

ИССЛЕДОВАНИЕ И ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ДАВЛЕНИЙ ПАРОВ АЛКИЛБЕНЗОЛОВ

© 2006 И.А. Нестеров, Т.Н. Нестерова, А.Г. Назмутдинов, Н.Н. Воденкова

Самарский государственный технический университет

На выборке из 44 алкилбензолов, имеющих различную степень экранирования ароматического ядра и заместители различного строения, проведен анализ прогностических возможностей методов прогнозирования давлений насыщенного пара, основанных на принципе соответственных состояний. На основании литературных и собственных экспериментальных данных по давлению насыщенного пара и критическим температурам веществ показана высокая эффективность подобных методов при наличии точных значений критических параметров.

Степень приближения к оптимуму в выборе условий синтеза большинства алкилбензолов (АБ) во многом зависит от достоверности сведений о давлении их насыщенных паров. Объясняется это тем, что термодинамика играет определяющую роль во многих современных процессах алкилирования, осуществляемых преимущественно в жидкой фазе или в системе жидкость-газ.

При этом особый интерес представляют *P-T* данные в области низких давлений, так как большинство технически важных АБ обладает малой летучестью. Источником информации о давлении паров могут служить как экспериментальные, так и расчетные данные. Однако, совершенно очевидно, что в обозримом будущем невозможно ожидать более интенсивного, чем сейчас, накопления эмпирической информации. Можно лишь пополнять ее целенаправленно для тестирования или совершенствования методов прогнозирования свойств.

В части прогнозирования давлений насыщенного пара можно выделить несколько важных вопросов, требующих как самостоятельного, так и комплексного решения. Для соединений, по которым имеются сведения о давлении насыщенного пара основным является вопрос построения надежных корреляций *P-T* данных и возможности экстраполяции на область низких давлений насыщенного пара. Кроме того, экспериментальные данные для широкого диапазона давлений, почти наверняка, получены разными авторами

и с применением различных экспериментальных методик, а это означает необходимость проверки данных на непротиворечивость и наличие надежного теста для выбраковки результатов.

Но экспериментальные данные в широком диапазоне давлений насыщенного пара, в настоящее время не охватывают весь спектр соединений, представляющих промышленный интерес. В этом случае возникает вопрос выбора надежного метода прогнозирования давлений насыщенного пара, особенно в области низких давлений паров. То есть необходима проверка соответствия используемой в методе расчетной схемы поставленным прогностическим задачам. При этом следует учитывать то, что в основном методы прогнозирования давлений насыщенного пара основаны на принципе соответственных состояний, что приводит к необходимости получения надежных сведений по критическим параметрам для интересующих веществ. Для большинства веществ это означает наличие надежных методов прогнозирования критических параметров и критериев подобия.

Выполненный нами анализ экспериментальных данных по давлению паров АБ и возможностям современных методов их прогнозирования иллюстрируется табл. 1 и показывает следующее.

♦ Для низших алкилбензолов (толуол, этил-, пропил-, диметилбензолы) в настоящее время имеются надежные значения давлений насыщенного пара от 1-20 Па вплоть до кри-

тических давлений. Для них также экспериментально определены критические (жидкость-пар) свойства и показана хорошая работоспособность различных методов прогнозирования давлений паров, основанных на принципе соответственных состояний [1].

♦ Увеличение размеров заместителя в группе линейных алкилбензолов сопровождается снижением качества прогноза P - T данных, особенно в области низких давлений. Так, для *n*-бутилбензола погрешность прогно-

за при использовании метода Амброуза-Уолтона [2] и экспериментальных значений критической температуры (T_c) и критического давления (P_c) составляет -15,4 % отн. при 3,9 Па, для 1-октилбензола -43 % отн. (T_c и P_c вычислены по Лидерсену) и -22 % отн. (T_c и P_c вычислены по Джобаку) при давлении 1 Па.

♦ Систематически более низкие (на 19-24 % отн.) давления паров получены и для триметилбензолов при 7-10 Па (табл. 1), несмотря на надежные значения кри-

Таблица 1. Результаты прогнозирования давлений насыщенного пара алкилбензолов

Вещество	P-T данные			Исходные данные для расчета				Погрешность ^d	
	P_{\min} , Pa	P_{\max} , bar	Ис-точник	T_b , K	T_c , K	P_c , bar	Источ-ник	abs., %	max, %
Толуол	0,7	41,8	3	383,79	591,75	41,08	2	1,0	9,9
Толуол	1,1	1,66	4	383,79	591,75	41,08	2	0,8	-4,1
Этилбензол	165	35,6	3	409,34	617,15	36,09	2	0,3	1,7
Пропилбензол	68	1,03	3	432,39	638,32	32,00	3	1,1	-2,4
1,2-Диметилбензол	231	37,3	3	417,56	630,33	37,32	2	0,8	-4,7
1,3-Диметилбензол	144	34,7	3	412,27	617,05	35,41	3	1,3	-7,5
1,4-Диметилбензол	642	35,0	3	411,52	616,23	35,11	3	1,2	-5,4
Изопропилбензол	80	1,03	3	425,56	631,13	32,09	3	2,2	8,8
<i>n</i> -Бутилбензол	3,9	0,37	4	456,42	660,50	28,90	2	5,3	-15,4
<i>n</i> -Бутилбензол	6415	1,04	5	456,42	660,50	28,90	2	0,7	-1,9
1-Октилбензол	1,1	0,14	4	537,58	724,6 ^a	20,33 ^a	6, 7	20,4	-43,4
1-Октилбензол	1,1	0,14	4	537,58	728,5 ^b	20,09 ^b	6, 2	8,0	-22,4
1,2,3-Триметилбензол	7,0	1,03	3	449,27	664,47	34,54	3	7,7	-22,7
1,2,4-Триметилбензол	10	18,1	3	442,53	649,17	32,32	3	4,8	-23,8
1,3,5-Триметилбензол	11	1,02	3	437,88	637,36	31,27	3	6,5	-19,0
<i>o</i> -Диизопропилбензол	133	1,01	8	476,9	673,5 ^a	24,47 ^a	9, 7	17,1	21,7
<i>m</i> -Диизопропилбензол	14	184 ^c	10	476,3	672,7 ^a	24,47 ^a	9, 7	12,0	16,5
<i>m</i> -Диизопропилбензол	14	184 ^c	10	476,3	674,1 ^b	24,08 ^b	9, 2	24,1	31,8
<i>p</i> -Диизопропилбензол	11	143 ^c	10	483,33	682,6 ^a	24,47 ^a	11, 7	7,5	10,1
<i>p</i> -Диизопропилбензол	11	143 ^c	10	483,33	684,0 ^b	24,08 ^b	11, 2	19,7	22,8
1,3,5-Триизопропилбензол	1,5	41,5 ^e	10	511	690,8 ^a	19,53 ^a	12, 7	3,4	4,7
1,3,5-Триизопропилбензол	1,5	41,5 ^e	10	511	692,7 ^b	18,37 ^b	12, 2	45,5	57,8
Третбутилбензол	69,7	520 ^c	13	442,30	648,70	29,99	14, 15	8,9	12,3
Третбутилбензол	1333	2,00	14	442,30	648,70	29,99	14, 5	0,4	2,5
4-Третбутилтолуол	3,1	254 ^c	13	465,57	673,1 ^a	26,47 ^a	16, 7	20,2	23,8
4-Третбутилтолуол	3,1	254 ^c	13	465,57	676,1 ^b	26,60 ^b	16, 2	30,8	37,0
5-Третбутил-1,3-диметилбензол	11	151 ^e	13	480,21 ^c	680,7 ^a	24,16 ^a	7	33,4	40,6
5-Третбутил-1,3-диметилбензол	4,7	0,38	4	480,21 ^c	680,7 ^a	24,16 ^a	7	19,6	39,9
5-Третбутил-1,3-диметилбензол	11	151 ^e	13	480,21 ^c	683,4 ^b	23,80 ^b	2	54,3	67,2
5-Третбутил-1,3-диметилбензол	4,7	0,38	4	480,21 ^c	683,4 ^b	23,80 ^b	2	30,9	69,7
1,3-Дитретбутил-5-метилбензол	15,4	127 ^e	13	509,46 ^c	697,4 ^a	19,33 ^a	7	48,6	54,6
1,3-Дитретбутил-5-метилбензол	15,4	127 ^e	13	509,46 ^c	702,7 ^b	18,60 ^b	2	107	125

