

# 行政院國家科學委員會專題研究計畫期末報告

## 長鏈型分子狀態方程式推導與汽液相平衡測量(2/2)

主持 人：陳延平 教授

執行機關：國立台灣大學化學工程系

計畫編號：NSC 90-2214-E-002-017

執行期限：90/08/01 ~ 91/07/31

### 一、中文摘要：

本研究重新推導一方井流體配位數模式，作為新長鏈型分子狀態方程式。在混合物汽液相平衡計算方面，本研究所提出之新狀態方程式配合凡得瓦爾單一流體混合規則，對於混合物汽液相平衡計算得到滿意的結果。對於高分子溶液之相平衡計算，本研究所提出之新長鏈型分子狀態方程式，不論是溶劑在高分子溶液中之活性、溶解度及平衡壓力計算，都具有相當高的準確性。

### 二、英文摘要：

A new EOS is derived by employing a modified coordination number expression. It also agrees well with the computer simulation results for square-well fluids. The new EOS is further extended to phase equilibrium calculations of fluid mixtures. Satisfactory results are also obtained from low molecular weight systems to polymers. Comparison of the calculated results with other EOS is also presented.

### 三、序論

近年來因科技的進步，工業需要量少而質精的特用化學品，使得複雜但準確的理論狀態方程式常應用於特用化學品之熱力學性質計算上。Chapman et

al. (1990)提出 Statistical Association Fluid Theory(SAFT)狀態方程式，此狀態方程式理論源自 Wertheim (1984)所推導出的聚合之熱力學微擾理論。Huang and Radosz (1990)將 SAFT 狀態方程式應用於真實系統。Yu and Chen(1994)首先將 SAFT 狀態方程式應用於液-液相平衡計算，測試 41 組二成分與 8 組三成分系統，結果都顯示 SAFT 狀態方程式有不錯的結果。

Tavares et al. (1997)利用 Chang and Sandler(1994)所提出 Percus-Yevick approximation 方法得到一數學展開式，當作硬球的 radial distribution function，再利用微擾理論，修改 SAFT 狀態方程式。Gil-Villegas et al. (1997)提出另一種 Square-Well Chain Fluid of Variable Well Width 狀態方程式，其所使用方法是利用均值理論及微擾理論，而得到 SAFT-VR 狀態方程式。綜合以上的論述可知，新一代的理論狀態方程式，必須同時能完整描述 hard sphere chain 和 square-well chain 的行為，且狀態方程式複雜性不能太高，才能符合工程的需求。所以本研究計畫之目的，在於重新推導新一代的理論狀態方程式，使其不但能完整描述 hard sphere chain 和 square-well chain 的行為，且狀態方程式型式要簡單可應用於工程上。因此，本研究所推導的理論狀態方程式將與分子模擬的結果比較，並將所發展之理論狀態方程式應用於真實系統上，以證明本研究

所發展之理論狀態方程式之準確性。

#### 四、理論推導

SAFT 狀態方程式若以壓縮係數 (Compressibility Factor) 型式可表示為：

$$Z = 1 + Z^{\text{seg}} + Z^{\text{chain}} + Z^{\text{asso}} \quad (1)$$

$$Z^{\text{seg}} = m(Z^{\text{hs}} + Z^{\text{disp}}) \quad (2)$$

其中  $m$  為每個分子所含 Segment 之個數。 $Z^{\text{hs}}$  為 Segment 與 Segment 之間產生的硬球排斥力貢獻， $Z^{\text{disp}}$  為分子間所產生的吸引力貢獻， $Z^{\text{chain}}$  為 Segment 與 Segment 間結合成長鏈狀分子之鍵結力貢獻， $Z^{\text{asso}}$  為極性分子聯結效應之吸引力貢獻。

本研究所研究之全新理論狀態方程式，發展一方井流體配位數模式作為分子間 Dispersion 作用所產生的吸引力貢獻，對於結合成長鏈狀分子之鍵結力貢獻，則採用迴歸分子模擬數據所獲得的迴歸項。至於分子間產生的硬球排斥力貢獻，則採用 Carnahan and Starling (1969) 利用分子模擬數據所推導出的模式，其型式為：

