینکه استیک اسید خاصیت قطبی و غیرقطبی دارد و به دلیل گروه متیل در حلال‌های غیرقطبی نیز قابل اختلاط می‌باشد [۳۸].

جدول ۱- مقایسه میدان نیروهای مختلف برای پیش‌بینی پارامتر حلالیت استیک اسید و n-بوتیل استات، با ۱۰۰ مولکول و در دمای ۲۹۸/۱۵ K و فشار ۱ atm

استیک اسید			
درصد خطا (%)	شبیه‌سازی $(J/cm^3)^{0.5}$	تجربی $(J/cm^3)^{0.5}$ [۳۷]	
۰/۹۲	۲۱/۲	۲۱/۴	COMPASS
۸/۴۶	۲۳/۲		Dreiding
۱۰/۷۹	۱۹/۱		Universal
۲۵/۹۷	۲۶/۹		Cvff
n-بوتیل استات			
۲/۴۳	۱۷	۱۷/۴	COMPASS
۱۸/۰۶	۱۴/۳		Dreiding
۱۳/۴۷	۱۹/۷		Universal
۸/۳۷	۱۵/۹		Cvff

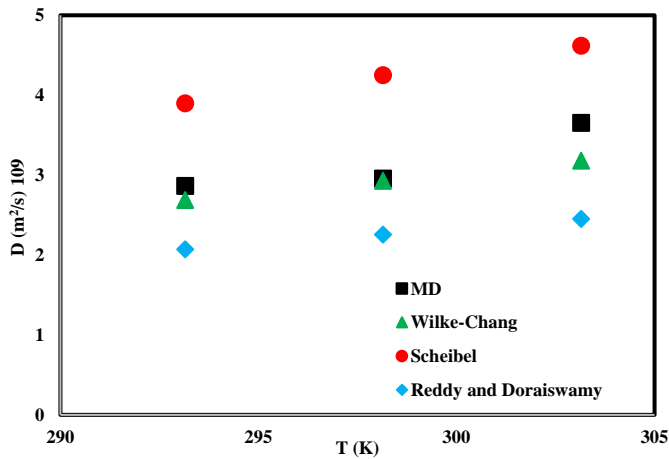
۳-۲- تاثیر تعداد مولکولها بر روی چگالی و پارامتر حلالیت

برای بررسی و یافتن تعداد مولکولهای (ابعاد سل) مناسب بر روی چگالی و پارامتر حلالیت در ادامه شبیه‌سازی از میدان نیروی COMPASS در دمای ۲۹۸/۱۵ K و فشار ۱ atm استفاده شد. زمان شبیه‌سازی برای پیش‌بینی چگالی استیک اسید ۱۰۰ ps در نظر گرفته شد. شکل ۳، تاثیر تعداد مولکول (از ۵ تا ۲۵۰ مولکول استیک اسید) را بر روی چگالی استیک اسید نشان می‌دهد. همانطور که از شکل ۳ می‌توان مشاهده کرد، با افزایش تعداد مولکولها چگالی پیش‌بینی شده افزایش و به مقدار تجربی نزدیک می‌شود. در تعداد مولکولهای کمتر از ۵۰، حجم سل بسیار بیشتر از مقدار واقعی می‌باشد، به همین دلیل چگالی پیش‌بینی شده کمتر از مقدار واقعی می‌باشد. اما با افزایش تعداد مولکولها (از ۵۰ تا ۲۵۰) درصد خطا کاهش یافت. درصد خطای چگالی برای ۱۰۰ مولکول ۲/۱۶٪ به دست آمد، همچنین درصد خطا برای ۲۵۰ مولکول، ۰/۲۴٪ می‌باشد. با افزایش تعداد مولکولها درصد خطا کاهش یافته، اما مدت زمان محاسبات شبیه‌سازی افزایش می‌یابد (نسبت زمان شبیه‌سازی برای تعداد ۲۵۰ مولکول نسبت به ۱۰۰ مولکول حدود ۴/۳ برابر می‌باشد). برای پیش‌بینی چگالی استیک اسید با ۱۰۰ و ۲۵۰ مولکول به ترتیب ۲۱ و ۹۱ دقیقه زمان لازم می‌باشد. افزایش زمان شبیه‌سازی به دلیل افزایش تعداد مولکولها و برهمکنش‌های بین مولکولی می‌باشد. با توجه به اینکه هم زمان محاسبه چگالی و هم مقدار خطای به دست آمده برای ۱۰۰ مولکول بسیار پایین می‌باشد بنابراین در ادامه شبیه‌سازی می‌توان از تعداد ۱۰۰ مولکول استفاده شود.

