

研究简报

基于 PSRK 模型预测高分子溶液汽液平衡

李 敏, 王利生^{*}, 梁昭峰

(北京理工大学化工与环境学院, 北京 100081)

摘要:为了更好地预测高分子溶液的汽液平衡, 本文应用 PSRK 模型改进的混合规则[即将组合项($\sum x_i \ln b_i$)与原 UNIFAC 模型中的组合项(Flory-Huggins 项)相抵消所获得的简化的混合规则]来计算方程的能量参数 a 。为了计入自由体积效应对高分子溶液的过量 Gibbs 自由能的贡献, 在计算体积参 b_{ij} 时, 将原混合规则中的指数修订为 $b_{ij}^{1/2} = (b_i^{1/2} + b_j^{1/2})/2$ 。应用 PSRK 模型结合改进的混合规则预测二元高分子溶液体系的汽液平衡, 结果表明新模型的计算精度是令人满意的。

关键词: PSRK 模型; 汽液平衡; 高分子溶液; 混合规则

准确地模拟高分子溶液的汽液平衡对高分子化工分离过程的合理设计与操作是非常重要的。在热力学模型的选择中, 状态方程已在化工计算中得到广泛的应用, 将其扩展到高分子溶液的高压汽液平衡计算具有重要意义。当应用立方型状态方程预测高分子溶液汽液平衡时, 需选择一定的混合规则。尽管前人在这方面做了大量的工作^[1,2], 但建立一种简单而适合工程应用的分子热力学模型仍是目前高分子溶液理论研究追求的目标。本文对 PSRK^[3]模型的混合规则进行了合理的简化, 得到改进的模型, 提高了预测精度, 并将此模型应用于高分子溶液体系汽液平衡的计算与关联。

1 热力学模型

PSRK 模型表达为:

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V(V+b)}$$

式中 p 、 T 、 V 和 R 分别为压力、温度、摩尔体积和气体常数; a 和 b 分别为能量和体积参数。

对于溶剂, 能量参数 a_i 和体积参数 b_i 可用临界性质来表示:

$$a_i = 0.42748 R^2 T_{c,i}^2 \alpha(T)/p_{c,i}$$

$$b_i = 0.08664 RT_{c,i}/p_{c,i}$$

式中 T_c 和 p_c 分别为临界温度和临界压力。 $\alpha(T)$ 为温度函数, 可表示为:

$$\alpha(T) = [1 + c_1(1 - \sqrt{T_{r,i}}) + c_2(1 - \sqrt{T_{r,i}})^2 + c_3(1 - \sqrt{T_{r,i}})^3]^2 \quad T_r < 1 \quad (4)$$

$$\alpha(T) = [1 + c_1(1 - \sqrt{T_{r,i}})]^2 \quad T_r > 1 \quad (5)$$

作者简介: 李敏(1978—), 女, 辽宁人, 北京理工大学硕士研究生, 主要从事化工过程模拟与优化方面的研究;

^{*} 通讯联系人。

式中对比温度 $T_r = T/T_c$; C_1 、 C_2 和 C_3 为 Mathias—Copeman 常数, 来源于文献[3]和[4]。

与小分子不同, 高分子不能用临界参数求取参数 a 和 b , 为此不少学者进行了大量的研究^[5,6]。本文采用文献[7,8]给出的高分子参数 a 和 b 的数据, 经过考察, 对于不同分子量(MW)的高分子, 采用一套具有确定数值的参数 a/MW 和 b/MW , 则可以计算不同分子量对参数 a 和 b 的影响。

对于尺寸高度非对称体系, Chen 等^[9] 提出如下简化的混合规则:

$$\frac{a}{b} = \sum x_i \frac{a_i}{b_i} + \frac{g_{res}}{A_1} \tag{6}$$

$$b = \sum_i \sum_j x_i x_j b_{ij} \tag{7}$$

$$b_{ij}^{3/4} = \frac{1}{2} (b_i^{3/4} + b_j^{3/4}) \tag{8}$$

式中 x_i 为组分 i 的摩尔分数; A_1 为常数—0.64663; g_{res}^E 为剩余的过量吉布斯自由能, 用 UNIFAC 模型^[10] 来计算。

