

*На правах рукописи*



**Полковниченко Андрей Владимирович**

**НАПРАВЛЕННОЕ ИЗМЕНЕНИЕ ДИАГРАММ ФАЗОВОГО РАВНОВЕСИЯ  
БИАЗЕОТРОПНЫХ СИСТЕМ КАК ОСНОВА ПОВЫШЕНИЯ  
ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРОЦЕССА РЕКТИФИКАЦИОННОГО  
РАЗДЕЛЕНИЯ**

2.6.13. Процессы и аппараты химических технологий

**Автореферат**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Москва – 2022

Работа выполнена на кафедре химии и технологии основного органического синтеза Института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «МИРЭА – Российский технологический университет» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Научный руководитель	<b>Челюскина Татьяна Владимировна</b> доктор технических наук, доцент
Официальные оппоненты:	<b>Тойкка Александр Матвеевич</b> , доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой химической термодинамики и кинетики Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет» (СПбГУ) <b>Клинов Александр Вячеславович</b> , доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой процессов и аппаратов химической технологии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет» (КНИТУ)
Ведущая организация:	Федеральное государственное унитарное предприятие «Государственный научно-исследовательский институт органической химии и технологии» (ФГУП «ГосНИИОХТ»)

Защита состоится 22.12.2022 г. в 13.00 на заседании диссертационного совета 02.6.013.95 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН) по адресу: 119991, Москва, Ленинский проспект, 31.

С диссертацией и авторефератом можно ознакомиться у Ученого секретаря ИОНХ РАН (Ленинский просп., д. 31) и на сайте ИОНХ РАН: <https://www.igic.ras.ru>.

Автореферат разослан «18» ноября 2022 года.

Ученый секретарь диссертационного совета,  
кандидат химических наук

О.И. Покровский

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность темы исследования и степень её разработанности

Процессы ректификации являются одними из наиболее высокопроизводительных и в то же время энергоемких методов разделения в основном органическом синтезе. Соответственно, при создании новых и модернизации существующих технологий большое внимание уделяется определению рабочих параметров процесса, обеспечивающих получение целевых продуктов требуемого качества с наименьшими энергетическими затратами. Вместе с тем, разделение смесей, включающих компоненты с близкой летучестью или образующих азеотропы различной компонентности, – сложная многоуровневая задача. Первым этапом ее решения является предложенный Л.А. Серафимовым и В.Т. Жаровым для моноазеотропных систем метод термодинамико-топологического анализа (ТТА) структур диаграмм фазового равновесия (СДФР), развитый для биазеотропных трехкомпонентных систем в последующих работах Л.А. Серафимова с Л.Ф. Комаровой, Ю.Н. Гарбером, Т.М. Кушнер и Т.В. Челюскиной.

Еще на стадии предпроектной разработки технологических схем разделения существенную роль в организации процесса ректификации играют топологические и геометрические особенности СДФР жидкость - пар. Они определяют область протекания процесса и достижимость тех или иных конечных составов продуктов ректификационного разделения. В связи с этим необходима исчерпывающая информация о термодинамически возможных СДФР и вариантах их преобразований.

Анализ литературы показал, что созданная к настоящему времени классификация СДФР биазеотропных трехкомпонентных систем включает 74 типа; тогда как подтипы, а также их преобразования рассмотрены лишь для ряда диаграмм с заданным граничным контуром, как правило, на примере конкретных смесей. В связи с этим актуальны систематизация подтипов СДФР биазеотропных систем и исследование закономерностей изменения их топологической структуры для выбора условий ректификационного разделения, что является важной научной задачей, на решение которой направлена настоящая работа.

Работа выполнена в рамках проекта № 18-03-01224-а Российского фонда фундаментальных исследований.

### Цель и задачи работы

**Цель работы:** установление закономерностей направленного изменения диаграмм фазового равновесия жидкость - пар биазеотропных систем при варьировании давления для повышения эффективности процесса ректификационного разделения.

Для достижения указанной цели необходимо решить следующие **задачи:**

1) с использованием положений теории тангенциальной азеотропии выявить пути трансформаций СДФР при варьировании давления;

2) получить все термодинамически возможные подтипы СДФР и представить их в виде атласа;

3) для структур диаграмм фазового равновесия одного и того же класса биазеотропных систем построить диаграммы единичных  $K$ - и  $\alpha$ -многообразий и установить пути их преобразований;

4) провести математическое моделирование фазового равновесия и расчет процессов ректификационного разделения исследуемых смесей;

5) установить связь между преобразованиями диаграмм фазового равновесия и условиями режимов процесса ректификации, приводящими к энергосбережению, на примере реальных смесей, в том числе имеющих промышленное значение.

**Объектом исследования** являются биазеотропные трехкомпонентные системы, включающие бинарную биазеотропную составляющую и не содержащие тройных азеотропов. Такие системы относятся к первой группе диаграмм по классификации Л.А. Серафимова и Т.В. Челюскиной.

### **Научная новизна работы**

1. Установлены пути преобразований структур диаграмм фазового равновесия зеотропных, моно- и биазеотропных трехкомпонентных систем через стадии образования бинарных внутренних и граничных тангенциальных азеотропов.

2. Получены 116 подтипов СДФР биазеотропных трехкомпонентных систем, в том числе 91 неизвестный ранее. Все структуры отвечают правилу азеотропии.

3. Выявлены особенности преобразований диаграмм единичных  $\alpha$ -линий при варьировании давления (в рамках одного и того же класса СДФР исследуемых систем), связанные с перераспределением полей коэффициентов относительной летучести, что необходимо учитывать при разработке стратегии разделения сложных смесей.

4. Получены новые экспериментальные данные о парожидкостном равновесии в системах изобутилацетат – сульфолан и уксусная кислота – сульфолан.

5. На примере систем бутилбутират – масляная кислота – нитробензол и бутилбутират – масляная кислота –  $\gamma$ -бутиролактон показана возможность управления составами продуктовых потоков в процессе экстрактивной ректификации за счет инверсии относительной летучести компонентов при варьировании давления.

### **Теоретическая значимость работы**

Выявлены новые закономерности появления бинарной биазеотропии в трехкомпонентных системах. Синтезированы новые и обобщены уже представленные в литературе СДФР исследуемых трехкомпонентных биазеотропных систем, расширена их классификация.

На основе анализа преобразований СДФР зеотропных, моно- и биазеотропных трехкомпонентных систем, а также хода единичных  $K$ - и  $\alpha$ -многообразий установлены пути направленного изменения диаграмм фазового равновесия биазеотропных систем для повышения эффективности процессов ректификационного разделения.

Совокупность полученных результатов обладает прогностическими возможностями и вносит вклад в теоретические основы процессов ректификационного разделения биазеотропных смесей.

### **Практическая значимость работы**

1. Создан атлас подтипов СДФР исследуемых биазеотропных трехкомпонентных систем, которым могут быть поставлены в соответствие как ранее обнаруженные, так и вновь найденные реальные системы.

2. Получены параметры модели NRTL-НОС для систем изобутилацетат - сульфолан и уксусная кислота - сульфолан, необходимые для расчета процессов разделения бинарных и многокомпонентных смесей.

3. Предложена принципиальная технологическая схема полного разделения смеси изобутилацетат – уксусная кислота – изоамилацетат, являющейся продуктом переработки многотоннажного отхода спиртовой промышленности, включающая колонну обычной ректификации (выделение изоамилацетата) и комплекс экстрактивной ректификации с применением сульфолана (выделение изобутилацетата). Определены параметры работы колонн.

4. Показано, что направленное изменение диаграмм фазового равновесия позволяет существенно снизить энергозатраты на выделение изоамилацетата на 10%, изобутилацетата на 19%; на полное разделение смеси изобутилацетат – уксусная кислота – изоамилацетат на 14.5 %.

Диссертационная работа **соответствует научной специальности 2.6.13. Процессы и аппараты химических технологий** в части: теория подобия, моделирование и масштабирование химико-технологических процессов и аппаратов, машин и агрегатов; методы и способы интенсификации химико-технологических процессов, в том числе с помощью физико-химических воздействий на перерабатываемые материалы; методы изучения, совершенствования и создания ресурсо- и энергосберегающих процессов и аппаратов в химической и смежных отраслях промышленности, обеспечивающие минимизацию отходов, газовых выбросов и сточных вод, в том числе разработка химико-технологических процессов переработки отходов.

### **Методология и методы исследования**

Для решения задач и достижения поставленной цели использован ряд современных методов исследования, а именно: термодинамико-топологический анализ; теория тангенциальной азеотропии; натурный и вычислительный эксперименты, осуществленные с применением типового лабораторного оборудования и современного лицензионного программного комплекса Aspen Plus®.

