

ИССЛЕДОВАНИЕ РАВНОВЕСИЯ ЖИДКОСТЬ–ПАР БИНАРНЫХ РАСТВОРОВ СПИРТОВ В РАМКАХ КЛАСТЕРНОЙ МОДЕЛИ

М.С. Митрофанов¹

mitrofanov.ms@bmstu.ru

Е.А. Ананьева²

eaananyeva@mephi.ru

В.В. Сергиевский²

vserg0776@gmail.com

¹ МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва, Российская Федерация

² НИЯУ МИФИ, Москва, Российская Федерация

Аннотация

Для неограниченно смешивающихся бинарных растворов спиртов, проявляющих положительные отклонения от закона Рауля, на основе кластерной модели проведен анализ равновесия жидкость–пар. Рассмотренные вещества представляют собой побочные продукты процесса Фишера — Тропша и различные добавки к биотопливу. Приведено уравнение кластерной модели для описания концентрационных зависимостей давления пара над раствором от состава жидкой фазы. Область применимости модели — растворы неэлектролитов, отклонения от идеальности которых вызваны преимущественной ассоциацией одного из компонентов раствора. Параметрами уравнений модели являются математическое ожидание распределения ассоциатов в стандартном состоянии и дисперсия числа ассоциации. Показано, что уравнения модели адекватно описывают экспериментальные данные по давлению пара для смесей различных алифатических спиртов с диэтилкарбонатом и кетонами. Для смесей углеводов с изомерами пентанола применен ранее формализованный метод моделирования давления пара по концентрационным зависимостям избыточных мольных характеристик смеси от состава жидкой фазы. Установлено, что полученные различными способами решения находятся в хорошем соответствии друг с другом и адекватно описывают концентрационные зависимости давления пара от состава жидкой фазы

Ключевые слова

Кластерная модель, равновесие жидкость–пар, молекулярная ассоциация, спирты, водородная связь

Поступила 04.04.2022

Принята 19.09.2022

© Автор(ы), 2023

Введение. Исследование фазового равновесия необходимо для оптимизации некоторых технологических процессов, поэтому развитие моделей реальных растворов остается актуальной задачей. В результате система-

тических исследований, проводимых на кафедре общей химии НИЯУ МИФИ по исследованию и описанию свойств растворов на основе кластерных представлений, были обоснованы уравнения модели, связывающие давление пара и избыточные мольные характеристики раствора с составом жидкой фазы [1–8]. Область применимости этой модели — неограниченно смешивающиеся бинарные растворы неэлектролитов, проявляющие положительные отклонения от закона Рауля, неидеальность которых преимущественно связана с молекулярной ассоциацией одного из компонентов.

Цель работы — дальнейшее исследование применимости уравнений кластерной модели для анализа состояния компонентов в химических системах, имеющих большое практическое значение. С учетом экологической повестки и современных требований к ресурсосбережению значительный интерес представляют работы в области биотоплива [9], важнейшим компонентом которого являются спирты. Для оценки эффекта от добавок к топливу необходимы данные по равновесию жидкость–пар для некоторых химических систем, содержащих различные спирты. Так, в [10, 11] описано использование диэтилкарбоната в качестве добавки к топливу, приведены экспериментальные данные по равновесию жидкость–пар для систем вида диэтилкарбонат + спирт в диапазоне значений температуры 303,15...323,15 К. Равновесие жидкость–пар и избыточная мольная энтальпия для смесей 1-гексена и 1,2,4-триметилбензола с изомерами пентанола рассмотрено в [12].

Спирты вместе с кетонами и альдегидами являются побочными продуктами процесса Фишер — Тропша. В частности, актуальна задача разделения кетонов и спиртов. Данные по равновесию жидкость–пар для смесей кетонов со спиртами приведены в [13–15].

Перечисленные химические системы проявляют положительные отклонения от закона Рауля. В работах, содержащих экспериментальные данные, сделан вывод о том, что в этих системах имеет место ассоциация спиртов. Таким образом, они находятся в области применимости кластерной модели. В настоящей работе рассмотрены описание уравнениями кластерной модели зависимости давления пара над раствором от состава жидкой фазы, моделирование зависимостей давления пара по параметрам уравнения, описывающего концентрационную зависимость избыточной мольной энтальпии для смесей 1-гексена и 1,2,4-триметилбензола с изомерами пентанола.

