Изв. АН Эстонии. Хим., 1989, 38, № 3, 178—184
https://doi.org/10.3176/chem.1989.3.06

УДК 541.123.2.035

А. ВИКТОРОВ, Л. КУДРЯВЦЕВА, М. КУУС

ПРИМЕНЕНИЕ ДЫРОЧНОЙ ГРУППОВОЙ МОДЕЛИ К СИСТЕМАМ С НЕНАСЫЩЕННЫМИ УГЛЕВОДОРОДАМИ

(Представил О. Киррет)

Для описания термодинамических характеристик систем в настоящее время широко используются групповые модели раствора. Обращение к ним продиктовано возможностью оценки свойств большого числа систем по ограниченному объему исходных данных. Наряду с применением весьма популярных эмпирических моделей, УНИФАК [1] и АСОГ [2], систематически исследуются теоретически более последовательные квазихимические модели. Их развитие открывает возможность для широкого охвата термодинамических свойств жидкостей и смесей.

Одна из таких моделей, дырочная квазихимическая модель [3], позволила описать многие термодинамические свойства большого числа индивидуальных гомологов алканов и алканолов и содержащих их смесей [3–5].

В настоящей работе приведены результаты применения этой модели к системам с ненасыщенными углеводородами. Целью ее была проверка возможности описания одними и теми же параметрами парожидкостного равновесия и энтальпий смешения в системах, образованных 1-алкенами и 1-алкинами с *н*-алканами.

В основе группового варианта указанной модели лежит общее для групповых моделей предположение о независимости характеристик групп от принадлежности к конкретной молекуле. Модель допускает наличие вакансий (дырок) в квазирешетке и учитывает размер и форму молекул, а также ориентационные эффекты в квазихимическом приближении. Молекула сорта i занимает r_i мест в решетке, каждой дырке отводится одно место ($r_0=1$). Дырки рассматриваются как сорт частиц смеси. «Химический потенциал» компонента i в такой формально $(K+1)$-компонентной смеси выражается через

$$\tilde{\mu}_i=(\partial F/\partial N_i)_{T,\,N_{j\neq i}}, \quad i=0,\ 1,\ \ldots,\ k, \tag{1}$$

где F — энергия Гельмгольца, N_i — число молекул сорта i.
Связь с химическим потенциалом $\mu_i=(\partial F/\partial N_i)_{T,\,V,\,N_{j\neq i}}$, где V — объем, определяется соотношением

$$\mu_i=\tilde{\mu}_i-r_i\tilde{\mu}_0, \quad i=1,\ \ldots,\ k. \tag{2}$$

Давление P связано с «химическим потенциалом» дырок через

$$\tilde{\mu}_0=-Pv^*, \tag{3}$$

где v^* — объем, отвечающий одному месту в квазирешетке ($v^*=14{,}244$ см^3/моль).

Считая стандартными чистые жидкости в равновесии с паром при температуре раствора и приписывая им верхний индекс i, получают выражение для коэффициента активности компонента i (γ_i)

$$\ln x_i\gamma_i = \ln[\tilde{x}_i\tilde{\gamma}_i/\tilde{x}_i^{(i)}\tilde{\gamma}_i^{(i)}] - r_i \ln[\tilde{x}_0\tilde{\gamma}_0/\tilde{x}_0^{(i)}\tilde{\gamma}_0^{(i)}], \quad (4)$$

где x_i — молярная доля компонента i в растворе, $\tilde{x}_i$ — то же, если дырки рассматриваются как сорт частиц.