本文考虑到在 高分子溶液中, 自由体积对溶剂活度的贡献, 对体积交互参数 b_{ij} 采用 Wang 等提出的改进形式^[11]:

$$b_{ij}^{1/2} = \frac{1}{2} (b_i^{1/2} + b_j^{1/2}) \tag{9}$$

2 PSRK 模型预测 高分子溶液汽液平衡

本文应用 PSRK 模型及改进的混合规则对溶剂和聚异丁烯(PIB)、聚苯乙烯(PS)、聚环氧乙烷(PEO)、聚醋酸乙烯酯(PVAc)、聚丁二烯(PBD)、聚丙烯(PP)、低密度聚乙烯(LDPE)等高分子组成的二元高分子溶液的汽液平衡进行预测, 预测结果见表 1。在表 1 中, 压力相对误差为:

$$\Delta P/P\% = 100 \times \sum_{i=1}^{NP} |(p^{cal} - p^{exp})/p^{exp}|_i / NP$$

式中上标 cal 和 exp 分别为计算值和实验值; NP 为数据点数。实验数据来源于文献[12]和[13]。为了研究混合规则对高分子溶液汽液平衡的影响, 选择其中的 2 个体系将改进的混合规则(7)和(9)式的计算结果(实线)与 Chen 提出的混合规则(7)和(8)式的计算结果(虚线)进行对比, 见图 1 和 2。图 3 和图 4 为表 1 中另外两个体系汽液平衡计算结果和实验结果的比较。从上述结果可以看出, 改进的 PSRK 模型对高分子溶液汽液平衡的实验数据吻合的较好。

表 1 高分子溶液汽液平衡的预测结果
Table 1 Predicted result for VLE of polymer solutions

System/(Solvent + Polymer)	Temp.rang/K	Pressur.rang /KPa	MW/(kg·mol ⁻¹)	NP	ΔP/P %
Toluene + PIB	300~340	1.09~17.63	50	16	6.86
Hexane + PIB	280~340	6.80~73.03	50	24	3.20
Propyl acetate + PS	280~350	1.50~35.54	290	21	2.81
1,4-Dioxane + PS	323.15	6.26~16.65	10.92	8	5.88
Benzene + PEO	310~350	22.77~72.52	5.7	13	3.38
Water + PEO	320~340	1.63~25.03	0.327	16	4.03
Vinyl acetate + PVAc	303.15	4.95~19.75	143	10	1.57
Nonane + PBD	350~380	2.01~15.5	250	15	8.07
EB + PBD	350~380	3.85~27.2	250	21	7.90
Tetrachloromethane + PP	298.15	3.53~15.60	15	6	5.44
Petene + LDPE	420~480	1.58~32.74	76	10	5.20
Cyclopentane + LDPE	420~480	1.76~22.41	76	12	4.92

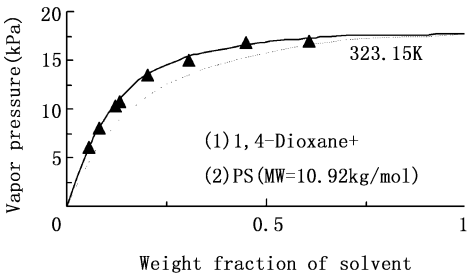


图1 混合规则对(1)对二氧六环+(2)聚苯乙烯体系汽液平衡结果的影响

Figure 1 Influence of the b mixing rule on the VLE for 1,4-Dioxane+PS, (▲)experimental data, (—)values using eqs(7) and (9), (···)calculated values using eqs (7) and (8).

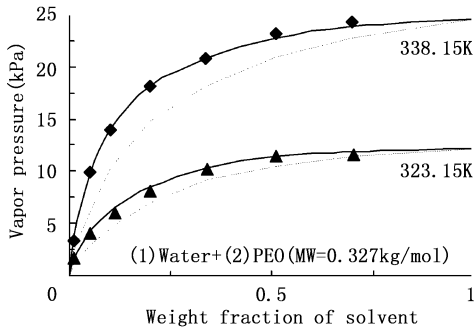


图2 混合规则对(1)水+(2)聚环氧乙烷体系汽液平衡结果的影响

Figure 2 Influence of the b mixing rule on the VLE for Water+PEO, (◆▲)experimental data, (—)calculated values using eqs(7) and (9), (···)calculated values using eqs(7) and(8).

