

УДК 541.123.2.035

Мати КУУС*, Хелле КИРСС*, Энн СИЙМЕР*,
Людмила КУДРЯВЦЕВА***РАСЧЕТ ПАРОЖИДКОСТНОГО РАВНОВЕСИЯ И ЭНТАЛЬПИИ
СМЕШЕНИЯ В СИСТЕМАХ С НЕНАСЫЩЕННЫМИ
УГЛЕВОДОРОДАМИ**

Термодинамическая информация о системах с ненасыщенными углеводородами привлекает к себе внимание в связи с интенсивным изучением и практическим использованием реакций, протекающих с их участием. Получение индивидуальных изомеров в чистом виде является непростой задачей, так как требуется трудоемкая технология разделения смесей. Чтобы добиться максимального эффекта разделения смесей, нужны данные о фазовых равновесиях и энтальпиях смешения. В связи с дефицитом экспериментальной информации рациональное использование существующих данных особенно актуально. Исходя из положительного опыта применения предсказательных групповых моделей раствора в настоящей работе приведены результаты проверки возможности использования четырех из них для расчета парожидкостного равновесия (ПЖР) и энтальпий смешения (H^E) по единому набору энергетических групповых параметров. К числу названных моделей относятся популярная модель УНИФАК [1] и две квазихимические модели — с вакансиями и без вакансий [2, 3], а также специально разработанная в целях одновременного расчета фазовых равновесий и энтальпий смешения модифицированная модель УНИФАК (мод. УНИФАК) [4].

Возможность одновременного расчета ПЖР и H^E связана с точностью описания моделью температурной зависимости коэффициентов активности компонентов в жидкой фазе, которая может быть передана через температурную зависимость параметров модели. В отличие от модели УНИФАК, параметры группового взаимодействия которой считаются независимыми от температуры, температурная зависимость параметров мод. УНИФАК описывается уравнением с тремя константами ($a_{st, i}$, $i=1, 2, 3$):

$$a_{st} = a_{st, 1} + a_{st, 2}(T - T_0) + a_{st, 3} \left(T \ln \frac{T_0}{T} + T - T_0 \right), \quad (1)$$

где T_0 — температура сравнения.

Температурная зависимость свободных энергий взаимообмена групп ω_{st} двух рассматриваемых здесь квазихимических моделей тоже описывается аналогичным по форме уравнением. Строго говоря, шесть констант уравнения (1) для пары групп ($a_{st} \neq a_{ts}$) могли бы быть определены из данных о ПЖР, полученных при трех температурах. Однако такой подход не дает надежных результатов предсказания H^E , как полагают, из-за недостаточной точности данных о ПЖР. Поэтому они используются только для подгонки первых констант $a_{st, 1}$ ($a_{ts, 1}$), тогда как остальные определяются по H^E данным, полученным при различных температурах.

* Eesti Teaduste Akadeemia Keemia Instituut (Институт химии Академии наук Эстонии). 200108 Tallinn, Akadeemia tee 15. Estonia.

Модель мод. УНИФАК отличается от остальных трех моделей комбинаторным членом коэффициента активности, $\gamma_{i \text{ комб}}$, который представлен в форме

$$\gamma_{i \text{ комб}} = \ln(\omega_i/x_i) + 1 - \omega_i/x_i, \quad (2)$$

где x_i — мольная доля и $\omega_i = r_i^{2/3} / \sum_j r_j^{2/3} x_j$ — модифицированная объемная доля компонента i , r_i — ван-дер-ваальсов объем молекулы i .

В остальных моделях реализуется формула Ставермана [5].

В расчетах использованы групповые параметры модели УНИФАК [6]. Они были дополнены параметрами взаимодействия групп $\text{HC}\equiv\text{C}/\text{OH}$, а также циклических групп $\text{C}=\text{C}$ [7], предназначенных для расчета свойств систем, образованных циклоалкенами с алканами и спиртами. Параметры цикленовых групп были введены нами также в матрицу энергетических групповых параметров мод. УНИФАК [4].

Для расчетов по квазихимическим моделям наряду с известными параметрами группового взаимодействия [2, 3, 8, 9] были использованы параметры групп с ненасыщенными связями, значения которых публикуются здесь впервые.