### Положения, выносимые на защиту

- закономерности преобразований структур диаграмм фазового равновесия зеотропных, моно- и биазеотропных трехкомпонентных систем через стадии образования бинарных внутренних и граничных тангенциальных азеотропов;
- расширение классификации структур диаграмм фазового равновесия биазеотропных трехкомпонентных систем;
- экспериментальные и расчетные данные о парожидкостном равновесии в системах изобутилацетат – сульфолан и уксусная кислота – сульфолан;
- расчетные данные о парожидкостном равновесии в системах бутилбутират - масляная кислота - нитробензол, бутилбутират - масляная кислота -  $\gamma$ -бутиролактон, изобутилацетат – уксусная кислота – изоамилацетат, изобутилацетат – уксусная кислота – сульфолан;
- процесс экстрактивной ректификации, основанный на управлении составами продуктовых потоков за счет инверсии летучестей компонентов базовой (разделяемой) смеси при различных давлениях в системе бутилбутират - масляная кислота – разделяющий агент;
- принципиальные технологические схемы разделения, обеспечивающие выделение изоамилацетата и изобутилацетата требуемого качества из промышленных смесей.

**Достоверность результатов** подтверждается тем, что они получены с использованием фундаментальных положений теории тангенциальной азеотропии и термодинамико-топологического анализа, а также с применением математических моделей, адекватно описывающих данные по равновесию жидкость – пар в исследуемых системах, и строгих алгоритмов расчета процесса ректификации, имеющихся в лицензионном программном комплексе ASPEN Plus.

### Апробация результатов

Результаты работы докладывались на: Всероссийской научно-практической конференции с международным участием «Теоретические и практические аспекты разработки инновационных ресурсосберегающих технологий разделения жидких смесей» (Барнаул, 2016); 45th International Conference of the Slovak Society of Chemical Engineering (Tatranské Matliare, 2018); IX, XI и XII Конференциях молодых ученых по общей и неорганической химии (Москва, 2019, 2021 и 2022); XXII и XXIII International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (Санкт-Петербург, 2019 и Казань, 2022).

### Публикации

По результатам проведенных исследований опубликовано 13 печатных работ: 3 статьи в журнале, входящем в международные системы цитирования Web of Science и Scopus; статья в журнале, рекомендованном ВАК для опубликования основных научных результатов диссертаций; статья в материалах научной конференции; статья в сборнике трудов; тезисы 7 докладов на российских и международных научных конференциях.

## Структура и объем работы

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения, списка литературы и 11 приложений. Работа изложена на 179 страницах машинописного текста, содержит 65 рисунков, 27 таблиц. Список литературы включает 174 наименования.

### ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обоснована актуальность темы работы, сформулированы цель и задачи исследования, научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы, положения, выносимые на защиту; перечислены методы исследования; дана оценка степени достоверности полученных результатов; представлена информация по апробации результатов исследования.

**В первой главе** проведен литературный обзор, в котором подробно рассмотрены вопросы классификации СДФР по числу и типу особых точек; законы соотношения особых точек различных типов в концентрационных симплексах азеотропных многокомпонентных систем; изомногообразия СДФР, которые характеризуют парожидкостное равновесие, лежащее в основе процессов ректификационного разделения смесей различной физико-химической природы; связь между физико-химическими свойствами разделяемой смеси и структурой технологической схемы; методы разделения многокомпонентных смесей. На основе выполненного анализа научно-технической литературы обоснована актуальность работы, сформулированы цели и задачи исследования.

**Вторая глава** посвящена анализу преобразований СДФР трехкомпонентных систем путем образования бинарных внутренних тангенциальных азеотропов (ВТА). Исследование проводилось совместно с Л.А. Серафимовым, Т.В. Челюскиной и Р.А. Якушевым.

В настоящей главе рассмотрены системы, в которых биазеотропия реализуется только на одном элементе концентрационного симплекса. В этом случае ВТА может появиться только в азеотропной бинарной составляющей систем классов 3.0.0, 3.1.0 и 3.2.0 по классификации Л.А. Серафимова. Рисунок 1 иллюстрирует преобразования системы с двумя моноазеотропными бинарными составляющими класса 3.2.0-1 и биазеотропной системы класса 3.[2.1.1].0-5а. Здесь и далее всем полученным в работе подтипам СДФР присвоена буква русского алфавита.

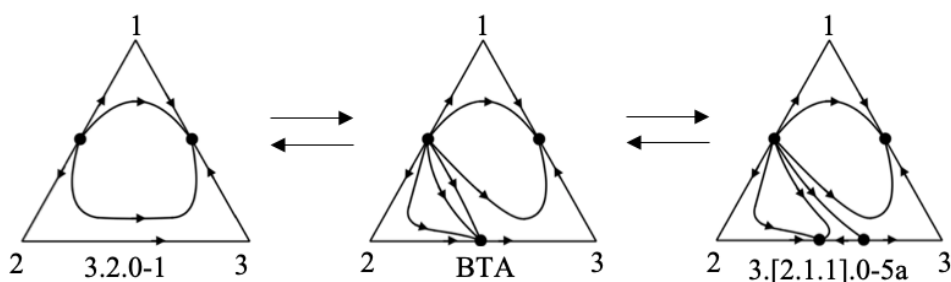


Рисунок 1 – Преобразования СДФР системы класса 3.2.0-1 и биазеотропной системы класса 3.[2.1.1].0-5а через образование ВТА на стороне 2-3

Проведенный анализ показал, что через стадию возникновения бинарного ВТА при изменении внешних условий возможны преобразования СДФР, представленные в таблице 1. Всего получено 24 варианта преобразований и 24 СДФР биазеотропных систем (без учета антиподов). Отметим, что все проанализированные варианты преобразований характеризуются тем, что СДФР зеотропных и моноазеотропных трехкомпонентных систем, принадлежащие одному классу и типу, порождают структуры диаграмм биазеотропных трехкомпонентных систем, также принадлежащие одному классу и типу.

Таблица 1 – Взаимосвязь зеотропных, моно- и биазеотропных трехкомпонентных систем, полученных через образование бинарного ВТА

Класс исходной диаграммы	Тип и подтип исходной диаграммы	Зеотропные бинарные составляющие	Количество СДФР с биазеотропной бинарной составляющей
3.0.0	1	1-2; 2-3; 1-3	3
	1а	1-3; 2-3	2
3.1.0	1б	1-2; 2-3	4
	2	1-2; 1-3	4
3.2.0	1		1
	2а		4
	2б	2-3	4
	2в		2

Таким образом, установлены закономерности трансформации СДФР зеотропных, моно- и биазеотропных трехкомпонентных систем через стадию возникновения бинарного ВТА, что позволяет определить количество и вид областей дистилляции, установить предельные продуктовые составы в процессе ректификации смесей конкретного состава при различных значениях давления и указать необходимое направление изменения технологических параметров процесса для преобразования СДФР с целью создания наиболее благоприятных условий ректификационного разделения.

**В третьей главе** проведен анализ преобразований СДФР трехкомпонентных систем путем возникновения бинарных граничных тангенциальных азеотропов (ГТА). Исследование проводилось совместно с Т.В. Челюскиной и Д.Д. Модуровой.

В настоящей главе рассмотрены системы, в которых биазеотропия реализуется только на одном элементе концентрационного симплекса. В этом случае появление бинарной биазеотропии может происходить только в моноазеотропной бинарной составляющей систем класса 3.1.0, 3.2.0 и 3.3.0 по классификации Л.А. Серафимова. На рисунке 2 представлены преобразования СДФР системы класса 3.2.0-2б и биазеотропных систем различных классов. Здесь биазеотропия может появиться через стадию образования ГТА на обеих моноазеотропных бинарных составляющих в каждой из вершин концентрационного симплекса рассматриваемой системы. На стороне 1-2 может быть реализован ГТА, являющийся как сложным узлом  $N_1$  (рисунок 2а), так и сложным седлом  $C_1$  (рисунок 2б). На стороне 1-3 (рисунок 2в, г) в каждой из вершин этой бинарной составляющей концентрационного треугольника возможно возникновение ГТА только типа сложный узел  $N_1$ . Таким образом, изменение СДФР системы класса 3.2.0-2б при варьировании внешних условий характеризуется многовариантностью (в данном случае



имеется 4 варианта преобразований). Ход эволюции СДФР зависит от направления изменения внешних условий и справедлив в обоих направлениях.

