

УДК 541.1+547.1

## КРИТИЧЕСКИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ СМЕСЕЙ 1,3-ДИМЕТИЛАДАМАНТАНА И 1,3,5-ТРИМЕТИЛАДАМАНТАНА С ТОЛУОЛОМ. МЕТОДЫ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ КРИТИЧЕСКИХ ТЕМПЕРАТУР БИНАРНЫХ СМЕСЕЙ ЦИКЛАНОВ С УГЛЕВОДОРОДАМИ

© 2012 А.Г. Назмутдинов, Е.В. Алекина, Т.Н. Нестерова, В.С. Саркисова, О.Н. Чечина

Самарский государственный технический университет

Поступила в редакцию 16.03.2012

Ампульным методом определены критические (жидкость-пар) температуры смесей 1,3-диметил- и 1,3,5-триметиладамантана с толуолом. Показано, что смеси метиладамантанов с толуолом характеризуются достаточно высокими значениями избыточных критических температур, тогда как для взаимных смесей метиладамантанов зависимость критической температуры как от массового, так и от мольного состава практически линейна. Оценена работоспособность различных аппроксимационных и прогностических моделей в приложении к критическим (жидкость-пар) температурам бинарных смесей цикланов с углеводородами различных классов.

Ключевые слова: критическая температура, аппроксимация, методы прогнозирования, метиладамантаны, толуол, цикланы.

Критическая температура ( $T_c$ ) является одной из важнейших фундаментальных характеристик вещества. Информация по  $T_c$  служит основой при расчете свойств веществ методами, основанными на принципе соответственных состояний. Особый интерес к критическому состоянию вещества обусловлен появлением нового направления в химической технологии – проведения процессов в сверхкритических условиях. Тем не менее, экспериментальная база по критическим температурам органических веществ явно недостаточна. При отсутствии необходимых сведений приходится прибегать к прогнозу. Для индивидуальных веществ общие подходы к прогнозированию  $T_c$  достаточно проработаны. Однако ни одна из широко используемых сегодня методик прогноза критической температуры смесей ( $T_{cm}$ ) не дает удовлетворительных результатов даже для смесей углеводородов. Для разработки методов прогнозирования, а также для тестирования и настройки существующих методов необходимо значительное количество надежных экспериментальных данных по критическим температурам смесей, образованных соединениями интересующих классов.

Для каркасных соединений такая информа-

ция практически отсутствует. Имеются лишь сведения, полученные нами ранее и представленные критическими температурами:

- индивидуальных 1,3-диметиладамантана (1,3-ДМА) и 1,3,5-триметиладамантана (1,3,5-ТМА) [1],
- смесей 1,3-ДМА и 1,3,5-ТМА с циклогексаном (ЦГ),
- смесей 1,3-ДМА и 1,3,5-ТМА [2].

В настоящей работе экспериментально определены  $T_{cm}$  1,3-ДМА и 1,3,5-ТМА с толуолом в полном диапазоне варьирования их составов.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для проведения эксперимента использовали 1,3-ДМА и 1,3,5-ТМА с чистотой 99,9% (ГЖХ), методика синтеза описана в [1].

Критические (жидкость-пар) температуры определены ампульным методом по исчезновению мениска - при нагревании и появлении мениска - при охлаждении. Схема установки и процедура эксперимента приведены в [1]. Погрешность измерения  $T_{cm}$  оценена в 0,7 К и включает инструментальную погрешность, погрешность эксперимента и воспроизводимость измерения.

Состав смесей до эксперимента определялся по соотношению масс компонентов. Взвешивание производилось на весах "SHIMADZU DEUTSCHLAND GmbH" модель AUW120D с точностью до 0,1 мг. Минимальная масса компонента составила 17,4 мг. Состав смесей после измерения критических температур определяли методом ГЖХ. Результаты приведены в табл. 1 и свидетельствуют о достаточно высокой терми-

Назмутдинов Алянус Галеевич, кандидат химических наук, доцент. E-mail: aljanus@yandex.ru

Алекина Елена Викторовна, кандидат химических наук, преподаватель. E-mail: alekina-samgtu@mail.ru.