Наряду с результатами расчета здесь приведены также новые экспериментальные данные об энтальпиях смешения в системах 3-этилциклопентен—1-бутанол при 298,15 К и 1-октен—ацетонитрил при 298,15 К и 313,15 К.

Экспериментальная часть

3-Этилциклопентен был синтезирован [10] и очищен ректификацией до 99,5% согласно результатам капиллярного газохроматографического анализа. 1-Октен и ацетонитрил очищены двукратной ректификацией до $\geq 99\%$. 1-Бутанол квалификации «хч» (Реахим, Харьков) применялся без дальнейшей очистки. Физико-химические константы образцов:

| | плотность, кг/м ³ | показатель преломления при $T = 293,15 \text{ К}$ | норм. темп. кипения, К |
|-------------|---------------------------------|---|------------------------------|
| 1-октен | 715,4 | 1,4087 | 394,46 |
| 1-бутанол | 809,9 | 1,3993 | 390,91 |
| ацетонитрил | 782,0 | 1,3437 | 354,75 |

Энтальпии смешения измерены в дифференциальном микрокалориметре ДАК-1-1 с ячейками специальной конструкции [11].

В отличие от гомогенных во всей области составов смесей 3-этилциклопентена с 1-бутанолом система 1-октен—ацетонитрил при температурах исследования имеет область расслаивания растворов (табл. 1). Зависимость $H^E - x_1$ гомогенных растворов скоррелирована в форме уравнения Редлиха—Кистера

$$H^E = x_1 x_2 \sum_{i=0}^{m-1} A_i (x_1 - x_2)^i, \quad (3)$$

где m — число констант A_i (табл. 2).

В области гетерогенных растворов эта зависимость описывается уравнением прямой

$$H^E = a + b x_1 \quad (4)$$

с константами a и b (табл. 2).

Энтальпии смешения в бинарных системах, Дж/моль

| 3-Этилциклопентен(1)—1-бутанол(2) | | 1-Октен(1)—ацетонитрил(2) | | | | | | | |
|-----------------------------------|-----|---------------------------|-----|--------------------------|------|---------------------|-----|--------------------------|------|
| T=298,15 K | | T=298,15 K | | | | T=313,15 K | | | |
| x ₁ | HE | x ₁ | HE | x ₁ | HE | x ₁ | HE | x ₁ | HE |
| 0,100 | 121 | гомогенные растворы | | расслаивающиеся растворы | | гомогенные растворы | | расслаивающиеся растворы | |
| 0,166 | 220 | 0,020 | 200 | | | 0,035 | 301 | | |
| 0,392 | 471 | 0,041 | 339 | 0,098 | 725 | 0,041 | 352 | 0,165 | 901 |
| 0,494 | 593 | 0,057 | 501 | 0,180 | 752 | 0,051 | 450 | 0,200 | 911 |
| 0,596 | 639 | 0,085 | 649 | 0,422 | 858 | 0,062 | 532 | 0,320 | 945 |
| 0,704 | 665 | 0,845 | 845 | 0,520 | 888 | 0,072 | 603 | 0,342 | 972 |
| 0,768 | 633 | 0,890 | 611 | 0,733 | 966 | 0,095 | 676 | 0,424 | 987 |
| 0,908 | 383 | 0,930 | 392 | 0,788 | 984 | 0,103 | 713 | 0,460 | 1009 |
| | | 0,972 | 139 | 0,805 | 1004 | 0,825 | 982 | 0,665 | 1047 |
| | | | | | | 0,858 | 862 | 0,725 | 1090 |
| | | | | | | 0,872 | 838 | | |
| | | | | | | 0,905 | 642 | | |

Таблица 2

Параметры уравнений корреляции зависимости HE—x₁ и стандартное отклонение σ

| Система | Уравнение (3) | | | | | Уравнение (4)* | | |
|---|----------------|----------------|----------------|----------------|------|----------------|-------|------|
| | A ₀ | A ₁ | A ₂ | A ₃ | σ | a | b | σ |
| 3-Этилциклопентен(1) —1-бутанол(2) T=298,15 K | 2338,2 | 1571,4 | 954,8 | 612,3 | 11,3 | — | — | — |
| 1-Октен(1)—ацетонитрил(2) T=298,15 K | 6077,3 | 1869,0 | 1550,8 | -4741,9 | 20,1 | 687,2 | 385,3 | 6,2 |
| T=313,15 K | 5056,3 | 563,2 | 4265,0 | -1368,7 | 24,0 | 850,8 | 319,9 | 10,7 |

* Для расслаивающихся растворов.

