

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСНЫЕ СОСТОЯНИЯ В ДВУХКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЕ ДИФЕНИЛ-*n*-НОНАДЕКАН

А.И. Казакова, И.Г. Яковлев, И.К. Гаркушин

Анна Игоревна Казакова (ORCID 0000-0001-5983-4673)*, Иван Геннадиевич Яковлев (ORCID 0000-0002-6360-7307), Иван Кириллович Гаркушин (ORCID 0000-0001-6038-8519)

Кафедра общей и неорганической химии, Самарский государственный технический университет, ул. Молодогвардейская, 244, Самара, Российская Федерация, 443100

E-mail: anna.kazakova96@yandex.ru*, yakovlev.ivan.g@gmail.com, gik49@yandex.ru

*Рассчитана диаграмма плавкости системы дифенил-*n*-нонадекан с помощью уравнения Шредера и с применением методов UNIFAC и UNIFAC Dortmund. Результаты расчетов показали, что система дифенил-*n*-нонадекан является эвтектической. Экспериментально изученные методом дифференциального термического анализа составы, рассчитанные по указанным методам, не являются эвтектическими. Экспериментально с применением дифференциального сканирующего калориметра исследованы индивидуальные вещества и 9 составов внутри исследуемой системы. По полученным данным построена фазовая диаграмма, включающая одно однофазное поле выше кривой ликвидуса и 4 двухфазных поля – α -*n*-C₁₉H₄₀+(Ph)₂, β -*n*-C₁₉H₄₀+(Ph)₂, Ж+*n*-C₁₉H₄₀, Ж+(Ph)₂. Преобладающая ветвь кривой ликвидуса принадлежит более тугоплавкому компоненту – дифенилу. В твердой фазе при температуре 18,7 °С отмечается полиморфное превращение α -*n*-C₁₉H₄₀ \rightleftharpoons β -*n*-C₁₉H₄₀, температура которого совпадает с литературными данными. На кривой ДТА нагрева эвтектического сплава отмечено два эндоэффекта, отвечающих полиморфному переходу *n*-нонадекана и плавлению эвтектики. Расчет координат эвтектики методом UNIFAC Dortmund показал наименьшее отклонение по составу эвтектического сплава от данных эксперимента. Для сплава эвтектического состава определены удельная энтальпия плавления, молярные значения энтропии и энтальпии плавления, объемная удельная энтальпия плавления и плотность для стандартных условий. Расплав эвтектического состава может быть применен в промышленности в качестве теплоносителя. Также эвтектический состав исследуемой системы дифенил-*n*-нонадекан может быть использован в качестве рабочего тела теплового аккумулятора.*

Ключевые слова: дифенил, *n*-нонадекан, эвтектика, фазовые равновесия

PHASE EQUILIBRIUM STATES IN A TWO-COMPONENT DIPHENYL-*n*-NONADECANE SYSTEM

A.I. Kazakova, I.G. Yakovlev, I.K. Garkushin

Anna I. Kazakova (ORCID 0000-0001-5983-4673)*, Ivan G. Yakovlev (ORCID 0000-0002-6360-7307), Ivan K. Garkushin (ORCID 0000-0001-6038-8519)

Department of General and Inorganic Chemistry, Samara State Technical University, Molodogvardeiskaya st., 244, Samara, 443100, Russia

E-mail: anna.kazakova96@yandex.ru*, yakovlev.ivan.g@gmail.com, gik49@yandex.ru

*The melting curves of the diphenyl-*n*-nonadecane system were calculated using the Schroeder equation and using the UNIFAC and UNIFAC Dortmund methods. The calculation results showed that the diphenyl-*n*-nonadecane system is eutectic. The compositions experimentally studied by the method of differential thermal analysis and calculated by the indicated methods are not eutectic. Individual substances and 9 compositions within the studied system were experimentally studied using a differential scanning calorimeter. Based on the data obtained, a phase diagram*

was constructed, including one single-phase field above the liquidus curve and 4 two-phase fields – α - n -C₁₉H₄₀+(Ph)₂, β - n -C₁₉H₄₀+(Ph)₂, L+ n -C₁₉H₄₀, L+(Ph)₂. The predominant branch of the liquidus curve belongs to the more refractory component, diphenyl. In the solidus at a temperature of 18.7 °C, a polymorphic transformation α - n -C₁₉H₄₀ \rightleftharpoons β - n -C₁₉H₄₀ is noted, which coincides with the literature temperature data. The heating DTA curve of the eutectic alloy showed two endoeffects corresponding to the polymorphic transition of n -nonadecane and the melting of the eutectic. The calculation of the eutectic coordinates by the UNIFAC Dortmund method showed the smallest deviation in the composition of the eutectic alloy from the experimental data. For an alloy of eutectic composition, the specific enthalpy of melting, the molar values of the entropy and enthalpy of melting, the volumetric specific enthalpy of melting, and the density for standard conditions are determined. This two-component system was studied by low-temperature differential thermal analysis. The eutectic melt can be used in industry as a heat carrier. Also, the eutectic composition of the diphenyl- n -nonadecane system under study can be used as a working fluid of a heat accumulator.

