

# 行政院國家科學委員會專題研究計畫期末報告

## 應用群聚溶合模式於超臨界萃取之理論探討

### 及多成分系統之高壓相平衡測量 (2/2)

計畫編號：NSC-91-2214-E-002-008

執行期限：91年8月1日至92年7月31日

主持人：陳延平 台大化工系教授

#### 一、中文摘要：

由於高分子材料廣泛應用在塗料、發泡等製程中，又為符合環保要求，傳統之發泡劑，例如 CFC-11 以及 CFC-12 皆被禁用，而以二氧化碳或是氮氣取代。因此，該系統之熱力學性質，如汽液相平衡數據以及氣體在高分子溶液中之溶解度，為製程發展與設計中不可獲缺的資料。

本研究應用 SAFT-VR 狀態方程式，計算純物質特性。並將迴歸所得之特性參數，進一步延伸至氣體溶解度之計算，得到令人滿意之準確度。此外，文中亦比較別種狀態方程式之計算結果，例如 Sanchez-Lacombe (SL) 與 Panayiotou-Vera (PV) 模式。

#### 二、英文摘要：

The solubility of gases in polymers is of great importance for many applications and processes. Accordingly, the corresponding information of gas solubility in polymer solutions at various temperatures and pressures are essential. The SAFT-VR model was employed in this study to calculate the gas solubility.

Good agreements between the calculated values and experimental data are obtained using the SAFT-VR EOS. The results are compared with those from the widely used SL and PV EOSs.

#### 三、前言：

過去曾有不同學者針對各式氣體在高分子溶液中之溶解度進行計算。Beret 和 Prausnitz [1] 提出 perturbed-hard chain 理論，計算高分子溶液中之氣體溶解度。由於 lattice-fluid 理論可以適當描述出高分子溶液之相行為，Sanchez 和 Lacombe [2] 以及 Panayiotou 和 Vera [3] 分別以其為基礎，推展出不同型態之狀態方程式。近年來，亦有學者利用三次立方狀態方程式，模擬高壓氣體與高分子溶液系統之行為並且計算氣體溶解度。例如，Zhong 和 Masuoka [4] 於 1998 年針對 17 種雙成分系統，計算高壓系統中，氣體在高分子溶液中的溶解度，所得之平均誤差約為 10%。另外，2003 年 Hamed 等人 [5] 利用 GCLF (group-contribution lattice-fluid) 狀態方程式，預測二氧化碳在不同高分子

溶液中的溶解度，並獲得以下結論：在所測試之 9 組系統中，誤差大多小於 25%。

SAFT-VR 狀態方程式為 SAFT 模式之延伸版本，由 Gil-Villegas 等人[6] 於 1997 年所發表。SAFT-VR 方法乃是考慮由硬球所組成之鏈狀分子，其吸引力作用範圍並非定值，而與分子種類相關，並且將作用力展開至二次擾動項 (second-order perturbation)。由近年來之研究可看出[7-9]，SAFT-VR 狀態方程式之應用範圍廣泛，不論是對於小的極性分子或是長鏈烷類，皆可以正確地描述出其純物質或混合物之相行為。此外，SAFT-VR 方法亦可應用至電解質溶液、高分子溶液以及含高壓二氧化碳系統。

由於 SAFT-VR 模式之適用性廣，並且具有相當程度之準確性，本研究使用 SAFT-VR 模式，探討高壓氣體在 高分子溶液中之溶解度。本研究選用 17 組系統，氣體包括二氧化碳、氮氣、 乙烯以及丙烯，進行相關計算。並且 依照所得結果，將 SAFT-VR 狀態方 程式與其他熱力學方法加以比較。

#### 四、計算方法：

由於本研究所考慮之系統皆不具 締合性 (association)，則可忽略締合 作用力對於自由能之貢獻。故 SAFT-VR 狀態方程式之表示法如下式 (1) 所示：

$$\frac{A}{NkT} = \frac{A^{ideal}}{NkT} + \frac{A^{mono}}{NkT} + \frac{A^{chain}}{NkT} \quad (1)$$