тических свойств.

С погрешностями такого уровня можно было бы смириться или внести коррективы в вид корреляций, учитывая то, что разработанные к настоящему времени расчетные методы рекомендованы, в основном, для давлений паров не ниже 1000 Па. Однако более глубокий анализ экспериментальных и расчетных данных показывает, что проблема затрагивает всю совокупность взаимосвязанных вопросов.

Один из них состоит в том, случайны отклонения расчетных данных от эксперимента, или они отражают некоторую тенденцию. Для большинства соединений с экспериментальными значениями критических свойств погрешности прогнозирования *P-T* данных носят однонаправленный отрица-

тельный характер (табл. 1). Это указывает на наличие определенной тенденции.

Несмотря на то, что отклонение расчетных значений давлений паров для указанных соединений возрастает при переходе в область низких давлений, и можно, действительно, рассчитывать на снижение погрешности при изменении вида корреляции для *P-T* данных, внесение корректив в расчетные процедуры требует более серьезных аргументов. По крайней мере, тенденции должны иметь одинаковую направленность для соединений с большим разнообразием структур.

Однако в общем ряду соединений с экспериментальными значениями критических свойств уже имеется одна структура, которая обращает на себя внимание. Это – изопро-

Таблица 1. Результаты прогнозирования давлений насыщенного пара алкилбензолов (окончание)

Вещество	P-T данные			Исходные данные для расчета				Погрешность ^d	
	P _{min} , Pa	P _{max} , bar	Источ-ник	T _b , K	T _c , K	P _c , bar	Источ-ник	abs., %	max, %
1,3-Дитретбутилбензол	7,2	197 ^e	13	497,20 ^c	692,1 ^a	20,79 ^a	7	33,3	44,2
1,3-Дитретбутилбензол	7,2	197 ^e	13	497,20 ^c	697,9 ^b	20,51 ^b	2	73,5	100,1
1,3-Дитретбутилбензол	8889	1,04	1	497,20 ^c	692,1 ^a	20,79 ^a	7	2,4	7,7
1,3-Дитретбутилбензол	8889	1,04	1	497,20 ^c	697,9 ^b	20,51 ^b	2	4,8	15,6
1,4-Дитретбутилбензол	380	0,31	4	510,51 ^c	710,6 ^a	20,79 ^a	7	26,9	30,0
1,4-Дитретбутилбензол	380	0,31	4	510,51 ^c	716,6 ^b	20,51 ^b	2	47,4	54,4
1,4-Дитретбутилбензол	2220	1,18	1	510,51 ^c	710,6 ^a	20,79 ^a	7	12,9	25,3
1,4-Дитретбутилбензол	2220	1,18	10	510,51 ^c	716,6 ^b	20,51 ^b	2	24,7	49,6
1,3,5-Тритретбутилбензол	75,6	0,19	3	527,31 ^c	700,8 ^a	16,11 ^a	7	11,4	31,5
1,3,5-Тритретбутилбензол	75,6	0,19	3	527,31 ^c	707,8 ^b	14,93 ^b	2	46,9	117,9
1,3,5-Тритретбутилбензол	11607	1,04	10	527,31 ^c	700,8 ^a	16,11 ^a	7	1,8	5,0
1,3,5-Тритретбутилбензол	11607	1,04	10	527,31 ^c	707,8 ^b	14,93 ^b	2	6,5	20,4

Примечание: a - метод Лидерсена [7], b - метод Джобака [2], c - эта работа, d – метод Амброуза-Уолтона [2], e – давление в Па,

пилбензол. Максимальная погрешность в оценках для него хотя и невелика, но положительна. Такова же направленность отклонений и для прочих изопропилбензолов. Причем для большинства из них погрешности существенно более высокие. Являются ли они следствием особых взаимосвязей P - T данных со строением молекул, или недостаточно корректных параметров для прогнозирования критических свойств, или, наконец, требующих уточнения значений давлений паров изопропилбензолов – вопросы, на которые невозможно дать однозначный ответ только на основе приведенной информации. Можно лишь констатировать факт наличия еще одной тенденции – изменения знака погрешности в оценках P - T данных при изменении эффективных размеров алкильных заместителей в ароматическом ядре.

О том, что указанная тенденция носит общий характер, свидетельствует эмпирическая информация [4, 13-15] для третбутилбензолов, обобщенная нами на рис. 1-3.

Для всех соединений погрешности в оценках положительны, возрастают при уменьшении давления, превосходят погрешности для изопропилбензолов и достигают 40-120 % отн. или 25-50 % при прогнозировании критических свойств веществ методами Джобака [2] или Лидерсена [7] соответственно.

Таким образом, то, что погрешности носят систематический характер, является

очевидным. А вот в отношении источника погрешностей сохраняется неопределенность. Это может быть и вид используемой корреляции, и недостаточная детализация методов прогнозирования критических свойств и, как следствие, критериев подобия.

Для решения задачи в целом экспериментальная база должна быть дополнена P - T данными, преимущественно в области низких давлений, и сведениями для критических свойств соединений, несущих наибольшую смысловую нагрузку.

Для критических температур такими соединениями, на наш взгляд, являются третбутилбензолы с различной степенью насыщения ароматического ядра алкильными заместителями. На данный момент экспериментальные сведения о T_c имеются всего для двух соединений этой группы – третбутилбензола (ТББ) [17] и 1,4-диТББ [18]. Из прочих термодинамически стабильных структур наибольший интерес представляют 1,3-диТББ, 3,5-дитретбутилтолуол (3,5-диТБТ) и 1,3,5-триТББ. Именно эти соединения были избраны нами в качестве объектов исследования при определении критических температур.