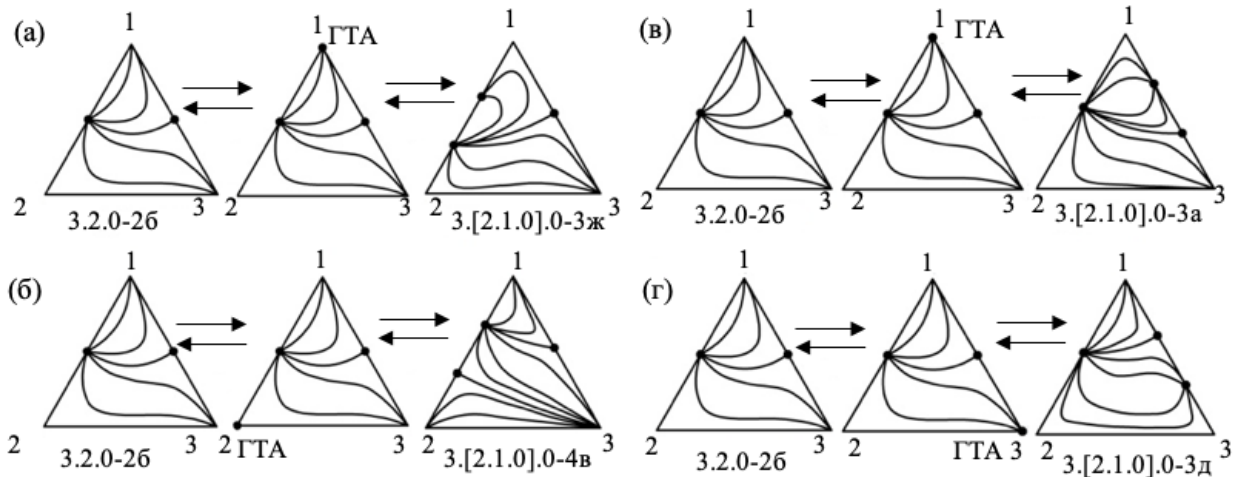


Рисунок 2 – Преобразования СДФР систем класса 3.2.0-2б и классов 3.[2.1.0].0-3, 3.[2.1.0].0-4 через образование ГТА на составляющей: а, б – 1-2; в, г – 1-3

Взаимосвязь СДФР трехкомпонентных моно- и биазеотропных систем, полученных путем образования бинарного ГТА, схематично отражена на рисунке 3. Всего получено 27 вариантов преобразований и 19 СДФР биазеотропных систем (без учета антиподов).

3.1.0-1б	↔	3.[2.0.0].0-1		
3.1.0-2	↔	3.[2.0.0].0-2а	↔	3.1.0-1а
3.2.0-1	↔	3.[2.1.0].0-3а	↔	3.2.0-2б
3.2.0-2в	↔	3.[2.1.0].0-3в		
3.2.0-2а	↔	3.[2.1.0].0-3г		
3.2.0-1	↔	3.[2.1.0].0-3д	↔	3.2.0-2б
3.2.0-2а	↔	3.[2.1.0].0-3ж	↔	3.2.0-2б
3.2.0-2в	↔	3.[2.1.0].0-3з		
3.2.0-2в	↔	3.[2.1.0].0-3и		
3.2.0-2б	↔	3.[2.1.0].0-4в		
3.2.0-2а	↔	3.[2.1.0].0-4д	↔	3.2.0-2в
3.3.0-1б	↔	3.[2.1.1].0-5а		
3.3.0-1а	↔	3.[2.1.1].0-5б	↔	3.3.0-1б
3.3.0-1б	↔	3.[2.1.1].0-6г		
3.3.0-1б	↔	3.[2.1.1].0-6д	↔	3.3.0-2
3.3.0-1б	↔	3.[2.1.1].0-6и	↔	3.3.0-2
3.3.0-1а	↔	3.[2.1.1].0-6л		
3.3.0-1б	↔	3.[2.1.1].0-6м		
3.3.0-2	↔	3.[2.1.1].0-6н		

Рисунок 3 – Взаимосвязь СДФР трехкомпонентных моно- и биазеотропных систем, полученных через образование бинарного ГТА

Следует отметить, что рассмотренные варианты преобразований СДФР через стадию возникновения бинарного ГТА характеризуются тем, что структуры диаграмм моноазеотропных систем, принадлежащие одному классу и типу, могут трансформироваться в СДФР биазеотропных систем, принадлежащие одному классу, но различным типам; в отличие от случаев преобразований структур диаграмм путем образования бинарного ВТА. Кроме того, СДФР биазеотропных систем, принадлежащие

одному и тому же классу, типу и подтипу, могут быть образованы из структур диаграмм моноазеотропных систем, принадлежащих одному классу, но различным типам.

Таким образом, установлены закономерности появления бинарной биазеотропии в исследуемых трехкомпонентных системах и трансформации СДФР моно- и биазеотропных систем через стадию возникновения ГТА, что играет важную роль при выборе условий проведения ректификационного разделения смесей конкретного состава. Так, преобразование диаграмм трехкомпонентных систем через стадию образования бинарного ГТА типа сложный узел  $N_1$  не приводит к изменению количества областей дистилляции, оно остается неизменным (рисунок 4а); если же происходит образования бинарного ГТА типа сложное седло  $S_1$ , это приводит к появлению (исчезновению) области дистилляции (рисунок 4б).

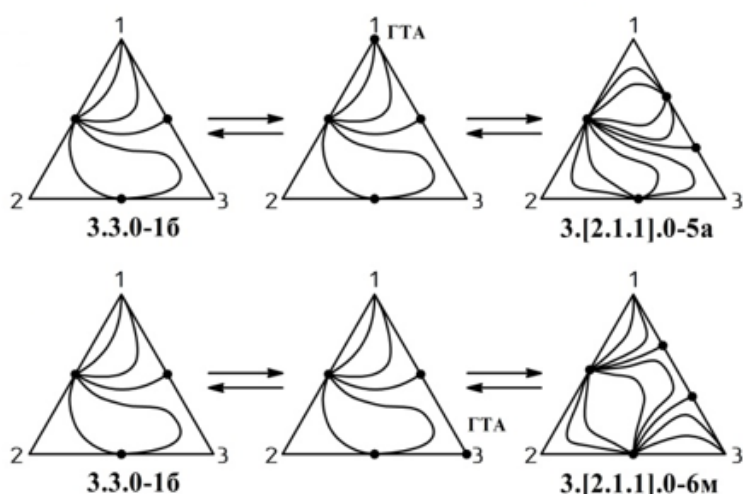


Рисунок 4 – Преобразования СДФР моно- и биазеотропных трехкомпонентных систем путем образования бинарного ГТА: а) типа сложный узел  $N_1$ ; б) типа сложное седло  $S_1$

**В четвертой главе** двумя независимыми способами определены все возможные подтипы структур диаграмм фазового равновесия исследуемых трехкомпонентных систем, в которых биазеотропия последовательно реализуется на нескольких элементах концентрационного симплекса. Исследование проводилось совместно с Т.В. Челюскиной и Д.Д. Модуровой.

Использование первого способа основано на построении и анализе преобразований СДФР при изменении внешних условий. Установлено, что подтипы диаграмм трехкомпонентных систем по механизму возникновения бинарной биазеотропии, независимо от того, на какой составляющей концентрационного симплекса она появляется, могут быть разбиты на 3 группы (таблица 2). К первой относятся подтипы, полученные только через стадию образования бинарного ВТА ( $n_1$ ). Вторая группа состоит из подтипов диаграмм, которые могут быть получены только через стадию образования бинарного ГТА ( $n_2$ ). К третьей относятся подтипы диаграмм, в которых на бинарных составляющих биазеотропия может возникнуть как через стадию образования ВТА, так и через стадию образования ГТА ( $n_3$ ). Пример такой системы приведен на рисунке 5.

Таблица 2 – Количество СДФР исследуемых биазеотропных трехкомпонентных систем

Класс	Тип	Особые точки				Количество СДФР (подтипы)	$n_1$	$n_2$	$n_3$
		$N_1$	$C_1$	$N_2$	$C_2$				
3.[2.0.0].0	1	0	3	2	0	1	0	1	0
	2	2	1	1	1	3	2	0	1
3.[2.1.0].0	3	1	2	2	1	9	2	3	4
	4	3	0	1	2	5	3	1	1
3.[2.1.1].0	5	0	3	3	1	2	0	1	1
	6	2	1	2	2	14	7	4	3
3.[2.2.0].0	7	0	3	3	1	2	0	0	2
	8	2	1	2	2	15	4	3	8
3.[2.2.1].0	9	1	2	3	2	22	1	3	18
	10	3	0	2	3	14	6	1	7
3.[2.2.2].0	11	0	3	4	2	5	0	1	4
	12	2	1	3	3	24	2	0	22

