

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «МИРЭА – Российский технологический университет» РТУ МИРЭА

*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

Диссертация  
на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Научный руководитель  
д.т.н., доцент Челюскина Т.В.

Москва 2022

## Оглавление

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР .....	8
1.1. Методы исследования фазового равновесия жидкость-пар.....	8
1.2. Термодинамико-топологический анализ диаграмм фазового равновесия жидкость-пар..	14
1.3. Тангенциальная азеотропия.....	18
1.4. Диаграммы К- и $\alpha$ -изомногообразий и их преобразования .....	22
1.5. Методы разделения многокомпонентных смесей .....	31
1.6. Постановка задачи исследования.....	34
ГЛАВА 2. ПРЕОБРАЗОВАНИЯ СТРУКТУР ДИАГРАММ ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ ПУТЕМ ОБРАЗОВАНИЯ БИНАРНЫХ ВНУТРЕННИХ ТАНГЕНЦИАЛЬНЫХ АЗЕОТРОПОВ .....	35
ГЛАВА 3. ПРЕОБРАЗОВАНИЯ СТРУКТУР ДИАГРАММ ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ ПУТЕМ ОБРАЗОВАНИЯ БИНАРНЫХ ГРАНИЧНЫХ ТАНГЕНЦИАЛЬНЫХ АЗЕОТРОПОВ .....	53
ГЛАВА 4. РАСШИРЕНИЕ КЛАССИФИКАЦИИ ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ, СОДЕРЖАЩИХ БИНАРНЫЕ БИАЗЕОТРОПНЫЕ СОСТАВЛЯЮЩИЕ И НЕ ИМЕЮЩИХ ТРОЙНЫХ АЗЕОТРОПОВ .....	64
4.1. Анализ преобразований структур диаграмм фазового равновесия при изменении внешних условий, базирующийся на положениях теории тангенциальной азеотропии .....	64
4.2. Построение диаграмм единичных К-многообразий.....	67
4.3. Взаимосвязь структур диаграмм фазового равновесия трехкомпонентных систем и соответствующих им принципиальных технологических схем .....	74
ГЛАВА 5. НАПРАВЛЕННОЕ ИЗМЕНЕНИЕ ДИАГРАММ ФАЗОВОГО РАВНОВЕСИЯ БИАЗЕОТРОПНЫХ СИСТЕМ И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ В ПРОЦЕССАХ РЕКТИФИКАЦИОННОГО РАЗДЕЛЕНИЯ.....	77
5.1. Преобразования диаграмм единичных К- и $\alpha$ -линий биазеотропных систем.....	77
5.2. Исследование преобразований диаграмм единичных $\alpha$ -линий систем бутилбутират – масляная кислота – нитробензол и бутилбутират – масляная кислота – $\gamma$ -бутиролактон.....	79
5.3. Расчет процесса экстрактивной ректификации биазеотропной смеси бутилбутират – масляная кислота с применением $\gamma$ -бутиролактона.....	83
5.4. Ректификация смеси изобутилацетат – уксусная кислота – изоамилацетат .....	84
5.5. Экспериментальное исследование парожидкостного равновесия в системах уксусная кислота – сульфолан и изобутилацетат – сульфолан .....	87
5.6. Экстрактивная ректификация смеси изобутилацетат – уксусная кислота с применением сульфолана.....	93
5.7. Принципиальная технологическая схема разделения смеси изобутилацетат – уксусная кислота – изоамилацетат .....	95
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	97

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ .....	98
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ .....	100
РАБОТЫ, ОПУБЛИКОВАННЫЕ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ .....	112
Приложение 1. ....	114
Приложение 2. ....	117
Приложение 3. ....	128
Приложение 4. ....	131
Приложение 5. ....	132
Приложение 6. ....	133
Приложение 7. ....	134
Приложение 8. ....	135
Приложение 9. ....	138
Приложение 10. ....	148
Приложение 11. ....	176

## ВВЕДЕНИЕ

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 %.

### **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.

Диссертационная 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.

### **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

## ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

Одним из наиболее распространенных методов разделения в химической технологии является ректификация, характеризующаяся высокими удельными затратами энергии [1,2], что в особенности сказывается на разделении близкокипящих или азеотропных смесей. Движущая сила процесса ректификации близкокипящих смесей крайне мала, а в точке азеотропа равна нулю, что накладывает ограничения на процессы разделения.

Для разработки схем ректификационного разделения смесей органических веществ необходимы данные о фазовом равновесии жидкость-пар, которое в общем виде может быть представлено функцией отображения множества составов жидкой фазы  $X$  на множество составов паровой фазы  $Y$ , т.е.

$$f: X \rightarrow Y \quad (1.1)$$

где  $\{x_1, x_2, \dots, x_n\} \in X$ ,  $\{y_1, y_2, \dots, y_n\} \in Y$ . Каждое из множеств  $X$  и  $Y$  может быть представлено симплексом, размерность которого на единицу меньше числа компонентов  $n$  рассматриваемой смеси. Каждый из симплексов образует замкнутое пространство, на базе которого можно рассматривать многообразия меньших размерностей, отображающие различные физико-химические свойства системы жидкость-пар [3]. К таким многообразиям относятся изобарно-изотермические многообразия,  $K_i$ - и  $\alpha_{ij}$ -многообразия ( $K_i$  – коэффициент распределения компонента между паровой и жидкой фазами,  $\alpha_{ij}$  – коэффициент относительной летучести компонентов) и др. При этом, в рамках теории дистилляции и ректификации основной характеристикой смеси остается структура диаграммы фазового равновесия [1].

### 1.1. Методы исследования фазового равновесия жидкость-пар

Существует сравнительно мало систем, для которых данные о равновесии между жидкостью и паром могут быть рассчитаны по законам Рауля и Дальтона. Для большинства систем равновесные соотношения нельзя спрогнозировать, и поэтому необходимо либо их прямое экспериментальное определение, либо применение специальных математических моделей. Экспериментальные методы исследования парожидкостного равновесия можно разделить на 2 класса в зависимости от внешних условий: изотермические ( $T=\text{const}$ ) и изобарические ( $P=\text{const}$ ). Также возможно получение полного ( $T$ - $x$ - $y$ ) и неполного ( $T$ - $x$ ) наборов данных, что зависит от конструкции прибора, применяемого при исследовании. Фазовое равновесие жидкость-пар чаще всего исследуется в изобарических условиях (процесс ректификации протекает при  $P=\text{const}$ ) [4].

К основным методам экспериментального исследования фазового равновесия жидкость-пар относятся дистилляционный и циркуляционный методы. Подробный обзор этих методов и



соответствующих им приборов приведен в работах [5–8]. Следует отметить, что наибольший вклад в развитие методов исследования фазового равновесия жидкость-пар внесли Свентославский и его сотрудники [9]. Ими был разработан ряд конструкций эбулиметров на основе насоса Коттреля.

Самым распространенным и точным является циркуляционный метод. Его суть заключается в следующем. Пары кипящей смеси, находящейся в кубе прибора, поступают в конденсатор и после полной конденсации собираются в приемник. После заполнения приемника конденсат по переливной трубке возвращается в куб. В начальные моменты заполнения приемника его содержимое обогащается более летучими компонентами, чем паровая фаза над кипящей смесью в кубе. При дальнейшей работе смесь в кубе обогащается более летучим компонентом, а конденсат в приемнике обедняется им. Этот процесс продолжается до тех пор, пока не установится стационарное состояние, при котором составы не изменяются во времени [8].

Использование математического аппарата с целью изучения свойств смеси и моделирования процессов ее разделения является одним из наиболее универсальных методов исследования. Содержательные математические модели базируются на теории растворов и характеризуют межмолекулярное взаимодействие. К их числу относятся решеточные модели, модели локальных составов, групповые модели и их сочетания [4,8,10].

Следует отметить, что методы проверки достоверности и точности данных для бинарных систем имеют особое значение, так как такие системы являются базой для расчета процессов разделения многокомпонентных систем [11].

Для количественной оценки отклонений реальной системы от идеальной были введены соответствующие коэффициенты [12]:

$$\varphi_i^v = \frac{a_i^v}{y_i}; \gamma_i = \frac{a_i^l}{x_i} \quad (1.2)$$

где  $\varphi_i^v$  – коэффициент фугитивности  $i$ -го компонента в паровой фазе;  $\gamma_i$  – коэффициент активности  $i$ -го компонента в жидкой фазе;  $a_i^v$ ,  $a_i^l$  – активность  $i$ -го компонента в паровой ( $v$ ) и жидкой ( $l$ ) фазах соответственно.

Используя решеточные модели, получают выражение для избыточной свободной энергии Гиббса  $G^E$ , которая связана с коэффициентами активности. Избыточные функции удобны для характеристики отклонений реальных систем от свойств идеальных. Наиболее общий вариант решеточной модели раствора, предложенный Д.А. Баркером [8], учитывает как фактор молекулярных размеров, так и зависимость энергии взаимодействия от способа контактирования молекул, что позволяет описывать концентрационные зависимости различных термодинамических функций в весьма сложных системах, за исключением водных. Модель

предназначена для оценки коэффициентов активности  $\gamma_i$ , избыточных функций  $H^E$ ,  $G^E$ . Объемные эффекты смешения моделью не учитываются ( $V^E=0$ ). В теории Баркера принимается квазикристаллическая модель. Молекулярные размеры учитываются в приближении Гуггенгейма [13,14] для линейных  $r$ -размеров. Термодинамические функции ( $H^E$ ,  $G^E$ ), как обычно в решеточных моделях, представляются суммой комбинаторного вклада и остаточного:

$$G^E = G_{comb}^E + G_{res}^E; \mu_i^E = \mu_{i,comb}^E + \mu_{i,res}^E \quad (1.3)$$

Комбинаторный вклад оценивается по формулам Гуггенгейма для атермической смеси  $r$ -меров:

$$G_{comb}^E = RT \left[ \sum_{i=1}^n x_i \ln(\varphi_i/x_i) + 1/2 \sum_{i=1}^n x_i z q_i \ln(\theta_i/x_i) \right] \quad (1.4)$$

где  $\varphi_i = r_i x_i / \sum_j r_j x_j$  – объемная доля компонента  $i$ ;  $\theta_i = q_i x_i / \sum_j q_j x_j$  – поверхностная доля компонента  $i$ ;  $r_i$  – число мест квазирешетки, занимаемых  $i$  молекулой;  $z q_i = r_i(z - 2) + 2$  – число контактных участков молекулы  $i$ .

В соответствии с моделями локальных составов раствор рассматривается как упорядоченная структура, в которой можно выделить для бинарной смеси два вида молекулярных микроансамблей с определенным координационным числом. Один тип микроансамблей имеет в центре молекулу первого компонента, другой – молекулу второго компонента. Зависимость между концентрациями компонентов внутри микроансамбля с общей молярной концентрацией компонентов в растворе описывается соотношением, учитывающим вероятность возникновения связей между разноименными молекулами через распределение Больцмана. К ним относятся такие модели как Wilson, NRTL (Non-Random Two-Liquid) и UNIQUAC (Universal Quasichemical).

С помощью уравнения Wilson удается описывать фазовое равновесие в различных сильно неидеальных системах за исключением расслаивающихся систем [15]. Уравнение Wilson может быть представлено в виде [16]:

$$\ln \gamma_i = 1 - \ln \left( \sum_j x_j A_{ij} \right) - \sum_j \frac{x_j A_{ji}}{\sum_k x_k A_{jk}} \quad (1.5)$$

где  $\ln A_{ij} = a_{ij} + b_{ij}/T + c_{ij} \ln T + d_{ij} T + e_{ij}/T^2$ ,  $a_{ij}$ ,  $b_{ij}$ ,  $c_{ij}$ ,  $d_{ij}$ ,  $e_{ij}$ , – несимметричные коэффициенты, которые могут быть получены из регрессии данных.

Уравнение NRTL, как и уравнение Wilson, позволяет описывать фазовое равновесие в неидеальных системах, но с его помощью можно также описывать фазовое равновесие жидкость-жидкость-пар и жидкость-жидкость расслаивающихся растворов [17]. Рекомендовано для сильно неидеальных химических систем. Трехпараметрическое уравнение может быть представлено в виде [16]:

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_j x_j \tau_{ji} G_{ji}}{\sum_k x_k G_{ki}} + \sum_j \frac{x_j G_{ij}}{\sum_k x_k G_{kj}} \left( \tau_{ij} - \frac{\sum_m x_m \tau_{mj} G_{mj}}{\sum_k x_k G_{kj}} \right), \quad (1.6)$$

где  $G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ij})$ ;  $\tau_{ij} = a_{ij} + b_{ij}/T + e_{ij} \ln T + f_{ij} T$ ;  $\alpha_{ij} = c_{ij} + d_{ij}(T - 273.15K)$ ;  $\tau_{ii} = 0$ ;  $G_{ij} = 1$ ;  $a_{ij}$ ,  $b_{ij}$ ,  $c_{ij}$ ,  $d_{ij}$ ,  $e_{ij}$ ,  $f_{ij}$  – несимметричные коэффициенты, которые могут быть получены из регрессии данных.

Двухпараметрическое уравнение *UNIQUAC* было предложено Д.С. Абрамсоном и Д.М. Праузницем. Уравнение основано на концепции локальных составов и использует квазихимическую решеточную теорию Гуггенгейма [13,14]. При описании равновесия жидкость-жидкость, уравнение *UNIQUAC* даёт лучшие результаты, по сравнению с уравнением *NRTL*. Уравнение *UNIQUAC* может быть представлено в виде [16]:

$$\ln \gamma_i = \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\Phi_i} - q'_i \ln t'_i - q'_i \sum_j \theta'_j \tau_{ij} / t'_i + l_i + q'_i - \frac{\Phi_i}{x_i} \sum_j x_j l_j \quad (1.7)$$

где  $\theta_i = q_i x_i / q_r$ ;  $q_r = \sum_k q_k x_k$ ;  $\theta'_i = q'_i x_i / q'_r$ ;  $q'_r = \sum_k q'_k x_k$ ;  $\Phi_i = r_i x_i / r_r$ ;  $r_r = \sum_k r_k x_k$ ;  $l_i = \frac{z}{2} (r_i - q_i) + 1 - r_i$ ;  $t'_i = \sum_k \theta'_k \tau_{ki}$ ;  $\tau_{ij} = \exp \left( a_{ij} + b_{ij}/T + c_{ij} \ln T + d_{ij} T + e_{ij}/T^2 \right)$ ;  $z=10$ ;  $a_{ij}$ ,  $b_{ij}$ ,  $c_{ij}$ ,  $d_{ij}$  – несимметричные коэффициенты, которые могут быть получены из регрессии данных.

Групповая модель исходит из предположения о сумме вкладов различных химических групп в термодинамические свойства компонентов и смесей. Метод *UNIFAC* (Uniquac Functional-Group Activity Coefficients) [18] представляет собой полуэмпирическую систему для прогнозирования неэлектролитной активности в неидеальных смесях. *UNIFAC* использует функциональные группы молекул, составляющих жидкую смесь, для расчета коэффициентов активности. Используя взаимодействия для каждой из функциональных групп молекул, а также некоторые коэффициенты бинарного взаимодействия, можно рассчитать активность каждого из растворов. Эта информация может быть использована для получения данных о жидкостных равновесиях, что полезно во многих термодинамических расчетах, таких как проектирование химического реактора и расчеты дистилляции. Модель *UNIFAC* была предложена в 1975 году А. Фреденслундом, Р.Л. Джонсом и Д.М. Праузницем. Впоследствии они и другие авторы опубликовали большое число работ по групповой модели *UNIFAC*, расширяя ее возможности. В модели сочетается групповой метод и квазихимический метод Гуггенгейма в варианте модели локальных составов *UNIQUAC*.

Модель *UNIFAC* подразделяет коэффициенты активности на две составляющие: комбинаторную  $\gamma^c$  и остаточную  $\gamma^r$ . Для каждой  $i$ -ой молекулы коэффициент активности рассчитывается как:

$$\ln(\gamma_i) = \ln(\gamma_i^c) + \ln(\gamma_i^r) \quad (1.8)$$

Комбинаторная составляющая коэффициента активности модели UNIFAC такая же, как для модели UNIQUAC:

$$\ln(\gamma_i^c) = \ln\left(\frac{\phi_i}{x_i}\right) + \frac{z}{2}q_i\left(\frac{\theta_i}{\phi_i}\right) + L_i - \frac{\phi_i}{x_i}\sum_{j=1}^n x_j L_j \quad (1.9)$$

где  $\theta_i = \frac{x_i q_i}{\sum_{j=1}^n x_j q_j}$  и  $\phi_i = \frac{x_i r_i}{\sum_{j=1}^n x_j r_j}$  – поверхностная и объемная доли молекул вида  $i$  соответственно;  $L_i = \frac{z}{2}(r_i - q_i) - (r_i - 1)$  – фактор объемности молекулы (составной параметр  $r$ ,  $z$  и  $q$ ).  $z$  – координационное число решетки, которое зачастую принимается за константу равную 10 ввиду относительной неустойчивости модели к собственному значению.  $q_i$  и  $r_i$  рассчитываются из площади поверхности группы и ее объемного вклада  $Q$  и  $R$  (обычно получаемые с помощью табличных значений), а также по числу вхождений функциональной группы в каждую молекулу  $\nu_k$ :

$$r_i = \sum_{k=1}^n \nu_k R_k; \quad q_i = \sum_{k=1}^n \nu_k Q_k \quad (1.10)$$

Остаточная часть коэффициента рассчитывается как сумма групповых вкладов:

$$\ln(\gamma_i^r) = \sum_k^n \nu_k^{(i)} \left[ \ln(\Gamma_k) - \ln(\Gamma_k^{(i)}) \right] \quad (1.11)$$

где  $\nu_k^{(i)}$  – число групп вида  $k$  в молекуле  $i$ ;  $\Gamma_k$  и  $\Gamma_k^{(i)}$  – остаточные коэффициенты активности группы  $k$  в растворе и чистой жидкости  $i$  соответственно; суммирование производится по всем группам. Формулировка остаточной активности обеспечивает выполнение условия для предельного случая существования одной молекулы в виде однокомпонентного раствора, активность которого равна 1. Зависимость коэффициента активности  $\Gamma_k$  от группового состава раствора описывается соотношением, аналогичным соотношению:

$$\ln(\Gamma_k) = Q_k \left[ 1 - \ln \sum_m \Theta_m \psi_{mk} - \sum_m \frac{\Theta_m \psi_{km}}{\sum_n \Theta_n \psi_{nm}} \right] \quad (1.12)$$

где  $\Theta_m = \frac{\Theta_m X_m}{\sum_n \Theta_n X_n}$  – суммарная поверхностная доля группы  $m$  над всеми различными группами.

$\psi_{mk} = \exp\left[-\frac{U_{mn}-U_{nm}}{RT}\right]$  – параметр группового взаимодействия, который является мерой энергии

взаимодействия между группами.  $X_m = \frac{\sum_j \nu_m^j x_j}{\sum_j \sum_n \nu_n^j x_j}$  – мольная доля группы, у которой количество

групп  $m$  в растворе делится на общее количество групп.

Расчет коэффициента фугитивности в большинстве моделей построен на химической теории образования ассоциатов в паровой фазе, вследствие протекания химической реакции типа  $2A \leftrightarrow A_2$ . Таким образом, вследствие образования димера, молярный объем пара реальной

системы меньше, чем для идеального газа при тех же условиях – отрицательное отклонение. Напротив, диссоциация молекул типа  $A \leftrightarrow A' + A''$  приводит к увеличению молярного объема пара реальной системы, по сравнению с идеальным газом – положительное отклонение. Константа химического равновесия реакции димеризации, рассчитанная по давлению, связана с коэффициентом фугитивности и истинной молярной долей следующим уравнением:

$$i + j \overset{K_{ij}}{\leftrightarrow} ij$$

$$\frac{y_{ij} \varphi_{ij}}{y_i y_j \varphi_i \varphi_j} = K_{ij} p \quad (1.13)$$

где  $y_i$  – истинная мольная доля мономера  $i$ ,  $y_{ij}$  – истинная мольная доля димера,  $\varphi_i$  – истинный коэффициент фугитивности компонента  $i$ ,  $K_{ij}$  – константа равновесия реакции димеризации компонентов  $i$  и  $j$  из расчета по давлению.

Основное отличие моделей для учета неидеальности паровой фазы заключается в формулировке уравнения состояния и способе расчета так называемых вириальных коэффициентов.

Среди наиболее распространенных моделей для учета неидеальности паровой фазы можно выделить приведенные ниже:

*Уравнение состояния Redlich-Kwong (RK) [19].*

Уравнение применимо для расчета систем от низких до средних значений давления (максимум 10 атм), для которых неидеальность паровой фазы невелика. Уравнение состояния имеет вид:

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a/T^{0.5}}{V_m(V_m + b)} \quad (1.14)$$

где  $p$  – давление,  $R$  – газовая постоянная,  $T$  – температура,  $m$  – молярный объем,  $b = \sum_i x_i b_i$ ,  $x_i$  – мольная доля мономера  $i$  в растворе,  $\sqrt{a} = \sum_i x_i \sqrt{a_i}$ ,  $a_i = 0.42748023 R^2 T_{cr}^{2.5} / p_{cr}$ ,  $b_i = 0.08664035 R T_{cr} / p_{cr}$ ,  $cr$  – критический параметр.

*Уравнение состояния Hayden-O'Connell (НОС) [20].*

Рекомендовано для учета неидеальности паровой фазы неполярных, полярных и ассоциированных соединений. Эта модель учитывает сильные ассоциативные и сольватационные эффекты, в том числе в системах, содержащих органические кислоты. Уравнение состояния имеет вид:

$$Z_m = 1 + \frac{B_{ij}}{RT} \quad (1.15)$$

где  $B = \sum_i \sum_j x_i x_j B_{ij}$  – вириальный коэффициент.

*Уравнение состояния Nothnagel (NTH) [21].*

Рекомендовано для систем с сильно ассоциированной паровой фазой. Модель учитывает сильные ассоциативные и сольватационные эффекты, по типу тех, что найдены в органических кислотах. Уравнение состояния имеет вид:

$$p = \frac{RT}{V_m - b} \quad (1.16)$$

где  $b = \sum_{i=1}^{nc} y_i b_i + \sum_{i=1}^{nc} \sum_{j=1}^i y_{ij} b_{ij}$  – вириальный коэффициент,  $b_{ij} = (b_i^{1/3} + b_j^{1/3})^3 / 8$ ,  $nc$  – количество компонентов в смеси.

Отметим, что применение математического аппарата при проведении вычислительных экспериментов, как в рамках проверки и развития различных теорий, так и на стадии предпроектной разработки технологических схем разделения, существенно сокращает временные и ресурсные затраты.

## 1.2. Термодинамико-топологический анализ диаграмм фазового равновесия жидкость-пар

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 метод термодинамико-топологического анализа структур диаграмм фазового равновесия [22,23]. ТТА является областью знаний, в которой сформулированы законы соотношения особых точек различных типов в диаграммах фазового равновесия полиазеотропных многокомпонентных смесей, т.е. законы формирования фазового портрета системы [4]. Использование метода ТТА позволяет выявить все возможные ограничения на те или иные варианты разделения конкретной смеси [4,24–26].

Основным уравнением при изучении связи между видом диаграммы траекторий открытого равновесного испарения и сочетанием различных типов особых точек выступает правило азеотропии. На сегодняшний день известны две формы правила азеотропии для многокомпонентных смесей: форма Жарова [23] и форма Серафимова [22]. Обе они при числе компонентов равном трем переходят в уравнение, предложенное Гуриковым [27]:

$$2(N_3 - C_3) + (N_2 - C_2) + N_1 = 2 \quad (1.17)$$

где  $N_3, C_3$  – число узлов и седел внутри треугольника,  $N_2, C_2$  – на сторонах треугольника,  $N_1, C_1$  – в вершинах треугольника. Для трехкомпонентных моноазеотропных смесей была предложена модификация уравнения правила азеотропии [28]:

$$\frac{2M_3 + M_2 + N_1}{2} - 1 = 2C_3 + C_2 \quad (1.18)$$

где  $M_3$  – общее число тройных азеотропов,  $M_2$  – общее число бинарных азеотропов,  $N_1$  – число узлов в вершинах треугольника,  $C_3$  – число тройных седел,  $C_2$  – число бинарных седел. В работе

[29] приведен обзор существующих и представлена новая форма правила азеотропии, применимая к диаграммам дистилляции (реакционной дистилляции) и их фрагментам, представляющим собою симплицальные комплексы произвольной размерности. Авторами [30] было показано, что, когда размерность исходной диаграммы больше 2, максимальное число независимых форм правила азеотропии равно 3.

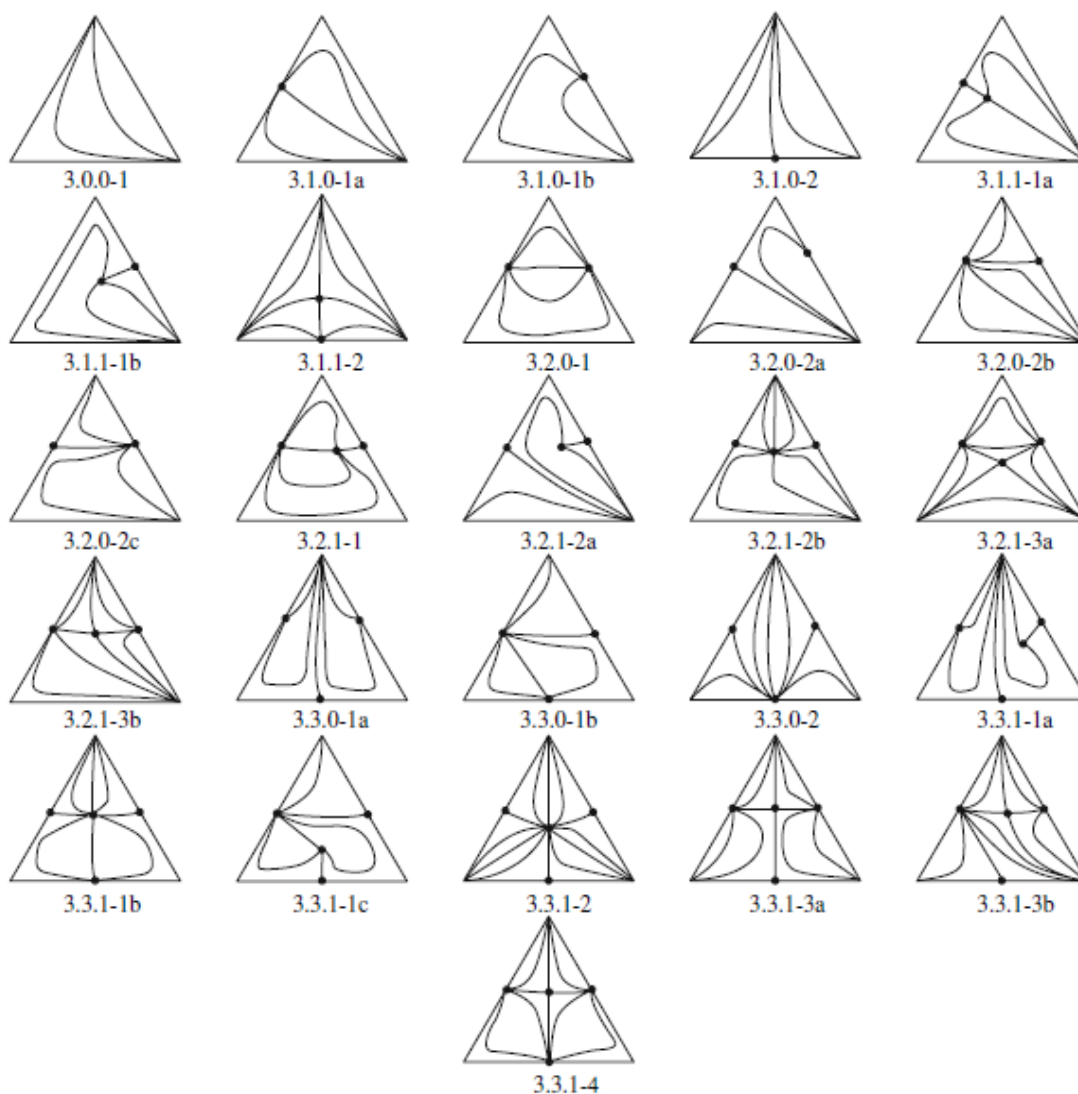
Л.А. Серафимовым и Т.В. Челюскиной [31] была введена дифференциация бинарных составляющих по числу бинарных азеотропов. Таким образом, величину  $M_2$  в уравнении (1.18) следует представлять в виде набора чисел особых точек, принадлежащих, соответственно, разным бинарным составляющим (биазеотропным, моноазеотропным и зеотропным):

$$M_2^{(1)} + M_2^{(2)} + M_3^{(3)} = M_2$$

$$\frac{2M_3 + [M_2^{(1)} + M_2^{(2)} + M_2^{(3)}] + N_1}{2} - 1 = 2C_3 + C_2 \quad (1.19)$$

где каждое слагаемое  $M_2^{(i)}$  может принимать значения 0; 1; 2, а  $M_3$ , соответственно, 0; 1; 2; 3; 4; 5; 6. Таким образом, класс системы записывается так:  $3 \cdot [M_2^{(1)} \cdot M_2^{(2)} \cdot M_2^{(3)}] \cdot M_3$ , а все диаграммы разделены на три группы по числу тройных азеотропов.

На основе правил азеотропии были созданы классификации диаграмм фазового равновесия жидкость-пар трехкомпонентных систем. Первые шаги в этом направлении сделаны в работах Шрейнемакера, который рассматривал возможные сочетания особых точек исходя из наглядных геометрических соображений. Впервые классификация диаграмм по числу и характеру особых точек, основанная на правиле азеотропии, была представлена в работе [27]. Данный подход получил свое развитие в работах [1,22,23,28,32]. Исчерпывающая классификация диаграмм векторных полей над трехкомпонентных моноазеотропных систем была создана Л.А. Серафимовым и В.Т. Жаровым. В [33] представлены структуры диаграмм фазового равновесия трехкомпонентных моноазеотропных систем без учета антиподов, топологически идентичных диаграмм, имеющих по-разному ориентированные векторные поля над. Всего получено 26 подтипов (Рис. 1.1). В работе [34] определены топологические типы диаграмм фазового равновесия жидкость-пар 8071 трехкомпонентной смеси и проведен статистический анализ полученного множества диаграмм.



