

**ПРЕДСКАЗАНИЕ ФАЗОВОГО РАВНОВЕСИЯ  
МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ ПАР–ЖИДКОСТЬ  
И ЖИДКОСТЬ–ЖИДКОСТЬ С ПОМОЩЬЮ МОДЕЛЕЙ  
ЮНИФАК И АСОГ**

**Ю.А. Комиссаров, Дам Куанг Шанг**

*Кафедра «Электротехника и электроника», ФГБОУ ВПО «Российский  
химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,  
Москва; komiss@mustr.ru*

*Представлена членом редколлегии профессором В.И. Коноваловым*

**Ключевые слова и фразы:** банк данных; парожидкостное равновесие; равновесие жидкость–жидкость; АСОГ; ЮНИФАК.

**Аннотация:** Созданы гибкий алгоритм и банк данных для определения групповой структуры компонентов, групповых параметров площади и объема, а также параметров группового взаимодействия, входящих в определение коэффициентов активности моделей фазового равновесия ЮНИФАК и АСОГ. На этой основе рассчитаны коэффициенты активности и предсказано фазовое равновесие многокомпонентных систем пар–жидкость и жидкость–жидкость (для расслаивающихся смесей).

---

За последнее время создано несколько методов расчета коэффициента активности при отсутствии экспериментальных данных о равновесии пар–жидкость и жидкость–жидкость бинарных пар компонентов, составляющих систему. Два наиболее известных метода из них – модели ЮНИФАК [1–4] и АСОГ [1–3, 5]. Существо этих моделей состоит в том, что молекулы рассматриваются как агрегат функциональных групп. Тогда некоторые термодинамические свойства чистых газов и жидкостей (в том числе коэффициент активности) могут быть рассчитаны путем суммирования групповых составляющих. Благодаря этому можно корректировать термодинамические свойства большого количества газов и жидкостей через меньшее число параметров, характеризующих вклады отдельных групп, так как на практике число функциональных групп составляет не более 100.

В принципе методы ЮНИФАК и АСОГ похожи, но разнятся в деталях. Метод АСОГ для определения коэффициента активности использует уравнение Вильсона [1, 3], а метод ЮНИФАК – уравнение ЮНИКВАК [1, 3]. Прежде чем перейти к главной теме, рассмотрим эти модели.

*Модель ЮНИФАК (UNIFAC – UNIQUAC Functional-Group Activity Coefficients).* Формулы по определению коэффициента активности имеют вид

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R, \quad (1)$$

где  $\gamma_i^C$  – комбинаторная часть, отражающая энергетические взаимодействия;  $\gamma_i^R$  – остаточная часть. Обе части коэффициента основаны на уравнении ЮНИКВАК и рассчитываются следующим образом:

$$\ln \gamma_i^C = \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\Phi_i} + l_i - \frac{\Phi_i}{x_i} \sum_{j=1}^N x_j l_j; \quad (2)$$

$$\Phi_i = \frac{x_i r_i}{\sum_{k=1}^C x_k r_k}; \quad \theta_i = \frac{x_i q_i}{\sum_{k=1}^C x_k q_k}; \quad l_i = \left(\frac{z}{2}\right)(r_i - q_i) - (r_i - 1); \quad (3)$$

$$q_i = \sum_{k=1}^N v_k^{(i)} Q_k; \quad r_i = \sum_{k=1}^N v_k^{(i)} R_k; \quad (4)$$

$$\ln \gamma_i^R = \sum_{k=1}^N v_k^{(i)} (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)}); \quad (5)$$

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left[ 1 - \ln \sum_{m=1}^N \theta_m \Psi_{mk} - \sum_{m=1}^N \frac{\theta_m \Psi_{km}}{\sum_{n=1}^N \theta_n \Psi_{nm}} \right]; \quad (6)$$

$$\theta_m = \frac{Q_m X_m}{\sum_{n=1}^N Q_n X_n}; \quad X_m = \frac{\sum_{i=1}^C v_m^{(i)} x_i}{\sum_{i=1}^C \sum_{n=1}^N v_n^{(i)} x_i}; \quad (7)$$

$$\Psi_{mn} = \exp\left(-\frac{U_{mn} - U_{nn}}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{a_{mn}}{T}\right), \quad (8)$$

где  $R_k$ ,  $Q_k$  – групповые параметры объема и площади;  $v_k^{(i)}$  – целое число, которое определяет число групп типа  $k$  в молекуле  $i$ ;  $N$  – число типов групп в смеси;  $a_{mn}$  – параметры группового взаимодействия  $K$ ,  $a_{mn} \neq a_{nm}$ ,  $a_{mm} = 0$ ;  $\Gamma_k^{(i)}$  – рассчитывается по формуле (6) при условии, что система содержит только  $i$ -й компонент.

