



【综述】

对应态基团贡献法的应用现状

吴家全, 李海华, 衣守志

(天津科技大学材料科学与化学工程学院, 天津 300457)

摘要: 对一物性估算方法——对应态基团贡献法(Corresponding State Group Contribution,简称CSGC)进行了阐述.包括基团贡献法的原理、对应态基团贡献法的提出和应用现状,并指出了CSGS的研究发展方向.

关键词: 基团贡献; 物性估算; CSGC方程

中图分类号: TQ 013.1

文献标识码: A

文章编号: 1672-6510(2007) 01-0083-04

Application Status of Corresponding State Group Contribution Method

WU Jia-quan, LI Hai-hua, YI Shou-zhi

(College of Material Science and Chemical Engineering, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China)

Abstract: A properties estimation method (Corresponding State Group Contribution—CSGC method) is expatiated including the principle of group contribution, the proposed basement and application status of CSGC method. At the same time, the development trend of this method is discussed.

Keywords: group contribution; estimation of properties; CSGC equation

基础物性和热化学性质是重要的物性数据,在物质状态计算、化工过程模拟和产品设计中有着广泛应用.对于有机化合物,已有大量的实测数据源,但与工业和研究所涉及到的物质种类相比,仍很不充分,而且有些物质的物性很难通过实验测得.如果能采用适合的估算方法,则既省时又节约资源.因此,物性估算是必要的,是值得关注的.

1 基团贡献法的原理及应用

基团贡献法是近些年发展起来的估算方法,该方法适用范围广,预测性强,可用数量有限的基团参数估算大量化合物及混合物的物性^[1].基团贡献法目前已广泛应用于各种物性的估算.预测精度比较高的有:物质热容的估算,物质临界性质、沸点与熔点的估算^[2],物质生成热的估算,相平衡数据的预测^[3],液体表面张力^[4]的估算以及气化热^[5]和偏心因子^[6,7]、烃类物质的正辛醇-水分配系数^[8]的推算等.另外还可

预测气体的扩散系数、表面活性剂亲水亲油平衡值(HLB值),以及液体的黏度^[9]等.

基团贡献法的原理是把纯物质和化合物的物性看成是构成它们的基团对物性贡献的加和.运用热力学原理,推演出各种基团的贡献与物质物性之间的关联式;利用已有的大量实测数据进行拟合,得到关联式中的基团参数及其他关联常数;然后用所得到的有限个基团参数与关联的数学模型来估算大量纯物质及混合物的物性.

2 CSGC 估算方程的提出与应用现状

2.1 对应态基团贡献法的提出

马沛生等人将对应态原理与基团贡献法相结合,引入虚拟临界性质的概念,提出对应态基团贡献法(Corresponding State with Group Contribution,简称CSGC法)^[10].CSGC法的基本思想是用基团贡献法计算物质的虚拟临界性质,并用来代替对应状态法中所

收稿日期: 2006-11-03

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20676101)

作者简介: 吴家全(1972—),男,天津人,内聘副教授,博士.

需的物质临界性质,构成物性估算方程,以解决那些难获得临界数据的物质物性的预测问题.这种方法既有对应状态法简单准确的优点,又有基团贡献法广泛的预测能力,可用于构造各种物性的估算方程.

2.2 CSGC估算方程的应用现状

2.2.1 估算物质蒸发焓

(1) CSGC-HW方程

对应态基团贡献法可用于构造各种物性的估算方程,李平等人将这种方法用于物质蒸发焓的估算,提出一个与Watson公式相近的不同温度下物质蒸发焓估算方程——CSGC-HW方程^[11],其形式如下:

$$\Delta H_v = \Delta H_{vb} \left(\frac{1-T_r^*}{1-T_{br}^*} \right)^q$$

式中: $T_r^* = T/T_c^*$, $T_{br}^* = T_b/T_c^*$, $q = A_5 T_{br} + A_6$

$$T_c^* = \frac{T_b}{A_1 + A_2 \sum_i^m n_i \Delta T_i + A_3 \left(\sum_i^m n_i \Delta T_i \right)^2 + A_4 \left(\sum_i^m n_i \Delta T_i \right)^3}$$

