

Л. КУДРЯВЦЕВА, М. КУУС,
Е. ПИОТРОВСКАЯ, Хелле КИРСС

РАСЧЕТ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СИСТЕМ, СОДЕРЖАЩИХ АЛКЕНЫ, С ПОМОЩЬЮ ГРУППОВЫХ МОДЕЛЕЙ РАСТВОРА

1. МОДЕЛЬ УНИФАК

(Представил О. Эйзен)

С производством и применением высших алкенов связаны в настоящее время развитие и совершенствование многих отраслей химической и нефтехимической промышленности [1]. Наличие эффективных методов получения высших алкенов, расширение сферы их применения и интенсификация поисков новых направлений стимулируют разработку методов разделения смесей алкенов. В связи с этим возросла потребность в термодинамической информации о таких смесях, в том числе в данных о фазовых равновесиях, которые являются основой для решения многих научно-технических вопросов разделения многокомпонентных смесей.

Среди промышленных методов разделения смесей и очистки веществ ведущее место занимают дистилляционные методы, основанные на равновесии жидкость—пар. Экспериментальное исследование парожидкостного равновесия в многокомпонентных системах требует больших затрат труда и времени, а иногда и вовсе неосуществимо. Но даже в том случае, когда необходимую информацию о многокомпонентной системе можно получить используя бинарные данные, экспериментальное определение равновесия между жидкостью и паром во всех бинарных составляющих может оказаться не менее трудоемким и продолжительным. С другой стороны, расчет свойств смесей с помощью строгих молекулярно-статистических теорий по данным только о компонентах пока еще слишком сложен, применим лишь к сравнительно простым системам и часто не дает достаточно точных результатов.

Выход предоставляют приближенные модели растворов, известные под названием групповых. В таких моделях в роли структурных единиц, образующих раствор, выступают химические группы, на которые условно разбиваются молекулы. Привлекательность групповых моделей состоит в том, что свойства огромного многообразия органических соединений можно определить через ограниченное число параметров, характеризующих вклады отдельных групп. Допущение о постоянстве вкладов групп независимо от природы других групп в молекуле, сделанное на феноменологическом уровне, является достаточно грубым. Неточность групповых моделей корректируется путем подгонки их параметров, определяющих взаимодействие между парами групп в системе. При выборе групп пытаются сохранить преимущество группо-

вого подхода и учесть наиболее существенное влияние молекулярной структуры на свойства системы.

В основе групповых моделей лежит предложенная в [2] связь молекулярных коэффициентов активности компонентов с групповыми характеристиками раствора во всем концентрационном интервале. Логарифм коэффициента активности (химический потенциал) компонента представлен в форме двух составляющих — комбинаторной и остаточной

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_{i_{\text{комб}}} + \ln \gamma_{i_{\text{ост}}}, \quad (1)$$

которые отражают влияние различий в размерах и форме молекул и в энергетике межгрупповых взаимодействий соответственно. Для выражения комбинаторной части, не отражающей специфики группового подхода, могут быть использованы формулы, предложенные в теории растворов для учета связи между коэффициентом активности компонента и геометрией молекул, например формулы атермального раствора Флори—Хаггинса [3] и Гуггенгейма—Ставермана [4]. Остаточная (энергетическая) часть коэффициента активности компонента в групповых моделях представляется, в свою очередь, суммой вкладов групп

$$\ln \gamma_{i_{\text{ост}}} = \sum_s v_s^{(i)} \ln (\Gamma_s / \Gamma_s^{(i)}), \quad (2)$$

где Γ_s и $\Gamma_s^{(i)}$ — остаточные коэффициенты активности группы s в растворе и чистой жидкости i соответственно, $v_s^{(i)}$ — число групп s в молекуле i . С помощью члена $\Gamma_s^{(i)}$ здесь обеспечивается симметричная нормировка коэффициента активности ($\gamma_i \rightarrow 1$ при $x_i \rightarrow 1$, где x_i — молярная доля компонента i в растворе).