Наряду с целенаправленным пополнением базы данных по критическим температурам из приведенного выше анализа следует, что область низких давлений также должна быть обеспечена большим объемом достоверной информации. Сведения, приведенные в табл. 1 и на рис. 1-3, свидетельствуют о необ-

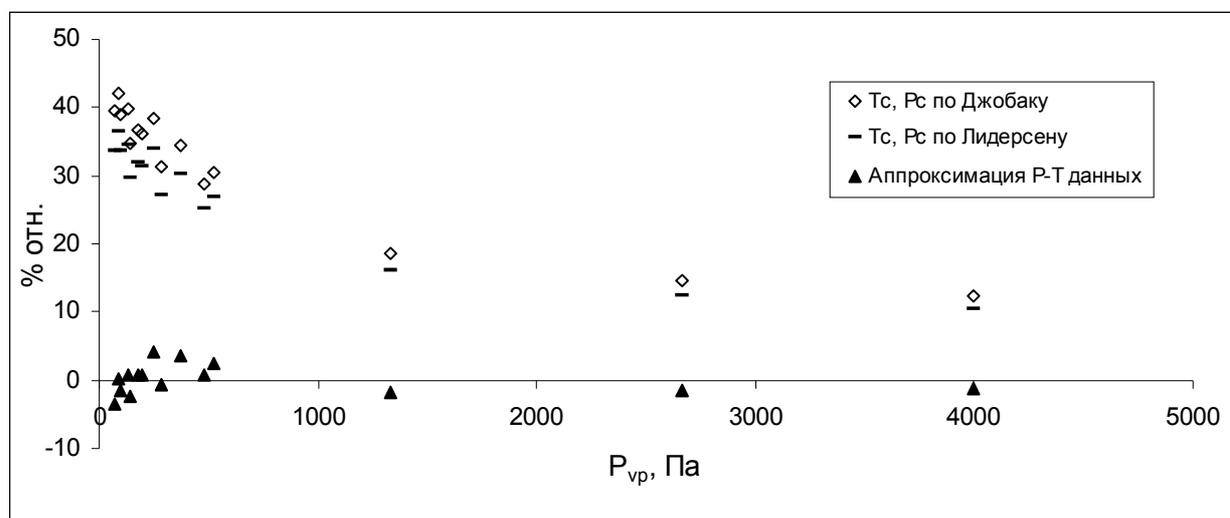


Рис. 1. Погрешность прогнозирования давлений насыщенного пара третбутилбензола

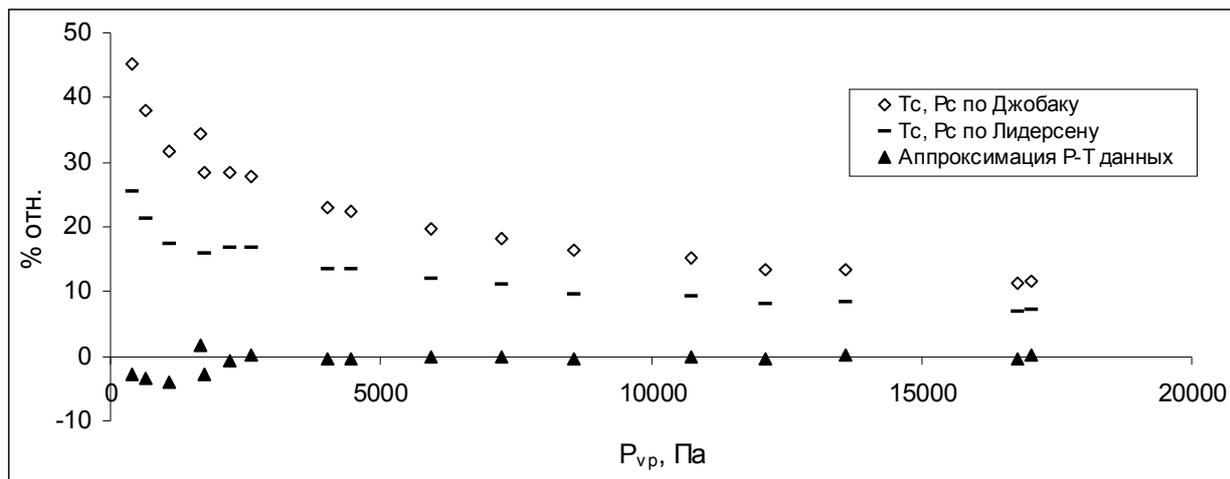


Рис. 2. Погрешность прогноза давлений насыщенного пара 1,4-дитретбутилбензола

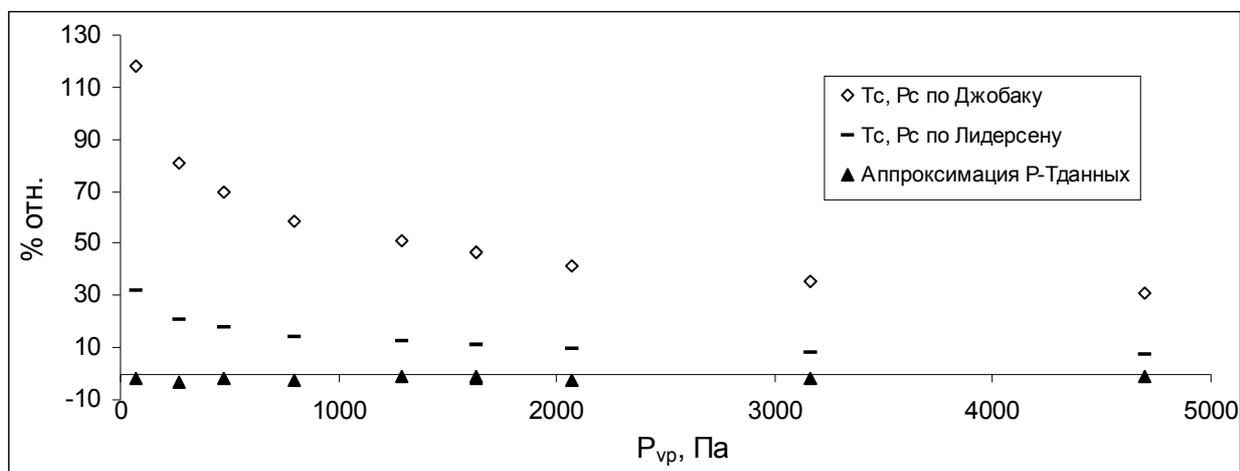


Рис. 3. Погрешность прогноза давлений насыщенного пара 1,3,5-триретбутилбензола

ходимости решения этого вопроса. Значимость третбутилбензолов в качестве объектов исследования представляется очевидной. При этом, если 1,3-диТББ, 1,4-диТББ и 1,3,5-триТББ ответственны за статистическое пополнение базы $P-T$ данных в принципиально важной области давлений, то 3,5-дитретбутилтолуол является структурой, для которой $P-T$ данные отсутствуют для всего диапазона давлений, и которая логически завершает ряд третбутилбензолов с различной степенью экранирования заместителями ароматического ядра.

Для определения источника отклонений при прогнозировании давлений насыщенного пара алкилбензолов, нами проведено дополнительное исследование.