Нестерова Татьяна Николаевна, кандидат химических наук, профессор. E-mail: nesterovatn@yandex.ru

Саркисова Виктория Сергеевна, кандидат химических наук, доцент. E-mail: kintert@samgtu.ru

Чечина Ольга Николаевна, доктор химических наук, профессор. E-mail: chechinao@yandex.ru

**Таблица 1.** Результаты определения критических температур смесей

Содержание w <sub>1</sub> /w <sub>2</sub> , масс. %		Опыт, мин. <sup>c</sup>	T <sub>см</sub> эксп., К	T <sup>E</sup> <sub>см</sub> , К
До опыта	После опыта <sup>b</sup>			
<b>Толуол(1) + 1,3-Диметиладамантан(2)</b>				
$T_{cm} = x_1 \cdot T_{c1} + x_2 \cdot T_{c2} + x_1 \cdot x_2 \cdot (46,09 + 19,45 \cdot (x_1 - x_2) - 39,38 \cdot (x_1 - x_2)^2)$ , $R^2 = 0,999$				
0,0/99,9 <sup>b</sup>	0,0/98,6	460	706,7	0
10,4/89,6 <sup>a</sup>	-	280	688,3	1,0
24,0/76,0 <sup>a</sup>	24,0/75,5	170	676,6	10,7
33,0/67,0 <sup>a</sup>	-	249	662,1	8,5
80,5/19,5 <sup>a</sup>	80,1/18,9	204	609,9	4,1
99,96/0,0 <sup>b</sup>	99,9/0,0	250	591,8	0
<b>Толуол(1) + 1,3,5-Триметиладамантан(2)</b>				
$T_{cm} = x_1 \cdot T_{c1} + x_2 \cdot T_{c2} + x_1 \cdot x_2 \cdot (45,37 + 4,098 \cdot (x_1 - x_2) - 13,78 \cdot (x_1 - x_2)^2)$ , $R^2 = 0,999$				
0,0/99,9 <sup>b</sup>	0,0/98,5	420	701,9	0
11,2/88,8 <sup>a</sup>	11,0/88,5	264	686,6	5,9
29,7/70,3 <sup>a</sup>	-	234	662,6	9,7
46,6/53,4 <sup>a</sup>	-	123	644,8	11,5
56,3/43,7 <sup>a</sup>	56,3/43,3	450	631,4	7,6
88,2/11,8 <sup>a</sup>	-	467	601,2	2,1
99,96/0,0 <sup>b</sup>	99,9/0,0	250	591,8	0

<sup>a</sup> – состав определен весовым методом; <sup>b</sup> – состав определен хроматографическим методом, суммарная концентрация неидентифицированных компонентов составляет  $x = 100 - x_1 - x_2$ , %; <sup>c</sup> – время пребывания в области критической температуры ( $T_{cm} \pm 5 \cdot 7$  К).

ческой стабильности изученных метиладамантанов в зоне их критических температур.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные экспериментальные результаты принципиальным образом дополняют базу данных (табл. 2) по критическим температурам бинарных смесей цикланов с углеводородами различных классов, что дает возможность распространить выводы по результатам представленного ниже анализа не только на смеси с участием моноциклических структур, но и на бинарные смеси углеводородов с каркасными соединениями.

Весь массив собственных и литературных данных был аппроксимирован уравнением Редлиха-Кистера [3]:

$T_{cm} = x_1 \cdot T_{c1} + x_2 \cdot T_{c2} + x_1 \cdot x_2 \cdot (A_1 + A_2 \cdot (x_1 - x_2) + A_3 \cdot (x_1 - x_2)^2)$ , (1)  
где  $T_{c1}$ ,  $T_{c2}$  и  $T_{cm}$  – критические температуры чистых компонентов и бинарной смеси соответственно.

Уравнение Редлиха-Кистера удобно для хранения информации и сопоставления данных, оно часто применяется для этих целей. Наличие трех настраиваемых параметров в уравнении позволяет хорошо описывать эксперимент. Средние по модулю абсолютные отклонения, как правило,

находятся в пределах погрешности измерения. Относительно сложный характер уравнения делает его чувствительным к объему выборок, использованных при аппроксимации.