其中，A 代表分子之總自由能。而  $A^{ideal}$ 、 $A^{mono}$  與  $A^{chain}$  分別為理想氣體、

單體分子以及鏈狀分子之貢獻。又  $A^{mono}$  可以表示為：

$$\frac{A^{mono}}{NkT} = \left( \sum_{i=1}^n x_i m_i \right) a^M \quad (2)$$

$m_i$  為每一單位鏈長中節段(segment)之 個數，而  $a^M$  代表每一節段單體自由能 之貢獻。忽略高次項，自由能  $a^M$  可展 開為：

$$a^M = a^{HS} + \beta \times a_1 + \beta^2 \times a_2 \quad (3)$$

其中， $a^{HS}$ 、 $a_1$  以及  $a_2$  分別為硬球基準 項(hard-sphere reference term)、一次擾 動項(first-order perturbation)與二次擾 動項(second-order perturbation)。

此外， $A^{chain}$  與節段數有關，如下 式 (4) 所示：

$$\frac{A^{chain}}{NkT} = - \sum x_i (m_i - 1) \ln g_{ii}^M(\sigma_i) \quad (4)$$

$g_{ii}^M(\sigma_i)$  為徑分佈函數 (radial distribution function) 在半徑  $\sigma_i$  時之接 觸值(contact value)。

對於一般雙成分系統(成分 1 與 2) 之汽液相平衡計算時，若系統達到兩 相平衡 (相 I 與 II)，則需滿足下列條 件：

$$P^I = P^{II} \quad (5-a)$$

$$T^I = T^{II} \quad (5-b)$$

$$\mu_1^I = \mu_1^{II} \quad (5-c)$$

$$\mu_2^I = \mu_2^{II} \quad (5-d)$$

但由於高分子聚合物之蒸汽壓相當

小，因此，高分子聚合物在汽相之比例可以忽略不計，而假設汽相中僅有氣體存在。

應用 SAFT-VR 狀態方程式進行氣體溶解度計算時，需要先決定以下 4 個模式參數，包括，節段數  $m$ 、半徑  $\sigma$ 、能量  $\varepsilon/k_B$  以及可變範圍  $\lambda$ 。迴歸純物質液體密度與蒸汽壓之實驗數據，即可得到該物質之特定參數。並且利用混合規則，決定混合物的模式參數，進而探討雙成分系統之相行為。

## 五、結果與討論

本研究應用 SAFT-VR 狀態方程式計算高壓氣體在高分子溶液中之溶解度。計算過程中，所需之純物質模式參數，係由文獻中取得或是直接迴歸該物質之熱力學性質，例如，液體密度與蒸汽壓實驗數據。表一列出迴歸得到 15 種相關高分子聚合物之模式參數以及絕對平均誤差。本研究發現，利用 SAFT-VR 模式迴歸計算高分子聚合物之液體體積，可以得到令人滿意的結果。對於共聚物 ICP-PP 之計算結果，表示於圖一。計算值與實驗數據相吻合，絕對平均誤差約為 0.1%。

若將計算範圍從純物質拓展至雙（多）成分系統，組合律是絕對必要的。在此，本研究選用之混合規則如下所示：

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{2}(\sigma_{ii} + \sigma_{jj}) \quad (6)$$

$$\varepsilon_{ij} = (\varepsilon_{ii} + \varepsilon_{jj})^{0.5} (1 - k_{ij}) \quad (7)$$

$$\lambda_{ij} = \frac{\lambda_{ii}\sigma_{ii} + \lambda_{jj}\sigma_{jj}}{\sigma_{ii} + \sigma_{jj}} \quad (8)$$

其中， $k_{ij}$  為系統可調參數，可以藉由實驗數據之迴歸而得。

應用 SAFT-VR 狀態方程式計算所得氣體溶解度之誤差，則列於表二。就表二數據所示，平均計算絕對誤差大多在 10% 以下。並且，無論  $k_{ij}$  值是否與系統溫度相關，計算結果並無太大差異，對於所研究之 17 組系統共 394 個數據點而言，所得之絕對平均誤差分別為 6.27% (T-independent  $k_{ij}$ ) 與 4.18% (T-dependent  $k_{ij}$ )。圖二顯示出二氧化碳在 PS 溶液中之溶解度。我們觀察到對於此系統，無論  $k_{ij}$  是否與溫度相關，利用 SAFT-VR 模式均可得到與實驗數據相符之溶解度，且其計算絕對平均誤差分別為 5.77% 以及 4.41%。