Для выражения коэффициентов активности и энтальпий смешения используются те же соотношения, что и в решеточной модели без вакансий [6]

$$\ln \tilde{\gamma}_i = \ln \tilde{\gamma}_{i\,\text{комб}} + \ln \tilde{\gamma}_{i\,\text{ост}}. \quad (5)$$

Комбинаторный член, $\ln \tilde{\gamma}_{i\,\text{комб}}$, описывается уравнением Гуггенгейма—Ставермана [7], а остаточный член выражается через

$$\ln \tilde{\gamma}_{i\,\text{ост}} = z \sum_s q_{si} \ln(\chi_s/\chi_{si}), \quad (6)$$

где z — координационное число решетки, принятое здесь равным 10, q_{si} — площадь поверхности группы s в молекуле i, χ_s и χ_{si} — решение системы квазихимических уравнений

$$\chi_s \sum_{t=1}^{h} \alpha_t \chi_t \eta_{st} = 1 \quad (7)$$

для групп типа s в растворе и в решетке, содержащей только частицы i соответственно, α_t — поверхностная доля групп типа t в растворе, $\eta_{st} = \exp(w_{st}/\kappa T)$.

Зависимость параметра w_{st} от температуры учитывается в форме

$$\frac{w_{st}}{T} = \frac{w_{st}^0}{T_0} + \frac{h_{st}^0}{T_0}\frac{T_0 - T}{T} + c_{st}\left(\ln\frac{T_0}{T} - \frac{T_0 - T}{T}\right), \quad (8)$$

$$h_{st} = h_{st}^0 + c_{st}(T - T_0),$$

где w_{st}^0, h_{st}^0, c_{st} — энергетические параметры модели, называемые энергией, энтальпией и теплоемкостью взаимообмена, определенные при температуре T_0.

Энтальпия смешения рассчитывается через функции смешения, внутреннюю энергию ΔU^M и объем ΔV^M по уравнению

$$H^E = \Delta U^M + P\Delta V^M, \quad (9)$$

где $\Delta U^M = \sum_{s,t} U_{st}\eta_{st}(\bar{A}\chi_s\chi_t\alpha_s\alpha_t - \sum_{i=1}^{k} \bar{A}^{(i)}\chi_s^{(i)}\chi_t^{(i)}\alpha_s^{(i)}\alpha_t^{(i)})/2,$

$$U_{st} = R[T_0 h_{st} + c_{st}(T - T_0)],$$

$$\bar{A}^{(i)} = [(\bar{V}^{(i)} - 1)r_i + q_i]x_i, \quad \bar{A} = (\bar{V} - 1)\sum_{i=1}^{k} x_i r_i + \sum_{i=1}^{k} x_i q_i,$$

q_i — площадь поверхности молекулы i, $\bar{V} = V/v^* \sum_{i=1}^{k} x_i r_i$ —

приведенный объем, $\Delta V^M = v^* \sum_{i=1}^{k} (\bar{V} - \bar{V}^{(i)}) r_i x_i$.

Молекулы 1-алкенов и 1-алкинов были разбиты на группы с кратными связями, $CH_2{=}CH$, $HC{\equiv}C$, и на группы «CH_2». Последние включали в себя группы CH_3 и CH_2, которым приписывалась одинаковая энергетика взаимодействия с другими группами. За молекулами алканов сохранены

ранее [3] предложенная совокупность групп и установленные параметры взаимодействия. Температурное изменение энергетических параметров оценивалось с помощью выражений (8).

Геометрические параметры групп (табл. 1) r_s определены по экспериментальным данным о давлении пара и плотности чистых компонентов [3]. Второй геометрический параметр, q_s, вычислен на основе соотношений

$$l_s = z(q_s - r_s)/2 - (r_s - 1), \quad (10)$$

$$l_i = \sum_s (l_s - 1)\nu_{si} + 1, \quad (11)$$

где l_i — фактор объемности молекул i, равный нулю для линейных молекул, l_s — фактор объемности групп s, ν_{si} — число групп в молекуле i.