Коэффициент активности Γ_s зависит от группового состава раствора и температуры. Его концентрационная зависимость часто выражается одним из уравнений локального состава [5], хорошо зарекомендовавших себя при описании и предсказании фазовых равновесий, с учетом формулы для групповой доли в n -компонентном растворе

$$\tilde{x}_s = \frac{\sum_{i=1}^n v_s^{(i)} x_i}{\sum_{i=1}^n \sum_{u=1}^{\sigma} v_u^{(i)} x_i}, \quad (3)$$

где σ — число типов групп.

Различные варианты известных в настоящее время групповых моделей характеризуются разной степенью теоретической обоснованности, что отражается на числе предсказываемых термодинамических свойств [6]. В настоящей работе мы приводим результаты исследования групповой модели УНИФАК [7] применительно к системам, включающим n -алкены.

Модель УНИФАК широко используется для расчета фазовых равновесий, в первую очередь равновесия жидкость—пар. Ее групповые энергетические параметры известны для большого числа функциональных групп, в том числе и для групп с двойной связью. В рамках этой модели нами проверена надежность предсказания равновесия жидкость—пар в бинарных системах, образованных n -алкенами, с использованием групповых энергетических параметров, известных из литературы [7, 8] и определенных нами с учетом структурных особенностей изомеров, а также изучено влияние спецификации групп молекул некоторых вторых — неуглеводородных — компонентов на точность предсказания парожидкостного равновесия.

В основе модели УНИФАК лежит уравнение локального состава УНИКВАК (UNiversal QUAsi-Chemical) [9], которое сохраняет здесь свою комбинаторную часть, выраженную с помощью формулы Гуггенгейма—Ставермана

$$\ln \gamma_{i_{\text{комб}}} = \ln \frac{\varphi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\Theta_i}{\varphi_i} + l_i - \frac{\varphi_i}{x_i} \sum_j x_j l_j, \quad (4)$$

где $\varphi_i = r_i x_i / \sum_j r_j x_j$ и $\Theta_i = q_i x_i / \sum_j q_j x_j$ — объемная и поверхностная

доли компонента i ; r_i и q_i — ван-дер-ваальсовы объем и площадь поверхности молекулы i , которые определяются суммированием соответствующих групповых параметров R_s и Q_s , рассчитываемых по данным об объеме v_s и площади поверхности A_s групп из таблиц Бонди [10], отнесенным к характеристикам стандартного сегмента

$$r_i = \sum_s v_s^{(i)} R_s = \sum_s v_s^{(i)} \frac{v_s}{15,17}, \quad q_i = \sum_s v_s^{(i)} Q_s = \sum_s v_s^{(i)} \frac{A_s}{2,5 \cdot 10^9},$$

z — координационное число, принимаемое авторами модели равным 10, l_i — фактор объемности молекул i , связанный с их геометрическими характеристиками $l_i = (z/2)(r_i - q_i) - (r_i - 1)$ и принимаемый равным нулю для открытой цепи и равным единице для цикла.

Концентрационная зависимость группового коэффициента активности также описывается уравнением, аналогичным уравнению УНИКВАК,

$$\ln \Gamma_s = Q_s [1 - \ln (\sum_t \tilde{\Theta}_t \psi_{ts}) - \sum_t (\tilde{\Theta}_t \psi_{st} / \sum_u \tilde{\Theta}_u \psi_{ut})], \quad (5)$$

где $\tilde{\Theta}_t = Q_t \tilde{x}_t / \sum_u Q_u \tilde{x}_u$ — поверхностная доля группы t .

Приведенный параметр взаимодействия ψ_{ts} определяется выражением

$$\psi_{ts} = \exp \left(-\frac{u_{ts} - u_{ss}}{RT} \right) = \exp \left(-\frac{a_{t,s}}{T} \right), \quad (6)$$

где $a_{t,s}$ — энергетический групповой параметр, который показывает меру различия в энергиях взаимодействия пар $t-s$ и $s-s$ и считается независимым от температуры. Для характеристики каждой пары основных групп вводится два энергетических параметра — $a_{s,t}$ и $a_{t,s}$, $a_{s,t} \neq a_{t,s}$. Подгруппы основной группы идентичны в энергетическом смысле, они различаются только своими геометрическими характеристиками Q_s и R_s .

