

УДК 661.718.5.001.5(035.5)

РАСЧЕТ ТЕПЛОЕМКОСТИ ЖИДКОСТИ И ПАРА МЕТИЛХЛОРСИЛАНОВ ПРИ ОТСУТСТВИИ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

Перерва О.В., Ендовин Ю.П., Соколов Н.М.

¹ФГУП «ГНИИХТЭОС», Москва, Россия (105118, Москва, ш. Энтузиастов, 38), e-mail: lab-6@eos.su

Определены оптимальные методы расчета, позволяющие рассчитать температурную зависимость теплоемкости жидкости и пара метилхлорсиланов при отсутствии экспериментальных данных с точностью, достаточной для проведения инженерных расчетов. Показано, что для прогнозирования теплоемкости жидких метилхлорсиланов удовлетворительную точность расчета обеспечивает уравнение Роулинсона—Бонди. При расчете теплоемкости жидких метилхлорсиланов погрешность расчета не превышает 10% для приведенных температур менее 0,7. Для расчета теплоемкости паров метилхлорсиланов аддитивным методом предложены уточненные значения вкладов составляющих связей. Погрешность расчета теплоемкости паров метилхлорсиланов с использованием предложенных значений вкладов менее 5% в интервале температур от 300 до 1000 К. Впервые определены коэффициенты уравнений температурной зависимости теплоемкости жидкости и пара для высококипящих продуктов прямого синтеза метилхлорсиланов.

Ключевые слова: хлорсиланы, метилхлорсиланы, теплоемкость жидкости, теплоемкость пара, температурная зависимость

METHYLCHLOROSILANE VAPOR AND FLUID HEAT CAPACITY CALCULATION IN EXPERIMENTAL DATA ABSENCE

Pererva O.V., Endovin Y.P., Sokolov N.M.

¹FGUP «GNIICHTEOS», Moscow, Russia (105118, Moscow, sh. Entuziastov, 38), e-mail: lab-6@eos.su

Optimum calculation methods were determined allowing to calculate temperature dependence of methylchlorosilane vapor and liquid phase heat capacity in the absence of experimental data with an accuracy sufficient for engineering evaluation. It is shown that for the prediction of methylchlorosilanes liquid heat capacity equation Rowlinson—Bondi provides satisfactory accuracy. When calculating methylchlorosilanes liquid heat capacity, calculation error does not exceed 10% for the reduced temperature below 0.7. To calculate methylchlorosilane vapor phase heat capacity by the additive method, adjusted values of bond components contributions were proposed. Methylchlorosilane vapor heat capacity calculation error with the use of the proposed contributions values is below 5% within the temperature range from 300 to 1000K. Temperature dependence equations coefficients of fluid and vapor heat capacity for high boiling products of methylchlorosilane direct synthesis were found for the first time.

Keywords: chlorosilanes, methylchlorosilanes, fluid heat capacity, vapor heat capacity, temperature dependence.

Для расчета массообменного и теплообменного оборудования производства метилхлорсиланов требуется знание теплофизических свойств веществ. Для ряда низкокипящих метилхлорсиланов данные по теплоемкости жидкости и пара известны и доступны, в том числе в виде баз данных общеупотребимых пакетов моделирующих программ (например, Aspen или ChemCAD [5]). Для высококипящих метилхлорсиланов экспериментальные данные по теплоемкости жидкости и пара отсутствуют. В настоящее время возрастающее значение приобретает глубокая переработка продуктов, получаемых по известным технологиям синтеза метилхлорсиланов. Если ранее многие побочные продукты рассматривались как отходы, подвергаемые уничтожению, и данных по теплоемкости для этих веществ не требовалось, то сейчас в связи с необходимостью выделения и переработки

этих продуктов требуется знание всех теплофизических свойств, в том числе теплоемкости жидкости и пара.

