

УДК 66.021+544.032.3

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДАВЛЕНИЯ НА ОТНОСИТЕЛЬНУЮ ЛЕТУЧЕСТЬ КОМПОНЕНТОВ В ПРОЦЕССЕ РЕКТИФИКАЦИИ СМЕСЕЙ РАЗНОЙ ПРИРОДЫ

© 2023 г. И. С. Гаганов<sup>а</sup>, \*, А. В. Фролкова<sup>а</sup>, А. К. Фролкова<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова, РТУ МИРЭА,  
пр. Вернадского, 78, Москва, 119454 Россия

\*e-mail: ivan.gaganov@yandex.ru

Поступила в редакцию 25.09.2023 г.

После доработки 27.09.2023 г.

Принята к публикации 29.09.2023 г.

Исследовано влияние давления на коэффициент относительной летучести бинарных смесей разной природы и тройных смесей, содержащих потенциальные разделяющие агенты — диметилсульфоксид (ДМСО) и бутилпропионат (БП). На основе данных парожидкостного равновесия получен массив необходимой для последующего анализа информации, установлен разный характер и причины разного влияния давления на относительную летучесть для закрепленного состава исходной смеси. При наличии точек пересечения кривых фазового равновесия в исходной бинарной системе и псевдобинарной смеси (в сечении с постоянной концентрацией третьего тяжелокипящего компонента) концентрационный симплекс разбивается на области, в которых при изменении давления значения коэффициента относительной летучести уменьшаются (увеличиваются). Данный факт позволяет усовершенствовать процедуру оптимизации процесса разделения на этапе выбора рабочего давления в колоннах.

**Ключевые слова:** парожидкостное равновесие, относительная летучесть, давление, отклонение от идеального поведения, коэффициент активности, эотропная (азеотропная) система, экстрактивная ректификация

**DOI:** 10.31857/S0040357123060052, **EDN:** HFGTTM

### ВВЕДЕНИЕ

Относительная летучесть компонентов при фазовом переходе жидкость—пар является важной термодинамической характеристикой, определяющей возможности и рабочие параметры (эффективность колонны, флегмовое число) одного из основных процессов разделения жидких смесей — ректификации. Ограничения парожидкостного равновесия (наличие азеотропов, сепаратрических многообразий, близкая к единице относительная летучесть компонентов) успешно преодолеваются при использовании специальных приемов [1], среди которых значительное распространение получила экстрактивная ректификация (ЭР) с тяжелокипящими разделяющими агентами (РА) [2–10], направленными изменяющими относительную летучесть  $\alpha_{ij}$  разделяемых веществ.

В последние годы активно проводятся исследования, направленные на: совершенствование экспериментальных и расчетных методов выбора и оценки селективности РА, в том числе бинарных [11, 12]; установление взаимосвязи структурных особенностей организации процесса в ко-

лонне ЭР с энергозатратами [1, 13, 14]; оценку возможности использования в качестве РА компонента исходной смеси (процесс автоэкстрактивной ректификации [15]); подтверждение натурным экспериментом возможности выделения продуктов, прогнозируемых на основе физико-химической информации [16, 17].

Внешним параметром, оказывающим влияние на парожидкостное равновесие, является, как уже отмечалось, давление в колонне. Однако при исследовании процессов ЭР давление в качестве оптимизируемого параметра практически не рассматривается, хотя оно может оказывать существенное влияние на относительную летучесть исходных компонентов и на селективность разделяющего агента. Последнее, в свою очередь, проявляется в качестве получаемых продуктов и энергозатратах. Отмечается необходимость регулирования давления в колоннах ЭР таким образом, чтобы летучесть компонентов разделяемой смеси менялась в нужном направлении. Так, в работе [10] было показано, что важно определять чувствительность экстрактивной системы к изменению давления и при наличии таковой возмож-

но снижение энергозатрат в колонне ЭР. Авторами [18] была предложена схема ЭР при переменном давлении для разделения смеси этанола и диметилкарбоната. Показано, что такая организация процесса значительно увеличивает энергосбережение и повышает термодинамическую эффективность в целом. Более подробно влияние давления на энергопотребление комплексов ЭР рассмотрено в работах [8–10, 18, 19].

Для систем, содержащих вещества разных классов, в широком диапазоне давлений могут наблюдаться сложные варианты эволюции фазовых диаграмм, приводящие к разбиению концентрационного симплекса на области с разным влиянием давления на относительную летучесть. Так, в работе [20] выявлено большое многообразие диаграмм единичных  $\alpha$ -линий тройных систем, которые систематизированы по рядам термодинамически возможных преобразований. Последнее, в том числе, отвечает и эволюции топологической структуры фазовой диаграммы и диаграммы хода  $\alpha$ -линий при изменении давления.

В целях повышения эффективности процесса экстрактивной ректификации показано влияние давления на направленное преобразование диаграмм  $\alpha$ -линий производных тройных систем с биазеотропной составляющей [21–24]. В частности, отмечается, что для смеси бутилбутират – масляная кислота эквимолярного состава в ЭР с РА –  $\gamma$ -бутиролактоном при давлениях 142 и 700 мм рт. ст. наблюдается инверсия летучестей компонентов [21]. В [22] показано, что ЭР этой же смеси с РА сульфоланом с энергетической точки зрения следует проводить при пониженном давлении (140 мм рт. ст.), когда производная диаграмма имеет более сложную структуру за счет наличия биазеотропной составляющей, но характеризуется более высокими значениями относительной летучести по сравнению с зеотропной при 760 мм рт. ст. системой. Аналогичный результат получен в работе [23] для ЭР смеси бутилпропионат – пропионовая кислота с РА – сульфоланом. Показано, что с энергетической точки зрения выгоднее проводить ЭР при пониженном давлении (например, 100 мм рт. ст.) по сравнению с 760 мм рт. ст. Для смеси изобутилацетат (ИБА) – уксусная кислота (УК) – изоамилацетат (ИАА) энергозатраты на ректификацию смеси, содержащей (мол. д.) ИБА – 0.45, УК – 0.1, ИАА – 0.45, меньше при давлении 200 мм рт. ст. (система зеотропна) по сравнению с 760 мм рт. ст. (система биазеотропна) [24]. Для ЭР смеси ИБА–УК с сульфоланом лучшие результаты разделения достигнуты при пониженном давлении (200 мм рт. ст.), при котором значения  $\alpha$  выше [24].

Как правило, влияние давления на относительную летучесть рассмотрено на единичных примерах смесей заданного состава. При этом авторы часто ограничиваются только констатацией полученного результата в рамках исследования закономерностей экстрактивной ректификации

при разном давлении, выбор значения которого в большинстве случаев определяется наличием экспериментальных данных. В то же время следует отметить, что в указанных выше работах результат является следствием как минимум трех взаимосвязанных факторов: селективность РА (изменение относительной летучести); расход РА; давление в колонне ЭР. Поэтому вычленив составляющую, связанную с давлением, можно, на наш взгляд, посредством систематического анализа парожидкостного равновесия бинарных и тройных систем при разных давлениях. Настоящая работа посвящена установлению характера зависимостей коэффициента относительной летучести от давления в исходных бинарных ( $i-j$ ) и производных тройных ( $i-j-PA$ ) системах разной природы.

## ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Теоретический анализ проводится для следующих условий: диапазон изменения давления далек от критической области, рассматривается относительная летучесть для закрепленной пары компонентов  $i-j$ . Другие случаи при необходимости обсуждаются отдельно.

Коэффициент относительной летучести ( $\alpha_{ij}$ ) в любой многокомпонентной системе равен отношению коэффициентов распределения компонентов между фазами ( $K$ ):

$$\alpha_{ij} = \frac{K_i}{K_j} = \frac{y_i/x_i}{y_j/x_j} = \frac{P_i^0 \gamma_i}{P_j^0 \gamma_j}, \quad (1)$$

где  $x$ ,  $y$  – концентрации компонентов в жидкой и паровой фазах,  $P_i^0$  – упругость компонента при температуре кипения раствора;  $\gamma_i$  – коэффициент активности компонента.

На первом этапе исследования рассмотрим бинарные системы.

Влияние температуры (давления) на состав паровой фазы и, соответственно, на относительную летучесть компонентов описывается первым законом Вревского. С учетом Клаузиуса–Клапейрона в работе [25] получено выражение (2), удобное для анализа влияния давления на относительную летучесть компонентов:

$$\left[ \frac{d \ln(y_1/y_2)}{dT} \right]_{x_1} = \left[ \frac{d \ln \alpha_{12}}{dT} \right]_{x_1} = \frac{L_1 - L_2}{RT^2}, \quad (2)$$

где  $L_i$  – изменение энтальпии при испарении (молярная теплота испарения, скрытая теплота парообразования).