**Рис. 1.1. Непротиворечивые термодинамически фазовые портреты диаграмм открытого равновесного испарения трехкомпонентных смесей. Первые три цифры – класс диаграммы, четвертая – тип, буквами обозначены подтипы [33].**

Отметим, что представленные на Рис. 1.1 результаты характеризуют множество диаграмм трехкомпонентных систем, не осложненных наличием биазеотропии, т.е. присутствием двух азеотропов на одном элементе концентрационного симплекса. В научной литературе найдена информация о экспериментально открытых бинарных системах, включающих два азеотропа: бензол – перфторбензол [35–39], диэтиламин – метанол [40], 1,1,1,2,2-пентафторэтан – аммиак [41], тетрагидрофуран - 1,1,1,2,3,4,4,5,5,5-декафторпентан [42–45], изобутилацетат – уксусная кислота [46–48], бутилпропионат – пропионовая кислота [49], бутилбутират – масляная кислота [50], бутилвалерат – валериановая кислота [51], бутилкапроат - капроновая кислота [51], бутилгептанат - гептановая кислота [51],  $\text{NbCl}_5\text{-NbF}_5$  и  $\text{TaCl}_5\text{-TaF}_5$  [52], (E)-1,1,1,4,4,4-гексафтор-2-бутен – этилен оксид [53], дифторхлорметан – аммиак [54]; и одной с тремя [55]. С использованием метода математического моделирования была найдена новая биазеотропная система метилэтилкетон – перфторбензол [56], а также смесь, содержащая гетероазеотроп и



гомогенный азеотроп одновременно (метил-трет-бутиловый эфир – вода) [57]. Авторами [58–63] предсказано и подтверждено вычислительным экспериментом наличие трехкомпонентных систем с двумя тройными азеотропами. В работе [64] натурным экспериментом выявлено два тройных азеотропа в системе бензол – перфторбензол – вода, которой соответствует СДФР впервые полученная в [58, 60]. Отдельно следует выделить промышленную смесь изобутилен – метанол – метил-трет-бутиловый эфир, содержащую два трехкомпонентных хемиазеотропа [65]. О значимости теоретических исследований биазеотропных систем свидетельствуют, в частности, экспериментальные данные [64], полностью согласующиеся с теоретическими результатами, полученными ранее в работе [58] на основе ТТА и фундаментальных положений теории тангенциальной азеотропии.

Авторами работы [66] было установлено, что в системе 1,2-бутилен оксид – метилацетат присутствуют два азеотропа при температуре 298,15 К. Однако, Монтон и др. [67] опровергли данное утверждение, получив экспериментальные данные при давлении 35 кПа, 101,3 кПа и при температуре 298,15 К. В работе [68] сообщается о возможном образовании биазеотропии в системе вода – N-метилэтилендиамин. Однако, сами авторы отмечают, что для подтверждения существования биазеотропии при температуре около 85 °С требуется проведение дополнительных лабораторных исследований с более чистыми веществами. Также следует упомянуть работу [69], включающую данные о фазовом равновесии жидкость-пар в системе вода – этилендиамин при атмосферном давлении, где из эксперимента следует наличие в системе двух особых точек. Отметим, что в работе [70] говорится о наличии в этой системе лишь одного азеотропа, а авторы [69] не декларируют о наличии биазеотропии.

Впервые классификация диаграмм фазового равновесия жидкость-пар с учетом биазеотропии была рассмотрена в работе [71]. В [58,72] разработана классификация трехкомпонентных систем с двумя тройными азеотропами, содержащих зеотропные и моноазеотропные бинарные составляющие. Позднее, в работе [73] определен ряд подтипов трехкомпонентных систем с заданными граничными контурами, включающими две моно- и одну биазеотропную составляющие, для случаев, когда система: 1) не содержит тройных азеотропов; 2) содержит один тройной азеотроп; 3) содержит два тройных азеотропа.

Л.А. Серафимовым и Т.В. Челюскиной [31] были заложены основные принципы классификации диаграмм фазового равновесия биазеотропных трехкомпонентных систем. Так, было принято, что класс смеси определяется количеством особых точек, начиная с числа компонентов и заканчивая числом азеотропов компонентности  $n$ . Для  $n$  компонентной смеси этот ряд чисел имеет вид  $M_1, M_2, M_3, \dots, M_n$ , где индекс означает компонентность, а  $M$  – количество особых точек данной компонентности. Тип диаграммы обозначен числами натурального ряда, подтип – малой буквой алфавита, а диаграммы с различной деформацией траекторий открытого

равновесного испарения – греческими буквами  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  и т.д. В Табл. 1.1 приведены обозначения классов трехкомпонентных биазеотропных систем и виды уравнения (1.18) с учетом уравнения (1.19) для соответствующих групп, которые были использованы для поиска типов диаграмм, различающихся при одинаковом количестве особых точек сочетанием узлов и седел разной компонентности. Классы и типы первой группы диаграмм трехкомпонентных биазеотропных систем приведены в Табл. 1.2.

**Табл. 1.1. Обозначение классов различных групп диаграмм и вид уравнения правила азеотропии.**

Группа	Обозначение класса диаграммы	Вид уравнения (1.19)	
I	$3. [M_2^{(1)} \cdot M_2^{(2)} \cdot M_2^{(3)}] \cdot 0$	$\frac{[M_2^{(1)} + M_2^{(2)} + M_2^{(3)}] + N_1}{2} - 1 = C_2$	(1.20)
II	$3. [M_2^{(1)} \cdot M_2^{(2)} \cdot M_2^{(3)}] \cdot 1$	$\frac{2 + [M_2^{(1)} + M_2^{(2)} + M_2^{(3)}] + N_1}{2} - 1 = 2C_3 + C_2$	(1.21)
III	$3. [M_2^{(1)} \cdot M_2^{(2)} \cdot M_2^{(3)}] \cdot 2$	$\frac{4 + [M_2^{(1)} + M_2^{(2)} + M_2^{(3)}] + N_1}{2} - 1 = 2C_3 + C_2$	(1.22)

**Табл. 1.2. Классы и типы первой группы диаграмм трехкомпонентных биазеотропных систем.**

Класс	Тип	$N_1$	$C_1$	$N_2$	$C_2$	$N_3$	$C_3$	$M_2$
3.[2.0.0].0	1	0	3	2	0	0	0	2
	2	2	1	1	1	0	0	2
3.[2.1.0].0	3	1	2	2	1	0	0	3
	4	3	0	1	2	0	0	3
3.[2.1.1].0	5	0	3	3	1	0	0	4
	6	2	1	2	2	0	0	4
3.[2.2.0].0	7	0	3	3	1	0	0	4
	8	2	1	2	2	0	0	4
3.[2.2.1].0	9	1	2	3	2	0	0	5
	10	3	0	2	3	0	0	5
3.[2.2.2].0	11	0	3	4	2	0	0	6
	12	2	1	3	3	0	0	6

Общее число типов фазовых портретов трехкомпонентных биазеотропных смесей определено авторами [31]. Всего получено 74 типа. Подтипы, а также их преобразования рассмотрены лишь для ряда диаграмм с заданным граничным контуром, как правило, на примере конкретных смесей. Необходимо отметить, что общее число подтипов диаграмм трехкомпонентных биазеотропных систем пока не подсчитано.

### 1.3. Тангенциальная азеотропия

Использование специальных методов разделения, основанных на принципе перераспределения полей концентраций, ведет к изменению относительных летучестей компонентов, а в случае подвижной при варьировании давления точки азеотропа к изменению

его состава. В предельных случаях может происходить образование тангенциального азеотропа с дальнейшим его исчезновением. Все эти особенности необходимо учитывать при разработке схем разделения.

Термин, «тангенциальный азеотроп», характеризующий процесс возникновения или исчезновения азеотропа в системе, впервые была введена в 1968 году В.В. Свентославским [9]. Тангенциальный азеотроп, в отличие от обычного азеотропа, условия существования которого можно записать следующим образом:

$$\begin{aligned} x_1 &= y_1 \neq 0 \\ K_1 &= K_2 = 1 \\ \frac{dT}{dx_1} &= 0, \end{aligned} \quad (1.23)$$

представляет собой сложную особую точку размерности от 0 до  $n-1$ .

Любые преобразования диаграммы фазового равновесия жидкость–пар происходят в соответствии с теорией тангенциальной азеотропии, которая определяет механизмы возникновения (исчезновения) азеотропов различной размерности [1]. Топологическая структура фазовых диаграмм жидкость–пар (число и тип азеотропов) при изменении внешних условий может трансформироваться или оставаться неизменной. Структуры, которые существуют в некотором широком диапазоне внешних условий без изменения, называются грубыми. Переход от одной грубой структуры к другой осуществляется только через тонкую структуру, существующую при единственном наборе параметров [1,33].

Образование биазеотропии может проходить двояким образом – через стадию возникновения внутреннего тангенциального азеотропа (ВТА) и граничного тангенциального азеотропа (ГТА). Возникновение биазеотропии через механизм образования ГТА в моноазеотропной системе отвечает условию:

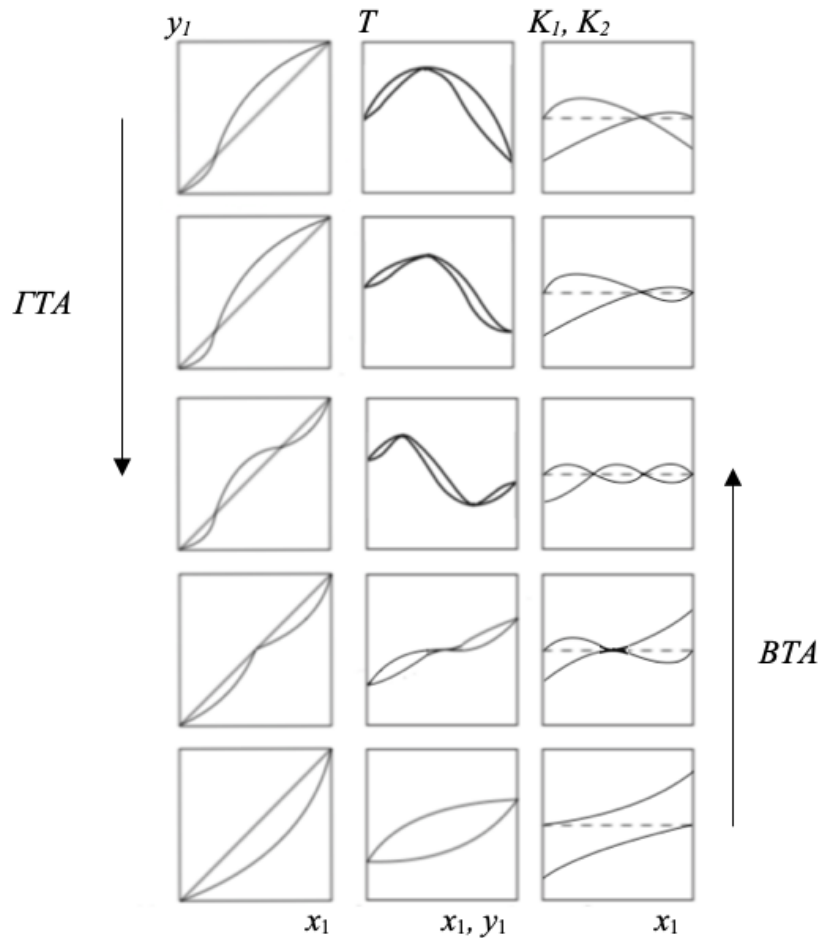
$$\begin{aligned} x_1 &= y_1 = 1; x_2 = 0 \\ K_1 &= K_2 = 1 \\ \frac{dT}{dx_1} &= 0 \end{aligned} \quad (1.24)$$

Механизм образования ВТА отвечает системе уравнений:

$$\begin{aligned} x_1 &= y_1 \neq 1 \\ K_1 &= K_2 = 1 \\ \frac{dT}{dx_1} &= 0; \frac{d^2T}{dx_1^2} = 0 \end{aligned} \quad (1.25)$$

К особенностям бинарных тангенциальных азеотропов следует отнести: в случае ВТА – в области концентраций легкокипящего компонента (ЛКК) находится азеотроп с максимальной  $T_{\text{кип}}$ , тяжелокипящего компонента (ТКК) – азеотроп с минимальной  $T_{\text{кип}}$ ; в случае ГТА – в точке ТКК азеотроп с максимальной  $T_{\text{кип}}$ , ЛКК – азеотроп с минимальной  $T_{\text{кип}}$ . Основные свойства

бинарного ВТА рассмотрены в работе [74]. Механизм образования бинарных тангенциальных азеотропов представлен на Рис. 1.2. Взаимный переход от граничной тангенциальной азеотропии к внутренней (рис. 1.2) возможен только при наличии в системе точки Банкрофта [51].

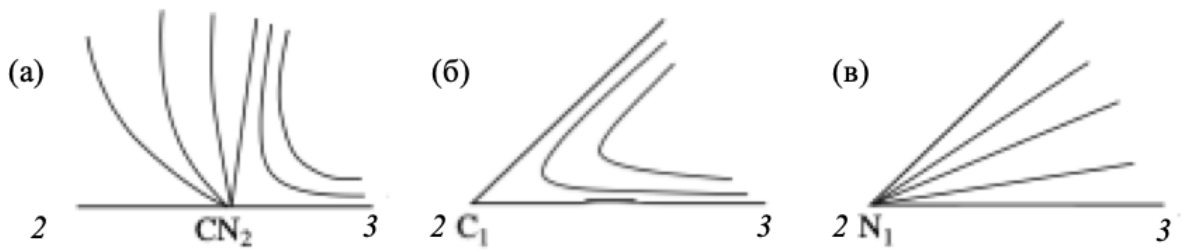


**Рис. 1.2.** Механизм образования тангенциальной азеотропии на диаграммах  $y_1 = f(x_1)$ ,  $T = f(x_1, y_1)$  и  $K_1, K_2 = f(x_1)$ .

В работах [75,76] рассмотрены типы и условия существования тангенциальных азеотропов в трехкомпонентных системах. Условия существования сложных особых точек на границах концентрационного симплекса приведены в Табл. 1.3, а их вид на Рис. 1.3.

**Табл. 1.3.** Типы сложных особых точек в бинарной составляющей трехкомпонентной смеси ( $i$  – индекс Пуанкаре).

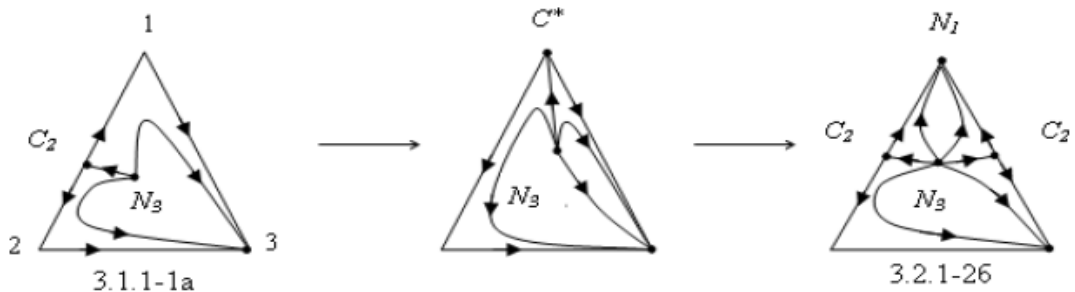
Название	Характеристические корни векторного поля нод	Составляющие градиента температур	$i$	Геометрический образ окрестности особой точки
ВТА	$\lambda_1 \neq 0, \lambda_2 = 0$ $x_1^0 = 0, x_2^0 \neq 0$	$\frac{\partial T}{\partial x_1} \neq 0, \frac{\partial T}{\partial x_2} = 0, \frac{\partial^2 T}{\partial x_2^2} = 0$	0	Седло-узел на стороне (рис. 1.3а)
ГТА	$\lambda_1 = 0, \lambda_2 \neq 0$ $x_1^0 = 0, x_2^0 = 1$	$\frac{\partial T}{\partial x_1} \neq 0, \frac{\partial T}{\partial x_2} = 0$	-1	Сложное односегментное седло (рис. 1.3б)
ГТА	$\lambda_1 = 0, \lambda_2 \neq 0$ $x_1^0 = 0, x_2^0 = 1$	$\frac{\partial T}{\partial x_1} \neq 0, \frac{\partial T}{\partial x_2} = 0$	1	Сложный односегментный узел (рис. 1.3в)



**Рис. 1.3.** Сложные особые точки диаграмм трехкомпонентных смесей, расположенные в концентрационном треугольнике: (а) – ВТА в бинарной составляющей, (б) – граничный однократный тангенциальный азеотроп в бинарной составляющей (сложное односегментное седло), (в) – граничный однократный тангенциальный азеотроп в бинарной составляющей (сложный односегментный узел).

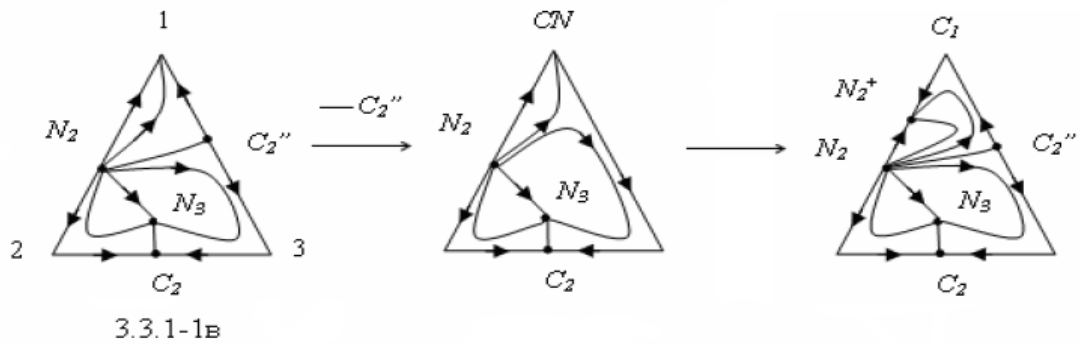
Переход от одной диаграммы тройной смеси к другой может проходить и через стадию образования граничного двукратно тангенциального азеотропа [1]. Такой механизм образования ГТА с образованием сложного седла  $C^*$  и седлоузла  $CN$  рассмотрен в работах [58,77,78].

На Рис. 1.4 приведен пример преобразования СДФР трехкомпонентных систем класса 3.1.1 и 3.2.1-2б через стадию образования двукратно граничного тангенциального азеотропа. Бинарный положительный азеотроп (седло  $C_2$  на стороне 1-2) может исчезнуть в точке легколетучего компонента 1 с образованием сложной особой точки  $C^*$ . Затем она распадается на два простых седла  $C_2$ , точка чистого компонента 1 становится узлом  $N_1$  [78].



**Рис. 1.4.** Преобразование структур диаграмм парожидкостного равновесия трехкомпонентных систем через стадию образования двукратно граничного тангенциального азеотропа [78].  $T_1 < T_2 < T_3$ .

Образование сложного двукратно тангенциального азеотропа типа сложный седло-узел  $CN$  представлено на Рис. 1.5



**Рис. 1.5. Преобразование структур диаграмм парожидкостного равновесия трехкомпонентных систем через стадию образования сложной особой точки типа CN [78].  $T_1 < T_2 < T_3$ .**

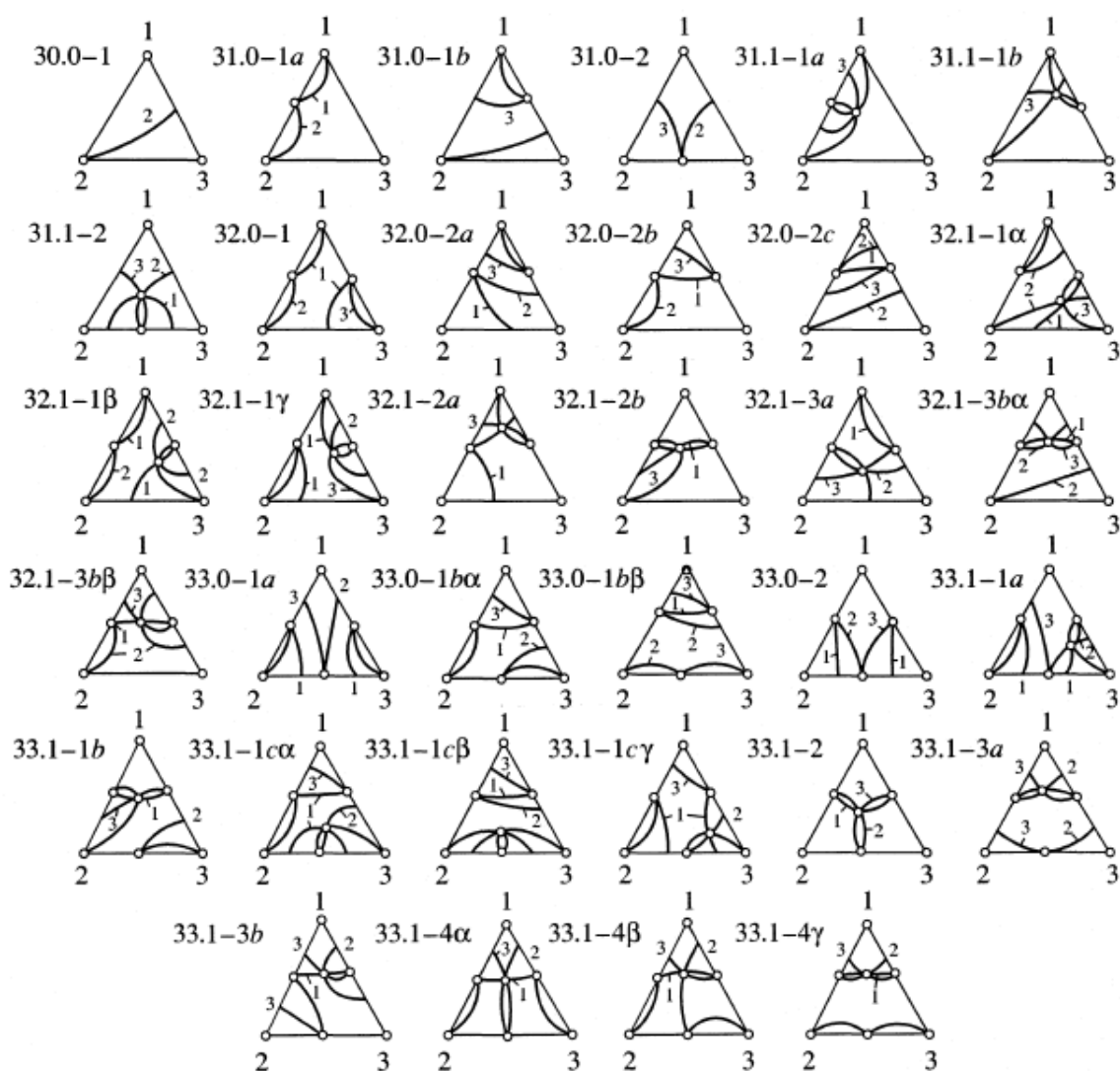
Отметим, что диаграммы, имеющие тангенциальный азеотроп, устойчивы только при определенном наборе внешних условий и относятся к промежуточным структурам, которые нарушаются при малейшем их изменении [33]. Указанные выше механизмы преобразования СДФР отвечают условиям сопряжения особых точек [1,79]. В работе [80] эти подходы распространены на многокомпонентные системы.

Исследование химических и физико-химических свойств отдельных компонентов, различных составляющих и многокомпонентных смесей в целом дает возможность выявить все технологические ограничения для процессов их разделения. Определение структур диаграмм фазового равновесия жидкость-пар и классификация топологических типов таких диаграмм являются ключом к анализу процесса непрерывной ректификации азеотропных смесей [24]. Открытие би- и триазеотропии резко повышает роль качественных методов исследования [81]. Таким образом, возникает необходимость в систематизации и дополнении классификации структур диаграмм трехкомпонентных биазеотропных систем путем определения всех возможных подтипов, включающих биазеотропию в том или ином виде.

#### 1.4. Диаграммы K- и $\alpha$ -изомногообразий и их преобразования

К диаграммам, характеризующим фазовое равновесие жидкость-пар, можно отнести диаграммы K- и  $\alpha$ -изомногообразий. В работах [22,28] рассматривается взаимное расположение единичных  $K_i$ -многообразий, которое позволяет провести более глубокое качественное исследование структур диаграмм фазового равновесия жидкость-пар трехкомпонентных смесей. Основные этапы исследования включают: 1) операцию перебора различных сочетаний бинарных составляющих с учетом хода в них K-кривых  $K_i=f(x_i)$ . В результате этого выявляются все возможные случаи расположения следов K-поверхностей на гранях призмы, в основании которой лежит треугольник Гиббса; 2) отбор различных вариантов расположения K-поверхностей каждого из компонентов; 3) сочетание диаграмм K-поверхностей всех компонентов. Для каждого из случаев выявляется их взаимное расположение; 4) определение типов внутренних особых

точек диаграмм согласно правилу азеотропии. Зная число и типы особых точек, проводят дискриминацию возможных вариантов хода единичных К-линий. Таким образом, становится возможным обобщить основные признаки различия полученных диаграмм и детализировать классификацию диаграмм открытого равновесного испарения. Количество диаграмм единичных К-линий моноазеотропных трехкомпонентных систем составляет, без учета антиподов, 34 (Рис. 1.6). Это связано с тем, что одной и той же диаграмме открытого равновесного испарения могут соответствовать несколько диаграмм единичных К-линий. Эти диаграммы отмечены буквами  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  [33]. Таким образом, классификация диаграмм дистилляционных линий трехкомпонентных моноазеотропных систем разработана с учетом общих закономерностей хода К-линий в этих системах.

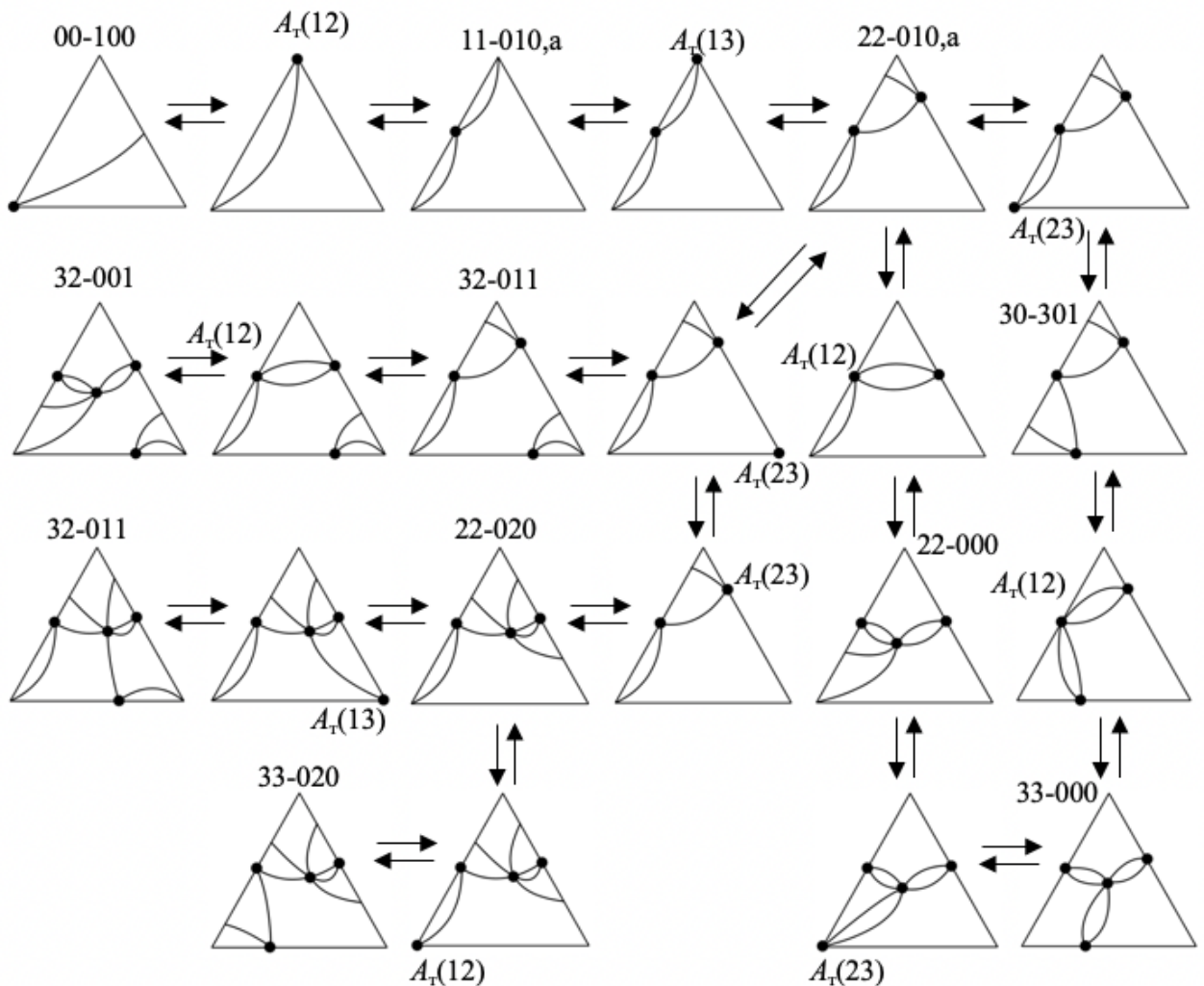


**Рис. 1.6. Термодинамически непротиворечивые диаграммы единичных К-линий трехкомпонентных смесей [33].**

Отметим, что представленные на Рис. 1.6 диаграммы единичных К-линий характеризуют множество диаграмм трехкомпонентных систем, не осложненных наличием биазеотропии. Для

систем, осложненных биазеотропией, количество диаграмм единичных  $K$ -линий, как и диаграмм дистилляционных линий, будет кратно больше.