Наиболее надежно использовать экспериментальные методы определения теплоемкости (например, калориметрические измерения). Однако задача осложняется тем, что большинство веществ, теплоемкость которых не известна, трудно получить в чистом виде. Кроме того, таких соединений может быть слишком много, что делает весьма трудоемкой задачу их экспериментального получения, очистки и определения свойств.

Задачей данной работы является на примере низкокипящих метилхлорсиланов определить применимость некоторых известных эмпирических расчетных методов для определения теплоемкости жидкости и пара и определить коэффициенты соответствующих уравнений для расчета свойств высококипящих метилхлорсиланов. В качестве источника данных по теплоемкости низкокипящих метилхлорсиланов использовалась база данных программы ChemCAD [5].

Расчет теплоемкости газа. Достаточно высокую точность расчета теплоемкости газа показали аддитивно-групповые методы [4]. Для соединений, групповые вклады для которых определены на основе экспериментальных значений теплоемкости при различных температурах, погрешность расчета теплоемкости такими методами в большинстве случаев оказывается ниже 5%. Групповые вклады известных методов расчета теплоемкости газа табулированы для различных органических соединений. Возможен учет в структуре соединений таких атомов, как O, Cl, N, S. Данные по атому Si для расчета свойств кремнийорганических соединений отсутствуют.

Для кремнийорганических соединений известен упрощенный вариант аддитивно-группового метода [2]. Согласно этому методу теплоемкость газа метилхлорсиланов при заданной температуре определяется как аддитивная сумма вкладов заместителей при одном атоме кремния. Табулированы вклады заместителей в интервале температур от 300 К до 1000 К. В качестве заместителей рассмотрены такие группы, как H, Me, Et, Ph и Cl. Проверка точности этого метода для основных метилхлорсиланов и хлорсиланов показала, что погрешность расчета составляет не более 5%. На основании данных работы [2] можно рассчитать теплоемкость различных производных моносилана. Однако при наличии в молекуле двух и более атомов кремния данный метод оказывается неприменимым, так как отсутствуют опубликованные значения вкладов для таких структурных элементов, как Si-Si, Si-O-Si и Si-CH₂-Si.

С целью расширения возможностей метода, изложенного в работе [2], нами был выполнен пересчет групповых вкладов на вклады составляющих связей. При этом теплоемкость газа при заданной температуре будет определяться как аддитивная сумма

вкладов составляющих связей для данной температуры. Для пересчета использовались данные работ [2] и [3] и известные температурные зависимости теплоемкости газа для кремнийорганических соединений [5]. Рассчитанные значения вкладов составляющих связей приведены в таблице 1.

Таблица 1

Значения вкладов составляющих связей для расчета теплоемкости идеального газа метилхлорсиланов

тип связи	вклад кал/моль·К при					
	300 К	400 К	500 К	600 К	800 К	1000 К
C–C	2,06	2,585	2,975	3,235	3,585	3,730
C–H	1,72	2,1825	2,6373	3,0575	3,7425	4,305
Si–H	1,9605	2,6377	3,283	3,8325	4,5862	5,0117
Si–Cl	5,43	5,8383	6,0565	6,1775	6,3258	6,4463
Si–C	3,587	3,7785	3,9083	3,997	4,1363	4,0815
Si–O	3,004	3,2861	3,5531	3,7558	3,8434	3,9801
Si–Si	3,706	3,5232	3,467	3,46	3,3112	2,8562

Погрешность расчета теплоемкости газа для метилхлорсиланов при использовании полученных вкладов составляющих связей не превышает 5% при температуре 300 К. При температурах более 400 К погрешность расчета теплоемкости газа менее 3%. Исключением является диметилхлорсилан (при 300 К погрешность расчета составляет 7,4%; при 400 К погрешность расчета составляет 4,9%).

Данные по теплоемкости газа метилтрихлорсилана (MeSiCl_3), приведенные в базе данных программы ChemCAD [5], кардинально отличаются от всех данных, как опубликованных в литературе, так и рассчитанных по аддитивной схеме. Поскольку источник данных в [5] не указан, использовать теплоемкость метилтрихлорсилана из базы [5] представляется нерациональным без дополнительной проверки. Для расчета температурной зависимости теплоемкости газа метилтрихлорсилана целесообразно применять данные работы [3].