جدول ۲: پیش‌بینی ضریب نفوذ استیک اسید در n-بوتیل استات در دماهای ۲۹۳/۱۵،

۲۹۸/۱۵ و ۳۰۳/۱۵ K

ضریب نفوذ $10^{-9} (m^2/s)$	دما (K)
۲/۸۷	۲۹۳/۱۵
۲/۹۶	۲۹۸/۱۵
۳/۶۵	۳۰۳/۱۵



شکل ۶: تغییرات ضریب نفوذ استیک اسید در n-بوتیل استات بر حسب دما و مقایسه با معادلات ۸-۶

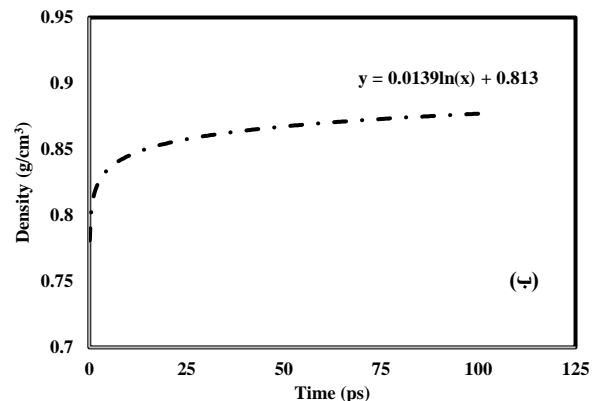
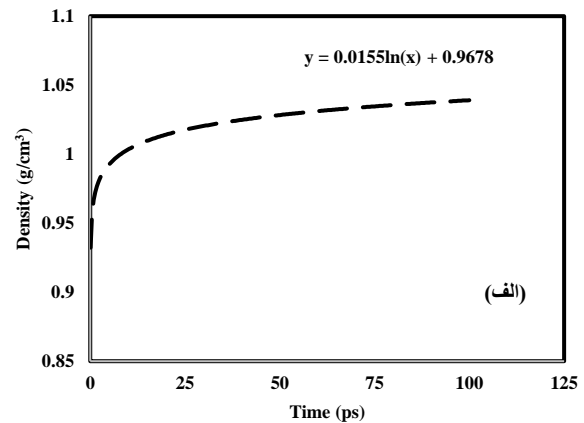
۳-۵- رفتار آرنیوس ضریب نفوذ مولکولی

در یک محدوده دمایی خاص، ضریب نفوذ اغلب دارای یک رفتار آرنیوسی می‌باشد [۴۰، ۴۱]. معادله آرنیوس برای ضریب انتشار به صورت زیر نشان داده شده است (معادله ۹):

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (9)$$

که در آن D_0 ، نشان دهنده ضریب پیش‌نمایی^۲ است و E_a انرژی فعال‌سازی برای نفوذ^۳ می‌باشد. انرژی فعال‌سازی را می‌توان به عنوان انرژی مورد نیاز برای عبور یک مولکول از پوسته حل‌پذیری تفسیر کرد [۴۲]. شکل ۷، نمودار آرنیوسی ضریب نفوذ در فشار اتمسفری و محدوده‌ی دمایی K ۲۹۸/۱۵ - ۳۰۳/۱۵ برای نفوذ استیک اسید در n-بوتیل استات را نشان می‌دهد. مقادیر D_0 و E_a/R به ترتیب $10^{-9} m^2/s \times 2/1493$ و $2149/3 K$ به دست آمد.

تغییرات ضریب نفوذ مولکولی استیک اسید در n-بوتیل استات بر حسب دما (محدوده‌ی دمایی K ۲۹۸/۱۵ - ۳۵۳/۱۵) برای معادله آرنیوسی و معادلات ویلک-چانگ، شایبل و رددی-دوراسیسوا در شکل ۸ آورده شده است. همانطور که می‌توان از شکل ۸ مشاهده نمود با افزایش دما به دلیل افزایش فاصله بین-مولکولی، ضریب نفوذ مولکولی برای همه معادلات افزایش می‌یابد. ضریب نفوذ مولکولی به دست آمده از معادله آرنیوسی در دماهای بالا به نتایج حاصل از معادله شایبل نزدیک می‌باشد در حالیکه این نتایج مانند شبیه‌سازی دینامیک مولکولی در دماهای پایین به نتایج به دست آمده از معادله ویلک-چانگ نزدیک می‌باشد.