最後，本研究亦使用其他熱力學模式，進行高壓氣體在高分子溶液中溶解度之計算，並且將所得結果與 SAFT-VR 狀態方程式之計算誤差相比較。以文獻中常被引用來描述高分子溶液相行為之 lattice-fluid 理論為基礎，所推展之 SL 與 PV 狀態方程式，於本研究中被引用。首先假設在系統溫度範圍不大之條件下， $k_{ij}$  值幾為一定值。針對 6 組雙成分系統，應用三種不同模式求得計算結果。SAFT-VR 模式之計算能力與 SL 模式相近，均能提供令人滿意之計算結果，絕對平均誤差分別為 8.47% 與 8.56%。利用 PV 狀態方程式進行氣體溶解度計算時，誤差較前兩種模式略微增加，絕對平均誤差為 12.45%。

## 六、結論

本研究利用 SAFT-VR 狀態方程式，計算高壓氣體在聚合物溶液中之溶解度。藉著迴歸聚合物之液體體積，我們得到 4 個特定之模式參數。並且運用混合規則，將純物質計算拓展到多成分系統。

對於本研究所選用之雙成分系統，SAFT-VR 模式可提供令人滿意之溶解度計算結果。並且發現在一般的溫度範圍內，可調參數  $k_{ij}$  值隨溫度變化並不明顯。我們亦使用其他熱力學方法進行相同計算，總括來說，在計算氣體在聚合物溶液中溶解度時，SAFT-VR 與 SL 模式皆提供令人滿意之計算結果，而應用 PV 模式所得之計算誤差則相對較大。

## 七、參考文獻

- [1] Beret, S. and Prausnitz, J. M., *Macromolecules*, 8 (1975) 536-538
- [2] Sanchez, I. C. and Lacombe, R. H., *J. Phys. Chem.*, 80 (1976) 2352-2362
- [3] Panayiotou, C. and Vera, J. H., *Polym. J.*, 14 (1982) 681-694
- [4] Zhong, C. and Masuoka, H., *Fluid Phase Equilib.* 144 (1998) 49-57
- [5] Hamed, M., Muralidharan, V., Lee, B. C. and Danner, R. P., *Fluid Phase Equilib.* 204 (2003) 41-53
- [6] Gil-Villegas, A., Galindo, A., Whitehead, P. J., Mills, S. J., Jackson, G. and Burgess, A. N., *J. Chem. Phys.* 106 (1997) 4168-4186
- [7] McCabe, C., Gil-Villegas, A. and Jackson, G., *J. Phys. Chem. B* 102 (1998) 4183-4188
- [8] McCabe, C., Galindo, A.,

García-Lisbona, M. N. and Jackson, G., *Ind. Eng. Chem. Res.* 40 (2001) 3835-3842

- [9] Galindo, A. and Blas, F. J., *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 4503-4515

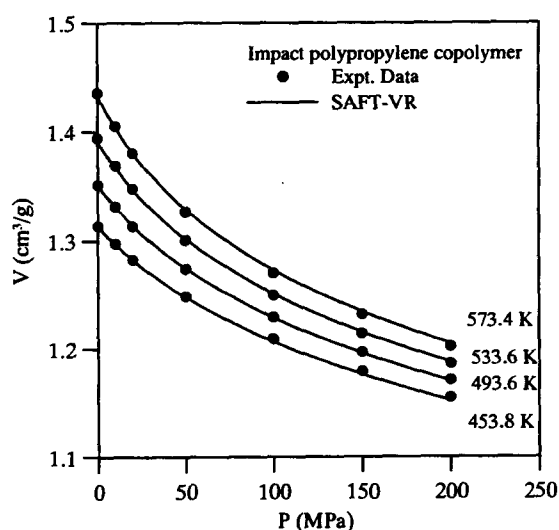


Fig. 1 Comparison of the experimental data and calculated liquid volume of copolymer, ICP-PP using the SAFT-VR model

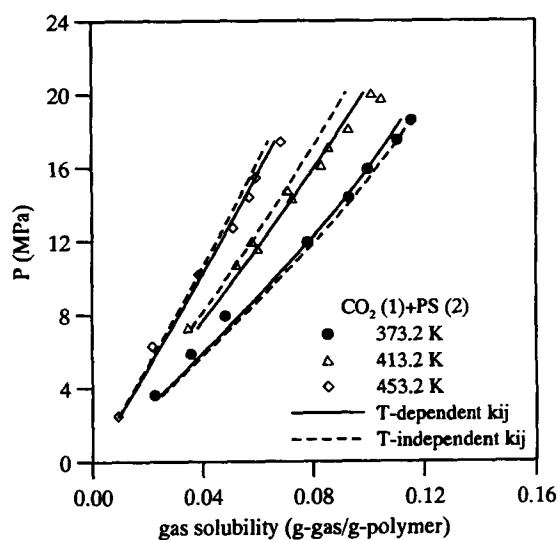


Fig. 2 Comparison of the calculated gas solubility using T-independent  $k_{ij}$  and T-dependent  $k_{ij}$  for the system of  $\text{CO}_2$ +PS