С помощью приведенных в таблице 1 значений вкладов составляющих связей нами была впервые рассчитана температурная зависимость теплоемкости газа $C_p(T)$ некоторых высококипящих кремнийорганических соединений, образующихся в ходе прямого синтеза метилхлорсиланов. Полученные данные аппроксимировались следующими уравнениями:

$$C_p(T) = A + B \cdot T + C \cdot T^2 + D \cdot T^3, \text{ кал/моль} \cdot \text{К} \quad (1)$$

$$C_p(T) = A + B \cdot \left(\frac{C/T}{\sinh(C/T)} \right)^2 + D \cdot \left(\frac{E/T}{\cosh(E/T)} \right)^2, \text{ Дж/кмоль} \cdot \text{К} \quad (2)$$

где T – температура, К;

A, B, C и D – коэффициенты уравнения

Для инженерных расчетов уравнения (1) и (2) являются равнозначными с точки зрения точности получаемого результата. Выбор одного из этих уравнений для расчета теплоемкости газа определяется возможностями используемых программных средств.

Коэффициенты уравнений (1) и (2) приведены в таблицах 2 и 3. Интервал применимости от 300 К до 1000 К.

Таблица 2

Коэффициенты уравнения (1) для расчета теплоемкости идеального газа высококипящих продуктов прямого синтеза метилхлорсиланов (кал/моль·К)

вещество	A	B	C	D
Me ₃ Si-SiClMe ₂	23,83785	0,10655	-3,18082e-005	-4,31235e-009
Cl ₃ Si-O-SiCl ₃	21,05719	0,08549	-1,02807e-004	4,29051e-008
Me ₂ ClSi-O-SiClMe ₂	21,00980	0,12264	-7,17417e-005	1,69133e-008
MeCl ₂ Si-O-SiCl ₂ Me	21,03350	0,10406	-8,72744e-005	2,99092e-008
Me ₃ Si-SiCl ₂ Me	23,84970	0,09727	-3,95746e-005	2,18559e-009
Me ₂ ClSi-SiCl ₂ Me	23,86155	0,08798	-4,73410e-005	8,68353e-009
(SiCl ₃) ₂	23,89709	0,06011	-7,06400e-005	2,81774e-008
Me ₂ ClSi-SiClMe ₂	23,84970	0,09727	-3,95746e-005	2,18559e-009
Me ₂ ClSi-O-SiCl ₂ Me	21,02165	0,11335	-7,95081e-005	2,34113e-008
MeCl ₂ Si-SiCl ₂ Me	23,87339	0,07869	-5,51073e-005	1,51815e-008
Me ₃ Si-CH ₂ -SiClMe ₂	24,72109	0,13160	-5,01095e-005	1,98157e-009
Me ₃ Si-CH ₂ -SiCl ₂ Me	24,73294	0,12231	-5,78759e-005	8,47951e-009
Me ₂ ClSi-CH ₂ -SiClMe ₂	24,73294	0,12231	-5,78759e-005	8,47951e-009
Me ₂ ClSi-CH ₂ -SiCl ₂ Me	24,74479	0,11302	-6,56422e-005	1,49775e-008
MeCl ₂ Si-CH ₂ -SiCl ₂ Me	24,75663	0,10373	-7,34086e-005	2,14754e-008
(SiCl ₃) ₂ SiCl ₂	35,26003	0,07492	-8,56537e-005	3,27786e-008

Таблица 3

Коэффициенты уравнения (2) для расчета теплоемкости идеального газа высококипящих продуктов прямого синтеза метилхлорсиланов (Дж/кмоль·К)