Key words: diphenyl, n -nonadecane, eutectic, phase equilibria

Для цитирования:

Казакова А.И., Яковлев И.Г., Гаркушин И.К. Фазовые равновесные состояния в двухкомпонентной системе дифенил- n -нонадекан. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2023. Т. 66. Вып. 6. С. 46–53. DOI: 10.6060/ivkkt.20236606.6733.

For citation:

Kazakova A.I., Yakovlev I.G., Garkushin I.K. Phase equilibrium states in a two-component diphenyl- n -nonadecane system. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2023. V. 66. N 6. P. 46–53. DOI: 10.6060/ivkkt.20236606.6733.

ВВЕДЕНИЕ

Развитие техники требует постоянного усовершенствования тепловых систем терморегулирования. Особый интерес представляет исследование низкоплавких систем, обладающих хорошей теплопроводностью и теплоемкостью, малым коэффициентом объемного расширения при фазовом переходе, низкой летучестью. Поэтому эвтектические сплавы органического состава с высокой температурой кипения получили широкое применение в качестве теплоносителей или теплоаккумулирующих веществ [1-9]. В том числе ведутся исследования фазового равновесия в солевых системах [10].

Целью данной работы является теоретическое и экспериментальное изучение фазовых равновесий в системе дифенил – n -нонадекан и определение свойств эвтектического сплава.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Объектом исследования является двухкомпонентная система дифенил – n -нонадекан. Предварительный прогноз фазовой диаграммы данной двухкомпонентной системы рассчитан различными методами: с применением уравнения Шредера [11], UNIFAC и UNIFAC Dortmund [12-16]. Указанные методы широко используются при планировании эксперимента и оценивании фазового равновесия в многокомпонентных органических системах, в том числе в работах [12-16]. Ранее дан-

ными методами исследовались ряды систем дифенил – n -тетракозан, дифенилоксид – n -гексадекан, тетрачлорэтилен – n -алкан [17-19]. Научная новизна заключается в исследовании и установлении свойств эвтектического сплава дифенил – наонадекан.

Экспериментальные исследования осуществляли с использованием дифференциального сканирующего калориметра теплового потока (микрокалориметр DSC-500) [20], термостатирование холодных спаев осуществляли с помощью ультратермостата U-10. Точность измерения температуры составляла $\pm 0,25$ °C. С помощью ПЭВМ с программным обеспечением DSC Tools 2.0. осуществляли регистрацию тепловых эффектов. Исследования проводили в диапазоне температур от 5 до 80 °C, используя в качестве охлаждающего агента лед. Вещества нагревали со скоростью 4 К/мин. Скорость нагрева сплава обеспечивалась с помощью программатора, встроенного в микрокалориметр. Скорость нагрева подбирали экспериментально. Точность калибровки проверяли по реперным веществам в начале работы. В качестве эталона использовали пустой алюминиевый тигель. Температуру плавления образца определяли с помощью минимума на графике первой производной, взятой от экспериментального пика на кривой ДТА. Максимум на первой производной соответствует точке на экзотермическом пике, через которую в программе DSC Tools 2.0 проводится касательная к стороне экспериментального пика.

Данная функция реализована в соответствии с рекомендациями ИСТАС [21]. Экспериментальные смеси готовили на основании данных T - x диаграммы, полученной по уравнению Шредера. Для исследования использовали образцы массой от 13 до 20 мг, которые взвешивали на весах AND HR-300, (Japan). Стандартное отклонения взвешивания составляло 0,0002 г. Точность определения энтальпии плавления составляет $\pm 5\%$.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Исходные вещества дифенил – n -нонадекан различаются не только температурами плавления (70,5 °C и 31,5 °C), но и строением молекул в твердом состоянии. Поэтому можно предположить полную взаимную растворимость в жидком состоянии компонентов и полную нерастворимость в твердом состоянии, т.е. в системе образуется эвтектика. Для расчета диаграммы плавкости можно применить уравнение Шредера (1):

$$\ln x_i = \frac{\Delta_{пл}H_i(T - T_{пл,i})}{RT_{пл,i}T} \quad (1)$$

где x_i – мольная доля компонента, $\Delta_{пл}H_i$ – энтальпия плавления компонента, Дж/моль, $T_{пл,i}$ – температура плавления чистого компонента, К; R – универсальная газовая постоянная, равна 8,314 Дж/(моль К).

При расчете по уравнению Шредера раствор считали идеальным и поэтому коэффициенты активности компонентов принимали равными 1. Данное уравнение можно применить для описания хода ликвидуса системы как со стороны первого, так и со стороны второго компонента. Пересечение кривых ликвидуса дает точку эвтектики. В связи с этим для нахождения эвтектики необходимо решить систему уравнений (2) относительно x_i и T_e :

$$\begin{cases} \ln x_1 = \frac{\Delta_{пл}H_1(T_e - T_{пл,1})}{RT_{пл,1}T_e} \\ \ln x_2 = \frac{\Delta_{пл}H_2(T_e - T_{пл,2})}{RT_{пл,2}T_e} \\ 1 = x_1 + x_2 \end{cases} \quad (2)$$

где T_e – температура плавления эвтектического состава, К.

