

一种新的二元 Lennard-Jones 链式 流体互扩散系数计算公式

何茂刚, 郭盈, 钟秋, 张颖

(西安交通大学动力工程多相流国家重点实验室, 710049, 西安)

摘要: 在前期工作提出的 Lennard-Jones 链式(LJC)流体自扩散系数计算公式的基础上,将计算平衡性质物性参数的范得瓦尔斯混合法则尝试应用于迁移性质的计算中,提出了一种新的计算二元 LJC 流体互扩散系数的计算公式. 公式不包含二元可调参数,物理意义更加明确. 通过不同温度、组分范围的 12 对二元 LJC 流体的 270 个实验点对新的方法进行了验证,新公式计算结果与实验值的平均绝对偏差为 6.98%. 与其他计算方法的比较结果显示,该计算方法具有更高的精度.

关键词: 二元液相流体;互扩散系数;Lennard-Jones 链式流体;范得瓦尔斯混合法则

中图分类号: TK121 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-987X(2010)03-0001-05

A New Correlation on Predicting Mutual Diffusion Coefficient of Binary Lennard-Jones Chain Fluid

HE Maogang, GUO Ying, ZHONG Qiu, ZHANG Ying

(State Key Laboratory of Multiphase Flow in Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: On the basis of the equation for predicting self-diffusion coefficients of Lennard Jones chain fluid proposed in our previous work, the van der Waals mixing rule to calculate the equilibrium properties is adopted to the calculation of the transport properties in this paper. A new correlation to predict the mutual diffusion coefficient of binary LJC fluid is proposed. The present correlation has no binary adjusted parameter and its physical meaning is more explicit. The calculation results agree with the experimental data of 12 binary LJC systems over the wide ranges of temperature and composition with an average absolute deviation of 6.98%, indicating the higher accuracy and effectiveness of the new equation.

Keywords: binary liquid system; mutual diffusion coefficient; Lennard-Jones chain fluid; van der Waals mixing rule

二元液相流体互扩散系数是传质过程的设计和计算中重要的化工基础数据. 近年来随着替代燃料、生物化工、环境污染控制及同位素分离等研究的兴起,大量准确的较宽温度、压力范围内的二元液相流体的互扩散系数数据显得十分迫切和必要. 大量文献查阅结果显示,目前准确的二元液相流体互扩散系数数据相对缺乏,远不能满足工业生产和理论研究的需要. 另外,通过实验测量得到二元液相流体互

扩散系数比较困难,而且费时费力,精度不高,测出的数据通用性不强,所以二元液相流体互扩散系数的理论预测就显得十分重要. 从流体微观的分子结构及分子间作用情况来看,在各种液相流体模型中, Lennard-Jones 链式(LJC)流体模型较硬球流体模型和方井流体模型更加接近真实流体,近些年来对该流体模型的研究得到了广泛的关注.

目前,计算二元液相流体互扩散系数的方法主

要有:①基于流体动力学理论的各种经验关联式,如经典的 Einstein-Stokes 方程,及在此基础上发展起来的一系列关联式,如 Sutherland 关联式、Glass-tone 关联式、Scheibel 关联式等,但其计算结果与实验值偏差较大^[1]. Wilke 等人考虑了溶质与溶剂的相互作用,引入缔合因子,提出新的二元液相扩散系数估算方法,可以计算缔合溶液的扩散系数^[2]. King 等学者通过引入溶质、溶剂的黏度系数,体现溶质、溶剂分子尺寸对扩散系数的影响,提出经验关联式,报道精度均在 10% 以内^[3]. ②基于自由体积理论的各种经验关联式,如 Assael 等人根据 Alder 的 MD 模拟数据修正了 Enskog 公式,提出了新的计算硬球流体自扩散系数的表达式及液相流体互扩散系数的计算公式^[4]. Octavio 等人基于自由体积理论,在硬球模型基础上提出了液相流体扩散系数的计算公式^[5]. ③基于基团贡献法(将二元液相流体体系的扩散性质假定为体系所含基团性质的和)计算二元液相扩散系数的各种经验关联式,如 Cussler 关联式, Pertler 关联式等,该类关联式误差普遍较大,报道误差均在 10% 以上^[6]. ④利用无限稀释溶液的扩散系数或溶质与溶剂的自扩散系数,考虑浓度的影响来计算二元液相流体的互扩散系数,如算术平均的 Darken 方法及其一系列扩展式、Hartley & Crank 公式^[7]、几何平均的 Vignes 方法及其扩展公式、Leffler & Cullinan 关联式^[8]等. ⑤基于分子统计力学理论发展起来的各种经验关联式,如 Ruckenstein-Liu 粗糙 LJ 模型流体关联式^[9], Yu-GaoLJC 模型流体关联式^[10]及 Reis 等人的 LJC 模型流体关联式^[11]等,该类关联式由于模型选取恰当,计算精度较高,被广泛关注.