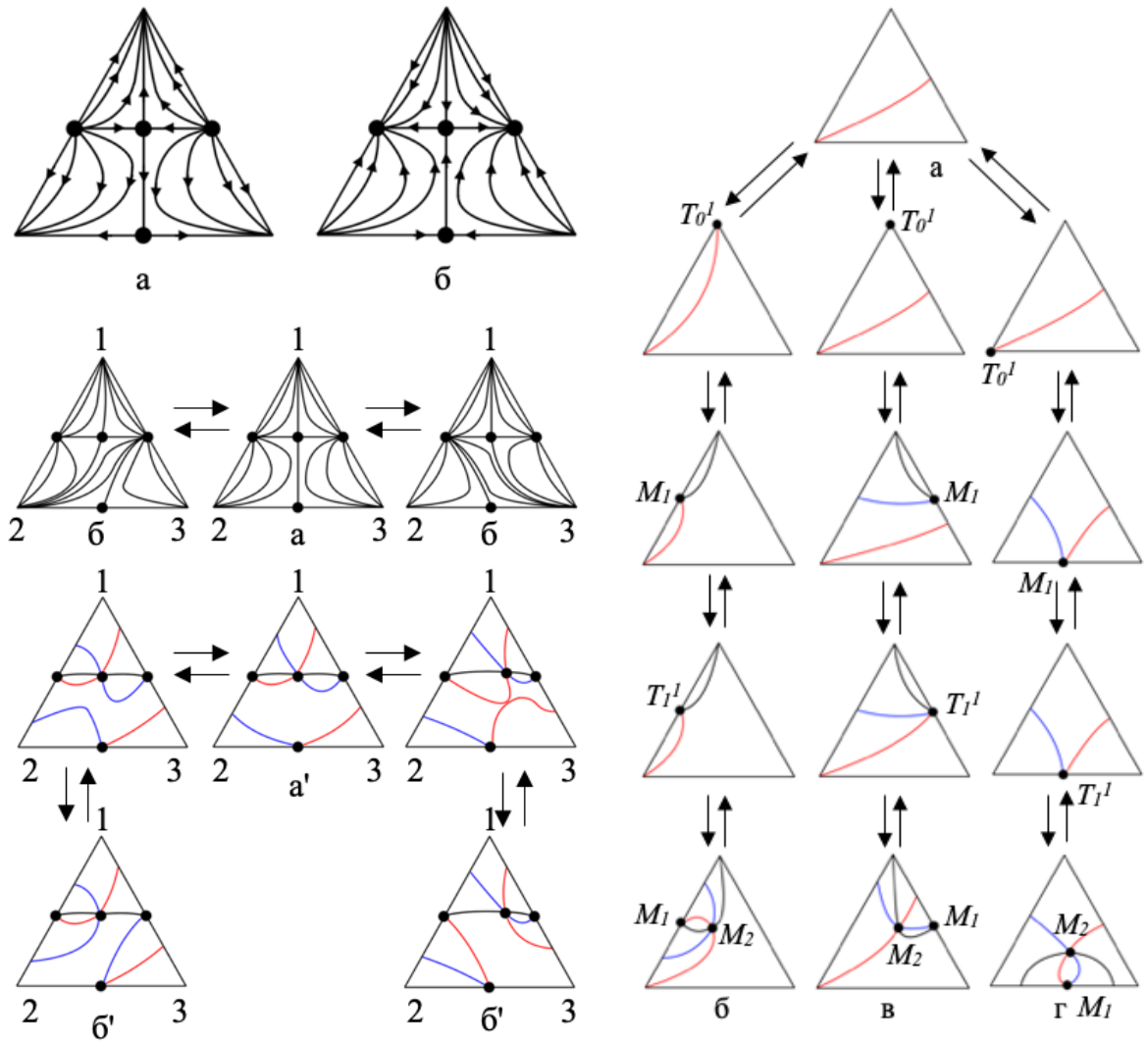
Изменение внешних условий (условий проведения процесса разделения), в частности, давления приводит к преобразованию диаграмм фазового равновесия жидкость-пар, которое, в свою очередь, сопровождается эволюцией диаграмм единичных  $K$ -линий. Как известно, между диаграммами траекторий равновесного испарения и единичных  $K$ -линий имеется определенное соответствие, поскольку единичные  $K$ -линии соответствуют экстремумам на траекториях равновесного испарения. Ход единичных  $K$ -линий позволяет выделить диаграммы с различной деформацией траекторий равновесного испарения [82]. Некоторые из возможных цепей структур диаграмм единичных  $K$ -линий приведены на Рис. 1.7.



**Рис. 1.7. Цепи структур диаграмм единичных  $K$ -линий:  $A_t(ij)$  – однократно тангенциальный азеотроп  $ij$  [1].**

В работе [83] были выявлены цепи структур диаграмм, приведенные на Рис. 1.8.





**Рис. 1.8.** Два антипода диаграммы класса 3.1 типа 3а; Цепь структур диаграмм класса 3.1 типов 3а и 3б; Цепи структур диаграмм классов 0, 1, 1.1.  $K_1$  – черная линия;  $K_2$  – красная линия;  $K_3$  – синяя линия.

Автором [83] отмечено, что в случае трехкомпонентных смесей цепи последовательного преобразования структур начинаются с диаграмм, содержащих трехкомпонентные азеотропы, и оканчиваются полностью зеотропными смесями. Рассматриваемые термодинамически возможные цепи структур позволяют в ряде случаев при организации ректификационных процессов организовать направленное преобразование исходной структуры в структуру, более благоприятную с точки зрения энергетических затрат, необходимых для выделения чистых продуктов [1,83].

Обычно би- и моноазеотропию в трехкомпонентных системах рассматривают отдельно. Однако эти явления образуют единое множество структур с взаимными термодинамически разрешенными переходами.

В работе [72] описывается синтез структур диаграмм ПЖР тройных биазеотропных смесей, проведенный двумя независимыми методами: 1) аналогичным примененному для синтеза диаграмм моноазеотропных смесей [28]; 2) основанным на закономерностях взаимного

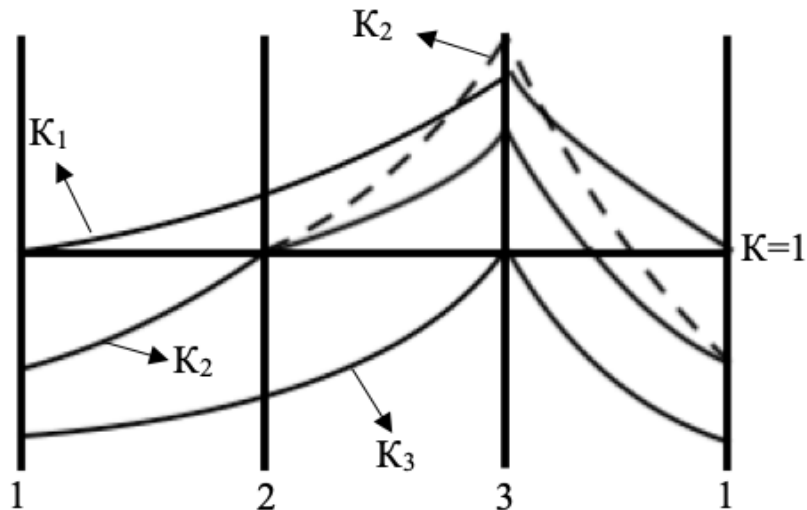
преобразования диаграмм при изменении внешних параметров. Авторы [72] отмечают, что на начальном этапе синтеза выявлены многочисленные диаграммы с совершенно нетривиальным ходом дистилляционных и единичных  $K$ -линий, ранее не встречавшимся в системах с одним тройным азеотропом, связанным с явлением тройной внутренней тангенциальной азеотропии. Увеличение вариантов взаимного расположения всех особых точек в концентрационном симплексе приводит к значительному увеличению количества диаграмм дистилляционных и  $K$ -линий в тройных биазеотропных системах по сравнению с системами с одним тройным азеотропом.

Изучению эволюции диаграмм дистилляционных линий совместно с построением единичных  $K$ -многообразий трехкомпонентных систем с двумя тройными азеотропами как инструмента синтеза и термодинамико-топологического анализа смеси посвящены работы [58,72,84,85]. Основные принципы синтеза СДФР через стадию образования тангенциального азеотропа изложены в работах [1,58]. Это направление получило свое развитие в работе [80], посвященной синтезу структур диаграмм фазового равновесия четырехкомпонентных систем с использованием известных подходов ТТА [1] и теоремы о центральном многообразии [86]. Такой подход является комбинаторным, поскольку может предложить различные пути эволюции диаграмм дистилляционных линий от простейшего представителя многокомпонентных смесей – трехкомпонентных азеотропных систем – до полиазеотропных структур компонентности выше 3. Авторы [80] отмечают, что главным преимуществом такого подхода является то, что все построенные диаграммы – промежуточные и конечная – всегда согласованы.

Механизм преобразования диаграмм единичных  $K$ -линий в системах, осложненных наличием биазеотропии, был рассмотрен в работе [87]. Необходимо, чтобы в концентрационном треугольнике присутствовали две одноименные единичные  $K_i$ -линии, не разделенные между собой  $K$ -линиями других пар компонентов. В соответствии с общим правилом, предложенным авторами [87], взаимные преобразования диаграмм единичных  $K$ -линий возможны при изменении внешних условий, что приводит к образованию диаграмм с различной деформацией дистилляционных линий.

Фазовое равновесие жидкость-пар также можно проанализировать с использованием диаграмм единичных  $\alpha$ -многообразий. Впервые они подробно были рассмотрены в работе [3] на примере двухфазных трехкомпонентных смесей. Авторами [3] предложена методика выявления качественного хода единичных  $\alpha$ -линий в треугольнике Гиббса и рассмотрены различные случаи хода единичных  $\alpha$ -многообразий в диаграммах таких систем. Там же сформулированы основные принципы классификации диаграмм единичных  $\alpha$ -линий, представлена эта классификация. В соответствии с изложенными в работах [22,28] правилами, на развертке (Рис. 1.9) происходит построение следов поверхностей, соответствующих зависимости коэффициентов распределения

первого (1), второго (2) и третьего (3) компонентов от состава жидкой фазы. Точки пересечения этих следов и соответствуют начальным и конечным точкам линии  $\alpha_{ij}=1$  [3]. В случае, когда следы K-поверхностей расположены так, что они нигде не пересекаются, диаграмма смеси не имеет ни одной единичной  $\alpha$ -линии (Рис. 1.9  $K_2$  – сплошная). В противном случае, в системе возможно образование одной или нескольких единичных  $\alpha$ -линий, в том числе единичных  $\alpha$ -линий, которые не связаны с точкой азеотропа (Рис. 1.9  $K_2$  – пунктир), то есть не начинаются и не заканчиваются в точке Az.



**Рис. 1.9. Развертка призмы концентрационного симплекса трехкомпонентной зеотропной системы.**

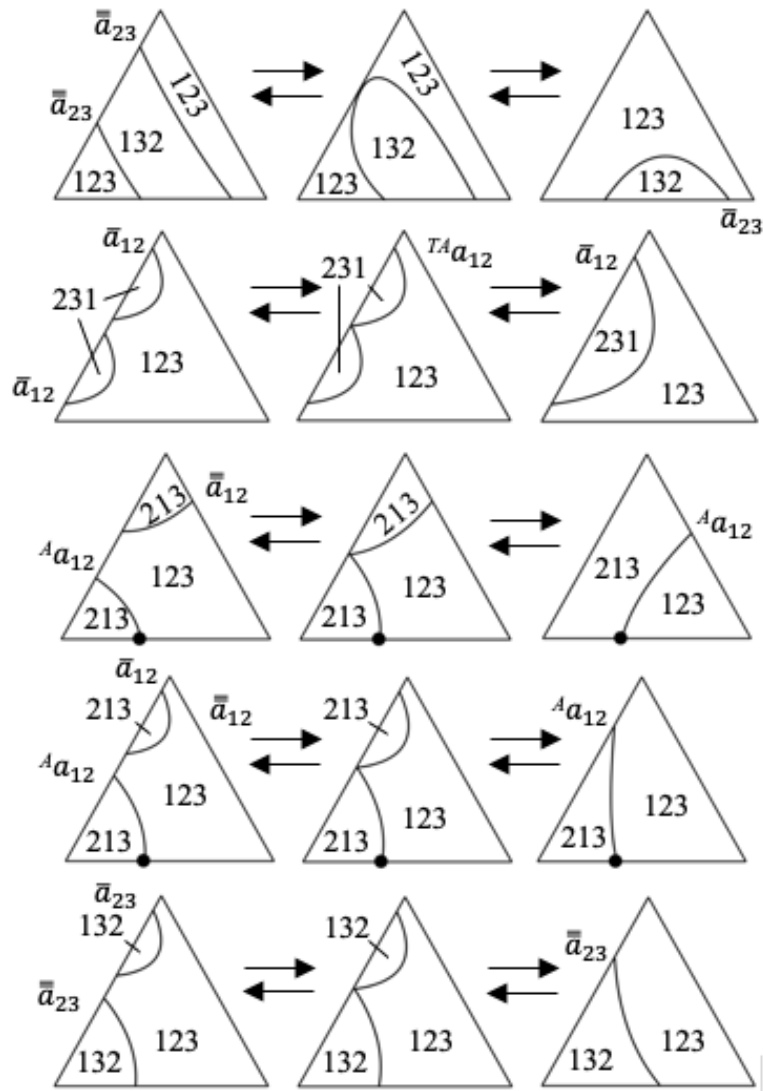
В работах [88–96] это направление получило свое дальнейшее развитие. В частности, была разработана классификация диаграмм единичных K- и  $\alpha$ -многообразий в терминах областей K-упорядоченности. В монографии [24] обобщены материалы, посвященные анализу свойств единичных K- и  $\alpha$ -многообразий; отмечено, что сформулированные правила позволяют построить структуры областей K-упорядоченности для диаграмм, выходящих за рамки классификации [1], когда бинарная подсистема содержит более одного бинарного азеотропа, а трехкомпонентная система – более одного тройного. Отметим, в работе [24] рассмотрено лишь несколько примеров областей K-упорядоченности для трехкомпонентных биазеотропных смесей.

Связь между структурой диаграммы состояния тройной системы и отступлениями от идеальности составляющих бинарных рассмотрены в [97], там же приведены соответствующие диаграммы изотермо-изобар и кривых открытого равновесного испарения с наложением единичных  $\alpha$ -линий. В [98] были представлены особенности единичных  $\alpha$ -многообразий двухфазных многокомпонентных систем как фактора, играющего важную роль в распределении компонентов вдоль траектории непрерывной ректификации. В [99] приведен обзор по вопросам, касающимся свойств, количества, типов и видов диаграмм единичных  $\alpha$ -линий для

трехкомпонентных зеотропных смесей и смесей с одним бинарным азеотропом, также рассмотрен механизм возникновения некоторых двухсторонних единичных  $\alpha$ -линий на развертке призмы, на гранях которой определяются величины предельных (граничных) коэффициентов распределения  $K_{i(j)}^\infty$  (коэффициенты бесконечного разбавления  $i$  в  $j$ ). Общие дифференциальные соотношения, определяющие взаимное расположение изолиний величин термодинамических свойств через любые термодинамические переменные были получены в работе [100]; детальный анализ термодинамико-топологически возможных, редких диаграмм проведен в [101]. Совместное рассмотрение дифференциальных уравнений всех трех семейств изолиний относительной летучести компонентов тройной системы представлено в работе [102]. В [103] рассмотрен вариант количественного использования условия взаимного расположения изолиний относительной летучести для расчета состава тройного положительного азеотропа. Такой подход получил свое развитие в работе [104], где были получены условия образования тройных азеотропов. На основании дифференциальных уравнений в [105] было показано, что взаимное расположение изолиний коэффициентов активности, а также относительных летучестей компонентов в окрестности тройного азеотропа зависит от его типа.

Качественные изменения структуры областей  $K$ -упорядоченности рассмотрены в [106], где были сформулированы основные правила перехода от одного типа диаграмм к другому. Эволюция диаграммы происходит за счет движения сложных особых точек, как следствие происходит трансформация изоповерхностей единичных  $K$ - и  $\alpha$ -линий. Поскольку на развертке концентрационного симплекса сосуществуют две подобласти ранжировки  $K$ -линий ( $K < 1$  и  $K > 1$ ), их взаимный ход зачастую не предопределен, то все они могут быть представлены в виде эволюционного ряда. Последнее позволяет, на основе анализа традиционных диаграмм дистилляционных линий сформировать оптимальную структуру потоков в сложных технологических узлах, выявить концентрационные области, в которых отношение  $K_i/K_j$  принимает максимальные значения (т.е. области максимальной величины  $\alpha_{ij}$ ).

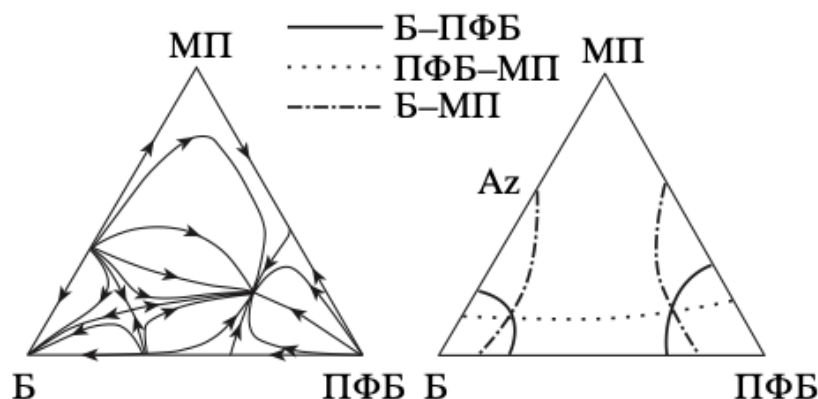
В работах [106–108] рассмотрены преобразования диаграмм областей  $K$ -упорядоченности. Примеры переходов этих диаграмм с двумя одноиндексными единичными  $\alpha_{ij}$ -линиями приведены на Рис. 1.10 [24].



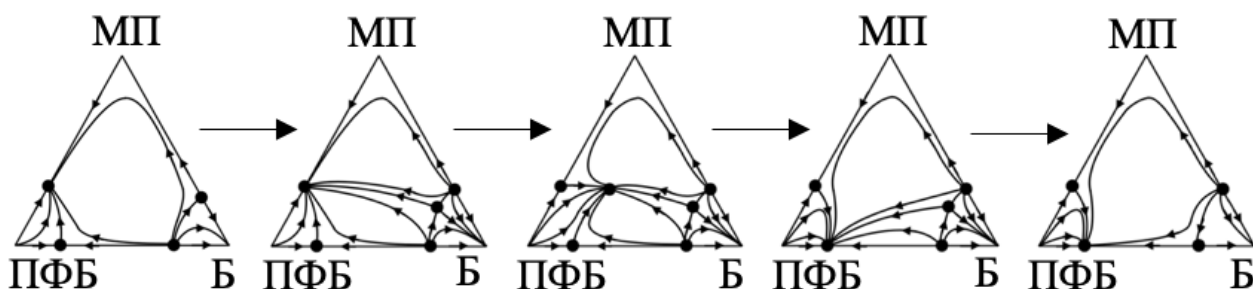
**Рис. 1.10.** Примеры переходов диаграмм областей К-упорядоченности с двумя одноиндексными единичными  $\alpha_j$ -линиями в трехкомпонентной зетропной смеси [24].

Численный алгоритм для моделирования бифуркационного механизма множества кривых единичной летучести путем простого интегрирования систем обыкновенных дифференциальных уравнений предложен в работе [109]. В ней рассмотрены взаимные преобразования диаграмм единичных  $\alpha$ -линий, предложен метод строгого 3D (трехмерного) описания единичных  $\alpha$ -многообразий, что позволяет подробно моделировать такие явления как образование тангенциального азеотропа, биазеотропию, азеотропы типа седло-узел, а также определять точные условия бифуркации в глобальной структуре единичных  $\alpha$ -многообразий трехкомпонентных смесей. Авторы [109] отмечают, что диаграммы единичных  $\alpha$ -линий, которые могут включать до трех различных видов кривых относительной летучести, подвержены двум возможным типам бифуркации. Эффективность полученного численного алгоритма продемонстрирована прослеживанием бифуркации в топологии единичных  $\alpha$ -многообразий при изменении давления, что проиллюстрировано на примере системы гексафторбензол –

метилпропионат – бензол, с использованием параметров бинарного взаимодействия уравнения Wilson, полученных авторами работ [58,73,110] для 760 мм рт. ст. (Рис. 1.11). Однако, данные работы [109], где в система Б-ПФБ-МП при повышении давления тройные азеотропы исчезают через стадию образования ВТА, не согласуются с [59,111], где авторами указано на то, что оба тройных азеотропа возникают и исчезают через стадию образования ГТА в точках соответствующих сопряженных бинарных азеотропов, являющихся начальными и конечными точками эволюции (Рис. 1.12).



**Рис. 1.11. Ход дистилляционных и единичных  $\alpha$ -линий в системе Б-ПФБ-МП при 760 мм рт. ст.**



**Рис. 1.12. Преобразование структуры фазового портрета системы ПФБ-Б-МП при варьировании давления.**

Таким образом, математические модели должны быть подвергнуты сравнению с экспериментальными данными, которые, в свою очередь, должны быть сопоставлены с результатами качественных теоретических исследований. Для этого необходимо построение диаграмм единичных  $\alpha$ -многообразий, отнесенных к грубым структурам диаграмм дистилляционных линий трехкомпонентных биазеотропных смесей.

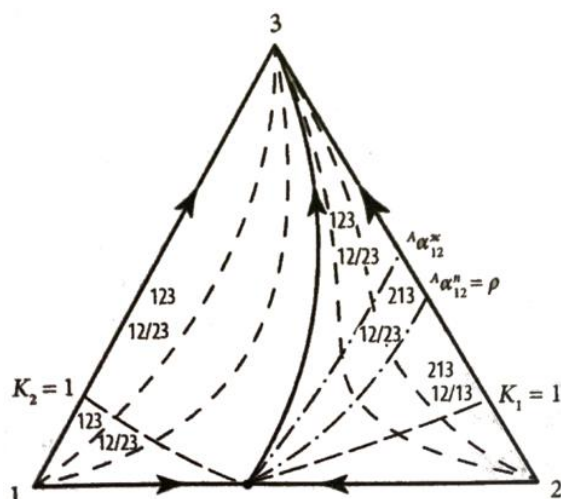
Сочетание анализа механизмов взаимного преобразования структур диаграмм дистилляционных линий и диаграмм К- и  $\alpha$ -изомногообразий с оценкой возможности применения тех или иных ректификационных методов позволяет разработать схемы разделения многокомпонентных, в том числе биазеотропных, смесей.

## 1.5. Методы разделения многокомпонентных смесей

Исследование фазового равновесия жидкость-пар в ряду бинарных составляющих реакционной смеси производства синтетических жирных кислот показало, что жирные кислоты, начиная с пропионовой, образуют с водой азеотропный ряд, включающий почти тангенциальные азеотропы [112]. При разработке технологической схемы ректификации смеси жирных кислот, полученных окислением газового и прямогонного бензина, обнаружены тройные почти тангенциальные седловидные азеотропы в азеотропном ряду, образованном муравьиной кислотой, водой и гомологами жирных кислот [113,114]. Приведенный перечень промышленного значения показывает, что явления почти тангенциальной и тангенциальной азеотропии встречаются в практике ректификации и не могут не учитываться в связи с проблемой получения особо чистых веществ методами, основанными на процессе ректификации. Ключевые принципы теории ректификации изложены в [1,4,115–119]. Сочетание термодинамико-топологического анализа с полными данными о фазовых диаграммах и возможных путях их преобразований является основополагающим базисом при разработке технологических схем разделения с использованием как классической ректификации, так и специальных методов разделения, основанных на принципе перераспределения полей концентраций (ПППК) [115]. Тип фазовой диаграммы и свойства динамической системы разделения – это две неотъемлемые характеристики каждого из используемых приемов [120].

При разделении зеотропных и азеотропных смесей возможности ректификации различны. Для разделения зеотропных смесей обычно используют определенные последовательности ректификационных колонн, в каждой из которых осуществляется выделение отдельного продукта или продуктовой фракции с применением первого, второго заданного и промежуточного разделения [121].

При непрерывной ректификации в простой колонне при бесконечной флегме все возможные составы дистиллята и кубового продукта находятся в части концентрационного пространства, ограниченной линиями материального баланса первого и второго заданных разделений. В работе [122] показано, что кроме линий материального баланса первого и второго заданных разделений границей области непрерывной ректификации выступает и линия сопряжения нод-ренод, проходящая через фигуративную точку питания  $F$  (кривизна за счет  $s$ -линий). Форма укладки пучков  $s$ -линий взаимосвязана с наличием, видом и количеством единичных  $\alpha$ -линий. В работе [24] указывается на то, что результаты процесса ректификационного разделения будут зависеть от того, в какой области  $K$ -упорядоченности находится точка состава подвергаемой разделению смеси (Рис. 1.13).



**Рис. 1.13. Фазовая диаграмма трехкомпонентной азеотропной смеси.**  
**Порядок цифр указывает в числителе направление из точки F на составы дистиллята, а в знаменателе – на составы кубового продукта.**

Фракционирование азеотропных смесей или смесей с близкой летучестью компонентов с применением только последовательно соединенных колонн невозможно в силу физико-химических ограничений [1,22]. Здесь необходимо применение специальных методов разделения.

Первая классификация специальных методов разделения приведена в работе [123]. В работе [124] методы, основанные на ПППК, классифицированы следующим образом: 1) Методы, применение которых предусматривает повышение размерности исходного концентрационного симплекса путем введения добавок разделяющих агентов. К таким методам относятся: азеотропная ректификация; экстрактивная ректификация с легко- и тяжелокипящим агентом; азеотропно-экстрактивная ректификация. 2) Методы, не связанные с повышением размерности исходного концентрационного симплекса: варьирование внешних параметров с целью трансформации разделяющих многообразий; переход из одной области дистилляции в другую за счет кривизны разделяющих многообразий, организации рециклов, использования эффекта расслаивания. На сегодняшний день можно выделить и другие технические решения: совмещенные или гибридные процессы типа реакционно-ректификационных методов и др. [125], а также метод, основанный на использовании колонн с частично или полностью связанными тепловыми и материальными потоками [126–128]. Основные знания и идеи, полученные в области специальных методов разделения, основанных на ПППК, в период с 2015 по 2021 год собраны воедино в работе [129].

Разделение смесей, содержащих биазеотропную составляющую возможно только специальными методами и, в частности, экстрактивной ректификацией (ЭР), которая является наиболее эффективным способом разделения смесей сложной физико-химической природы, характеризующихся близостью летучесть компонентов системы или осложненных наличием



биазеотропии [77,130]. Следует отметить, что процесс экстрактивной ректификации характеризуется существенно меньшими энергетическими затратами по сравнению с азеотропной ректификацией [131] и разделением, основанным на варьировании давления [132]. Процесс ЭР основан на добавлении разделяющего агента (РА), который изменяет относительную летучесть компонентов разделяемой смеси, селективно воздействуя на один из них [123,133]. Система, образуемая при добавлении РА к базовой бинарной биазеотропной смеси, соответствует структуре диаграммы фазового равновесия класса 3.[2.0.0].0-2 по классификации [31].

Одним из основных факторов, влияющих на качество выделяемых в процессе экстрактивной ректификации продуктов, является подбор селективного РА. Список потенциальных легколетучих и тяжелолетучих разделяющих агентов сформирован в работе [134] на основании данных работ [135–137]. Для оценки действия РА необходимо знать расположение в концентрационном пространстве единичных  $\alpha$ -линий [24]. Так, оценка осуществимости процесса ЭР требует знания порядка летучестей компонентов разделяемой смеси, который определяется кривой единичной  $\alpha$ -линии; местоположение кривой единичной  $\alpha$ -линии позволяет оценить, какой продукт удаляется в дистилляте при использовании легкокипящего (ЛКК), среднекипящего или тяжелокипящего (ТКК) разделяющего агента; понимание расположения единичных  $\alpha$ -линий в концентрационном пространстве необходимо для совершенствования проектирования процесса экстрактивной ректификации гомогенных смесей [138–140]. Таким образом, при исследовании процесса ректификации и синтез множества возможных схем разделения необходимо учитывать структуру единичных  $\alpha$ -линий (структуру областей К-упорядоченности) [24,116,141].

За основополагающие исследования в области разделения биазеотропных смесей следует принять цикл публикаций и ряд диссертационных работ, выполненных на кафедре химии и технологии основного органического синтеза ИТХТ имени М.В. Ломоносова. Так, в работе [51] в качестве наиболее перспективных методов разделения биазеотропных смесей названы экстракция и экстрактивная ректификация. Последующие работы посвящены разделению реальных смесей, являющихся биазеотропными при определенных внешних условиях. В работах [73,110,142] для разделения смесей Б-ПФБ-МП, Б-ПФБ-ТАС предложены ПТСР, включающие комплекс экстрактивной ректификации в сочетании с комплексом, основанном на варьировании давления в колоннах. В работах [134,143] предложено применение метода реэкстрактивной ректификации для разделения смесей БП-ПК, ББ-МК и ИБА-УК. Автор [77] выделяет методы экстрактивной и реэкстрактивной ректификации как наиболее перспективные для разделения биазеотропных смесей. Впоследствии в работах [144–149] для разделения смесей Б-ПФБ, БП-

ПК, ББ-МК также рассматривался процесс экстрактивной ректификации в присутствии различных разделяющих агентов.

Таким образом, анализ литературы показал, что для разделения биазеотропных смесей в основном применяется метод ЭР. В настоящее время в теории и практике процессов ректификационного разделения биазеотропных смесей открытыми остаются вопросы по систематизации подтипов СДФР таких систем и исследованию механизмов изменения их топологической структуры. Закономерности преобразований СДФР зеотропных, моно- и биазеотропных систем играют важную роль при формировании связи концентрационного симплекса разделяемой смеси с возможными предельными продуктовыми составами процесса ректификации, и в конечном итоге определяют последовательность разделения, а также структуру ПТСР.