Методика построения фазовой диаграммы с использованием уравнения Шредера приведена в работе [11]. Диаграмма плавкости системы, приведенная на рис. 1, построена по данным расчета с помощью системы уравнений (2) Расчетное значение координат эвтектики по уравнению Шредера: температура плавления 24,01 °C при содержании компонентов 34,0 мол.% (47,29 мас.%) дифенила и 66,0 мол.% (52,71 мас.%) n -нонадекана (рис. 1).

В работе в целях оценки величины межмолекулярного взаимодействия рассчитывали коэф-

фициенты активности компонентов в эвтектической смеси. Для этого использовали модифицированное уравнение Шредера с введением в него коэффициента активности:

$$\ln x_i \cdot \gamma_i = \frac{\Delta_{пл}H_i(T_e - T_{пл,i})}{R \cdot T_{пл,i} \cdot T_e} \quad (3)$$

где γ_i – коэффициент активности компонента i .

Теоретически коэффициент активности компонента определяли с помощью методов UNIFAC [22, 23] и UNIFAC Dortmund [20]. Оба этих метода UNIFAC основываются на уравнении:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R \quad (4)$$

где γ_i^C – комбинаторная часть коэффициента активности, γ_i^R – остаточная часть коэффициента активности. Подробный расчет комбинаторной части γ_i^C и остаточной части γ_i^R коэффициента активности приведен в [22-26]. Отличия одного метода от другого достаточно существенны и включают в себя разные принципы расчета параметров группового взаимодействия и разные параметры групп, о чем также подробно описано в [22-26].

В процессе расчета соединения необходимо представить, как группы атомов, на которые разбивали изучаемые соединения при расчете методами UNIFAC и UNIFAC Dortmund. Группы и их число представлены в табл. 1.

Таблица 1

Группы атомов по методам UNIFAC и UNIFAC Dortmund

Table 1. Groups of atoms according to the UNIFAC and UNIFAC Dortmund methods

Компонент	Метод UNIFAC		Метод UNIFAC Dortmund	
	Группа	Количество групп	Группа	Количество групп
Дифенил	ACH	12	ACH	10
			AC	2
Нонадекан	CH ₃	2	CH ₃	2
	CH ₂	17	CH ₂	17

Координаты эвтектики, полученные расчетом по методу UNIFAC: температура плавления 27,17 °C при содержании компонентов 22,0 мол.% (32,94 мас.%) дифенила и 78,0 мол.% (67,06 мас.%) n -нонадекана (рис. 1). Координаты эвтектики, полученные расчетом по методу UNIFAC Dortmund: температура плавления 27,95 °C при содержании компонентов 18,0 мол.% (27,65 мас.%) дифенила и 82,0 мол.% (72,35 мас.%) n -нонадекана (рис. 1).

Коэффициенты активности также рассчитывали исходя из экспериментальных значений па-

раметров эвтектики. Расчет вели согласно уравнению Шредера, из которого выразили коэффициент активности:

$$\ln \gamma_i = \frac{\Delta_{пл} H_i (T_e - T_{пл,i})}{R \cdot T_{пл,i} \cdot T_e} - \ln x_i \quad (5)$$

Результаты расчета коэффициентов активности представлены в табл. 2.

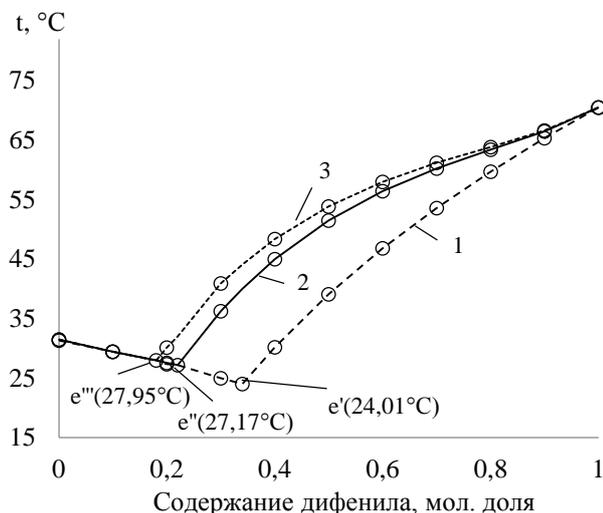


Рис. 1. Диаграммы плавкости системы $(Ph)_2 - n-C_{19}H_{40}$, рассчитанные по трем методам: 1 – Шредера; 2 – UNIFAC; 3 – UNIFAC Dortmund

Fig. 1. Diagrams of system fusibility $(Ph)_2 - n-C_{19}H_{40}$, calculated by three methods: 1 - Schroeder; 2 - UNIFAC; 3 - UNIFAC Dortmund

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Перед планированием эксперимента на аппарате ДСК исследовали смесь, близкую к рассчитанной по методу UNIFAC эвтектической смеси: 22,0 % мол. дифенила и 78,0 % мол. *n*-нонадекана.