Таблица значений групповых энергетических параметров модели УНИФАК, определенных авторами модели, приводится в ряде статей и монографий, например в [7, 8, 11–13], часть из них содержит таблицу значений R_s и Q_s [7, 8, 11, 13]. Список групповых параметров постоянно пополняется [14–16], а составы групп уточняются.

Молекулы алкенов представлены авторами модели двумя основными группами — CH_2 и $\text{C}=\text{C}$ (табл. 1). Взаимодействие парных сочетаний подгрупп этих двух групп характеризуется двумя энергетическими параметрами: $a_{s,t} = -200,0$ и $a_{t,s} = 2520$.

Три набора групповых энергетических параметров, полученные нами с учетом концевое положения двойной связи (параметры I), а также *цис*- и *транс*-конфигурации молекул алкена (параметры II и III соот-

Таблица 1

Геометрические характеристики подгрупп основных групп

Основная группа	Подгруппы	$R_{s(t)}$	$Q_{s(t)}$
CH ₂ (s)	CH ₃	0,9011	0,848
	CH ₂	0,6744	0,540
	CH	0,4469	0,228
	C	0,2195	0,000
C=C (t)	CH ₂ =CH	1,3454	1,176
	CH=CH	1,1167	0,867
	CH=C	0,8886	0,676
	CH ₂ =C	1,1173	0,988

ответственно), заметно отличаются от литературных значений параметра $a_{t,s}$:

I		II		III	
$a_{s,t}$	$a_{t,s}$	$a_{s,t}$	$a_{t,s}$	$a_{s,t}$	$a_{t,s}$
-231,3	671,6	-184,9	563,4	-204,4	1195,0

Параметры оценивались по данным [17] о равновесии жидкость—пар в следующих бинарных системах: 1) 1-октен—октан (1013 и 267 гПа); 2) *цис*-2-октен—октан (1013 гПа), *цис*-3-октен—октан и *цис*-4-октен—октан (1013 и 267 гПа); 3) *транс*-2-октен—октан (1013 и 267 гПа). В расчетах были использованы результаты корреляции экспериментального исследования температурной зависимости давления насыщенных паров компонентов в форме уравнения Антуана и парожидкостного равновесия в форме уравнения Вильсона. В качестве целевой служила следующая функция:

$$f = \sum_{k=1}^m \sum_{j=1}^{n_k} \sum_{i=1}^2 | \ln \gamma_{ihj_{\text{расч}}} - \ln \gamma_{ihj_{\text{эксп}}} |, \quad (7)$$

где γ_{ihj} — коэффициент активности компонента i для j -го состава системы k , n_k — общее число исследованных составов системы k , m — число систем.

Расчеты показали, что различие между энергетическими параметрами, определенными нами и авторами модели, лишь весьма незначительно отражается на результатах расчета равновесных свойств систем алкен—алкан, что можно объяснить малой степенью неидеальности последних. Так, среднее отклонение расчетных температур кипения от экспериментальных при давлениях 800 и 533 гПа в системах, образованных n -октаном с *цис*-3-октеном и *цис*-4-октеном (рис. 1), не превышает по нашим параметрам (II) 0,06 и 0,08 К, а по литературным — 0,08 и 0,10 К.

Учитывая полученные результаты, в дальнейших расчетах мы использовали энергетические параметры взаимодействия групп CH₂ и C=C, предложенные авторами модели.