شکل ۵: نمودار تغییرات چگالی (الف) استیک اسید، (ب) n-بوتیل استات، در دمای K ۲۹۸/۱۵ و فشار ۱ atm

۳-۴- محاسبه ضریب نفوذ استیک اسید در n-بوتیل استات

ضریب نفوذ استیک اسید در n-بوتیل استات در سه دمای ۲۹۳/۱۵، ۲۹۸/۱۵ و ۳۰۳/۱۵ K و فشار اتمسفری با استفاده از شبیه‌سازی دینامیک مولکولی پیش‌بینی شد. غلظت استیک اسید در n-بوتیل استات برای محاسبه ضریب نفوذ ثابت و برابر ۳ wt% در نظر گرفته شد. همچنین از میدان نیروی COMPASS استفاده شد. برای ساخت سل آمورف از مولکول‌های بهینه شده استیک اسید و n-بوتیل استات استفاده شد. پس از ساخت سل و بهینه‌سازی هندسی، سل آمورف در محدوده دمایی K ۲۰۰-۴۰۰ بهینه شد. سپس برای رسیدن به حالت تعادل و پیش‌بینی ضریب نفوذ به ترتیب هنگرد کانونی^۱ (NVT) و مجموعه کانونی کوچک (NVE) بر روی سیستم اعمال شد. شکل ۶، نمودار تغییرات ضریب نفوذ بر حسب دما را برای شبیه‌سازی دینامیک مولکولی و همچنین روابط تجربی نشان می‌دهد. همانطور که از شکل ۶ مشاهده می‌شود، نتایج به دست آمده برای ضریب نفوذ مولکولی از رابطه Wilke-Chang در دماهای پایین بسیار به نتایج شبیه‌سازی دینامیکی نزدیک می‌باشد. با افزایش دما ضریب نفوذ پیش‌بینی شده توسط دینامیک مولکولی و روابط تجربی افزایش می‌یابد. با افزایش ضریب نفوذ در واقع شیب نمودار MSD بر حسب زمان شبیه‌سازی افزایش می‌یابد. در واقع با افزایش دما، اندازه جعبه افزایش یافته و اتم‌ها سریعتر حرکت می‌کنند و سبب افزایش ضریب نفوذ مولکولی می‌شود [۳۹]. ضریب نفوذ مولکولی به دست آمده با استفاده از شبیه‌سازی دینامیک مولکولی حاصل متوسط هندسی ۱۰۰ اجرای مختلف برای هر دما می‌باشد.

³ Activation Energy of Diffusion

¹ Canonical ensemble

² Pre-exponential factor

در میدان نیروی، دما و فشار ثابت، تاثیر تعداد مولکولها (ابعاد سل) بر روی پیش بینی چگالی استیک اسید (از ۵ تا ۲۵۰ مولکول استیک اسید) و پارامتر حلالیت n -بوتیل استات (از ۲۵ تا ۲۵۰ مولکول) مقایسه گردید. تعداد مولکول-های بهینه برای پیش بینی چگالی و پارامتر حلالیت ۱۰۰ مولکول به دست آمد. با افزایش بیشتر تعداد مولکولها علاوه بر اینکه دقت پیش بینی زیاد تغییر نمی-کرد بلکه زمان محاسبات به دلیل افزایش تعداد مولکولها و برهمکنش های بین مولکولی بسیار افزایش یافت. نسبت زمان محاسبات شبیه سازی برای پیش بینی چگالی استیک اسید، برای تعداد ۲۵۰ مولکول نسبت به ۱۰۰ مولکول حدود ۴/۳ برابر شد. ضریب نفوذ استیک اسید در n -بوتیل استات در محدوده دمایی $۳۰۳/۱۵\text{ K} - ۲۹۳/۱۵\text{ K}$ با استفاده از شبیه سازی دینامیک مولکولی پیش بینی و با معادلات ویلک-چانگ، شایبل و ردی-دوراسیسوا مقایسه شد.