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

其中  $\eta = \pi\rho\sigma^3/6 = \pi\rho v^0/6$ ， $v^0$  為表示為分子直徑的三次方。

本研究採用配位數的方式，即在密度趨近於零時之邊界條件乘上一修正項，而此修正項可藉由分子模擬數據迴歸而獲得，其型式如下：

$$N_c = \left[ \frac{4\pi}{3}(\lambda^3 - 1)\rho\sigma^3 \exp(-\frac{\epsilon}{kT}) \right] \times \\ \left[ 1 + (1.28\exp(-\frac{\epsilon}{kT}) + f(\sqrt{2} - \rho\sigma^3) - 1)(1 - \exp(1 - \phi)) \right] \quad (4)$$

$$f = \left[ 0.25112 - 0.58939\left(\frac{\epsilon}{kT}\right) + 0.33225\left(\frac{\epsilon}{kT}\right)^2 \right] \exp\left(\frac{2\epsilon}{kT}\right) \quad (5)$$

$$\phi = \frac{\sqrt{2} + \rho\sigma^3}{\sqrt{2} - \rho\sigma^3} \quad (6)$$

其中  $\rho\sigma^3$  分子的為比密度， $\frac{\epsilon}{kT}$  為方井流體的比作用能。以壓縮係數型式則可表示為：

$$Z^{\text{disp}} = \frac{2\pi}{3}(\lambda^3 - 1)\rho\sigma^3 \left[ (1 + 1.28\frac{\epsilon}{kT} - e^{\frac{\epsilon}{kT}})e^{1-\eta}(1 + \alpha) - 1.28\frac{\epsilon}{kT} + f\left(\frac{\epsilon}{kT}\right)[(e^{1-\eta} - 1)(\sqrt{2} - 2\rho\sigma^3) + (\sqrt{2} - \rho\sigma^3)e^{1-\eta}\alpha] \right] \quad (7)$$

本研究認為真實方井流體長鏈狀分子之鍵結力貢獻可表示成：

$$\text{方井流體長鏈效應} = [\text{硬球長鏈效應} + \text{體積效應} \times \text{溫度效應}] \quad (8)$$

本研究認為方井流體結成長鏈狀分子之鍵結力項，以壓縮係數型式可表示成：

$$Z^{\text{chain}} = (1-m) \left[ \frac{\eta(5-2\eta)}{(1-\eta)(2-\eta)} + Z^{\text{corr}}(\lambda, \sigma) f^{\text{corr}}\left(\frac{\epsilon}{kT}\right) \right] \quad (9)$$

$$Z^{\text{corr}}(\lambda, \sigma) = \frac{(1+5\eta_{\text{eff}})(\eta_{\text{eff}} + c_2\eta^2 + 2c_3\eta^3)}{2(1+\eta_{\text{eff}})^3} \quad (10)$$

$$f^{\text{corr}}\left(\frac{\epsilon}{kT}\right) = 18.64084\left(\frac{\epsilon}{kT}\right) + 21.67648\left(\frac{\epsilon}{kT}\right)^2 - 4.19834\left(\frac{\epsilon}{kT}\right)^3 \quad (11)$$

$$\eta_{\text{eff}} = c_1\eta + c_2\eta^2 + c_3\eta^3 \quad (12)$$

$$\begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1.01217 & 1.41012 & -1.42229 \\ 0.40337 & 3.47579 & -3.87916 \\ -4.27319 & 2.33210 & 1.94109 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 \\ \lambda \\ \lambda^2 \end{bmatrix} \quad (13)$$