其中: ΔT_i 为基团 i 对拟临界温度的贡献值; T_b 为物质的正常沸点; ΔH_{vb} 为正常沸点下的蒸发焓; $A_1 \sim A_6$ 为常数.应用此方程对包括饱和烃、不饱和烃、环烃、芳烃、含氧化合物、含硫化合物、含氮化合物、含卤化合物等408种物质的1 379个不同温度点下实验数据进行关联得出6个常数,并得到75种基团的参数值.并且对6种未参加参数回归的物质,用CSGC-HW方程进行预测,结果令人满意,总平均误差为0.64%.

(2) CSGC-MHW方程

由于 CSGC-HW 方程中需要物质在正常沸点下的蒸发焓实验数据,而许多物质缺少这些数据,因此使 CSGC-HW 方程的使用受到限制.李平、马沛生等人在原 CSGC-HW 方程的基础上,采用基团贡献法计算正常沸点下的蒸发焓以代替蒸发焓,提出了改进的 CSGC-MHW 方程^[12].其形式如下:

$$\Delta H_{vb} = T_b \left[A_7 + A_8 \sum_i^m n_i (\Delta s_i^0 + x_i \Delta s_i^1) \right]$$

式中: Δs_i^0 和 Δs_i^1 为基团 i 对正常沸点下蒸发焓的贡献值; x_i 为基团 i 在分子中的浓度,即基团 i 的个数与分子中基团总个数之比; A_7 和 A_8 为常数.通过对饱和烃、不饱和烃、环烃、芳烃、含氧化合物、含硫化合物、含氮化合物、含卤化合物等在内的108种物质的1 379个不同温度下蒸发焓实验数据进行关联,得到方程中8个常数和75种基团的参数值.并且选择6种未参与回归参数的物质,用方程进行预测.这些物质都是结构较复杂的多基团化合物,且缺少临界数据,用一般的对应

态法很难精确估算蒸发焓,而CSGC-MHW方程给出了满足工程要求的估算精度,总平均误差为5.71%.

(3) 对应态基团贡献法估算有机物蒸发焓对应态Riedel式如下:

$$\Delta H_{vb} = 1.093RT_c \left(T_{br} \frac{\ln p_c}{0.930 - T_{br}} \right)$$

引入拟临界温度 T_c^* 和拟临界压力 p_c^* ,代替式中临界温度 T_c 和临界压力 p_c .即可得到对应态基团贡献法估算蒸发焓的公式^[13]:

$$\Delta H_{vb} = 1.093RT_c^* \left(T_{br} \frac{\ln p_c^*}{0.930 - T_{br}} \right)$$

拟临界温度 T_c^* 和拟临界压力 p_c^* 由以下两式计算:

$$T_c^* = T_b \left[A_T + B_T \sum_i^M n_i \Delta T_i + C_T \left(\sum_i^M n_i \Delta T_i \right)^2 + D_T \left(\sum_i^M n_i \Delta T_i \right)^3 \right]^{-1} \quad (1)$$

$$p_c^* = 101.325 \ln T_b \left[A_p + B_p \sum_i^M n_i \Delta p_i + C_p \left(\sum_i^M n_i \Delta p_i \right)^2 + D_p \left(\sum_i^M n_i \Delta p_i \right)^3 \right]^{-1} \quad (2)$$

式中: ΔT_i 为基团 i 对拟临界温度的贡献值; Δp_i 为基团 i 对拟临界压力的贡献值; T_b 为物质的正常沸点; A_T 、 B_T 、 C_T 、 D_T 、 A_p 、 B_p 、 C_p 、 D_p 为常数.