Таким образом, параметрами модели ЮНИФАК, обеспечивающими расчет коэффициента активности, являются: число  $k$ -х групп в  $i$ -й молекуле  $v_k^{(i)}$ , групповые параметры объема  $R_k$  и площади  $Q_k$ , параметры группового взаимодействия  $a_{mn}$ ,  $a_{nm}$ . Значения  $R_k$  и  $Q_k$  различны для каждой группы (табл. 1), а значения  $a_{mn}$  равны для всех подгрупп, находящихся в главной группе (табл. 2). Например, главная группа  $\text{CH}_2$  включает в себя подгруппы  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}$  и  $\text{C}$ . Тогда  $a_{\text{CH}_3\text{CHO}} = a_{\text{CH}_2\text{CHO}} = a_{\text{CHCHO}} = a_{\text{CCHO}}$ .

Таблица 1

## Групповые параметры объема и площади модели ЮНИФАК

SubGroup	MainGroup	$R_k$	$Q_k$
CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub>	0,9011	0,848
CH <sub>2</sub>		0,6744	0,540
CH		0,4469	0,228
C		0,2195	0

Таблица 2

## Параметры группового взаимодействия модели ЮНИФАК

MainGroup $m$	MainGroup $n$	$a_{mn}$	$a_{nm}$
CH <sub>2</sub>	C=C	86,02	-35,36
	ACH	61,13	-11,12
	ACCH <sub>2</sub>	76,50	-69,70
	OH	986,50	156,40

Модель АСОГ (ASOG – Analytical Solution of Group Contribution Method). Коэффициент активности определяется по модели АСОГ

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R. \quad (9)$$

Первая составляющая уравнения (9)  $\gamma_i^C$  определяется при использовании произвольно выбранного уравнения Флори–Хаггинса [3] для атермических систем. Вторая часть  $\gamma_i^R$  определяется по уравнению Вильсона [1, 3] в приложении к функциональным группам. Тогда:

$$\ln \gamma_i^C = \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + 1 - \frac{\Phi_i}{x_i}; \quad \Phi_i = \frac{x_i v_i^{FH}}{\sum_{j=1}^C x_j v_j^{FH}}; \quad (10)$$

$$\ln \gamma_i^R = \sum_{k=1}^N v_k^{(i)} (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)}); \quad (11)$$

$$\ln \Gamma_k = -\ln \sum_{l=1}^N X_l a_{kl} + 1 - \sum_{l=1}^N \frac{X_l a_{lk}}{\sum_{m=1}^N X_m a_{lm}}; \quad (12)$$

$$X_l = \frac{\sum_{i=1}^C v_l^{(i)} x_i}{\sum_{i=1}^C \sum_{k=1}^N v_k^{(i)} x_i}; \quad \ln a_{kl} = m_{kl} + \frac{n_{kl}}{T}, \quad (13)$$

где  $v_i^{FH}$  – число атомов, кроме атомов водорода, в компоненте  $i$ ;  $v_i^k$  – число атомов, кроме атомов водорода, в группе  $k$  молекулы  $i$  с учетом следующих величин:  $v_{H_2O} = 1,6$ ;  $v_{CH} = 0,8$ ;  $v_C = 0,5$ ;  $m_{kl}$ ,  $n_{kl}$  – параметры группового взаимодействия,  $m_{kl} \neq m_{lk}$ ,  $n_{kl} \neq n_{lk}$ ,  $m_{kk} = n_{kk} = 0$ ;  $\Gamma_k^{(i)} = \Gamma_k$  для раствора, содержащего только чистый компонент  $i$ .

Таким образом, параметрами, использованными для расчета коэффициента активности по модели АСОГ, являются  $v_i^{FH}$ ,  $v_i^k$ ,  $m_{kl}$ ,  $m_{lk}$ ,  $n_{kl}$  и  $n_{lk}$ . Как и в методе ЮНИФАК параметры группового взаимодействия  $m_{kl}$ ,  $n_{kl}$  равны для всех подгрупп, находящихся в одной главной группе (табл. 3–5).