Table 1. Regressed parameters and calculated results for the systems of pure polymers using the SAFT-VR model

Polymer	MW (g/mol)	T (K)	P (MPa)	Data Pts	m/MW	$\sigma$ (Å)	$\epsilon/k_B$ (K)	$\lambda$	AAD (%)
LDPE	600,000	413.15-473.15	0.1-100	44	0.0240	4.1246	343.9873	1.5732	0.07
HDPE	52,000	413.15-473.15	0.1-196	52	0.0136	5.1600	518.5592	1.4508	0.10
PS	279,000	388.55-468.75	0.1-200	69	0.0142	4.7229	426.9575	1.8071	0.14
PP	570,000	503.15-563.15	0.1-200	52	0.0141	5.0474	451.5047	1.4629	0.10
PB	1,800,000	423.15-513.15	0.1-200	52	0.0148	4.9626	469.7971	1.4489	0.10
PVAC	330,000	308.15-373.15	0.1-80	110	0.0240	3.6844	296.9630	1.7180	0.03
PMMA	100,000	386.65-432.15	0.1-200	41	0.0251	3.6168	339.9704	1.6557	0.08
PBMA	100,000	295.15-472.65	0.1-200	168	0.0203	4.1119	400.2573	1.5039	0.19
PCHMA	100,000	382.75-472.05	0.1-200	90	0.0180	4.2000	427.5870	1.5410	0.12
PC	60,000	423.8-603.4	0.1-200	57	0.0160	4.2784	496.6316	1.4382	0.08
ICP-PP	240,000	453.8-573.4	0.1-200	49	0.0103	5.8022	613.3639	1.3226	0.10
PIB	36,000	325.95-383.15	0.1-100	55	0.0157	4.7661	499.3096	1.6845	0.06
PDMS	166,000	298.05-343.05	0.1-100	66	0.0167	4.4301	315.3462	1.4775	0.05
PBD	100,000	277.15-328.15	0.1-250	84	0.0165	4.7936	489.2773	1.7986	0.07
PPO	47,000	489.15-593.15	0.1-170	75	0.0222	3.8277	350.9961	1.5303	0.08

Table 2. Calculated results of gas solubility for the binary systems of gas (1) + polymer (2) using the SAFT-VR model

Binary systems	Temp. range (K)	Pressure range (MPa)	Data pts	AAD (%)	
				T-independent $k_{ij}$	T-dependent $k_{ij}$
CO <sub>2</sub> + PS	373.2-453.2	2.472-20.036	26	5.77	4.41
CO <sub>2</sub> + PP	433.2-473.2	5.419-17.529	20	9.54	9.37
CO <sub>2</sub> + HDPE	433.2-473.2	6.608-18.123	17	8.37	8.20
CO <sub>2</sub> + PVAC	313.15-373.15	0.199-17.449	31	4.04	2.46
CO <sub>2</sub> + PMMA	398.15-473.15	0.1-2.0	41	2.22	0.81
CO <sub>2</sub> + PBMA	313.2-353.2	0.549-10.20	63	9.45	4.38
CO <sub>2</sub> + PPO (L)	373.15-473.15	2.097-19.964	19	8.18	5.27
CO <sub>2</sub> + PPO (H)	373.15-473.15	1.983-20.208	30	8.31	8.22
CO <sub>2</sub> + PIB	461.48	0.101-2.027	12		0.25
CO <sub>2</sub> + PBD	298	0.1-4.5	10		3.88
CO <sub>2</sub> + PDMS	298	0.1-4.5	10		7.21
N <sub>2</sub> + PS	373.2-453.2	6.452-18.011	18	14.14	2.40
N <sub>2</sub> + PP	453.2-473.2	4.013-17.999	14	7.74	3.07
N <sub>2</sub> + HDPE	433.2-473.2	2.541-15.214	20	6.38	2.32
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> + ICP-PP	323.2-363.2	0.374-3.036	18	1.84	0.56
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> + PP	323.2-363.2	323.2-363.2	27	4.70	4.02
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> + ICP-PP	323.2-363.2	323.2-363.2	18	6.71	5.91
<b>Grand</b>			<b>394</b>	<b>6.27</b>	<b>4.18</b>