2.2.2 估算物质偏心因子

将CSGC方法与Edmister方程或Reidel方程结合,就得到一个新的估算偏心因子的状态方程——CSGC-Edmister或CSGC-Reidel方程^[6,7].用CSGC-Reidel方程对14类228种有机物,包括饱和烷烃、不饱和烷烃、环烷烃、芳烃、含氧化合物、含氮化合物、含卤化合物等的偏心因子进行估算,总的误差为3.52%.方程中提出拟临界温度 T_c^* 、拟临界压力 p_c^* ,表达式如下:

$$T_c^* = T_b \left[A_T + B_T \sum_i n_i \Delta T_i + C_T \left(\sum_i n_i \Delta T_i \right)^2 + D_T \left(\sum_i n_i \Delta T_i \right)^3 \right]^{-1}$$

$$p_c^* = \ln T_b \left[A_p + B_p \sum_i n_i \Delta p_i + C_p \left(\sum_i n_i \Delta p_i \right)^2 + D_p \left(\sum_i n_i \Delta p_i \right)^3 \right]^{-1}$$

其中: ΔT_i 和 Δp_i 是 i 基团对临界温度与临界压力的基团贡献值, T_b 是化合物的正常沸点.方程系数由不同化合物的实验数据得出.用拟临界温度和拟临界压力

带入Edmister方程,便获得与Edmister方程相似的CSGC-Edmister方程.

$$\omega = \frac{3}{7} \frac{\theta}{1-\theta} \lg p_c^* - 1$$

式中 $\theta = \frac{T_b}{T_c^*}$ 类推能够获得与Reidel方程类似的CSGC-Reidel方程.

$\omega =$

$$\frac{-\ln p_c^* - 6.02512 + 6.1972\theta^{-1} + 1.41695 \ln \theta - 0.172146\theta^6}{14.4250 - 14.8372\theta^{-1} - 12.3919 \ln \theta + 0.412144\theta^6}$$

此方程的优点非常明显:只要知道了化合物的正常沸点与分子的结构信息,就能够估算物质的偏心因子.并且与其他方程相比较,CSGC-Reidel所得误差最小.

2.2.3 估算液体黏度

梁英华等^[9]在Chateerje-Kunte模型的基础上结合基团贡献法提出了新的CSGC模型,以拟临界温度下的液体黏度 η_c^* 代替 $\eta_b \cdot \eta_c^*$ 可以用基团贡献方程确定,新模型称为CSGC-KL方程,其形式如下:

$$\ln \left(\frac{\eta}{\eta_c^*} \right) = A + \frac{B}{T_r^*}$$

$$\eta_c^* = C \left(\frac{M^{1/2} (p_c^*)^{2/3}}{(T_c^*)^{1/6}} \right), \text{ 其中: } T_r^* = \frac{T}{T_c^*}$$

拟临界温度 T_c^* 和拟临界压力 p_c^* 的计算方法与式(1)、式(2)相同.方程中系数由大量化合物在不同温度下液体黏度的实验数据回归得到.将370种化合物分为15类分别进行回归,所有化合物的平均回归偏差为3.76%,由此可以看出CGSC-KL方程有较高的预测精度.为了进一步验证新模型的可靠性,梁英华等人用Chateerje-Kunte方程和CSGC-KL方程预测了未参加回归的13种化合物在不同温度下的液体黏度,预测结果显示CSGC-KL比Chateerje-Kunte方程精度明显提高^[9].

2.2.4 估算纯物质饱和蒸气压

纯物质的蒸气压是重要的化工基础数据,测定纯物质蒸气压的方法主要有静态法、沸点法、流逸法、kundsens隙透法、真空下的表面气化法及色谱法、光谱法、微分热分析法和同位素示踪法.随着石油工业和精细化工行业的发展,极微蒸气压数据显得越来越重要,由于低蒸气压的测定难度大以及数据误差大等原因,在迄今发表的文献中仍缺少这些物质的蒸气压数据^[14-18].针对这一现状提出了各种估算方程,其中CSGC法既有对应状态法简单准确的优点,又有基团贡献法广泛的预测能力,是一种十分有效的蒸气压估

算方程.