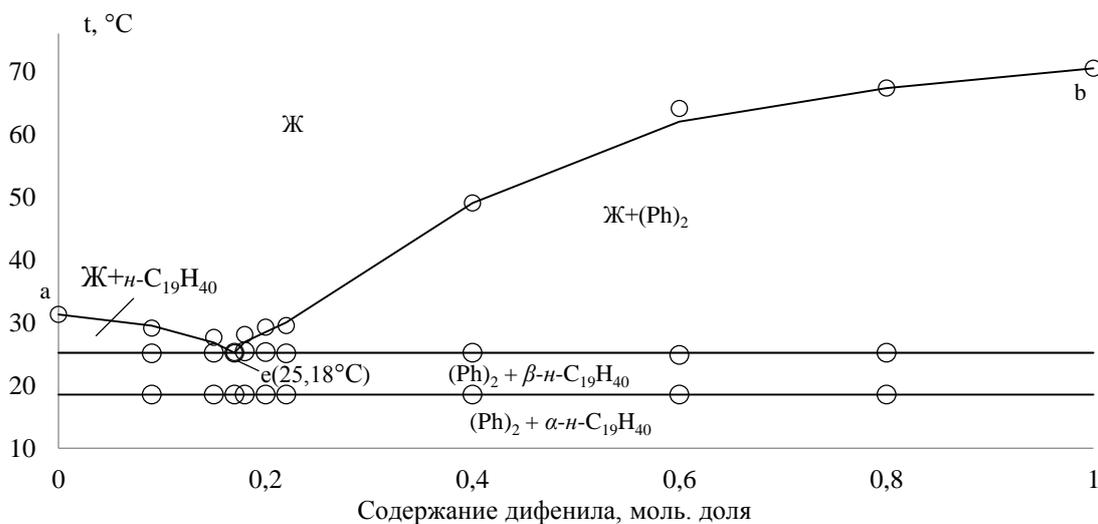


Рис. 2. Фазовая диаграмма системы $(Ph)_2 - n-C_{19}H_{40}$, построенная по результатам эксперимента

Fig. 2. Phase diagram of the system $(Ph)_2 - n-C_{19}H_{40}$, constructed according to the results of the experiment

По результатам исследования на кривой ΔT было отмечено три термоэффекта – при 18,53 °С, 25,18 °С и 29,50 °С (рис. 2). В связи с этим потребовались дополнительные экспериментальные исследования, в результате которых на основании двух граничных и девяти внутренних составов была построена экспериментальная фазовая диаграмма двухкомпонентной системы (рис. 2). Кривая ΔT сплава эвтектического состава приведена на рис. 3.

T - x -диаграмма представлена тремя однофазными полями – полем жидкости выше ликвидуса и двумя полями твердых фаз $n-C_{19}H_{40} + (Ph)_2$ в солидусе, а также двумя двухфазными полями – $Ж + \beta - n-C_{19}H_{40}$, $Ж + (Ph)_2$. Ликвидус системы представлен двумя кривыми моновариантных равновесий – ae и be . Эти кривые пересекаются в двойной эвтектике с температурой плавления 25,18 °С и содержанием дифенила – 17,0 мол.% (26,29 мас.%) и *n*-нонадекана – 83,0 мол.% (73,71 мас.%).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для каждого элемента фазовой диаграммы (рис. 2) характерны следующие фазовые реакции:

линия ae : $Ж \rightleftharpoons n-C_{19}H_{40}$ (моновариантное равновесие),

линия eb : $Ж \rightleftharpoons (Ph)_2$ (моновариантное равновесие),

точка e : $Ж \rightleftharpoons n-C_{19}H_{40} + (Ph)_2$ (нонвариантное равновесие).

Сравнительные данные для эвтектической смеси системы приведены в табл. 2.

Отклонения расчетных данных состава эвтектики и температуры плавления от экспериментальных данных указывают на наличие в системе взаимодействий между молекулами.