本课题组曾基于 Maxwell-Boltzman 的分子统计力学理论,将 Chapman-Enskog 稀薄气体公式扩展到计算稠密流体的自扩散系数中,引入分子链长度、温度、密度对分子间排斥势能和吸引势能影响的修正函数,提出了一个物理意义更加明确、精度更高的计算 LJC 流体自扩散系数的半经验关联式^[12]. 在此基础上,本文将计算平衡性质物性参数的范得瓦尔斯混合法则尝试应用于迁移性质的计算中,提出一种新的计算二元 LJC 流体互扩散系数的计算公式,用于计算不同温度、不同组分下二元 LJC 流体的互扩散系数.

1 理论推算

分子统计力学理论中低密度稀薄气体的自扩散

系数表达式为

$$D_0 = \frac{3}{8\rho\sigma^2} \left(\frac{kT}{\pi m} \right)^{1/2} \quad (1)$$

对于稠密气体的 Enskog 方程

$$D_E = \frac{D_0}{g(\sigma)} = \frac{3}{8\rho\sigma^2} \left(\frac{kT}{\pi m} \right)^{1/2} \frac{1}{g(\sigma)} \quad (2)$$

其中,硬球径向分布函数 $g(\sigma)$ 表达式

$$g(\sigma) = \frac{1-0.5\eta}{(1-\eta)^3}, \quad \eta = \pi\rho^*/6 = \pi\rho\sigma^3/6 \quad (3)$$

在 Ruckenstein-Liu 粗糙 LJ 模型和 Yu-Gao 的 LJC 模型^[10]的基础上,结合 Reis 的分子动力学模拟数据,充分考虑到温度、压力、分子长度对自扩散系数的影响,本课题组提出具有以下形式的计算 LJC 流体自扩散系数的计算公式^[12]

$$D_{LJC} = \frac{D_{0c}}{g(\sigma)/[F(\rho^*, T^*)G(N, \rho^*, T^*) + H(N, \rho^*, T^*)/(T^*)^{1.5}]} \quad (4)$$

式中:参数 $T^* = kT/\epsilon$ 为对比温度, ϵ 为 LJ 流体能量参数; $\rho^* = \rho\sigma_c^3$ 为对比密度, σ_c 为有效硬球直径; D_{0c} 是低密度极限下 LJC 流体的自扩散系数,其表达式为

$$D_{0c} = \frac{3\sigma_c}{8\rho^* N^{1/6}} \left(\frac{kT}{\pi m} \right)^{1/2} \quad (5)$$

$F(\rho^*, T^*)$ 是针对稠密流体在中高压下对 Enskog 模型的修正函数,其表达式如下

$$F(\rho^*, T^*) = \left(1 - \frac{\rho^*}{1.12(T^*)^{0.20}} \right) \cdot \left[1 + 0.97(\rho^*)^{0.5} + 5.10(\rho^*)^2 + \left(\frac{3.10\rho^* - 2.90(\rho^*)^{0.5}}{(T^*)^{1.5}} \right) \right] \exp\left(-\frac{\rho^*}{2T^*}\right) \quad (6)$$