Для анализа концентрационных зависимостей критических температур использовались избыточные критические температуры  $T^E_{cm}$ , которые рассчитывались по формуле [3]:

$$T^E_{cm} = T_{cm} - (x_1 \cdot T_{c1} + x_2 \cdot T_{c2}), \quad (2)$$

где  $T_{cm}$  – критическая температура смеси;  $T_{c1}$ ,  $T_{c2}$  – критические температуры индивидуальных соединений;  $x_1$ ,  $x_2$  – мольные доли компонентов смеси.

Полученные нами экспериментальные данные по  $T_{cm}$  были проанализированы совместно с ранее исследованными системами ЦГ+1,3-ДМА и ЦГ+1,3,5-ТМА [1] и 1,3-ДМА+1,3,5-ТМА [2]. Зависимости избыточных критических температур приведены на рис. 1.

Значения  $T^E_{cm}$  смеси 1,3-ДМА+1,3,5-ТМА близки к нулю, зависимость  $T_{cm}$  от состава, выраженного в мольных и массовых долях, имеет линейный вид. Для смесей 1,3-ДМА и 1,3,5-ТМА с толуолом значения  $T^E_{cm}$  находятся на одном уровне в пределах 1,5 К. Такая же картина наблюдается для смесей 1,3-ДМА+ЦГ и 1,3,5-ТМА+ЦГ, только уровень значений  $T^E_{cm}$  на по-

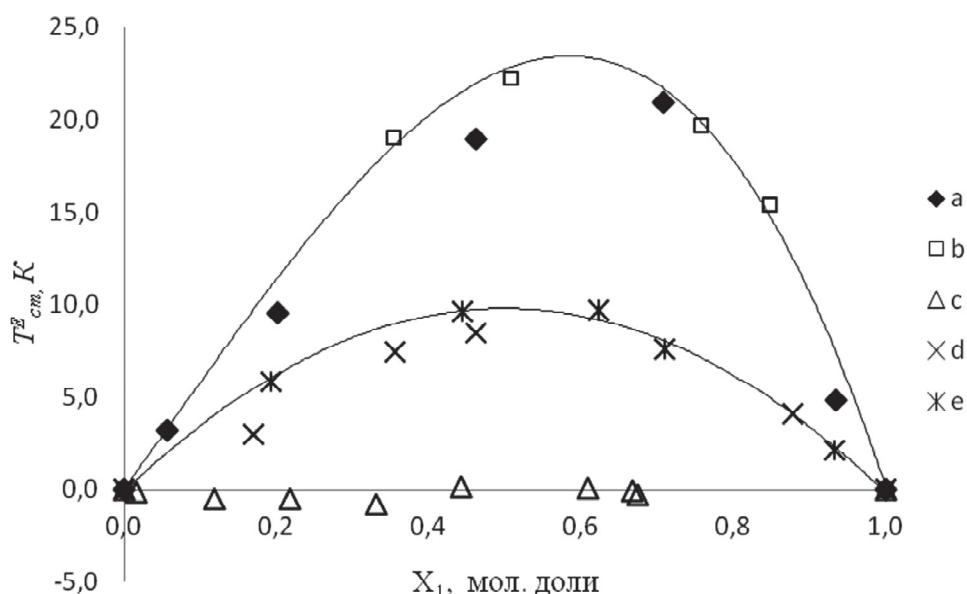


Рис. 1. Зависимости  $T_{cm}^E$  от состава смесей:

a – ЦГ+1,3-ДМА [1]; b – ЦГ+1,3,5-ТМА [1]; c – 1,3,5-ТМА + 1,3-ДМА [2]; d – 1,3-ДМА + толуол; e – 1,3,5-ТМА + толуол

рядок выше. Это говорит о том, что переход от одного метиладамантиана к другому в ряду метиладамантианов не приводит к существенному изменению  $T_{cm}^E$ , в то время как переход от ЦГ к толуолу влечет за собой существенные изменения. Экспериментальные данные по  $T_{cm}^E$  смесей

ЦГ+1,3-ДМА и ЦГ+1,3,5-ТМА, дополняющие ряд смесей с циклогексаном, позволили увидеть тенденцию к увеличению  $T_{cm}^E$  при переходе от моноциклических алканов к трициклическим каркасным углеводородам.