вещество	A	B	C	D	E
Me ₃ Si-SiClMe ₂	160729,37	322114,11	1226,34	158492,04	527,81
Cl ₃ Si-O-SiCl ₃	146106,25	52339,68	1544,11	74037,27	685,85
Me ₂ ClSi-O-SiClMe ₂	158812,53	285567,24	1223,75	156225,70	533,62
MeCl ₂ Si-O-SiCl ₂ Me	167568,34	172897,66	1694,42	131917,40	749,94
Me ₃ Si-SiCl ₂ Me	148726,47	288311,09	1407,02	187048,78	600,90
Me ₂ ClSi-SiCl ₂ Me	159273,14	200867,65	1297,90	112260,18	599,28
(SiCl ₃) ₂	141538,57	30021,38	1455,42	52214,24	697,37
Me ₂ ClSi-SiClMe ₂	148726,47	288311,09	1407,02	187048,78	600,90
Me ₂ ClSi-O-SiCl ₂ Me	177221,64	212627,01	1589,22	152329,87	744,22
MeCl ₂ Si-SiCl ₂ Me	153009,47	146507,99	1326,81	94088,08	617,96
Me ₃ Si-CH ₂ -SiClMe ₂	181704,34	375840,23	1207,44	174576,48	506,53
Me ₃ Si-CH ₂ -SiCl ₂ Me	170221,50	329170,90	1283,66	187173,22	553,89
Me ₂ ClSi-CH ₂ -SiClMe ₂	170221,50	329170,90	1283,66	187173,22	553,89
Me ₂ ClSi-CH ₂ -SiCl ₂ Me	194674,00	256654,01	1642,18	171334,59	756,38
MeCl ₂ Si-CH ₂ -SiCl ₂ Me	174692,13	198369,78	1374,28	127491,78	634,05
(SiCl ₃) ₂ SiCl ₂	199698,29	38151,03	1450,54	67049,02	700,64

Расчет теплоемкости жидкости. Наиболее простыми способами расчета теплоемкости жидкости являются аддитивно-групповые методы и методы, основанные на принципе соответственных состояний [4]. Аддитивно-групповые методы весьма точны при условии, что для рассматриваемого вещества известны все групповые составляющие. Для кремнийорганических соединений определение групповых составляющих ранее никем не проводилось, что делает аддитивные методы неприменимыми.

Алексеев с сотрудниками [1] предложили неаддитивный метод расчета теплоемкости жидких органохлорсиланов. Считая, что зависимость теплоемкости жидкости большинства кремнийорганических соединений при приведенных температурах менее 0,9 близка к линейной, в работе [1] было предложено следующее уравнение:

$$C_{pL} = N_{cp} + \frac{\Gamma_{cp}}{M^{0,5}} + (T - 293) \cdot \frac{0,00715}{M^{0,14}} \quad (3)$$

где C_{pL} – теплоемкость жидкости, кДж/кг·К;

T – температура, К;

M – молекулярная масса, г/моль;

N_{cp} – коэффициент, равный –0,1 для хлорсиланов и 0,74 для оксихлорсиланов;

Γ_{cp} – коэффициент, равный 18,0 для хлорсиланов и 15,5 для оксихлорсиланов.

Проверка показала, что данное уравнение имеет низкую точность расчета (табл. 4). Погрешность расчета теплоемкости жидкости составляет в среднем около 20% при приведенной температуре 0,55 и для большинства рассмотренных веществ увеличивается с ростом температуры. Примечательно, что в таблицах свойств, опубликованных авторами [1], для метилхлорсиланов с одним атомом кремния значения теплоемкости жидкости незначительно отличаются от данных [5] и не соответствуют результатам расчета по уравнению (3). Вероятно, уравнение (3) применимо для полиорганосилоксанов, но для более низкомолекулярных соединений (например, метилхлорсиланов) возможность его применения вызывает сомнения.