$G(N, \rho^*, T^*)$ 、 $H(N, \rho^*, T^*)$ 分别是考虑温度、压力及分子链长度对分子间排斥势能和吸引势能影响的修正函数,其表达式如下

$$G(N, \rho^*, T^*) = \exp\left\{-0.0113(N-1) - 0.0445(T^*)^{0.5} \left(\frac{N-1}{N} \right) \rho^* - 0.1492 \left(\frac{N-1}{N} \right)^2 \rho^* \cdot \left[1 + \left(\frac{T^*}{0.527} \right)^{1/2} \right]^{-1/6} \right\} \quad (7)$$

$$H(N, \rho^*, T^*) = 0.4 \exp\left\{0.0114(N-1) + 0.0545 \left(\frac{N-1}{N} \right) \rho^* + 0.6827 \left(\frac{N-1}{N} \right)^2 \rho^* \cdot \left[1 + \left(\frac{T^*}{0.527} \right)^{1/2} \right]^{-1/6} \right\} \quad (8)$$

应用上面的公式对 22 种 LJC 流体的自扩散系数进行预测,并将结果与 1 081 个实验数据点进行比较,平均绝对偏差为 3.41%^[12],验证了公式在较宽的温度、压力范围内的有效性。

本文尝试将上述公式与混合法则结合,将其扩展到二元 LJC 流体扩散系数的计算,或许能得到较好的结果。于是,本文提出二元 LJC 流体的互扩散系数计算方程为

$$D_{AB}=(D_{0C})_{AB}/[g(\sigma_{AB})/F(\rho_{AB}^*,T_{AB}^*)\cdot G(N_{AB},\rho_{AB}^*,T_{AB}^*)+H(N_{AB},\rho_{AB}^*,T_{AB}^*)/(T_{AB}^*)^{1.5}]\tag{9}$$

$$(D_{0C})_{AB}=\frac{3\sigma_{12}^2}{8\rho_{AB}^*N_{12}^{1/6}}\left(\frac{kT}{\pi m_{12}}\right)^{1/2}\tag{10}$$

采用范得瓦尔斯混合法则,得到二元 LJC 流体的对比密度、对比温度、能量参数、分子片段链结数分别为

$$\rho_{AB}^*=\rho_1^*N_1+\rho_2^*N_2=\rho_1N_1\sigma_1^3+\rho_2N_2\sigma_2^3\tag{11}$$

$$T_{AB}^*=kT/\epsilon_{AB}\tag{12}$$

$$\epsilon_{AB}=x_1^2\epsilon_1+x_2^2\epsilon_2+2x_1x_2\epsilon_{12}\tag{13}$$

$$N_{AB}=x_1^2N_1+x_2^2N_2+2x_1x_2N_{12}\tag{14}$$

式中: x 为摩尔分数。混合尺寸参数 σ_{12} 和混合能量参数 ϵ_{12} 采用经典的混合法则计算

$$\sigma_{12}=\frac{\sigma_1+\sigma_2}{2};\quad \epsilon_{12}=(\epsilon_1\epsilon_2)^{1/2}\tag{15}$$

对比分子质量 m_{12} 为

$$m_{12}=\frac{m_1m_2}{m_1+m_2}\tag{16}$$

为了与前面的混合法则一致,本文提出

$$N_{12}=\frac{N_1\sigma_1^3+N_2\sigma_2^3}{2\sigma_{12}^3}\tag{17}$$

径向分布函数的混合法则采用 Mansoori 提出的 Carnahan-Starling 方程的扩展公式

$$g(\sigma_{AB})=\frac{1}{1-\eta_3}+3\frac{\sigma_1\sigma_2}{\sigma_1+\sigma_2}\frac{\eta_2}{(1-\eta_3)^2}+2\left[\frac{\sigma_1\sigma_2}{\sigma_1+\sigma_2}\right]^2\frac{\eta_2^2}{(1-\eta_3)^3},$$
$$\eta_i=\frac{\pi}{6}\rho(x_1N_1\sigma_1^i+x_2N_2\sigma_2^i)\tag{18}$$