ضریب نفوذ مولکولی از رابطه ویلک-چانگ در محدوده دمایی $۳۰۳/۱۵\text{ K} - ۲۹۳/۱۵\text{ K}$ بسیار به نتایج شبیه سازی دینامیکی نزدیک بود. ضریب نفوذ مولکولی با افزایش دما به دلیل افزایش فاصله بین مولکولی، افزایش یافت. همچنین رفتار آرنیوسی ضریب نفوذ مولکولی با استفاده از نتایج شبیه سازی به دست آمد و ضریب نفوذ مولکولی در محدوده دمایی $۳۵۳/۱۵\text{ K} - ۲۹۳/۱۵\text{ K}$ با استفاده از معادله آرنیوسی محاسبه شد و با معادلات ویلک-چانگ، شایبل و ردی-دوراسیسوا نیز مقایسه گردید. ضریب نفوذ مولکولی برای معادله آرنیوسی در دماهای بالا به نتایج حاصل از معادله شایبل نزدیک بود در حالی که در دماهای پایین مانند شبیه سازی دینامیک مولکولی به نتایج به دست آمده از معادله ویلک-چانگ نزدیک بود.

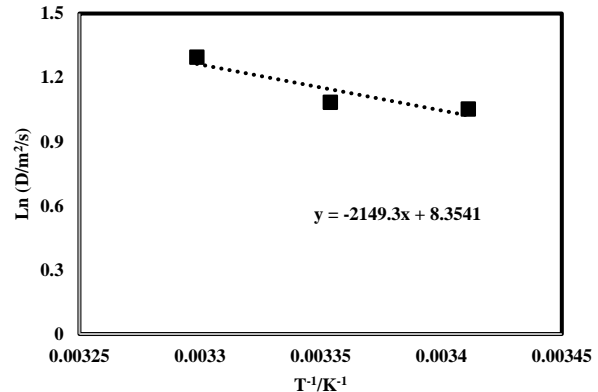
نمادها

D	ضریب نفوذ مولکولی (m^2/s)
E_a	انرژی فعال سازی برای نفوذ (J/mol)
E	انرژی چسبندگی (J/mol)
T	دما (K)
V_m	حجم مولی (ml/mol)
R	ثابت گازها (J/mol.K)
$\tau_i(t)$	بردار جابجایی مولکول i در زمان t
y^{exp}	مقدار تجربی
y^{MD}	مقدار شبیه سازی
δ	پارامتر حلالیت ($(\text{J/cm}^3)^{0.5}$)
δ_d	پارامتر حلالیت پراکندگی ($(\text{J/cm}^3)^{0.5}$)
δ_p	پارامتر حلالیت قطبی ($(\text{J/cm}^3)^{0.5}$)
δ_h	پارامتر حلالیت پیوند هیدروژنی ($(\text{J/cm}^3)^{0.5}$)
ΔH_v	آنتالپی مولی تبخیر (J/mol)
N_α	عداد اتم

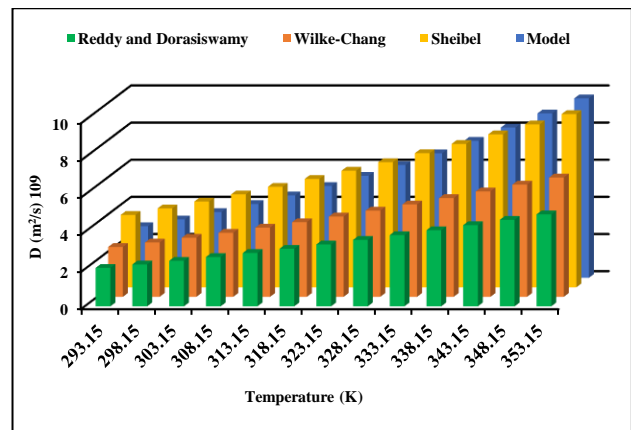
4. Gupta, J., et al., Prediction of solubility parameters and miscibility of pharmaceutical compounds by molecular dynamics simulations. The Journal of Physical Chemistry B, 2011. **115**(9): p. 2014-2023.

5. de la Luz, A.P.r., et al., A new force field of formamide and the effect of the dielectric constant on miscibility. Journal of chemical theory and computation, 2015. **11**(6): p. 2792-2800.

6. Núñez-Rojas, E., H.M. Flores-Ruiz, and J. Alejandre, Molecular dynamics simulations to separate benzene from hydrocarbons using polar and ionic liquid solvents. Journal of Molecular Liquids, 2018. **249**: p. 591-599.