Отобраны восемь соединений с различной степенью экранирования ароматического

ядра разветвленными алкильными заместителями: ТББ (1,2,2-триметилпропил)бензол, 4-ТБТ, 1,3-диметил-5-ТББ, 3,5-диТБТ, 1,3-диТББ, 1,4-диТББ, 1,3,5-триТББ. Для (1,2,2-триметилпропил)бензола, 3,5-диТБТ, 1,3-диТББ, 1,4-диТББ, 1,3,5-триТББ, по критическим температурам которых отсутствовали литературные данные, нами экспериментально определены критические температуры путем наблюдения исчезновения и появления мениска в запаянных ампулах. Критические температуры 4-ТБТ и 1,3-диметил-5-ТББ были рассчитаны с использованием метода, основанного на индексах молекулярной связности Рандича. Данный расчетный метод показал хорошие результаты прогноза критических температур на больших выборках органических веществ различных классов.

$P-T$ данные были определены экспери-

ментально для (1,2,2-триметилпропил)бензола, 3,5-диТБТ, 1,3-диТББ, 1,4-диТББ, 1,3,5-триТББ с использованием метода переноса (температуры до 393 К) и эбулиометрически. Определение давлений насыщенного пара методом переноса проводилось на оборудовании кафедры физической химии университета г. Росток (Германия) под руководством С.П. Веревкина в рамках выполнения И.А. Нестеровым работ по гранту Немецкой службы академических обменов (ДААД).

Вся совокупность собственных экспериментальных и литературных данных для каждого из соединений указанной группы была аппроксимирована уравнением

$$\ln P = A + B/T + C \ln T + DT, \quad (1)$$

физический смысл коэффициентов которого обоснован А.Н. Корниловым.

Коэффициенты уравнения (1) и рассчитанные на основе аппроксимации нормальные температуры кипения приводятся в табл. 2.

Критические давления для всех соединений заменены эффективными значениями $P_{\text{эфф}}$ подобранными, при применении к имеющимся наборам P - T данных уравнения Амброуза-Уолтона [2]. Результаты прогнозирования давлений насыщенного пара на основе приведенных данных представлены в табл. 3.

Очевидно, что только при достаточной гибкости корреляции и при соответствии ее вида взаимосвязям типа “свойство-строение молекулы” можно рассчитывать на успех при прогнозировании давлений паров методами, основанными на принципе соответственных состояний и использующими однотипные уравнения.

Результаты анализа данных, приведенных в табл. 3, показывают следующее.

Гибкость уравнения (1) достаточна для аппроксимации P - T данных третбутилбензолов в диапазоне давлений от 5 Па до 100 кПа – средняя абсолютная погрешность аппроксимации для большинства веществ не превышает 3 % отн. и только для одного соединения (3,5-диТБТ) достигает 7 % отн. для области низких давлений.

Экспериментальные и литературные данные взаимно согласованы.

Метод Амброуза-Уолтона [8] позволяет прогнозировать давления паров третбутилбензолов в диапазоне 5 Па - 100 кПа с точностью сопоставимой с экспериментом. Методы Ли-Кеслера и Риделя несколько уступают методу Амброуза-Уолтона, однако также обеспечивают неплохой прогноз.

Все это свидетельствует о высокой эффективности методов, основанных на принципе соответственных состояний, а также указывает на то, что причиной значимых отклонений расчетных значений давлений насыщенного пара от эксперимента являются ошибки в прогнозе критических параметров. Таким образом, одним из основных путей улучшения качества прогноза P - T данных является разработка высокоэффективных методов прогнозирования критических температур, давлений и критериев подобия.

Работа выполнена в рамках аналитической ведомственной целевой программы “Развитие научного потенциала высшей школы (2006-2008 годы), РНП.2.1.1.1198.

Таблица 2. Результаты исследования равновесия жидкость-пар

Соединение	T_b , К	Диапазон давлений, Па	Коэффициенты уравнения $\ln P(\text{bar}) = A + B/T + C \ln T + DT$ (1)			
			A	B	C	D
ТББ	442,298	70-199984	96,342628	-9007,004811	-13,071283	0,008292
(1,2,2-триметилпропил)бензол	479,41	36-287	5982,3498	-172658,734	-1033,7921	1,607043
4-ТБТ	465,57	21-254	-8523,0746	214050,6746	1502,6090	-2,5593
1,3-диметил-5-ТББ	480,21	11-37782	89,407242	-9729,546751	-11,669546	0,006075
3,5-диТБТ	509,460	15-103880	87,313933	-10632,194280	-10,916146	0,003163
1,3-диТББ	497,198	7-104290	114,165036	-10996,596958	-15,591999	0,009604
1,4-диТББ	510,51	379-138772	91,118644	-10626,391315	-11,613401	0,004160
1,3,5-триТББ	527,306	76-103580	218,297976	-16225,199672	-31,956772	0,024243

Таблица 3. Результаты прогнозирования давлений насыщенного пара

Т, К	Р, Па	% откл.* по уравнениям**				Т, К	Р, Па	% откл.* по уравнениям**			
		I	II	III	IV			I	II	III	IV
Третбутилбензол											
Т _б =442,298 [14], Т _с =648,70 К [15], Р _{сэфф} = 30,93 бар, ω=0,360, α _с = 7,577											
[13]						[14]					
278,1	69,7	-3,5	-0,3	-5,6	-0,5	375,6	13332	-0,2	-1,5	-4,3	-3,4
281,7	88,5	0,1	3,1	-2,5	2,5	387,0	19998	0,1	-1,3	-3,5	-2,8
283,0	99,1	-1,4	1,4	-4,2	0,6	395,4	26664	-0,2	-1,6	-3,4	-2,8
286,9	129,0	0,8	3,4	-2,5	2,2	402,5	33331	0,4	-0,9	-2,4	-1,9
288,1	145,1	-2,3	0,1	-5,6	-1,2	408,4	39997	0,4	-0,8	-2,0	-1,6
291,7	181,2	0,8	3,0	-3,0	1,4	418,2	53329	0,5	-0,6	-1,4	-1,1
293,1	199,6	0,8	2,8	-3,1	1,1	426,2	66661	0,5	-0,4	-0,9	-0,7
296,7	246,2	4,2	6,0	-0,1	4,0	433,1	79993	0,4	-0,3	-0,5	-0,4
298,1	283,4	-0,7	1,0	-4,9	-1,1	438,5	93326	-0,9	-1,4	-1,5	-1,4
303,1	375,1	3,6	5,0	-1,1	2,6	440,1	95992	0,3	-0,2	-0,1	-0,1
306,7	482,9	0,7	1,8	-4,1	-0,7	441,2	98659	0,3	-0,1	-0,1	-0,1
308,2	519,7	2,5	3,6	-2,4	1,0	441,8	99992	0,3	-0,1	0,0	0,0
% отн,***		1,8	1,7	3,3	1,6	442,3	101325	0,3	-0,1	0,0	0,0
[14]						442,8	102658	0,3	-0,1	0,0	0,0
323,9	1333	-1,8	-1,6	-6,9	-4,4	443,3	103991	0,2	-0,1	0,1	0,0
337,6	2666	-1,4	-1,9	-6,6	-4,6	444,4	106658	0,2	-0,1	0,1	0,1
346,2	4000	-1,2	-1,9	-6,2	-4,5	449,2	119990	0,1	0,0	0,3	0,3
352,7	5333	-1,0	-1,9	-5,9	-4,4	453,6	133322	0,0	0,1	0,6	0,4
358,0	6666	-0,8	-1,8	-5,5	-4,2	461,5	159987	-0,2	0,3	0,9	0,7
362,4	7999	-0,6	-1,8	-5,3	-4,0	471,5	199984	-1,0	0,0	0,9	0,6
369,7	10666	-0,4	-1,6	-4,8	-3,7	% отн,***		0,5	1,1	2,4	1,8
(1,2,2-Триметилпропил)бензол											
Т _б =479,41 (по уравнению (1)), Т _с = 687,81 К (данная работа), Р _{сэфф} = 27,78 бар, ω=0,417, α _с =7,864											
Данная работа						Данная работа					
295,95	36,26	-0,3	3,1	-1,0	6,1	313,35	133,20	-0,6	-2,3	-7,1	-1,8
298,45	44,29	0,6	2,1	-2,1	4,6	315,85	153,38	1,7	0,1	-4,9	0,3
300,95	54,67	-0,5	-0,4	-4,7	1,7	318,25	180,41	0,8	-0,6	-5,5	-0,5
303,45	65,61	0,5	-0,4	-4,8	1,4	320,75	214,71	-0,9	-2,0	-6,9	-2,2