Результаты расчета и обсуждение

Для расчета параметров взаимодействия групп HC≡C/OH модели УНИФАК были использованы данные о ПЖР в системе 1-октин—1-пропанол [12]. Параметры определялись путем минимизации функции

$$F = \sum_i [(P_{i}^{\text{эксп}} - P_{i}^{\text{расч}}) / P_{i}^{\text{эксп}}]^2 \quad (5)$$

методом Марквардта [13].

Полученные параметры $a_{\text{HC}\equiv\text{C}/\text{OH}} = 577,1$ и $a_{\text{OH}/\text{HC}\equiv\text{C}} = 107,7$ несколько отличаются от определенных ранее [12] путем минимизации функции (5), выраженной через коэффициенты активности. Энергетические параметры групп $\text{CH}_2/\text{HC}\equiv\text{C}$ квазихимической модели без вакансий (табл. 3) определены по данным о ПЖР в системах 1-алкин—*n*-алкан C₇, C₈, C₉ при двух давлениях и по данным о HE в этих системах при двух температурах [14, 11]. Для определения параметров групп HC≡C/OH дырочной групповой модели использованы данные о ПЖР в системе

1-нонин—1-пропанол для двух давлений [15], а для параметров групп С=C/ОН — данные о давлении пара азеотропов 1-гептен—1-пропанол и 1-октен—1-бутанол при температурах 348,15 и 368,15 К соответственно [16]. Значения параметров приведены в табл. 3.

Таблица 3

Параметры групповых взаимодействий квазихимической модели без вакансий (I) и дырочной квазихимической модели (II)

| Группы | Параметры | | | |
|--------------------------|---------------|----------|----------|----------|
| | ω_{st} | h_{st} | c_{st} | T_0, K |
| HC≡C/CH ₂ (I) | 0,09317 | 0,2360 | -0,1971 | 375,15 |
| C=C/ОН (II) | 0,1236 | 0,9755 | — | 348,15 |
| HC≡C/ОН (II) | 0,04681 | 0,6034 | — | 375,15 |

Результаты совместного расчета ПЖР и H^E сопоставлены для двух сильно различающихся по степени неидеальности типов смесей ненасыщенных углеводородов с *n*-алканами и спиртами. На примере системы 1-октен—ацетонитрил проверена возможность предсказания H^E с помощью моделей УНИФАК при расслаивании жидкой фазы.

Таблица 4

$$\text{Оценка точности расчета общего давления, } \delta P = \left(\sum_{i=1}^n \left| \frac{P_{\text{рвсп.}} - P_{\text{расч.}}}{P_{\text{рвсп.}}} \right|_i \right) \frac{1}{n} \cdot 100\%$$

в бинарных системах

| Система | Расчет по уравнениям | | | | | | | | | |
|-------------------------------------|----------------------|------|-----------------|------|--------|-------------|-----------|-------------------------------|------|--|
| | Вильсона | | Редлиха—Кистера | | УНИФАК | мод. УНИФАК | | Квазихим. модели без вакансий | | |
| | 400 | 600 | 400 | 600 | | 400 | 400 / 600 | 400 | 600 | |
| 1-Октен— <i>n</i> -октан | 0,11 | 0,09 | 0,08 | 0,10 | 0,47 | 0,08 | 0,10 | 0,12 | 0,10 | |
| 1-Этилциклопентен— <i>n</i> -гептан | 0,14 | 0,12 | 0,11 | 0,13 | 0,25 | 0,54 | 0,46 | 0,39 | 0,47 | |
| 1-Бутилциклопентен— <i>n</i> -нонан | 0,17 | 0,14 | 0,17 | 0,14 | 0,34 | 0,47 | 0,38 | 0,41 | 0,50 | |
| 1-Октен—1-бутанол | 0,37 | 0,47 | — | — | 1,74 | 1,94 | 2,67 | 1,83 | 1,86 | |
| 1-Октин—1-пропанол | 0,30 | 0,43 | 0,30 | 0,60 | 1,84 | — | — | 2,78 | 3,04 | |
| 3-Этилциклопентен—1-бутанол | 0,49 | 0,48 | 0,25 | 0,19 | 2,68 | 0,84 | 0,83 | 0,74 | 0,63 | |