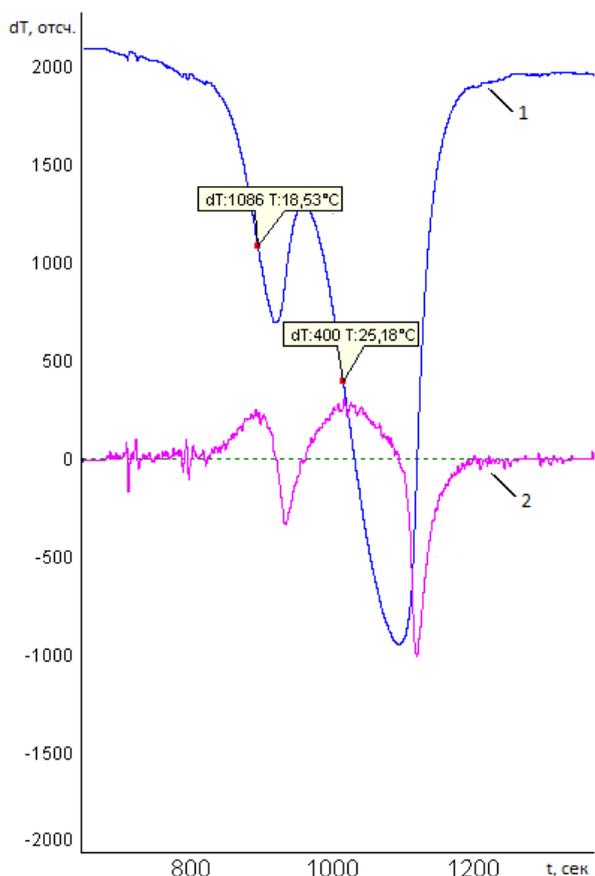


Рис. 3. Термограмма эвтектического сплава: 1 – кривая нагрева эвтектического состава системы $(Ph)_2 - n-C_{19}H_{40}$; 2 – I производная кривой нагревания
 Fig. 3. Thermogram of the eutectic alloy: 1 - heating curve of the eutectic composition of the system $(Ph)_2 - n-C_{19}H_{40}$; 2 - I derivative of the heating curve

Метод Шредера не учитывает возможного взаимного влияния компонентов друг на друга и, соответственно, большие расхождения между расчетными и экспериментальными данными можно объяснить наличием в системе межмолекулярных взаимодействий.

Метод UNIFAC Dortmund появился как модификация оригинального метода UNIFAC и, в целом, демонстрирует более точный прогноз фазовых равновесий [25, 26]. Отличие данных эксперимента от метода UNIFAC Dortmund можно объяснить тем, что даже модифицированный метод не полностью учитывает особенности взаимодействия компонентов системы между собой. И хотя метод постоянно улучшается и пересматривается, он не строго специализирован на расчете равновесий "жидкость – твердое" [25].

Таблица 2

Сравнение полученных данных по эвтектической смеси
 Table 2. Comparison of the obtained data on the eutectic mixture

	Эксперимент	Шредер	UNIFAC	UNIFAC Dortmund
Содержание <i>n</i> -нонадекана, мол. доля	83,0	66,0	78,0	82,0
Содержание дифенила, мол. доля	17,0	34,0	22,0	18,0
Температура эвтектики, °С	25,18	24,01	27,17	27,95
Коэффициент активности <i>n</i> -нонадекана в эвтектике		0,85	1,0164	1,0105
Коэффициент активности дифенила в эвтектике		2,06	1,6584	2,0544

Как видно из табл. 2, два метода (Шредера и UNIFAC) показывают значительное отклонение состава эвтектики от результатов эксперимента. Тем не менее, система $(Ph)_2 - n-C_{19}H_{40}$, рассчитанная с помощью метода UNIFAC Dortmund, более точно прогнозирует состав эвтектики, однако температура эвтектики не совпадает с расчетной, что представлено в табл. 3.

Таблица 3

Сравнение состава и температуры эвтектики
 Table 3. Comparison of the composition and temperature of the eutectic

Наименование показателя	Экспериментальные данные	Уравнение Шредера		Метод UNIFAC		Метод UNIFAC Dortmund	
		Расчетное значение	Относительное отклонение, %	Расчетное значение	Относительное отклонение, %	Расчетное значение	Относительное отклонение, %
Содержание <i>n</i> -нонадекана в эвтектике, мол. %	83,0	66,0	14,1	78	6,0	82	1,2
Температура плавления эвтектики, К	298,33	297,16	0,39	300,17	-0,62	300,95	-0,88

Теплофизические свойства эвтектики
Table 4. Thermophysical properties of the eutectic

	$\Delta_m H_{уд.}$, кДж/кг	$\Delta_m H_{мол.}$, кДж/моль	$\Delta_m H_V$, МДж/м ³	$\Delta_m S_{мол.}$, Дж/моль·К	ρ_{298} , г/см ³
(Ph) ₂ - <i>n</i> -C ₁₉ H ₄₀	150,79±7,54	38,79±1,93	0,132±0,006	125,95±6,29	0,877

Экспериментально определенное значение удельной энтальпии плавления позволило рассчитать удельную объемную энтальпию плавления с учетом плотности эвтектики для стандартных условий без ее изменения при температуре плавления, а также молярные значения энтальпии и энтропии плавления (табл. 4).

ВЫВОДЫ

Расчет ликвидуса эвтектической системы дифенил – *n*-нонадекан проведен методами Шредера, UNIFAC и UNIFAC Dortmund.

Экспериментально построена фазовая диаграмма системы. Ликвидус системы представлен двумя кривыми, пересекающимися в эвтектике с координатами: температура плавления 25,18 °С, содержание компонентов – дифенила – 17,0 мол.% (26,29 мас.%) и *n*-нонадекана – 83,0 мол.% (73,71 мас.%).