Методика моделирования. Оценка параметров уравнения модели сводится к задаче оптимизации. Применительно к рассматриваемым уравнени-

ям моделей в качестве критерия оптимизации использовано стандартное отклонение:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^{\nu} (Y_{j,exp} - Y(\theta)_{j,mod})^2}{\nu - b - 1}},$$

где ν — число экспериментальных точек; $Y_{j,exp}$, $Y(\theta)_{j,mod}$ — экспериментальное и расчетное значения некоторого экспериментального термодинамического свойства в j -й точке; b — число эмпирических параметров θ в уравнении модели. Средняя относительная погрешность

$$\Delta = \frac{\sum_{j=1}^{\nu} \sqrt{\left(\frac{Y_{j,exp} - Y(\theta)_{j,mod}}{Y_{j,exp}}\right)^2}}{\nu} \cdot 100 \text{ \%}.$$

Как уже было отмечено [6–8], вследствие наличия у целевой функции нескольких локальных минимумов необходимо использовать методы глобальной оптимизации. Поскольку при моделировании давления пара требуется карта локальных минимумов, возникло ограничение в работе методами на базе мултистарта [16, 17].

Аналитическое обоснование уравнений кластерной модели представлено в [5]. Установлено, что для коэффициентов активности компонентов раствора справедливы соотношения:

$$\ln f_s = A_1 x_s^{\eta+1} \quad (1)$$

для растворителя (f_s) и

$$\ln f = \frac{A_1}{\eta_1} (1 - x_s^{\eta} (1 + \eta_1 x_s)) \quad (2)$$

для ассоциированного компонента (f). Здесь $\eta_1 = D_1 / A_1$, $D_1 = D(x=1)$, $A_1 = A(x=1)$ — дисперсия и математическое ожидание распределения ассоциатов (число ассоциации) в присутствии бесконечно малого количества вещества неассоциированного компонента; x — мольная доля ассоциированного компонента; x_s — мольная доля неассоциированного компонента.

При использовании соотношений (1), (2) уравнение для давления пара над раствором имеет вид

$$p = p_s^0 x \exp\left(\frac{A_1}{\eta_1} (1 - x_s^{\eta} (1 + \eta_1 x_s))\right) + p_s^0 x_s \exp(A_1 x_s^{\eta+1}),$$

где p_s^0 — давление пара над чистым растворителем.

Исходя из определения избыточной мольной энергии Гиббса, с использованием (1), (2) запишем следующее выражение:

$$G_m^E = RT \frac{A_1}{r_1} x (1 - x^n). \quad (3)$$

При подстановке (3) в уравнение Гиббса — Гельмгольца в случае, когда D_1 зависит от температуры, с использованием дисперсии дискретного распределения могут быть получены соотношения [4]:

$$H_m^E = -A_1 \Delta H_{st}^0 x \left(2(1 - x^r) + x^r \ln x^r - \frac{m_3}{A_1 r^2} (1 + x^r (\ln x^r - 1)) \right) \quad (4)$$

для избыточной мольной энтальпии и

$$V_m^E = -A_1 \Delta V_{st}^0 x \left(2(1 - x^r) + x^r \ln x^r - \frac{m_3}{A_1 r^2} (1 + x^r (\ln x^r - 1)) \right) \quad (5)$$

для избыточного мольного объема. В (4), (5) ΔH_{st}^0 , ΔV_{st}^0 — изменение стандартной мольной энтальпии и стандартного мольного объема соответственно при присоединении молекулы неэлектролита к кластеру; m_3 — третий центральный момент распределения кластеров по стехиометрическим числам ассоциации в стандартном состоянии.

Моделирование экспериментальных данных. Апробация уравнений модели предполагает проверку качества описания зависимостей давления пара над раствором с использованием уравнений кластерной модели. Очевидный критерий качества — значения стандартного отклонения и средней относительной погрешности.