## 1.6. Постановка задачи исследования

**Целью** настоящего исследования является 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.

## ГЛАВА 2. ПРЕОБРАЗОВАНИЯ СТРУКТУР ДИАГРАММ ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ ПУТЕМ ОБРАЗОВАНИЯ БИНАРНЫХ ВНУТРЕННИХ ТАНГЕНЦИАЛЬНЫХ АЗЕОТРОПОВ

Явление тангенциальной азеотропии встречается в практике ректификации и не может не учитываться в связи с проблемой получения особо чистых веществ ректификационными методами. Любые преобразования диаграммы фазового равновесия жидкость–пар происходят в соответствии с теорией тангенциальной азеотропии, которая определяет механизмы возникновения (исчезновения) азеотропов различной компонентности. Топологическая структура фазовых диаграмм жидкость–пар при изменении внешних условий может трансформироваться или оставаться неизменной.

Проведен анализ преобразований структур диаграмм фазового равновесия систем классов 3.0.0, 3.1.0 и 3.2.0 по классификации Л.А. Серафимова [33] с образованием различных типов диаграмм биазеотропных систем первой группы по классификации [31], через возникновение бинарных внутренних тангенциальных азеотропов. Исследование проводилось совместно с Л.А. Серафимовым, Т.В. Челюскиной и Р.А. Якушевым.

В рассматриваемом случае внутренний тангенциальный азеотроп может появиться только в зеотропной бинарной составляющей, поэтому класс 3.3.0 исключен из рассмотрения. Температуры кипения чистых компонентов во всех случаях заданы рядом:

$$T_1^0 < T_2^0 < T_3^0 \quad (2.1)$$

Рассматриваемые трехкомпонентные системы с потенциально возможными бинарными внутренними тангенциальными азеотропами представлены в Табл. 2.1.

**Табл. 2.1. Количество зеотропных бинарных составляющих в трехкомпонентных системах разного типа.**

№	Класс диаграммы	Тип и подтип диаграммы	Количество зеотропных бинарных составляющих
1	3.0.0	1	3
2	3.1.0	1а	2
3		1б	
4		2	
5		1	
6	3.2.0	2а	1
7		2б	
8		2в	

Так как бинарный ВТА в концентрационном треугольнике представляет собой сложную особую точку типа седло–узел ( $CN$ ), он обязательно порождает сепаратрису, которая соединяет его с простыми особыми точками типа узел компонентности 1 ( $N_1$ ) или 2 ( $N_2$ ), а также типа седло компонентности 2 ( $C_2$ ). Таким образом, можно определить количество тонких структур, содержащих ВТА, и структур с биазетропией, полученных из СДФР как зеотропных, так и моноазетропных систем.

Начнем рассмотрение с зеотропных систем. В этом случае бинарный ВТА может появиться в любой из трех зеотропных бинарных составляющих. При его появлении образуется устойчивая только при определенном наборе внешних условий промежуточная структура, которая нарушается при малейшем их изменении. Возможность одновременного появления ВТА на разных сторонах концентрационного треугольника маловероятна и поэтому на данном этапе не рассматривается.

На Рис. 2.1 представлены переходы диаграмм трехкомпонентных зеотропных (класс 3.0.0) и биазетропных (класс 3.[2.0.0].0) систем. Следует отметить особенность расположения в бинарной биазетропной составляющей азеотропов, появившихся через образование ВТА, а именно: к легкокипящему (тяжелокипящему) компоненту может примыкать бинарный азеотроп, являющийся в концентрационном треугольнике узлом или седлом, но всегда температура этого азеотропа максимальна (минимальна) относительно окрестных температур на данной бинарной составляющей. Здесь и далее всем полученным в работе подтипам СДФР присвоена буква русского алфавита.

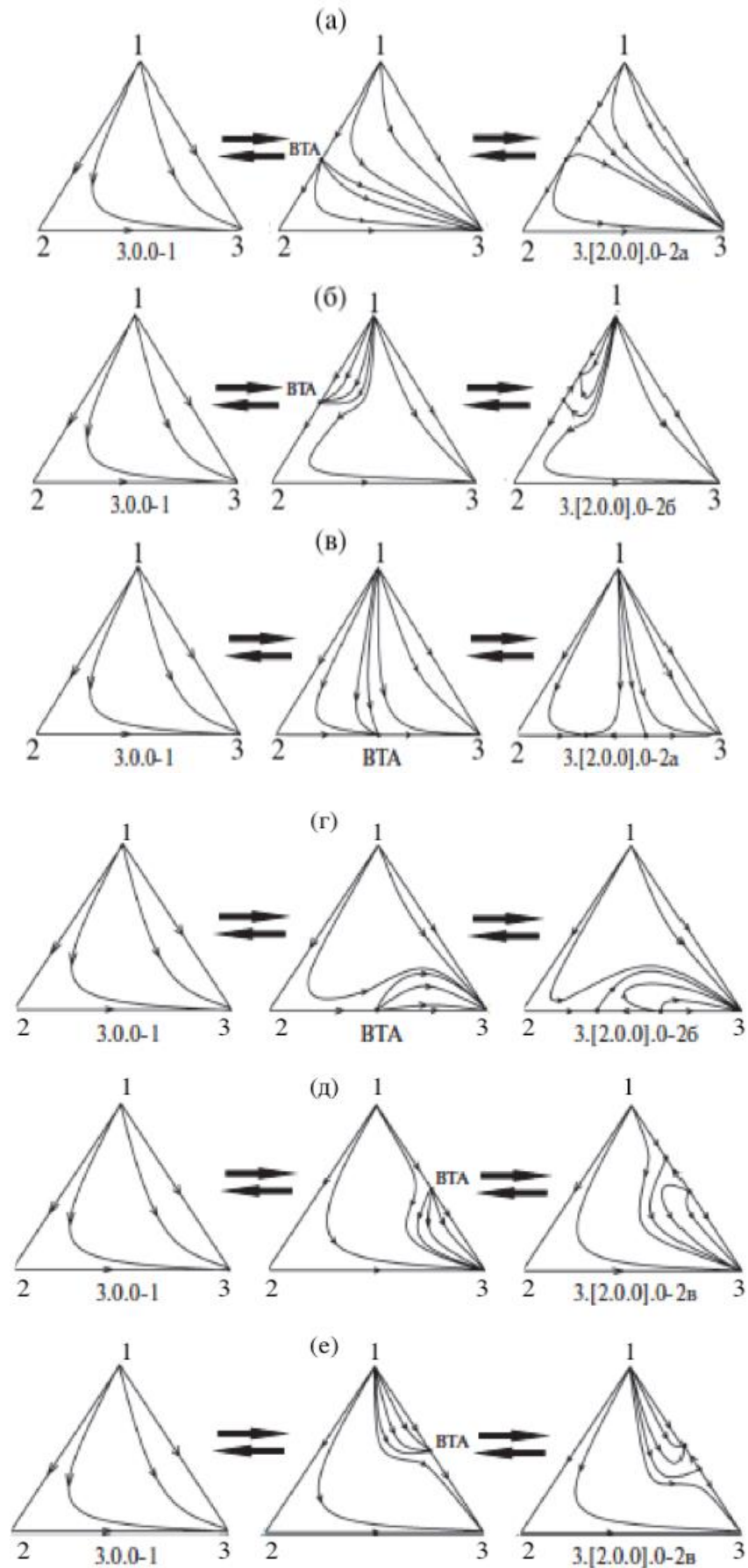


Рис. 2.1. Преобразования СДФР зеотропной и биеотропных трехкомпонентных систем через стадию возникновения ВТА на составляющей: (а, б) – 1-2; (в, г) – 2-3; (д, е) – 1-3.

Рассмотрим возникновение на бинарной составляющей 1-2 внутреннего тангенциального азеотропа, который сепаратрисой соединяется с узловыми точками компонентов 3 и 1 (Рис. 2.1а, б). С этими же точками соединяются сепаратрисами ВТА, образованные на составляющих 2-3 (Рис. 2.1в, г) и 1-3 (Рис. 2.1д, е). Следует отметить, что СДФР биазеотропных трехкомпонентных систем, представленные на Рис. 2.1, принадлежат одному и тому же классу и типу, но различаются подтипами: а (Рис. 2.1а, в); б (Рис. 2.1б, г); в (Рис. 2.1д, е).

Внутренний тангенциальный азеотроп, появляясь на составляющей 1-2 или 2-3, затем распадается на два азеотропа, и в обоих случаях образуются диаграммы-антиподы [33] (Рис. 2.1а, в и Рис. 2.1б, г). В свою очередь, тонкие структуры, а также структуры с биазеотропией, полученные после распада ВТА на составляющей 1-3 (Рис. 2.1д, е), также являются диаграммами-антиподами. Таким образом, в данном случае через образование бинарного внутреннего тангенциального азеотропа при изменении внешних условий возможны взаимные преобразования СДФР зеотропной трехкомпонентной системы и трех топологически различных структур биазеотропных трехкомпонентных систем.

На Рис. 2.2, Рис. 2.3 и Рис. 2.4 приведены примеры трансформаций структур диаграмм фазового равновесия трехкомпонентных систем с одной моноазеотропной бинарной составляющей (класс 3.1.0). В этом случае ВТА может появиться в любой из двух бинарных зеотропных составляющих.

Проанализируем Рис. 2.2. Видно, что на составляющей 2-3 (Рис. 2.2а, б) или 1-3 (Рис. 2.2в, г) образуется внутренний тангенциальный азеотроп, который сепаратрисой связан с узловой точкой, соответствующей азеотропу 1-2 или компоненту 3. Можно заметить, что в результате распада ВТА и появления двух азеотропов на составляющей 2-3 или 1-3 образуются структуры диаграмм, относящиеся к одному и тому же подтипу: а (Рис. 2.2а, в) и б (Рис. 2.2б, г). Таким образом, имеем взаимосвязь одной структуры диаграммы ПЖР с моноазеотропной бинарной составляющей с двумя топологически различными структурами диаграмм парожидкостного равновесия с биазеотропной бинарной составляющей (либо 2-3, либо 1-3).

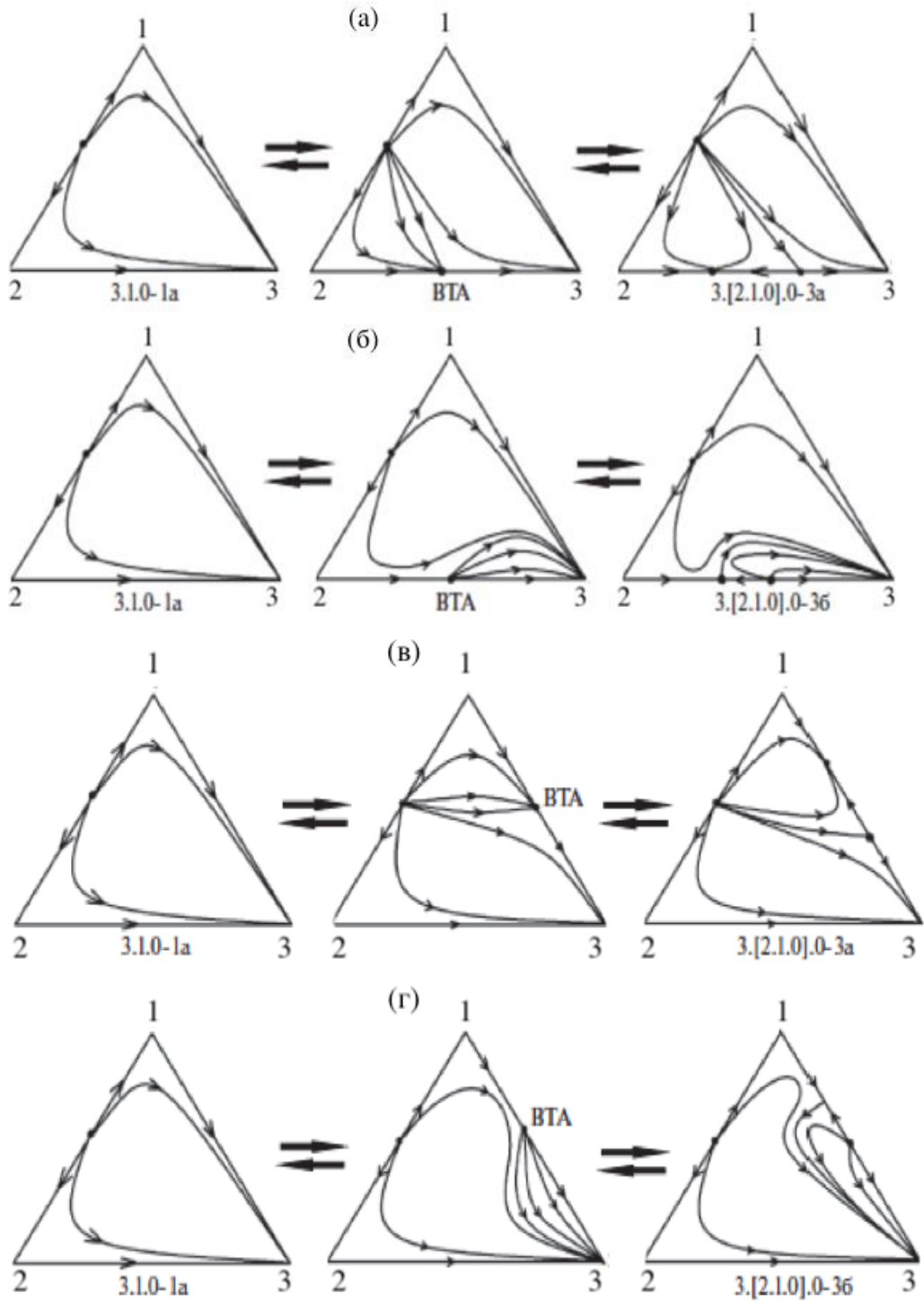
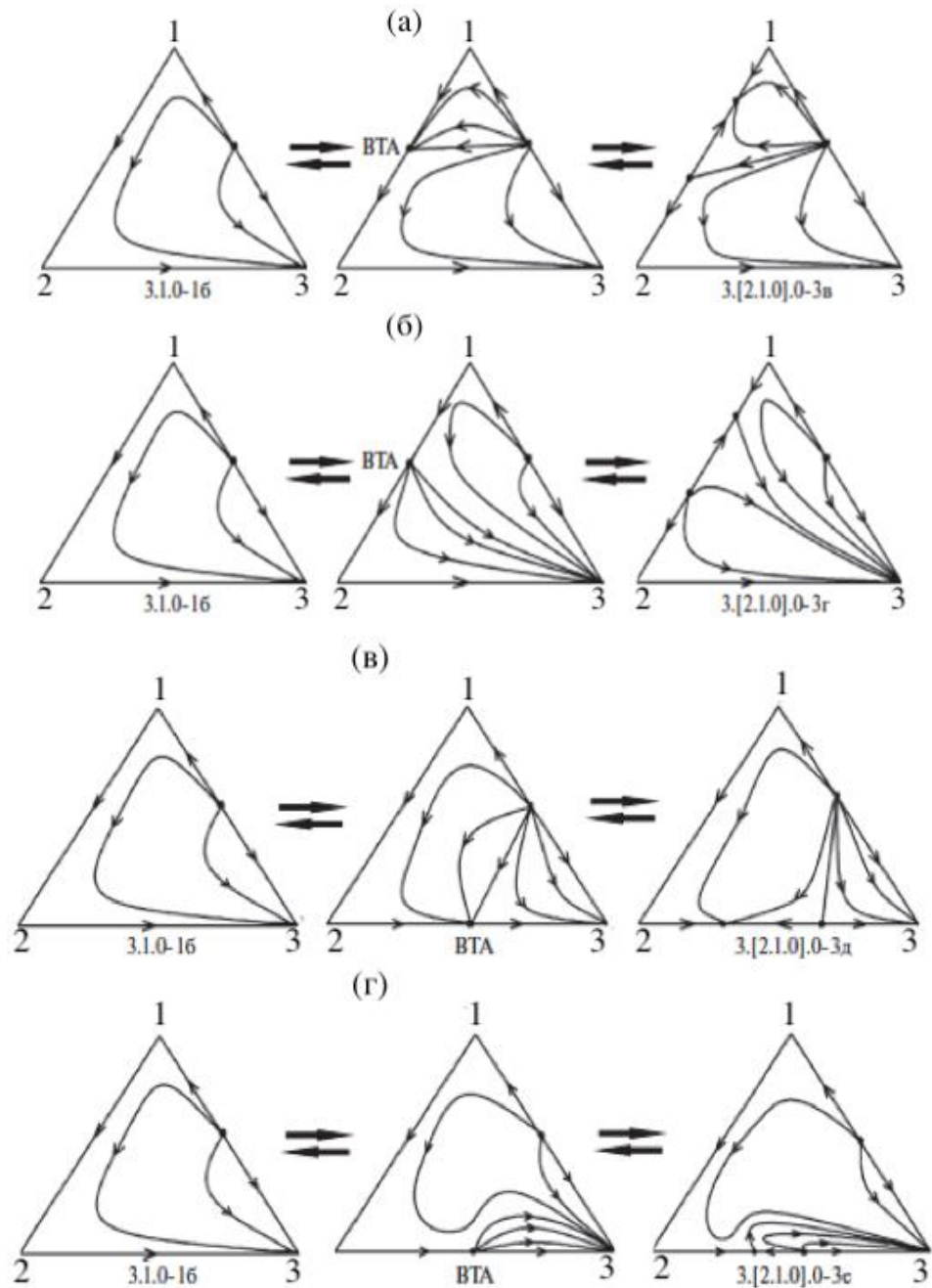


Рис. 2.2. Преобразования СДФР системы класса 3.1.0-1а и биазеотропных систем классов 3.[2.1.0].0-3а и 3.[2.1.0].0-3б через стадию возникновения ВТА на составляющей: (а, б) – 2-3; (в, г) – 1-3.



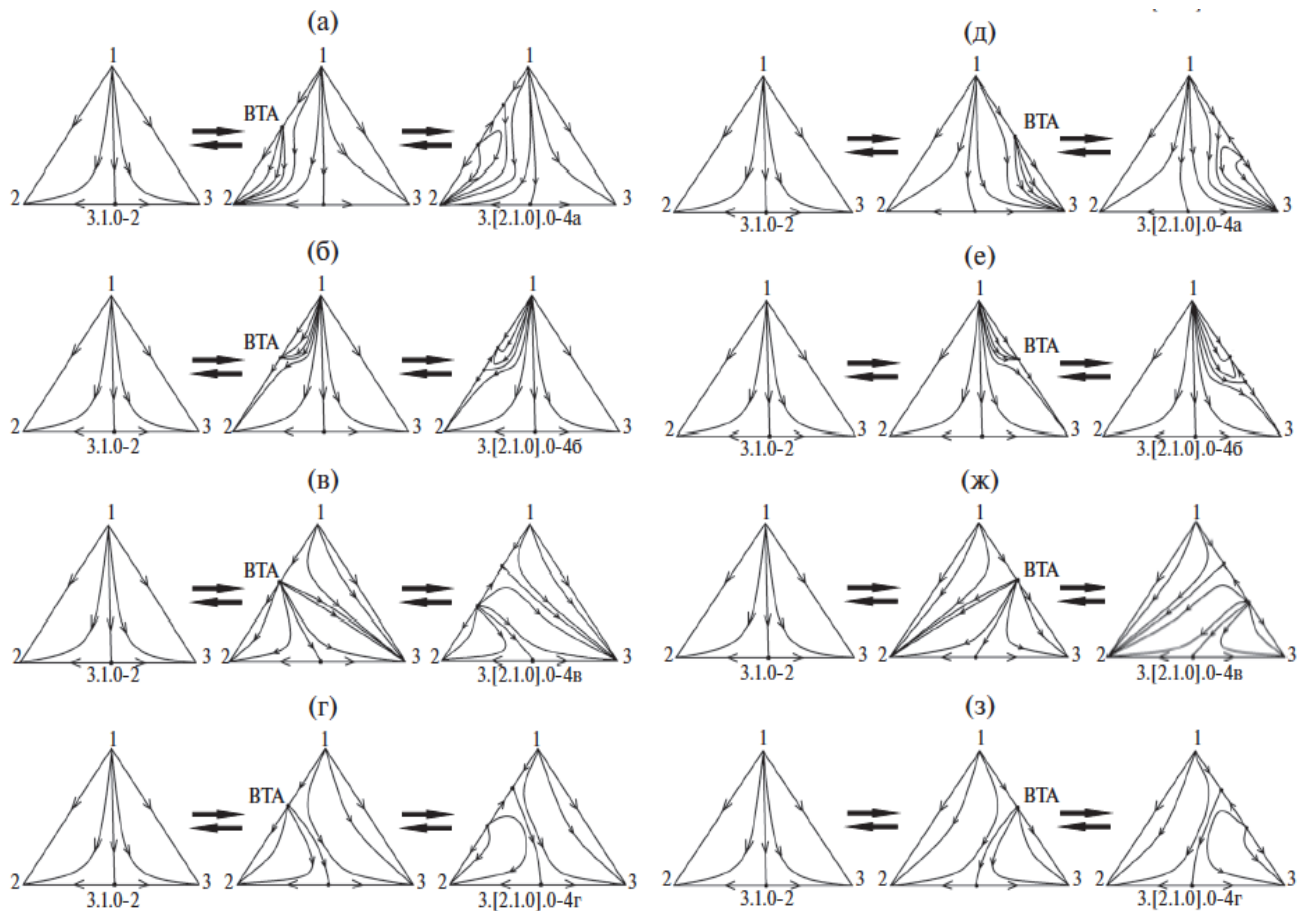
**Рис. 2.3. Преобразования СДФР системы класса 3.1.0-16 и биазеотропных систем классов 3.[2.1.0].0-3в, 3.[2.1.0].0-3г, 3.[2.1.0].0-3д и 3.[2.1.0].0-3е через стадию возникновения ВТА на составляющей: (а, б) – 1-2; (в, г) – 2-3.**

На Рис. 2.3 приведены переходы между структурой диаграммы системы класса 3.1.0-16 и структурами диаграмм систем классов 3.[2.1.0].0-3в, 3.[2.1.0].0-3г, 3.[2.1.0].0-3д и 3.[2.1.0].0-3е. Здесь бинарный ВТА на составляющей 1-2 (Рис. 2.3а, б), так же, как и на составляющей 2-3 (Рис. 2.3в, г), связан сепаратрисой с азеотропом 1-3 либо с компонентом 3. В отличие от предыдущих случаев (Рис. 2.1 и Рис. 2.2), все представленные на этом рисунке структуры диаграмм фазового равновесия с бинарной биазеотропной составляющей, образовавшиеся после бифуркации ВТА, принадлежат к различным подтипам. В результате при изменении внешних условий СДФР



системы класса 3.1.0-1б может трансформироваться в структуру диаграммы ПЖР одного из четырех подтипов.

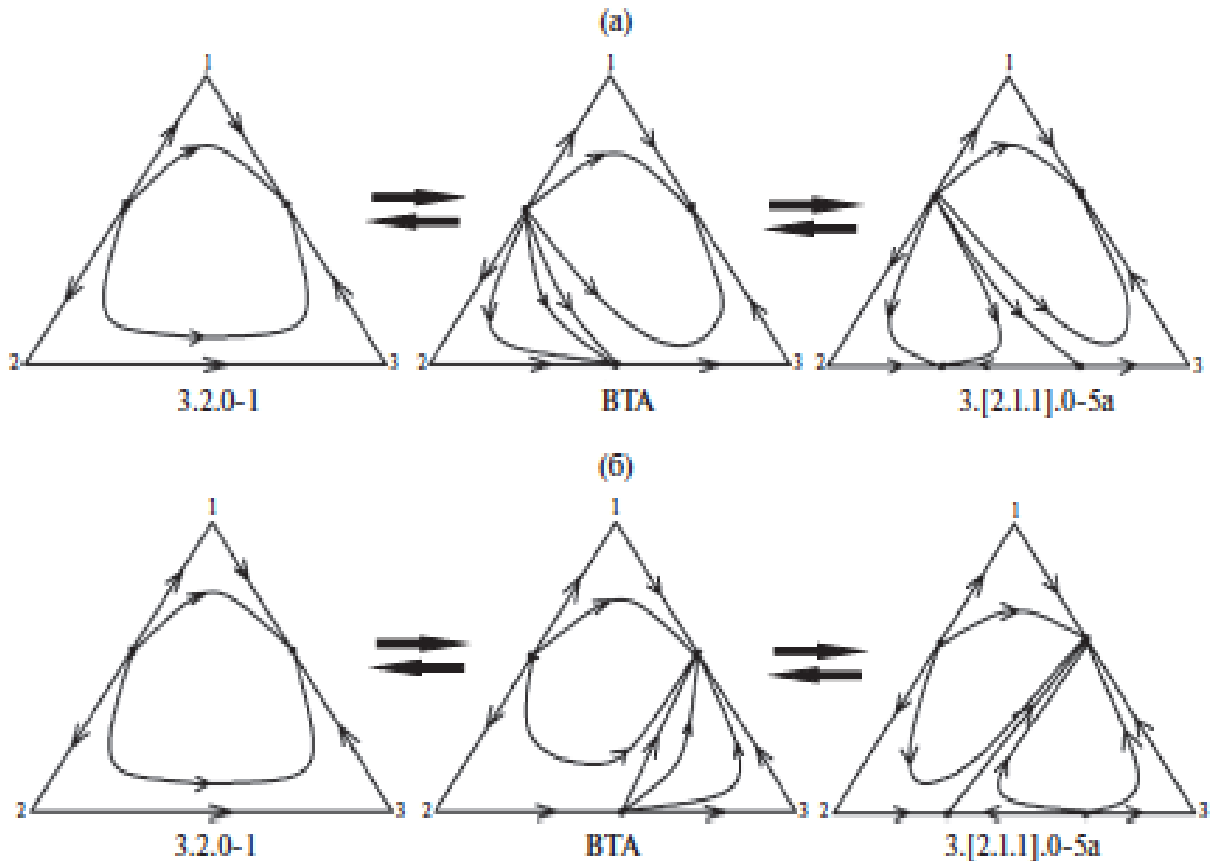
Преобразования структуры диаграммы системы класса 3.1.0-2 и структур диаграмм систем классов 3.[2.1.0].0-4а, 3.[2.1.0].0-4б, 3.[2.1.0].0-4в и 3.[2.1.0].0-4г представлены на Рис. 2.4. В данном случае, если внутренний тангенциальный азеотроп возникает на бинарной составляющей 1-2, то сепаратриса может соединять точку ВТА с узловыми точками компонентов 1 (Рис. 2.4б) и 2 (Рис. 2.4а), с точками компонента 3 и седловидного азеотропа 2-3 (Рис. 2.4в), а также с седловидным азеотропом 2-3 (Рис. 2.4г). Если же внутренний тангенциальный азеотроп появляется на бинарной составляющей 1-3, то сепаратриса может соединять точку ВТА с узловыми точками компонентов 3 (Рис. 2.4д) и 1 (Рис. 2.4е), с точками компонента 2 и седловидного азеотропа 2-3 (Рис. 2.4ж), а также с седловидным азеотропом 2-3 (Рис. 2.4з). Из рисунка видно, что при образовании ВТА на бинарных составляющих 1-2 и 1-3 образуются идентичные структуры (Рис. 2.4а, д; Рис. 2.4б, е; Рис. 2.4в, ж; и Рис. 2.4г, з). То есть, имеется взаимосвязь одной СДФР с моноазеотропной бинарной составляющей с четырьмя топологически различными структурами диаграмм ПЖР с биазеотропной бинарной составляющей (либо 1-2, либо 1-3).



**Рис. 2.4. Преобразования СДФР системы класса 3.1.0-2 и биазеотропных систем классов 3.[2.1.0].0-4а, 3.[2.1.0].0-4б, 3.[2.1.0].0-4в и 3.[2.1.0].0-4г через стадию возникновения ВТА на составляющей: (а-г) – 1-2; (д-з) – 1-3.**

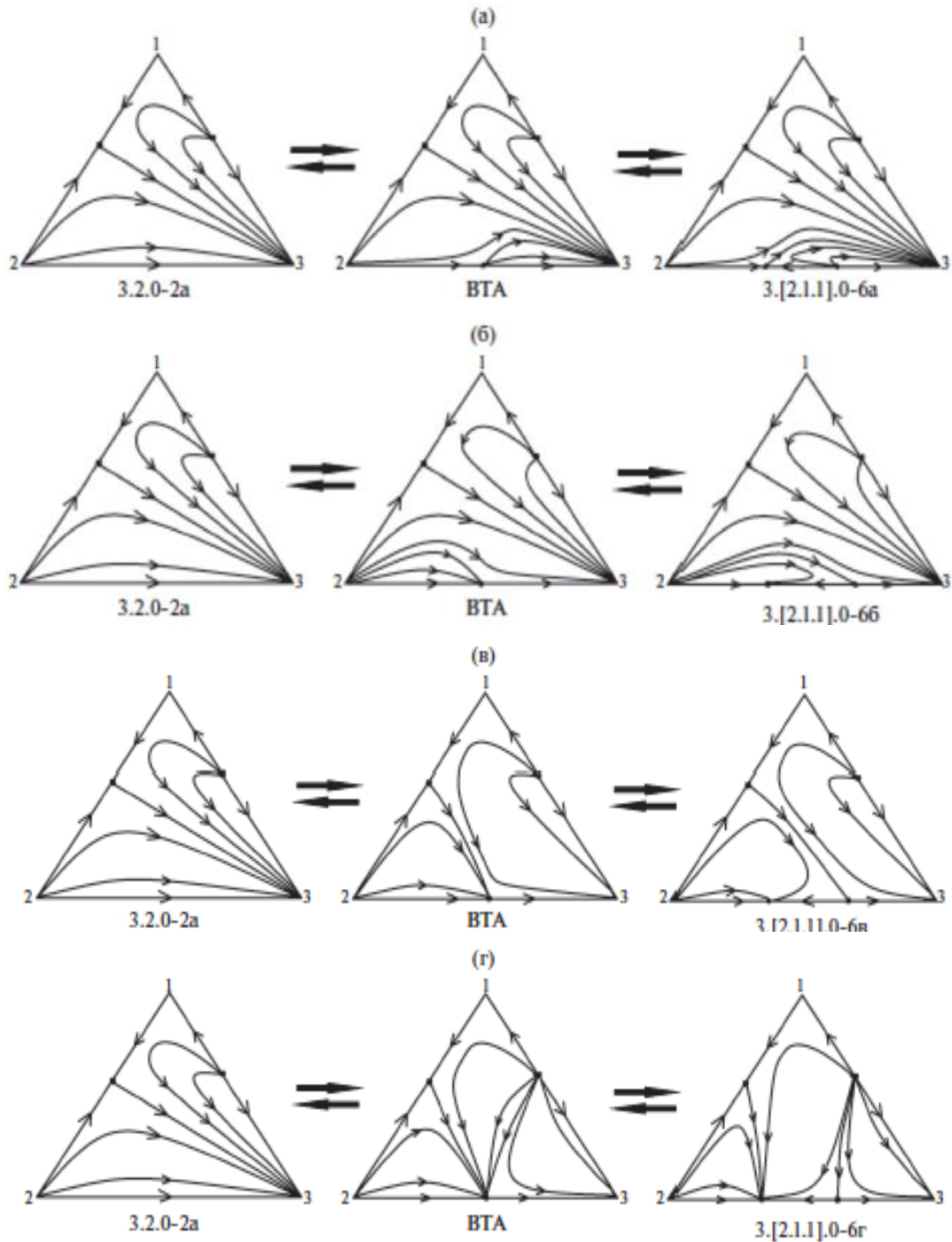
Перейдем к исследованию взаимных переходов структур диаграмм разных типов с двумя моноазеотропными бинарными составляющими (класс 3.2.0). В таких диаграммах исчезает многовариантность, связанная с возможностью возникновения ВТА на той или иной бинарной составляющей, т.е. предопределен элемент СДФР, на котором возможно появление бинарного внутреннего тангенциального азеотропа. В данном случае это бинарная составляющая 2-3.