(1) CSGC-PC方程

将Clapeyrmn方程和基团贡献法结合起来,引入拟临界参数 T_c^* 和 p_c^* ,提出了下列的CSGC-PC方程:

$$\ln p_{vr}^* = h \left(1 - \frac{1}{T_r^*} \right)$$

式中: $h = T_{br} \frac{\ln(p_c^*/0.101325)}{1 - T_{br}^*}$, $p_{vr}^* = \frac{p_v}{p_c^*}$, $T_r^* = \frac{T}{T_c^*}$,

其中: $T_{br}^* = \frac{T_b}{T_c^*}$

$$T_c^* = \frac{T_b}{(\alpha_1 + \alpha_2 T_G + \alpha_3 T_G^2 + \alpha_4 T_G^3)}$$

$$T_G = \sum_{i=1}^n n_i \Delta T_{ci}^*$$

$$p_c^* = \frac{\ln T_b}{(\alpha_5 + \alpha_6 p_G + \alpha_7 p_G^2 + \alpha_8 p_G^3)}$$

$$p_G = \sum_{i=1}^n n_i \Delta p_{ci}^*$$

式中: p_v 为温度 T 时的饱和蒸气压; $a_1 \sim a_8$ 为常数; ΔT_{ci}^* 和 Δp_{ci}^* 是 i 基团对临界温度与临界压力的基团贡献值.

通过烷烃、烯烃、二烯烃、炔烃、环烷烃、环烯烃和芳香烃、醇、酚、醚、酯、酸、含硫化合物、含氮化合物以及含卤化合物共261种物质,在273~563K温度范围内的1177个蒸气压数据,回归出了方程中的参数,划分了94个基团及其对 T_c 和 p_c 的贡献值.同时用未参加回归的21种物质的蒸气压数据对方程进行预测验证新模型的可靠性,平均相对误差为2.93%;另外用十一烷到十八烷的8种高碳数烷烃的蒸气压进行预测验证新模型对估算大分子物质蒸气压数据的估算误差为3.86%^[16].

(2) CSGC-RE方程

文献^[19]中,马沛生将此法与Riedel的对应态蒸气压方程相结合,提出了新的蒸气压估算方程,其形式如下:

$$\ln p_r^* = A - \frac{B}{T_r^*} + C \ln T_r^* + D T_r^{*6}$$

其中拟临界温度和拟临界压力的计算方法与式(1)、式(2)相同,式中 A 、 B 、 C 、 D 是4个关联参数.

用CSGC-RE方程对包括烷烃、烯烃、炔烃、环烷烃、环烯烃、醇、环醇、酮、醚、酚、芳烃、萘、含氧化合物、含硫化合物、含氮化合物、含卤素化合

物等物质划分了各个基团对临界温度 T_c 和临界压力 p_c 的基团贡献值,同时将这些物质的饱和蒸气压与实验数据进行比较,CSGC-RE方程给出了令人满意的估算精度;并与Riedel方程、Riedel-Plank-Miller方程和Lee-Kesler方程进行了比较,结果表明,CSGC-RE方程仅需物质的正常沸点数据就可以精确估算物质的饱和蒸气压^[20,21].文献^[22]中对前人的工作进行了补充,计算得到117种基团的基团贡献参数值,并对10种高沸点有机物的蒸气压估算后总平均误差仅为1.17%.

3 小结及展望

对应态基团贡献法(简称CSGC),是基于基团贡献法计算物质的拟临界性质,并用来代替对应态法中所需物质的临界性质的实验值,以解决那些难以获得临界数据的物性估算问题.此方程既有对应状态法简单准确的优点,又有基团贡献法广泛的预测能力.文献表明,此法在对物性的估算和预测时结果令人满意;并与其他估算方程进行了比较,计算精度明显提高,证明CSGC法是一种十分有效的物性估算方程.今后的工作应该进一步提高CSGC方程的实用性、准确度和应用范围,使其适用于估算纯物质的其他物性;同时,进一步开发正常沸点的估算方程,使该方程成为完全估算型的估算方程.