Таблица 1

Геометрические параметры групп

Группа	r_s	q_s	l_s
CH_3	1,9621	1,6697	0,5
CH_2	1,0865	0,8692	1,0
$CH_2{=}CH$	2,7093	2,2674	0,5
$HC{\equiv}C$	2,2534	1,9027	0,5
дырка	1	1	0

Параметры взаимодействия групп (табл. 2) для смесей с 1-алкенами были определены по данным о температурной зависимости плотности (ϱ) и давления пара (P) 1-гексена, 1-октена и 1-децена в интервале температур 283—365 К [8] (параметры I), по данным об избыточной энергии Гиббса (G^E_{328K}) и энтальпии смешения (H^E_{298K}) трех составов раствора 1-гептен—*н*-гептан [9] (параметры II) и путем варьирования этих величин с данными о давлении пара 1-гептена при трех температурах (параметры III).

Параметры I воспроизводят исходные данные со следующей точностью:

Алкен	$\delta\varrho$, %	δP, %
C_6	0,3	0,1
C_8	0,4	0,2
C_{10}	0,8	0,6

С их помощью удалось вполне удовлетворительно описать концентрационные зависимости температур кипения и давления пара в ряде бинарных систем типа 1-алкен—*н*-алкан и 1-алкен—1-алкен (рис. 1, А-Д; рис. 2, А). Однако рассчитанные на их основе избыточные энергии Гиббса в системе 1-гептен—*н*-гептан лишь качественно согласуются с экспериментом (рис. 2, Б), а вычисленные энтальпии смешения имеют обратный знак. Параметры II хорошо воспроизвели концентрационную зависимость G^E и H^E в указанной системе (рис. 2, Б, В), но при этом увеличилось отклонение между расчетными и экспериментальными данными о зависимости $P = f(x_i)$ (рис. 2, А). Удовлетворительные результаты при одновременном описании всех трех зависимостей получены с помощью параметров III (рис. 2, А—В).

Энергетические параметры групп с тройной связью определены только по данным о чистых компонентах (табл. 2). Энергия взаимообмена w_{st} определялась по данным о плотности и давлении пара 1-гексина и 1-гептина при $T = 333{,}15$ К. Затем по данным о температурной зависимости плотности и давления пара 1-гексина, 1-октина и 1-нонина в интервале

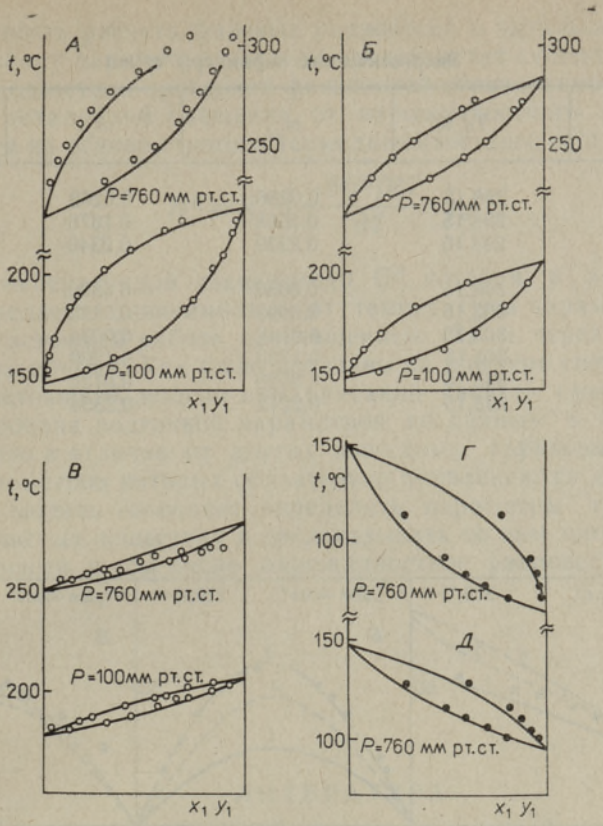


Рис. 1. Равновесие жидкость—пар в системах 1-октадецен—*н*-додекан (А), 1-гексадецен—*н*-додекан (Б), 1-гексадецен—*н*-тетрадекан (В), 1-гексен—1-нонен (Г), 1-гептен—1-нонен (Д). Экспериментальные данные: ○ [10], ● [11]. Кривая — расчет по дырочной модели. x_1, y_1 — молярная доля первого из названных компонентов бинарной системы в растворе и в паре (здесь и на рис. 2, 3).

