

УДК 541.123.2.035

А. ВИКТОРОВ, Л. КУДРЯВЦЕВА, М. КУУС

## ПРИМЕНЕНИЕ ДЫРОЧНОЙ ГРУППОВОЙ МОДЕЛИ К СИСТЕМАМ С НЕНАСЫЩЕННЫМИ УГЛЕВОДОРОДАМИ

(Представил О. Куррет)

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 смещения в системах, образованных 1-алкенами и 1-алкинами с *n*-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

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

где *F* — энергия Гельмгольца, *N<sub>i</sub>* — 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

$$\mu_i = \tilde{\mu}_i - r_i \tilde{\mu}_0, \quad i=1, \dots, k. \quad (2)$$

Давление *P* связано с «химическим потенциалом» дырок через

$$\tilde{\mu}_0 = -Pv^*, \quad (3)$$

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

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

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

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  $i$ ,  $\chi_s$  и  $\chi_{si}$  — решение системы квазихимических уравнений

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

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

Зависимость параметра  $\omega_{st}$  от температуры учитывается в форме

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

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

где  $\omega_{st}^0$ ,  $h_{st}^0$ ,  $c_{st}$  — энергетические параметры модели, называемые энергией, энтальпией и теплоемкостью взаимодействия, определенные при температуре  $T_0$ .

Энтальпия смешения рассчитывается через функции смешения, внутреннюю энергию  $\Delta U^M$  и объем  $\Delta V^M$  по уравнению

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

где  $\Delta U^M = \sum_{s,t} \bar{U}_{st} \eta_{st} (\bar{A} \chi_s \chi_t a_s a_t - \sum_{i=1}^h \bar{A}^{(i)} \chi_s^{(i)} \chi_t^{(i)} a_s^{(i)} a_t^{(i)}) / 2$ ,

$$\bar{U}_{st} = R [T_0 h_{st} + c_{st} (T - T_0)],$$

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

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

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

Молекулы 1-алкенов и 1-алкинов были разбиты на группы с кратными связями,  $\text{CH}_2=\text{CH}$ ,  $\text{HC}\equiv\text{C}$ , и на группы « $\text{CH}_2$ ». Последние включали в себя группы  $\text{CH}_3$  и  $\text{CH}_2$ , 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

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

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

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

Таблица 1

Геометрические параметры групп

Группа	$r_s$	$q_s$	$l_s$
CH <sub>3</sub>	1,9621	1,6697	0,5
CH <sub>2</sub>	1,0865	0,8692	1,0
CH <sub>2</sub> =CH	2,7093	2,2674	0,5
HC≡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 ( $\rho$ ) 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 ( $G_{328\text{К}}^E$ ) и энтальпии смешения ( $H_{298\text{К}}^E$ ) трех составов раствора 1-гептен— $n$ -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	$\delta\rho$ , %	$\delta P$ , %
C <sub>6</sub>	0,3	0,1
C <sub>8</sub>	0,4	0,2
C <sub>10</sub>	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— $n$ -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— $n$ -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

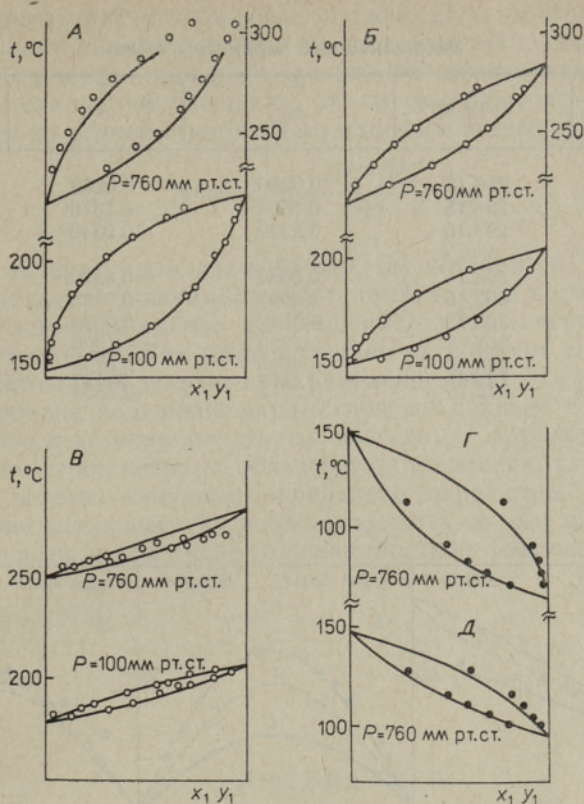


Рис. 1. Равновесие жидкость—пар в системах 1-октадецен—*n*-додекан (А), 1-гексадецен—*n*-додекан (Б), 1-гексадецен—*n*-тетрадекан (В), 1-гексен—1-нонен (Г), 1-гептен—1-нонен (Д). Экспериментальные данные: ○ [10], ● [11]. Кривая — расчет по дырочной модели.  $x_1, y_1$  — молярная доля первого из названных 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	$\delta Q, \%$	$\delta P, \%$
$C_6$	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—*n*-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  $H^E$  эквимольного раствора 1-гептин—*n*-гептан, Дж/моль:

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

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

## Энергетические параметры групп

Группы	$T_0, K$	$w_{st}$	$h_{st}$	$c_{st}$
$CH_3/CH_2$	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].