Таблица 4

Погрешность^(*) расчета теплоемкости жидких кремнийорганических соединений

соединение	приведенная температура					
	0,55	0,7	0,85	0,55	0,7	0,85
	погрешность по Алексееву (уравнение (3), [1])			погрешность по Роулинсону— Бонди (уравнение (4), [4])		
дихлорсилан	–26,9	–29,0	–24,8	+16,9	+20,7	+22,3
трихлорсилан	–48,5	–58,4	–58,2	+1,4	+7,1	+9,9
тетрахлорсилан	–48,8	–75,7	–100,9	+1,4	–0,6	–8,0
метилтрихлорсилан	–22,7	–36,9	–45,6	+7,3	+8,0	+6,4
метилдихлорсилан	–23,7	–19,1	–16,5	–1,3	+10,6	+13,8
диметилдихлорсилан	–13,4	–14,0	–10,4	+1,4	+9,4	+14,4

диметилхлорсилан	-1,5	-6,7	-11,0	+8,1	+7,6	+2,7
триметилхлорсилан	+1,8	+4,0	+9,0	-5,2	+3,4	+9,6
тетраметилсилан	+20,1	+15,4	+12,1	+0,1	-1,3	-6,0
гексаметилдисилоксан	-1,3	-4,7	-6,3	+2,6	+2,1	+0,3

(*) Погрешность = [(эксп. – расч.) / эксп.] · 100%

К неаддитивным методам также относятся методы, основанные на принципе соответственных состояний. Погрешность расчета теплоемкости жидкости данными методами обычно составляет порядка 5–10%. Наиболее простым и удобным из данных методов является расчет по модифицированному уравнению Роулинсона—Бонди ([4], формула 5.8.2):

$$\frac{C_{pL} - C_{p^0}}{R} = 2,56 + 0,436 \cdot (1 - T_r)^{-1} + \omega \cdot \left(2,91 + 4,28 \cdot (1 - T_r)^{1/3} \cdot T_r^{-1} + 0,296 \cdot (1 - T_r)^{-1} \right) \quad (4)$$

где C_{pL} – теплоемкость жидкости, кал/моль·К

C_{p^0} – теплоемкость газа, кал/моль·К;

R – универсальная газовая постоянная, кал/моль·К;

ω – фактор ацентричности;

T_r – приведенная температура $T_r = T / T_c$;

T_c – критическая температура, К.

Проверка этого уравнения для метилхлорсиланов с известными теплоемкостями жидкости и газа показала (табл. 4), что метод имеет удовлетворительную точность в интервале приведенных температур ниже 0,7 (для большинства рассмотренных веществ погрешность менее 10%). В интервале приведенных температур от 0,7 до 0,85 погрешность расчета возрастает. При приведенных температурах выше 0,85–0,9 погрешность превышает 10%, поэтому уравнение Роулинсона—Бонди нами не рекомендуется использовать в этих условиях.

С помощью уравнения (4) нами была впервые рассчитана температурная зависимость теплоемкости жидкости некоторых высококипящих кремнийорганических соединений, образующихся в ходе прямого синтеза метилхлорсиланов. Полученные данные аппроксимировались с помощью уравнения (5).

$$C_p(T) = A + B \cdot T + C \cdot T^2 + D \cdot T^3 + E \cdot T^4, \text{ Дж/кмоль} \cdot \text{К} \quad (5)$$

Коэффициенты уравнения (5) приведены в таблице 5.

Таблица 5

Коэффициенты уравнения (5) для расчета теплоемкости жидких высококипящих продуктов прямого синтеза метилхлорсиланов (Дж/кмоль·К)