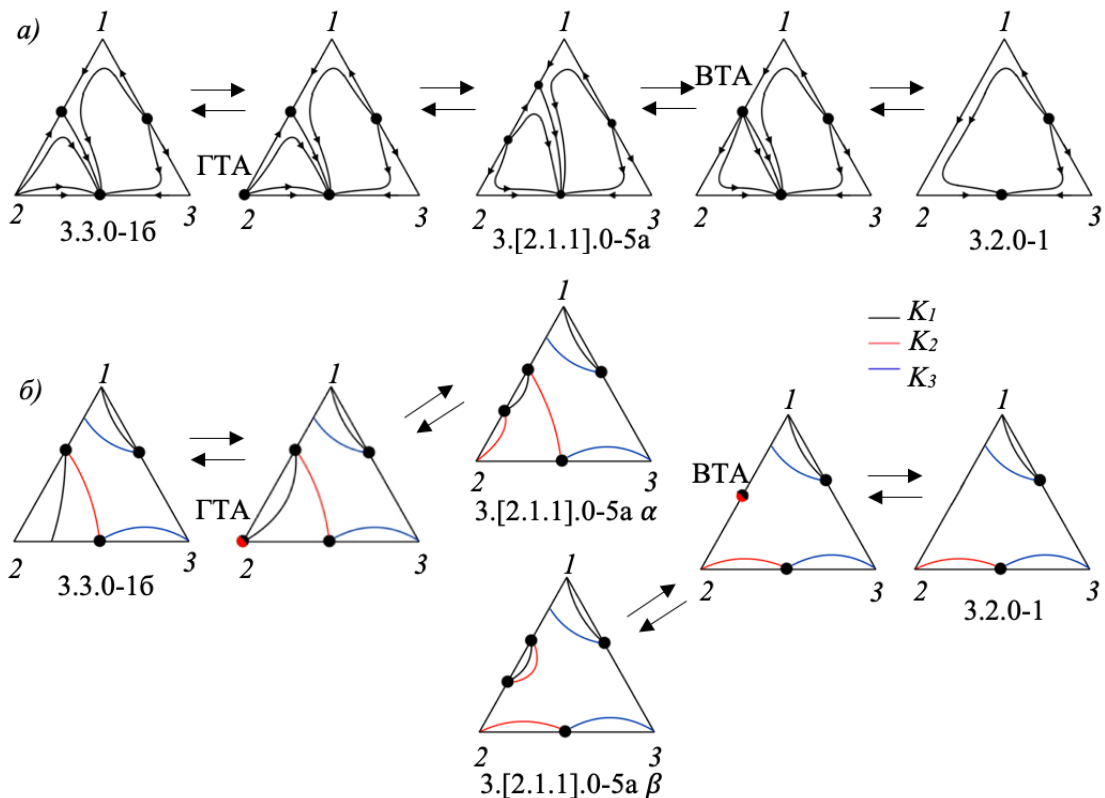


Рисунок 5 – Преобразования СДФР (а) и диаграмм единичных  $K$ -линий (б) систем классов 3.3.0-16, 3.2.0-1 и 3.[2.1.1].0-5а

Отметим, что здесь, как и в случае моноазеотропии, одной и той же СДФР соответствуют несколько диаграмм единичных  $K$ - ( $K$  – коэффициент распределения компонента между паровой и жидкой фазами) и  $\alpha$ -линий ( $\alpha$  – коэффициент относительной летучести компонентов).

В результате применения данного способа получены 116 подтипов СДФР биазеотропных систем. Отметим, что количество подтипов в случае биазеотропных систем резко увеличивается по сравнению с моноазеотропными.

В соответствии со вторым способом, который базируется на алгоритме, предложенном Л.А. Серафимовым для синтеза СДФР моноазеотропных систем, строятся возможные варианты расположения зависимостей  $K_i = f(x_i)$  на развертке призмы, в основании которой лежит треугольник Гиббса. На основании взаимного расположения  $K$ -зависимостей всех компонентов определяются типы граничных и внутренних особых точек. Полученные данные сопоставляются с характерным для данного класса и типа набором особых точек, и определяется качественный ход дистилляционных линий в системе. Различные варианты хода  $K$ -зависимости компонента 1 на развертке призмы, в основании которой лежит треугольник Гиббса, представлены на рисунке 6 а, б.

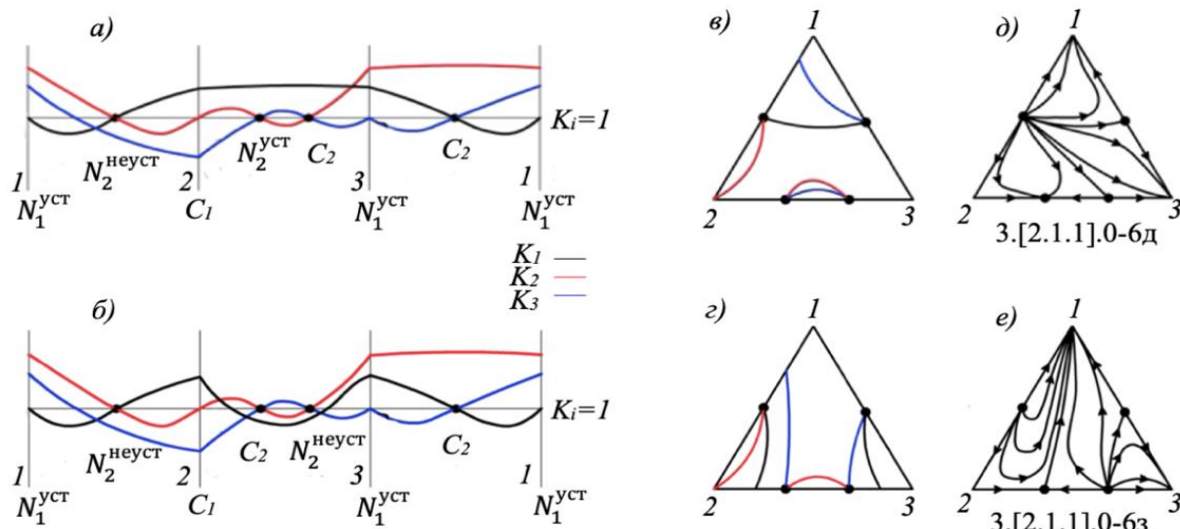


Рисунок 6 – Построение диаграмм единичных  $K$ -линий и СДФР систем классов  $3.[2.1.1].0-6д$  и  $3.[2.1.1].0-6з$

Различные варианты хода  $K$ -зависимости компонента 1 на развертке призмы приводят к двум различным диаграммам единичных  $K$ -линий (рисунок 6 в, г). В итоге мы получаем СДФР двух различных подтипов (рисунок 6 д, е). В результате применения данного способа, основанного на построении диаграмм единичных  $K$ -линий, также получены 116 подтипов СДФР биазеотропных систем.

Таким образом, комплексный подход, основанный на двух независимых способах, позволил выявить все возможные фазовые диаграммы, которые являются неотъемлемой составляющей предпроектной разработки технологических схем разделения биазеотропных смесей и представляют собой атлас СДФР таких систем, в том числе, образующихся при добавлении разделяющего агента к базовой (разделяемой) бинарной смеси в процессах азеотропной и/или экстрактивной ректификации.

**Пятая глава** посвящена анализу направленного изменения диаграмм фазового равновесия биазеотропных систем и соответствующих им принципиальных технологических схем разделения (ПТСР). Исследование проводилось совместно с Т.В. Челюскиной. Объектами исследования выбраны системы: бутилбутират (ББ) – масляная кислота (МК) – нитробензол (НБ), бутилбутират – масляная кислота –  $\gamma$ -бутиролактон (ГБЛ), изобутилацетат (ИБА) – уксусная кислота (УК) – изоамилацетат (ИАА),

изобутилацетат – уксусная кислота – сульфолан (СФ), которым соответствует СДФР, отмеченная на рисунке 7.