Экспериментальные данные фазового равновесия жидкость–пар для смесей диэтилкарбоната с различными спиртами приведены в [10, 11]. Одним из факторов, вызывающих отклонение от идеальности в этих системах, является ассоциация спирта. Разделение побочных продуктов процесса Фишера — Тропша описано в [13–15]. В них приведены экспериментальные данные фазового равновесия жидкость–пар для химических систем 4-метил-2-пентанон + 1-пропанол, 2-пропанол [13], 2-бутанон + 1-пропанол, 1-бутанол [14] и 2-пентанон + 2-метил-1-пропанол, 1-пентанол [15]. Указано, что отклонения от идеальности вызваны образованием водородных связей. Таким образом, моделирование зависимостей давления пара в этих системах проводится в предположении об ассоциации спирта. Результаты моделирования давления пара приведены в табл. 1.

**Результаты моделирования давления пара
в бинарных растворах неэлектролитов в рамках кластерной модели
при различных значениях температуры с учетом ассоциации спирта**

<i>T, К</i>	<i>A₁</i>	<i>D₁</i>	<i>r₁</i>	<i>σ, кПа</i>	<i>Δ, %</i>
<i>Диэтилкарбонат + этанол</i>					
303,15	1,35	1,04	0,77	0,12	1,28
308,15	1,40	1,40	1,00	0,28	2,11
313,15	1,06	0,52	0,49	1,17	7,29
318,15	1,09	0,40	0,37	1,38	6,90
323,15	1,12	0,57	0,51	1,62	6,41
<i>Диэтилкарбонат + 2-бутанол</i>					
303,15	0,68	0,01	0,01	0,11	1,74
308,15	0,80	0,10	0,12	0,08	1,09
313,15	0,71	0,07	0,10	0,15	1,85
318,15	0,72	0,10	0,14	0,16	1,51
323,15	0,62	0,10	0,16	0,11	0,67
<i>Диэтилкарбонат + 2-метил-2-пропанол</i>					
303,15	0,90	0,45	0,50	0,41	6,09
308,15	0,89	0,77	0,87	0,19	2,38
313,15	0,76	0,28	0,37	0,43	5,12
318,15	0,58	0,11	0,19	0,93	6,39
323,15	0,67	0,19	0,28	0,60	3,64
<i>Метилизобутилкетон + 1-пропанол</i>					
353,15	0,48	0,06	0,13	0,85	1,71
368,15	0,43	0,18	0,41	1,06	1,29
<i>Метилизобутилкетон + 2-пропанол</i>					
323,15	0,71	0,45	0,63	0,33	1,68
338,15	0,49	0,10	0,21	1,18	2,52
353,15	0,56	0,33	0,59	1,23	2,12
<i>Метилпропилкетон + 1-пропанол</i>					
342,34	0,63	0,22	0,34	0,21	0,41
352,05	0,52	0,13	0,25	0,19	0,25
361,65	0,46	0,02	0,04	0,38	0,36

Окончание табл. 1

T, K	A_1	D_1	r_1	$\sigma, \text{кПа}$	$\Delta, \%$
<i>Метилпропилкетон + 1-бутанол</i>					
342,95	0,59	0,41	0,69	0,22	1,04
352,65	0,53	0,30	0,56	0,48	1,38
362,55	0,57	0,46	0,80	0,25	0,53
<i>Метилэтилкетон + 2-метил-1-пропанол [9]</i>					
332,65	0,77	0,99	1,29	0,45	2,37
342,63	0,71	0,70	0,98	0,61	1,50
349,06	0,47	0,39	0,82	1,04	2,34
<i>Метилэтилкетон + 1-пентанол</i>					
333,65	0,62	0,44	0,71	0,46	2,89
343,55	0,53	0,49	0,93	0,22	0,63
348,55	0,41	0,33	0,80	0,91	2,84

Для рассмотренных химических систем наблюдается изменение дисперсии распределения ассоциатов с изменением температуры.

Для моделирования зависимостей давления пара над раствором по избыточной мольной энтальпии следует проанализировать карту локальных минимумов. Локальные минимумы получены путем запуска метода Ньютона — Рафсона из случайных точек, равномерно распределенных по области поиска, на которую наложены следующие ограничения: $0 \leq A_1 \leq 5$; $0 \leq r_1 \leq 1,05$; $-10000 \leq H_{st}^0 \leq 0$ Дж/моль; $-10 \leq m_3 \leq 10$. Для химических систем вида углеводород + изомер пентанола в [12] при использовании в качестве источника данных концентрационных зависимостей давления пара над раствором от состава жидкой фазы получены решения, описывающие давление пара над раствором с относительной погрешностью в пределах 1 %.