На Рис. 2.5 представлены переходы между структурами диаграмм систем классов 3.2.0-1 и 3.[2.1.1].0-5а. Здесь бинарный ВТА может быть соединен сепаратрисой только с узловыми точками, соответствующими азеотропу 1-2 (Рис. 2.5а) и азеотропу 1-3 (Рис. 2.5б). В результате бифуркации внутреннего тангенциального азеотропа образуются диаграммы-антиподы. Таким образом, структура диаграммы системы класса 3.2.0-1 взаимосвязана только с одной СДФР, содержащей бинарную биазеотропную составляющую.



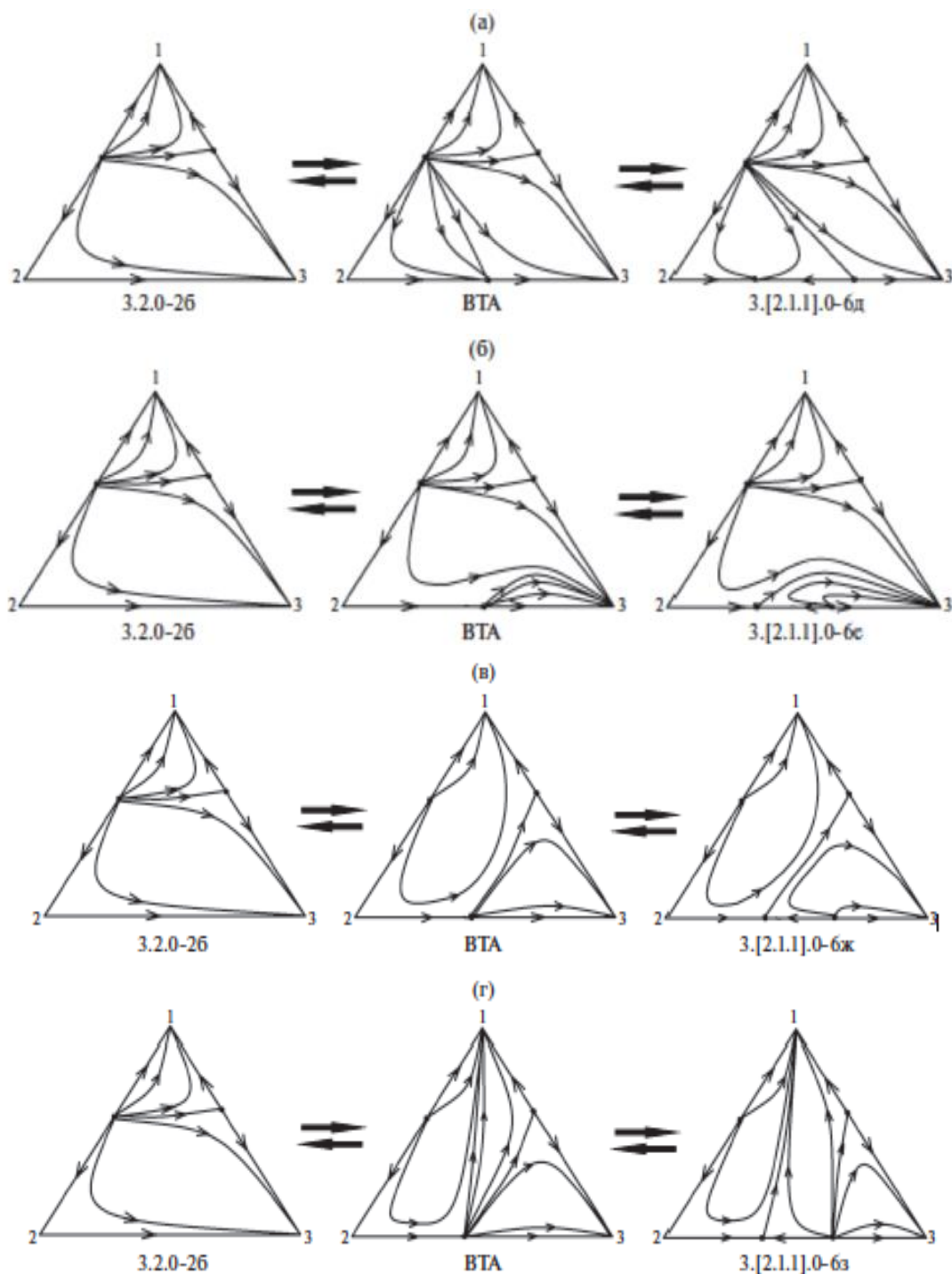
**Рис. 2.5. Преобразования СДФР системы класса 3.2.0-1 и биазеотропной системы класса 3.[2.1.1].0-5а через стадию возникновения ВТА на составляющей 2-3.**

Рис. 2.6 демонстрирует преобразования СДФР системы класса 3.2.0-2а и систем классов 3.[2.1.1].0-6а, 3.[2.1.1].0-6б, 3.[2.1.1].0-6в и 3.[2.1.1].0-6г. Бинарный ВТА может быть связан сепаратрисой с особыми точками типа узел, которые соответствуют компонентам 3 (Рис. 2.6а) и 2 (Рис. 2.6б), с седловидным азеотропом 1-2 (Рис. 2.6в), а также с седловидным азеотропом 1-2 и узловым азеотропом 1-3 (Рис. 2.6г).



**Рис. 2.6. Преобразования СДФР системы класса 3.2.0-2а и биазеотропных систем классов 3.[2.1.1].0-6а, 3.[2.1.1].0-6б, 3.[2.1.1].0-6в и 3.[2.1.1].0-6г через стадию возникновения ВТА на составляющей 2-3.**

Также рассмотрены переходы структур диаграмм ПЖР системы класса 3.2.0-2б и систем классов 3.[2.1.1].0-6д, 3.[2.1.1].0-6е, 3.[2.1.1].0-6ж и 3.[2.1.1].0-6з (Рис. 2.7). Здесь сепаратриса связывает бинарный ВТА с узловыми особыми точками, соответствующими азеотропу 1-2 (Рис. 2.7а) и компоненту 3 (Рис. 2.7б), с седловидным азеотропом 1-3 (Рис. 2.7в), а также с особыми точками – компонент 1 и седловидный азеотроп 1-3 (Рис. 2.7г).

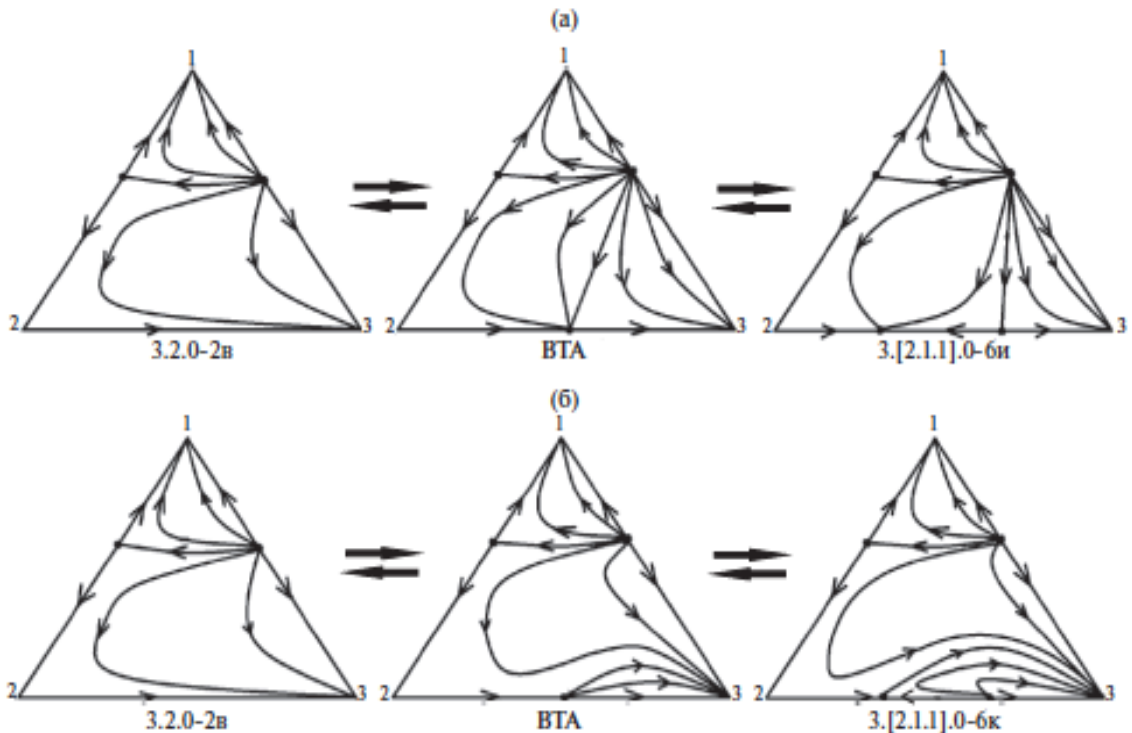


**Рис. 2.7. Преобразования СДФР системы класса 3.2.0-26 и биэотропных систем классов 3.[2.1.1].0-6д, 3.[2.1.1].0-6е, 3.[2.1.1].0-6ж, 3.[2.1.1].0-6з через стадию возникновения ВТА на составляющей 2-3.**

На Рис. 2.8 представлены трансформации структур диаграмм парожидкостного равновесия системы класса 3.2.0-2в и систем классов 3.[2.1.1].0-6и и 3.[2.1.1].0-6к. В данном случае бинарный ВТА связан сепаратрисой только с особыми точками типа узел, которые соответствуют азеотропу 1-3 (Рис. 2.8а) и компоненту 3 (Рис. 2.8б).

Следует отметить некоторые общие закономерности преобразований СДФР, представленных на Рис. 2.6, Рис. 2.7 и Рис. 2.8. Так, полученные после бифуркации бинарного внутреннего

тангенциального азеотропа структуры диаграмм ПЖР с биазеотропными бинарными составляющими относятся к разным подтипам (Рис. 2.6 – подтипы а, б, в, г; Рис. 2.7 – подтипы д, е, ж, з; Рис. 2.8 – подтипы и, к).



**Рис. 2.8. Преобразования СДФР системы класса 3.2.0-2в и биазеотропных систем классов 3.[2.1.1].0-6и и 3.[2.1.1].0-6к через стадию возникновения ВТА на составляющей 2-3.**

Всего получено 24 варианта преобразований диаграмм фазового равновесия зеотропных систем класса 3.0.0, моноазеотропных систем классов 3.1.0 и 3.2.0 по классификации [33] и биазеотропных трехкомпонентных систем (без учета антиподов) классов 3.[2.0.0].0, 3.[2.1.0].0 и 3.[2.1.1].0 по классификации [31]. Через образование бинарного ВТА при изменении внешних условий возможны следующие взаимные преобразования СДФР:

- зеотропной трехкомпонентной системы класса 3.0.0-1 и трех топологически различных структур биазеотропных трехкомпонентных систем классов 3.[2.0.0].0-2а, 3.[2.0.0].0-2б, 3.[2.0.0].0-2в.
- структуры диаграммы ПЖР с одной моноазеотропной бинарной составляющей: класса 3.1.0-1а и двух топологически различных СДФР с биазеотропной бинарной составляющей классов 3.[2.1.0].0-3а и 3.[2.1.0].0-3б; класса 3.1.0-1б и четырех топологически различных СДФР с биазеотропной бинарной составляющей классов 3.[2.1.0].0-3в, 3.[2.1.0].0-3г, 3.[2.1.0].0-3д и 3.[2.1.0].0-3е; класса 3.1.0-2 и четырех топологически различных СДФР с биазеотропной бинарной составляющей классов 3.[2.1.0].0-4а, 3.[2.1.0].0-4б, 3.[2.1.0].0-4в и 3.[2.1.0].0-4г.
- структуры диаграммы ПЖР с двумя моноазеотропными бинарными составляющими: класса 3.2.0-1 и биазеотропной системы класса 3.[2.1.1].0-5а; класса 3.2.0-2а и четырех

биазеотропных систем классов 3.[2.1.1].0-6а, 3.[2.1.1].0-6б, 3.[2.1.1].0-6в и 3.[2.1.1].0-6г; класса 3.2.0-2б и четырех биазеотропных систем классов 3.[2.1.1].0-6д, 3.[2.1.1].0-6е, 3.[2.1.1].0-6ж и 3.[2.1.1].0-6з; класса 3.2.0-2в и двух биазеотропных систем классов 3.[2.1.1].0-би и 3.[2.1.1].0-бк.

Всего было получено 24 термодинамически разрешенных СДФР биазеотропных трехкомпонентных систем. Взаимосвязь диаграмм парожидкостного равновесия зеотропных, моно- и биазеотропных трехкомпонентных систем, полученных путем образования бинарных ВТА, отражена в Табл. 2.2. Отметим, что все проанализированные варианты преобразований СДФР жидкость–пар характеризуются тем, что структуры диаграмм зеотропных и монозеотропных трехкомпонентных систем, принадлежащие одному классу и типу, порождают структуры диаграмм биазеотропных трехкомпонентных систем, также принадлежащие одному классу и типу.

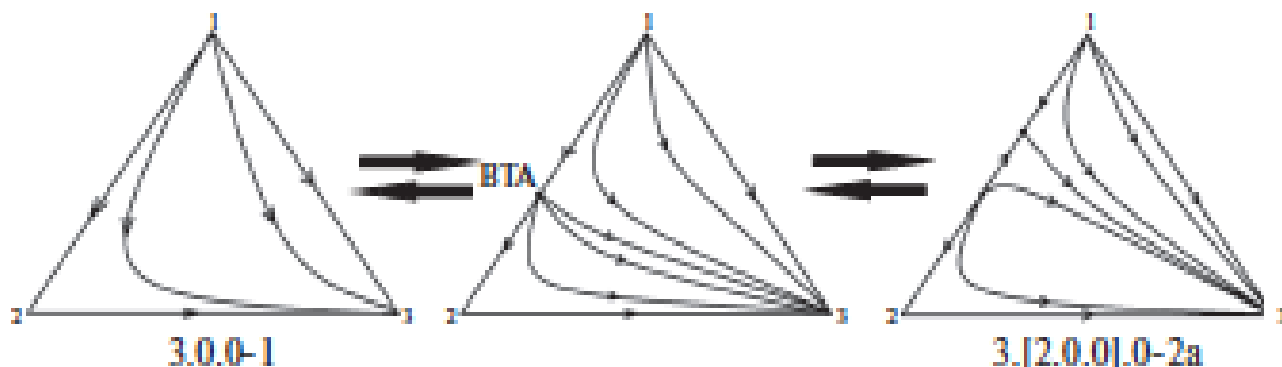
**Табл. 2.2. Взаимосвязь зеотропных, моно- и биазеотропных трехкомпонентных систем, полученных через образование бинарного ВТА.**

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

Преобразование структур диаграмм ПЖР классов 3.0.0-1 и 3.[2.0.0].0-2а через стадию образования бинарного ВТА (Рис. 2.9) проиллюстрировано результатами проведенного с использованием программного комплекса Aspen Plus® вычислительного эксперимента по

математическому моделированию парожидкостного равновесия трехкомпонентной системы, образованной смесью изобутилацетат (ИБА) – уксусная кислота (УК), имеющей промышленное значение, и сульфоланом (СФ), при различных значениях давления. Система ИБА-УК является биазеотропной при атмосферном давлении, а при пониженном давлении характеризуется близкими температурами кипения и малой разницей между составами равновесных фаз.



**Рис. 2.9. Преобразования СДФР систем классов 3.0.0-1 и 3.[2.0.0].0-2a через образование ВТА.**

Впервые данные по фазовому равновесию жидкость-пар в системе изобутилацетат – уксусная кислота были получены в работе [46], с использованием математического моделирования по уравнению UNIFAC-НОС. Полученные при 117 °С (390,15 К) данные указывали на наличие в системе биазеотропии. Результаты расчета (наличие в системе двух экстремумов) на тот момент подтвердили на дистилляционной колонне. Позднее, авторами работы [47] натурным экспериментом были получены изотермические данные о ПЖР в системе ИБА-УК. Сообщается, что при 80 °С (353,15 К) система ИБА-УК зеотропна. При 117 °С (390,15 К) в системе ИБА-УК локализованы два азеотропа (положительный:  $x_1=0,3797$ ,  $P=101,32$  кПа; и отрицательный:  $x_1=0,7582$ ,  $P=101,31$  кПа). В работе [48] были получены данные о ПЖР при 101.3 кПа в рассматриваемой системе; авторами [143,150] проанализирована эволюция биазеотропии при изменении давления (температуры).

Для описания ПЖР биазеотропных систем авторами [77,134] наряду с уравнением Wilson рекомендовано уравнение Non-Random Two-Liquid (NRTL). Кроме того, при моделировании ПЖР в системе ИБА-УК-СФ необходимо учитывать неидеальность не только жидкой, но и паровой фазы, что связано с наличием карбоновой кислоты, имеющей тенденцию к образованию димеров или даже тримеров в паровой фазе.

Выбор модели для описания экспериментальных данных осуществлялся на основании рекомендаций, представленных в программном комплексе Aspen Plus V.8.0. При выборе к моделям предъявлялись следующие требования: применимость для условий эксперимента, возможность моделирования многокомпонентных систем, наличие необходимых для расчета

данных. Для описания отклонения от идеального поведения жидкой фазы в системе ИБА-УК-СФ выбрано уравнение NRTL [16,17]:

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_j x_j \tau_{ji} G_{ji}}{\sum_k x_k G_{ki}} + \sum_j \frac{x_j G_{ij}}{\sum_k x_k G_{kj}} \left( \tau_{ij} - \frac{\sum_m x_m \tau_{mj} G_{mj}}{\sum_k x_k G_{kj}} \right), \quad (2.1)$$

где  $G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ij})$ ;  $\tau_{ij} = a_{ij} + b_{ij}/T + e_{ij} \ln T + f_{ij} T$ ;  $\alpha_{ij} = c_{ij} + d_{ij}(T - 273.15K)$ ;  $\tau_{ii} = 0$ ;  $G_{ij} = 1$ ;  $a_{ij}$ ,  $b_{ij}$ ,  $c_{ij}$ ,  $d_{ij}$ ,  $e_{ij}$ ,  $f_{ij}$  – коэффициенты бинарного взаимодействия уравнения NRTL. Уравнение NRTL было дополнено уравнением Hayden–O’Connell (НОС) [20] для учета отклонения от идеального поведения паровой фазы.

Проведенный анализ научной литературы показал, что до настоящего времени натуральный эксперимент по исследованию парожидкостного равновесия в бинарных системах уксусная кислота – сульфолан и изобутилацетат – сульфолан не проводился. Однако, если для бинарной системы данные натурального эксперимента отсутствуют, то допустимо использование псевдоэкспериментальных данных (UNIFAC) для оценки параметров уравнений локальных составов с целью дальнейшего моделирования парожидкостного равновесия многокомпонентных смесей [77]. Использование групповой модели UNIFAC для получения псевдоэкспериментальных данных о ПЖР обосновано обширной базой данных о взаимодействии между функциональными группами рассматриваемых классов соединений [151].

Свойства чистых компонентов ИБА, УК и СФ были взяты из базы данных NIST, TDE version: 6.0, Database version: 6.2 (Aspen Plus®). При моделировании парожидкостного равновесия изучаемых бинарных систем давление насыщенных паров рассчитывали по расширенному уравнению Антуана:

$$\ln p_i = C_{1i} + \frac{C_{2i}}{T + C_{3i}} + C_{4i} T + C_{5i} \ln T + C_{6i} T^{C_{7i}}, \quad (2.2)$$

где  $p_i$  – давление чистого компонента  $i$  в мм рт. ст.,  $T$  – температура в °С,  $C_{1i}$ – $C_{7i}$  – коэффициенты уравнения Антуана. Коэффициенты уравнения Антуана приведены в Табл. 2.3.

**Табл. 2.3. Коэффициенты уравнения Антуана.**

$i$	$C_{1i}$	$C_{2i}$	$C_{3i}$	$C_{4i}$	$C_{5i}$	$C_{6i}$	$C_{7i}$	$T_{min}$	$T_{max}$
ИБА	67.4172	-6944.3	0	0	-7.298	$3.7892 \cdot 10^{-6}$	2	-96.85	287.65
УК	48.3772	-6304.5	0	0	-4.2985	$8.8865 \cdot 10^{-18}$	6	16.66	318.8
СФ	145.767	-13283	0	0	-19.429	0.013441	1	27.4	579.85

Отметим, что в системе ИБА-УК имеется точка Банкрофта, наличие которой является условием перехода от граничной тангенциальной азеотропии к внутренней и наоборот. Параметры точки Банкрофта, рассчитанные в программном комплексе Aspen Plus® составляют:  $T_B=136.84$  °С и  $P_B=1319.25$  мм рт. ст.

Сложность задачи моделирования биазеотропии, в частности, связана с ограниченностью экспериментальных данных о ПЖР в таких системах и со значительными расхождениями в



данных, полученных разными авторами, что наглядно демонстрируется в Табл. 2.4: различие в составах положительного и отрицательного азеотропов, полученных экспериментально в [47] и [48], достаточно велико.

**Табл. 2.4. Экспериментально определенные характеристики азеотропов в системе ИБА(1)-УК(2).**

Условия	Отрицательный азеотроп		Положительный азеотроп	
	Р, кПа/ Т, К	$x_1$ , мол. д.	Р, кПа/ Т, К	$x_1$ , мол. д.
T=390,15 К [47]	101.13	0.7582	101.32	0.3797
P=101,33 кПа [48]	390.16-390.18	0.79-0.81	389.73-389.75	0.41-0.47

Оценка параметров модели NRTL-НОС для системы ИБА-УК проведена нами одновременно по 4 наборам данных, представленных в [47]: 1) по экспериментальным данным о ПЖР при 80°C (полный массив данных); 2) по экспериментальным данным о ПЖР при 117°C (полный массив данных); 3) по характеристикам азеотропов и чистых компонентов; 4) по характеристикам азеотропов. Для бинарных составляющих ИБА-СФ и УК-СФ оценка параметров модели NRTL-НОС осуществлялась одновременно по наборам данных о ПЖР при 200 и 760 мм рт. ст., полученных по модели группового взаимодействия UNIFAC-НОС. Параметры уравнения NRTL приведены в Табл. 2.5.

**Табл. 2.5. Параметры модели NRTL-НОС для бинарных составляющих системы ИБА-УК-СФ.**

$i$	$j$	$a_{ij}$	$a_{ji}$	$b_{ij}$	$b_{ji}$	$c_{ij}$	$d_i$	$e_{ij}$	$e_{ji}$	$f_{ij}$	$f_{ji}$
ИБА	УК	0	0	259.941	-27.7329	0.3	0	0	0	0	0
ИБА	СФ	2.80382	4.31904	-	-164.6	0.3	0	-0.393754	-0.5371	0	0
				90.4304							
УК	СФ	30.2681	-80	-316.73	3722.3	0.3	0	-4.78362	11.6928	0	0

Расчет ПЖР показал, что в системах ИБА-СФ и УК-СФ не образуется азеотропов (Приложение 1). Точность описания характеристик азеотропов системы ИБА-УК представлена в Табл. 2.6. Там же для сравнения приведены экспериментальные данные работы [47]. При 80°C рассматриваемая система зеотропна.

**Табл. 2.6. Характеристики азеотропов ИБА(1)-УК(2) при 117°C (390,15 К).**

Данные	Т, К	Положительный азеотроп		Отрицательный азеотроп	
		Р, кПа	$x_1$ , мол. д.	Р, кПа	$x_1$ , мол. д.
Эксперимент [47]	390,15	101,32	0,3797	101,13	0,7582
Расчет	390,15	99,3	0,3872	98,95	0,7559

С использованием оцененных параметров (Табл. 2.5) получены данные о фазовом равновесии жидкость–пар в системе изобутилацетат–уксусная кислота при трех значениях давления (Рис. 2.10).

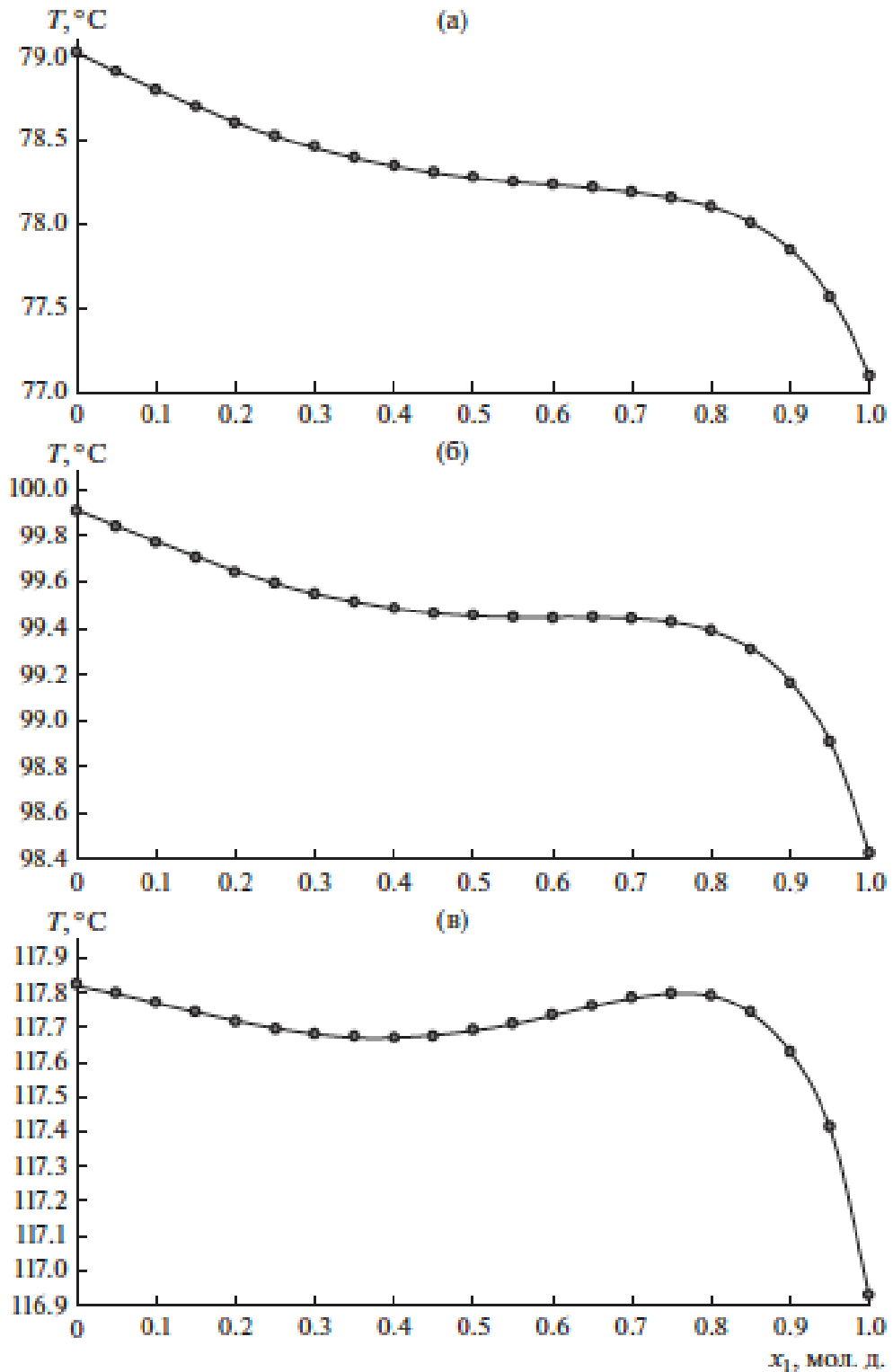
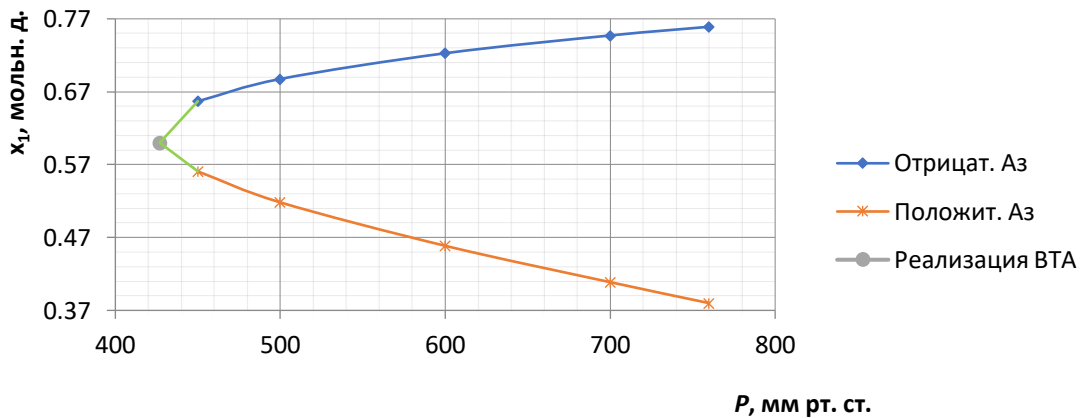


Рис. 2.10. Зависимость  $T = f(x_1)$  системы ИБА (1)–УК (2) при давлении: (а) – 200 мм рт. ст. (зеотропная система); (б) – 426.9 мм рт. ст. (реализация ВТА); (в) – 760 мм рт. ст. (биезотропная система), полученная по модели NRTL–НОС.