Корректное описание концентрационной зависимости температур кипения (давления насыщенного пара) смесей возможно лишь при наличии точных данных о зависимости давлений насыщенных паров чистых компонентов от температуры, поэтому к выбору этих данных, опубликованных в литературе, следует подходить с особой осторожностью. Расхождение между расчетными и экспериментальными температурами кипения чистых компонентов сказывается на результатах рас-

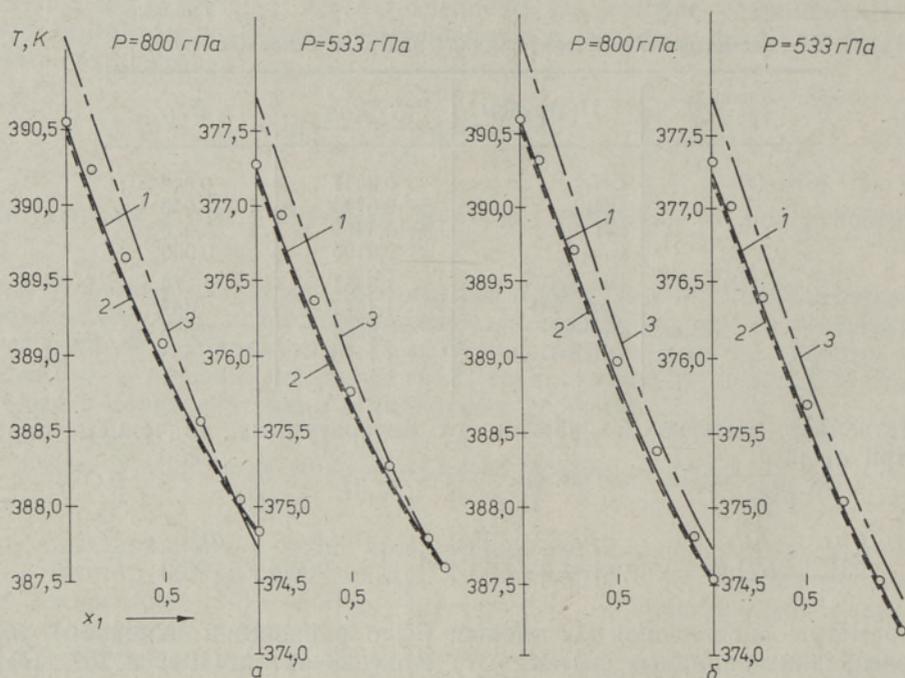


Рис. 1. Концентрационная зависимость температур кипения смесей *цис*-3-октена (1) (а) и *цис*-4-октена (1) (б) с *н*-октаном (2).

○ — экспериментальные данные; расчет методом УНИФАК по групповым параметрам, определенным в настоящей работе (1) и авторами метода УНИФАК по двум наборам констант уравнения Антуана (2 и 3).

чета температур кипения во всей концентрационной области. Это видно на примере данных о смесях октана с *цис*-3-октенем и *цис*-4-октенем (рис. 1), полученных путем замены констант уравнения Антуана, определенных нами для образцов чистых компонентов, использованных для приготовления смесей:

$A = 9,0951$	$B = 1377,74$	$C = -59,134$ для <i>цис</i> -3-октена,
$A = 8,9843$	$B = 1312,28$	$C = -65,924$ для <i>цис</i> -4-октена,
$A = 9,0268$	$B = 1338,18$	$C = -65,986$ для <i>н</i> -октана

константами

$A = 9,0930$	$B = 1376,09$	$C = -59,25$ для <i>цис</i> -3-октена,
$A = 9,0819$	$B = 1376,00$	$C = -58,35$ для <i>цис</i> -4-октена,
$A = 9,0449$	$B = 1358,00$	$C = -63,25$ для <i>н</i> -октана,

рассчитанными по результатам измерений для других образцов названных соединений.

Вопрос о влиянии способа деления на группы молекул второго — неуглеводородного — компонента на результаты расчета парожидкостного равновесия методом УНИФАК мы рассмотрели на примере смесей изомеров *н*-октена с тетрахлорэтиленом, *н*-бутанолом и метилцеллозольвом. Бинарные системы, образованные одним из изомеров *н*-октена с названными соединениями, сильно различаются по степени неидеальности, возрастающей в порядке перечисления неуглеводородных компонентов.