На рис. 2 приведены зависимости  $T_{cm}^E$  от со-

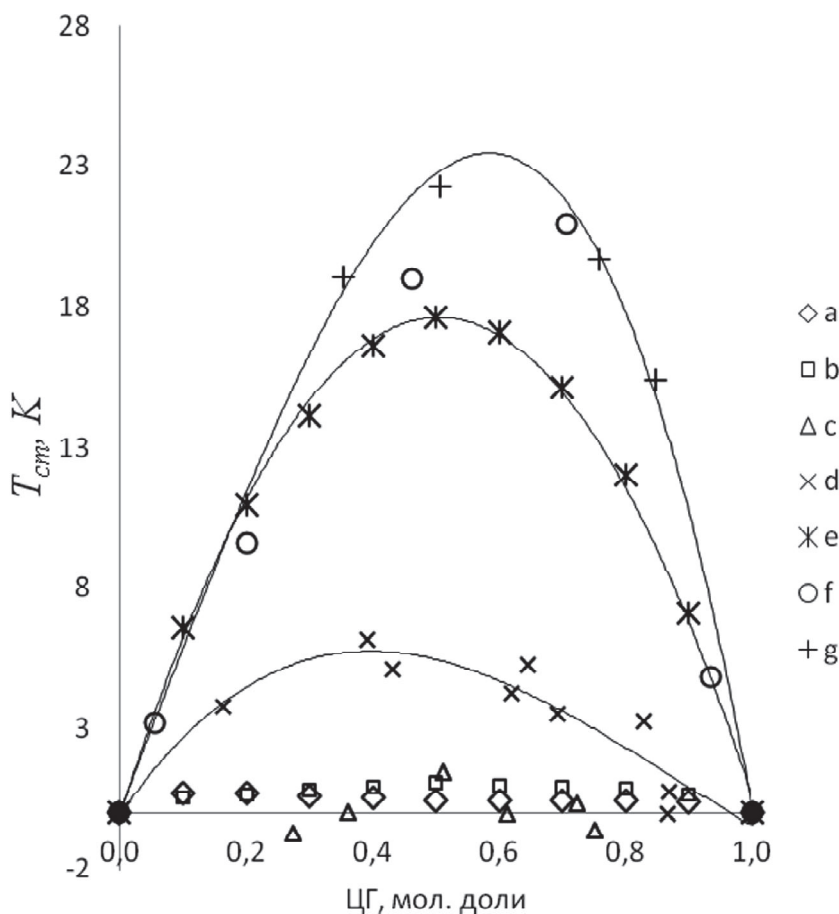


Рис. 2. Зависимости  $T_{cm}^E$  от состава смесей:

a – ЦГ+МЦП [4]; b – ЦГ+МЦГ [4]; c – ЦГ+Цген [4]; d – ЦГ+ЦО [4]; e – ЦГ+цис-декалин [4]; f – ЦГ+1,3-ДМА [1]; g – ЦГ+1,3,5-ТМА [1].

става смесей циклоалканов, таких как метилциклопентан (МЦП), метилциклогексан (МЦГ), циклогептан (ЦГеп), циклооктан (ЦО), *цис*-декалин.

На рис.2 видна четкая тенденция к увеличению  $T_{cm}^E$  при переходе в смеси ЦГ+Циклоалкан от циклогептана к 1,3,5-ТМА. Причем для смесей моноцикланов с близкой молярной массой избыточные значения  $T_{cm}$  не превышают 2 К. Смесью ЦГ+ЦО характеризуется  $T_{cm}^E$ , достигающей 5 К, переход к *цис*-декалину приводит к увеличению этого значения до 17 К.

Отмеченный тренд аналогичен тенденциям, наблюдаемым в смесях ЦГ с алканами (рис. 3).

Переход в этом ряду от этана к декану влечет за собой двунаправленное изменение  $T_{cm}^E$ . Смесью ЦГ+Этан имеет максимальное значение  $T_{cm}^E = 48$  К. С увеличением молярной массы алкана  $T_{cm}^E$  снижается и минимальное значение  $T_{cm}^E$  соответствует смеси ЦГ+н-Гексан, дальнейшее продвижение в ряду к смеси ЦГ+н-Декан приводит к увеличению  $T_{cm}^E$  до 12 К.