Таблица 3. Результаты прогнозирования давлений насыщенного пара (продолжение)

Т, К	Р, Па	% откл.* по уравнениям**				Т, К	Р, Па	% откл.* по уравнениям**			
		I	II	III	IV			I	II	III	IV
305,85	78,70	0,0	-1,4	-5,9	0,0	323,25	250,52	-0,9	-1,8	-6,8	-2,2
308,35	94,18	-0,1	-1,8	-6,4	-0,7	325,75	287,39	0,6	-0,2	-5,3	-0,7
310,85	112,93	-0,9	-2,7	-7,4	-1,9	% отн,***		0,6	1,4	5,3	1,9
4-Третбутилтолуол											
Т _б =465,57 [16], Т _с =668,41 (рассчитано), Р _{сэфф} = 26,75 бар, ω= 0,398, α _с = 7,768											
[13]											
278,4	21,2	0,8	-1,5	-4,9	2,2	298,3	97,3	0,5	-0,7	-5,5	-0,1
283,4	31,8	-1,3	-1,2	-5,1	1,6	303,1	135,0	1,4	-0,1	-5,2	-0,1
288,3	46,2	-0,6	-0,1	-4,4	1,9	308,2	196,8	-3,0	-3,7	-8,6	-4,1
293,4	67,2	1,1	0,9	-3,8	2,1	313,2	254,4	0,6	2,7	-2,6	1,9
% отн,***						% отн,***		1,4	1,3	5,0	1,7

Таблица 3. Результаты прогнозирования давлений насыщенного пара (продолжение)

1,3-Диметил-5-третбутильензол											
T _b =480,21 (по уравнению (1)), T _c =675,51 (рассчитано), P _{cэфф} =24,84 бар, ω=0,467, α _c =8,114											
[13]						[4]					
283,6	11,2	1,5	-0,5	-4,2	5,2	313,6	112	0,1	1,0	-4,6	1,6
288,3	16,9	0,2	-1,1	-5,3	3,4	323,6	215	0,3	1,7	-4,1	1,4
293,4	25,4	0,8	0,0	-4,7	3,6	333,6	396	-0,1	1,7	-4,1	0,6
298,1	36,5	0,9	0,6	-4,4	3,4	343,6	703	-0,8	1,1	-4,4	-0,4
303,3	55,0	-1,1	-1,0	-6,2	0,9	353,6	1191	-0,7	1,4	-3,9	-0,4
308,4	81,3	-3,4	-2,9	-8,2	-1,7	363,2	1888	0,1	2,2	-2,8	0,2
313,2	107,7	1,6	2,5	-3,2	3,1	373,1	2997	-0,3	1,6	-2,9	-0,3
318,2	151,0	1,1	2,4	-3,5	2,5	383,1	4599	0,1	1,9	-2,1	0,1
% отн,***		1,3	1,4	4,9	3,0	393,1	6902	0,2	1,8	-1,8	0,0
[4]						403,0	10089	0,2	1,6	-1,5	0,0
273,7	4,7	-1,2	-4,8	-7,0	3,4	413,1	14430	0,5	1,7	-0,9	0,3
283,6	11,5	-1,1	-3,1	-6,7	2,5	422,9	20230	0,1	1,1	-1,1	-0,1
293,5	25,6	0,8	0,1	-4,6	3,6	432,9	27879	-0,1	0,6	-1,0	-0,3
303,5	54,9	0,8	1,0	-4,4	2,8	442,9	37782	-0,3	0,2	-1,0	-0,5
% отн,***								0,4	1,6	3,3	1,0
3,5-Дитретбутилтолуол											
T _b =509,460 (по уравнению (1)), T _c =695,48 (данная работа), P _{cэфф} =20,89 бар, ω=0,556, α _c =8,541											
[13]						Данная работа					
308,9	15,4	7,1	5,1	-0,9	9,9	456,12	24888	0,1	-0,1	-2,1	-1,2
313,9	22,6	7,8	6,4	0,0	10,1	456,14	24893	0,1	0,0	-2,1	-1,2
318,7	32,9	5,9	5,0	-1,6	7,8	462,50	30112	0,0	-0,1	-1,9	-1,2
333,4	90,0	7,8	8,0	0,8	8,7	462,52	30115	0,1	-0,1	-1,9	-1,1
338,3	126,7	5,3	5,7	-1,4	5,9	462,52	30115	0,1	-0,1	-1,9	-1,1
% отн,***		6,8	6,0	0,9	8,5	467,98	35237	0,1	-0,1	-1,6	-1,0
Данная работа						467,98	35237	0,1	-0,1	-1,6	-1,0
308,25	16,7	-6,1	-7,8	-13,1	-3,6	472,54	40018	0,1	0,0	-1,4	-0,9
310,65	19,3	-2,1	-3,7	-9,3	0,3	472,54	40017	0,1	0,0	-1,4	-0,9
313,35	23,7	-1,5	-2,8	-8,7	0,7	472,54	40017	0,2	0,0	-1,4	-0,9
315,45	28,8	-5,2	-6,3	-12,0	-3,3	478,06	46499	0,2	0,0	-1,1	-0,7
317,95	34,0	-3,1	-4,0	-10,0	-1,3	478,05	46498	0,2	0,0	-1,2	-0,7
320,45	40,4	-1,9	-2,7	-8,8	-0,3	478,05	46503	0,2	0,0	-1,2	-0,7
323,05	49,1	-2,7	-3,2	-9,5	-1,3	482,73	52541	0,3	0,3	-0,8	-0,4
325,55	58,4	-2,5	-2,9	-9,2	-1,2	482,73	52650	0,2	0,1	-1,0	-0,6
327,95	69,1	-2,7	-2,9	-9,2	-1,6	482,73	52654	0,1	0,0	-1,0	-0,6
330,55	81,0	-0,9	-0,9	-7,5	0,1	482,73	52660	0,1	0,0	-1,0	-0,6
333,05	96,6	-1,7	-1,7	-8,2	-0,9	482,76	52687	0,2	0,1	-1,0	-0,6
335,55	113,1	-1,2	-1,0	-7,6	-0,5	482,77	52700	0,2	0,1	-1,0	-0,6
338,15	130,2	1,5	1,8	-5,0	2,1	487,57	59667	0,1	0,1	-0,8	-0,5