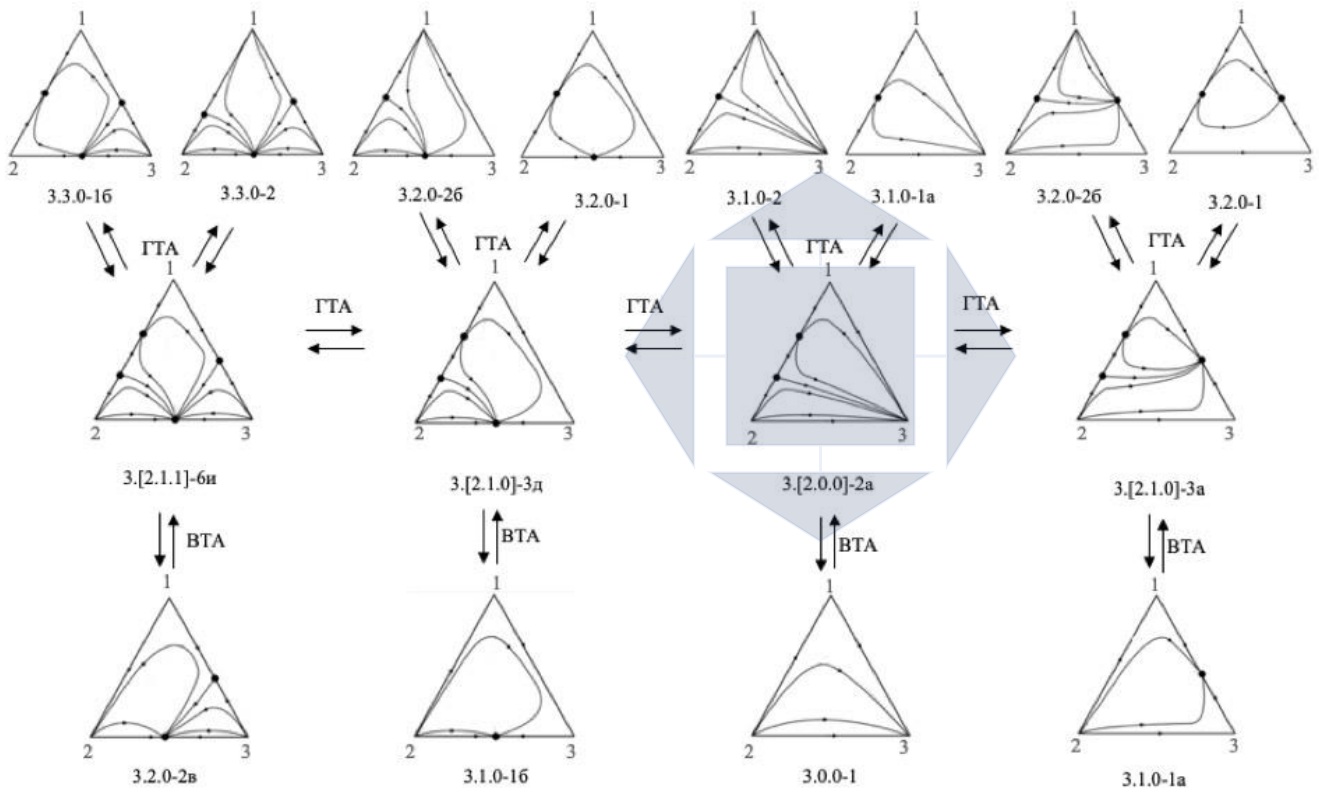


Рисунок 7 – Взаимосвязь СДФР зеотропных, моно- и биазеотропных систем

Преобразования диаграмм единичных  $\alpha$ -линий в рамках одного класса СДФР проиллюстрированы на примере системы бутилбутират – масляная кислота – разделяющий агент (РА). В качестве потенциального разделяющего агента выбраны НБ и ГБЛ. В диапазоне давлений от 142 и до 700 мм рт. ст. структуры диаграмм исследуемых систем остаются неизменными, в то же время между диаграммами единичных  $\alpha$ -линий происходит переход (рисунок 8).

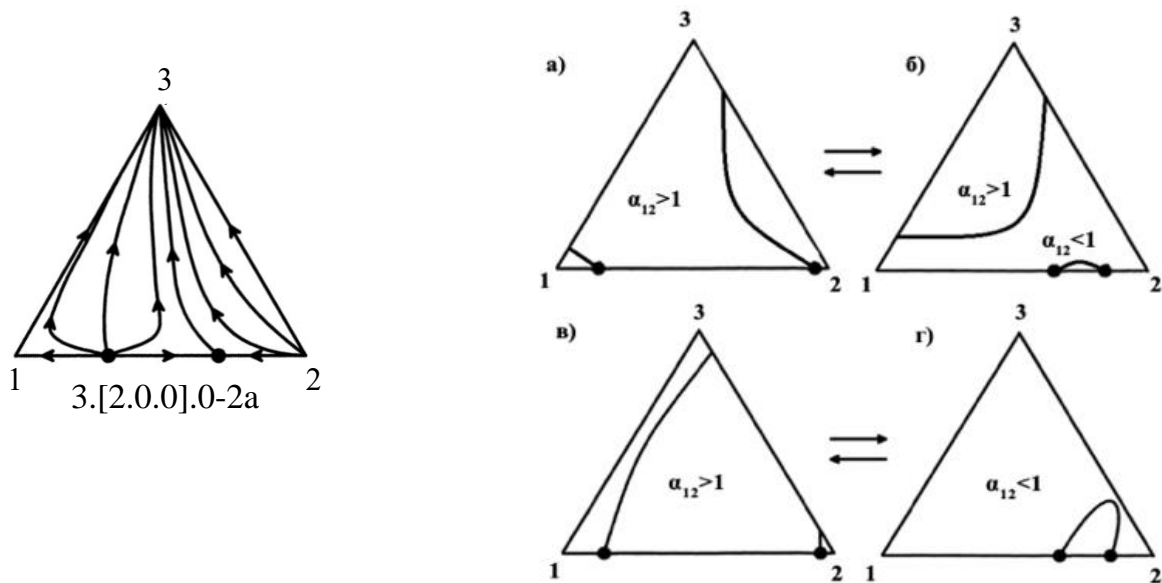


Рисунок 8 – Диаграммы единичных  $\alpha$ -линий систем ББ(1) – МК(2) в присутствии РА(3):  
 (а) – НБ при 142 мм рт. ст.; (б) – НБ при 700 мм рт. ст.; (в) – ГБЛ при 142 мм рт. ст.;  
 (г) – ГБЛ при 700 мм рт. ст.



Такой вариант возможен при условии, что в концентрационном треугольнике присутствуют две одноименные единичные  $\alpha_{ij}$ -линии, которые не разделены между собой единичными  $\alpha$ -линиями других пар компонентов. Преобразование диаграмм единичных  $\alpha$ -линий приводит к перераспределению полей относительной летучести компонентов, что играет определяющую роль при разработке возможной стратегии разделения смесей сложной физико-химической природы.

Из анализа рисунка 8 следует, что при трансформации диаграмм единичных  $\alpha$ -линий поток дистиллята колонны экстрактивной ректификации будет обогащаться тем или иным компонентом, то есть будет наблюдаться инверсия летучестей. Эти выводы были проверены сравнением режимов работы колонны ЭР исходной смеси ББ-МК эквимолярного состава при расходе потока питания ( $F$ ) 100 кмоль/час с применением в качестве РА  $\gamma$ -бутиролактона. Процесс разделения ориентирован на достижение качества продуктовых потоков, подтверждающих наличие инверсии летучести компонентов исходной смеси. Для расчета и подбора режима работы колонны использовали модуль Sensitivity. Варьировали высоту колонны ( $N_{\text{ТТ}}$ ), уровень подачи потока питания ( $N_{\text{F}}$ ) и РА ( $N_{\text{РА}}$ ), флегмовое число ( $R$ ). Результаты расчета колонны ЭР смеси ББ-МК при 142 и 700 мм рт. ст. представлены в таблице 4.

Таблица 4 – Параметры работы колонны ЭР смеси ББ – МК эквимолярного состава с использованием ГБЛ. Нумерация тарелок ведется с верха колонны

$P$ , мм рт. ст.	$\alpha_{\text{ББ/МК}}^{\text{ГБЛ}}$	$F_0:PA$	$N_{\text{ТТ}}$	$N_{\text{F}}$	$N_{\text{РА}}$	$R$	$x_D$ , мол. д. (масс. д.)	$T_D$ , °C	$x_W$ , мол. д. (масс. д.)	$T_W$ , °C
142	1.35	9:1	50	31	6	10	ББ 0.8993 (0.9360)	110.49	ББ 0.0824 (0.1287)	119.31
							МК 0.1006 (0.0640)		МК 0.7358 (0.7019)	
							ГБЛ 0.0001 (0.0000)		ГБЛ 0.1818 (0.1694)	
700	0.72	1:9	50	30	9	10	ББ 0.0739 (0.1155)	160.71	ББ 0.0487 (0.0790)	197.75
							МК 0.9227 (0.8813)		МК 0.0041 (0.0040)	
							ГБЛ 0.0034 (0.0032)		ГБЛ 0.9472 (0.9170)	

Как видно, при пониженном давлении дистиллят обогащается ББ, а при давлении, близком к атмосферному, – МК. Таким образом, показана принципиальная возможность управления составами продуктов ЭР за счет направленного изменения диаграммы единичных  $\alpha$ -линий в рамках одного класса СДФР при изменении давления.

На заключительном этапе настоящей работы рассмотрен процесс ректификационного разделения смеси ИБА-УК-ИАА на отдельные компоненты. Сама система является продуктом переработки многотоннажного отхода спиртовой промышленности, а именно: сивушных масел. Целевым компонентом здесь выступает ИАА.

В качестве метода исследования выбрано математическое моделирование. Все расчеты проводили в специализированном программном комплексе AspenPlus®. Для описания парожидкостного равновесия использовали уравнение NRTL, дополненное уравнением Hayden–O’Connell (НОС) для учета отклонения от идеального поведения паровой фазы. СДФР при значениях давления 760 мм рт. ст., когда система биазеотропна, и при 200 мм рт. ст., когда система зетропна, представлены на рисунке 9; отмечен состав потока питания  $F_0$ .