Для рассмотренных смесей зависимости  $T_{cm}$  от состава характеризуются несимметричным видом, причем при увеличении уровня избыточности  $T_{cm}$  наблюдается смещение максимумов на кривых  $T_{cm}^E$ . В связи с этим возникает проблема аппроксимации экспериментальных данных, т.к. подобная зависимость не будет корректно описываться квадратичными уравнениями даже в случае использования настраиваемых коэффи-

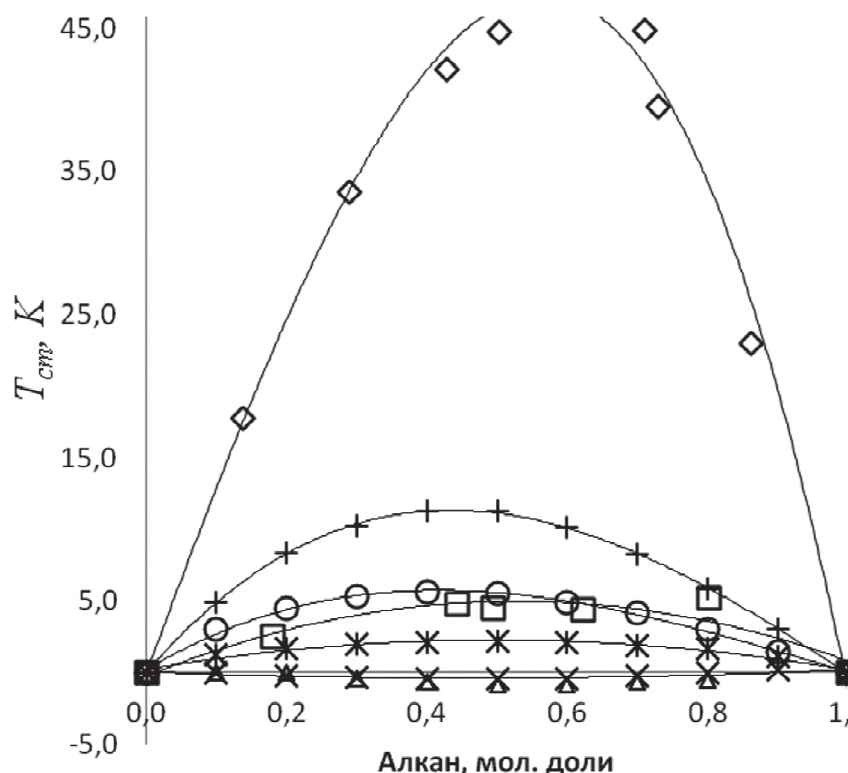
циентов бинарных взаимодействий (КБВ).

На собственных и литературных данных для  $T_{cm}$  нами был протестирован ряд правил смешения, используемых для прогноза  $T_{cm}$  и аппроксимации экспериментальных данных. Апробации подверглись следующие правила: квадратичная форма правила Кея, оригинальная и модифицированная формы уравнений Ли-Кеслера, Хигаси, Ликмана-Эккертома-Праусница, Чью и Праусница, Ли [5, 6]. Эти правила смешения можно разделить на две группы: прогностические и с настраиваемым коэффициентом бинарного взаимодействия.

Прогностические правила смешения не включают в себя настраиваемые КБВ и минимальный набор исходной информации для этих методов представлен критическими температурами и критическими объемами индивидуальных соединений. К этой группе методов относятся: метод Ли и оригинальная форма уравнения Ли-Кеслера.

Остальные перечисленные правила смешения требуют настройки КБВ и относятся к второй группе. Путей для применения моделей, использующих КБВ, два.