Таблица 2

Оценка точности расчета температур кипения в бинарных системах, образованных C_2Cl_4 с *n*-октенами *

Давление, гПа	I		II	
	1-октен	<i>транс</i> -4-октен	1-октен	<i>транс</i> -4-октен
1013	0,16	0,39	0,07	0,21
800	0,16	0,31	0,12	0,19
533	0,25	0,32	0,28	0,27
267	0,29	0,36	0,42	0,43

* Экспериментальные данные из [19].

Молекула тетрахлорэтилена была рассмотрена как смесь групп Cl и $C=C$ (I) с параметрами взаимодействия, заимствованными из [13], и как специальная группа C_2Cl_4 (II), для которой энергетические параметры были определены нами ($a_{C=C, C_2Cl_4}=425,3$, $a_{C_2Cl_4, C=C}=-100,3$; $a_{CH_2, C_2Cl_4}=32,9$, $a_{C_2Cl_4, CH_2}=1,9$; $R_{C_2Cl_4}=3,888$, $Q_{C_2Cl_4}=3,100$) по данным о равновесии жидкость—пар в системах 1-гексен—тетрахлорэтилен и гексан—тетрахлорэтилен при температуре 333,15 К [18]. Расчет показал, что «укрупнение» группы тетрахлорэтилена не привело к заметному повышению точности расчета в интервале давлений 1013—533 гПа, а при давлении 267 гПа даже ухудшило результат расчета (табл. 2). Последнее можно отнести за счет неправильной передачи моделью УНИФАК зависимости коэффициентов активности от давления (температуры). Близкие результаты расчета температур кипения по двум наборам параметров групп являются следствием малой неидеальности рассматриваемых смесей и слабого взаимодействия групп Cl и $C=C$ в молекуле тетрахлорэтилена.

Для смесей изомеров *n*-октена с *n*-бутанолом два набора групповых параметров, соответствующих «старой» (I) [7] и «новой» (II) [8] классификациям спиртовой группы (ССОН и ОН соответственно), привели к заметно различающимся результатам расчета температур кипения, более точным при расчете по «старым» групповым параметрам взаимодействия. Точность предсказания температур кипения здесь также зависит от давления, причем для смесей с 1-октеном обнару-

Таблица 3

Оценка точности расчета температур кипения в бинарных системах, образованных *n*-бутанолом с *n*-октенами

Изомер <i>n</i> -октена	Давление, гПа				Параметры
	1013	800	533	267	
1-октен	0,24	0,33	0,33	0,64	I
	1,31	1,01	0,60	0,14	II
<i>цис</i> -4-октен	0,75	0,51	0,19	0,20	I
	1,46	1,16	0,77	0,26	II
<i>транс</i> -4-октен	0,64	0,35	0,14	0,30	I
	1,28	0,99	0,66	0,16	II
<i>цис</i> -2-октен	1,31	—	—	0,55	I
<i>транс</i> -2-октен	0,98	—	—	0,38	I

Экспериментальные данные о температурах кипения смесей изомеров октена(1) с *n*-бутанолом

Содержание изомера <i>n</i> -октена в смеси x_1	Давление, гПа				Константы уравнения Антуана
	1013	800	533	267	
<i>цис</i> -2-октен— <i>n</i> -бутанол					
0,000	390,86	384,37	373,88	357,60	$A_1=9,1130$
0,152	386,84	380,18	369,52	352,95	$B_1=1395,89$
0,284	384,46	377,54	366,35	349,05	$C_1=-59,012$
0,499	383,84	376,72	365,24	347,56	
0,705	385,28	377,84	365,93	347,75	$A_2=9,5877$
0,835	388,72	380,78	368,10	348,92	$B_2=1355,05$
1,000	398,87	390,55	377,24	356,83	$C_2=-95,095$
<i>транс</i> -2-октен— <i>n</i> -бутанол					
0,000	390,86	384,37	373,88	357,60	$A_1=9,1126$
0,149	386,16	379,43	368,62	352,01	$B_1=1387,14$
0,298	383,86	376,92	365,73	348,37	$C_1=-60,38$
0,498	383,36	376,25	364,83	347,18	
0,690	384,46	377,11	365,32	347,29	$A_2=9,5877$
0,862	388,96	380,94	368,26	348,88	$B_2=1355,05$
1,000	398,14	389,87	376,66	356,37	$C_2=-95,095$