Уравнение (2) применимо в условиях, далеких от критических, когда паровая фаза описывается законами идеальных газов и молярным объемом жидкости в сравнении с объемом пара пренебрегают при конкретной температуре (давлении). В этом случае изменение относительной летучести будет определяться только разностью парци-

альных молярных теплот испарения, которая, в свою очередь, определяется видом концентрационных зависимостей теплот испарения смесей или величинами теплот испарения чистых веществ и концентрационными зависимостями теплот смешения растворов. Систематические исследования [26] показали, что эти зависимости для неидеальных смесей часто имеют сложный вид, в том числе знакопеременный. Поэтому в этих случаях обогащение пара тем или иным компонентом при разных температурах (давлениях) теоретически предсказать достаточно сложно и, очевидно, следует ориентироваться на имеющиеся экспериментальные или расчетные данные парожидкостного равновесия (ПЖР). В настоящем исследовании принято допущение, что соотношение парциальных молярных теплот испарения компонентов не меняется для закрепленного состава жидкости при варьировании давления. Иначе многообразие вариантов зависимостей  $\alpha_{ij}(x_i, P)$  возрастет и затруднит решение основного вопроса.

Авторы [25] на основе анализа уравнения (2) и экспериментальных данных ПЖР ряда бинарных зеотропных смесей пришли к заключению, что при повышении температуры (давления) в подавляющем большинстве случаев относительная летучесть будет уменьшаться.

Для идеальной системы коэффициент относительной летучести равен:

$$\alpha_{ij}^{\text{ид}} = \frac{P_i^0}{P_j^0}. \quad (3)$$

После логарифмирования выражения (3) и с учетом уравнения Клаузиуса–Клапейрона получаем выражение, аналогичное (2), в котором влияние температуры на коэффициент относительной летучести идеальной бинарной смеси определяется разностью теплот испарения чистых компонентов:

$$\frac{d \ln \alpha_{ij}^{\text{ид}}}{dT} = \frac{\Delta H_1^{\text{исп}} - \Delta H_2^{\text{исп}}}{RT^2}. \quad (4)$$

Из выражения (4) следует:  $\frac{d \ln \alpha_{ij}^{\text{ид}}}{dT} < 0$   $\left( \frac{d \ln \alpha_{ij}^{\text{ид}}}{dP} < 0 \right)$ , поскольку для бинарной системы 1–2 с соотношением температур кипения чистых компонентов  $T_2^0 > T_1^0$  ( $P_2^0 < P_1^0$ ) и  $\Delta H_1^{\text{исп}} < \Delta H_2^{\text{исп}}$ . Т.е. значения  $\alpha_{ij} > 1$  для зеотропных систем с идеальным поведением жидкой фазы понижаются при повышении температуры (давления) на всем концентрационном диапазоне. Следует иметь в виду, что приведенные выкладки справедливы, когда компонент, имеющий меньшую температуру в чистом состоянии, обладает и меньшей теплотой испарения.

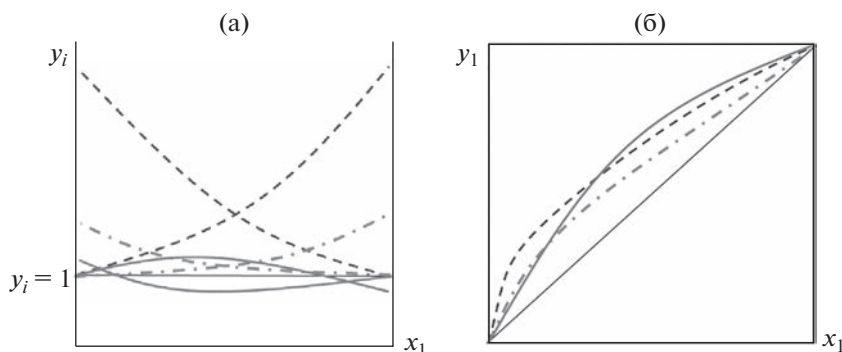
**Таблица 1.** Относительная летучесть пар компонентов бинарных смесей М–В и М–МЭК эквимольного состава при давлениях 30, 100 и 300 кПа

| Пара компонентов | Давление, кПа |      |      |
|------------------|---------------|------|------|
|                  | 30            | 100  | 300  |
| М–В              | 1.64          | 1.58 | 1.52 |
| М–МЭК            | 1.18          | 1.26 | 1.30 |

В неидеальных зеотропных системах такой однозначной зависимости не существует. В качестве примера рассмотрим две бинарные системы, характеризующихся положительным отклонением от закона Рауля: метанол–вода (М–В) и метанол–метилэтилкетон (М–МЭК). В обеих системах (табл. 1) метанол является легкокипящим компонентом (при 101.3 кПа температуры кипения составляют: метанол 64.7; МЭК 79.6; вода 100°C). При этом в первой системе метанол обладает меньшей теплотой парообразования (8.94 против 9.75 ккал/моль), во второй – большей (8.94 против 7.53 ккал/моль). При понижении давления в системе М–В возрастает летучесть метанола по сравнению с водой, а в системе М–МЭК наблюдается обратная зависимость.

Для других составов наблюдаются те же закономерности в изменении относительной летучести.

Вопрос характера и количественной оценки отклонения поведения системы от идеального является основным при моделировании фазовых равновесий и теоретическом анализе закономерностей ПЖР [27, 28]. В литературе, как правило, для системы с определенным отклонением допускается, что изменение давления влияет только на степень отклонения от закона Рауля (величину  $\gamma$ ), но не на его характер. Представляется целесообразным исследовать влияние давления на относительную летучесть компонентов бинарных смесей, склонных к изменению характера отклонения от идеального поведения. Т.е. в системах, в которых меняется характер отклонения (положительное/смешанное; отрицательное/смешанное), при варьировании давления знак производной  $\frac{d\alpha_{ij}}{dP}$  принимает разные значения. На рис. 1 приведен теоретический пример бинарной зеотропной смеси 1–2, в которой при изменении давления в ряду  $P_1 < P_2 < P_3$  наблюдается переход от положительного отклонения ( $\gamma_i > 1$ ) к смешанному ( $\gamma_i$  больше, равно, меньше единицы). В диапазоне давлений, в котором система сохраняет вид отклонения (положительное или отрицательное) – знак производной  $\frac{d\alpha_{ij}}{dP}$  меньше нуля, т.е. для любого закрепленного состава смеси изменение давления и относительной летучести анти-



**Рис. 1.** Теоретические зависимости коэффициентов активности компонентов (а) и состава паровой фазы от концентрации компонента 1 в жидкой фазе (б) для бинарной смеси 1–2: пунктирная линия – давление  $P_1$ , штрихпунктирная линия – давление  $P_2$ , сплошная линия – давление  $P_3$  ( $P_1 < P_2 < P_3$ ).

При переходе к смешанному отклонению при давлении  $P_3$  (рис. 1а) меняется и вид кривой фазового равновесия (рис. 1б). На зависимостях  $y_1 = f(x_1)$  появляются точки пересечения ( $x_{т.п.}$ ) и концентрационное пространство разбивается на области составов, для которых будет наблюдаться отличие в знаке рассматриваемой производной. Причем однозначной зависимости  $\alpha_{12} = f(P)$  может не быть вовсе: например, в области составов, обогащенных первым компонентом, при увеличении давления относительная летучесть сначала уменьшается, а затем растет (о величине  $\alpha_{12} > 1$  судим по положению кривой фазового равновесия относительно диагонали). На зависимостях  $\alpha_{12} = f(P)$  для ряда исходных составов будут наблюдаться экстремумы.

Аналогичную закономерность (появление точки пересечения зависимостей  $y(x)$  при разных давлениях) можно ожидать и для эотропных систем с отрицательным отклонением, и для азеотропных систем с любым видом отклонения при условии, что в системе меняется характер отклонения от идеальности при изменении давления.

Для прогноза появления точек пересечения (появление смешанных отклонений от идеальности) в условиях ограниченной информации о ПЖР при разных давлениях целесообразно использовать значения производной  $dy_i/dx_i$  в точках чистых компонентов:  $(dy_i/dx_i)_{x_i \rightarrow 0}$  и  $(dy_i/dx_i)_{x_i \rightarrow 1}$ . Данная производная равна тангенсу угла наклона касательной в соответствующей точке:  $x_i = 0$ ,  $x_i = 1$  и коррелирует со значениями коэффициентов распределения компонентов при бесконечном разбавлении.