因此利用(10)及(11)式則可以成功地描述體積效應及溫度效應。所以，將(3)、(7)及(9)式代入(1)式中，即可得本研究所發展之純物質長鏈型分子狀態方程式。對於本研究所提出新的純物質長鏈型分子狀態方程式，其計算所需要的純物質參數有四個參數，分別為  $m$ 、 $\lambda$ 、 $V^0$  與  $\epsilon/kT$ 。由實驗數據的迴歸中，我們發現方井流體分子的分子直徑參數( $V^0$ )與分子之比作用能參數( $\epsilon/kT$ )是隨溫度改變而變的函數，因此我們重新定義分子直徑參數、分子之比作用能參數與溫度的關係。在混合物汽液相平衡計算時，我們將混合物考慮成一虛擬之純物質，而其混合物參數則使用凡得瓦爾單一流體混合規則。

## 五、結果與討論

本研究所提出之新長鏈型分子狀態方程式對於純物質之飽和性質估算具有相當好的結果。Fig1 為 Ethane 及 n-Octane 的汽液相平衡計算結果，從此圖計算結果可看出，本研究所提出之新長鏈型分子狀態方程式，對 Ethane 及 n-Octane 的汽液相平衡的計算，可獲得令人滿意的結果。Fig2 為 PMMA 在各等溫線下，比體積與壓力之關係圖，由此圖可知，本研究所提出之新長鏈型分子狀態方式計算出高分子物質之比體積與實驗值極為接近。

Table1 為本研究所提出之新長鏈型分子狀態方程式，進行兩成分系統汽液相平衡計算之結果，其系統壓力涵蓋低壓至高壓，共 29 組系統、1131 個資料點。計算方式為泡點壓力計算法，給定溫度及液相組成，求解壓力與汽相組成，並比較壓力的絕對平均相對誤差，與汽相組成的絕對平均誤差。從表中顯示出以本研究所提之新長鏈型分子狀態方程式計算的結果，包括壓力與汽相組成兩方面均明顯優於 GFD 狀態方程式。本研究也應用新長鏈型分子狀態方程式於高分子溶液

汽液相平衡之溶劑溶解度、平衡壓力及溶劑活性的計算，皆顯示新長鏈型分子狀態方程式具有不錯的計算結果。

## 六、結論

本研究利用方井流體配位數模式來描述分子間之吸引力貢獻，以硬球模式加上由分子模擬數據迴歸而得之關聯式表示方井流體長鏈狀分子之鍵結力貢獻，推導出新長鏈型分子狀態方程式。本研究所提出之新長鏈型分子狀態方程式在分子模擬及真實分子系統之純物質及混合物相平衡計算上，其結果令人非常滿意。

## 七、參考文獻

- Carnahan, N. F. and Starling, K. E., 1969. *J. Chem. Phys.*, 51, 635-636
- Chang, J. and Sandler, S. I., 1994. *Mol. Phys.*, 81, 735-744
- Chapman, W. G., Gubbins, K., Jackson, G. and Radosz, M., 1990. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 29, 1709-1721
- Gil-Villegas, A., Galindo, A., Whitehead P. J., Mills, S. J. and Jackson, G., 1997. *J. Chem. Phys.*, 106, 4168-4186
- Huang, S. H. and Radosz, M., 1990. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 29, 2284-2294
- Tavares, F. W., Chang, J. and Sandler, S. I., 1997. *Fluid Phase Equilibria*, 140, 129-143
- Wertheim, M. S., 1984. *J. Stat. Phys.*, 35, 19-34
- Yu, M.-L. and Chen, Y.-P., 1995. *Fluid Phase Equilibria*, 111, 37-51