температур 293—344 К, 293—400 К и 293—423 К [8] соответственно были определены два других параметра взаимодействия — h_{st} и c_{st}. Качество описания исходных данных характеризуют следующие средние относительные величины:

Алкин	δQ, %	δP, %
C_6	0,6	0,2
C_8	0,2	0,1
C_9	0,2	0,3

Эти параметры позволили вполне удовлетворительно предсказать концентрационную зависимость энтальпий смешения, коэффициентов активности компонентов, зависимость состава пара от состава раствора, а следовательно, и азеотропные составы в системах типа 1-алкин—*н*-алкан (рис. 3, А—Е). Качественно верно передается характер температурной зависимости G^E и H^E, хотя при большом перепаде температур расчет значительно превышает действительное изменение H^E, как видно на примере изменения H^E эквимолярного раствора 1-гептин—*н*-гептан, Дж/моль:

	T, К		T, К		T, К	
эксперимент [14]		556		521		503*
	298,15		318,15		328,15	
расчет		537		280		159

* Рассчитано из соотношения $H^E = a + bT$, где a, b — константы, определенные по экспериментальным данным об энтальпиях смешения [14].

Таблица 2

Энергетические параметры групп

Группы	T_0, К	w_{st}	h_{st}	c_{st}
CH_3/CH_2	298,15	0,0256	0,0262	0,0081*
CH_3/дырка	298,15	0,1568	0,1676	—0,0072*
CH_2/дырка	298,15	0,2339	0,2340	—0,0060*
$CH_2{=}CH/CH_2$				
(I)	303,15	0,0056	—0,0820	0,0268
(II)	303,15	0,0195	0,0122	0,0268
(III)	303,15	0,0142	0,0034	—0,6094
$CH_2{=}CH$/дырка	303,15	0,1730	0,1299	—0,1064
$HC{\equiv}C/CH_2$	333,15	0,0520	0,0120	—1,2268
$HC{\equiv}C$/дырка	333,15	0,2212	0,2354	—0,1363

* Заимствованы из [5].

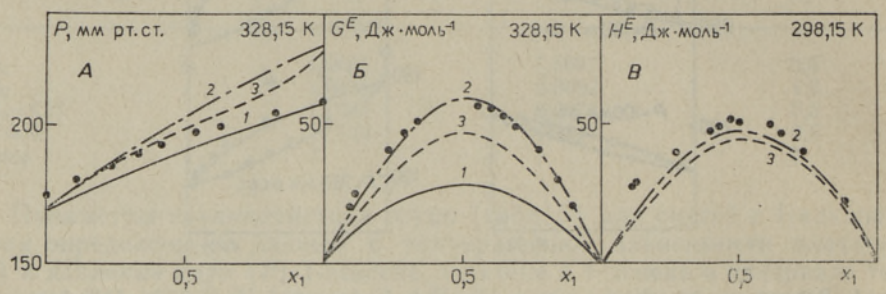


Рис. 2. Зависимость давления пара (А), избыточной энергии Гиббса (Б) и энтальпии смешения (В) от состава раствора 1-гептен—*н*-гептан.
Экспериментальные данные: ● [9]. Расчет по дырочной модели с параметрами I (*1*), II (*2*) и III (*3*).