живается аномалия при расчете по «старым» параметрам (табл. 3).

При расчете температур кипения смесей бутанола с *цис*-2-октенем и *транс*-2-октенем молекула бутанола была разделена на группы в соответствии со «старой» классификацией. Экспериментальные данные о температурах кипения названных смесей приводятся здесь впервые (табл. 4). Эти данные были скоррелированы в форме уравнения Вильсона (табл. 5):

При расчете температур кипения смесей изомеров *n*-октена с метилцеллозольвом молекула последнего рассматривалась как смесь групп CH_2 , CH_2O , CCOH или OH . Учитывая, однако, возможность взаимодействия двух близко расположенных функциональных групп (спиртовой и эфирной) в молекуле метилцеллозоля, мы представили ее также в качестве специальной группы $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2$ ($R_{\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2}=2,819$ и $Q_{\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2}=2,828$) с энергетическими параметрами, определенными нами по экспериментальным данным для систем *n*-октен—метилцеллозольв при 800 и 533 гПа и *n*-октан—метилцеллозольв при 1013 гПа [20] ($a_{\text{C}=\text{C}}, \text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2=696,9$ и $a_{\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2, \text{C}=\text{C}}=2,70$; $a_{\text{CH}_2}, \text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2=286,0$ и $a_{\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2, \text{CH}_2}=40,7$).

Таблица 5

Константы уравнения Вильсона (Λ_{ij})

Система	Λ_{ij}	Давление, гПа			
		1013	800	533	267
<i>цис</i> -2-октен— <i>n</i> -бутанол	Λ_{12}	0,4545	0,5101	0,6203	0,8006
	Λ_{21}	0,4537	0,3644	0,2259	0,0613
<i>транс</i> -2-октен— <i>n</i> -бутанол	Λ_{12}	0,3921	0,4299	0,4960	0,6349
	Λ_{21}	0,4853	0,4064	0,2938	0,1312

Результаты расчета температур кипения с помощью трех наборов групповых параметров подтверждают предположение о проявлении «эффекта близости» [21] при делении молекул метилцеллозольва на функциональные группы. При расчете по двум наборам энергетических параметров, соответствующих этому делению, модель УНИФАК предсказывает в рассматриваемых системах расслаивание раствора (рис. 2), не наблюдаемое в действительности [19].