Полученные результаты свидетельствуют о том, что рассматриваемые модели хорошо предсказывают ПЖР в углеводородных системах (табл. 4 и [3]). Расхождение с экспериментом не превышало того же порядка, что и при корреляции с помощью уравнений Вильсона и Редлиха—Кистера. Параметры взаимодействия линейных С=C-групп трех моделей* обеспечили хорошие результаты предсказания ПЖР для углеводородных и вполне удовлетворительные — для спиртоуглеводородных систем с циклоалканами. В спиртоуглеводородных системах результаты предсказания ПЖР больше расходятся с экспериментом и различаются между собой. Обе квазихимические модели дают очень близкие результаты. Наиболее пригодной для таких систем оказалась модель мод. УНИФАК. Можно сказать, что для большинства исследованных нами систем с ненасыщенными углеводородами все четыре модели дают удовлетворительные результаты оценки ПЖР.

* Дырочная модель для расчета свойств систем с циклоалканами не использовалась.

Гораздо менее однозначно оцениваются результаты предсказания H^E (рис. 1—3). В системах алкен—*n*-алкан (рис. 1, а, б) расчет неверно передает не только абсолютное значение (мод. УНИФАК, УНИФАК с параметрами циклических С=С-групп), но и знак H^E (УНИФАК с параметрами линейных С=С-групп). Хорошо предсказывают H^E в системах с *n*-алканами квазихимические модели, при этом в системах алкин—алкан (рис. 1, в) дырочная модель дает хорошие результаты с применением параметров, определенных по данным только о чистых компонентах [3].

В системах алкен—спирт, наоборот, модели УНИФАК лучше воспроизводят H^E , чем квазихимические (рис. 2). Модели УНИФАК и мод. УНИФАК дают близкие результаты предсказания H^E и вполне удовлетворительно воспроизводят асимметрию кривых H^E — x_1 . Однако, как видно на примере систем 1-нонен—1-бутанол и 1-нонин—1-пропанол, обе модели неверно передают температурное изменение H^E (рис. 3). Сказанное справедливо не только для смесей ненасыщенных углеводородов со спиртами, но и для смесей последних с *n*-алканами (табл. 5).

Квазихимическая групповая модель без вакансий при температурах исследования H^E не передает асимметрию кривых концентрационной зависимости в системах ненасыщенных углеводородов со спиртами.