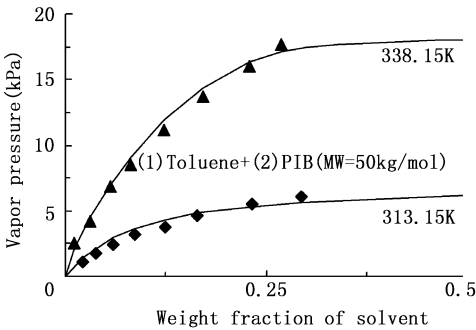


图3 (1)甲苯+(2)聚异丁烯体系汽液平衡结果对比
Figure 3 The comparison of VLE result for Toluene+PIB
(—)predicted data, (▲◆)experimental data

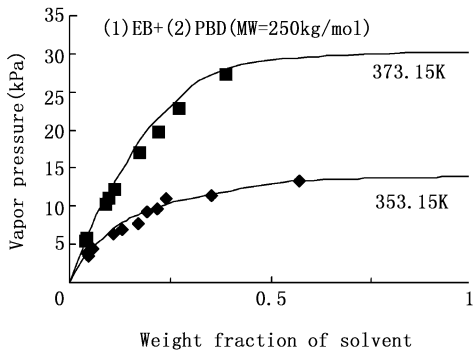


图4 (1)乙苯+(2)聚丁二烯体系的汽液平衡结果对比
Figure 4 The comparison of VLE result for EB+PBD
(—)predicted data, (■◆)experimental data

参考文献:

[1] Sako T, Wu A H, Prausnitz J M. J Appl Poly Sci, 1989, 38(10); 1839.
[2] Wong D S H, Sandler S I. AIChE J, 1992, 38(5); 671.
[3] Holderbaum T, Gmehling J. Fluid Phase Equilibria, 1991, 70; 251.
[4] Fischer K, Gmehling J. Fluid Phase Equilibria, 1996, 121; 185.
[5] Kontogeorgis G, Harismiadis V I, Fredenslund A, et al. Fluid Phase Equilibria, 1994, 96; 65.
[6] Orbey N, Sandler S I. AIChE J, 1994, 40(7); 1203.

(下转 84 页)

- [30] Lahann J, Klee D, Hooker H. *Biomaterials*, 2001, 22(8); 817.
- [31] Schmidt E M, McIntosh J S, Bak M J. *Med Biolog Eng Comput*, 1988, 1; 96.
- [32] Shechter L, Leob W E. *USP*, 3523839, 1970.
- [33] Gorham W F, Leob W E. *USP*, 3556881, 1971.
- [34] Castorina T C, Smetana A F. *J Appl Polym Sci*, 1974, 18; 1373.
- [35] Yasuda H, Yu Q S, Chen M. *Progress in Organic Coatings*, 2001, 41; 273.

Advance in Preparation and Application of Poly(*p*-xylylene)

PU Hong-ting, SUN Xia-rong

(*Department of Polymer Materials, Tongji University, Shanghai 200092, China*)

Abstract: Preparation method and polymerization mechanism of poly(*p*-xylylene) are reviewed in this paper. The main character of Chemical Vapor Deposition(CVD) polymerization is also introduced. The relations between the properties and structures of parylenes are discussed. Advance in application of parylenes is commented.

Key words: Poly(*p*-xylylene); Parylene; Chemical Vapor Deposition; Gorham process

(上接 77 页)

- [7] Zhong C, Masuoka H. *Fluid Phase Equilibria*, 1996, 123; 59.
- [8] Bertucco A, Mio C. *Fluid Phase Equilibria*, 1996, 111; 18.
- [9] Chen J, Fishcher K, Gmehling J. *Fluid Phase Equilibria*, 2002, 200; 411.
- [10] Wang, L S, Ahlers J, Gmehling J. *Ind Eng Chem Res*, 2003, 42; 6205.
- [11] Hansen T K, Schiller M, Gmehling J. *Ind Eng Chem Res*, 1991, 30(10); 2352.
- [12] Wen H, Elbro H S, Alessi D. *Porymer Solution Data Collection, DECHEMA; Frankfurt am Main*, 1991.
- [13] Surana R K, Danner R P, Dehanna A B, et al. *Fluid Phase Equilibria*, 1997, 139; 361.

Prediction of the Vapor-liquid Equilibria for Polymer Solutions Based on PSRK Model

LI Min, WANG Li-sheng, LIANG Zhao-feng

(*Department of Chemical Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China*)

Abstract: To extend PSRK model to describe polymer — solvent vapor-liquid equilibria (VLE), the modified mixing rule for the parameter b is an exponent of $1/2$ for the binary parameter b_{ij} . For pure polymers, a set of parameters (a/MW and b/MW) are employed to keep the parameters to be independent of molecular weight (MW). The PSRK model with modified mixing rule is applied to the prediction of VLE data for binary polymer solutions over a large rang of temperature and pressure with satisfactory results.

Key words: PSRK model; Vapor-liquid equilibria; Polymer solutions; Mixing rule