2 公式有效性验证及分析

为了验证本文提出的计算二元 LJC 流体互扩散系数计算方法的有效性,特别选取了较广的温度范围、不同组分的 12 种二元 LJC 流体扩散体系(共计 270 个实验数据点)对公式进行了验证,计算中所

用的参数 N_1,σ_1,ϵ_1 和 N_2,σ_2,ϵ_2 为纯质 LJC 流体参数^[12]。本文方法计算结果的平均绝对偏差列于表 1 中,表中同时还包括了本文方法计算结果与针对二元 LJC 流体互扩散系数计算的 Yu-Gao 模型及 Reis 模型计算结果的比较。

从表 1 中可以看出,采用本文提出的方法对 12 种二元 LJC 流体互扩散系数的计算结果与实验值较为接近,最大的相对偏差绝对平均值为 19.38%,最小的相对偏差绝对平均值为 2.35%,12 种物质总的相对偏差绝对平均值为 6.98%,优于 Yu-Gao 方程的计算结果(8.62%)和 Reis 方程的计算结果(9.33%)。本文方法计算精度较高的原因在于:①计算纯质流体自扩散系数公式的精度较高,22 种 LJC 流体的自扩散系数计算值与实验数据点的平均绝对偏差为 3.41%^[12];②计算二元参数时所采用的混合法则比较合理。

采用本文方法计算的部分二元 LJC 流体互扩散系数及其与实验值的比较列于图 1~图 4。

从图 1~图 4 可以更加直观地看出,对于不同的二元液相扩散体系,扩散系数随溶剂组分的增加呈现出不同的变化规律。对于这几种典型的二元液相扩散体系,本文提出计算方法均能较为准确地预测其互扩散系数值,进一步验证了方法的有效性。