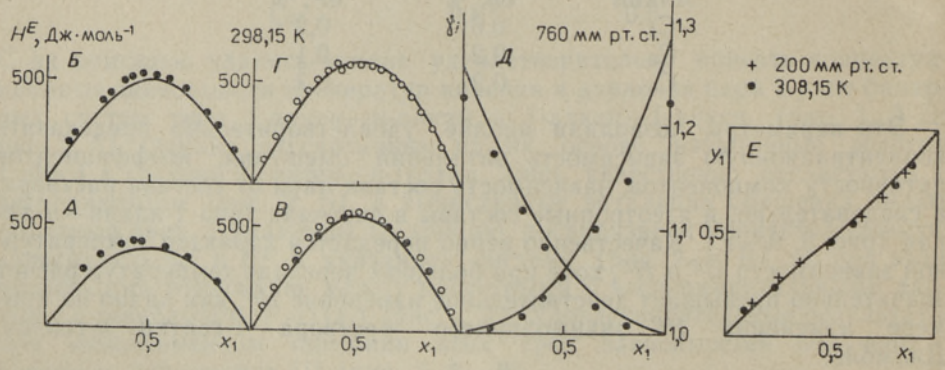


Рис. 3. Зависимость от состава раствора энтальпий смешения в системах 1-децин—*н*-декан (А), *1*-октин—*н*-октан (Б), 1-гептин—*н*-гептан (В), 1-гексин—*н*-гексан (Г), коэффициентов активности компонентов в системе 1-гептин—*н*-гептан (Д), состава пара в системе 1-гексин—*н*-гексан (Е). Экспериментальные данные: ○ [12], × [13], ● [14, 15]. Кривая — расчет по дырочной модели.

Возможность расчета фазовых равновесий и энтальпий смешения по единому набору параметров модели представляет существенный интерес и является известной проверкой физической обоснованности моделей [16]. Переход к энтальпиям смешения от парожидкостного равновесия осуществляется на основе строгого термодинамического соотношения

$$H^E = RT^2\left(\frac{\partial G^E/RT}{\partial T}\right)_{P,\,x} \qquad (12)$$

с учетом температурной зависимости G^E, которая в рассматриваемой модели передается зависимостью от температуры параметра w_{st}, выраженной в настоящей работе соотношением (8) и через температурную зависимость объема. Как было показано на примере системы 1-гептен—*н*-гептан, неточность модели при описании свойств смесей может быть скомпенсирована подгонкой параметров по данным о смесях. Следует отметить, что в отличие от других известных групповых моделей, для оценки параметров которых обязательно привлекаются данные о смесях, настоящая модель позволяет определять параметры также только по данным о чистых веществах и предсказывать по ним термодинамические свойства смесей, в том числе парожидкостное равновесие и энтальпии смешения.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Derr, E. L., Deal, C. H.* Analytical solutions of groups. Correlation of activity coefficients through structural group parameters // Proc. Int. Symp. Distill., 1969, **3**, 40—51 (Inst. ENG. London).
2. *Fredenslund, Aa., Jones, R. L., Prausnitz, J. M.* Group contribution estimation of activity coefficients in nonideal liquid mixtures // AIChE Journal, 1975, **21**, N 6, 1086—1099.
3. *Smirnova, N. A., Victorov, A. I.* Thermodynamic properties of pure liquids and solutions from the hole group-contribution model // Fluid Phase Equil., 1987, **34**, 235—263.
4. *Смирнова Н. А., Викторов А. И.* Расчеты термодинамических свойств жидкостей и растворов на основании дырочной квазихимической модели. 2. *н*-Алканы // Ж. физ. хим., 1986, **60**, № 5, 1096—1099.
5. *Смирнова Н. А., Викторов А. И.* Расчеты термодинамических свойств жидкостей и растворов на основании дырочной квазихимической модели. 3. Смеси *н*-алканов // Ж. физ. хим., 1986, **60**, 1100—1102.
6. *Кудрявцева Л., Куус М., Пиотровская Е., Кирсс Х.* Расчет термодинамических свойств систем, содержащих алкены, с помощью групповых моделей раствора. 2. Квазихимическая групповая модель // Изв. АН ЭССР. Хим., 1987, **36**, № 4, 241—249.
7. *Staverman, A. J.* The entropy of high polymer solutions. Generalisations of formulae // Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 1950, **69**, N 2, 163—174.
8. Основные физико-химические свойства индивидуальных изомеров нормальных алкенов и алкинов, алкилцикленов, алканолов и алкенолов. Таллин, 1986.
9. *Kudrjavtseva, L., Kuus, M., Viit, H., Eisen, O.* 1-Heptene + heptane. Liquid-vapor equilibrium, excess Gibbs energy and excess enthalpy // Int. Data Series. Ser. A. Selected Data on Mixtures, 1981, **1980**, N 1, 13—16.
10. *Коган В. Б., Фридман В. М., Кафаров В. В.* Равновесие между жидкостью и паром. М.—Л., 1966.
11. *Кудрявцева Л., Куус М., Эльвельт А.* О межмолекулярных взаимодействиях в системах, содержащих нормальные алкены // Изв. АН ЭССР. Хим., 1983, **32**, № 4, 259—267.
12. *Woycicki, W., Rhensius, P.* Excess enthalpies of binary mixtures containing unsaturated hydrocarbons. 3. *n*-Alkane—*n*-alkyne and tetrachloromethane—*n*-alkyne // J. Chem. Thermodyn., 1979, **11**, 153—158.
13. *Otsa, E., Kudrjawzewa, L. S., Eisen, O. G., Piotrowskaja, E. M.* Thermodynamische Untersuchungen an *n*-Alkan/*n*-Alkin-Systemen. 2. Isobare Dampf—Flüssigkeitsgleichgewichte // Monatsh. Chem., 1980, **111**, N 3, 607—617.