При обработке небольшого количества экспериментальных точек  $T_{cm}$  правилами смешения второй группы возможна оценка  $T_{cm}$  для смеси любого состава. В случае отсутствия экспериментальных значений  $T_{cm}$  с их помощью можно оценить значения критических температур смеси,



**Рис. 3.** Зависимости  $T_{cm}^E$  от состава смесей:  
 а – ЦГ+этан [4]; б – ЦГ+н-пентан [4]; в – ЦГ+н-гексан [4]; д – ЦГ+н-гептан [4]; е – ЦГ+н-октан [4];  
 ф – ЦГ+н-нонан [4]; г – ЦГ+н-декан [4]

имея информацию о коэффициентах бинарного взаимодействия. Наилучшие значения КБВ получаются обратным пересчетом из экспериментальных данных методом последовательных приближений.

Нахождение зависимости КБВ от отношения критических объемов ( $V_{ci}/V_{cj}$ ) предложено в [5] для квадратичной формы правила Кея. Нами этот метод распространен на другие правила смешения.

Правило Кея является наиболее простым из всех предложенных на данный момент правил смешения, в нем  $T_{cm}$  определяется как сумма ее мольных составляющих [6]. Расчет  $T_{cm}$  этим методом, за исключением некоторых случаев, не дает удовлетворительных результатов, особенно если компоненты смеси разной природы или являются полярными и склонными к ассоциации [6]. Модификацией рассматриваемого правила является его квадратичная форма:

$$T_{cm} = \sum_i \sum_j x_i x_j T_{cij}; \quad T_{cij} = k_{ij} \frac{(T_{ci} + T_{cj})}{2}, \quad (3)$$

где  $k_{ij}$  – коэффициент бинарного взаимодействия.

Оригинальная форма правила смешения Ли-Кеслера [6] помимо критических температур индивидуальных соединений включает в себя критические объемы. Уравнение имеет вид:

$$T_{cm} = \frac{1}{8V_{cm}} \sum_i \sum_j x_i x_j (V_{ci}^{1/3} + V_{cj}^{1/3})^3 (T_{ci} T_{cj})^{1/2}, \quad (4)$$

где  $V_{cm}$  – критический объем смеси,  $V_{ci}$ ,  $V_{cj}$  – критические объемы индивидуальных компонентов смеси.

Это правило было модифицировано в работе [7] путем введения коэффициента бинарного взаимодействия  $k_{ij}$  в уравнение (4)

$$T_{cm} = \frac{1}{8V_{cm}} \sum_i \sum_j k_{ij} y_i y_j (V_{ci}^{1/3} + V_{cj}^{1/3})^3 (T_{ci} T_{cj})^{1/2}. \quad (5)$$

Оригинальный вид правила смешения Ли-Кеслера является прогностическим, при введении  $k_{ij}$  уравнение становится аппроксимационным, но его работоспособность увеличивается.

Чью и Праусниц [6] в предлагаемом методе используют поверхностные доли  $\theta_j$ .

$$T_{cm} = \sum_j \theta_j T_{cj} + \sum_i \sum_j \theta_i \theta_j \tau_{ij}; \quad \theta_j = \frac{x_j V_{cj}^{2/3}}{\sum_i x_i V_{ci}^{2/3}}, \quad (6)$$

где  $\tau_{ij}$  – параметр взаимодействия, получаемый по экспериментальным данным.

Подход с использованием поверхностных долей предложен Хигаси [8] и описывается уравнениями:

$$T_{cm} = \theta_1 T_{c1} + \theta_2 T_{c2} + 2\theta_1 \theta_2 \Delta_T; \quad \theta_i = \frac{x_i V_{ci}^{2/3}}{\sum_{j=1} x_j V_{ci}^{2/3}}, \quad (7)$$

где  $\Delta_T$  – коэффициент бинарного взаимодействия.

Выражение состава через объемные доли применяется в подходах Ли и Ликмана-Эккертома-Праусница. Метод Ли является прогностическим и не включает в себя настраиваемые параметры. Уравнение имеет вид:

$$T_{cm} = \sum_j \Phi_j T_{cj}; \quad \Phi_i = \frac{x_i V_{ci}}{\sum_j x_j V_{cj}}. \quad (8)$$

Правило смешения Ликмана-Эккертома-Праусница включает в себя настраиваемый параметр  $k_{ij}^L$ :

$$T_{cm} = \sum_i \sum_j \Phi_i \Phi_j T_{cij}, \quad \text{где } \Phi_i = \frac{x_i V_{ci}}{\sum_j x_j V_{cj}}, \quad (9)$$

$$T_{cij} = (1 - k_{ij}^L) (T_{ci} T_{cj})^{1/2}. \quad (10)$$

По полученным нами и литературным данным проведено тестирование правил смешения. Основные результаты тестирования представлены в табл. 2.