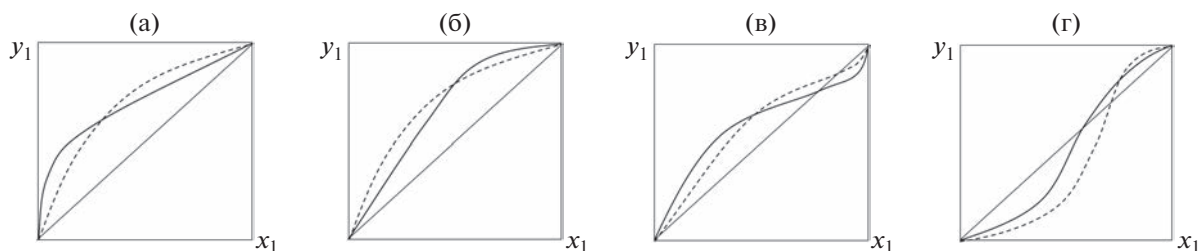
Следует отметить, что если в эотропной системе для всех составов относительная летучесть меняется в одном направлении при увеличении давления (возрастает или убывает), то угол наклона касательной в точках чистых компонентов будет меняться по-разному (антибатно). Если в такой системе присутствует точка пересечения кривых

фазового равновесия, то с увеличением давления тангенсы углов будет меняться в одном направлении (возрастать или убывать), т.е. симбатно.

Для азеотропных смесей во всем концентрационном диапазоне наблюдается инверсия величин относительной летучести: при расположении состава смеси по разные стороны от точки азеотропа на фазовой диаграмме относительная летучесть компонентов (при принятой их нумерации) принимает значения больше или меньше единицы. Для области  $\alpha_{ij} > 1$  повышение давления снижает величину  $\alpha_{ij}$  [25]. Для области  $\alpha_{ij} < 1$  повышение давления увеличивает значение  $\alpha_{ij}$ . Однако с точки зрения обогащения пара определенным компонентом ( $j$ ) в этой области составов жидкой фазы, обогащенных компонентом  $i$ , целесообразно рассматривать влияние давления на изменение относительной летучести другой пары компонентов  $ji$  ( $\alpha_{ji} > 1$ ). Здесь это влияние, как и в большинстве случаев, антибатно. Этот аспект весьма важен при исследовании влияния давления на ПЖР экстрактивных систем, в которых выбор разделяющего агента, направленно меняющего относительную летучесть, однозначно определяет качество дистиллята в процессе ЭР.

Нами проведен теоретический анализ термодинамически возможной эволюции зависимостей  $y(x)$  бинарных неидеальных смесей при изменении давления. На рис. 2 и в табл. 2 для иллюстрации алгоритма исследования зависимостей  $\alpha_{ij}(x_i, P)$  приведены тривиальные случаи фазового поведения бинарных систем при двух значениях давления ( $P_1 < P_2$ ).

Данные табл. 2 и рис. 1, 2 показывают, что в бинарных системах разного типа, проявляющих смешанные отклонения от идеального поведения или показывающих такую тенденцию, зависимости  $y(x)$  пересекаются и концентрационный диапазон разбивается на области разного влияния давления на относительную летучесть исходных компонентов. Последнее является определяю-



**Рис. 2.** Зависимости  $y(x)$  для бинарных систем с разными отклонениями от идеальности при варьировании давления ( $P_1 < P_2$ ): (а, б) –azeотропные; (в, г) – системы с положительным и отрицательным азеотропом,  $x_{т.п.}$  – точка пересечения кривых фазового равновесия при разных давлениях  $P_1$  – сплошная линия,  $P_2$  – пунктирная линия.

**Таблица 2.** Анализ влияния давления на величину относительной летучести в бинарных системах с разными видами отклонения от идеальности

| № пп | Характеристика системы               | Диапазон изменения состава $x_i$ |                                   | Изменение $\alpha_{12}$ при повышении давления ( $P_1 < P_2$ )                                                                                                         |
|------|--------------------------------------|----------------------------------|-----------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1    | Зеотропная, положительные отклонения | 1.1.                             | $x_1 < x_{т.п.}$                  | $\alpha_{12}(P_1) > \alpha_{12}(P_2), \alpha_{12} > 1$                                                                                                                 |
|      |                                      | 1.2.                             | $x_1 = x_{т.п.}$                  | $\alpha_{12}(P_1) = \alpha_{12}(P_2), \alpha_{12} > 1$                                                                                                                 |
|      |                                      | 1.3.                             | $x_1 > x_{т.п.}$                  | $\alpha_{12}(P_1) < \alpha_{12}(P_2), \alpha_{12} > 1$                                                                                                                 |
| 2    | Зеотропная, отрицательные отклонения | 2.1.                             | $x_1 < x_{т.п.}$                  | $\alpha_{12}(P_1) < \alpha_{12}(P_2), \alpha_{12} > 1$                                                                                                                 |
|      |                                      | 2.2.                             | $x_1 = x_{т.п.}$                  | $\alpha_{12}(P_1) = \alpha_{12}(P_2), \alpha_{12} > 1$                                                                                                                 |
|      |                                      | 2.3.                             | $x_1 > x_{т.п.}$                  | $\alpha_{12}(P_1) > \alpha_{12}(P_2), \alpha_{12} > 1$                                                                                                                 |
| 3    | Положительный азеотроп               | 3.1.                             | $x_1 < x_{т.п.}$                  | $\alpha_{12}(P_1) > \alpha_{12}(P_2), \alpha_{12} > 1$                                                                                                                 |
|      |                                      | 3.2.                             | $x_1 = x_{т.п.}$                  | $\alpha_{12}(P_1) = \alpha_{12}(P_2), \alpha_{12} > 1$                                                                                                                 |
|      |                                      | 3.3.                             | $x_{т.п.} < x_1 < x^{a3}(P_1)$    | $\alpha_{12}(P_1) < \alpha_{12}(P_2), \alpha_{12} > 1$                                                                                                                 |
|      |                                      | 3.4.                             | $x_1 = x^{a3}(P_1)$               | $\alpha_{12}(P_1) < \alpha_{12}(P_2), \alpha_{12}(P_1) = 1, \alpha_{12}(P_2) > 1$                                                                                      |
|      |                                      | 3.5.                             | $x^{a3}(P_1) < x_1 < x^{a3}(P_2)$ | $\alpha_{12}(P_1) < \alpha_{12}(P_2), \alpha_{12}(P_1) < 1, \alpha_{12}(P_2) > 1$                                                                                      |
|      |                                      | 3.6.                             | $x_1 = x^{a3}(P_2)$               | $\alpha_{12}(P_1) < \alpha_{12}(P_2), \alpha_{12}(P_1) < 1, \alpha_{12}(P_2) = 1$                                                                                      |
|      |                                      | 3.7.                             | $x_1 > x^{a3}(P_2)$               | $\alpha_{12}(P_1) < \alpha_{12}(P_2), \alpha_{12}(P_1) < 1, \alpha_{12}(P_2) < 1$<br>$\alpha_{21}(P_1) > \alpha_{21}(P_2), \alpha_{21}(P_1) > 1, \alpha_{21}(P_2) > 1$ |
| 4    | Отрицательный азеотроп               | 4.1.                             | $x_1 < x^{a3}(P_1)$               | $\alpha_{12}(P_1) > \alpha_{12}(P_2), \alpha_{12}(P_1) < 1, \alpha_{12}(P_2) < 1$<br>$\alpha_{21}(P_1) < \alpha_{21}(P_2), \alpha_{21}(P_1) > 1, \alpha_{21}(P_2) > 1$ |
|      |                                      | 4.2.                             | $x_1 = x^{a3}(P_1)$               | $\alpha_{12}(P_1) > \alpha_{12}(P_2), \alpha_{12}(P_1) = 1, \alpha_{12}(P_2) < 1$                                                                                      |
|      |                                      | 4.3.                             | $x^{a3}(P_1) < x_1 < x^{a3}(P_2)$ | $\alpha_{12}(P_1) > \alpha_{12}(P_2), \alpha_{12}(P_1) > 1, \alpha_{12}(P_2) < 1$                                                                                      |
|      |                                      | 4.4.                             | $x_1 = x^{a3}(P_2)$               | $\alpha_{12}(P_1) > \alpha_{12}(P_2), \alpha_{12}(P_1) > 1, \alpha_{12}(P_2) = 1$                                                                                      |
|      |                                      | 4.5.                             | $x^{a3}(P_2) < x_1 < x_{т.п.}$    | $\alpha_{12}(P_1) > \alpha_{12}(P_2), \alpha_{12}(P_1) > 1, \alpha_{12}(P_2) > 1$                                                                                      |
|      |                                      | 4.6.                             | $x_1 = x_{т.п.}$                  | $\alpha_{12}(P_1) = \alpha_{12}(P_2), \alpha_{12}(P_1) > 1, \alpha_{12}(P_2) > 1$                                                                                      |
|      |                                      | 4.7.                             | $x_1 > x_{т.п.}$                  | $\alpha_{12}(P_1) < \alpha_{12}(P_2), \alpha_{12}(P_1) > 1, \alpha_{12}(P_2) > 1$                                                                                      |

щим для выбора давления в процессе ректификационного разделения смесей.