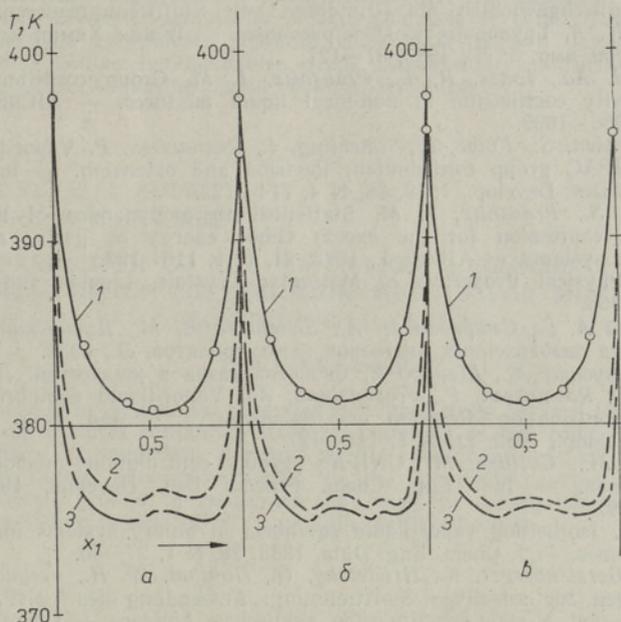


Рис. 2. Концентрационная зависимость нормальных температур кипения смесей 1-октена(1) (а), *цис*-4-октена(1) (б) и *транс*-4-октена(1) (в) с метилцеллозольвом. \circ — экспериментальные данные; расчет методом УНИФАК без деления молекулы метилцеллозольва на группы (1), с делением на группы согласно «старой» [7] и «новой» [8] классификациям спиртовой группы (2 и 3 соответственно).

Приведенные примеры свидетельствуют о зависимости точности результатов расчета парожидкостного равновесия по методу УНИФАК от способа деления молекул на группы, тем большей, чем больше неидеальность систем. Правильность выбора групп проверяется только опытным путем. При правильном делении молекул на группы модель УНИФАК обеспечивает точность расчета равновесных свойств, достаточную для технологических целей.

В заключение следует сказать, что групповая модель УНИФАК применялась также для расчета избыточных энтальпий смешения [22, 23] — важной термодинамической характеристики, определяющей влияние внешних условий на равновесие между жидкостью и паром. Однако задача одновременного описания парожидкостного равновесия и энтальпий смешения с помощью энергетических параметров групп, определенных авторами модели, остается до сих пор не решенной. Возможность описания названных свойств по единому набору групповых параметров будет исследована нами с помощью квазихимической групповой модели [24].