В рассматриваемом диапазоне давлений система претерпевает изменения, включающие стадию образования ВТА, который является элементом эволюции биазеотропии. Установлено, что при атмосферном давлении наблюдается биазеотропия (характеристики положительного азеотропа:  $x_1 = 0.3800$  мол. д.,  $T = 117.67^\circ\text{C}$ ; отрицательного азеотропа:  $x_1 = 0.7591$  мол. д.,  $T = 117.79^\circ\text{C}$ ), возникновение которой проходит через стадию образования ВТА при давлении 426.9 мм рт. ст. (характеристики ВТА:  $x_1 = 0.6$  мол. д.,  $T = 99.44^\circ\text{C}$ ); при давлении 200 мм рт. ст. система зеотропна. Эволюция биазеотропии в системе ИБА-УК в диапазоне давлений от 200 до 760 мм рт. ст. представлена на Рис. 2.11. В Табл. 2.7 приведены характеристики положительного и отрицательного азеотропов ИБА-УК при различных давлениях.



**Рис. 2.11. Изменение составов положительного и отрицательного азеотропов в системе ИБА(1)-УК(2) в зависимости от давления.**

**Табл. 2.7. Характеристики азеотропов в системе ИБА(1)-УК(2) при различных давлениях, полученные по модели NRTL-НОС.**

P, мм рт. ст.	Реализация ВТА			
	$T_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	$x_1$ , мол. д.	$T_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	$x_1$ , мол. д.
426,9	99.44	0.6	99.44	0.6
P, мм рт. ст.	Положительный азеотроп		Отрицательный азеотроп	
	$T_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	$x_1$ , мол. д.	$T_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	$x_1$ , мол. д.
450	101.04	0.5607	101.04	0.6569
500	104.25	0.5182	104.27	0.6875
600	109.97	0.4586	110.02	0.7228
700	114.95	0.4087	115.05	0.7472
760	117.67	0.3800	117.79	0.7591

Характер эволюции биазеотропии в системе ИБА-УК, приведенный на Рис. 2.11, полностью соответствует второму закону Вревского и подтверждается соотношением теплот испарения компонентов, приведенных в работе [150]. Из сказанного можно сделать вывод, что модель NRTL-НОС является адекватной.

Особенностью эволюции биазеотропии в системе ИБА-УК является то, что положительный и отрицательный азеотропы при уменьшении давления двигаются навстречу друг другу до образования ВТА. При этом положительный азеотроп примыкает к области тяжелокипящего

компонента, а отрицательный – легкокипящего. Из Рис. 2.10 и Рис. 2.11 можно прогнозировать, что при увеличении давления, в системе последовательно появятся два граничных тангенциальных азеотропа. Таким образом, эволюция биазеотропии проходит по механизму, описанному в работе [74].

С использованием приведенных в Табл. 2.5 параметров мы получили данные о ПЖР и построили структуры диаграмм фазового равновесия системы ИБА–УК–СФ при трех значениях давления 200, 426.9 и 760 мм рт. ст. Расчетные данные представлены в Приложение 2. Эволюция СДФР жидкость–пар исследуемой трехкомпонентной системы полностью соответствует приведенной на Рис. 2.9.

Основные результаты, представленные в настоящей главе, опубликованы в работах [152,153].

### ГЛАВА 3. ПРЕОБРАЗОВАНИЯ СТРУКТУР ДИАГРАММ ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ ПУТЕМ ОБРАЗОВАНИЯ БИНАРНЫХ ГРАНИЧНЫХ ТАНГЕНЦИАЛЬНЫХ АЗЕОТРОПОВ

Анализ преобразований структур диаграмм фазового равновесия трехкомпонентных систем путем возникновения бинарных граничных тангенциальных азеотропов проведен для систем, не имеющих тройных азеотропов и содержащих моноазеотропные и биазеотропные бинарные составляющие. Исследование проводилось совместно с Т.В. Челюскиной и Д.Д. Модуровой.

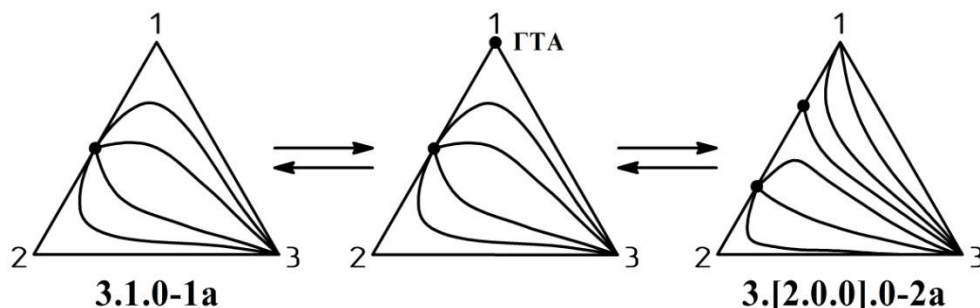
Основные свойства бинарного граничного тангенциального азеотропа (ГТА), его типы и условия существования в трехкомпонентных системах описаны в Главе 1. Возможность одновременного появления ГТА на разных сторонах концентрационного треугольника маловероятна и поэтому не рассматривается. В работе проведен анализ преобразований структур диаграмм трехкомпонентных систем классов 3.1.0, 3.2.0 и 3.3.0 по классификации [33] и различных типов диаграмм биазеотропных систем первой группы по классификации [31], через возникновение бинарного ГТА. В рассматриваемом случае появление бинарной биазеотропии может происходить только в моноазеотропной бинарной составляющей, поэтому класс 3.0.0 исключен из рассмотрения. Количество моноазеотропных бинарных составляющих в рассматриваемых трехкомпонентных системах представлено в Табл. 3.1.

**Табл. 3.1. Количество моноазеотропных бинарных составляющих в трехкомпонентных системах разного типа.**

№	Класс	Тип и подтип диаграммы	Количество моноазеотропных бинарных составляющих
1	3.1.0	1а	1
2		1б	
3		2	
4	3.2.0	1	2
5		2а	
6		2б	
7		2в	
8	3.3.0	1а	3
9		1б	
10		2	

Термодинамически разрешенные механизмы преобразований структур диаграмм фазового равновесия моно- и биазеотропных трехкомпонентных систем через стадию возникновения ГТА показаны на Рис. 3.1-Рис. 3.10. Всем подтипам СДФР с бинарной биазеотропной составляющей присвоена буква русского алфавита с учетом обозначений, принятых ранее в Главе 2.

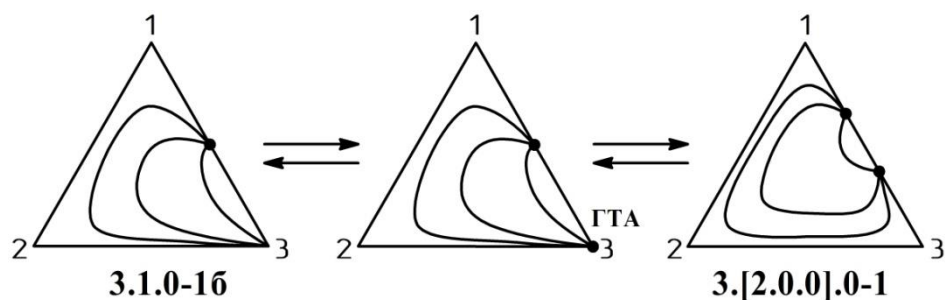
Начнем рассмотрение с трехкомпонентных систем, содержащих одну моноазеотропную бинарную составляющую (Рис. 3.1-Рис. 3.3). В диаграммах таких систем многовариантность, связанная с возможностью возникновения биазеотропии на той или иной моноазеотропной бинарной составляющей, отсутствует. Следовательно, мы имеем определенный элемент СДФР, на котором это возможно.



**Рис. 3.1. Преобразования СДФР систем классов 3.1.0-1а и 3.[2.0.0].0-2а через образование ГТА на составляющей 1-2 в вершине 1.**

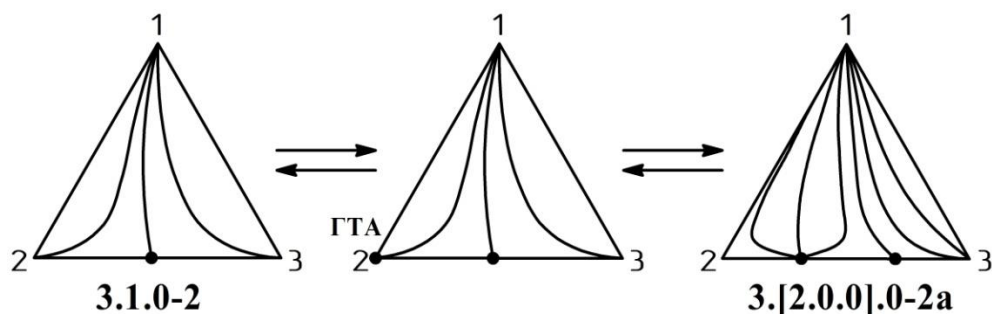
Рассмотрим появление ГТА в бинарной моноазеотропной составляющей системы класса 3.1.0-1а (Рис. 3.1). В этом случае граничный тангенциальный азеотроп представляет собой сложное седло. При изменении внешних условий происходит бифуркация [154] сложной особой точки – граничного тангенциального азеотропа – с образованием двух простых особых точек: точки типа узел, соответствующей компоненту 1, и точки типа седло, соответствующей бинарному азеотропу. Таким образом, структура диаграммы класса 3.1.0-1а взаимосвязана только с одной СДФР, содержащей бинарную биазеотропную составляющую, класса 3.[2.0.0].0-2а.

На Рис. 3.2 представлен механизм возникновения биазеотропии через стадию образования граничного тангенциального азеотропа в системе класса 3.1.0-1б. Здесь на стороне 1-3 может быть реализован ГТА, являющийся сложным узлом. Возникновение же граничного тангенциального азеотропа типа сложное седло невозможно, так как такой вариант противоречит условию образования ГТА: азеотроп с минимумом температуры кипения появляется (исчезает) в вершине, соответствующей легколетучему компоненту, а азеотроп с максимумом температуры кипения – в вершине, соответствующей тяжелолетучему компоненту [1,155]. Таким образом, при изменении внешних условий возможен только один механизм взаимного преобразования СДФР, согласно которому ГТА имеет тип сложного узла, бифуркация которого приводит к образованию системы класса 3.[2.0.0].0-1.



**Рис. 3.2. Преобразования СДФР систем классов 3.1.0-1б и 3.[2.0.0].0-1 через стадию возникновения ГТА на составляющей 1-3 в вершине 3.**

Механизм возникновения биазеотропии в системе класса 3.1.0-2 представлен на Рис. 3.3. Граничный тангенциальный азеотроп типа сложный узел появляется в одной из вершин моноазеотропной бинарной составляющей. При изменении внешних условий происходит бифуркация сложной особой точки и образуется система класса 3.[2.0.0].0-2а.



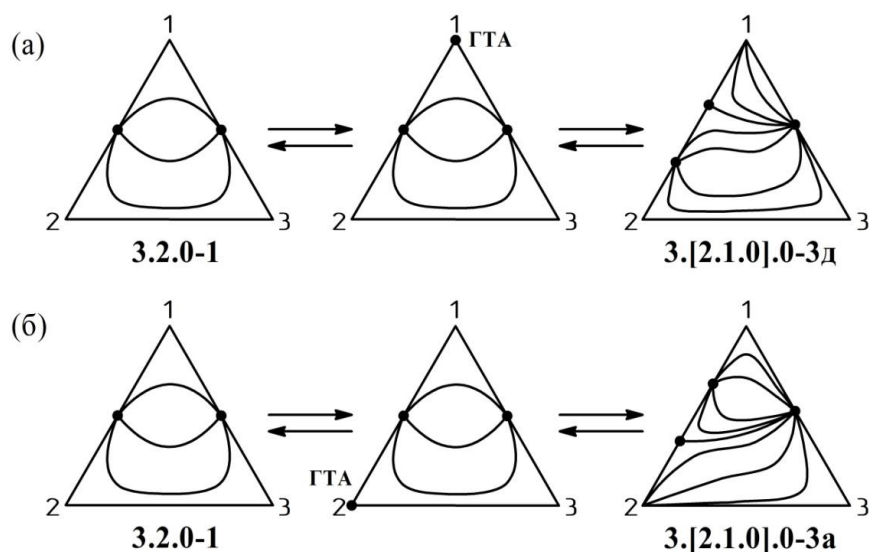
**Рис. 3.3. Преобразования СДФР систем классов 3.1.0-2 и 3.[2.0.0].0-2а через стадию возникновения ГТА на составляющей 2-3 в вершине 2.**

Таким образом, анализ Рис. 3.1-Рис. 3.3 показал, что каждому из классов 3.1.0-1а, 3.1.0-1б и 3.1.0-2 соответствует лишь одна СДФР трехкомпонентных биазеотропных систем. Причем возникновение биазеотропии через стадию образования ГТА и в системе класса 3.1.0-1а, и в системе класса 3.1.0-2 приводит к образованию идентичных структур диаграмм, принадлежащих к классу 3.[2.0.0].0-2а. Следует отметить, что данная особенность не характерна для преобразований СДФР через стадию образования внутреннего тангенциального азеотропа (Глава 2).

Преобразование структур диаграмм ПЖР классов 3.1.0-2 и 3.[2.0.0].0-2а через стадию образования бинарного ГТА (Рис. 3.3) наглядно иллюстрируют результаты работы [84], где с использованием программного комплекса Aspen Plus® V.9.0 выполнен вычислительный эксперимент по математическому моделированию парожидкостного равновесия трехкомпонентной системы, образованной смесью метилэтилкетон-перфторбензол и диметилсульфоксидом, при значениях давления от 300 мм рт. ст. (система биазеотропна) до 760 мм рт. ст. (система моноазеотропна) через стадию образования ГТА при 604 мм рт. ст.

Механизмы возникновения биазеотропии через образование ГТА в системе класса 3.2.0 приведены на Рис. 3.4-Рис. 3.7. Отметим, что из-за увеличения числа особых точек на границе

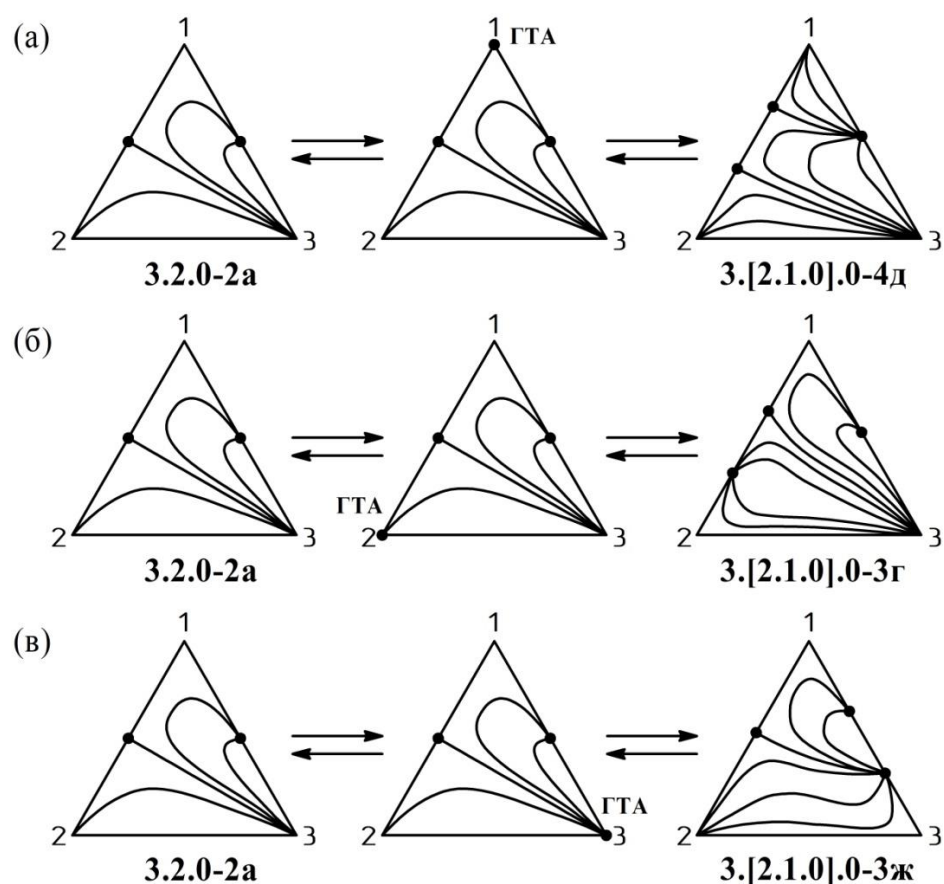
концентрационного симплекса данной системы появляется многовариантность механизмов преобразования диаграмм классов 3.2.0 и 3.[2.1.0].0.



**Рис. 3.4. Преобразования СДФР систем классов 3.2.0-1 и 3.[2.1.0].0-3 через стадию возникновения ГТА на составляющей 1-2 в вершинах: (а) – 1; (б) – 2.**

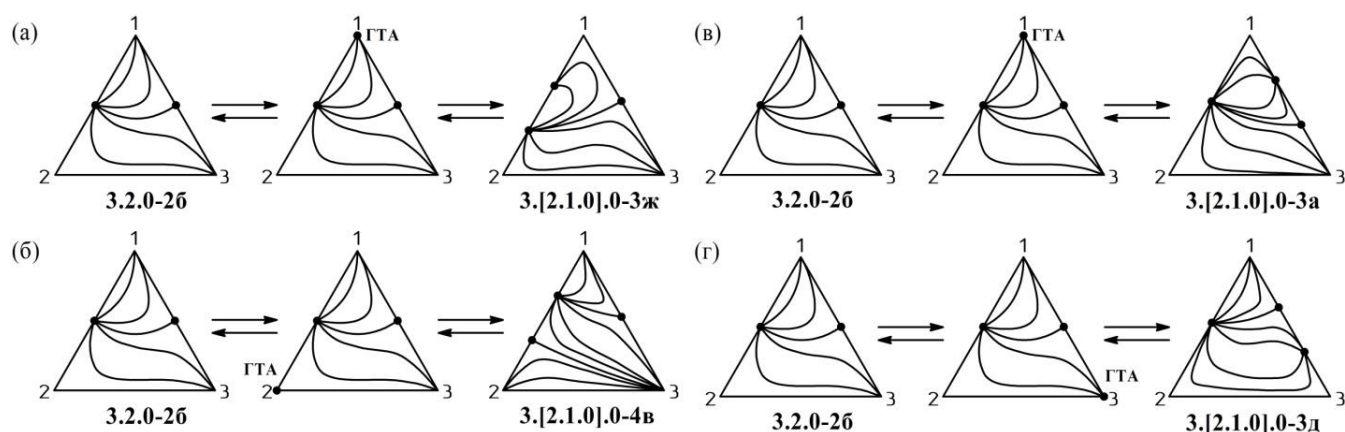
Проанализируем Рис. 3.4. Диаграмма ПЖР системы класса 3.2.0-1 включает две моноазеотропные бинарные составляющие, которые содержат узловые азеотропы. При этом возникновение биазеотропии через стадию образования ГТА на обеих моноазеотропных бинарных составляющих происходит по двум механизмам. Если ГТА реализуется в вершине, расположенной на контуре концентрационного треугольника между двумя особыми точками типа узел, образуется структура диаграммы ПЖР системы класса 3.[2.1.0].0-3д (Рис. 3.4а); если в вершинах, расположенных между узловой и седловидной особыми точками, то – 3.[2.1.0].0-3а (Рис. 3.4б). В обоих случаях граничный тангенциальный азеотроп представляет собой сложное седло, которое при изменении внешних условий бифурцирует с образованием двух простых особых точек седловидного и узлового типа. Следует отметить, что СДФР биазеотропных систем, представленные на Рис. 3.4, принадлежат одному и тому же классу и типу, но различаются подтипами. Таким образом, при изменении внешних условий возможны преобразования СДФР моноазеотропной системы класса 3.2.0-1 и двух топологически различных структур биазеотропных трехкомпонентных систем.



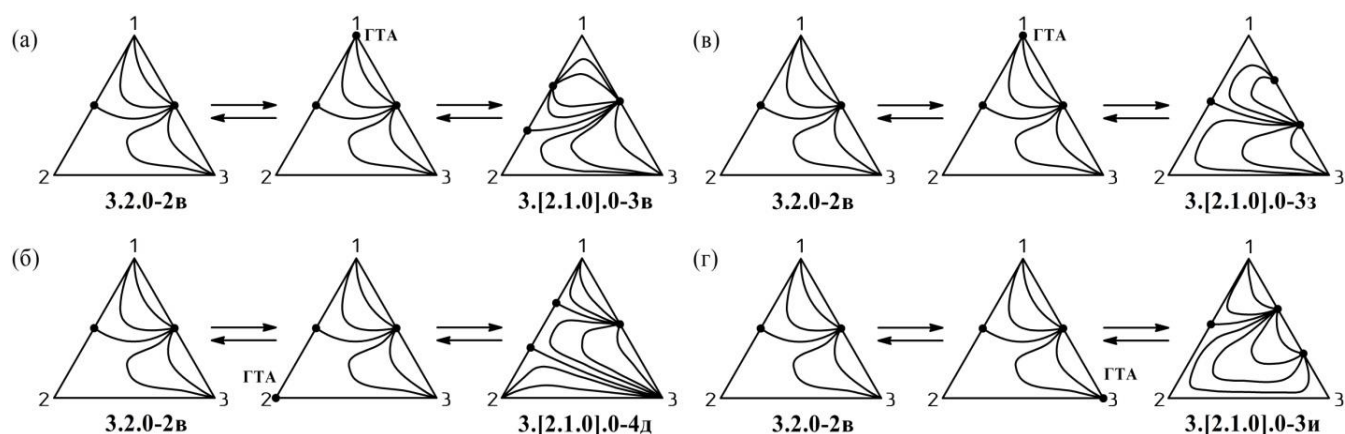


**Рис. 3.5. Преобразования СДФР систем классов 3.2.0-2а и 3.[2.1.0].0-3, 3.[2.1.0].0-4 через стадию возникновения ГТА на составляющей: (а, б) – 1-2; (в) – 1-3.**

Три возможных механизма возникновения биазеотропии в системе класса 3.2.0-2а представлены на Рис. 3.5. При изменении внешних условий граничный тангенциальный азеотроп может появиться либо на бинарной составляющей, содержащей седловидный азеотроп, либо на стороне концентрационного симплекса, содержащей узловой азеотроп. В первом случае, если граничный тангенциальный азеотроп является сложным седлом (Рис. 3.5а), после прохождения стадии бифуркации ГТА образуется система класса 3.[2.1.0].0-4д; если же граничный тангенциальный азеотроп представляет собой сложный узел (Рис. 3.5б), реализуются взаимные преобразования диаграмм классов 3.2.0-2а и 3.[2.1.0].0-3г. Согласно третьему механизму, биазеотропия возникает в концентрационном треугольнике на стороне, которая содержит узловой азеотроп (Рис. 3.5в). ГТА в этом случае является сложным узлом, и реализуются взаимные преобразования диаграмм классов 3.2.0-2а и 3.[2.1.0].0-3ж. Отметим, что для системы класса 3.2.0-2а, по аналогии с системой класса 3.1.0-1б, возникновение ГТА типа сложного седла на стороне концентрационного симплекса, содержащей узловой азеотроп, невозможно из-за особенности образования граничного тангенциального азеотропа, отмеченной ранее. В отличие от случаев, рассмотренных выше, структура диаграммы ПЖР системы 3.2.0-2а при изменении внешних условий может трансформироваться в СДФР биазеотропных систем разных типов (Рис. 3.5а – 3.[2.0.0].0-4 и Рис. 3.5б, в – 3.[2.1.0].0-3).



**Рис. 3.6.** Преобразования СДФР систем классов 3.2.0-2б и 3.[2.1.0].0-3, 3.[2.1.0].0-4 через стадию возникновения ГТА на составляющей: (а, б) – 1-2; (в, г) – 1-3.

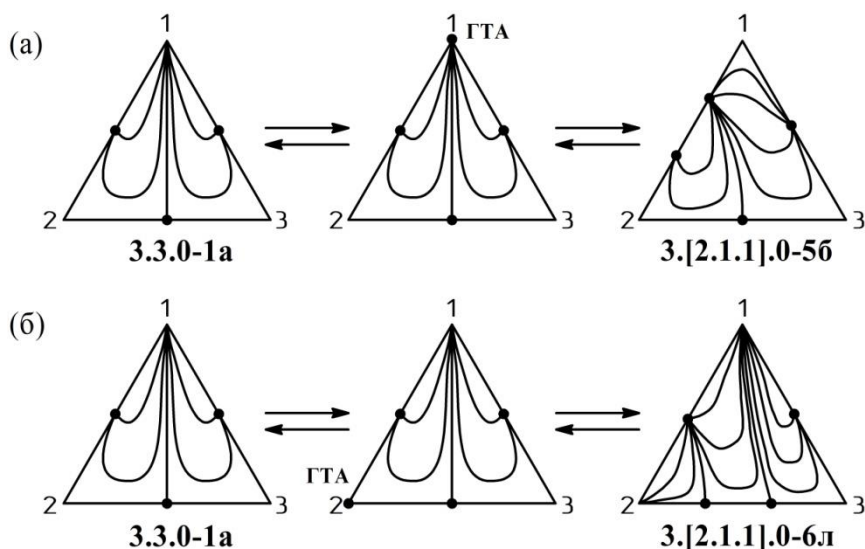


**Рис. 3.7.** Преобразования СДФР систем классов 3.2.0-2в и 3.[2.1.0].0-3, 3.[2.1.0].0-4 через стадию возникновения ГТА на составляющей: (а, б) – 1-2; (в, г) – 1-3.

Рис. 3.6 и Рис. 3.7 демонстрируют взаимосвязь СДФР, включающих две моноазетропные составляющие, с четырьмя топологически различными структурами диаграмм ПЖР с биазетропной бинарной составляющей. В структурах диаграмм классов 3.2.0-2б (Рис. 3.6) и 3.2.0-2в (Рис. 3.7) одна из моноазетропных бинарных составляющих содержит узловой азеотроп, другая – седловидный. При этом биазетропия может появиться через образование ГТА на обеих моноазетропных бинарных составляющих в каждой из вершин концентрационного треугольника. На Рис. 3.6 приведены преобразования структуры диаграммы класса 3.2.0-2б и структур диаграмм классов 3.[2.1.0].0-3а, 3.[2.1.0].0-3д, 3.[2.1.0].0-3ж, 3.[2.1.0].0-4в. Здесь на стороне 1-2 может быть реализован ГТА, являющийся как сложным узлом  $N_1$  (Рис. 3.6а), так и сложным седлом  $C_1$  (Рис. 3.6б). Возникновение ГТА типа сложное седло  $C_1$  на стороне 1-3 (Рис. 3.6в, г) невозможно. Рис. 3.7 иллюстрирует взаимные преобразования структуры диаграммы класса 3.2.0-2в и структур диаграмм классов 3.[2.1.0].0-3в, 3.[2.1.0].0-3з, 3.[2.1.0].0-3и, 3.[2.1.0].0-4д. Отметим, что СДФР биазетропных систем, представленные на этих рисунках, принадлежат одному классу, но различаются типами и подтипами.