ЛИТЕРАТУРА

1. **Чечеткин А.В., Занемонец Н.А.** Теплотехника. М.: Высш. шк. 1986. 344 с.
2. **Гаркушин И.К., Колядо А.В., Яковлев И.Г.** Исследование фазовых равновесий дифенил – *n*-пентадекан. В сб.: Химия и современность. Матер. III Всерос. Научн. конф. с междунар. уч. Чебоксары. 2015. С. 24-27.
3. **Резницкий Л.А.** Обратимое аккумулирование тепла. М.: МГУ. 1996. 91 с.
4. **Яковлев И.Г., Гаркушин И.К., Колядо А.В.** Фазовые диаграммы систем дифениловый эфир-*n*-тетрадекан и дифенил-*n*-тетрадекан. *Журн. физ. химии*. 2017. Т. 91. № 6. С. 1074-1076. DOI: 10.1134/S0036024417060310.
5. **Яковлев И.Г., Гаркушин И.К., Колядо А.В.** Фазовые равновесные состояния в системе дифенил-дифениловый эфир-*n*-пентадекан. *Журн. физ. химии*. 2017. Т. 91. № 9. С. 1491-1495. DOI: 10.1134/S0036024417060310.
6. **Каган С.З., Чечеткин А.В.** Органические высокотемпературные теплоносители и их применение в промышленности. М.: Гос. науч.-технич. изд. хим. лит. 1951. 172 с.
7. **Яковлев И.Г.** Разработка органического высокотемпературного теплоносителя. Сб. тез. III Всерос. Научн. форума «Наука будущего – наука молодых». Нижний Новгород. 2017. С. 578-579.
8. **Поздеев Д.А.** Применение малолинейчатой масс-спектрометрии для анализа сложных нефтяных углеводородных смесей. *Молодежн. вестн. ИрГТУ*. 2015. № 4. С. 9.
9. **Гаркушин И.К., Колядо А.В., Дорохина Е.В.** Расчёт и исследование фазовых равновесий в двойных системах из органических веществ. Екатеринбург: УрО РАН. 2011. 191 с.

Метод UNIFAC Dortmund показал наименьшее отклонение состава эвтектического сплава от экспериментальных данных при сравнительно близких расчетных значениях температуры плавления эвтектики с методом UNIFAC.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках проектной части государственного задания № 0778-2020-0005.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

The work was carried out with the financial support of the Ministry of Education and Science of the Russian Federation within the framework of the design part of the state assignment No. 0778-2020-0005.

The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.

REFERENCES

1. **Chechetkin A.V., Zanemonets N.A.** Heat engineering. M.: Vyssh. shk. 1986. 344 p. (in Russian).
2. **Garkushin I.K., Kolyado A.V., Yakovlev I.G.** Study of search equilibria diphenyl - *n*-pentadecane. Collection of articles: Chemistry and modernity. Proceedings of the III All-Russian scientific. conf. participated with RSM. Cheboksary. 2015. P. 24-27 (in Russian).
3. **Reznitsky L.A.** Reversible heat storage. M.: MGU. 1996. 91 p. (in Russian).
4. **Yakovlev I.G., Garkushin I.K., Kolyado A.V.** Phase diagrams of diphenyl ether-*n*-tetradecane and diphenyl-*n*-tetradecane systems. *Russ. J. Phys. Chem. A*. 2017. V. 91. N 6. P. 1146-1148 (in Russian). DOI: 10.1134/S0036024417060310.
5. **Yakovlev I.G., Garkushin I.K., Kolyado A.V.** Phase equilibrium states in the diphenyl-diphenyl ether-*n*-pentadecane system. *Zhurn. Fizich. Khim.* 2017. V. 91. N 9. P. 1491-1495 (in Russian). DOI: 10.1134/S0036024417060310.
6. **Kagan S.Z., Chechetkin A.V.** Organic high-temperature heat carriers and their application in industry. M.: gos. nauch.-tekhn. izd. khim. lit. 1951. 172 p. (in Russian).
7. **Yakovlev I.G.** Development of an organic high-temperature coolant. Collection of abstracts of the participants of the forum "Science of the Future-Science of the Young". 2017. P. 292-293 (in Russian).
8. **Pozdееv D.A.** Application of low-line mass spectrometry for the analysis of complex petroleum hydrocarbon mixtures. *Molodezhn. Vestn. IrGTU*. 2015. N 4. P. 9 (in Russian).
9. **Garkushin I.K., Kolyado A.V., Dorokhina E.V.** Calculation and study of phase equilibria in binary systems of organic substances. Ekaterinburg: UrO RAN. 2011. 191 p.