*Банк данных и алгоритм расчета коэффициента активности.* Как выше показано, для расчета коэффициента активности по моделям ЮНИФАК и АСОГ необходимо знать групповую структуру компонентов и параметры группового взаимодействия. При моделировании и расчете процесса ректификации многокомпонентных систем эта информация осуществляется в автоматизированном режиме. Поэтому был создан банк данных, содержащий параметры  $R_k$ ,  $Q_k$ ,  $a_{nm}$ ,  $a_{nm}$  (для модели ЮНИФАК) и  $v_i^{FH}$ ,  $v_i^k$ ,  $m_{kl}$ ,  $m_{lk}$ ,  $n_{kl}$ ,  $n_{lk}$  (для модели АСОГ). Кроме этого, сохраняется в этом банке данных информация о групповой структуре компонентов.

Чтобы экономить память и удобно анализировать групповую структуру компонентов, информация о ней сохраняется в виде строк. Например, групповая структура этанола выражается таким образом:  $(\text{CH}_3)_1(\text{CH}_2)_1(\text{OH})_1$ , где  $\text{CH}_3$ ;  $\text{CH}_2$  и  $\text{OH}$  являются функциональными группами, а индексы «1» – числа групп соответственно.

Таблица 3

**Число атомов, кроме атомов водорода, в группах  $v_i^{FH}$  и  $v_i^k$  для модели АСОГ**

SubGroup	MainGroup	$v_i^{FH}$	$v_i^k$
$\text{CH}_3$	$\text{CH}_2$	1	1
$\text{CH}_2$			1
$\text{CH}$			0,8
$\text{C}$			0,5

Таблица 4

**Параметры группового взаимодействия  $M_{kl}$  для модели АСОГ**

MainGroup $k$	MainGroup $l$	$m_{kl}$	$m_{lk}$
$\text{CH}_2$	$\text{C}=\text{C}$	0,7767	-0,4816
	$\text{ArCH}$	-0,7457	0,7297
	$\text{C}_y\text{CH}$	0,1530	-0,1842
	$\text{H}_2\text{O}$	-0,2727	0,5042

Таблица 5

**Параметры группового взаимодействия  $n_{kl}$  для модели АСОГ**

MainGroup $k$	MainGroup $l$	$n_{kl}$	$n_{lk}$
$\text{CH}_2$	$\text{C}=\text{C}$	-94,4	-58,9
	$\text{ArCH}$	146	-176,8
	$\text{C}_y\text{CH}$	2,1	0,3
	$\text{H}_2\text{O}$	-277,3	-2382,3

В таблицах 1–5 проиллюстрирована структура таблиц банка данных (рисунков), содержащих групповые параметры и параметры группового взаимодействия. В таблицах 1, 3 авторы ввели поле “SubGroup” (название главной группы) чтобы показать к какой главной группе относится соответствующая подгруппа. В банке данных сохранены групповые параметры 108 подгрупп (соответственно 50 главных групп) для модели ЮНИФАК и 59 подгрупп (соответственно 43 главные группы) для модели АСОГ. В таблицах 2, 4, 5 сохранены параметры группового взаимодействия 570 пар главных групп для модели ЮНИФАК и 335 – для модели АСОГ. Следует обратить внимание на то, что в химической технологии все вещества (даже высокомолекулярные) состоят не более чем из 100 типов подгрупп. Поэтому с этим банком данных можно рассчитать коэффициент активности для любой многокомпонентной системы пар–жидкость или жидкость–жидкость (для системы жидкость–жидкость нужно использовать модель ЮНИФАК). Все эти данные взяты из работ [1, 3, 5].

На основе предложенного банка данных и методов ЮНИФАК и АСОГ созданы эффективный алгоритм и его компьютерное обеспечение для расчета коэффициентов активности. Алгоритм заключается в следующем:

- 1) ввод групповой структуры компонентов в виде строк;
- 2) анализ и определение подгрупп и их чисел для каждого компонента и системы;
- 3) определение главных групп для каждого компонента и системы;
- 4) отбор из банка данных групповых параметров и параметров группового взаимодействия соответствующей модели;
- 5) расчет коэффициентов активности по уравнениям (1) – (8) или (9) – (13).



**Блок-схема алгоритма расчета коэффициентов активности по моделям ЮНИФАК и АСОГ**

Блок-схема этого алгоритма показана на рисунке. Эта подпрограмма может входить в комплексную программу моделирования и расчета равновесия систем пар–жидкость, жидкость–жидкость и соответственно процесса ректификации многокомпонентных систем.

*Расчетные тесты.* С целью проверки работы алгоритма с банком данных проведены три теста (табл. 6–8).

*Первый тест* – расчет коэффициента активности бинарной системы бензол–этанол и сравнение его с результатами, полученными с помощью коммерческой программы DDBST [6].