При моделировании давления пара над раствором по концентрационной зависимости избыточной мольной энтальпии выполнено разбиение карты локальных минимумов на восемь групп решений. Среди групп решений, имеющих физический смысл, самые плотные группы описывают зависимости давления пара над раствором со средней относительной погрешностью, не превышающей 15 %. Результаты моделирования для четырех бинарных систем приведены в табл. 2. Для трех из четырех систем найдены решения, в целом совпадающие с результатами моделирования по давлению пара над раствором и описывающие давление пара над раствором со средней относительной погрешностью в пределах 3 %.

**Результаты моделирования давления пара
в системах углеводород + изомер пентанола в рамках кластерной модели
при температуре 313,15 К (предполагается ассоциация спирта)**

Источник	A_1	D_1	r_1	σ , кПа	Δ , %
<i>1-гексен + 1-пентанол</i>					
Пар	1,23	0,46	0,37	0,16	0,46
Энтальпия	1,0	0,4	0,4	2,9	10,7
<i>1-гексен + 2-пентанол</i>					
Пар	1,11	0,47	0,42	0,21	0,64
Энтальпия	1,1	0,4	0,4	0,2	1,3
<i>1,2,4-триметилбензол + 1-пентанол</i>					
Пар	1,13	0,18	0,16	0,01	0,54
Энтальпия	1,3	0,8	0,6	0,03	2,7
<i>1,2,4-триметилбензол + 2-пентанол</i>					
Пар	1,22	0,74	0,61	0,02	0,72
Энтальпия	1,2	0,7	0,6	0,02	1,1

Выводы. Для бинарных растворов различных спиртов с кетонами, диэтилкарбонатом и углеводородами показано, что уравнения кластерной модели в представленных в работе системах описывают концентрационные зависимости давления пара над раствором со средней относительной погрешностью в пределах 10 %. Применен ранее формализованный метод расчета давления пара над раствором по концентрационным зависимостям избыточных мольных характеристик раствора от жидкой фазы. Для трех из четырех систем вида углеводород + изомер пентанола с использованием этого метода получены оценки параметров, описывающие давление пара над раствором со средней относительной погрешностью в пределах 3 %. Установлено, что изменения параметров уравнений модели с ростом температуры для рассмотренных систем в целом соответствуют закономерностям ассоциации систем, склонных к образованию водородных связей.

ЛИТЕРАТУРА

[1] Рудаков А.М., Скоробогатько Д.С., Сергиевский В.В. Молекулярная ассоциация в бинарных смесях спирт-алифатический углеводород по данным равновесия жидкость–пар. *Инженерная физика*, 2007, № 2, с. 32–35.