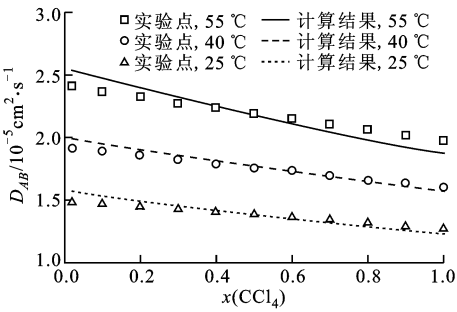


图 1 环己烷+四氯化碳二元互扩散系数的实验值与计算值

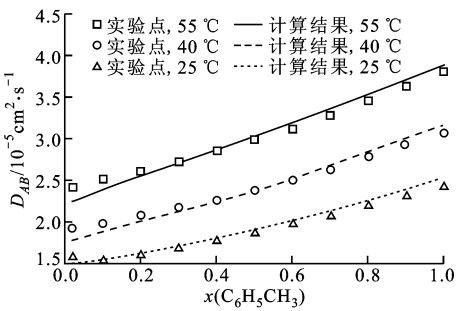


图 2 环己烷+甲苯二元互扩散系数的实验值与计算值

表 1 二元 LJC 流体互扩散系数计算结果的相对偏差绝对平均值

二元液体对	T/K	实验点数	数据源文献	S _{AAD} /%		
				本文方程	Yu-Gao 方程	Reis 方程
苯+甲苯	298.15	11	[13]	4.77	3.35	7.46
	313.15	11	[13]	2.35	2.91	10.40
环己烷+四氯化碳	298.15	10	[13]	3.56	5.13	4.56
	298.15	10	[14]	3.20	4.69	4.99
	298.15	10	[15]	4.09	5.79	4.56
	313.15	11	[13]	5.71	8.18	3.40
	328.15	11	[13]	5.73	9.67	3.56
环己烷+甲苯	298.15	11	[13]	4.46	6.92	7.29
	313.15	11	[13]	7.22	9.21	8.71
	328.15	11	[13]	8.95	9.98	11.20
苯+环己烷	298.15	11	[13]	6.60	5.47	11.30
	298.15	11	[16]	4.42	5.45	11.30
	313.15	11	[13]	3.26	4.87	11.00
	333.15	11	[13]	3.17	5.36	8.51
丙酮+三氯甲烷	298.15	8	[17]	16.67	22.60	19.40
	313.15	11	[17]	19.38	21.90	18.60
苯+四氯化碳	283.15	7	[18]	8.49	10.20	9.09
	298.40	5	[18]	4.87	5.99	7.44
	313.15	5	[18]	5.30	5.41	7.69
苯+三氯甲烷	298.15	11	[13]	5.88	4.52	4.48
	313.15	11	[13]	5.07	2.41	4.63
	328.15	11	[13]	5.38	2.47	6.11
三氯甲烷+四氯化碳	298.15	12	[19]	11.63	17.50	15.20
丙酮+苯	298.15	14	[17]	9.51	11.90	13.50
正己烷+苯	298.15	11	[20]	6.95	9.83	8.85
正己烷+四氯化碳	298.15	6	[21]	5.36	2.93	5.96
丙酮+四氯化碳	298.15	7	[17]	16.45	28.10	22.60
合计				6.98	8.62	9.33

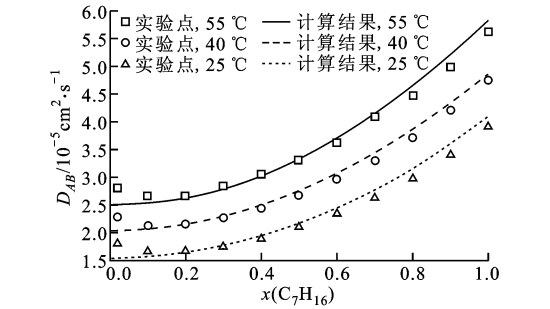


图 3 苯+正己烷二元互扩散系数的实验值与计算值

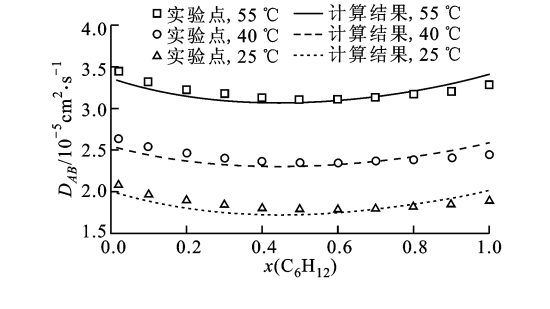


图 4 苯+环己烷二元互扩散系数的实验值与计算值

3 结 论

本课题组之前基于 Maxwell-Boltzman 的统计力学理论,从 Chapman-Enskog 稀薄气体自扩散系数计算公式出发,提出了一个物理意义明确、精度较高的计算 Lennard-Jones 链式流体自扩散系数的半经验关联式。本文在此基础上将计算平衡性质物性参数的范得瓦尔斯混合法则尝试应用于迁移性质的计算中,提出了一种新的计算二元 LJC 流体互扩散系数的计算公式,通过不同温度、组分范围的 12 对二元液相体系的 270 个实验点对新提出的公式进行了验证,新公式计算结果与实验值的平均绝对偏差为 6.98%。通过与 Yu-Gao 方程和 Reis 方程的计算结果进行比较,显示本文计算方法具有更高的精度。

参考文献:

- [1] CUSSLER E L. Diffusion; mass transfer in fluid system [M]. Cambridge, UK: Cambridge University Press, 2002.
- [2] WILKE C R, CHANG P. Correlation of diffusion coefficients in dilute solutions [J]. AIChE Journal, 1955, 1(2): 264-270.
- [3] REID R C, PRAUSNITZ J M, POLING B E. The properties of gases and liquids [M]. 4th edition. Singapore: McGraw-Hill, 1988.
- [4] ASSAEL M J, DYMOND J H, PATTERSON P M. Correlation and prediction of dense fluid transport coefficients. : a note on diffusion [J]. International Journal of Thermophysics, 1992, 13(4):729-733.
- [5] OCTAVIO S L, LGNACIO M, CONSUELO P, et al. On predicting self-diffusion coefficient in fluids [J]. Fluid Phase Equilibria, 2008, 269: 80-92.
- [6] PERTLER M, BLASS E, STEVENS G W. Fickian diffusion in binary mixtures that form two liquid phases [J]. AIChE Journal, 1995, 42(4): 910-920.
- [7] DARKEN L S, AIME M. Diffusion, mobility and their interrelation through free energy in binary metallic systems [J]. Trans Am Inst Mining Met Eng, 1948, 175: 184-201.
- [8] VIGNES A. Diffusion in binary solutions: variation of diffusion coefficient with composition [J]. Ind Eng Chem Fundamental, 1966, 5 (2):189-199.
- [9] RUCKENSTEIN E, LIU H. Self-diffusion in gases and liquids [J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 1997, 36(9): 3927-3936.

- [10] YU Y X, GAO G H. Self-diffusion coefficient equation for polyatomic fluid [J]. Fluid Phase Equilibria, 1999, 166(1): 111-124.
- [11] REIS R A, SILVA F C, NOBREGA R, et al. Molecular dynamics simulation data of self-diffusion coefficient for Lennard-Jones chain fluids [J]. Fluid Phase Equilibria, 2004, 221(1/2): 25-33.
- [12] 何茂刚,郭盈,钟秋,等. 一种新的 Lennard-Jones 链式流体自扩散系数计算公式 [J]. 西安交通大学学报, 2009,43(9): 40-44.
HE Maogang, GUO Ying, ZHONG Qiu, et al. A new formula on predicting self-diffusion coefficient of Lennard-Jones chain fluid [J]. Journal of Xi'an Jiaotong University, 2009,43(9): 40-44.
- [13] SANNI S A, HUTCHISON P. Diffusivities and densities for binary liquid mixtures [J]. Journal of Chemical and Engineering Data, 1973, 18: 317-322.
- [14] HAMMOND B R, STOKES R H. Diffusion in binary liquid mixtures: carbon tetrachloride+cyclohexane and carbon tetrachloride+ethanol at 25 °C [J]. Transactions of the Faraday Society, 1956, 52:781-786.
- [15] KULKARNI M V, ALLEN G F, LYONS P A. Diffusion in carbon tetrachloride-cyclohexane solutions [J]. Journal of Physical Chemistry, 1965, 69: 2491-2493.
- [16] RODWIN L, HARPST J A, LYONS P A. Diffusion in the system cyclohexane-benzene [J]. Journal of Physical Chemistry, 1965, 69: 2783-2785.
- [17] ANDERSON D K, HALL J R, BABB A L. Mutual diffusion in non-ideal binary liquid mixtures [J]. Journal of Physical Chemistry, 1958, 62: 404-409.
- [18] CALDWELL C S, BABB A L. Diffusion in ideal binary liquid mixtures [J]. Journal of Physical Chemistry, 1956, 60: 51-56.
- [19] KELLY C M, WIRTH G B, ANDERSON D K. Tracer and mutual diffusivities in the system chloroform-carbon tetrachloride at 25 °C [J]. Journal of Physical Chemistry, 1971, 75 (21): 3293-3296.
- [20] HARRIS K R, ALEXANDER J J, GOSCINSKA T, et al. Temperature and density dependence of the self diffusion coefficients of liquid n-octane and toluene [J]. Molecular Physics, 1993, 78: 235-248.
- [21] BIDLACK D L, ANDERSON D K. Mutual diffusion in no ideal non-associating liquid systems [J]. Journal of Physical Chemistry, 1964, 68 (12):3790-3794.

(编辑 王焕雪)