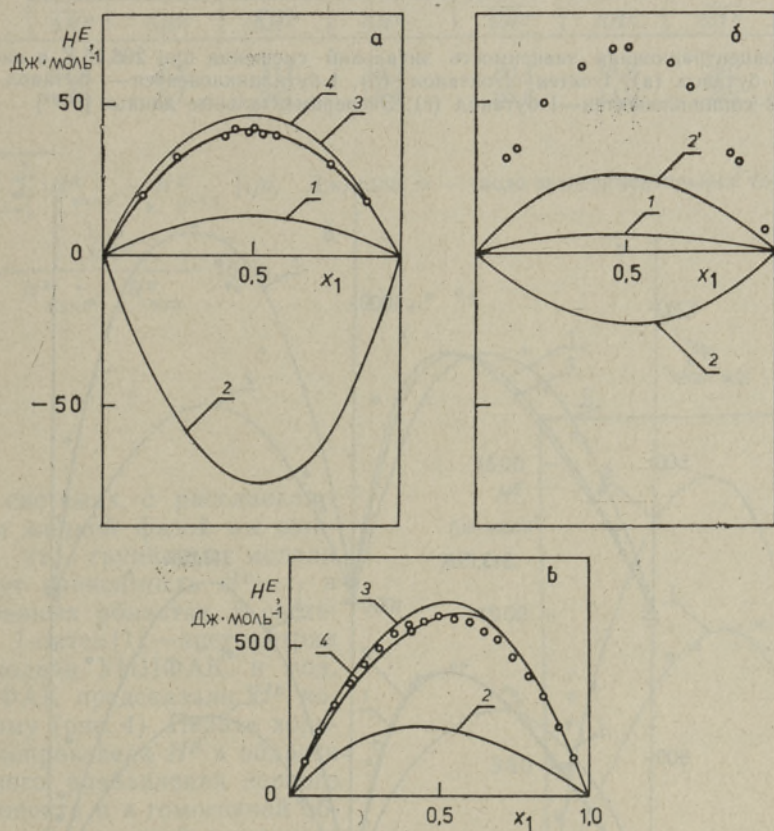


Рис. 1. Концентрационная зависимость энтальпий смешения при 298,15 К в системах 1-октен—*n*-октан (а), 1-буцилдиклопентен—*n*-нонан (б) и 1-гексин—*n*-гексан (в). Экспериментальные данные [17—19].

Здесь и на остальных рисунках: о — экспериментальные точки, кривые 1, 2, 3, 4 — расчет по уравнениям моделей мод. УНИФАК, УНИФАК, квазихимической модели без вакансий и дырочной квазихимической модели соответственно; кривые 1' и 2' — расчет с применением параметров циклических С=С-групп. x_1 — мольная доля в растворе первого из названных компонентов системы.

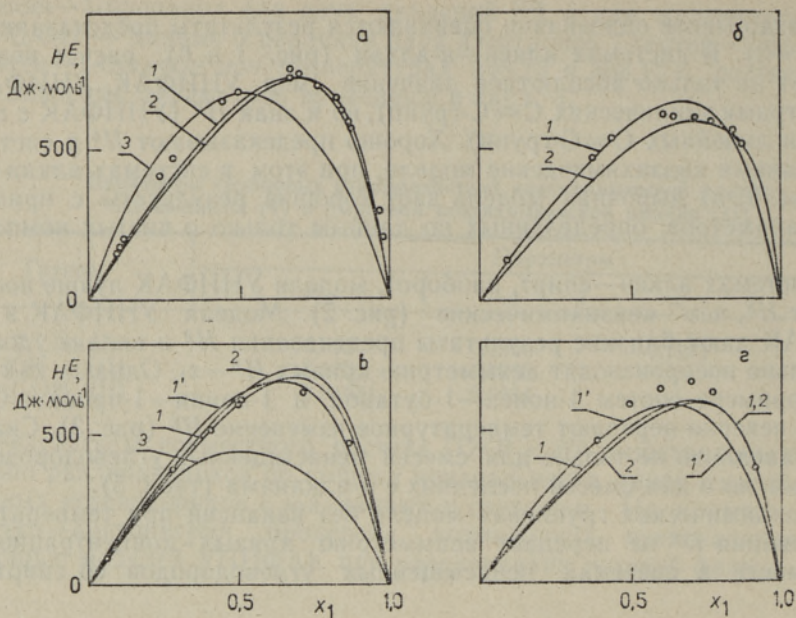


Рис. 2. Концентрационная зависимость энтальпий смешения при 298,15 К в системах 1-октен—1-бутанол (а), 1-октен—1-октанол (б), 1-бутилциклопентен—1-бутанол (в) и 3-этилциклопентен—1-бутанол (г). Экспериментальные данные [20, 18].