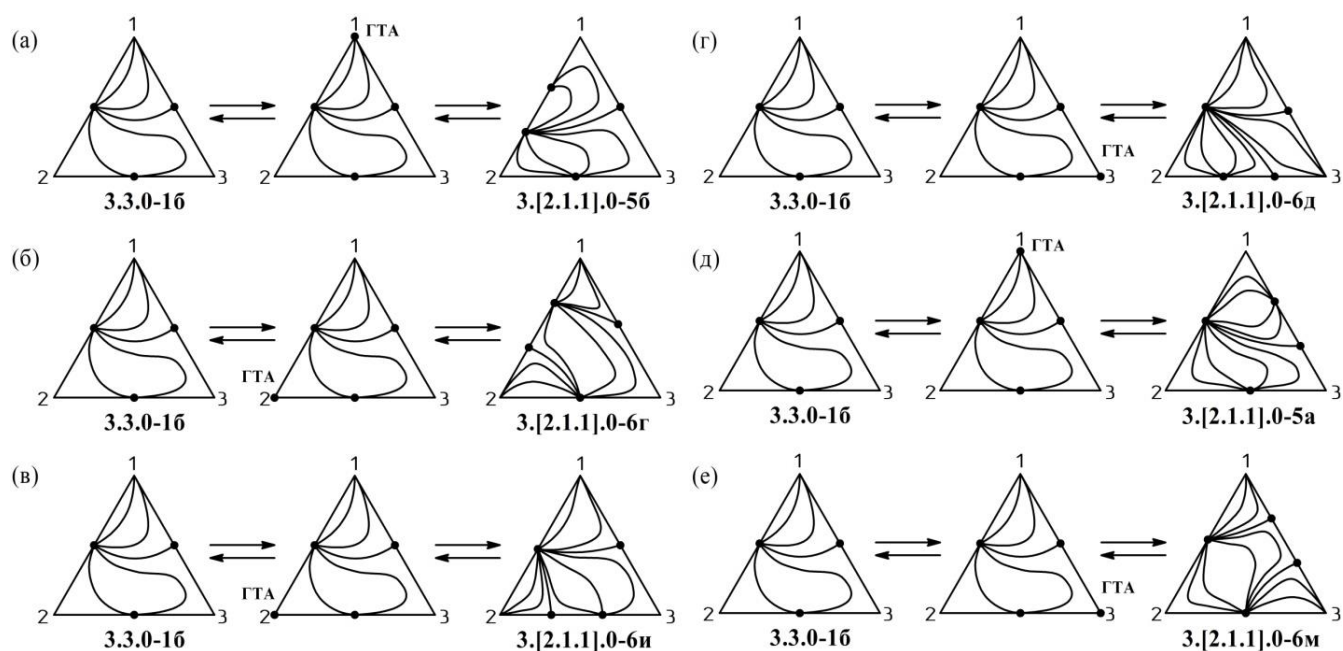
Анализ Рис. 3.4-Рис. 3.7 показал, что структуры диаграмм ПЖР трехкомпонентных систем с двумя бинарными моноазеотропными составляющими связаны со СДФР жидкость–пар биазеотропных систем классов 3.[2.1.0].0-3 и 3.[2.1.0].0-4 различных подтипов. Образование СДФР класса 3.[2.1.0].0-3 возможно при возникновении ГТА любого типа: сложного седла или сложного узла. А структуры диаграмм, принадлежащих к классу 3.[2.1.0].0-4, образуются только в тех случаях, когда граничный тангенциальный азеотроп представляет собой сложное седло.

Перейдем к исследованию преобразований СДФР систем классов 3.3.0 и 3.[2.1.1].0-5, 3.[2.1.1].0-6 (Рис. 3.8-Рис. 3.10). В системе класса 3.3.0 биазеотропия может возникать через образование граничного тангенциального азеотропа в любой из трех бинарных моноазеотропных составляющих концентрационного симплекса.



**Рис. 3.8. Преобразования СДФР систем классов 3.3.0-1а и 3.[2.1.1].0-5, 3.[2.1.1].0-6 через стадию возникновения ГТА на составляющей 1-2 в вершинах: (а) – 1; (б) – 2.**

Механизмы появления биазеотропии в системе класса 3.3.0-1а рассмотрены на Рис. 3.8. В данном случае, если граничный тангенциальный азеотроп представляет собой сложный узел, при изменении внешних условий реализуется преобразование СДФР систем классов 3.3.0-1а и 3.[2.1.1].0-5б (Рис. 3.8а), если – сложное седло, то – 3.3.0-1а и 3.[2.1.1].0-6л (Рис. 3.8б). Таким образом, СДФР системы класса 3.3.0-1а взаимосвязана с двумя топологически различными структурами диаграмм ПЖР с биазеотропной бинарной составляющей. Стоит отметить, что, по аналогии с системами класса 3.1.0-1б и 3.2.0-2а, в системе класса 3.3.0-1а появление граничного тангенциального азеотропа типа сложное седло невозможно на стороне, содержащей узловую азеотроп.

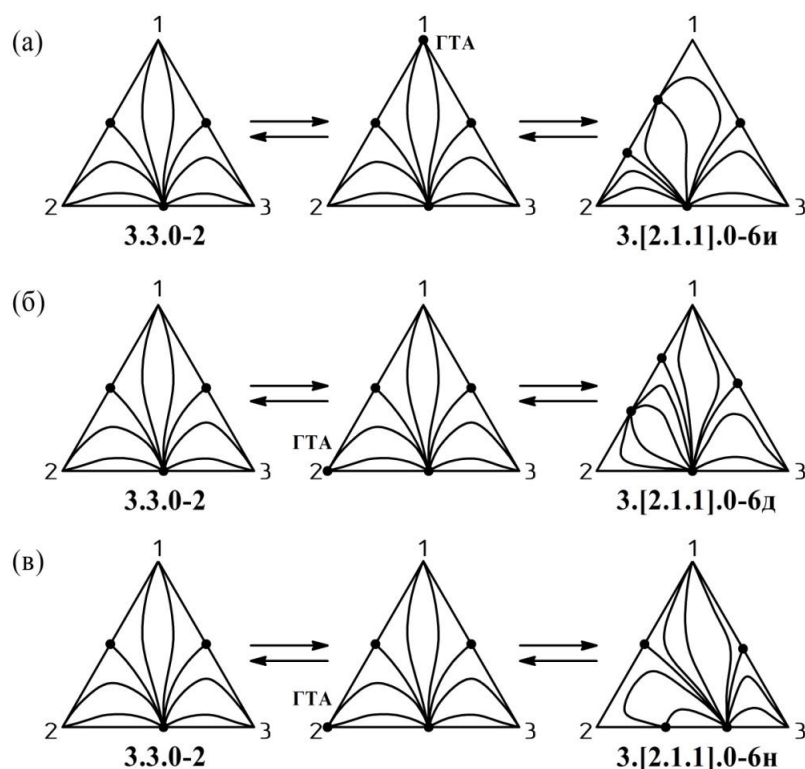


**Рис. 3.9. Преобразования СДФР систем классов 3.3.0-16 и 3.[2.1.1].0-5, 3.[2.1.1].0-6 через стадию возникновения ГТА на составляющей: (а, б) – 1-2; (в, г) – 2-3; (д, е) – 1-3.**

Проанализируем Рис. 3.9. Видно, что при изменении внешних условий СДФР моноазеотропной системы класса 3.3.0-16 может трансформироваться в шесть топологически различных СДФР биазеотропных систем. Классы 3.[2.1.1].0-5а (Рис. 3.9д) и 3.[2.1.1].0-5б (Рис. 3.9а) реализуются, когда ГТА является сложным узлом. Если он появляется на бинарной составляющей, содержащей седловидный азеотроп, то при изменении внешних условий образуется диаграмма ПЖР системы класса 3.[2.1.1].0-5а, если же на стороне концентрационного симплекса, содержащей азеотроп типа узел, то – СДФР системы класса 3.[2.1.1].0-5б. В тех случаях, когда граничный тангенциальный азеотроп представляет собой сложное седло, при изменении внешних условий возможно образование структур диаграмм ПЖР систем, принадлежащих к классу 3.[2.1.1].0-6, четырех различных подтипов. Появление ГТА на стороне, содержащей азеотроп типа седло, приводит к образованию структуры 3.[2.1.1].0-6м (Рис. 3.9е); а на стороне, содержащей узловой азеотроп, связанный сепаратрисой с азеотропом седловидного типа, – 3.[2.1.1].0-6г (Рис. 3.9б). В случае, когда ГТА возникает на бинарной составляющей, имеющей узловой азеотроп, не связанный сепаратрисой с какой-либо особой точкой концентрационного симплекса, возможна трансформация структуры диаграммы ПЖР системы класса 3.3.0-16 в СДФР систем классов 3.[2.1.1].0-6д (Рис. 3.9г) и 3.[2.1.1].0-6и (Рис. 3.9в). Здесь образование определенной структуры (3.[2.1.1].0-6д или 3.[2.1.1].0-6и) зависит от типов простых особых точек на контуре концентрационного треугольника, между которыми расположен граничный тангенциальный азеотроп.

На Рис. 3.10 представлены преобразования СДФР систем классов 3.3.0-2 и 3.[2.1.1].0-6. Диаграмма ПЖР системы класса 3.3.0-2 образована тремя моноазеотропными бинарными

составляющими, две из которых содержат азеотропы типа седло, а третья – узловой азеотроп. Во всех случаях ГТА представляет собой сложный односегментный узел. При реализации граничного тангенциального азеотропа на стороне концентрационного симплекса, содержащей азеотроп типа седло, возможны два варианта возникновения биазеотропии в системе класса 3.3.0-2. Если ГТА появляется в вершине, расположенной на контуре концентрационного треугольника между простыми особыми точками седловидного типа, то при изменении внешних условий образуется диаграмма ПЖР системы класса 3.[2.1.1].0-6и (Рис. 3.10а); если в вершине, расположенной между простыми особыми точками седловидного и узлового типа, то – СДФР системы класса 3.[2.1.1].0-6д (Рис. 3.10б). Появление же ГТА на бинарной составляющей, содержащей узловой азеотроп, приводит к образованию структуры 3.[2.1.1].0-6н (Рис. 3.10в). Таким образом, СДФР моноазеотропной трехкомпонентной системы класса 3.2.0-2 связана с тремя топологически различными структурами диаграмм фазового равновесия жидкость–пар трехкомпонентных биазеотропных систем. Стоит отметить, что СДФР систем, содержащих бинарную биазеотропную составляющую, принадлежат одному и тому же классу и типу, но различаются подтипами.



**Рис. 3.10. Преобразования СДФР систем классов 3.3.0-2 и 3.[2.1.1].0-6 через стадию возникновения ГТА на составляющей: (а, б) – 1-2; (в) – 2-3.**

Рассмотренные варианты преобразований СДФР через стадию образования бинарного граничного тангенциального азеотропа характеризуются тем, что структуры диаграмм моноазеотропных трехкомпонентных систем, принадлежащие одному классу и типу, могут трансформироваться в структуры диаграмм биазеотропных трехкомпонентных систем,

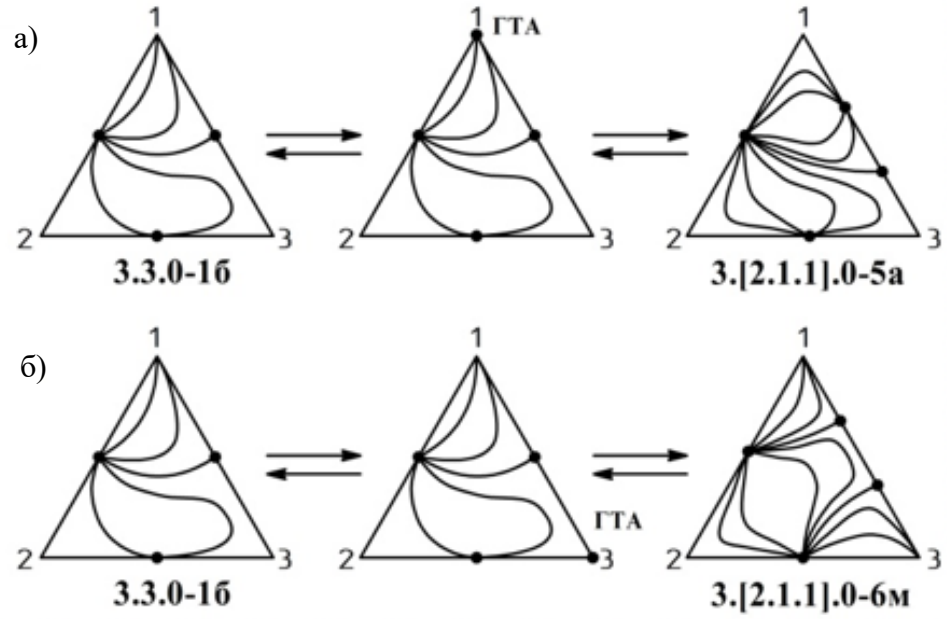
принадлежащие одному классу, но различным типам; в отличие от случаев преобразований структур диаграмм трехкомпонентных систем путем образования бинарного внутреннего тангенциального азеотропа (Глава 2). Кроме того, структуры диаграмм биазеотропных трехкомпонентных систем, принадлежащие одному и тому же классу, типу и подтипу, могут быть образованы из структур диаграмм моноазеотропных трехкомпонентных систем, принадлежащих одному классу, но различным типам.

Взаимосвязь диаграмм парожидкостного равновесия моно- и биазеотропных трехкомпонентных систем, полученных путем образования бинарных граничных тангенциальных азеотропов, отражена на Рис. 3.11. Всего получено 27 вариантов преобразований и 19 термодинамически разрешенных СДФР биазеотропных трехкомпонентных систем.

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		

**Рис. 3.11. Взаимосвязь СДФР моно- и биазеотропных трехкомпонентных систем, полученных через образование бинарного ГТА.**

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 (Рис. 3.12а); если же происходит образования бинарного ГТА типа сложное седло  $C_1$ , это приводит к появлению (исчезновению) области дистилляции (Рис. 3.12б).



**Рис. 3.12.** Преобразования СДФР моно- и биэотропных трехкомпонентных систем путем образования бинарного ГТА: а) типа сложный узел  $N_1$ ; б) типа сложное седло  $C_1$ .

Основные результаты, представленные в настоящей главе опубликованы в работе [156].

## **ГЛАВА 4. РАСШИРЕНИЕ КЛАССИФИКАЦИИ ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ, СОДЕРЖАЩИХ БИНАРНЫЕ БИАЗЕОТРОПНЫЕ СОСТАВЛЯЮЩИЕ И НЕ ИМЕЮЩИХ ТРОЙНЫХ АЗЕОТРОПОВ**

Анализ структурных свойств фазовых диаграмм парожидкостного равновесия дает фундаментальное представление о термодинамическом поведении азеотропных смесей в процессе дистилляции [96,157]. Термодинамические свойства и фазовая диаграмма системы являются определяющим инструментом при разработке технологических схем разделения [25]. Таким образом, стратегии разделения смесей определяются знанием структур диаграмм фазового равновесия.

Все термодинамически возможные подтипы СДФР трехкомпонентных систем, содержащих бинарные биазеотропные составляющие и не имеющих тройных азеотропов, определены в данной работе двумя независимыми методами: 1) на основе анализа преобразований фазовых диаграмм при изменении внешних условий, базирующемся на положениях теории тангенциальной азеотропии [1]; 2) путем построения единичных  $K$ -многообразий [22]. Подтипы диаграмм отличаются тем, что количество узлов и седел компонентности 1, 2, 3 одинаково, однако взаимное расположение этих особых точек различно и, соответственно, различно вложение пучков дистилляционных линий в концентрационный симплекс. Как уже было показано выше, число подтипов в биазеотропных трехкомпонентных системах резко увеличивается по сравнению с моноазеотропными системами. Исследование проводилось совместно с Т.В. Челюскиной и Д.Д. Модуровой.

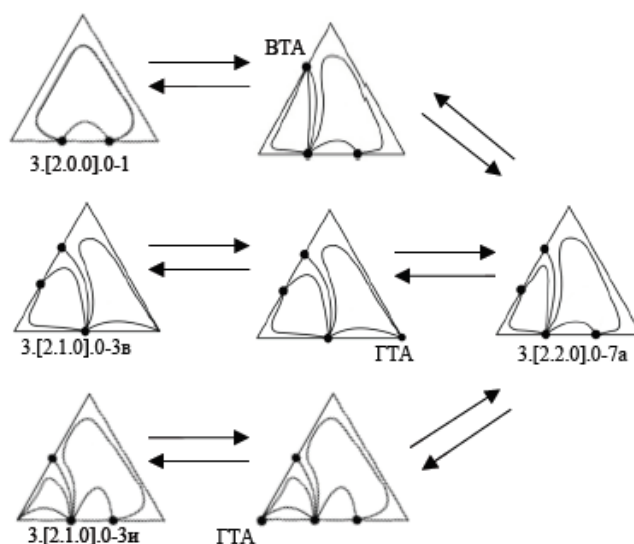
### **4.1. Анализ преобразований структур диаграмм фазового равновесия при изменении внешних условий, базирующийся на положениях теории тангенциальной азеотропии**

Первый способ синтеза структур диаграмм парожидкостного равновесия рассматриваемых трехкомпонентных систем основан на анализе преобразований СДФР при изменении внешних условий. Такие преобразования происходят в соответствии с разработанной Л.А. Серафимовым теорией тангенциальной азеотропии, которая определяет механизмы возникновения (исчезновения) азеотропов различной компонентности. В предыдущих главах взаимные преобразования СДФР трехкомпонентных систем путем образования бинарных ВТА (глава 2) и ГТА (глава 3) рассмотрены на примере зеотропных, моноазеотропных и биазеотропных трехкомпонентных систем, при условии, что биазеотропия может появиться только на одном элементе концентрационного симплекса. В настоящей главе также рассмотрены случаи, когда



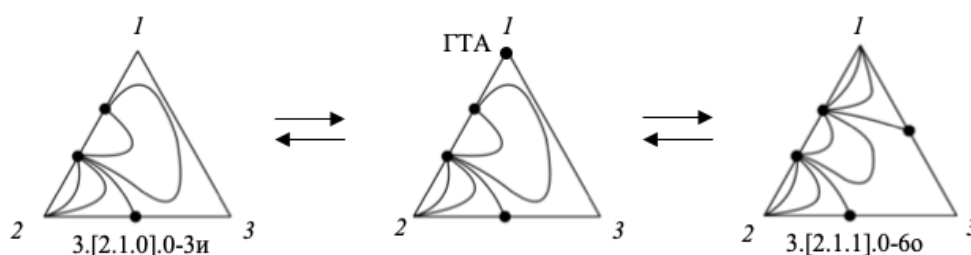
биазеотропия последовательно реализуется на нескольких элементах концентрационного симплекса. Возможность одновременного появления тангенциальных азеотропов на разных сторонах концентрационного треугольника маловероятна и поэтому не рассматривается.

Вариант преобразований СДФР трехкомпонентных биазеотропных систем для случаев, когда биазеотропия последовательно реализуется на нескольких элементах концентрационного симплекса, представлен на Рис. 4.1.



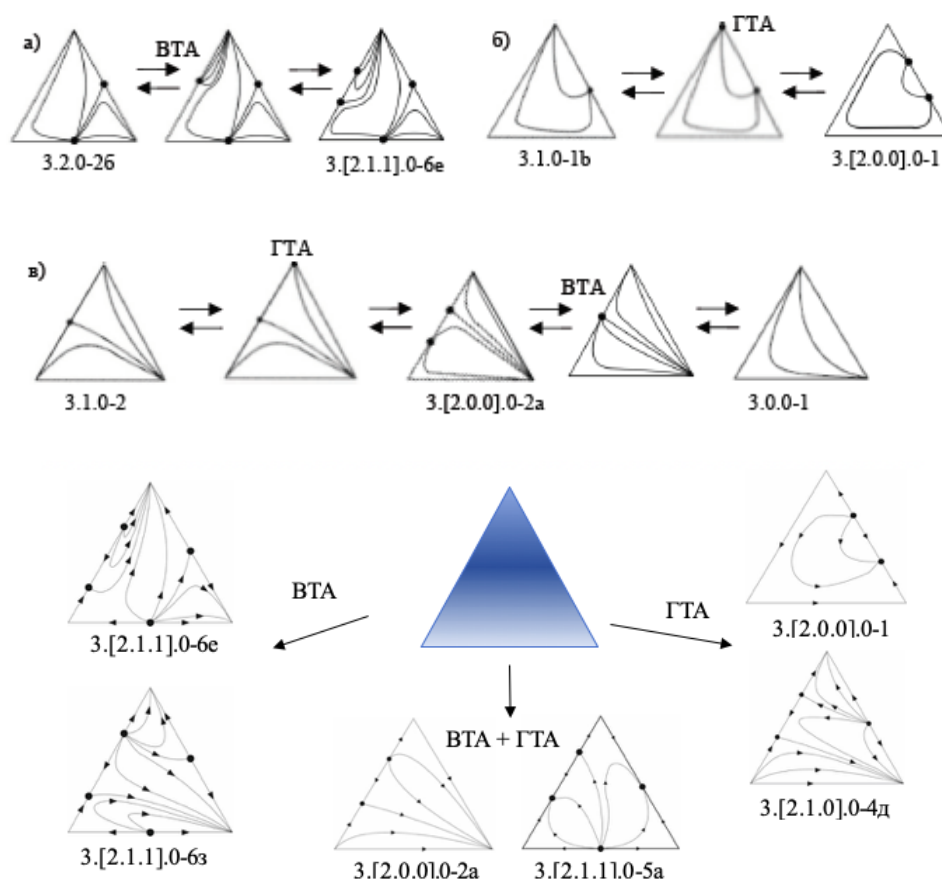
**Рис. 4.1. Преобразование СДФР моноазеотропных 3.[2.0.0].0-1, 3.[2.1.0].0-3в, 3.[2.1.0].0-3и и биазеотропной 3.[2.2.0].0-7а трехкомпонентных систем через стадию образования граничного или внутреннего тангенциального азеотропа.**

Для систем, включающих биазеотропную бинарную составляющую, рассматривали также случаи возникновения ГТА на зеотропной бинарной составляющей. Такой вариант проиллюстрирован на примере образования СДФР класса 3.[2.1.1].0-6о (Рис. 4.2).



**Рис. 4.2. Преобразование СДФР классов 3.[2.1.1].0-6о и 3.[2.1.0].0-3и.**

Различные случаи появления биазеотропии в трехкомпонентных системах представлены на Рис. 4.3.



**Рис. 4.3. Преобразования СДФР с появлением биазеотропии в трехкомпонентной системе через образование ВТА и ГТА.**

Таким образом установлено, что подтипы диаграмм трехкомпонентных систем по механизму возникновения бинарной биазеотропии, независимо от того, на какой составляющей (12, 23 или 13) концентрационного треугольника она появляется, могут быть разбиты на 3 группы (Табл. 4.1). К первой относятся подтипы, которые могут быть получены только через стадию образования бинарного ВТА. Вторая группа состоит из подтипов диаграмм, которые могут быть получены только через стадию образования бинарного ГТА. К третьей группе относятся подтипы диаграмм, в которых на бинарных составляющих биазеотропия может возникнуть как через стадию образования ВТА, так и через стадию образования ГТА. В результате применения данного способа получены 116 подтипов СДФР трехкомпонентных биазеотропных систем (Табл. 4.1 и Приложение 3).

**Табл. 4.1. Количество структур диаграмм фазового равновесия биазеотропных трехкомпонентных систем.**

Класс	Тип	Особые точки диаграммы				Количество СДФР (подтипы)	n <sub>1</sub>	n <sub>2</sub>	n <sub>3</sub>
		N <sub>1</sub>	C <sub>1</sub>	N <sub>2</sub>	C <sub>2</sub>				
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

Обозначения: получение СДФР: n<sub>1</sub> – только через образование бинарного ВТА; n<sub>2</sub> – только через образование бинарного ГТА; n<sub>3</sub> – как через образование бинарного ВТА, так и через образование бинарного ГТА.

## 4.2. Построение диаграмм единичных К-многообразий

Второй способ базируется на алгоритме, предложенном Л.А. Серафимовым для синтеза СДФР моноазеотропных систем [22]. Трехкомпонентные системы, относящиеся к какому-либо классу, характеризуются определенным набором особых точек в вершинах концентрационного треугольника (точки чистых компонентов), на границах (бинарные азеотропы) и внутри самого концентрационного симплекса (трехкомпонентные азеотропы). Синтез СДФР трехкомпонентных биазеотропных систем на основе анализа хода единичных К-многообразий разберем на примере диаграмм класса 3.[2.1.0].0.

Заданный набор особых точек (Табл. 4.1) формирует контур треугольника Гиббса; порядок температур кипения компонентов следующий:

$$T_1^0 < T_2^0 < T_3^0 \quad (4.1)$$

В соответствии с дифференциацией бинарных составляющих по количеству азеотропов (Табл. 4.1), границы концентрационного треугольника представляют собой различные варианты взаимного расположения зеотропных, моноазеотропных и биазеотропных бинарных составляющих (Рис. 4.4).

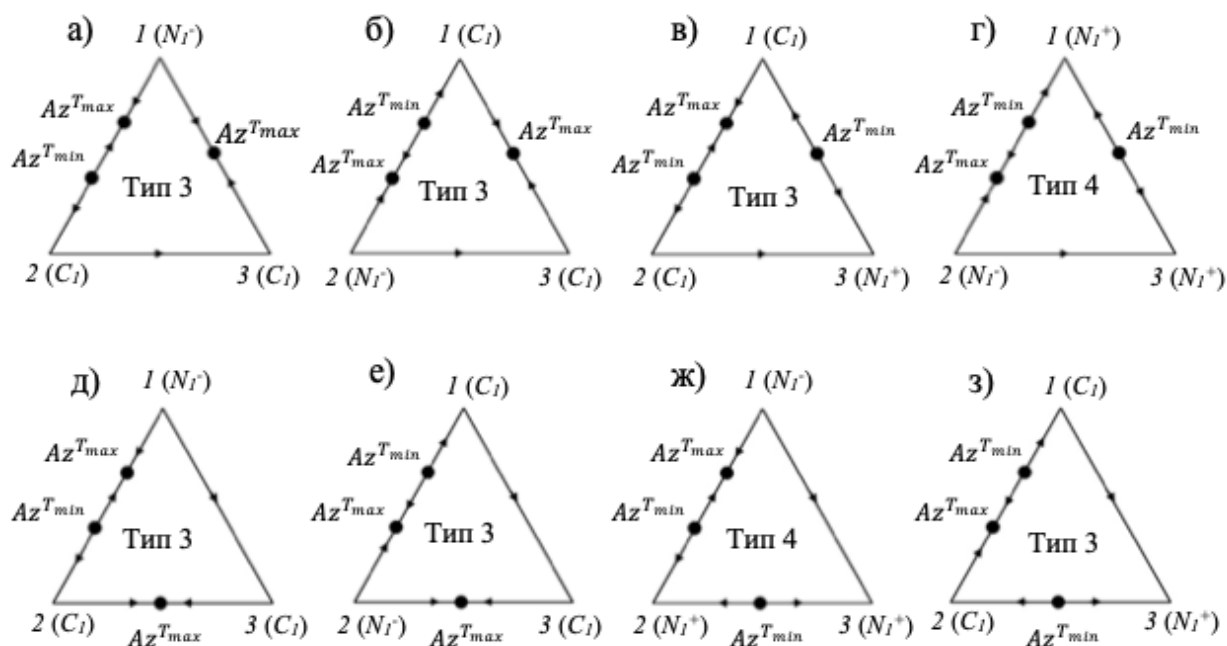
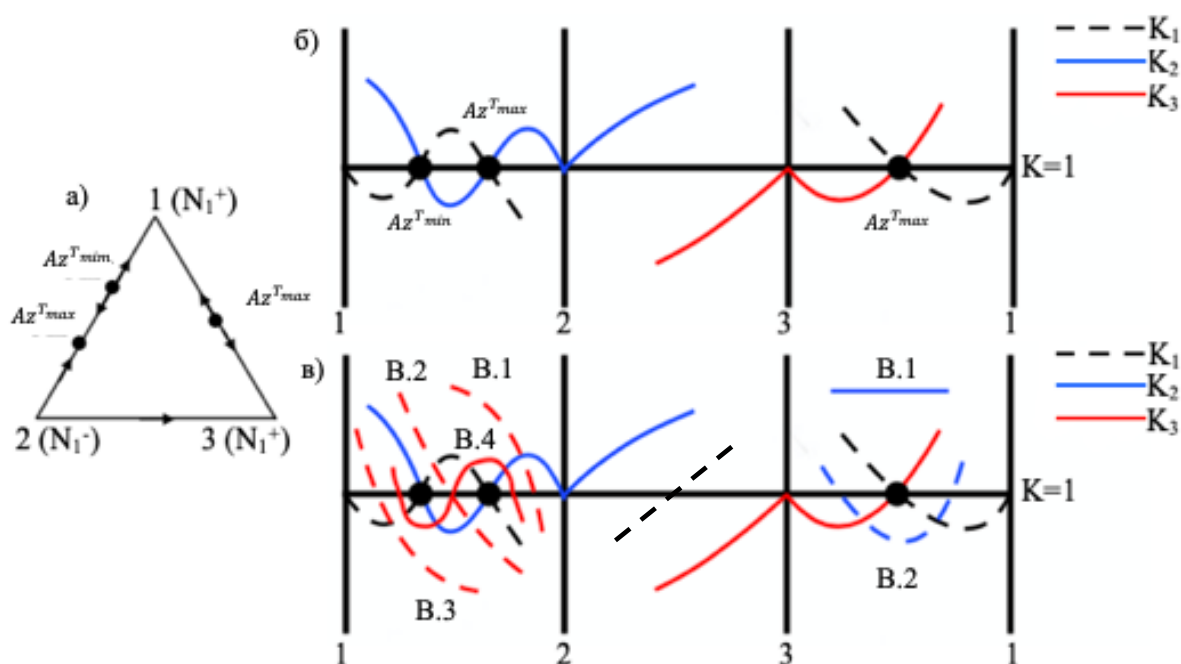


Рис. 4.4. Взаимное расположение азеотропов в контуре диаграммы класса 3.[2.1.0].0.

Так, для диаграммы класса 3.[2.1.0].0 реализуются два варианта сочетания типов особых точек, расположенных в вершинах концентрационного треугольника: 1)  $2C_I+1N_I$ ; 2)  $3N_I$ . В первом случае ( $2C_I+1N_I$ ) диаграмма принадлежит типу 3.[2.1.1].0-3, во втором ( $3N_I$ ) – типу 3.[2.1.1].0-4. С учетом взаимного расположения азеотропов с минимумом ( $Az^{T_{min}}$ ) и максимумом ( $Az^{T_{max}}$ ) температуры кипения, относительно вершин концентрационного треугольника, количество контуров для системы класса 3.[2.1.0].0 равно 24. Отметим, что часть этих контуров являются топологически идентичными и принадлежат диаграммам антиподам. Таким образом, множество контуров диаграммы класса 3.[2.1.0].0 представляет собой антиподы 4 вариантов взаимного расположения азеотропов на границах концентрационного треугольника. Последние относятся к типу 3.[2.1.1].0-3 (Рис. 4.4а,е,з) и 3.[2.1.1].0-4 (Рис. 4.4г).

Далее на развертке призмы, в основании которой лежит треугольник Гиббса (Рис. 4.4г и Рис. 4.5а), строятся возможные варианты расположения К-кривых (Рис. 4.5). Ход К-кривых компонентов, концентрации которых не стремятся к нулю в какой-либо бинарной составляющей, однозначно задан типом азеотропии и соотношением температур кипения компонентов (Рис. 4.5б). Ход К-кривой того компонента, концентрация которого стремится к нулю в рассматриваемой бинарной составляющей, однозначно не определен (Рис. 4.5в). В связи с этим возникает необходимость рассмотрения всех возможных вариантов расположения данной кривой.