14. *Oisa, E., Kudrjawzewa, L., Eisen, O.* Thermodynamische Untersuchungen an *n*-Alkan/*n*-Alkin-Systemen. 1. Die Mischungswärmen // Monatsh. Chem., 1980, **111**, N 1, 37—42.
15. *Кудрявцева Л., Вийт Х., Эйзен О.* Равновесие жидкость—пар в бинарных системах, образующихся при синтезе α-алкенов // Изв. АН ЭССР. Хим. Геол., 1968, **17**, № 3, 242—250.
16. *Nicolaides, G. L., Eckert, C. A.* Optimal representation of binary liquid mixture nonidealities // Ind. Eng. Chem., 1978, **17**, N 4, 331—340.

Ленинградский государственный университет

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
12/I 1989

A. VIKTOROV, L. KUDRJAVTSEVA, M. KUUS

VAKANTSIDEGA KVAASIKEEMILISE GRUPIMUDELI RAKENDAMINE KÜLLASTUMATUID SÜSIVESINIKKE SISALDAVATELE SÜSTEEMIDELE

Auru ja vedeliku tasakaalu (AVT) ning segunemisentalpia (H^E) arvutamiseks 1-alkeenide ja 1-alküünide segudes *n*-alkaanidega on kasutatud vakantsidega kvaasikeemilist grupimudelit. On määratud mudeli energeetilised parameetrid gruppidele $CH_2{=}CH$ ja $HC{\equiv}C$. Kasutades parameetreid, mis on arvutatud ainult puhaste vedelike omaduste alusel, on saadud rahuldav AVT kirjeldus 1-alkeene sisaldavates süsteemides. Nende parameetrite abil on segudes 1-alküün—*n*-alkaan õnnestunud ennustada samaaegselt nii AVT kui ka H^E väärtusi.

A. VICTOROV, L. KUDRYAVTSEVA, M. KUUS

APPLICATION OF HOLE GROUP-CONTRIBUTION MODEL TO THE SYSTEMS WITH UNSATURATED HYDROCARBONS

To calculate vapor-liquid equilibria (VLE) and enthalpies of mixing (H^E) in the systems of 1-alkenes and 1-alkynes with *n*-alkanes the hole group-contribution model has been used. The $CH_2{=}CH$ and $HC{\equiv}C$ group energetic parameters have been determined. The parameters, estimated from pure liquid properties only, give satisfactory results of VLE calculations for the systems with 1-alkene, and enable sufficient agreement with experiment for the simultaneous prediction of VLE and H^E in 1-alkyne—*n*-alkane mixtures.