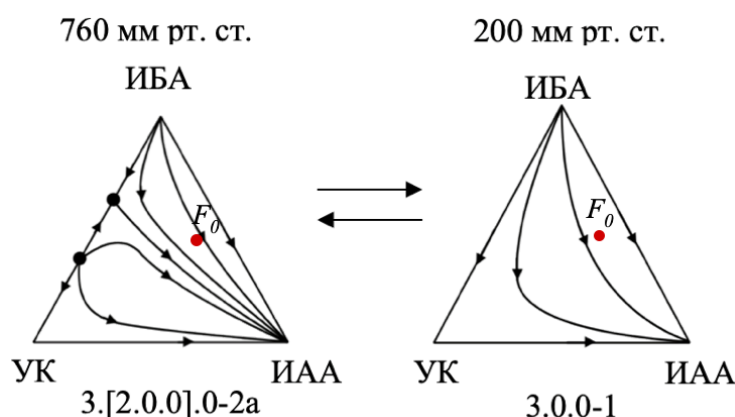


Рисунок 9 – СДФР системы ИБА-УК-ИАА при различных значениях давления

Процесс разделения был ориентирован на достижение чистоты целевого продукта – ИАА – не менее 99.5 % мол. Для расчета и подбора режима работы ректификационных колонн использовали модуль Sensitivity. Варьировали высоту колонны ( $N_{\text{тг}}$ ), уровень подачи потока питания ( $N_F$ ), флегмовое число ( $R$ ). Результаты расчета ректификационной колонны при 760 и 200 мм рт. ст. представлены в таблице 5.

Таблица 5 – Параметры работы ректификационной колонны смеси ИБА-УК-ИАА. Нумерация тарелок ведется с верха колонны

$P$ , мм рт. ст.	$N_{\text{тг}}$	$N_F$	$R$	$F_0$ , кмоль/ч	$D$ , кмоль/ч	$W$ , кмоль/ч	$x_F$ , мол. д.	$x_D$ , мол. д.	$x_w$ , мол. д.	$Q_{\text{reb}}$ , кВт
$T_F = 126.89 \text{ }^\circ\text{C}; T_D = 117.49 \text{ }^\circ\text{C}; T_W = 141.65 \text{ }^\circ\text{C}$										
760	30	13	3.23	100	55	45	ИБА	0.45	0.8176	0.0007
							УК	0.10	0.1783	0.0043
							ИАА	0.45	0.0041	<b>0.9950</b>
$T_F = 85.90 \text{ }^\circ\text{C}; T_D = 78.03 \text{ }^\circ\text{C}; T_W = 98.28 \text{ }^\circ\text{C}$										
<b>200</b>	30	12	2.62	100	55	45	ИБА	0.45	0.8179	0.0003
							УК	0.10	0.1780	0.0047
							ИАА	0.45	0.0041	<b>0.9950</b>

Из приведенных в таблице 5 данных следует, что требуемая чистота ИАА в кубе колонны достигнута. Сравнение затрат энергии на кипятильник ректификационной колонны показывает, что при пониженном давлении экономия составляет 10 %.

Отметим, что в ходе процесса разделения в потоке дистиллята выделяется смесь ИБА и УК, имеющая промышленное значение. Помимо процессов этерификации, она встречается в технологии обезвоживания органических кислот. Целевым компонентом здесь выступает ИБА. Сама система ИБА-УК при атмосферном давлении характеризуется наличием двух азеотропов (биазеотропии), а при пониженном давлении – значениями коэффициента относительной летучести компонентов близкими к единице (то есть даже при 200 мм рт. ст., когда система зеотропна, ее разделение обычной ректификацией практически невозможно). В связи с этим, для разделения бинарной смеси ИБА-УК необходимо применение специальных методов. Одним из таких методов является экстрактивная ректификация. В качестве РА для реализации этого процесса нами был выбран СФ.

Для оценки параметров бинарного взаимодействия уравнения NRTL были получены собственные экспериментальные данные о фазовом равновесии жидкость-пар в системах ИБА-СФ (таблица 6) и УК-СФ (таблица 7).

Таблица 6 – Фазовое равновесие жидкость-пар в системе изобутилацетат (1) – сульфолан (2) при 200 мм рт. ст.

$x_1$ , мол. д.	$T$ , °C		$\Delta T$ , °C	$\delta T$ , %	$y_1$ , мол. д.		$\Delta y_1$ , мол. д.	$\delta y_1$ , %
	Эксперимент	NRTL			Эксперимент	NRTL		
0.0921	118.3	118.2	0.1	0.1	0.9901	0.9858	0.0043	0.4
0.1611	102.6	101.7	0.9	0.9	0.9948	0.9944	0.0004	0.0
0.2321	93.7	94.2	0.5	0.5	0.9995	0.9965	0.0030	0.3
0.2476	92.4	93.1	0.7	0.7	0.9984	0.9968	0.0016	0.2
0.3051	90.2	90.0	0.2	0.3	0.9995	0.9974	0.0021	0.2
0.3475	88.6	88.4	0.2	0.3	0.9995	0.9977	0.0018	0.2
0.3545	88.4	88.1	0.3	0.3	0.9953	0.9977	0.0024	0.2
0.3754	87.6	87.5	0.1	0.1	0.9995	0.9979	0.0017	0.2
0.5007	85.1	85.0	0.1	0.2	0.9997	0.9983	0.0014	0.1
0.5937	83.7	83.7	0.0	0.0	0.9995	0.9985	0.0010	0.1
0.6077	83.3	83.5	0.2	0.3	0.9997	0.9985	0.0012	0.1
0.7079	82.1	82.3	0.2	0.3	0.9998	0.9987	0.0011	0.1
0.816	80.4	80.8	0.4	0.5	0.9999	0.9990	0.0009	0.1
0.9291	78.1	78.8	0.7	0.8	0.9999	0.9995	0.0004	0.0
Средняя ошибка			0.3	0.4			0.0017	0.2



Таблица 7 – Фазовое равновесие жидкость-пар в системе уксусная кислота (1) – сульфолан (2) при 200 мм рт. ст.

$x_1$ , мол. д.	$T$ , °C		$\Delta T$ , °C	$\delta T$ , %	$y_1$ , мол. д.		$\Delta y_1$ , мол. д.	$\delta y_1$ , %
	Эксперимент	NRTL			Эксперимент	NRTL		
0.049	197.7	193.9	3.8	1.9	0.7236	0.6917	0.0319	4.4
0.1317	164.5	163.2	1.3	0.8	0.9095	0.9116	0.0021	0.2
0.2276	138.5	142.5	4.0	2.9	0.9616	0.9694	0.0078	0.8
0.3737	119.5	121.2	1.7	1.5	0.9764	0.9921	0.0157	1.6
0.4611	110.0	111.5	1.5	1.3	0.9876	0.9962	0.0086	0.9
0.5675	99.5	101.6	2.1	2.1	0.9932	0.9984	0.0052	0.5
0.6694	92.8	94.0	1.2	1.3	0.9962	0.9993	0.0031	0.3
0.7827	85.0	87.6	2.6	3.0	0.9966	0.9997	0.0031	0.3
0.8909	80.1	83.3	3.2	3.9	0.9962	0.9999	0.0037	0.4
0.943	77.5	81.5	4.0	5.2	0.9967	0.9999	0.0032	0.3
Средняя ошибка			2.5	2.4			0.0084	1.0

С использованием оцененных параметров проведено математическое моделирование ПЖР производной трехкомпонентной системы. Ход линий постоянных значений коэффициента относительной летучести компонентов смеси ИБА-УК в присутствии СФ ( $\alpha_{ИБА/УК}^{СФ}$ ) при различных давлениях приведен на рисунке 10.

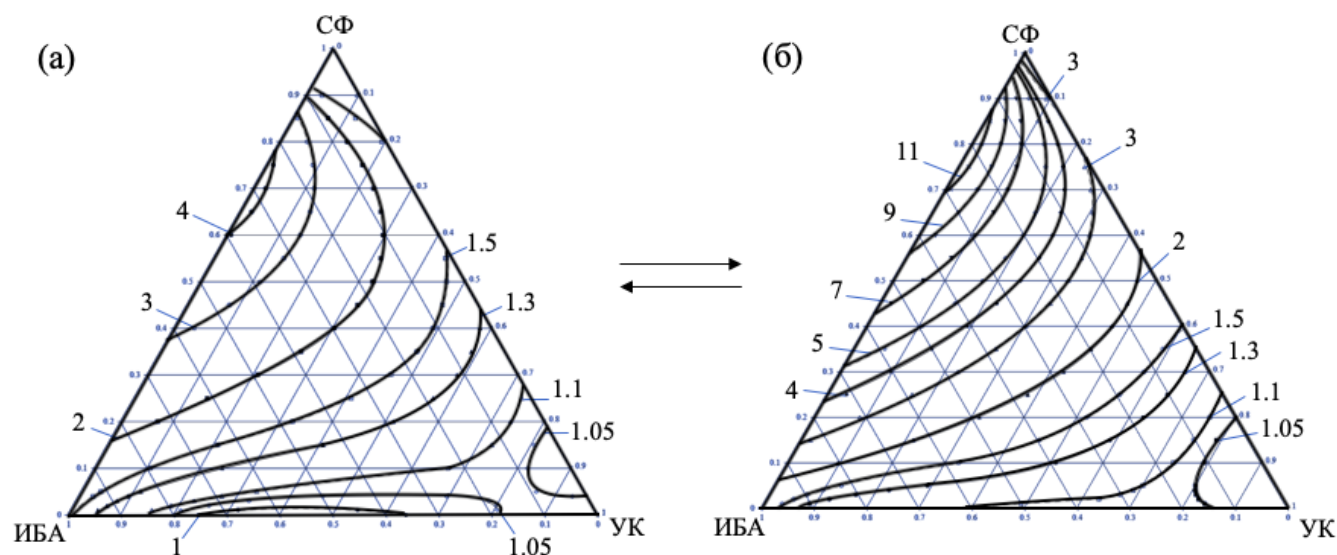


Рисунок 10 – Ход линий постоянных значений коэффициента относительной летучести компонентов смеси ИБА-УК в присутствии СФ ( $\alpha_{ИБА/УК}^{СФ}$ ) при различных давлениях:

(а) – 760 мм рт. ст.; (б) – 200 мм рт. ст.