Проанализировав таблицу, можно сделать следующие выводы:

- уравнение Редлиха-Кистера хорошо описывает имеющиеся экспериментальные данные по  $T_{cm}$ , за исключением смесей ЦГ с метаном, этаном. Смесь ЦГ+метан плохо поддается аппроксимации и прогнозированию. Источник отклонений пока неизвестен.

- аппроксимационные модели с настраиваемым параметром бинарного взаимодействия работают на уровне погрешности эксперимента;

- из прогностических методов лучшие результаты, так же как и для смесей алканов, дает метод Ли.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (г.к. №16.552.11.7016 от 29.04.2011 г.) с использованием научного оборудования ЦКП "Исследование физико-химических свойств веществ и материалов".*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Исследование критических (жидкость-пар) температур метиладамантанов и их смесей с циклогексаном /А.Г. Назмутдинов, В.С. Саркисова, Н.Н. Воденкова и др. // Нефтехимия. 2006. Т. 46. № 6. С. 458-463.
2. Зависимость критических температур (жидкость-

Таблица 2. Результаты тестирования правил смешения на смесях с циклоалканами

№	Бинарная смесь	Лит. ист.	Средние по модулю отклонения $T_{cm}$							
			I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
1	ЦГ+Метан	[4]	2,9	18,3	20,8	20,6	20,6	20,2	25,1	33,2
2	ЦГ+Этан	[4]	1,5	3,0	1,5	1,6	1,6	1,8	1,8	20,8
3	ЦГ+н-Пентан	[4]	0,3	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	3,2	3,6
4	ЦГ+н-Гексан	[4]	0,0	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,9	0,4
5	ЦГ+н-Гептан	[4]	0,0	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,5	0,2
6	ЦГ+н-Октан	[4]	0,0	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,4	0,9
7	ЦГ+н-Нонан	[4]	0,1	0,5	0,2	0,1	0,1	0,1	0,2	1,7
8	ЦГ+н-Декан	[4]	0,1	0,7	0,1	0,2	0,2	0,2	0,2	3,6
9	ЦП+н-Пентан	[4]	0,1	0,1	0,1	0,1	0,8	1,1	1,1	0,7
10	ЦП+н-Гексан	[4]	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,3	0,2
11	ЦП+н-Гептан	[4]	0,0	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	1,2
12	ЦП+н-Октан	[4]	0,1	0,5	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	2,9
13	ЦП+н-Нонан	[4]	0,1	1,3	0,3	0,2	0,2	0,2	0,4	4,6
14	ЦП+ЦГ	[4]	0,1	0,2	0,1	0,1	0,1	0,5	0,5	1,1
15	ЦП+МЦП	[4]	0,0	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,3	0,6
16	ЦП+МЦГ	[4]	0,1	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	2,0
17	ЦП+ЦГеп	[4]	0,2	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	1,7	1,2
18	ЦП+ЦО	[4]	0,8	1,5	1,7	1,7	1,7	1,9	2,0	6,7
19	ЦГ+Неопентан	[4]	0,1	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,6	1,6
20	ЦГ+МЦП	[4]	0,0	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,5	0,5
21	ЦГ+МЦГ	[4]	0,0	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,4
22	ЦГ+ЦГеп	[4]	0,3	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	1,1	0,5
23	ЦГ+ЦО	[4]	0,5	0,8	0,9	0,9	0,9	0,9	1,3	1,7
24	МЦП+МЦГ	[4]	0,0	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,4	0,9
25	ЦГ+цис-Декалин	[4]	0,1	0,3	0,6	0,6	0,6	0,6	1,7	5,9
26	Цгеп+ЦО	[4]	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,9	0,4
27	1,3-ДМА-ЦГ	[4]	0,6	1,4	0,9	0,9	0,9	0,9	2,0	4,0
28	1,3,5-ТМА-ЦГ	[4]	0,1	1,6	0,3	0,2	0,2	0,2	1,8	6,7
29	1,3,5-ТМА- 1,3-ТМА	[3]	0,1	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,3	0,2
30	1,3-ДМА-толуол	W	0,1	0,3	0,5	0,5	0,5	0,6	4,0	0,7
31	1,3,5-ТМА-толуол	W	0,5	0,2	0,6	0,6	0,6	0,5	4,2	0,9
	Средние абсолютные отклонения $T_{cm}$ , К		<b>0,2</b>	<b>0,6</b>	<b>0,4</b>	<b>0,4</b>	<b>0,4</b>	<b>0,5</b>	<b>1,1</b>	<b>2,6</b>