В идеальных системах значения  $\alpha_{12} > 1$  всегда возрастают при понижении давления; в неидеальных зеотропных системах при отсутствии точек пересечения зависимостей  $y(x)$  значения  $\alpha_{12} > 1$  меняются разнонаправлено с изменением давления. При появлении точек пересечения влияние

давления различно для разных концентрационных областей.

В азеотропных системах к отмеченной выше специфике фазового поведения добавляется инверсия летучести компонентов. Этот факт принципиально не меняет характера зависимости  $\alpha_{12}(x_1, P)$ , однако следует отслеживать изменение величин  $\alpha_{12} < 1$  и учитывать обогащение паровой

Таблица 3. Физико-химические свойства чистых компонентов [32, 33]

| № пп | Название (обозначение) | $\Delta H^{\text{исп}}$ , кал/моль | Температура кипения, °С | Мол. объем, см <sup>3</sup> /моль |
|------|------------------------|------------------------------------|-------------------------|-----------------------------------|
| 1    | Ацетон (А)             | 6960                               | 56.2                    | 72.6                              |
| 2    | Бензол (Б)             | 7352                               | 80.1                    | 88.77                             |
| 3    | Бутанол (БС)           | 10300                              | 117.7                   | 91.51                             |
| 4    | Бутилпропионат (БП)    |                                    | 145.5                   | 147.94                            |
| 5    | Гексан (Гс)            | 6896                               | 68.75                   | 130.57                            |
| 6    | Гептан (Гп)            | 7576                               | 98.45                   | 147.36                            |
| 7    | Диметилформамид (ДМСО) | 10642                              | 190.74                  | 84.67                             |
| 8    | Диоксан (ДО)           | 8690                               | 101.45                  | 85.29                             |
| 9    | Изобутанол (ИБС)       | 10050                              | 107.85                  | 92.42                             |
| 10   | Изобутилацетат (ИБА)   | 8568                               | 126.05                  | 132.75                            |
| 11   | Изопропанол (ИПС)      | 9679                               | 82.05                   | 83.31                             |
| 12   | Изопропилацетат (ИПА)  | 7900                               | 88.52                   | 128.86                            |
| 13   | Метанол (МС)           | 8422                               | 64.53                   | 42.75                             |
| 14   | Метилацетат (МА)       | 7274                               | 57.05                   | 83.70                             |
| 15   | Метилэтилкетон (МЭК)   | 7460                               | 79.65                   | 89.57                             |
| 16   | Нонан (Н)              | 8823                               | 150.85                  | 178.63                            |
| 17   | Октан (О)              | 8225                               | 125.65                  | 126.92                            |
| 18   | Пентан (П)             | 6160                               | 36.05                   | 115.26                            |
| 19   | Пропанол (ПС)          | 9980                               | 97.2                    | 75.12                             |
| 20   | Пропилацетат (ПА)      | 8170                               | 101.6                   | 115.15                            |
| 21   | Толуол (Т)             | 7930                               | 110.6                   | 105.91                            |
| 22   | Циклогексан (ЦГ)       | 7160                               | 80.7                    | 107.9                             |
| 23   | Хлороформ (ХЛ)         | 7100                               | 61.1                    | 80.17                             |
| 24   | Этанол (ЭС)            | 9359                               | 78.31                   | 62.70                             |
| 25   | Этилацетат (ЭА)        | 7680                               | 77.20                   | 106.32                            |

фазы вторым компонентом. Здесь возможна ситуация, когда для жидкой фазы с концентрацией первого компонента выше азеотропной  $\alpha_{21}(P_2) > \alpha_{12}(P_1) > 1$ . Кроме того при изменении давления возможна эволюция и азеотропного состава, что может привести к расширению (уменьшению) диапазона концентраций, в котором изменение давление повышает относительную летучесть. Такое фазовое поведение систем открывает новые возможности управления составом продуктов и повышения эффективности ректификации при варьировании давления.

Для тройных систем оценку влияния давления на  $\alpha_{ij}$  проводили с учетом концентрационных зависимостей коэффициента активности компонентов в сечениях с постоянной концентрацией третьего (тяжелокипящего) компонента. В этом случае смесь рассматривается как псевдобинарная (в относительных процентах) и к ней применимы подходы и выводы, сформулированные в теоретической части [29, 30].

## РАСЧЕТНО-АНАЛИТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

При решении задач исследования использованы значения коэффициента относительной летучести, рассчитанные по данным ПЖР бинарных и тройных систем при разных давлениях. Также для анализа привлекаются концентрационные зависимости коэффициентов активности в бинарных системах и псевдобинарных системах, отвечающих сечениям производной диаграммы с разными концентрациями третьего (тяжелокипящего, низколетучего) компонента.

В качестве объектов исследования выбраны бинарные системы разной природы, с разным характером отклонения от идеального поведения:

системы, содержащие компоненты-гомологи (пентан–гексан, гексан–гептан, гептан–октан, октан–нонан), с поведением близким к идеальному;

зеотропные системы (ацетон–МЭК, диоксан–толуол);

система с отрицательным азеотропом (ацетон–хлороформ);

**Таблица 4.** Коэффициенты активности компонентов для бинарной системы П–Гс

| Давление       | 30 кПа              |                     | 101.3 кПа           |                     | 300 кПа             |                     |
|----------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| $x_{\text{П}}$ | $\gamma_{\text{П}}$ | $\gamma_{\text{Г}}$ | $\gamma_{\text{П}}$ | $\gamma_{\text{Г}}$ | $\gamma_{\text{П}}$ | $\gamma_{\text{Г}}$ |
| 0.2            | 0.947               | 0.998               | 0.961               | 0.998               | 0.972               | 0.998               |
| 0.4            | 0.965               | 0.987               | 0.974               | 0.991               | 0.982               | 0.993               |
| 0.6            | 0.982               | 0.968               | 0.987               | 0.976               | 0.991               | 0.982               |
| 0.8            | 0.995               | 0.935               | 0.996               | 0.952               | 0.997               | 0.965               |

**Таблица 5.** Значения относительной летучести пары компонентов П–Гс при разных давлениях и для разного состава смеси.

| $x_{\text{П}}$ , мол. доли | 30 кПа | 101.3 кПа | 300 кПа |
|----------------------------|--------|-----------|---------|
| 0.2                        | 3.19   | 2.70      | 2.37    |
| 0.5                        | 3.57   | 2.94      | 2.52    |
| 0.8                        | 4.03   | 3.22      | 2.70    |

системы с положительными азеотропами (бензол–пропанол, толуол–бутанол, циклогексан–пропанол, метанол–метилацетат, этанол–этилацетат, пропанол–пропилацетат, изопропанол–изопропилацетат, бутанол–бутилацетат, изобутанол–изобутилацетат и отрицательными азеотропами).

Третьим компонентом для всех систем выступает ДМСО; для смесей спирты – сложные эфиры уксусной кислоты дополнительно рассмотрен бутилпропионат (БП) [31]. Свойства индивидуальных компонентов приведены в табл. 3 [32, 33]. ДМСО и БП могут использоваться как разделяющие агенты в процессе ЭР, причем для системы

ИБС–ИБА наблюдается инверсия летучести компонентов в присутствии РА разной природы: ДМСО повышает летучесть сложного эфира, БП–спирта.