ЛИТЕРАТУРА

1. Высшие oleфины. Производство и применение. Л., 1984.
2. Wilson, G. M., Deal, C. H. Activity coefficient and molecular structure. — *Ind. Eng. Chem., Fundam.*, 1962, 1, N 1, 20—23.
3. Flory, P. J. Thermodynamics of high polymer solutions. — *J. Chem. Phys.*, 1942, 10, N 1, 51—61.
4. Staverman, A. J. The entropy of high polymer solutions. Generalization of formulae. — *Rec. Trav. Chim.*, 1950, 69, N 2, 163—174.
5. Grundlagen der Verfahrenstechnik und chemischen Technologie. Modellierung von Phasengleichgewichten als Grundlage von Stofftrennprozessen. Berlin, 1981.
6. Смирнова Н. А. Групповые модели раствора. — В кн.: Химия и термодинамика растворов, вып. 5. Л., 1982, 87—127.
7. Fredenslund, Aa., Jones, R. L., Prausnitz, J. M. Group contribution estimation of activity coefficients in non-ideal liquid mixtures. — *AICHE J.*, 1975, 21, N 6, 1086—1099.
8. Skjold-Jørgensen, S., Kolbe, B., Gmehling, J., Rasmussen, P. Vapor-liquid equilibria by UNIFAC group contribution. Revision and extension. — *Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop.*, 1979, 18, N 4, 714—722.
9. Abrams, D. S., Prausnitz, J. M. Statistical thermodynamics of liquid mixtures. A new expression for the excess Gibbs energy of partly and completely miscible systems. — *AICHE J.*, 1975, 21, N 1, 116—127.
10. Bondi, A. Physical Properties of Molecular Crystals, Liquids and Glasses. New York, 1968.
11. Морачевский А. Г., Смирнова Н. А., Балашова И. М., Пукинский И. Б. Термодинамика разбавленных растворов неэлектролитов. Л., 1982.
12. Руд Р., Праусниц Ж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей. Л., 1982.
13. Gmehling, J., Rasmussen, P., Fredenslund, Aa. Vapor-liquid equilibria by UNIFAC group contribution. Revision and extension, 2. — *Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop.*, 1982, 21, N 1, 118—127.
14. Herskowitz, M., Gottlieb, M. UNIFAC group contribution method for silicone compounds. — *Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop.*, 1981, 20, N 2, 407—409.
15. Gmehling, J. Isothermal vapor-liquid equilibria in binary systems formed by esters and alkenes. — *J. Chem. Eng. Data*, 1983, 28, N 1, 27—30.
16. Sarius, A., Gerstenberger, K., Hradetzky, G., Hauthal, W. H., Freydank, H. Untersuchungen zur selectiven Stofftrennung: Anwendung des UNIFAC-Modells auf Systeme mit N-alkyl-substituierten zyklischen Amiden. — *Chem. Techn.*, 1984, 36. Jahrgang, N 4, 159—163.
17. Куус М., Тооме М., Кудрявцева Л., Эйзен О. Термодинамические свойства смесей *n*-октана с изомерами *n*-октана. 2. Равновесие жидкость—пар. — *Изв. АН ЭССР. Хим.*, 1980, 29, № 1, 32—37.
18. Hanson, D. O., van Winkle, M. Alteration of the relative volatility of *n*-hexane — 1-hexene by oxygenated and chlorinated solvents. — *J. Chem. Eng. Data*, 1967, 12, N 3, 319—325.
19. Kuus, M., Kudryavtseva, L., Kirss, H., Eisen, O. Vapor-liquid equilibrium for binary mixtures of isomeric *n*-octenes with some solvents. — *Monatsh. Chem.*, 1981, 112, 415—420.
20. Kuus, M., Kudryavtseva, L., Eisen, O., Piotrovskaya, E. Vapor-liquid equilibria prediction for systems containing unsaturated hydrocarbons. The UNIFAC model for predicting boiling temperature. — *Chem. Eng. Commun.*, 1984, 27, 105—109.
21. Kehiaian, H. V. Prediction of thermodynamic properties of liquid mixtures by group contribution methods. — *IPC Science and Technology Press Ltd.*, 1979, 121—140.
22. Fredenslund, Aa., Gmehling, J., Rasmussen, P. Vapor-Liquid Equilibria Using UNIFAC. Amsterdam, etc, 1977.
23. Nagata, I., Ohta, T. Prediction of excess enthalpies of mixing of mixtures using the UNIFAC model. — *Chem. Eng. Sci.*, 1978, 33, 177—182.
24. Kehiaian, H. V. Thermodynamik flüssiger Mischungen von Kohlenwasserstoffen mit verwandten Substanzen. — *Ber. Bunsenges. phys. Chem.*, 1977, 81, N 10, 908—921.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
25/X 1984

L. KUDRJAVTSEVA, M. KUUS,
E. PIOTROVSKAJA, Helle KIRSS

ALKEENE SISALDAVATE SEGUDE TERMODUNAAMILISTE OMADUSTE ARVUTAMINE LAHUSTE GRUPIMODELITE ABIL

1. Mudel UNIFAC

Kasutades *n*-alkeenide segusid teist tüüpi ühenditega, on näidatud mudeli UNIFAC võimalusi segude keemistemperatuuride etteennustamisel. Arvutuse täpsus sõltub komponentide molekulide gruppidesse jagamise viisist, mis on eriti oluline mitteideaalsete süsteemide puhul. Mitme funktsionaalse grupi omavaheline vastasmõju molekulis võib anda mudeliga UNIFAC faasitasakaalu ebaõige kirjelduse.

L. KUDRYAVTSEVA, M. KUUS,
E. PIOTROVSKAYA, Helle KIRSS

PREDICTION OF THE VAPOR-LIQUID EQUILIBRIA BY USING GROUP CONTRIBUTION MODELS FOR MIXTURES CONTAINING ALKENES

1. UNIFAC method

A group contribution method is presented for predicting boiling temperatures. It is demonstrated on mixtures containing isomeric *n*-alkenes as one component. It is shown that the accuracy of prediction depends on the distinction of molecules in groups, particularly in highly nonideal systems. In the mentioned systems the interaction between functional groups in molecules may lead to wrong phase equilibrium representation as shown in case of mixtures with methylcellosolve.