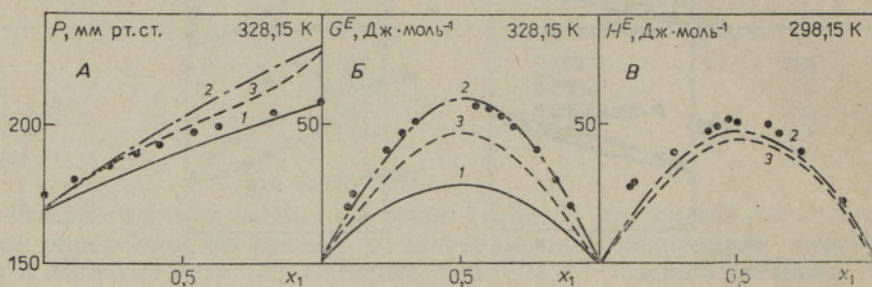


Рис. 2. Зависимость давления пара (А), избыточной энергии Гиббса (Б) и энтальпии смешения (В) от состава раствора 1-гептен—*n*-гептан. Экспериментальные данные: ● [9]. Расчет по дырочной модели с параметрами I (1), II (2) и III (3).

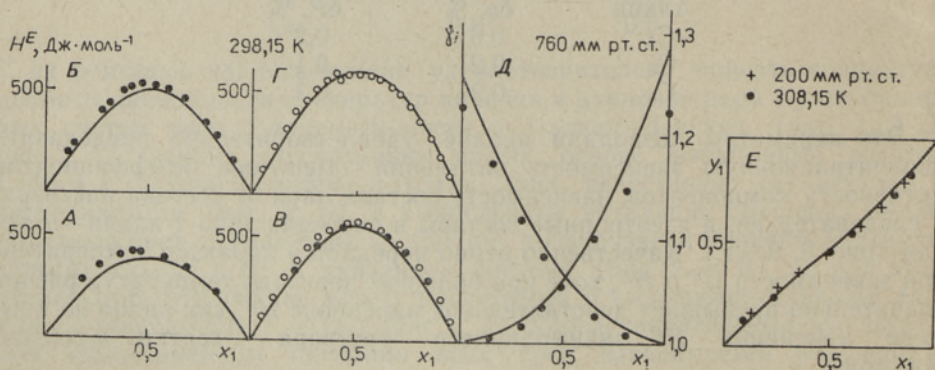


Рис. 3. Зависимость от состава раствора энтальпий смешения в системах 1-децин—*n*-декан (А), 1-октин—*n*-октан (Б), 1-гептин—*n*-гептан (В), 1-гексин—*n*-гексан (Г), коэффициентов активности компонентов в системе 1-гептин—*n*-гептан (Д), состава пара в системе 1-гексин—*n*-гексан (Е). Экспериментальные 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

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

с учетом температурной зависимости  $G^E$ , которая в рассматриваемой модели передается зависимостью от температуры параметра  $\omega_{st}$ , выраженной в настоящей работе соотношением (8) и через температурную зависимость объема. Как было показано на примере системы 1-гептен—*n*-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. *n*-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. Смесей *n*-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. *Wojcicki, 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., Kudrjavtseva, 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. Otsa, 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  $\alpha$ -алкенов // Изв. АН ЭССР. Хим. Геол., 1968, 17, № 3, 242—250.
16. Nicolaidis, G. L., Eckert, C. A. Optimal representation of binary liquid mixture nonidealities // Ind. Eng. Chem., 1978, 17, N 4, 331—340.

Ленинградский государственный университет

Поступила в редакцию  
12/I 1989

Институт химии  
Академии наук Эстонской ССР

A. VIKTOROV, L. KUDRYAVTSEVA, 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 energieetilised parameetrid gruppidele  $\text{CH}_2=\text{CH}$  ja  $\text{HC}\equiv\text{C}$ . Kasutades parameetreid, mis on arvutatud ainult puhaste vedelike omaduste alusel, on saadud rahuldav AVT kirjeldus 1-alkene 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  $\text{CH}_2=\text{CH}$  and  $\text{HC}\equiv\text{C}$  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.