Таблица 3. Результаты прогнозирования давлений насыщенного пара (продолжение)

Т, К	Р, Ра	% откл.* по уравнениям**				Т, К	Р, Ра	% откл.* по уравнениям**			
		I	II	III	IV			I	II	III	IV
340,65	154,9	0,0	0,4	-6,3	0,4	487,57	59671	0,1	0,1	-0,8	-0,5
343,05	177,3	1,4	1,9	-4,9	1,7	487,58	59687	0,1	0,1	-0,8	-0,5
345,55	206,7	1,4	1,9	-4,8	1,5	487,56	59652	0,1	0,1	-0,8	-0,5
348,1	247,5	-1,3	-0,7	-7,3	-1,3	487,56	59652	0,1	0,1	-0,8	-0,5
350,45	284,5	-1,4	-0,7	-7,2	-1,5	491,67	66201	0,1	0,1	-0,6	-0,4
353,05	327,7	-0,4	0,3	-6,2	-0,6	491,68	66206	0,1	0,1	-0,6	-0,4
355,65	374,3	1,1	1,9	-4,7	0,8	491,67	66190	0,1	0,1	-0,6	-0,4
358,15	435,8	-0,1	0,7	-5,8	-0,5	495,53	72828	0,1	0,2	-0,5	-0,3
% отн.,***		1,9	2,4	7,9	1,2	495,53	72828	0,1	0,2	-0,5	-0,3
Данная работа						495,53	72832	0,1	0,2	-0,5	-0,3
379,62	1318	0,4	1,2	-4,5	-0,6	495,50	72783	0,1	0,2	-0,5	-0,3
379,86	1338	0,0	0,9	-4,8	-1,0	498,98	79213	0,0	0,2	-0,4	-0,3
380,13	1358	-0,2	0,6	-5,0	-1,2	498,99	79219	0,0	0,2	-0,4	-0,2
393,09	2478	-0,6	0,1	-5,0	-1,9	498,98	79212	0,0	0,2	-0,4	-0,3
393,16	2483	-0,5	0,2	-4,9	-1,8	503,36	87925	0,0	0,3	-0,2	-0,1
393,19	2483	-0,4	0,3	-4,8	-1,6	503,36	87923	0,0	0,3	-0,2	-0,1
393,25	2488	-0,3	0,4	-4,7	-1,6	503,36	87927	0,0	0,3	-0,2	-0,1
410,81	5179	-0,2	0,2	-4,0	-1,6	505,71	92906	-0,1	0,3	-0,1	-0,1
410,83	5184	-0,2	0,2	-4,0	-1,6	505,72	92907	0,0	0,3	-0,1	-0,1
410,85	5189	-0,2	0,2	-4,0	-1,6	505,71	92910	-0,1	0,3	-0,1	-0,1
402,75	3746	-0,5	0,1	-4,5	-1,9	508,08	98172	-0,1	0,3	-0,1	0,0
402,76	3746	-0,5	0,1	-4,5	-1,8	508,09	98177	-0,1	0,3	0,0	0,0
402,77	3746	-0,4	0,1	-4,5	-1,8	508,06	98133	-0,1	0,3	-0,1	0,0
410,74	5173	-0,3	0,1	-4,1	-1,8	508,07	98132	-0,1	0,3	0,0	0,0
410,74	5173	-0,3	0,1	-4,1	-1,8	509,94	102448	-0,1	0,3	0,0	0,0
428,48	10046	-0,1	0,0	-3,3	-1,6	509,93	102444	-0,2	0,3	0,0	0,0
428,47	10046	-0,1	0,0	-3,3	-1,6	509,93	102445	-0,2	0,3	0,0	0,0
428,47	10046	-0,1	0,0	-3,3	-1,6	510,56	103873	-0,1	0,3	0,1	0,0
439,99	14940	-0,1	-0,2	-2,9	-1,6	510,55	103880	-0,2	0,3	0,0	0,0
440,00	14940	-0,1	-0,1	-2,9	-1,6	510,56	103878	-0,1	0,3	0,1	0,0
440,00	14940	-0,1	-0,1	-2,9	-1,6	510,55	103880	-0,2	0,3	0,0	0,0
449,13	20062	0,0	-0,1	-2,5	-1,4	449,20	20095	0,0	-0,1	-2,4	-1,3
449,13	20062	0,0	-0,1	-2,4	-1,4	449,21	20095	0,1	0,0	-2,4	-1,3
449,14	20062	0,0	-0,1	-2,4	-1,4	449,22	20099	0,1	0,0	-2,4	-1,3
449,13	20067	0,0	-0,1	-2,5	-1,4	509,38	101130	-0,1	0,3	0,0	0,0
449,15	20066	0,0	-0,1	-2,4	-1,3	509,38	101139	-0,1	0,3	0,0	0,0
456,13	24889	0,1	-0,1	-2,1	-1,2	509,38	101148	-0,1	0,3	0,0	0,0
456,13	24888	0,1	-0,1	-2,1	-1,2	% отн.,***		0,1	0,2	1,7	0,8
1,3-Дитретбутилбензол											
Т _б = 497,198 (по уравнению (1)), Т _с = 687,62 К (данная работа), Р _{сэфф} = 21,46 бар, ω=0,490, α _с = 8,230											
[13]						Данная работа					
288,3	7,2	1,1	0,9	-3,6	7,0	462,23	42328	0,0	-0,2	-1,5	-1,0
293,1	11,2	-1,5	-1,6	-6,5	3,2	470,32	52567	0,0	-0,2	-1,1	-0,8
297,9	16,5	-0,4	-0,4	-5,7	3,5	470,33	52567	0,0	-0,2	-1,1	-0,8
303,2	24,5	2,6	2,6	-3,3	5,6	470,34	52553	0,1	-0,1	-1,0	-0,7
308,1	37,5	-2,7	-2,6	-8,4	-0,6	470,34	52572	0,1	-0,1	-1,1	-0,7
313,4	52,9	1,7	1,8	-4,5	3,1	476,05	60917	0,0	-0,1	-0,8	-0,6
318,0	74,5	-0,1	0,1	-6,3	0,8	476,05	60922	0,0	-0,1	-0,9	-0,6
322,9	107,9	-3,7	-3,5	-9,7	-3,4	476,06	60926	0,0	-0,1	-0,8	-0,6
328,0	142,2	2,0	2,3	-4,4	1,9	476,06	60930	0,0	-0,1	-0,8	-0,6
333,1	197,0	1,6	1,8	-4,8	1,1	476,04	60895	0,0	-0,1	-0,8	-0,6
% отн.,***		1,6	1,8	5,7	3,0	481,82	481,82	0,0	-0,1	-0,6	-0,4