I – ур-е Редлиха-Кистера; II – квадратичная форма ур-я Кея, III – модифицированное правило Ли-Кеслера; IV – правило Хигаси; V – правило Чью-Праусница; VI – правило Ликмана-Эккертома-Праусница; VII – метод Ли; VIII – метод Ли-Кеслера; W – данная работа.

пар) бинарных смесей 1,3,5-триметиладамтан – 1,3-диметиладамтан от состава / В.С. Саркисова, А.Г. Назмутдинов, Е.В. Алекина // Журн. физ. химии. 2008. Т. 82. № 6. С. 1182-1187.

3. Lide D.R., Kehiaian H.V. CRC handbook of thermophysical and thermochemical data. CRC Press, Boca Raton, London, New York, Washington: CRC Press, 2000. 517 p.

4. Hicks C.P., Young C.L. The Gas-Liquid Critical Properties of Binary Mixtures // Chemical Reviews. 1975. V. 75. № 2. P. 119-175.

5. Reid R., Prausnitz J., Poling B. The properties of Gases

- and Liquids. Fourth edition. New York, 1987. 530 p.
6. Свойства газов и жидкостей / Р. Рид, Дж. Праусниц, Т. Шервуд. Л.: Химия, 1982. 592 с.
7. Определение критических температур смесей алкилбензолов / И.А. Нестеров, А.Г. Назмутдинов, В.С. Саркисова и др. // Нефтехимия. 2007. Т. 47. №6. С. 466-473.
8. Higashi Y. Vapor-Liquid Equilibrium of Ternary Mixtures of the Refrigerants R32, R125, and R134a. Int. J. Refrig. 1995. V. 18. P. 534-543.

**CRITICAL TEMPERATURES OF MIXTURES OF 1,3-DIMETHYLADAMANTANE AND 1,3,5-TRIMETHYLADAMANTANE WITH TOLUENE. METHODS OF PREDICTION THE CRITICAL TEMPERATURES OF BINARY MIXTURES OF CYCLANES WITH HYDROCARBONS**

© 2012 A.G. Nazmutdinov, E.V. Alekina, T.N. Nesterova, V.S. Sarkisova, O.N. Chechina

Samara State Technical University

The critical (liquid-vapor) temperatures of toluene with 1,3-dimethyl- and 1,3,5-trimethyladamantanes binary mixtures were determined by means of the ampoule method. It is shown that a mixture of toluene with methyladamantanes characterized by rather high values of the excess critical temperatures, whereas methyladamantanes only mixtures dependence of the critical temperature as a function of the mass and the molar composition is almost linear. Efficiency of different approximation and prediction models in the application to the critical (liquid-vapor) temperatures of binary mixtures of cyclanes with hydrocarbons different classes was estimated.

Key words: critical temperatures, approximation, prediction method, methyladamantanes, toluene, cyclanes.

---

*Alyanus Nazmutdinov, Candidate of Chemistry, Associate Professor. E-mail: aljanus@yandex.ru*

*Elena Alekina, Candidate of Chemistry, Lecturer. E-mail: alekina-samgtu@mail.ru.*

*Tatyana Nesterova, Candidate of Chemistry, Professor. E-mail: nesterovatn@yandex.ru*

*Viktoria Sarkisova, Candidate of Chemistry, Associate Professor. E-mail: vikus73@mail.ru*

*Olga Chechina, Doctor of Chemistry, Professor. E-mail: chechinao@yandex.ru*