10. **Вердиева З.Н., Алхасов А.Б., Вердиев Н.Н.** Фазовые равновесия в системе $(\text{LiF})_2\text{-Li}_2\text{CO}_3\text{-Li}_2\text{SO}_4$. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2019. Т. 62. Вып. 1. С. 20-25.
11. **Christian L. Silveira, Alessandro C. Galvão, Weber S. Robazza.** Modeling and parameters estimation for the solubility calculations of nicotinamide using UNIFAC and COSMO-based models. *Fluid Phase Equilibria*. 2021. V. 535. P. 112970. DOI: 10.1016/j.fluid.2021.112970.
12. **Mohammad Saeed Afsharian, Aliakbar Paraj.** Thermodynamic representation of ionic liquids phase equilibrium with PDH-ASOG and PDH-UNIFAC models. *J. Molec. Liq.* 2021. V. 333. P. 115926. DOI: 10.1016/j.molliq.2021.115926.
13. **Débora Costa do Nascimento, Natália Daniele Dorighello Carareto, Antonio Marinho Barbosa Neto.** Flash point prediction with UNIFAC type models of ethylic biodiesel and binary/ternary mixtures of FAEEs. *Fuel*. 2020. V. 281. P. 118717. DOI: 10.1016/j.fuel.2020.118717.
14. **Fabiele Bernardi, Alessandro C. Galvão, Pedro F. Arce.** Xylitol solubility in DMF + ethylene glycol or 1,2-propylene glycol: Measurement and modeling with PC-SAFT and CPA equations of state and UNIFAC activity coefficient model. *Fluid Phase Equilibria*. 2020. V. 519. P. 112651. DOI: 10.1016/j.fluid.2020.112651.
15. **Nayereh Sadat Mousavi, Ascención Romero-Martínez, Luis Felipe Ramírez-Verduzco.** Predicting the surface tension of mixtures of fatty acid ethyl esters and biodiesel fuels using UNIFAC activity coefficients. *Fluid Phase Equilibria*. 2020. V. 507. P. 112430. DOI: 10.1016/j.fluid.2019.112430.
16. **Мощенский Ю.В.** *Приборы и техника эксперимента*. 2003. Т. 6. С. 143-144.
17. **Яковлев И.Г., Гаркушин И.К., Колядо А.В.** Фазовые диаграммы системы дифенилоксид–н-гексадекан. *Журн. физ. химии*. 2020. Т. 94. № 8. С. 1174-1178. DOI: 10.1134/S0036024420080336.
18. **Морозов С.А., Яковлев И.Г., Гаркушин И.К.** Фазовые равновесия в двухкомпонентной системе фенил – н-тетракозан. *Журн. физ. химии*. 2022. Т. 96. № 5. С. 628-633. DOI: 10.1134/S0036024422050223.
19. **Яковлев И.Г., Гаркушин И.К., Колядо А.В.** Коэффициенты активности в системах тетрахлорэтилен–н-алкан. *Журн. физ. химии*. 2021. Т. 95. № 10. С. 1474-1480. DOI: 10.1134/S0036024421100307.
20. **Hector T., Uhlig L., Gmehling J.** Prediction of different thermodynamic properties for systems of alcohols and sulfate-based anion Ionic Liquids using modified UNIFAC. *Fluid Phase Equilibria*. 2013. V. 338. P. 135-140. DOI: 10.1016/j.fluid.2012.11.003.
21. **Vyazovkin S., Chrissafis K., Di Lorenzo M.L., Koga N., Pijolat M., Roduit B., Sbirrazzuoli N., Suñol J.J.** ICTAC Kinetics Committee recommendations for collecting experimental thermal analysis data for kinetic computations. *Therm. Acta*. 2014. V. 590. P. 1. DOI: 10.1016/j.tca.2014.05.036.
22. **Song Z.** Computer-aided design of ionic liquids as solvents for extractive desulfurization. *AIChE J.* 2018. V. 64. N 3. P. 1013-1025. DOI: 10.1002/aic.15994.
10. **Verdieva Z.N., Alkhasov A.B., Verdiev N.N.** Phase equilibrium in system $(\text{LiF})_2\text{-Li}_2\text{CO}_3\text{-Li}_2\text{SO}_4$. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2019. V. 62. N 1. P. 20-25 (in Russian).
11. **Christian L. Silveira, Alessandro C. Galvão, Weber S. Robazza.** Modeling and parameters estimation for the solubility calculations of nicotinamide using UNIFAC and COSMO-based models. *Fluid Phase Equilibria*. 2021. V. 535. P. 112970. DOI: 10.1016/j.fluid.2021.112970.
12. **Mohammad Saeed Afsharian, Aliakbar Paraj.** Thermodynamic representation of ionic liquids phase equilibrium with PDH-ASOG and PDH-UNIFAC models. *J. Molec. Liq.* 2021. V. 333. P. 115926. DOI: 10.1016/j.molliq.2021.115926.
13. **Débora Costa do Nascimento, Natália Daniele Dorighello Carareto, Antonio Marinho Barbosa Neto.** Flash point prediction with UNIFAC type models of ethylic biodiesel and binary/ternary mixtures of FAEEs. *Fuel*. 2020. V. 281. P. 118717. DOI: 10.1016/j.fuel.2020.118717.
14. **Fabiele Bernardi, Alessandro C. Galvão, Pedro F. Arce.** Xylitol solubility in DMF + ethylene glycol or 1,2-propylene glycol: Measurement and modeling with PC-SAFT and CPA equations of state and UNIFAC activity coefficient model. *Fluid Phase Equilibria*. 2020. V. 519. P. 112651. DOI: 10.1016/j.fluid.2020.112651.
15. **Nayereh Sadat Mousavi, Ascención Romero-Martínez, Luis Felipe Ramírez-Verduzco.** Predicting the surface tension of mixtures of fatty acid ethyl esters and biodiesel fuels using UNIFAC activity coefficients. *Fluid Phase Equilibria*. 2020. V. 507. P. 112430. DOI: 10.1016/j.fluid.2019.112430.
16. **Moshchensky Yu.V.** *Pribory Tekhnika Eksperimenta*. 2003. V. 6. P. 143-144 (in Russian).
17. **Yakovlev I.G., Garkushin I.K., Kolyado A.V.** Phase Diagrams of the Diphenyl Oxide–n-Hexadecane System. *Russ. J. Phys. Chem. A*. 2020. V. 94. P. 1556-1559. DOI: 10.1134/S0036024420080336.
18. **Morozov S.A., Yakovlev I.G., Garkushin I.K.** Phase Equilibrium in the Two-Component Diphenyl-n-Tetracosan System. *Russ. J. Phys. Chem. A*. 2022. V. 96. N 5. P. 925-930. DOI: 10.1134/S0036024422050223.
19. **Yakovlev I.G., Garkushin I.K., Kolyado A.V.** Coefficients of Activity in Tetrachloroethylene–n-Alkane Systems. *Russ. J. Phys. Chemistry A*. 2021. V. 95. P. 1990-1995. DOI: 10.1134/S0036024421100307.
20. **Hector T., Uhlig L., Gmehling J.** Prediction of different thermodynamic properties for systems of alcohols and sulfate-based anion Ionic Liquids using modified UNIFAC. *Fluid Phase Equilibria*. 2013. V. 338. P. 135-140. DOI: 10.1016/j.fluid.2012.11.003.
21. **Vyazovkin S., Chrissafis K., Di Lorenzo M.L., Koga N., Pijolat M., Roduit B., Sbirrazzuoli N., Suñol J.J.** ICTAC Kinetics Committee recommendations for collecting experimental thermal analysis data for kinetic computations. *Therm. Acta*. 2014. V. 590. P. 1. DOI: 10.1016/j.tca.2014.05.036.
22. **Song Z.** Computer-aided design of ionic liquids as solvents for extractive desulfurization. *AIChE J.* 2018. V. 64. N 3. P. 1013-1025. DOI: 10.1002/aic.15994.