Таблица 3. Результаты прогнозирования давлений насыщенного пара (продолжение)

Т, К	Р, Ра	% откл.* по уравнениям**				Т, К	Р, Ра	% откл.* по уравнениям**			
		I	II	III	IV			I	II	III	IV
Данная работа						481,82	70374	0,0	0,0	-0,6	-0,4
412,72	8889	-0,2	-0,5	-3,9	-2,3	481,83	70374	0,1	0,0	-0,6	-0,4
412,74	8889	-0,1	-0,4	-3,9	-2,2	481,83	70374	0,1	0,0	-0,6	-0,4
412,75	8894	-0,1	-0,5	-3,9	-2,2	487,31	80415	0,0	0,1	-0,4	-0,3
412,77	8899	-0,1	-0,5	-3,9	-2,2	487,31	80415	0,0	0,1	-0,4	-0,3
430,57	16435	-0,1	-0,5	-3,0	-1,9	487,31	80415	0,0	0,1	-0,4	-0,3
430,58	16435	0,0	-0,4	-3,0	-1,8	487,30	80413	0,0	0,0	-0,4	-0,3
430,58	16435	0,0	-0,4	-3,0	-1,8	492,25	90399	0,0	0,1	-0,2	-0,2
430,58	16440	-0,1	-0,5	-3,0	-1,9	492,27	90394	0,0	0,2	-0,1	-0,1
438,25	21004	0,0	-0,4	-2,6	-1,7	492,26	90391	0,0	0,1	-0,2	-0,1
438,25	21004	0,0	-0,4	-2,6	-1,7	492,25	90396	0,0	0,1	-0,2	-0,2
438,26	21003	0,0	-0,4	-2,6	-1,6	492,25	90391	0,0	0,1	-0,2	-0,1
450,99	30832	0,0	-0,3	-2,0	-1,3	496,76	100313	0,0	0,2	0,0	0,0
450,99	30836	0,0	-0,3	-2,0	-1,3	496,76	100303	0,0	0,2	0,0	0,0
450,99	30836	0,0	-0,3	-2,0	-1,3	496,76	100308	0,0	0,2	0,0	0,0
462,22	42313	0,0	-0,2	-1,4	-1,0	498,46	104292	-0,1	0,2	0,0	0,0
462,22	42313	0,0	-0,2	-1,4	-1,0	498,47	104282	0,0	0,2	0,1	0,0
462,22	42313	0,0	-0,2	-1,4	-1,0	498,45	104290	-0,1	0,2	0,0	0,0
						% отн,***		0,1	0,2	1,3	0,8
1,4-Дитретбутилбензол											
Т _б =510,51 [1], Т _с =702,86 (данная работа), Р _{сэфф} = 21,29 бар, ω= 0,511, α _с = 8,338											
Данная работа						[4]					
354,15	379,3	0,4	-0,2	-6,5	-1,5	423,22	8561	-0,5	-1,3	-4,8	-3,1
356,45	425,7	1,7	1,0	-5,3	-0,4	433,2	12118	-0,5	-1,3	-4,2	-2,8
358,95	487,7	1,7	1,1	-4,6	-0,4	443,15	16767	-0,3	-1,0	-3,5	-2,3
361,75	574,2	0,5	-0,2	-3,8	-1,8	453,07	22829	-0,4	-0,9	-3,0	-2,1
364,25	653,7	0,7	0,0	-3,4	-1,7	463,11	30596	-0,2	-0,6	-2,3	-1,6
366,45	723,1	2,1	1,3	-3,0	-0,4	% отн,***		1,3	2,0	6,1	3,6
372,05	939,9	4,3	3,5	-2,5	1,5	[14]					
374,15	1035,9	4,9	4,1	-2,1	2,1	389,357	2220	-0,8	-1,4	-6,5	-3,5
376,45	1171,0	3,8	3,0	-1,7	0,9	406,028	4452	-0,5	-1,0	-5,3	-3,0
379,75	1375,7	3,4	2,6	-1,3	0,5	418,751	7245	-0,2	-0,9	-4,6	-2,7
381,75	1507,1	3,7	2,8	-0,9	0,7	429,836	10735	-0,1	-0,7	-3,8	-2,3
366,55	715,8	3,7	2,9	-0,5	1,1	436,869	13602	0,1	-0,5	-3,4	-2,0
369,15	805,7	5,2	4,4	-0,1	2,5	443,827	17049	0,2	-0,5	-3,0	-1,8
383,25	1646,9	1,7	0,8	0,2	-1,2	450,800	21174	0,2	-0,3	-2,5	-1,6
% отн,***		2,7	2,0	2,6	1,2	459,600	27535	0,2	-0,2	-2,1	-1,3
[4]						467,443	34444	0,2	-0,2	-1,7	-1,1
353,6	380	-2,9	-3,5	-9,6	-4,7	476,458	44049	0,2	-0,1	-1,3	-0,8
363,65	660	-3,3	-4,0	-9,9	-5,6	485,845	56254	0,1	-0,1	-0,9	-0,6
373,63	1103	-3,9	-4,7	-10,2	-6,5	495,673	71729	0,1	0,1	-0,5	-0,4
383,38	1733	-2,8	-3,6	-8,8	-5,6	506,652	92824	0,0	0,2	-0,1	-0,1
393,29	2615	0,2	-0,6	-5,6	-2,7	517,492	118231	0,0	0,3	0,2	0,1
403,34	4012	-0,5	-1,4	-5,8	-3,4	% отн,***		0,4	0,5	2,6	1,5
413,38	5933	-0,2	-1,1	-5,0	-3,0						
1,3,5-Тритретбутилбензол											
Т _б =527,306 (по уравнению (1)), Т _с =700,48 (данная работа), Р _{сэфф} = 17,34 бар, ω= 0,626, α _с = 8,882											
Данная работа						Данная работа					
358,95	203,9	-1,4	0,2	-7,2	-0,3	448,13	11687	0,3	-2,0	-5,4	-3,7
361,35	229,2	1,4	2,8	-4,8	2,1	468,86	22592	0,2	-1,6	-4,0	-3,0
363,45	257,7	2,3	3,3	-4,2	2,5	468,92	22597	0,4	-1,5	-3,9	-2,8
365,15	288,8	0,8	1,6	-5,7	0,7	468,93	22617	0,3	-1,5	-3,9	-2,9

Таблица 3. Результаты прогнозирования давлений насыщенного пара (окончание)