- [2] Рудаков А.М., Сергиевский В.В. Описание термодинамических свойств растворов на основе кластерной модели самоорганизации. В кн.: Структурная самоорганизация в растворах и на границе раздела фаз. М., URSS, 2008, с. 341–411.
- [3] Рудаков А.М., Скоробогатько Д.С., Сергиевский В.В. и др. Моделирование термодинамических свойств бинарных смесей алканоломинов с водой. *Химическая технология*, 2011, т. 12, № 7, с. 444–447.
- [4] Рудаков А.М., Глаголева М.А., Липанова Н.В. и др. Молекулярная ассоциация в бинарных смесях алифатических эфиров и n-спиртов. *Современные проблемы науки и образования*, 2012, № 6, ст. 723.
URL: <https://science-education.ru/ru/article/view?id=7965>
- [5] Рудаков А.М. Скоробогатько Д.С., Сергиевский В.В. Описание равновесий жидкость–пар для бинарных смесей спирт-органический растворитель. *Конденсированные среды и межфазные границы*, 2007, т. 9, № 2, с. 147–151.
- [6] Рудаков А.М., Сергиевский В.В., Митрофанов М.С. Определение констант ассоциации в бинарных смесях неэлектролитов по данным равновесия жидкость–пар. *Конденсированные среды и межфазные границы*, 2012, т. 14, № 2, с. 233–238.
- [7] Митрофанов М.С., Сергиевский В.В. Моделирование равновесия жидкость–пар уравнениями кластерной модели растворов. *Успехи в химии и химической технологии*, 2017, т. 31, № 4, с. 7–10.
- [8] Рудаков А.М., Митрофанов М.С., Сергиевский В.В. Моделирование давления пара по результатам описания избыточной энтальпии пяти бинарных систем с ассоциированным компонентом. *Конденсированные среды и межфазные границы*, 2012, т. 14, № 3, с. 377–383.
- [9] Bentley R.W. Global oil & gas depletion: an overview. *Energy Policy*, 2002, vol. 30, iss. 3, pp. 189–205. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0301-4215\(01\)00144-6](https://doi.org/10.1016/S0301-4215(01)00144-6)
- [10] Wiguno A., Tetrisyanda R., Wibawa G. Vapor pressure of 2-butanol + diethyl carbonate and tert-butanol + diethyl carbonate at the temperature of 303.15–323.15 K. *J. Chem. Eng. Data*, 2020, vol. 65, no. 5, pp. 2441–2445.
DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.jced.9b01079>
- [11] Anugraha R.P., Wiguno A., Altway A., et al. Vapor pressures of diethyl carbonate + ethanol binary mixture and diethyl carbonate + ethanol + isooctane/toluene ternary mixtures at temperatures range of 303.15–323.15 K. *J. Mol. Liq.*, 2018, vol. 264, pp. 32–37. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.05.049>
- [12] Moreau A., Segovia J.J., Bermejo M.D., et al. Vapor-liquid equilibria and excess enthalpies of the binary systems 1-pentanol or 2-pentanol and 1-hexene or 1,2,4-trimethylbenzene for the development of biofuels. *Fluid Phase Equilib.*, 2018, vol. 460, pp. 85–94.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2017.12.031>
- [13] Avoseh F., Iwarere S.A., Narasigadu C., et al. Vapor-liquid equilibrium for methyl isobutyl ketone (MIBK) + (1-propanol or 2-propanol) binary mixtures. *J. Chem. Eng. Data*, 2017, vol. 62, no. 7, pp. 2014–2020. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.jced.7b00026>

[14] Moodley K., Dorsamy C.L. Isothermal vapor-liquid equilibrium measurements of butan-2-one+ 2-methyl-propan-1-ol/pentan-1-ol. *J. Chem. Eng. Data*, 2018, vol. 63, no. 11, pp. 4128–4135. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.jced.8b00552>

[15] Mavalal S., Chetty T., Moodley K. Isothermal vapor-liquid equilibrium measurements for the pentan-2-one + propan-1-ol/butan-1-ol system within 342–363 K. *J. Chem. Eng. Data*, 2019, vol. 64, no. 6, pp. 2649–2656. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.jced.9b00100>

[16] Jain P., Agogino A.M. Global optimization using the multistart method. *J. Mech. Des.*, 1993, vol. 115, iss. 4, pp. 770–775. DOI: <https://doi.org/10.1115/1.2919267>

[17] Чипига А.Ф., Колков Д.А. Анализ методов случайного поиска глобальных экстремумов многомерных функций. *Фундаментальные исследования*, 2006, № 2, с. 24–26.

Митрофанов Михаил Сергеевич — старший преподаватель кафедры СУНЦ-1 «Основы математики и информатики» МГТУ им. Н.Э. Баумана (Российская Федерация, 105005, Москва, 2-я Бауманская ул., д. 5, стр. 1).

Ананьева Елена Алексеевна — канд. хим. наук, доцент кафедры общей химии НИЯУ МИФИ (Российская Федерация, 115409, Москва, Каширское ш., д. 31).

Сергиевский Валерий Владимирович — д-р хим. наук, профессор кафедры общей химии НИЯУ МИФИ (Российская Федерация, 115409, Москва, Каширское ш., д. 31).