Исследуемые системы содержат компоненты (1 и 2) разных классов органических соединений. Такой выбор обусловлен необходимостью установления связи природы отклонений от идеального поведения в тройной и всех бинарных составляющих с характером влияния давления на  $\alpha_{12}$ .

В качестве методов исследования выбраны теоретический анализ и математическое моделирование парожидкостного равновесия в бинарных и тройных системах при разных давлениях в программном комплексе Aspen Plus V.10.0 (модели NRTL, UNIFAC). Для описания поведения паровой фазы в системах спирт – сложный эфир использовано уравнение НОС. Относительные ошибки описания ПЖР составляют не более 5%, что свидетельствует об адекватности моделей и возможности их использования в вычислительном эксперименте (моделирование парожидкостного равновесия в тройных системах и расчет процесса экстрактивной ректификации).

На рис. 3 приведены результаты моделирования ПЖР в одной из систем, содержащих компоненты гомологи (П–Гс). Система проявляет незначительные отрицательные отклонения от идеальности; коэффициент активности практически равен единице (табл. 4).

Для всех исходных составов смеси при увеличении давления с 30 до 300 кПа коэффициент относительной летучести падает (табл. 5).

Аналогичные результаты получены и для других систем-гомологов, в которых относительная летучесть повышается при уменьшении давления. В реальных бинарных системах (зеотропных и азеотропных) относительная летучесть с изменением давления меняется по-разному в случае наличия смешанных отклонений в системе (на зависимостях  $y(x)$  имеются точки пересечения).

Расчет ПЖР тройных систем 1–2–3 (к исследуемым системам добавлений третий компонент ДМСО (БП) проводился при разных давлениях в сечении с концентрацией третьего компонента 0.5 мол. долей. Следует отметить, что исследуемые тройные системы относятся к экстрактивным, поскольку ДМСО (БП) направленно меняет относительную летучесть базовых бинарных со-

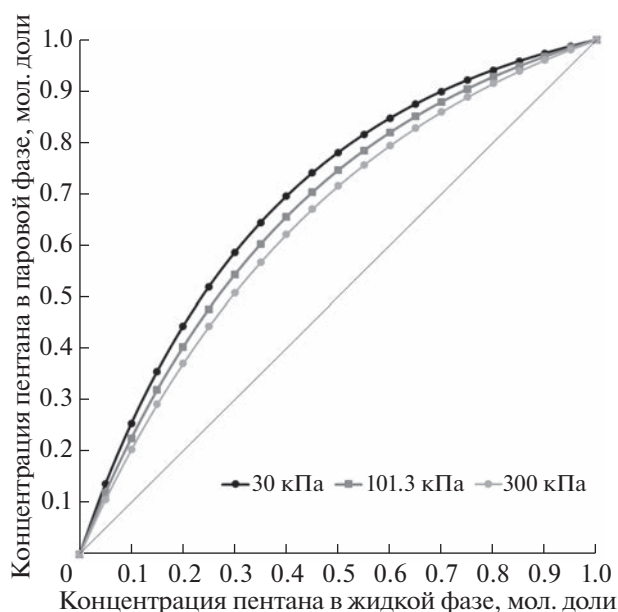
**Рис. 3.** Зависимости  $y(x)$  для системы пентан–гексан при трех давлениях.



Таблица 6. Относительная летучесть пары ИБС(1)–ИБА(2) в присутствии тяжелокипящего РА

| Конц. РА, мол. д. | Давление, кПа |             |             |
|-------------------|---------------|-------------|-------------|
|                   | 101.3         | 66.7        | 40.0        |
| РА–ДМСО           |               |             |             |
| 0.2               | 0.95 (1.05)*  | 0.89 (1.13) | 0.80 (1.24) |
| 0.4               | 0.70 (1.44)   | 0.64 (1.57) | 0.57 (1.75) |
| 0.6               | 0.52 (1.93)   | 0.47 (2.12) | 0.42 (2.41) |
| РА–БП             |               |             |             |
| 0.2               | 1.47          | 1.39        | 1.28        |
| 0.4               | 1.60          | 1.52        | 1.41        |
| 0.6               | 1.72          | 1.64        | 1.54        |

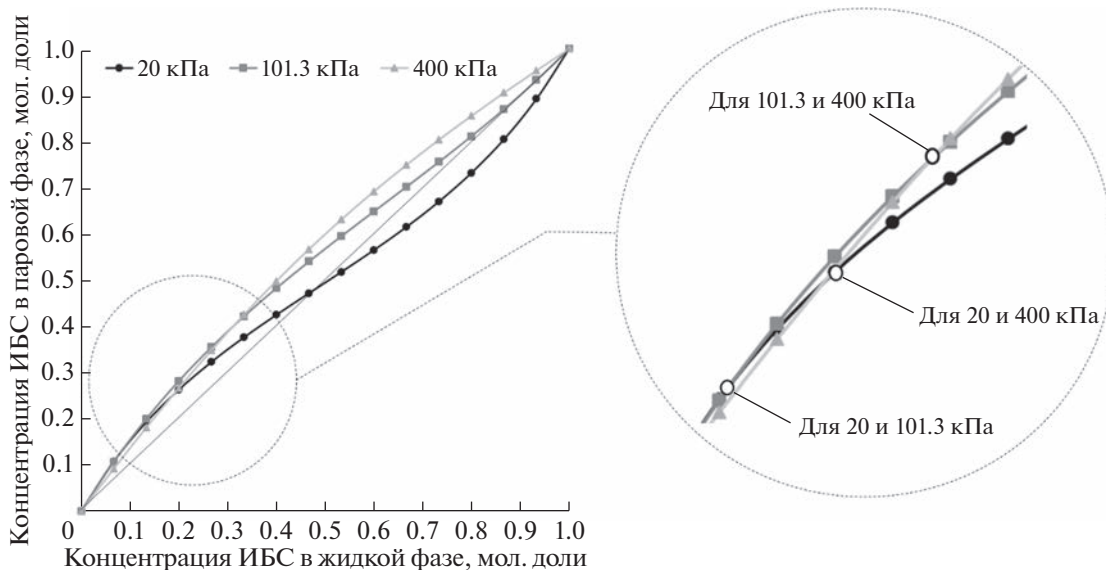
\* Примечание: в скобках приведено значение  $\alpha_{21}$ .

ставляющих. Добавленный третий компонент, в частности ДМСО, обладает низкой летучестью, поэтому исследование зависимости  $\alpha(x, P)$  проводили в сечении производной диаграммы с концентрацией ДМСО 0.5 мол. долей, т.е. в сечении система рассматривалась как псевдобинарная [29].

На величину  $\alpha$  в экстрактивных системах влияет не только избирательный характер межмолекулярного взаимодействия в составляющих 1-РА и 2-РА (соотношение  $\gamma_1/\gamma_2$ ), но и факт разбавления исходной смеси разделяющим агентом. Добавление РА повышает температуру кипения смеси и может изменить соотношение  $P_1^0/P_2^0$  в формуле (1), что особенно важно при наличии точки Банкрофта на зависимости  $P(T)$  в рассматриваемом температурном диапазоне (системы ЦГ–ПС, ПС–ПА, ИБС–ИБА).

Принципиальным моментом при анализе влияния давления на относительную летучесть ис-

ходных (разделяемых) компонентов в присутствии разделяющих агентов в процессе ЭР является выполнение условия выделения в дистилляте одного и того же компонента, для которого значение  $\alpha_{ij}$  должно быть больше единицы. Таким образом, необходимо исключить инверсию летучестей разделяемых компонентов, связанную с наличием азеотропов (как было показано на более простом примере бинарных систем), и возможную инверсию при использовании разделяющих агентов другой природы. В этом плане показательны системы спирт–сложный эфир, в которых в присутствии ДМСО повышается летучесть эфира, в присутствии БП – спирта. Данные табл. 6 иллюстрируют разное влияние природы РА на относительную летучесть пары ИБС–ИБА. В присутствии ДМСО повышается летучесть ИБА; в присутствии БП–ИБС.

Рис. 4. Зависимости  $y(x)$  для бинарной системы ИБС–ИБА при трех давлениях.