вещество	интервал применимости, К		коэффициенты уравнения (5)				
	min	max	A	B	C	D	E
Me ₃ Si-SiClMe ₂	273	520	7,7282e005	-6,1936e003	27,0782	-0,0500	3,4674e-005
Cl ₃ Si-O-SiCl ₃	273	520	7,5908e005	-6,1763e003	26,1619	-0,0484	3,3516e-005
Me ₂ ClSi-O-SiClMe ₂	273	520	7,8023e005	-6,2883e003	27,5287	-0,0510	3,5422e-005
MeCl ₂ Si-O-SiCl ₂ Me	273	525	7,3357e005	-5,7777e003	24,7443	-0,0454	3,1241e-005
Me ₃ Si-SiCl ₂ Me	273	530	7,2303e005	-5,5816e003	24,0008	-0,0437	2,9941e-005
Me ₂ ClSi-SiCl ₂ Me	273	535	7,0708e005	-5,4066e003	22,9646	-0,0417	2,8390e-005
(SiCl ₃) ₂	273	540	6,7348e005	-5,1225e003	21,0672	-0,0380	2,5740e-005
Me ₂ ClSi-SiClMe ₂	273	535	7,0111e005	-5,3042e003	22,7233	-0,0412	2,8002e-005
Me ₂ ClSi-O-SiCl ₂ Me	273	530	7,1354e005	-5,4805e003	23,5772	-0,0430	2,9401e-005
MeCl ₂ Si-SiCl ₂ Me	273	545	6,5853e005	-4,8314e003	20,1171	-0,0360	2,4172e-005
Me ₃ Si-CH ₂ -SiClMe ₂	273	535	7,2001e005	-5,2438e003	22,8899	-0,0414	2,8069e-005
Me ₃ Si-CH ₂ -SiCl ₂ Me	273	550	6,7470e005	-4,6976e003	20,1609	-0,0360	2,4022e-005
Me ₂ ClSi-CH ₂ -SiClMe ₂	273	565	6,2603e005	-4,0827e003	17,3689	-0,0304	1,9950e-005
Me ₂ ClSi-CH ₂ -SiCl ₂ Me	273	580	5,8933e005	-3,6559e003	15,2371	-0,0263	1,6958e-005
MeCl ₂ Si-CH ₂ -SiCl ₂ Me	273	585	5,7570e005	-3,5290e003	14,4721	-0,0248	1,5944e-005
(SiCl ₃) ₂ SiCl ₂	273	595	6,5122e005	-3,7492e003	14,4549	-0,0244	1,5499e-005

Выводы

Выполнена проверка применимости известных методов расчета теплоемкости жидкости и пара к определению свойств метилхлорсиланов. Показано, что в случае отсутствия экспериментальных данных по температурной зависимости теплоемкости метилхлорсиланов известные методы расчета могут быть использованы для прогнозирования необходимых свойств для соединений данного класса.

Для аддитивного расчета теплоемкости идеального газа метилхлорсиланов рассчитаны ранее не известные значения вкладов составляющих связей.

Впервые определены коэффициенты температурной зависимости теплоемкости жидкости и пара для высококипящих продуктов прямого синтеза метилхлорсиланов.

Список литературы

1. Алексеев П.Г., Арутюнов Б.А., Поварин П.И. Теплофизические свойства кремнийорганических соединений: Справочник. – М. : Энергоатомиздат. – 1993. – 240 с.
2. Мосин А.М. Расчет теплоты образования газообразных кремнийорганических мономеров: Обз. инф. сер. «Элементоорганические соединения и их применение». – М.: НИИТЭХИМ. – 1979. – 14 с.
3. Мосин А.М., Генчель В.Г. Термодинамические свойства кремнийорганических мономеров: Обз. инф. сер. «Элементоорганические соединения и их применение». – М. : НИИТЭХИМ. – 1987. – 56 с.

4. Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей. – Изд. 3-е, перераб. и доп. – Л. : Химия. – 1982. – 592 с.

5. ChemCAD (Chemstation Inc.) Software V6. URL: <http://www.chemstations.com/Products/> (дата обращения 07.05.2015)

Рецензенты:

Гартман Т.Н., д.т.н., профессор, РХТУ им. Д.И. Менделеева, зав. кафедрой информатики и компьютерного проектирования, г. Москва;

Щербакова Г.И., д.х.н., ведущий научный сотрудник лаборатории 4, ФГУП «ГНИИХТЭОС», г. Москва.