Просьба ссылаться на эту статью следующим образом:

Митрофанов М.С., Ананьева Е.А., Сергиевский В.В. Исследование равновесия жидкость–пар бинарных растворов спиртов в рамках кластерной модели. *Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Естественные науки*, 2023, № 1 (106), с. 161–172. DOI: <https://doi.org/10.18698/1812-3368-2023-1-161-172>

VAPOR-LIQUID EQUILIBRIUM STUDY IN THE ALCOHOL BINARY SOLUTIONS USING THE CLUSTER MODEL

M.S. Mitrofanov¹

mitrofanov.ms@bmstu.ru

E.A. Ananyeva²

eaananyeva@mephi.ru

V.V. Sergievskii²

vsERG0776@gmail.com

¹ Bauman Moscow State Technical University, Moscow, Russian Federation

² MEPHI, Moscow, Russian Federation

Abstract

The vapor-liquid equilibrium was analyzed for infinitely miscible binary solutions of alcohols exhibiting positive deviations from the Raoult's law on the basis of the cluster

Keywords

Cluster model, liquid-vapor equilibrium, molecular association, alcohols, hydrogen bond

model. The considered substances were by-products of the Fischer — Tropsch process and various additives to the biofuel. Cluster model equation was provided to describe concentration dependences of vapor pressure over the solution on composition of the liquid phase. The model applicability included non-electrolyte solutions, which deviation from ideality was caused by preferential association of one of the solution components. The model equations parameters were the mathematical expectations of the associates' distribution in standard state and dispersion of the association number. It is shown that the model equations adequately describe experimental data on vapor pressure for mixtures of various aliphatic alcohols with diethyl carbonate and ketones. For mixtures of hydrocarbons with pentanol isomers, the previously formalized method for simulating vapor pressure along concentration dependences of the mixture excess molar characteristics on the liquid phase composition was applied. It was established that solutions obtained by various methods are in good agreement with each other and adequately describe concentration dependences of the vapor pressure on composition of the liquid phase

Received 04.04.2022

Accepted 19.09.2022

© Author(s), 2023

REFERENCES

- [1] Rudakov A.M., Skorobogatko D.S., Sergievskiy V.V. Molecular association in binary mixtures of alcohol-aliphatic hydrocarbon according to liquid-vapor equilibrium data. *Inzhenernaya fizika*, 2007, no. 2, pp. 32–35 (in Russ.).
- [2] Rudakov A.M., Sergievskiy V.V. Opisanie termodinamicheskikh svoystv rastvorov na osnove klasternoy modeli samoorganizatsii. V kn.: *Strukturnaya samoorganizatsiya v rastvorakh i na granitse razdela faz* [Description of solutions thermodynamic properties based on the cluster self-organization model. In: *Structural self-organization in solutions and at the interphase*]. Moscow, URSS Publ., 2008, pp. 341–411 (in Russ.).
- [3] Rudakov A.M., Skorobogatko D.S., Sergievskiy V.V., et al. Modeling of thermodynamic properties of alkanolamines binary mixtures with water. *Khimicheskaya tekhnologiya*, 2011, vol. 12, no. 7, pp. 444–447 (in Russ.).
- [4] Rudakov A.M., Glagoleva M.A., Lipanova N.V., et al. Molecular association in binary mixes of aliphatic ethers and 1-alcohols. *Sovremennye problemy nauki i obrazovaniya* [Modern Problems of Science and Education], 2012, no. 6, art. 723 (in Russ.). Available at: <https://science-education.ru/ru/article/view?id=7965>
- [5] Rudakov A.M., Skorobogatko D.S., Sergievskiy V.V. Modeling of equilibria vapour-liquid for binary mixes of alcohol-organic solvent. *Kondensirovannyye sredy i mezhfaznyye granitsy* [Condensed Matter and Interphases], 2007, vol. 9, no. 2, pp. 147–151 (in Russ.).