شکل ۷: نمودار آرنیوسی ضریب نفوذ در فشار اتمسفری و محدوده دمایی $۳۰۳/۱۵ - ۲۹۳/۱۵\text{ K}$



شکل ۸: تغییرات ضریب نفوذ بر حسب دما برای معادله آرنیوسی و معادلات ۶-۸

۴- نتیجه گیری

یکی از پارامترهای اصلی برای پیش بینی پارامترها (چگالی، پارامتر حلالیت و ضریب نفوذ مولکولی) در شبیه سازی دینامیک مولکولی انتخاب میدان نیروی مناسب می باشد. با مقایسه نتایج تجربی و شبیه سازی دینامیک مولکولی پارامتر حلالیت استیک اسید و n -بوتیل استات، میدان نیروی COMPASS در شرایط یکسان (دما و فشار ثابت) بیشترین دقت را در پیش بینی پارامتر حلالیت نسبت به سایر میدان نیروهای Universal, Dreiding, و Cvff داشت. اختلاف پارامتر حلالیت استیک اسید و n -بوتیل استات $\Delta\delta = ۴/۲ (\text{J/cm}^3)^{0.5}$ به دست آمد که با توجه به نتایج به دست آمده توسط گرینهاگ و همکارانش می توان نتیجه گرفت که این دو ترکیب در هم اختلاط پذیر هستند.

مراجع

1. Feng, L., et al., Liquid-liquid equilibrium study for the ternary system of Water+ acetic Acid+ 2-octanol. Journal of Chemical & Engineering Data, 2020. **65**(4): p. 1531-1537.

2. Huanhuan, Z., et al., A review on recovery technologies of acetic acid from industrial wastewater. Chemical Industry and Engineering Progress, 2015. **34**(06): p. 1768.

3. Reichardt, C. and K. Dimroth, Lösungsmittel und empirische Parameter zur Charakterisierung ihrer Polarität, in Lösungen und Lösungsmittel. 1968, Springer. p. 1-73.