*Второй тест* – предсказание равновесия системы пар–жидкость (трехкомпонентная смесь ацетон–метанол–этанол) и сравнение его с экспериментальными данными, взятыми из работы [7].

*Третий тест* – предсказание равновесия расслаивающейся системы жидкость–жидкость (1-пропанол–вода–*n*-бутанол) по методу ЮНИФАК и сравнение его с экспериментальными данными, взятыми из работы [8].

Таблица 6

**Результат расчета коэффициента активности компонентов системы бензол–этанол по методам ЮНИФАК и АСОГ**

Мольная доля этанола	Коэффициент активности (метод ЮНИФАК)				Коэффициент активности (метод АСОГ)	
	этанола		бензола		этанола	бензола
	1	2	1	2		
0	10,853	10,853	1,000	1,000	13,869	1,000
0,2	3,224	3,224	1,127	1,127	3,387	1,134
0,4	1,767	1,767	1,450	1,450	1,874	1,458
0,6	1,261	1,261	2,024	2,024	1,328	2,053
0,8	1,056	1,056	3,048	3,048	1,081	3,327
1	1,000	1,000	4,967	4,967	1,000	6,970

Примечание: 1 – соответствует результатам расчета по программе авторов; 2 – коммерческой программе DDBST.

Таблица 7

**Результат расчета парожидкостного равновесия системы ацетон (1)–метанол (2)–этанол (3) по методам ЮНИФАК и АСОГ при давлении 1,0135 бар**

Компонент	x, мол. доля	Экспериментальные данные		Метод ЮНИФАК			Метод АСОГ		
		y, мол. доля	T <sub>кп</sub> , К	y, мол. доля	T <sub>кп</sub> , К	$\frac{ \Delta T }{T^3}$ , %	y, мол. доля	T <sub>кп</sub> , К	$\frac{ \Delta T }{T^3}$ , %
1	0,019	0,060	349,7	0,0689	348,7	0,27	0,0253	350,3	0,19
2	0,046	0,070		0,1026			0,0773		
1	0,021	0,053	342,7	0,0575	341,6	0,40	0,0224	343,4	0,13
2	0,485	0,591		0,5988			0,6158		
1	0,049	0,155	348,0	0,1520	347,8	0,04	0,0682	350,0	0,59
2	0,045	0,069		0,0636			0,0744		

**Результат расчета равновесия жидкость–жидкость системы  
1-пропанол (1)–вода (2)–*n*-бутанол (3) по методу ЮНИФАК  
при давлении 1,0135 бар и температуре 294,15 К**

Компо- нент	z, мол. доля	Экспериментальные данные		Метод ЮНИФАК			
		$x^{(1)}$ , мол. доля	$x^{(2)}$ , мол. доля	$x^{(1)}$ , мол. доля	$\Delta x^{(1)}$	$x^{(2)}$ , мол. доля	$\Delta x^{(2)}$
1	0,0358	0,1178	0,0454	0,2202	0,1024	0,0326	– 0,0128
2	0,9476	0,6380	0,9282	0,6109	– 0,0271	0,9534	0,0252
1	0,0685	0,1478	0,0768	0,2393	0,0915	0,0389	– 0,0379
2	0,9001	0,7451	0,8886	0,6226	– 0,1225	0,9482	0,0596

Примечание: состав исходной трехкомпонентной смеси выражается через z, а первой и второй жидкой фаз – через надстрочные индексы 1, 2 соответственно.

**Заключение.** Из полученных результатов (см. табл. 6) видно, что алгоритм расчета коэффициента активности авторов работает надежно и не уступает коммерческим программам DDBST [6]. Кроме этого, результаты расчета равновесия системы пар–жидкость (см. табл. 7) по методам ЮНИФАК и АСОГ показали, что они в равной степени надежны. Приведенные данные в табл. 8 подтвердили вывод о том, что прогнозировать равновесие системы жидкость–жидкость можно по методу ЮНИФАК, но результат будет хуже, чем при предсказании равновесия системы пар–жидкость [9].