Из полученных результатов следует, что СФ увеличивает летучесть ИБА относительно УК (рисунок 10), причем этот эффект проявляется в большей степени при 200 мм рт. ст., чем при атмосферном давлении. В качестве исходного состава взяты данные по потоку дистиллята из расчета на предыдущем этапе (таблица 5). На основании данных о величине коэффициента относительной летучести компонентов разделяемой

смеси в присутствии сульфолана выбрано соотношение количеств РА и исходной смеси – 2:1, которому отвечает максимальное значение  $\alpha_{ИБА/УК}^{СФ}$ . Принципиальная схема ЭР смеси ИБА-УК приведена на рисунке 11.

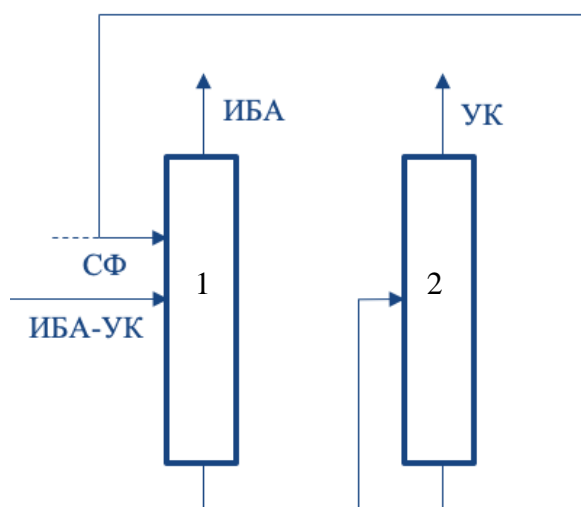


Рисунок 11 – Принципиальная технологическая схема ЭР:

1 – колонна ЭР; 2 – колонна регенерации РА.

Процесс разделения смеси ИБА-УК ориентирован на достижение чистоты целевого компонента – ИБА – не менее 99.5 % мол. Комплекс ЭР предусматривает рецикл РА в первую колонну и его подпитку свежим СФ. Отметим, что при атмосферном давлении при кипении чистый СФ разлагается, поэтому колонна регенерации РА в обоих комплексах работает при пониженном давлении 200 мм рт. ст. Результаты расчета комплекса ЭР представлены в таблицах 8, 9.

Таблица 8 – Параметры работы комплекса экстрактивной ректификации смеси ИБА-УК с применением СФ в качестве РА (давление в колонне ЭР 760 мм рт. ст.).

№ колонны	P, мм рт. ст.	$N_{тг}$	$N_F$	$N_{SF}$	R	$F_0$ ,	$S_F$ ,	D,	W,	$x$			$Q_{гев}$ , кВт	
										кмоль/ч				мол. д.
$T_F = 117.49\text{ }^\circ\text{C}; T_{SF} = 115.00\text{ }^\circ\text{C}; T_D = 116.53\text{ }^\circ\text{C}; T_W = 232.48\text{ }^\circ\text{C}$														
1	760	30	17	4	0.5	55	110	45	120	ИБА	0.8176	<b>0.9964</b>	0.0011	1529.0
										УК	0.1783	0.0025	0.0808	
										ИАА	0.0041	0.0011	0.0014	
										СФ	0	0	0.9167	
$T_F = 150\text{ }^\circ\text{C}; T_D = 79.70\text{ }^\circ\text{C}; T_W = 229.25\text{ }^\circ\text{C}$														
2	200	10	5	-	1.25	120	110	9.8	110.2	ИБА	0.0011	0.0139	0	678.4
										УК	0.0808	<b>0.9684</b>	0.0018	
										ИАА	0.0014	0.0177	0	
										СФ	0.9167	0	<b>0.9982</b>	

Таблица 9 – Параметры работы комплекса экстрактивной ректификации смеси ИБА-УК с применением СФ в качестве РА (давление в колонне ЭР 200 мм рт. ст.).

№ колонны мм рт. ст.	P, мм рт. ст.	$N_{TT}$	$N_F$	$N_{SF}$	R	$F_0$	$S_F$	D,	W,	$x_F$	$x_D$	$x_W$	$Q_{reb}$ , кВт	
														кмоль/ч
$T_F = 78.03 \text{ }^\circ\text{C}; T_{SF} = 75 \text{ }^\circ\text{C}; T_D = 77.14 \text{ }^\circ\text{C}; T_W = 177.72 \text{ }^\circ\text{C}$														
1	200	20	15	4	0.2	55	110	45	120	ИБА	0.8179	<b>0.9969</b>	0.0010	<b>1279.9</b>
										УК	0.1780	0.0001	0.0815	
										ИАА	0.0041	0.0030	0.0008	
										СФ	0	0	0.9167	
$T_F = 177.72 \text{ }^\circ\text{C}; T_D = 79.57 \text{ }^\circ\text{C}; T_W = 229.24 \text{ }^\circ\text{C}$														
2	200	10	5	-	1.67	120	110	9.8	110.2	ИБА	0.0010	0.0128	0	<b>505.2</b>
										УК	0.0815	<b>0.9778</b>	0.0018	
										ИАА	0.0008	0.0094	0	
										СФ	0.9167	0	<b>0.9982</b>	

Из приведенных в таблицах 8, 9 данных следует, что в обоих случаях удалось достичь требуемой чистоты ИБА в дистилляте колонны ЭР. В колонне регенерации РА в виде дистиллята получена уксусная кислота 2-го сорта, в виде кубового потока получен СФ чистотой выше 99.8 % мол., что позволяет избежать накопления компонентов разделяемой смеси в схеме. Сравнивая затраты энергии на кипятильники колонн, установили, что при пониженном давлении ( $\sum Q_{reb} = 1785.1$  кВт) разделение смеси энергетически более выгодно, чем при атмосферном давлении ( $\sum Q_{reb} = 2207.4$  кВт); экономия составляет около 19 %.

На рисунке 12 приведена структура ПТСР тройной смеси ИБА-УК-ИАА на чистые компоненты. Данные таблицы 10 показывают, что понижение давления во всех ректификационных колоннах (вариант 2) позволило снизить общие энергозатраты на 14.5 % по сравнению со схемой, работающей при 760 мм рт. ст. (вариант 1).

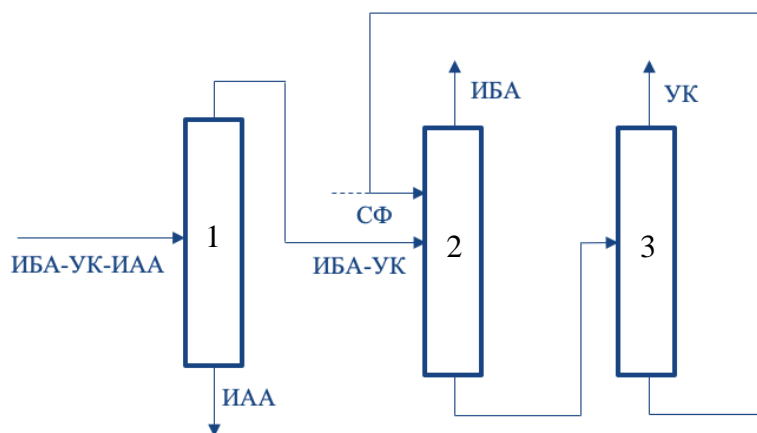


Рисунок 12 – ПТСР смеси ИБА-УК-ИАА на отдельные компоненты, включающая комплекс ЭР с применением СФ в качестве РА. 1 – ректификационная колонная; 2 – колонна ЭР; 3 – колонна регенерации РА.

Таблица 10 – Затраты энергии на кипятильники ректификационных колонн

№ колонны на рисунке 13		1	2	3	$\Sigma Q$ , кВт	Дабс.	%
Вариант 1	$P$ , мм рт. ст.	760	760	200	4511.5	653.8	14.5
	$Q_{reb}$ , кВт	2304.1	1529.0	678.4			
Вариант 2	$P$ , мм рт. ст.	<b>200</b>	<b>200</b>	<b>200</b>	<b>3857.7</b>		
	$Q_{reb}$ , кВт	<b>2072.6</b>	<b>1279.9</b>	<b>505.2</b>			

Таким образом, в результате проведенных исследований показано определяющее влияние направленного изменения диаграмм фазового равновесия жидкость – пар биазеотропных систем на повышение эффективности процессов ректификационного разделения сложных смесей.