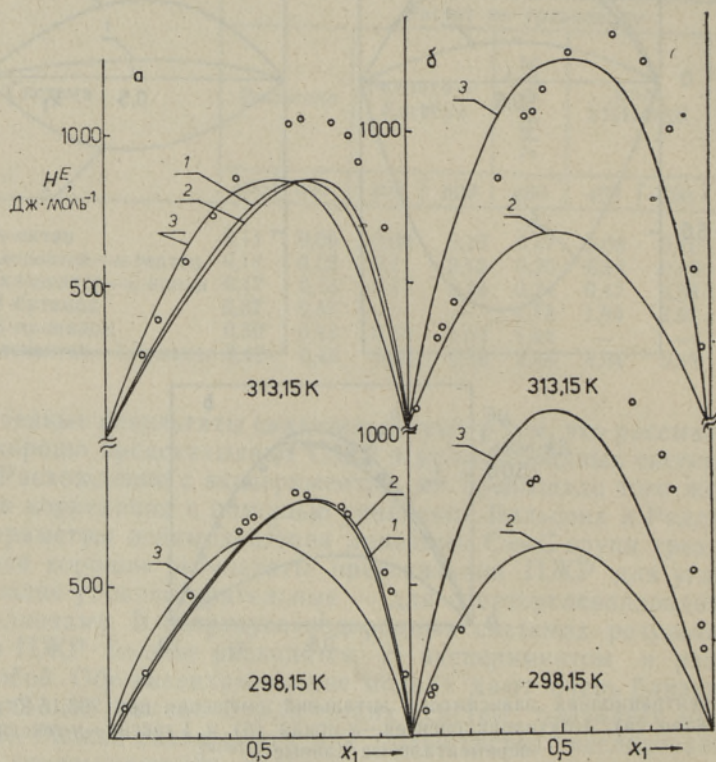


Рис. 3. Концентрационная зависимость энтальпий смешения при 298,15 и 313,15 К в системах 1-нонен—1-бутанол (а) и 1-нонен—1-пропанол (б). Экспериментальные данные [20].

Причина кроется, видимо, в искажении значения энергетического параметра ω_{st} при пересчете его по уравнению типа (1) от температуры определения его исходных данных до температуры предсказания H^E . Как было показано ранее [2], при сближении температур расчетные кривые H^E-x_1 становятся более асимметричными, т. е. сближаются с экспериментальными.

Параметры взаимодействия дырочной модели (табл. 3) оказались пригодными только для расчета ПЖР. Результаты расчета H^E сильно завышены и здесь не приводятся. Очевидно, для одновременного расчета ПЖР и H^E в спиртоуглеводородных системах параметры групповых взаимодействий дырочной модели следует определять по данным не только о ПЖР, но и об энтальпиях смешения.

Таблица 5

Оценка температурного изменения H^E с помощью моделей УНИФАК (I) и мод. УНИФАК (II) в бинарных системах

| Модель | 1-Нонен—1-бутанол [20] | | | | n-Гептан—1-бутанол [19] | | | |
|--------|-------------------------|--------------|-------------------------|--------------|-------------------------|--------------|-------------------------|--------------|
| | 298,15 К | | 313,15 К | | 288,15 К | | 328,15 К | |
| | $\overline{\Delta H^E}$ | ΔH^E | $\overline{\Delta H^E}$ | ΔH^E | $\overline{\Delta H^E}$ | ΔH^E | $\overline{\Delta H^E}$ | ΔH^E |
| I | 54,8 | 6,7 | 211 | 19,2 | 80,4 | 16,8 | 250 | 22,6 |
| II | 46,3 | 5,7 | 207 | 18,8 | 63,8 | 13,3 | 269 | 24,3 |

$$\overline{\Delta H^E} = \sum_{i=1}^n |H_{\text{эксп.}}^E - H_{\text{расч.}}^E|_i/n, \text{ Дж/моль; } n - \text{число экспериментальных точек;}$$

$$\Delta H^E = \frac{\overline{\Delta H^E}}{H_{\text{макс}}^E - H_{\text{мин}}^E} \cdot 100\%.$$

В системах с расслаивающейся жидкой фазой мы ожидали, что групповые модели опишут зависимость H^E-x_1 в гомогенных областях. В системе 1-октен(1)—ацетонитрил (2) модели УНИФАК и мод. УНИФАК предсказали H^E по-разному (рис. 4). Первая хорошо воспроизвела H^E в области сильного разбавления первого компонента и в гомогенной области, обогащенной этим компонентом. Вторая, против ожидания, дала близкие к экспериментальным результаты в интервале составов расслаивающихся растворов $x_1=0,45-0,65$ и в области сильного разбавления ацетонитрила.