23. **Santiago R.S., Santos G.R., Aznar M.** Liquid–liquid equilibrium in ternary ionic liquid systems by UNIFAC: New volume, surface area and interaction parameters. Part I. *Fluid Phase Equilibria*. 2010. V. 295. N 1. P. 93-97. DOI: 10.1016/j.fluid.2010.04.001.
24. **Hector T., Gmehling J.** Present status of the modified UNIFAC model for the prediction of phase equilibria and excess enthalpies for systems with ionic liquids. *Fluid Phase Equilibria*. 2014. V. 371. P. 82-92. DOI: 10.1016/j.fluid.2014.03.006.
25. **Constantinescu D., Gmehling J.** Further development of modified UNIFAC (Dortmund): revision and extension 6. *J. Chem. Eng. Data*. 2016. V. 61. N 8. P. 2738-2748. DOI: 10.1021/acs.jced.6b00136.
26. **Weidlich U., Gmehling J.** UNIFAC model. 1. Prediction of VLE, HE, and gamma-infinity. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1987. V. 26. P. 1372-1381. DOI: 10.1021/ie00067a018.
23. **Santiago R.S., Santos G.R., Aznar M.** Liquid–liquid equilibrium in ternary ionic liquid systems by UNIFAC: New volume, surface area and interaction parameters. Part I. *Fluid Phase Equilibria*. 2010. V. 295. N 1. P. 93-97. DOI: 10.1016/j.fluid.2010.04.001.
24. **Hector T., Gmehling J.** Present status of the modified UNIFAC model for the prediction of phase equilibria and excess enthalpies for systems with ionic liquids. *Fluid Phase Equilibria*. 2014. V. 371. P. 82-92. DOI: 10.1016/j.fluid.2014.03.006.
25. **Constantinescu D., Gmehling J.** Further development of modified UNIFAC (Dortmund): revision and extension 6. *J. Chem. Eng. Data*. 2016. V. 61. N 8. P. 2738-2748. DOI: 10.1021/acs.jced.6b00136.
26. **Weidlich U., Gmehling J.** UNIFAC model. 1. Prediction of VLE, HE, and gamma-infinity. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1987. V. 26. P. 1372-1381. DOI: 10.1021/ie00067a018.

*Поступила в редакцию 26.09.2022
Принята к опубликованию 15.03.2023*

*Received 26.09.2022
Accepted 15.03.2023*