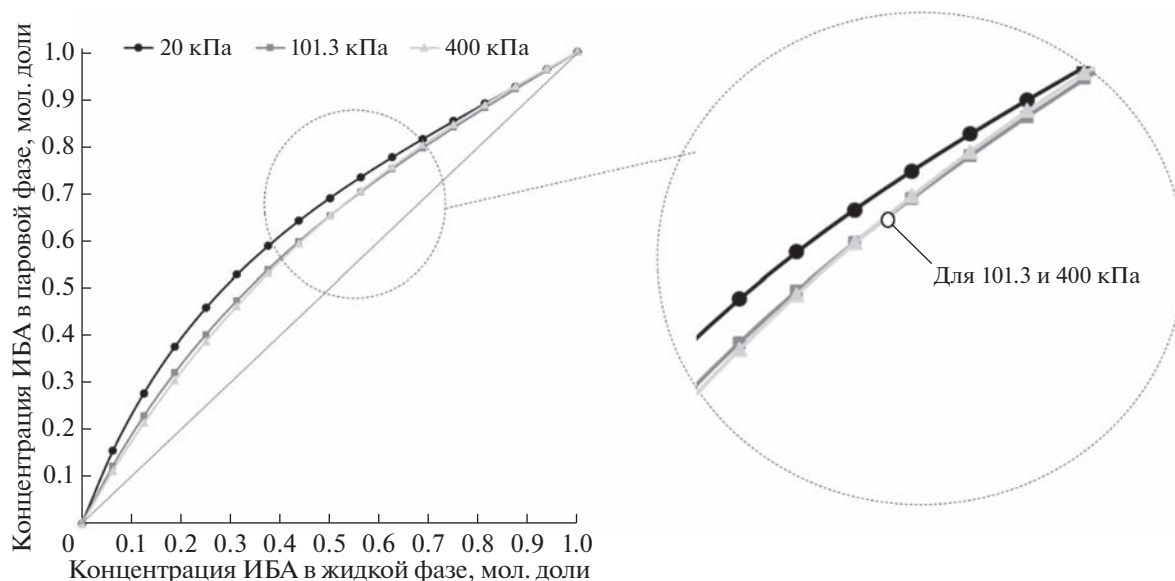


Рис. 5. Зависимости  $y(x)$  для псевдобинарной системы ИБС–ИБА с ДМСО (сечение  $x_{\text{ДМСО}} = 0.5$  мол. д.) при трех давлениях.

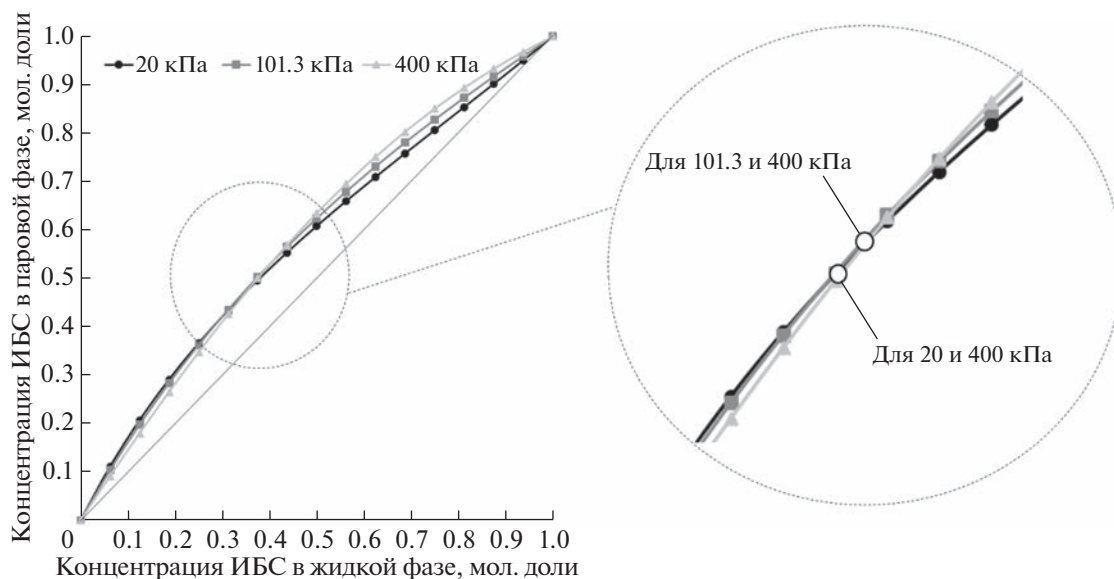


Рис. 6. Зависимости  $y(x)$  для псевдобинарной системы ИБС ИБА с БП (сечение  $x_{\text{БП}} = 0.5$  мол. д.) при трех давлениях.

Как видно, для ДМСО с повышением давления значение  $\alpha_{21}$  уменьшается, а значение  $\alpha_{12}$  увеличивается. При этом для корректного выбора давления в колонне ЭР нужно руководствоваться увеличением относительной летучести компонента, выделяемого в дистиллят в присутствии конкретного РА. Следовательно, при разделении смеси конкретного состава с выделением в дистилляте колонны ЭР ИБА рекомендуется технологически приемлемое понижение давления в колонне ЭР. Для БП при повышении давления растет относительная летучесть пары ИБС–ИБА и рекомендуется технологически приемлемое по-

вышение давление в колонне ЭР (в дистилляте выделяется ИБС).

Следует отметить, что группа тройных систем, содержащих сложные эфиры уксусной кислоты и спирты  $C_1$ – $C_4$  нормального и изостроения, оказалась наиболее представительной. В качестве примера для системы ИБС–ИБА приведены зависимости, отражающие влияние давления на величину относительной летучести  $\alpha$  в бинарной (рис. 4) и тройной системе на сечении с концентрацией разделяющего агента БП (рис. 5) и ДМСО (рис. 6) в 0.5 мол. долей. В табл. 7 приведены численные значения относительной летучести пары компо-

**Таблица 7.** Значения относительной летучести пары компонентов ИБС–ИБА при разных давлениях и для разного состава смеси

| $x_{\text{ИБС}}$ , мол. доли | 20 кПа | 101.3 кПа | 400 кПа |
|------------------------------|--------|-----------|---------|
| 0.067                        | 1.68   | 1.67      | 1.41    |
| 0.1333                       | 1.55   | 1.62      | 1.43    |
| 0.267                        | 1.31   | 1.51      | 1.47    |
| 0.6                          | 0.87   | 1.23      | 1.50    |

нентов ИБС–ИБА при трех давлениях (20, 101 и 400 кПа) для четырех концентраций ИБС: 0.067, 0.1333, 0.267 мол. д., 0.6 мол. д.

Для объяснения разного характера влияния давления на относительную летучесть дополнительно привлекалась информация о зависимостях  $\gamma(x, P)$  в сечениях производной диаграммы, которая представлена в табл. 8.