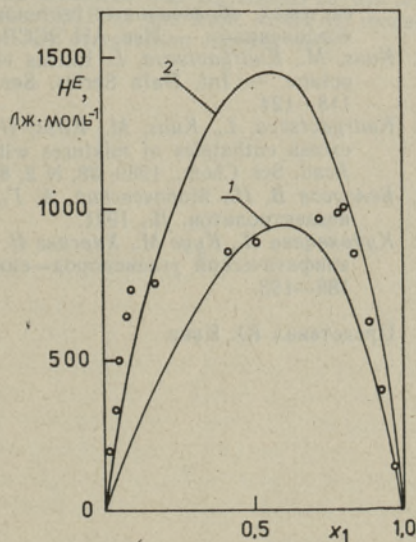


Рис. 4. Концентрационная зависимость энтальпий смешения при 298,15 К в системе 1-октен—ацетонитрил.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кудрявцева Л., Куус М., Пиотровская Е., Кирсс Х. Расчет термодинамических свойств систем, содержащих алкены, с помощью групповых моделей раствора. 1. Модель УНИФАК. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1985, 34, № 3, 186—195.
2. 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.
3. Викторов А., Кудрявцева Л., Куус М. Применение дырочной групповой модели к системам с ненасыщенными углеводородами. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1989, 38, № 3, 178—184.
4. Larsen, B. L., Rasmussen, P., Fredenslund, Aa. A modified UNIFAC group-contribution model for prediction of phase equilibria and heats of mixing. — Ind. Eng. Chem. Res., 1987, 26, N 11, 2274—2286.
5. Staverman, A. J. The entropy of high polymer solutions. Generalizations of formulae. — Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 1950, 69, N 2, 163—174.
6. Gmehling, J., Rasmussen, P., Fredenslund, Aa. Vapor-liquid equilibria by UNIFAC group-contribution. II. Revision and extension. — Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev., 1982, 21, N 1, 118—127.
7. Kudryavtseva, L., Kirss, H., Kuranov, G. Application of the UNIFAC model to alkylcyclopentene mixtures. — Thermochimica Acta, 1990, 157, 113—122.
8. Смирнова Н. А., Пиотровская Е. М. Расчет термодинамических свойств растворов на основании групповой квазихимической модели. (Описание модели и применение ее к системам алканол—алкан.) — Ж. прикл. хим., 1984, 57, № 8, 1701—1706.
9. 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.
10. Платэ А. Ф. Синтезы органических соединений. М.—Л., 1950.
11. Отса Э. К., Михельсон В., Кудрявцева Л. С. Теплоты смешения в системах *n*-алкан—*n*-алкин-1. — Ж. физ. хим., 1979, 53, № 4, 899—901.
12. Кудрявцева Л., Гринчак М., Кирьянен Э., Балашова И., Сиймер Э. Изобарическое равновесие жидкость—пар в системах 1-алкин—1-алканол. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1989, 38, № 1, 35—39.
13. Бард Й. Нелинейное оценивание параметров. М., 1979.
14. Otsa, E., Kudrjawzewa, L. S., Eisen, O. G., Piotrowskaja, E. M. Thermodynamische Untersuchungen an *n*-Alkan/*n*-Alkin-Systemen. 2. Isobare Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichte. — Monatsh. Chem., 1980, 111, 607—617.
15. Siimer, E., Grintchak, M., Kuus, M., Kudryavtseva, L. Use of the modified Wilson equation for description of vapor-liquid equilibrium in the system 1-nonyne—1-propanol. — Thermochimica Acta, 1989, 140, 160—168.
16. Кудрявцева Л., Вуйт Х., Эйзен О. Равновесие жидкость—пар в бинарных системах, содержащих олефины. 2. Изотермическое равновесие жидкость—пар в бинарных системах, образованных гептеном-1 и октенами с некоторыми кислородными соединениями. — Изв. АН ЭССР. Хим. Геол., 1970, 19, № 1, 22—29.
17. Kuus, M., Kudryavtseva, L. Excess enthalpies of isomeric normal octenes + normal octane. — Int. Data Series. Ser. A. Selected Data Mixtures, 1981, 1980, N 2, 118—124.
18. Kudryavtseva, L., Kuus, M., Kirss, H., Vink, I. Effect of molecular structure on the excess enthalpies of mixtures with unsaturated hydrocarbons. — Proc. Estonian Acad. Sci. Chem., 1989, 38, N 2, 84—92.
19. Белоусов В. П., Морачевский А. Г., Панов М. Ю. Тепловые свойства растворов неэлектролитов. Л., 1981.
20. Кудрявцева Л., Куус М., Хярсинг Н. Энтальпии смешения и сольватации в системах алифатический углеводород—спирт. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1987, 36, № 3, 186—193.