- [6] Rudakov A.M., Sergievskiy V.V., Mitrofanov M.S. Estimation of association constants in binary mixtures of non-electrolytes by vapor-liquid equilibria data. *Kondensirovannyye sredy i mezhfaznyye granitsy* [Condensed Matter and Interphases], 2012, vol. 14, no. 2, pp. 233–238 (in Russ.).
- [7] Mitrofanov M.S., Sergievskiy V.V. Vapor-liquid equilibria modeling by the cluster model equation. *Uspekhi v khimii i khimicheskoy tekhnologii*, 2017, vol. 31, no. 4, pp. 7–10 (in Russ.).
- [8] Rudakov A.M., Mitrofanov M.S., Sergievskiy V.V. Vapor pressure modelling by results description excess enthalpy of five binary systems with associated components. *Kondensirovannyye sredy i mezhfaznyye granitsy* [Condensed Matter and Interphases], 2012, vol. 14, no. 3, pp. 377–383 (in Russ.).
- [9] Bentley R.W. Global oil & gas depletion: an overview. *Energy Policy*, 2002, vol. 30, iss. 3, pp. 189–205. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0301-4215\(01\)00144-6](https://doi.org/10.1016/S0301-4215(01)00144-6)
- [10] Wiguno A., Tetrisyanda R., Wibawa G. Vapor pressure of 2-butanol + diethyl carbonate and tert-butanol + diethyl carbonate at the temperature of 303.15–323.15 K. *J. Chem. Eng. Data*, 2020, vol. 65, no. 5, pp. 2441–2445. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.jced.9b01079>
- [11] Anugraha R.P., Wiguno A., Altway A., et al. Vapor pressures of diethyl carbonate + ethanol binary mixture and diethyl carbonate + ethanol + isooctane/toluene ternary mixtures at temperatures range of 303.15–323.15 K. *J. Mol. Liq.*, 2018, vol. 264, pp. 32–37. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.05.049>
- [12] Moreau A., Segovia J.J., Bermejo M.D., et al. Vapor-liquid equilibria and excess enthalpies of the binary systems 1-pentanol or 2-pentanol and 1-hexene or 1,2,4-trimethylbenzene for the development of biofuels. *Fluid Phase Equilib.*, 2018, vol. 460, pp. 85–94. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2017.12.031>
- [13] Avoseh F., Iwarere S.A., Narasigadu C., et al. Vapor-liquid equilibrium for methyl isobutyl ketone (MIBK) + (1-propanol or 2-propanol) binary mixtures. *J. Chem. Eng. Data*, 2017, vol. 62, no. 7, pp. 2014–2020. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.jced.7b00026>
- [14] Moodley K., Dorsamy C.L. Isothermal vapor-liquid equilibrium measurements of butan-2-one + 2-methyl-propan-1-ol/pentan-1-ol. *J. Chem. Eng. Data*, 2018, vol. 63, no. 11, pp. 4128–4135. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.jced.8b00552>
- [15] Mavalal S., Chetty T., Moodley K. Isothermal vapor-liquid equilibrium measurements for the pentan-2-one + propan-1-ol/butan-1-ol system within 342–363 K. *J. Chem. Eng. Data*, 2019, vol. 64, no. 6, pp. 2649–2656. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.jced.9b00100>
- [16] Jain P., Agogino A.M. Global optimization using the multistart method. *J. Mech. Des.*, 1993, vol. 115, iss. 4, pp. 770–775. DOI: <https://doi.org/10.1115/1.2919267>
- [17] Chipiga A.F., Kolkov D.A. Analiz metodov sluchaynogo poiska globalnykh ekstremumov mnogomernykh funktsiy. *Fundamentalnye issledovaniya* [Fundamental Research], 2006, no. 2, pp. 24–26 (in Russ.).

Mitrofanov M.S. — Senior Lecturer, Department of Fundamentals of Mathematics and Computer Science, Bauman Moscow State Technical University (2-ya Bauman-skaya ul. 5, str. 1, Moscow, 105005 Russian Federation).

Ananyeva E.A. — Cand. Sc. (Chem.), Assoc. Professor, Department of General Chemistry, MEPhI (Kashirskoe shosse 31, Moscow, 115409 Russian Federation).

Sergievsii V.V. — Dr. Sc. (Chem.), Professor, Department of General Chemistry, MEPhI (Kashirskoe shosse 31, Moscow, 115409 Russian Federation).

Please cite this article in English as:

Mitrofanov M.S., Ananyeva E.A., Sergievsii V.V. Vapor-liquid equilibrium study in the alcohol binary solutions using the cluster model. *Herald of the Bauman Moscow State Technical University, Series Natural Sciences*, 2023, no. 1 (106), pp. 161–172 (in Russ.). DOI: <https://doi.org/10.18698/1812-3368-2023-1-161-172>