**Таблица 8.** Значения коэффициентов активности при разных давлениях и составах исходной смеси (системы ИБС–ИБА)

| Давление                                                                  | 20 кПа                |                       | 101.3 кПа             |                       | 400 кПа               |                       |
|---------------------------------------------------------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| Бинарная система ИБС + ИБА                                                |                       |                       |                       |                       |                       |                       |
| $x_{\text{ИБС}} (\text{ИБА})$                                             | $\gamma_{\text{ИБС}}$ | $\gamma_{\text{ИБА}}$ | $\gamma_{\text{ИБС}}$ | $\gamma_{\text{ИБА}}$ | $\gamma_{\text{ИБС}}$ | $\gamma_{\text{ИБА}}$ |
| 0.0667                                                                    | 1.71                  | 1.0                   | 1.27                  | 1.0                   | 0.97                  | 1.0                   |
| 0.2                                                                       | 1.49                  | 1.03                  | 1.21                  | 1.01                  | 0.98                  | 1.0                   |
| 0.4667                                                                    | 1.2                   | 1.15                  | 1.1                   | 1.07                  | 1.0                   | 1.0                   |
| 0.6                                                                       | 1.11                  | 1.25                  | 1.06                  | 1.12                  | 1.0                   | 1.01                  |
| 0.8                                                                       | 1.03                  | 1.49                  | 1.01                  | 1.24                  | 1.0                   | 1.03                  |
| Бинарная система ИБС + ДМСО                                               |                       |                       |                       |                       |                       |                       |
| 0.0667                                                                    | 0.62                  | 0.999                 | 0.49                  | 0.999                 | 0.4                   | 0.999                 |
| 0.2                                                                       | 0.71                  | 0.99                  | 0.57                  | 0.98                  | 0.46                  | 0.98                  |
| 0.4667                                                                    | 0.86                  | 0.93                  | 0.75                  | 0.90                  | 0.63                  | 0.87                  |
| 0.6                                                                       | 0.92                  | 0.89                  | 0.84                  | 0.83                  | 0.74                  | 0.77                  |
| 0.8                                                                       | 0.98                  | 0.80                  | 0.95                  | 0.66                  | 0.091                 | 0.54                  |
| Бинарная система ИБА + ДМСО                                               |                       |                       |                       |                       |                       |                       |
| 0.0667                                                                    | 3.41                  | 1.01                  | 2.98                  | 1.01                  | 2.63                  | 1.01                  |
| 0.2                                                                       | 2.42                  | 1.07                  | 2.22                  | 1.06                  | 2.04                  | 1.05                  |
| 0.4667                                                                    | 1.47                  | 1.38                  | 1.42                  | 1.34                  | 1.37                  | 1.30                  |
| 0.6                                                                       | 1.25                  | 1.67                  | 1.22                  | 1.59                  | 1.20                  | 1.52                  |
| 0.8                                                                       | 1.06                  | 2.45                  | 1.05                  | 2.26                  | 1.05                  | 2.09                  |
| Псевдобинарная система ИБС + ИБА (сечение $x_{\text{ДМСО}} = 0.5$ мол.д.) |                       |                       |                       |                       |                       |                       |
| 0.125                                                                     | 0.85                  | 2.56                  | 0.75                  | 2.24                  | 0.64                  | 1.97                  |
| 0.375                                                                     | 0.81                  | 2.11                  | 0.69                  | 1.92                  | 0.57                  | 1.75                  |
| 0.625                                                                     | 0.79                  | 1.76                  | 0.64                  | 1.66                  | 0.52                  | 1.56                  |
| 0.875                                                                     | 0.77                  | 1.51                  | 0.60                  | 1.45                  | 0.47                  | 1.39                  |
| Бинарная система ИБС + БП                                                 |                       |                       |                       |                       |                       |                       |
| 0.06                                                                      | 1.48                  | 1.001                 | 1.18                  | 1.00                  | 0.96                  | 0.999                 |
| 0.2                                                                       | 1.42                  | 1.01                  | 1.19                  | 1.01                  | 0.998                 | 0.999                 |
| 0.5                                                                       | 1.21                  | 1.13                  | 1.12                  | 1.07                  | 1.03                  | 1.01                  |
| 0.6                                                                       | 1.14                  | 1.22                  | 1.08                  | 1.12                  | 1.02                  | 1.03                  |
| 0.8                                                                       | 1.04                  | 1.53                  | 1.03                  | 1.30                  | 1.01                  | 1.09                  |
| Бинарная система ИБА + БП                                                 |                       |                       |                       |                       |                       |                       |
| 0.06                                                                      | 0.94                  | 0.998                 | 0.95                  | 0.999                 | 0.76                  | 0.998                 |
| 0.2                                                                       | 0.95                  | 0.997                 | 0.97                  | 0.997                 | 0.85                  | 0.98                  |
| 0.5                                                                       | 0.97                  | 0.97                  | 0.993                 | 0.992                 | 0.96                  | 0.94                  |
| 0.6                                                                       | 0.975                 | 0.960                 | 0.996                 | 0.989                 | 0.98                  | 0.93                  |
| 0.8                                                                       | 0.991                 | 0.903                 | 0.999                 | 0.984                 | 0.995                 | 0.91                  |
| Псевдобинарная система ИБС + ИБА (сечение $x_{\text{БП}} = 0.5$ мол.д.)   |                       |                       |                       |                       |                       |                       |
| 0.125                                                                     | 1.62                  | 0.96                  | 1.20                  | 0.99                  | 0.90                  | 0.95                  |
| 0.375                                                                     | 1.48                  | 0.96                  | 1.19                  | 0.988                 | 0.96                  | 0.93                  |
| 0.625                                                                     | 1.36                  | 0.98                  | 1.16                  | 0.986                 | 1.001                 | 0.88                  |
| 0.875                                                                     | 1.25                  | 1.005                 | 1.13                  | 0.985                 | 1.02                  | 0.82                  |

Как видно, в системе наблюдаются смешанные отклонения от идеального поведения (величина коэффициента активности принимает значения больше и меньше единицы). Последнее, как показали результаты исследования, является условием пересечения кривых фазового равновесия и появления областей концентраций в бинарной и псевдобинарной системе, в которых характер влияния давления на относительную летучесть различен. Таким образом, при выборе давления в колонне обычной и экстрактивной ректификации важно учитывать установленные закономерности, поскольку они оказывают влияние на составы конечных продуктов.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе описана и проиллюстрирована примерами реальных систем зависимость относительной летучести компонентов ( $\alpha_{ij}$ ) бинарных систем разной природы (идеальные, неидеальные зеоотропные, азеотропные с положительными и отрицательными отклонениями от закона Рауля) от состава исходной смеси, давления, соотношения теплот парообразования, характера отклонения парожидкостного равновесия от идеального поведения. Выявлено, что при проявлении смешанных отклонений в бинарных и в сечении с постоянной концентрацией РА тройных смесях следует ожидать разного влияния давления на относительную летучесть для разных составов исходных смесей. При этом рассматриваются закрепленный состав жидкой фазы, значения  $\alpha_{ij}$  больше единицы и принимается допущение о том, что давление не меняет соотношения парциальных молярных теплот парообразования компонентов. Указанные допущения соответствуют реальным процессам ректификации и экстрактивной ректификации. Полученные нами результаты в ряде рассмотренных случаев подтверждают встречающееся в литературе эмпирическое правило о повышении относительной летучести разделяемых компонентов в присутствии РА при понижении давления. Отчасти это связано с тем, что при выборе селективного РА исходная смесь в сечении  $x_{РА} = \text{const}$  (при его достаточно высоком расходе) ведет себя как псевдобинарная псевдозеотропная, поэтому в ней реализуется закономерность, характерная для зеоотропных смесей: относительная летучесть повышается при понижении давления. В то же время для систем, характеризующихся смешанными отклонениями, концентрационный симплекс разбивается на области, в которых при изменении давления значения коэффициента относительной летучести уменьшаются (увеличиваются). Данный факт позволяет на этапе выбора рабочего давления в колоннах усовершенствовать процедуру оптимизации процесса разделения смеси конкретного состава. Рекомендован массив информации, необходимый для установления характера влияния давления на относительную летучесть (данные ПЖР бинарных составляющих,

коэффициенты активности, коэффициенты распределения при разных давлениях).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 19-19-00620-П).

### ОБОЗНАЧЕНИЯ

|               |                                                                |
|---------------|----------------------------------------------------------------|
| А             | ацетон                                                         |
| Б             | бензол                                                         |
| В             | вода                                                           |
| БС            | бутанол                                                        |
| БП            | бутилпропионат                                                 |
| Гс            | гексан                                                         |
| Гп            | гептан                                                         |
| ДМСО          | диметилсульфоксид                                              |
| ДО            | диоксан                                                        |
| ИБА           | изобутилацетат                                                 |
| ИБС           | изобутанол                                                     |
| ИПС           | изопропанол                                                    |
| ИПА           | изопропилацетат                                                |
| М             | метанол                                                        |
| МА            | метилацетат                                                    |
| МЭК           | метилэтилкетон                                                 |
| Н             | нонан                                                          |
| О             | октан                                                          |
| П             | пентан                                                         |
| ПЖР           | паро-жидкостное равновесие                                     |
| ПС            | пропанол                                                       |
| ПА            | пропилацетат                                                   |
| РА            | разделяющий агент                                              |
| Т             | толуол                                                         |
| ЦГ            | циклогексан                                                    |
| ХЛ            | хлороформ                                                      |
| ЭА            | этилацетат                                                     |
| ЭР            | экстрактивная ректификация                                     |
| ЭС            | этанол                                                         |
| $\alpha_{ij}$ | коэффициент относительной летучести пары $i$ - $j$ компонентов |
| $\Delta H_i$  | теплота испарения                                              |
| $\gamma_i$    | коэффициент активности компонента                              |
| $K$           | коэффициент распределения компонента между фазами              |
| $L_i$         | молярная теплота испарения, скрытая теплота парообразования    |
| $P_i^0$       | упругость пара при температуре кипения раствора                |
| $P$           | давление                                                       |
| $R$           | универсальная газовая постоянная                               |

|     |                                        |
|-----|----------------------------------------|
| $T$ | температура                            |
| $x$ | концентрация компонента в жидкой фазе  |
| $y$ | концентрация компонента в паровой фазе |

## ИНДЕКСЫ

|     |                   |
|-----|-------------------|
| 0   | чистый компонент  |
| аз  | азеотроп          |
| ид  | идеальный         |
| исп | испарение         |
| тп  | точка пересечения |