Представил Ю. Канн

Поступила в редакцию
7/VI 1990

AURU-VEDELIKU TASAKAALU JA SEGUNEMISSOOJUSTE ARVUTUS KÜLLASTUMATA SÜSIVESINIKKE SISALDAVATES SEGODES

On kõrvutatud küllastumata süsivesinike ja alkaanide või alkoholide binaarsete segude auru—vedeliku tasakaalu (AVT) ja segunemisentalpia (H^E) arvutustulemusi, mis on saadud grupimudelite ühiste vastastikmõju parameetritega. Arvutused tehti UNIFAC'i (1982. a. parameetrid), modifitseeritud UNIFAC'i (Mod. UNIFAC), vakantsideta ja vakantsidega kvaasikeemiliste mudelite abil, kasutades ka uusi parameetreid kolmiksideme, lineaarse ja tsüklilise kaksiksideme gruppide puhul. On näidatud, et kõik mudelid annavad usaldusväärseid tulemusi AVT ennustamisel. Segude puhul süsivesinik—alkohol võib eelistada Mod. UNIFAC'i mudelit. Mõlemad kvaasikeemilised mudelid kirjeldavad hästi H^E andmeid küllastumata süsivesinike segudes alkaanidega, mudelid UNIFAC ja Mod. UNIFAC annavad aga paremini edasi H^E kontsentratsioonisõltuvust lineaarsete ja tsükliliste alkeenide segudes alkoholidega. Sealjuures ei suuda nad õigesti kirjeldada H^E temperatuurisõltuvust.

Artiklis on toodud H^E kontsentratsioonisõltuvuse katsetulemused ja korrelatsioon süsteemides 3-etiüülsüklopenteen—1-butanol temperatuuril 298,15 K ja 1-okteen—atsetonitriil temperatuuril 298,15 ja 313,15 K. Viimase, piiratud lahustuvusega komponentidest koosneva süsteemi puhul suudavad mudelid UNIFAC ja Mod. UNIFAC ennustada H^E andmeid vaid üksikutes kontsentratsiooni piirkondades.

CALCULATION OF VAPOR-LIQUID EQUILIBRIA AND ENTHALPIES OF MIXING IN SYSTEMS WITH UNSATURATED HYDROCARBONS

Vapor-liquid equilibria (VLE) and enthalpies of mixing (H^E) have been simultaneously predicted for the above component mixtures with *n*-alkanes and alcohols using the group interaction parameters of UNIFAC (1982), Modified UNIFAC (Mod. UNIFAC) and two quasichemical lattice models (with and without vacancies). In addition, new parameters for $C\equiv C$, acyclic and cyclic $C=C$ groups have been used.

Comparison in binary systems shows that the models considered give a close VLE prediction with a certain advantage of Mod. UNIFAC for alcohol mixtures. The H^E of *n*-alkane mixtures are well predicted by both quasichemical models only, while those calculated by UNIFAC and Mod. UNIFAC as a function of composition compare better with the corresponding experimental values in alkene—alcohol systems. However, the prediction results of H^E temperature dependence in alcohol mixtures are unsatisfactory by either model.

Besides, the H^E of the systems 3-ethylcyclopentene—1-butanol at 298.15 K and 1-octene—acetonitrile at 298.15 and 313.15 K were measured and correlated. In the last system formed by partially soluble components the UNIFAC and Mod. UNIFAC models provide a fairly consistent prediction of H^E in a few composition regions only.