29. Zhao, X. and H. Jin, Correlation for self-diffusion coefficients of H₂, CH₄, CO, O₂ and CO₂ in supercritical water from molecular dynamics simulation. *Applied Thermal Engineering*, 2020. **171**: p. 114941.
30. Moradi, H., et al., Prediction of methane diffusion coefficient in water using molecular dynamics simulation. *Heliyon*, 2020. **6**(11): p. e05385.
31. Moradi, H., et al., Effect of Si/Al ratio in the faujasite structure on adsorption of methane and nitrogen: a molecular dynamics study. *Chemical Engineering & Technology*, 2021. **44**(7): p. 1221-1226.
32. Higashi, H. and K. Tamura, Calculation of diffusion coefficient for supercritical carbon dioxide and carbon dioxide+ naphthalene system by molecular dynamics simulation using EPM2 model. *Molecular Simulation*, 2010. **36**(10): p. 772-777.
33. Kadoura, A., A.K. Narayanan Nair, and S. Sun, Molecular dynamics simulations of carbon dioxide, methane, and their mixture in montmorillonite clay hydrates. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2016. **120**(23): p. 12517-12529.
34. Wilke, C. and P. Chang, Correlation of diffusion coefficients in dilute solutions. *AIChE journal*, 1955. **1**(2): p. 264-270.
35. Scheibel, E.G., Correspondence. *Liquid Diffusivities. Viscosity of Gases. Industrial & Engineering Chemistry*, 1954. **46**(9): p. 2007-2008.
36. Reddy, K. and L. Doraiswamy, Estimating liquid diffusivity. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 1967. **6**(1): p. 77-79.
37. Burke, J., *Solubility parameters: theory and application*. 1984.
38. Moradi, H., H. Bahmanyar, and H. Azizpour, Molecular simulation of liquid-liquid extraction of acetic acid and acetone from water in the presence of nanoparticles based on prediction of solubility parameters. *Heliyon*, 2024. **10**(19).
39. Moradi, H., et al., Prediction of methane diffusion coefficient in water using molecular dynamics simulation. *Heliyon*, 2020. **6**(11).
40. Martins, L.F., et al., Prediction of diffusion coefficients of chlorophenols in water by computer simulation. *Fluid Phase Equilibria*, 2015. **396**: p. 9-19.
41. Frank, M.J., J.A. Kuipers, and W.P. van Swaaij, Diffusion coefficients and viscosities of CO₂+ H₂O, CO₂+ CH₃OH, NH₃+ H₂O, and NH₃+ CH₃OH liquid mixtures. *Journal of chemical & engineering data*, 1996. **41**(2): p. 297-302.
42. Pereira, L.A., et al., Diffusion coefficients of fluorinated surfactants in water: experimental results and prediction by computer simulation. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2014. **59**(10): p. 3151-3159.
7. Moradi, H., et al., Molecular dynamics simulation of H₂S adsorption behavior on the surface of activated carbon. *Inorganic Chemistry Communications*, 2020. **118**: p. 108048.
8. Moradi, H., et al., Molecular dynamic simulation of carbon dioxide, methane, and nitrogen adsorption on Faujasite zeolite. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2022. **43**: p. 70-76.
9. Moradi, H., H. Azizpour, and M. Mohammadi, Study of adsorption of propane and propylene on CHA zeolite in different Si/Al ratios using molecular dynamics simulation. *Powder Technology*, 2023. **419**: p. 118329.
10. Emamian, M., et al., Performance of molecular dynamics simulation for predicting of solvation free energy of neutral solutes in methanol. *Chemical Product and Process Modeling*, 2022. **17**(5): p. 489-497.
11. Moradi, H., et al., Supercritical Methanol and Ethanol Solubility Estimation by Using Molecular Dynamics Simulation. *Chemical Engineering & Technology*, 2023. **46**(10): p. 2167-2174.
12. Moradi, H., et al., Prediction of Water-Methanol Mixture Properties by Molecular Dynamics Simulation. *Chemical Engineering & Technology*, 2023. **46**(9): p. 1950-1956.
13. Moradi, H., et al., Prediction of water adsorption isotherm on 13X zeolite in different temperatures and investigating the effect of non-framework cations using dynamic simulation. *Applied Surface Science Advances*, 2023. **18**: p. 100522.
14. Moradi, H., H. Bahmanyar, and H. Azizpour, Investigation of solvent extraction of acetic acid and acetone from water in the presence of SiO₂ nanoparticles using molecular dynamics simulation. *Journal of Molecular Graphics and Modelling*, 2024. **133**: p. 108871.
15. Zhang, M., et al., Study on the solubility parameter of supercritical carbon dioxide system by molecular dynamics simulation. *Journal of Molecular Liquids*, 2017. **248**: p. 322-329.
16. Sistla, Y.S., L. Jain, and A. Khanna, Validation and prediction of solubility parameters of ionic liquids for CO₂ capture. *Separation and purification technology*, 2012. **97**: p. 51-64.
17. Moradi, H., et al., Enhancement of supercritical carbon dioxide solubility models using molecular simulation data. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2022. **39**(3): p. 717-723.
18. Hildebrand, J.H., SOLUBILITY. *Journal of the American Chemical Society*, 1916. **38**(8): p. 1452-1473.
19. Scatchard, G., Equilibria in Non-electrolyte Solutions in Relation to the Vapor Pressures and Densities of the Components. *Chemical Reviews*, 1931. **8**(2): p. 321-333.
20. Hansen, C.M., The three dimensional solubility parameter. *Danish Technical: Copenhagen*, 1967. **14**.
21. Hansen, C.M., Hansen solubility parameters: a user's handbook. 2007: CRC press.
22. Mohammad, M.A., A. Alhalaweh, and S.P. Velaga, Hansen solubility parameter as a tool to predict cocrystal formation. *International journal of pharmaceuticals*, 2011. **407**(1-2): p. 63-71.
23. Greenhalgh, D.J., et al., Solubility parameters as predictors of miscibility in solid dispersions. *Journal of pharmaceutical sciences*, 1999. **88**(11): p. 1182-1190.
24. Forster, A., et al., Selection of excipients for melt extrusion with two poorly water-soluble drugs by solubility parameter calculation and thermal analysis. *International journal of pharmaceuticals*, 2001. **226**(1-2): p. 147-161.
25. Li, C. and A. Strachan, Cohesive energy density and solubility parameter evolution during the curing of thermoset. *Polymer*, 2018. **135**: p. 162-170.
26. Du, Y., et al., Molecular Dynamics Study on the Suitable Compatibility Conditions of a CO₂-Cosolvent-Light Hydrocarbon System by Calculating the Solubility Parameters. *Energy & Fuels*, 2020. **34**(3): p. 3483-3492.
27. Marry, V., et al., Microscopic simulation of structure and dynamics of water and counterions in a monohydrated montmorillonite. *The Journal of chemical physics*, 2002. **117**(7): p. 3454-3463.
28. Zeebe, R.E., On the molecular diffusion coefficients of dissolved CO₂, HCO₃⁻, and CO₃²⁻ and their dependence on isotopic mass. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2011. **75**(9): p. 2483-2498.