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фролкова А.К. Разделение азеотропных смесей. Физико-химические основы и технологические приемы. М.: Гуманитар. изд. центр ВЛАДОС, 2010.
2. Фролкова А.К., Фролкова А.В., Раева В.М., Жучков В.И. Особенности ректификационного разделения многокомпонентных смесей // Тонкие химические технологии. 2022. № 17(2). С. 87. (Frolkova A.K., Frolkova A.V., Raeva V.M., Zhuchkov V.I. Features of distillation separation of multicomponent mixtures // Fine Chem. Technol. 2022. № 17(2). P. 87. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2022-17-2-87-106>)
3. Gaganov I.S., Belim S.S., Frolkova A.V., Frolkova A.K. Development of Flowsheet of Separation of a Phenol Production Mixture Based on the Analysis of Phase Equilibrium Diagrams // Theor. Found. Chemical Eng. 2023. V. 57. № 1. P. 35. <https://doi.org/10.1134/S0040579523010049>
4. Раева В.М., Фролкова А.К., Рыжкин Д.А. Закономерности экстрактивной ректификации смеси метанол–ацетонитрил–тетрагидрофуран–вода при разном давлении // Химическая технология. 2023. № 24(4). С. 151. <https://doi.org/10.31044/1684-5811-2023-24-4-151-159>
5. Анохина Е.А. Энергосбережение в процессах экстрактивной ректификации // Вестник МИТХТ им. М.В. Ломоносова. 2013. Т. 8. № 5. С. 3.
6. Gerbaud V., Rodriguez-Donis I., Hegely L., Lang P., Denes F., You X., Review of extractive distillation. Process design, operation optimization and control // Chem. Eng. Res. Des. 2019. V. 141. P. 229. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2018.09.020>
7. Zhigang L., Chengyue L., Biaohua C. Extractive Distillation: A Review // Sep. Purif. Rev. 2003. № 32. 121.
8. Lv L., Li H., Zhang Z., Huang H. Comparison of the economy and controllability of pressure swing distillation with two energy-saving modes for separating a binary azeotrope containing lower alcohols // Processes. 2019. № 7. 730.
9. Wang K., Li J., Liu P., Lian M., Du T. Pressure swing distillation for the separation of methyl acetate-methanol azeotrope // Asia-Pac. J. Chem. Eng. 2019. № 14. P. 2319.
10. Cui C., Sun J. Rigorous desing and simultaneous optimization of extractive distillation systems considering the effect of column pressures // Chem. Engin. Process.: Process Intensif. 2019. V. 139. P. 68.
11. Frolkova A.K., Zhuchkov V.I., P.G. Rum'eantsev. Ionic liquids as separating agents in extractive rectification // Chem. Eng. Res. Design. 2015. V. 99. P. 215.
12. Zhuchkov V.I., Raeva V.M., Frolkova A.K. The choice of selective agents for extractive distillation by gas–liquid chromatography. Theor. Found. Chemical Eng. 2017. V. 51. № 6. P. 1047. <https://doi.org/10.1134/S0040579517060185>
13. Клаузнер П.С., Рудаков Д.Г., Анохина Е.А., Тимошенко А.В. Применение схем с частично связанными тепловыми и материальными потоками и тепловых насосов для снижения энергетических затрат на экстрактивную ректификацию смеси изобутиловый спирт–изобутилацетат с диметилформамидом // Теорет. основы хим. технологии. 2020. Т. 54. № 3. С. 276. (Klauzner P.S., Rudakov D.G., Anokhina E.A., Timoshenko A.V. Use of partially thermally coupled distillation systems and heat pumps for reducing the energy consumption in the extractive distillation of an isobutanol–isobutyl acetate mixture using dimethylformamide // Theor. Found. Chem. Eng. 2020. T. 54. № 3. C. 397).
14. Анохина Е.А., Якутин Р.И., Тимошенко А.В. Очистка бензола от тиофена экстрактивной ректификацией с применением колонн с боковым отбором в паровой фазе // Теорет. основы хим. технологии. 2021. Т. 55. № 5. С. 578. (Anokhina E.A., Yakutin R.I., Timoshenko A.V. Purifying benzene from thiophene by extractive distillation using columns with side withdrawal in the vapor phase // Theor. Found. Chem. Eng. 2021. T. 55. № 5. C. 880).
15. Frolkova A.K., Frolkova A.V., Gaganov I.S. Extractive and auto-extractive distillation of azeotropic mixtures // Chem. Eng. Technol. 2021. T. 44. № 8. C. 1397.
16. Жучков В.И., Румянцев П.Г., Решетов С.А., Челюскина Т.В., Фролкова А.К. Экспериментальные исследования экстрактивной ректификации в присутствии ионной жидкости // Вестник МИТХТ. 2011. Т. 6. № 3. С. 44.
17. Zhuchkov V.I., Raeva V.M., Frolkova A.K. Study of the Selectivity of Binary Agents by Gas–Liquid Chromatography // Theor. Found. Chem. Eng. V. 54. 2020. P. 194.
18. Yang A., Sun S., Shi T., Xu D., Ren J., Shen W. Energy-efficient extractive pressure-swing distillation for separating binary minimum azeotropic mixture dimethyl carbonate and ethanol // Sep. and Pur. Tech. 2019. V. 229. P. 115817.
19. Shi T., Chun W., Yang A., Jin S., Shen W., Ren J., Gu J. The process control of the triple-column pressure extractive distillation with partial heat integration // Sep. and Pur. Tech. 2020. V. 238 P. 116416.
20. Решетов С.А. Предсинтез схем ректификации многокомпонентных полиазеотропных смесей. М.: Гуманитар. изд. центр ВЛАДОС, 2014.
21. Полковниченко А.В., Челюскина Т.В. Взаимные преобразования диаграмм единичных  $\alpha$ -линий систем бутилбутират–масляная кислота–разделяющий агент // Химия и технология органических веществ. 2021. № 1(17). С. 21.

22. Челюскина Т.В., Бедретдинов Ф.Н. Математическое моделирование экстрактивной ректификации смеси бутилбутират–масляная кислота // Теорет. основы хим. технологии. 2016. Т. 50. № 5. С. 516. <https://doi.org/10.7868/S0040357116050018>
23. Бедретдинов Ф.Н., Прудников С.А., Челюскина Т.В. Математическое моделирование процесса экстрактивной ректификации смеси бутилпропионат–пропионовая кислота // Химия и технология органических веществ. 2021. № 4 (20). С. 32.
24. Полковниченко А.В., Челюскина Т.В. Ректификационное разделение промышленной смеси изобутилацетат–уксусная кислота–изоамилацетат // Теорет. основы хим. технологии. 2023. Т. 57. № 4. С. 433. <https://doi.org/10.31857/S0040357123040097>
25. Термодинамика равновесия жидкость–пар / Под ред. Морачевского А.Г. Л.: Химия, 1989.
26. Раева В.М. Теплоты испарения бинарных смесей // Вестник МИТХТ им. М.В. Ломоносова. 2013. Т. 8. № 1. С. 43.
27. Серафимов Л.А., Раева В.М., Фролкова А.К. Понятие идеального в химической термодинамике // Вестник МИТХТ им. М.В. Ломоносова. 2012. Т. 7. № 5. С. 57.
28. Raeva V.M., Frolkova A.V., Serafimov L.A. Determination of concentration regions of existence of ternary azeotropes: systems showing mixed deviations from ideal behavior // Theor. Found. Chem. Eng. 2009. T. 43. № 5. С. 676.
29. Серафимов Л.А., Фролкова А.К., Тациевская Г.И. Системы экстрактивной ректификации с нераспределенными между фазами разделяющими агентами // Теор. основы хим. технологии. 2004. Т. 38. № 1. С. 24.
30. Серафимов Л.А., Фролкова А.К., Тациевская Г.И. Преобразование диаграмм псевдоазеотропных смесей // Теор. основы хим. технологии. 2005. Т. 39. № 2. С. 192.
31. Клаузнер П.С., Рудаков Д.Г., Анохина Е.А., Тимошенко А.В. Энергосбережение в экстрактивной ректификации смеси изобутиловый спирт–изобутилацетат с бутилпропионатом // Тонкие химические технологии. 2020. № 15(4). С. 14.
32. Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей. Л.: Химия, 1982.
33. База данных национального института стандартов и технологий (NIST). № 69. 2018.