参 考 文 献:

- [1] 马沛生. 石油化工基础数据手册(续编)[M]. 北京: 化学工业出版社,1993:18—143.
- [2] Anja Diedrichs, Jurgen Rarey, Jurgen Gmehling. Prediction of liquid heat capacities by the group contribution equation of state VTPR[J]. Fluid Phase Equilibria, 2006, 248: 56—69.
- [3] Gmehling J, Rasmussen P, Fredenslund A. Vapor-Liquid equilibria by UNIFAC group contribution revision and Extension-2[J]. Ind Eng Chem Process Des Dev, 1982, 21(1): 118—127.
- [4] 马沛生, 李平, 赵兴民, 等. 用基团贡献法估算 20℃下表面张力[J]. 化工学报, 1994, 4(1): 112—116.
- [5] Basarova P, Svoboda V. Prediction of the enthalpy of vaporization by the group contribution method[J]. Fluid Phase Equilibria, 1995, 105(1): 27—41.
- [6] Yi Shouzhi, JIA Yuanyuan, MA Peisheng. Estimation of acentric factor of organic compounds with corresponding sates group contribution method [J]. Chinese J Chem Eng, 2005, 13(5): 709—712.
- [7] 衣守志, 胥金辉. 偏心因子数据的计算方法研究进展[J]. 天津科技大学学报, 2005, 20(1): 17—20.
- [8] 陈红萍, 梁英华, 刘永新. 用GC-K1基团贡献法估算烃类物质的正辛醇-水分配系数[J]. 石油化工, 2004, 33(12): 1152—1154.
- [9] 梁英华, 李国江. 用对应状态基团贡献法估算纯物质在不同温度下的液体黏度[J]. 石油化工, 2002, 31(5): 365—368.
- [10] 衣守志, 王加, 马沛生. 蒸气压关联和估算方法的评述[J]. 化学工业与工程, 2002, 19(1): 49—54.
- [11] 李平, 马沛生, 朱晨. 基团对应状态法(CSGC)用于估算不同温度下纯物质的蒸发焓[J]. 天然气化工, 1995, 20(10): 50—53.
- [12] 李平, 马沛生, 朱晨. 一个蒸发焓的估算方程—CSGC-MHW方程[J]. 高校化学工程学报, 1997, 11(1): 78—82.
- [13] 赵冬阳. 环境化工数据的估算方法与计算机模拟[D]. 天津: 天津科技大学, 2006.
- [14] 梁英华, 马沛生. 几种有机物极微蒸气压数据的测定[J]. 高校化学工程学报, 1996, 10(3): 320—322.
- [15] 梁英华, 马沛生, 陈军. 纯物质低蒸气压的测定[J]. 天然气化工, 1996, 21(5): 49—54.
- [16] 梁英华, 马沛生. 用对应状态基团贡献法估算纯物质的饱和蒸气压[J]. 化学工程, 2001, 29(3): 55—58.
- [17] Xu Chen, Vahur Oja, W Geoffrey Chan, et al. Vapor pressure characterization of several phenolics and polyhydric compounds by knudsen effusion method[J]. Journal of Chemical and Engineering Data, 2006, 51(2): 386—391.
- [18] Y U Paulechka, Dz H Zaitsau, G J Kabo, et al. Vapor pressure and thermal stability of ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium Bis(trifluoromethylsulfonyl) amide[J]. Thermo- chimica Acta, 2005, 439: 158—160.
- [19] Li Ping, MA Peisheng, YI Shouzhi. Corresponding-States Group-Contribution method (CSGC) for estimating vapor pressures of pure compounds[J]. J Chem Ind and Eng, 1995, 46(3): 332—337.
- [20] 衣守志, 孙畅, 马沛生. 对应态基团贡献法(CSGC)估算有机物蒸气压[J]. 高校化学工程学报, 2002, 16(5): 473—477.
- [21] 衣守志, 陶九华, 杜书田. 对应态基团贡献法估算芳烃生物蒸气压[J]. 南开大学学报, 2004, 37(4): 20—24.
- [22] 赵冬阳, 衣守志, 高秀美, 等. CSGC方程估算污水处理中高沸点有机物蒸气压[J]. 天津科技大学学报, 2005, 20(4): 28—31.