### Заключение

1. Установлена взаимосвязь подтипов СДФР зеотропных, моно- и биазеотропных трехкомпонентных систем, полученных путем образования бинарных ВТА и ГТА.
2. По механизму возникновения биазеотропии подтипы СДФР исследуемых биазеотропных трехкомпонентных систем могут быть разбиты на 3 группы: 1) через стадию образования бинарного ВТА; 2) ГТА; 3) как ВТА, так и ГТА.
3. Получены все термодинамически возможные структуры диаграмм фазового равновесия, которые являются неотъемлемой составляющей предпроектной разработки технологических схем разделения биазеотропных смесей. Создан атлас СДФР таких систем, насчитывающий 116 диаграмм, в том числе 91 новую.
4. Выявлены особенности эволюции диаграмм единичных  $\alpha$ -линий в рамках одного и того же класса СДФР биазеотропных трехкомпонентных систем при изменении давления.
5. Преобразование диаграмм единичных  $\alpha$ -линий проиллюстрировано результатами расчета ПЖР в системах ББ – МК – НБ и ББ – МК – ГБЛ. На примере расчета экстрактивной ректификации смеси ББ – МК в присутствии ГБЛ подтверждена принципиальная возможность направленного изменения диаграммы единичных  $\alpha$ -линий для управления составами продуктов процесса ЭР.
6. Предложены варианты ПТСР, обеспечивающие выделение ИАА и ИБА требуемого качества из промышленных смесей. Направленное изменение диаграмм фазового равновесия позволило снизить энергозатраты на выделение ИАА на 10%, ИБА на 19%, на полное разделение смеси ИБА – УК – ИАА на 14.5 %.
7. Атлас подтипов СДФР биазеотропных систем можно рекомендовать к использованию в качестве информационно-справочных материалов при разработке принципиальных технологических схем процесса ректификационного разделения биазеотропных смесей.
8. Перспективы дальнейшей разработки данной темы связаны с распространением установленных закономерностей на системы большей компонентности (например, четырехкомпонентные системы, осложненные наличием биазеотропии на одном или

нескольких элементах концентрационного симплекса) при решении технологических задач ректификационного разделения смесей.

### **Благодарности**

Автор отдает дань уважения доктору технических наук, профессору Леониду Антоновичу Серафимову – основателю научной школы МИТХТ имени М.В. Ломоносова в области теоретических основ процессов разделения и выражает глубокую благодарность своему научному руководителю доктору технических наук, доценту, профессору Татьяне Владимировне Челюскиной за помощь и консультации на всех этапах выполнения диссертации

### **Работы, опубликованные по теме диссертации**

#### **Статьи в журналах, входящих в международные системы цитирования Web of Science и Scopus**

1. Серафимов Л.А., Челюскина Т.В., Полковниченко А.В., Якушев Р.А. Анализ взаимных преобразований структур диаграмм трехкомпонентных систем путем образования бинарных внутренних тангенциальных азеотропов // Теорет. основы хим. технологии. – 2018. Т. 52. № 6. С. 636-648.
2. Челюскина Т.В., Полковниченко А.В., Модурова Д.Д. Анализ взаимных преобразований структур диаграмм трехкомпонентных систем путем образования бинарных граничных тангенциальных азеотропов // Теорет. основы хим. технологии. – 2020. Т. 54. № 4. С. 431-439.
3. Челюскина Т.В., Полковниченко А.В., Модурова Д.Д. Расширение классификации трехкомпонентных систем, содержащих бинарные биазеотропные составляющие и не имеющих тройных азеотропов // Теорет. основы хим. технологии. – 2020. Т. 54. № 6. С. 738-746.

#### **Статьи в журналах, рекомендованных ВАК**

4. Полковниченко А.В., Челюскина Т.В. Взаимные преобразования диаграмм единичных  $\alpha$ -линий систем бутилбутират – масляная кислота – разделяющий агент // Химия и технология органических веществ. – 2021. Т. 17. № 1. С. 21-27.

#### **Статьи, опубликованные в материалах научных конференций**

5. Серафимов Л.А., Челюскина Т.В., Якушев Р.А., Захлевный А.В. (Полковниченко А.В.) Взаимные переходы множеств диаграмм зеотропных, моно- и биазеотропных трехкомпонентных систем через образование бинарных внутренних тангенциальных азеотропов // Материалы всероссийской научно-практической конференции с международным участием: Теоретические и практические аспекты разработки инновационных ресурсосберегающих технологий разделения жидких смесей. – Барнаул: изд-во «Европринт», 2016. – С. 13-16.

6. Челюскина Т.В., Полковниченко А.В. Синтез энергосберегающих технологических схем ректификации биазеотропных смесей // Наука РТУ МИРЭА- вызовы будущему: сборник трудов по основным направлениям научной деятельности РТУ МИРЭА, посвященный 75-летию РТУ МИРЭА. — М.: РТУ МИРЭА, 2022, — С. 303-307.

**Тезисы докладов на научных конференциях**

7. Chelyuskina T., Zakhlevniy A. (Полковниченко А.В.), Modurova D. Mutual transformation of diagrams of  $k=1$  and  $\alpha=1$  lines of three-component systems containing a binary biazetotropic constituent // Proceedings 45th International Conference of the SSCHE. – Slovakia. – 2018. – P. 139.
8. Полковниченко А.В., Лобанов К.А., Челюскина Т.В. Исследование равновесия жидкость - пар в системе уксусная кислота – сульфолан // IX Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии, ИОНХ РАН – М.: 2019. – С. 278-279.
9. Chelyuskina T.V., Polkovnichenko A.V., Modurova D.D. Definition of subtypes of three component system diagrams, containing binary biazetotropic constituents and not having a ternary azeotropes // XXII International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia, RCCT-2019. – St. Petersburg. – Russia. – 2019. – P. 311.
10. Polkovnichenko A.V., Chelyuskina T.V. Mutual transformations of  $\alpha=1$  lines diagrams of butylbutyrate – butyric acid –  $\gamma$ -butyrolactone system // XXII International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia, RCCT-2019. – St. Petersburg. – Russia. – 2019. – P. 312.
11. Лобанов К.А., Полковниченко А.В., Челюскина Т.В. Исследование фазового равновесия жидкость - пар в системе изобутилацетат – сульфолан // XI Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии, ИОНХ РАН – М.: 2021. – С. 305.
12. Полковниченко А.В., Челюскина Т.В. Ректификационное разделение смеси изобутилацетат – уксусная кислота – изоамилацетат при разных давлениях // XII Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии, ИОНХ РАН – М.: 2022. – С. 234.
13. Chelyuskina T., Polkovnichenko A. The transformations of the structures of an equilibrium phase diagrams of three component biazetotropic systems under external conditions change // XXIII International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia, RCCT-2022. – Kazan. – Russia. – 2022. – P. 332.

**Список сокращений и условных обозначений**

- ББ – бутилбутират;  
ВТА – внутренний тангенциальный азеотроп;  
ГБЛ –  $\gamma$ -бутиролактон;  
ГТА – граничный тангенциальный азеотроп;  
ИАА – изоамилацетат;  
ИБА – изобутилацетат;  
 $K$  – коэффициент распределения компонента между паровой и жидкой фазами;  
МК – масляная кислота;  
НБ – нитробензол;  
ПЖР – парожидкостное равновесие;  
ПТСР - принципиальная технологическая схема разделения;  
СДФР – структура диаграммы фазового равновесия;  
РА – разделяющий агент;  
СФ – сульфолан;  
ТТА – термодинамико-топологический анализ;  
УК – уксусная кислота;  
ЭР – экстрактивная ректификация;  
 $C$  – седло;  
 $D$  – дистиллят;  
 $F$  – поток питания;  
 $N$  – узел;  
NRTL – Non-Random Two-Liquid;  
НОС – Hayden-O’Connell;  
 $N_{\text{тг}}$  – число теоретических ступеней разделения;  
 $n_1$  – синтез СДФР только через образование бинарного ВТА;  
 $n_2$  – синтез СДФР только через образование бинарного ГТА;  
 $n_3$  – синтез СДФР как через образование бинарного ВТА, так и ГТА;  
 $P$  – давление;  
 $T$  – температура;  
 $W$  – куб;  
 $x$  – состав жидкой фазы;  
 $\alpha$  – коэффициент относительной летучести компонентов;

Полковниченко Андрей Владимирович

**Направленное изменение диаграмм фазового равновесия биазеотропных систем как основа повышения эффективности процесса ректификационного разделения**

Автореферат диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Формат 60×90/16. Объем 1.0 п.л. Тираж 100 экз.

Подписано в печать 18.11.2022 г. Заказ №4937/22

Типография «Постер-МГУ», +7(495) 774-16-23, [print@poster-m.su](mailto:print@poster-m.su)

Адрес: 119296, Москва, ул. Молодежная, 3