*Список литературы*

1. Комиссаров, Ю.А. Научные основы процессов ректификации / Ю.А. Комиссаров, Л.С. Гордеев, Д.П. Вент. – М. : Химия, 2004. – Т. 1. – 270 с.
2. Robert, C.R. The Properties of Gases and Liquids / C.R. Robert, J.M. Prausnitz, V.E. Poling. – NY. : McGraw Hill, Inc, 1987. – 741 p.
3. Уэйлес, С. Фазовые равновесия в химической технологии : пер. с англ. / С. Уэйлес. – М. : Мир, 1989. – Т. 1. – 304 с.
4. Steen Skjold-Jorgensen. Vapor-Liquid Equilibria by UNIFAC Group Contribution. Revision and Extension / Steen Skjold-Jorgensen, Barbel Kolbe, Jurgen Gmehling, Peter Rasmussen // Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. – 1979. – Vol. 18, No. 4. – P. 714–722.
5. Katsumi Tochigi. Determination of new ASOG parameters / Katsumi Tochigi, Detlef Tieg, Jurgen Gmehling and Kazuo Kojima // J. Chem. Eng. of J. – 1990. – Vol. 23, No. 4. – P. 453–463.
6. Программа расчета активности и фазового равновесия многокомпонентных систем [Электронный ресурс] // DDBST: Company. – Режим доступа : [http://www.ddbst.com/en/online/Online\\_UNIFAC\\_Form.php](http://www.ddbst.com/en/online/Online_UNIFAC_Form.php).
7. Vapour-Liquid Equilibrium Data at Normal Pressures / Eduard Hala [and others]. – Oxford : Pergamon Press, 1968. – 541 p.
8. Cristina Stoicescu. Liquid + Liquid Equilibrium Data for the Ternary Mixtures of 1-Propanol + Water with 1-Butanol, 1-Hexanol, 1-Octanol, or 1-Decanol at 294.15 K / Cristina Stoicescu, Olga Iulian and Florinela Sirbu // Revue Roumaine de Chimie. – 2008. – Vol. 53. – P. 1117–1123.
9. Уэйлес, С. Фазовые равновесия в химической технологии : пер. с англ. / С. Уэйлес. – М. : Мир, 1989. – Т. 2. – 360 с.

# Prediction of Phase Equilibrium of Multi-Component Vapor–Liquid and Liquid–Liquid Systems by UNIFAC and ASOG Methods

Y.A. Komissarov, Dam Quang Sang

*Department “Electrical Engineering and Electronics”,  
Russian Chemical Technological University named after D.I. Mendeleev,  
Moscow; komiss@muctr.ru*

**Key words and phrases:** database; liquid-liquid equilibrium; ASOG; UNIFAC; vapor-liquid equilibrium.

**Abstract:** A flexible algorithm with a database are created to determine the group structure of the components, the group surface area and volume parameters, as well as the group interaction parameters for definition of activity coefficients by UNIFAC and ASOG methods. On this basis, it is possible to calculate the activity coefficients, to predict the phase equilibriums of multi-component systems vapor-liquid and liquid-liquid (for the divided into layers mixtures).

---

## Voraussage des Phasengleichgewichtes der multikomponenten Systeme “der Dampf–die Flüssigkeit und die Flüssigkeit–die Flüssigkeit” mit Hilfe der Modelle UNIFAC und ASOG

**Zusammenfassung:** Es sind den flexiblen Algorithmus und die Datenbank für die Bestimmung der Gruppenstruktur der Komponente, der Gruppenparameter der Fläche und des Volumens und auch der Parameter der Gruppenzusammenwirkung, die in der Bestimmung der Koeffizienten der Aktivität der Modelle des Phasengleichgewichtes UNIFAC und ASOG hineingehen, geschaffen. Auf diesem Grund kann man die Koeffiziente der Aktivität berechnen und das Phasengleichgewicht der multikomponenten Systeme “der Dampf-die Flüssigkeit und die Flüssigkeit- die Flüssigkeit” (für die zerlegenden Gemische) voraussagen.

---

## Prédiction de l'équilibre de phase des systèmes multicomposants vapeur–liquide et liquide–liquide à l'aide des modèles UNIFAC et ASOG

**Résumé:** Sont créés un algorithme souple et une banque de données pour la définition de la structure de groupe des composants, des paramètres de groupe de la surface et du volume ainsi que des paramètres de l'interaction de groupe des modèles de l'équilibre de phase UNIFAC et ASOG de la définition des coefficients de l'activité. A cette base on peut calculer les coefficients de l'activité, prédire l'équilibre de phase des systèmes multicomposants vapeur – liquide et liquide – liquide (pour les mélanges de délaminage).

---

**Авторы:** *Комиссаров Юрий Алексеевич* – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой «Электроника и электротехника»; *Дам Куанг Шанг* – аспирант кафедры «Электроника и электротехника», ФГБОУ ВПО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», г. Москва.

**Рецензент:** *Вент Дмитрий Павлович* – доктор технических наук, ректор Новомосковского института, ФГБОУ ВПО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», г. Москва.