Т, К	Р, Па	% откл.* по уравнениям**				Т, К	Р, Па	% откл.* по уравнениям**			
		I	II	III	IV			I	II	III	IV
367,45	325,7	2,1	2,7	-4,7	1,6	468,97	22637	0,4	-1,5	-3,9	-2,8
370,15	380,1	2,0	2,3	-5,0	1,1	480,69	31765	0,4	-1,1	-3,0	-2,3
372,65	435,4	2,4	2,4	-4,8	1,1	480,72	31794	0,4	-1,1	-3,0	-2,3
374,95	494,4	2,3	2,1	-5,0	0,6	480,67	31755	0,4	-1,1	-3,0	-2,3
377,35	567,1	1,6	1,1	-5,9	-0,5	480,68	31755	0,4	-1,1	-3,0	-2,3
379,55	631,7	2,5	1,8	-5,1	0,2	490,87	41948	0,3	-0,8	-2,4	-1,8
382,65	738,7	3,0	2,0	-4,7	0,3	490,87	41957	0,3	-0,8	-2,4	-1,8
352,15	131,1	0,1	2,8	-4,9	2,9	490,88	41947	0,3	-0,8	-2,3	-1,8
354,45	154,4	-1,6	0,7	-6,8	0,5	499,67	52658	0,3	-0,4	-1,7	-1,3
356,65	176,6	-1,2	0,7	-6,7	0,4	499,66	52668	0,3	-0,5	-1,7	-1,3
359,15	202,9	0,3	1,9	-5,6	1,4	499,67	52683	0,3	-0,5	-1,7	-1,3
362,05	240,7	0,7	2,0	-5,5	1,2	505,17	60468	0,2	-0,3	-1,4	-1,1
% отн,***		1,6	1,9	5,4	1,1	505,17	60471	0,2	-0,3	-0,9	-1,1
		[4]				505,18	60465	0,2	-0,3	-1,4	-1,1
343,53	76	-2,1	2,2	-5,5	3,1	505,14	60404	0,2	-0,3	-1,4	-1,1
363,48	272	-3,0	-2,0	-9,1	-2,8	511,39	71296	-1,2	-1,5	-2,4	-2,2
373,57	479	-2,0	-2,2	-9,0	-3,5	511,36	71285	-1,3	-1,5	-2,4	-2,2
383,03	796	-2,5	-3,5	-9,9	-5,1	511,37	71276	-1,3	-1,5	-2,4	-2,2
392,95	1286	-1,3	-2,8	-8,9	-4,7	517,04	80307	0,1	0,1	-0,6	-0,5
397,93	1629	-1,4	-3,2	-9,0	-5,1	517,05	80306	0,1	0,2	-0,6	-0,5
397,94	1632	-1,5	-3,4	-9,1	-5,3	517,03	80310	0,1	0,1	-0,7	-0,5
402,93	2067	-2,4	-4,4	-9,8	-6,3	522,25	90490	0,1	0,3	-0,3	-0,2
412,87	3163	-1,8	-4,1	-9,1	-6,0	522,20	90403	0,0	0,3	-0,3	-0,3
422,84	4699	-0,8	-3,3	-7,8	-5,2	522,20	90383	0,1	0,3	-0,3	-0,2
432,81	6861	-0,5	-3,0	-7,1	-4,9	522,20	90368	0,1	0,4	-0,3	-0,2
442,79	9772	-0,1	-2,5	-6,1	-4,3	522,18	90329	0,1	0,4	-0,3	-0,2
452,76	13777	-0,7	-3,0	-6,0	-4,6	526,67	99655	0,3	0,8	0,2	0,2
462,7	18825	-0,3	-2,3	-4,9	-3,7	526,56	99664	0,0	0,5	0,0	0,0
% отн,***		1,4	3,0	7,9	4,6	528,30	103567	0,0	0,6	0,1	0,0
Данная работа						528,31	103577	0,0	0,6	0,1	0,1
447,92	11607	0,3	-2,1	-5,4	-3,7	528,31	103580	0,0	0,6	0,1	0,1
447,99	11627	0,4	-2,0	-5,3	-3,7	% отн,***		0,4	0,9	2,0	1,6
448,08	11672	0,3	-2,1	-5,4	-3,7						

* % откл., $= (P_{расчет} - P_{эксп.}) / P_{эксп.} \cdot 100$;

** Вычислено по уравнениям: I - табл 2, II - Амброуза-Уолтона [2], III - Ли-Кеслера [7], IV - Риделя [7],

*** Среднее абсолютное отклонение, % отн,

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Назмутдинов А.Г., Нестеров И.А., Назмутдинов Т.А., Нестерова Т.Н. // Известия Самарского научного центра РАН. специальный выпуск "Химия и химическая технология". 2003.
2. Poling B.E., Prausnitz J.M., O'Connell J.P. The properties of gases and liquids. - 5th ed. McGraw-Hill - 2001.
3. Smith B.D., Srivastava R. Thermodynamic data for pure compounds. 1986.
4. Mokbel J., Ranzy E., Meile J.P., Jose J. // Fluid Phase Equilibria. 1998. V. 147.
5. Forziati A.F., Norris W.R., Rossini F.D. // J. Res. Nat. Bur. Stand. 1949.V. 43.
6. W.A. Wakeham, G.S. Cholakov, R.P. Stateva // J.Chem.Eng.Data. 2002. V. 47.
7. Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей. Л.: Химия, 1982.
8. Stull D.R. // Ind. Eng. Chem. 1947. V. 39. № 4.
9. Melpolder F.W., Woodbridge J.E., Headington C.E. // J. Amer. Chem. Soc.

1948. V. 70. № 3.
10. *Verevkin S.P.* // *Thermochemica Acta*. 1998. V. 316.
11. *McDonald R.A., Shrader S.A., Stull D.R.* // *J. Chem. Eng. Data*. 1959. V. 4,
12. Физико-химические свойства индивидуальных углеводородов. Под ред. *В.М. Татевского*. М., 1960.
13. *Verevkin S.P.* // *J.Chem.Thermodyn*. 1998. V. 30.
14. *Wilhoit R.C., Zwolinski B.J.* Handbook of Vapor Pressures and Heats of Vaporization of Hydrocarbons and Related Compounds. TRC: 1971.
15. *Sandarusk J.A., Kidney A.J., Yesavage V.F.* / *Ind. and Eng. Chem. Process. Des. and Dev.* 1986. V. 25. № 4.
16. *Воденкова Н.Н., Нестеров И.А., Нестерова Т.Н., Назмутдинов А.Г.* // *Изв. ВУЗов. Химия и хим. технология*. 2004. Т. 47. № 8.
17. *W.V. Steele, R.D. Chirico, S.E. Knipmeyer, A.Nguyen* // *J. Chem. Eng. Data*. 2002. V.47
18. *W. V. Steele, R. D. Chirico, S. E. Knipmeyer, and A. Nguyen.* // *J. Chem. Eng. Data*. 1997. V. 42.

STUDY AND PREDICTION OF ALKYL BENZENES' VAPOUR PRESSURES

© 2006 I.A. Nesterov, T.N. Nesterova, A.G. Nazmutdinov, N.N. Vodenkova

Samara State Technical University

The predictive abilities of some methods based upon the corresponding states principle were analyzed using the range of 44 alkylbenzenes with substituents of different structure and different degree of aromatic ring screening. On the basis of literal and self-obtained experimental data on saturated vapour pressures and critical temperatures it was shown that those methods were highly effective if one had the precise data on critical parameters.