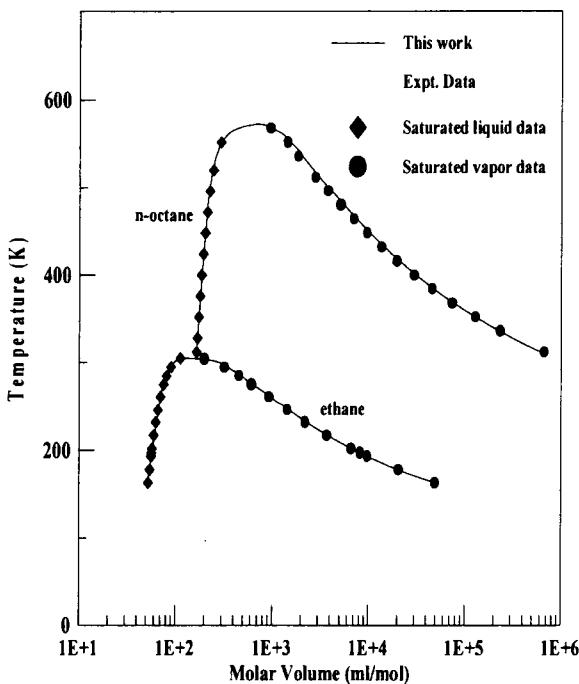


Fig 1 Comparison of the calculated coexisting vapor and liquid densities for ethane and n-octane

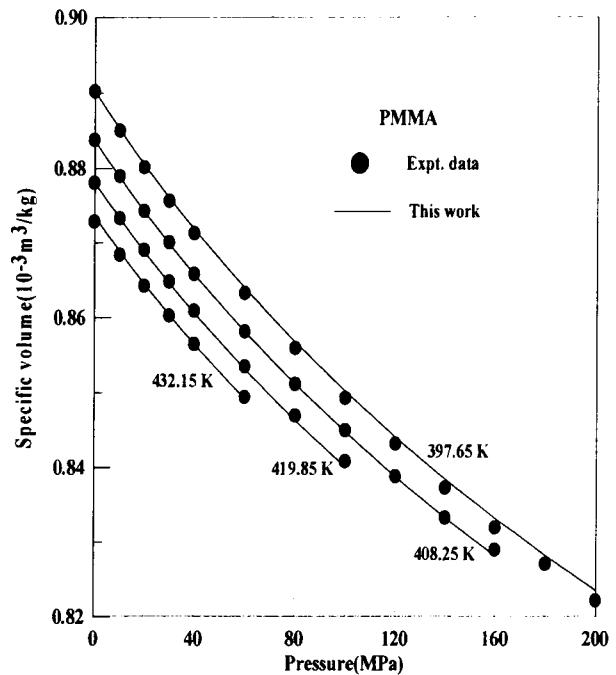


Fig 2 Specific volumes of PMMA calculated in this work at various temperatures and pressures.

Table 1 Comparison of the VLE calculation results of fluid mixtures from various equations of state (Typical example)

System	Temp. range (K)	No. of data points	GFD EOS			This work		
			Optimum $K_u$	AAD P (%)	$\Delta y$ (%)	Optimum $K_u$	AAD P (%)	$\Delta y$ (%)
ethane + propene	260-277	10	0.00047	0.27	1.38	0.00078	0.22	1.05
propene + propane	244-344	99	0.00159	1.66	0.41	0.00247	1.56	0.43
1-butene+propene	277-344	26	-0.00713	1.11	1.22	-0.00684	1.24	0.98
n-hexane + benzene	293-343	44	0.02416	0.88	0.60	0.01547	0.54	0.36
toluene + n-decane	373-383	19	0.01095	2.83	0.67	0.00971	1.45	0.89
methane + n-butane	144-394	135	-0.09975	5.93	4.44	-0.09542	4.23	1.97
methane + n-pentane	191-444	138	-0.09025	6.55	3.57	-0.09102	5.69	2.07
methane + n-hexane	464-543	14	-0.18297	8.68	2.37	-0.09987	7.54	1.57
methane +octane	298-423	33	-0.07084	3.88	0.24	0.00475	2.33	0.98
methane + n-decane	511-543	12	-0.17972	4.82	3.96	0.00147	4.68	1.48
methane + n-eicosane	373-573	15	-0.15453	6.97	0.12	-0.03047	5.14	1.56
CO <sub>2</sub> +benzene	298-313	17	-0.03279	3.90	0.52	0.00148	1.09	0.71
CO <sub>2</sub> + n-hexadecane	463-664	16	-0.08952	7.78	1.95	-0.01982	6.37	1.27
Grand Average		743	<b>3.70</b>	<b>2.02</b>		<b>2.93</b>	<b>1.24</b>	