**Рис. 4.5.** Построение хода  $K$ -зависимостей на развертке концентрационного треугольника: а) контур концентрационного треугольника класса 3.[2.1.0].0-4; б) построение хода линий  $K_i, K_j$  на стороне  $ij$ ; в) построение хода линий  $K_1$  на стороне  $ij$ .

Далее на основании взаимного расположения  $K$ -зависимостей всех компонентов определяются типы граничных и внутренних особых точек в концентрационном треугольнике, и полученные данные сопоставляются с характерным для заданного контура набором особых точек (Табл. 4.1), затем определяется качественный ход дистилляционных линий в системе.

Тип особой точки бинарного азеотропа определяется по корням характеристического уравнения динамической системы свободного равновесного испарения:

$$\begin{aligned} \lambda_i &= x_i \frac{\partial K_i}{\partial x_i} \\ \lambda_j &= K_j - 1 \end{aligned} \quad (4.2)$$

Знак  $\lambda_i$  определяется знаком производной  $\frac{\partial K_i}{\partial x_i}$  в особой точке бинарной смеси, а знак  $\lambda_j$  зависит от расположения единичной  $K$ -кривой компонента относительно исследуемой граничной особой точки. Тип особой точки зависит от сочетания знаков корней  $\lambda_i$  и  $\lambda_j$ . Здесь могут быть следующие случаи:

$$\begin{aligned} \frac{\partial K_i}{\partial x_i} < 0; K_j < 1, \text{ неустойчивый узел } (N_2^-) \\ \frac{\partial K_i}{\partial x_i} > 0; K_j > 1, \text{ устойчивый узел } (N_2^+) \\ \frac{\partial K_i}{\partial x_i} \leq 0; K_j \geq 1, \text{ седло } (C_2) \end{aligned} \quad (4.3)$$

Согласно уравнениям 4.2 и 4.3 на Рис. 4.5в мы имеем следующее соотношение типов особых точек бинарных азеотропов в зависимости от хода  $K$ -кривых:

На стороне 1 – 2

$$\begin{array}{l}
 \text{B. 1 } \left( K_3 > 1 \frac{dK_1}{dx_1} < 0 \right) - C_2 \quad \left( K_3 > 1 \frac{dK_1}{dx_1} > 0 \right) - N_2^+ \\
 \text{B. 2 } \left( K_3 > 1 \frac{dK_1}{dx_1} < 0 \right) - C_2 \quad \left( K_3 < 1 \frac{dK_1}{dx_1} > 0 \right) - C_2 \\
 \text{B. 3 } \left( K_3 < 1 \frac{dK_1}{dx_1} < 0 \right) - N_2^- \quad \left( K_3 < 1 \frac{dK_1}{dx_1} > 0 \right) - C_2 \\
 \text{B. 4 } \left( K_3 < 1 \frac{dK_3}{dx_1} < 0 \right) - N_2^- \quad \left( K_3 > 1 \frac{dK_1}{dx_1} > 0 \right) - N_2^+
 \end{array}$$

На стороне 1 – 3

$$\text{B. 1 } \left( K_2 > 1 \frac{dK_3}{dx_3} < 0 \right) - C_2 \quad (4.4)$$

$$\text{B. 2 } \left( K_2 > 1 \frac{dK_3}{dx_3} < 0 \right) - N_2^-$$

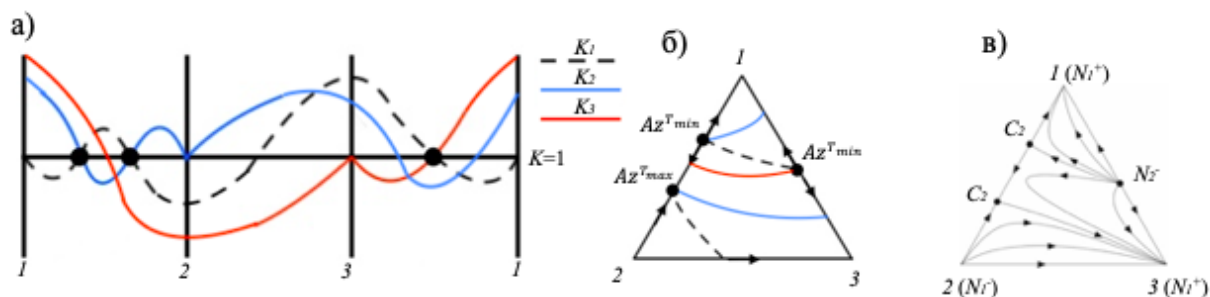
Таким образом, всего получено 8 вариантов взаимного расположения зависимостей  $K_i$ ,  $K_j$ ,  $K_l$  на сторонах концентрационного треугольника (Табл. 4.2).

**Табл. 4.2.** Возможные варианты сочетания хода  $K_l$ -линий на стороне  $i$ - $j$ .

Вариант	Сторона 1-2	Сторона 1-3	Типы особых точек
I	B.1	B.1	$2C_2N_2$
II		B.2	$C_22N_2$
III	B.2	B.1	$3C_2$
IV		B.2	$2C_2N_2$
V	B.3	B.1	$2C_2N_2$
VI		B.2	$C_22N_2$
VII	B.4	B.1	$C_22N_2$
VIII		B.2	$3N_2$

Полученные данные сопоставили с характерным для заданного контура набором особых точек (Табл. 4.1), и определили качественный ход дистилляционных линий в системе. Так, термодинамически разрешенными являются лишь три варианта, когда на бинарных составляющих расположены  $2C_2$  и  $N_2$  – I, IV и V варианты (Табл. 4.2).

На Рис. 4.6а представлен IV вариант (Табл. 4.2) хода  $K$ -кривых на развертке концентрационного треугольника. Диаграмма единичных  $K$ -линий, соответствующая рассматриваемому варианту, представлена на Рис. 4.6б. Отметим, что ход  $K$ -линий соответствует экстремальной концентрации компонента, что определяет качественный ход дистилляционных линий. СДФР с таким расположением особых точек и ходом единичных  $K$ -линий относится к классу 3.[2.1.0].0-4д (Рис. 4.6в). В этом случае одной диаграмме единичных  $K$ -линий соответствует одна диаграмма дистилляционных линий класса 3.[2.1.0].0-4д (Рис. 4.6).



**Рис. 4.6.** Построение диаграммы единичных  $K$ -линий и СДФР класса 3.[2.1.0].0-4д. Температурный ряд чистых компонентов  $T_1^0 < T_2^0 < T_3^0$ .

Различные варианты хода  $K$ -зависимости компонента  $l$  на развертке призмы, в основании которой лежит треугольник Гиббса представлены на Рис. 4.7а и Рис. 4.7б; эти варианты приводят к двум различным диаграммам единичных  $K$ -линий (Рис. 4.7 в, г). В результате мы получаем СДФР двух различных подтипов (Рис. 4.7 д, е). В то же время, одной и той же СДФР могут соответствовать несколько диаграмм единичных  $K$ -линий (Рис. 4.8). Такие структуры обладают различной деформацией дистилляционных линий.

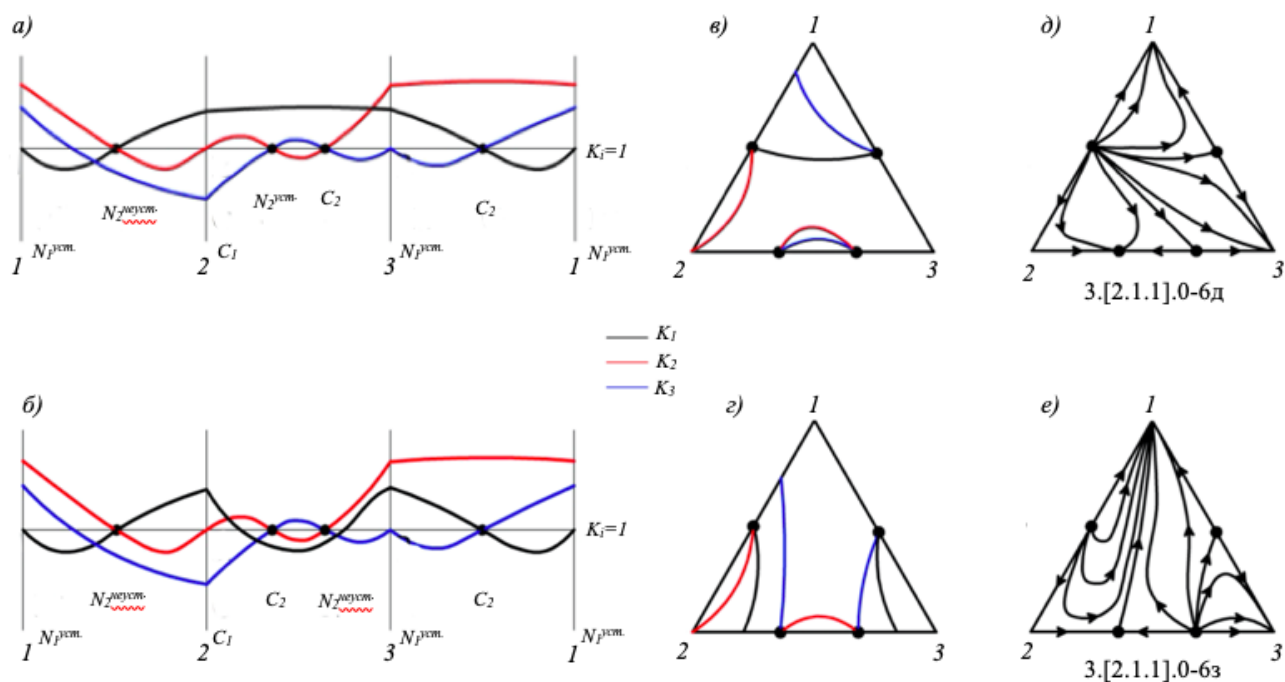


Рис. 4.7. Построение диаграмм единичных  $K$ -линий и СДФР систем классов 3.[2.1.1].0-6д и 3.[2.1.1].0-6з.

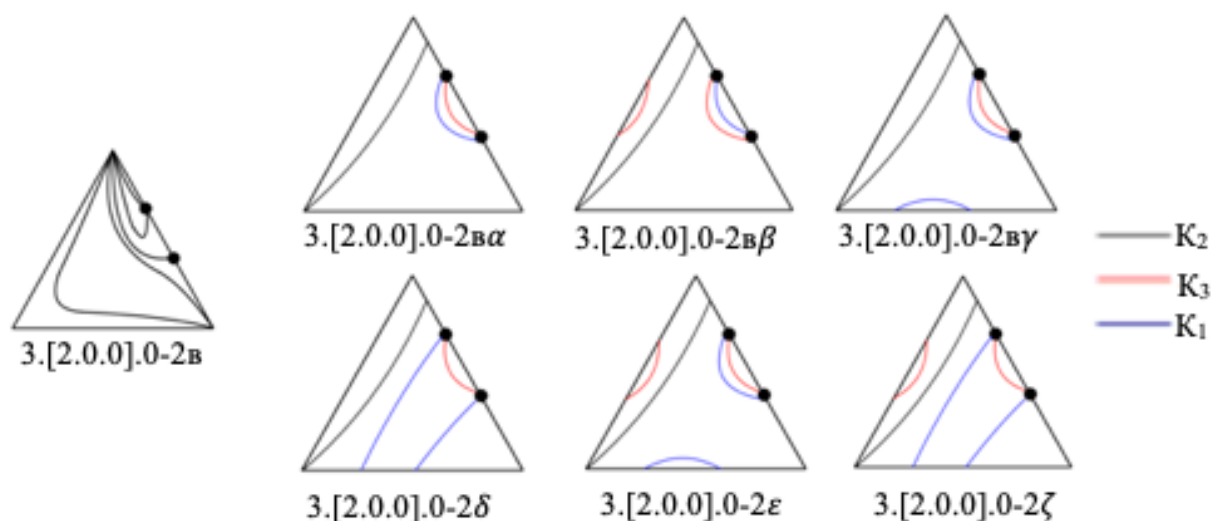
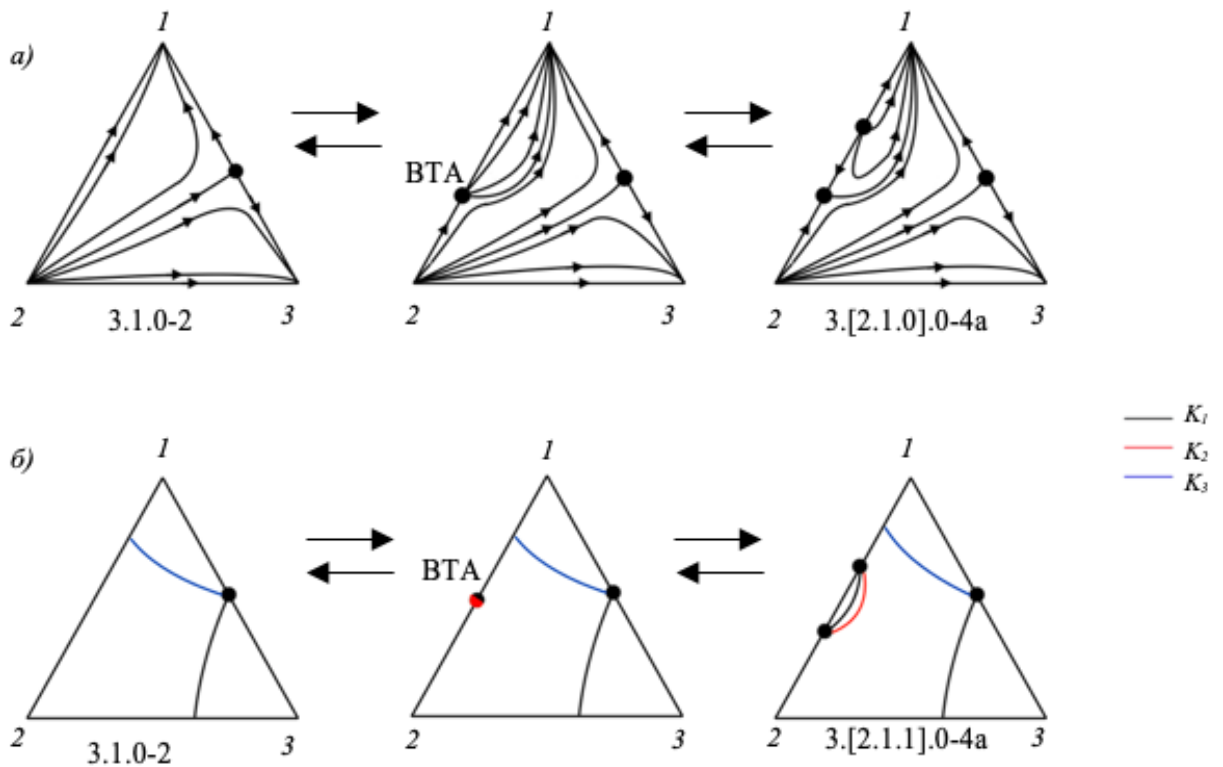


Рис. 4.8. СДФР системы класса 3.[2.0.0].0-2в и соответствующие ей диаграммы единичных  $K$ -линий.

В результате применения данного способа, основанного на построении диаграмм единичных К-линий, также получены 116 подтипов СДФР трехкомпонентных биазеотропных систем (Приложение 3).

В рамках теории дистилляции и ректификации диаграммы единичных К-многообразий относятся к диаграммам, характеризующим фазовое равновесие жидкость – пар. Совмещение методов синтеза структур диаграмм парожидкостного равновесия биазеотропных трехкомпонентных систем позволяет привести строгое соответствие механизма возникновения тангенциального азеотропа и указать на термодинамическую разрешенность таких диаграмм (Приложение 4). Ниже приведены некоторые из примеров преобразований СДФР и диаграмм единичных К-линий: систем классов 3.1.0-2 и 3.[2.1.0].0-4а (Рис. 4.9); 3.2.0-2в и 3.[2.1.0].0-4д (Рис. 4.10) и других (Приложение 5, Приложение 6).



**Рис. 4.9. Преобразования СДФР (а) и диаграмм единичных К-линий (б) систем классов 3.1.0-2 и 3.[2.1.0].0-4а.**



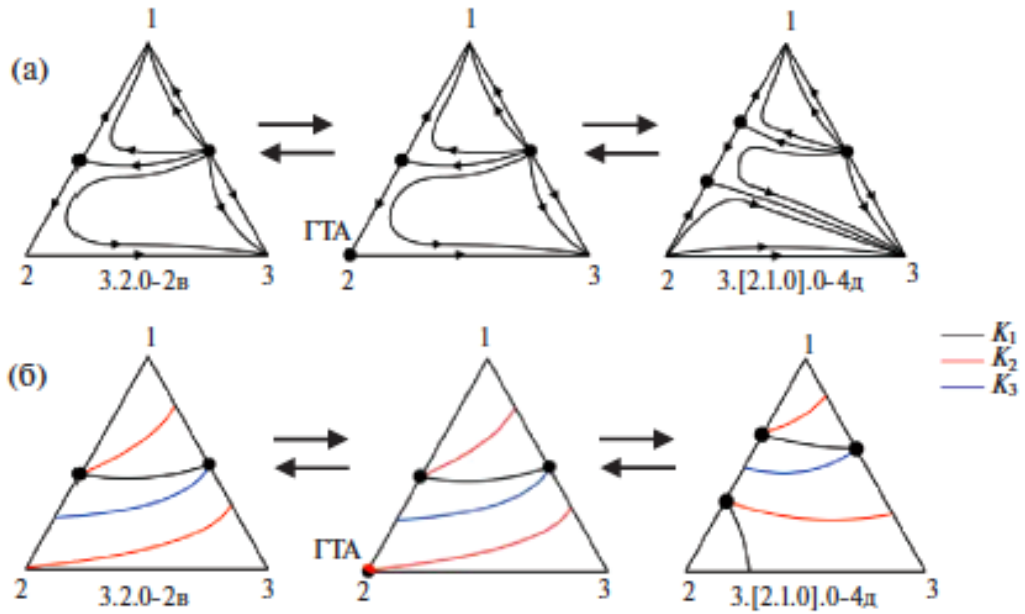


Рис. 4.10. Преобразования СДФР (а) и диаграмм единичных К-линий (б) систем классов 3.2.0-2в и 3.[2.1.0].0-4д.

На Рис. 4.11 приведен пример системы, в которой биазеотропия на бинарных составляющих может возникнуть как через ВТА, так и через ГТА.

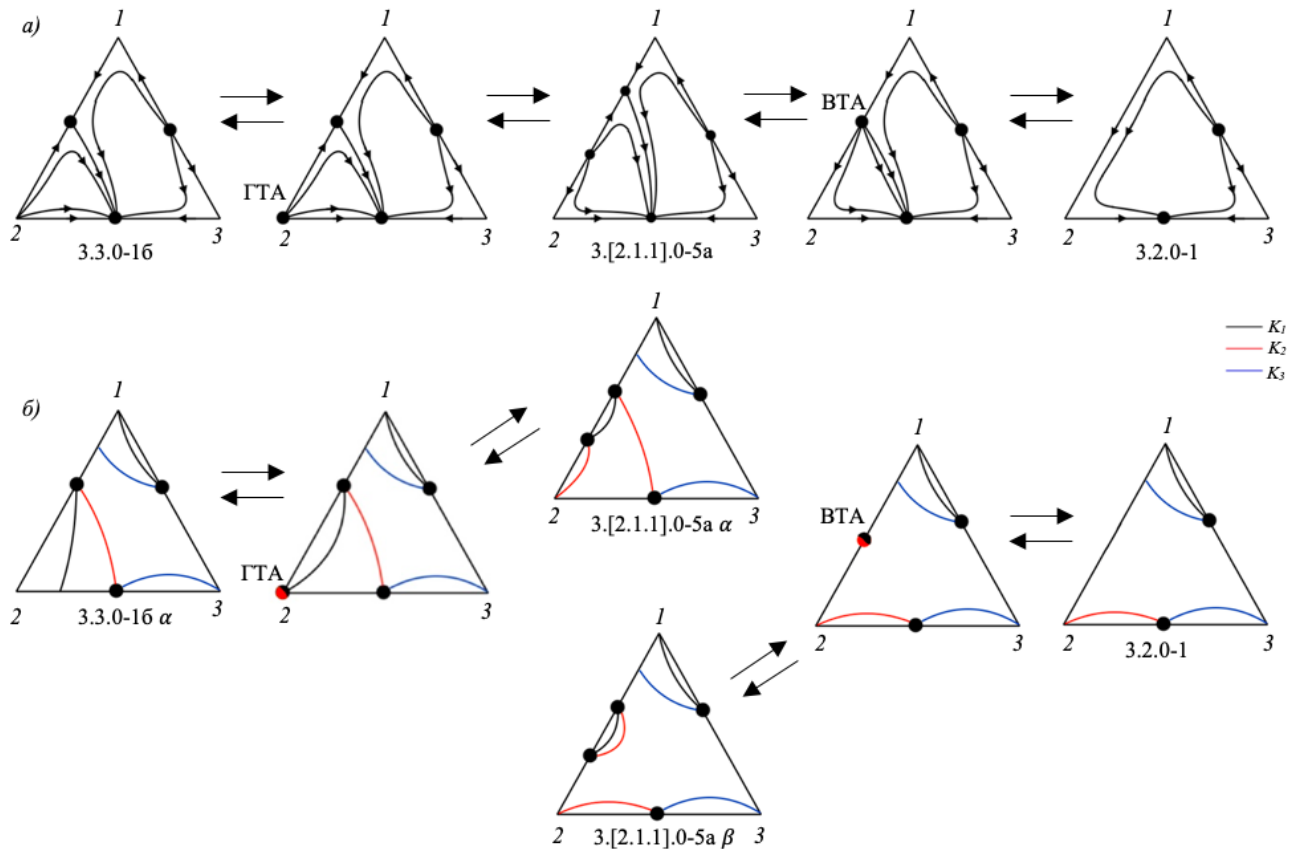


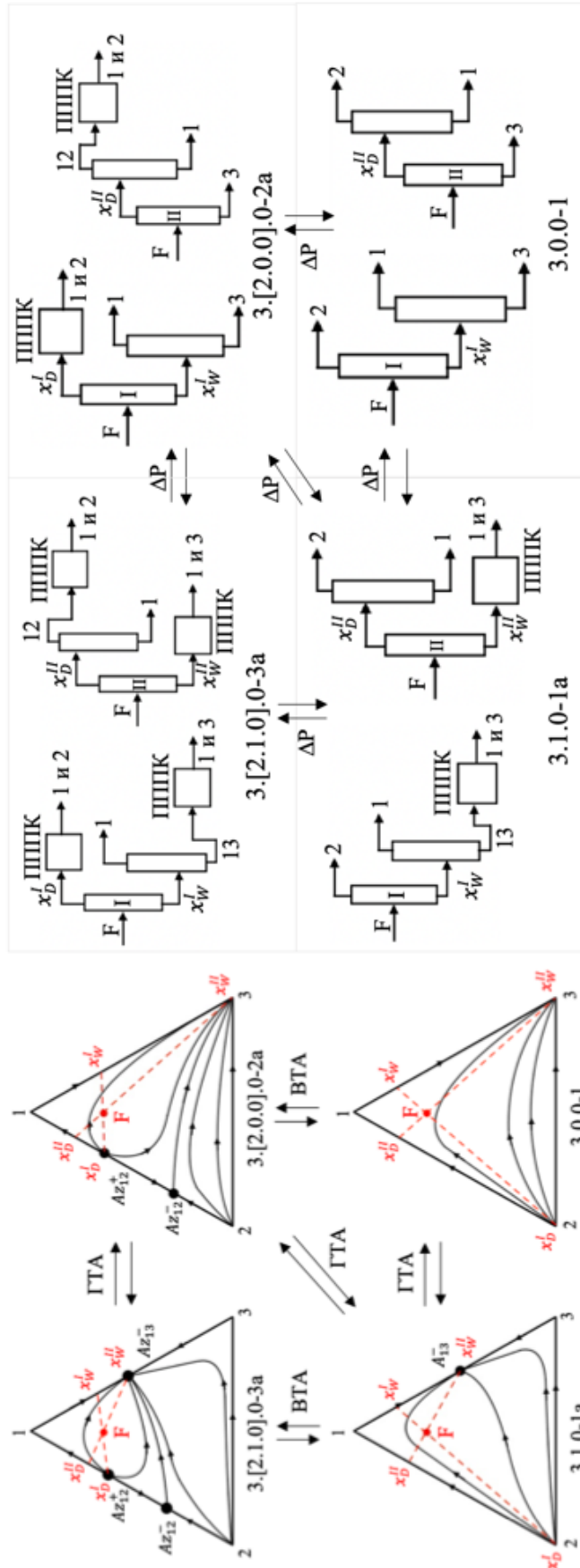
Рис. 4.11. Преобразования СДФР (а) и диаграмм единичных К-линий (б) систем классов 3.3.0-16, 3.2.0-1 и 3.[2.1.1].0-5а.

Таким образом, комплексный подход, основанный на двух независимых способах синтеза СДФР, позволил выявить все возможные фазовые диаграммы, которые являются неотъемлемой составляющей предпроектной разработки технологических схем разделения биазеотропных смесей и представляют собой атлас СДФР таких систем (Приложение 3). При этом, количество подтипов в случае биазеотропных трехкомпонентных систем резко увеличивается по сравнению с моноазеотропными системами. Так, типу 1 указанных систем соответствует один подтип, типу 2 – три, типу 3 – девять, типам 4 и 11 – пять, типам 5 и 7 – два, типам 6 и 10 – четырнадцать, типу 8 – пятнадцать, типу 9 – двадцать два, типу 12 – двадцать четыре (Табл. 4.1).

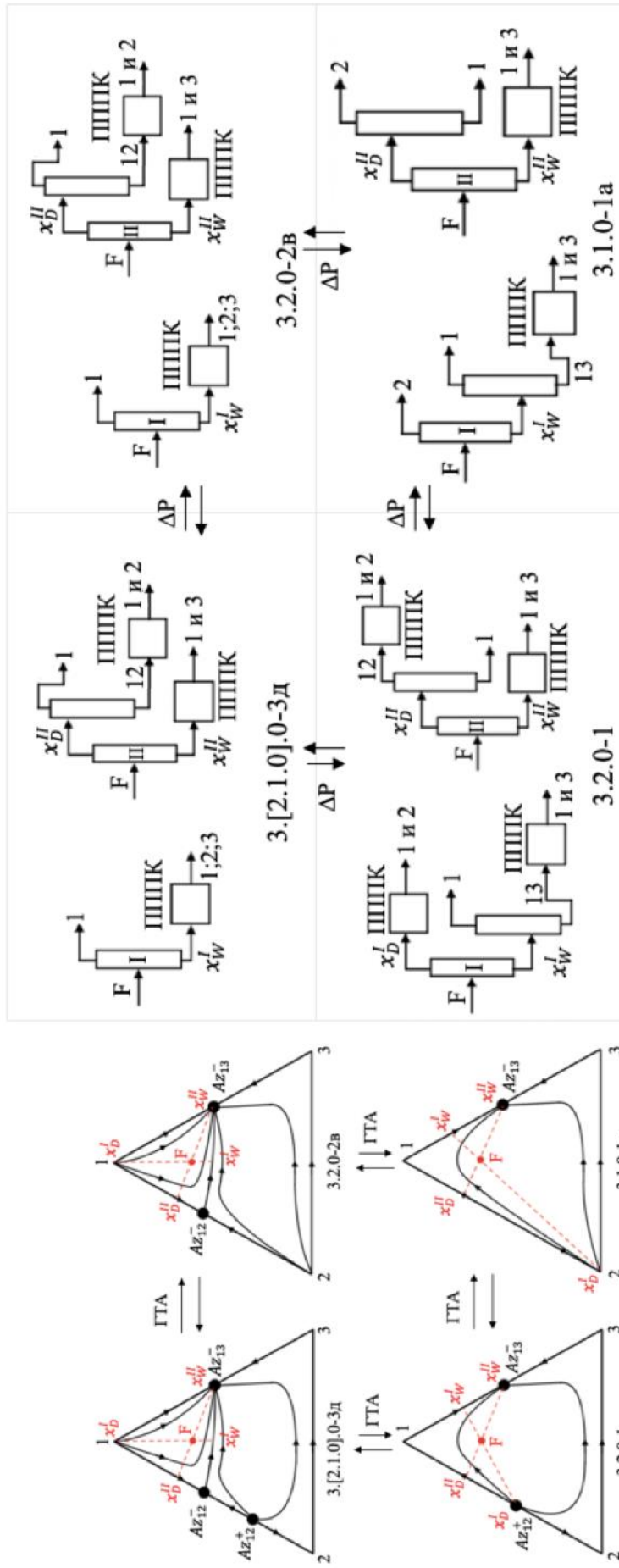
#### **4.3. Взаимосвязь структур диаграмм фазового равновесия трехкомпонентных систем и соответствующих им принципиальных технологических схем**

Взаимосвязь подтипов СДФР трехкомпонентных систем, последовательностей ректификационного разделения и соответствующих им принципиальных технологических схем отражены на Рис. 4.12, 4.13. Из Рис. 4.12, 4.13 следует, что для заданного состава потока питания (F) каждая из представленных СДФР характеризуется предельными продуктовыми составами согласно первому заданному ( $x_D^I, x_W^I$ ) и второму заданному разделению ( $x_D^{II}, x_W^{II}$ ). Рассмотрена возможность полного разделения исходной смеси на чистые компоненты ректификационными методами (как с помощью обычной ректификации при изменении условий проведения процесса, например, давления ( $\Delta P$ ), так и с применением специальных методов разделения, основанных на принципе перераспределения полей концентраций (ПППК)). Из анализа Рис. 4.12, 4.13 следует, что знание возможных вариантов преобразования СДФР исходной биазеотропной смеси позволяет выбрать технологические условия, оптимальные с точки зрения отсутствия термодинамических ограничений для процесса ректификации.

Основные результаты, представленные в настоящей главе опубликованы в работах [158,159].



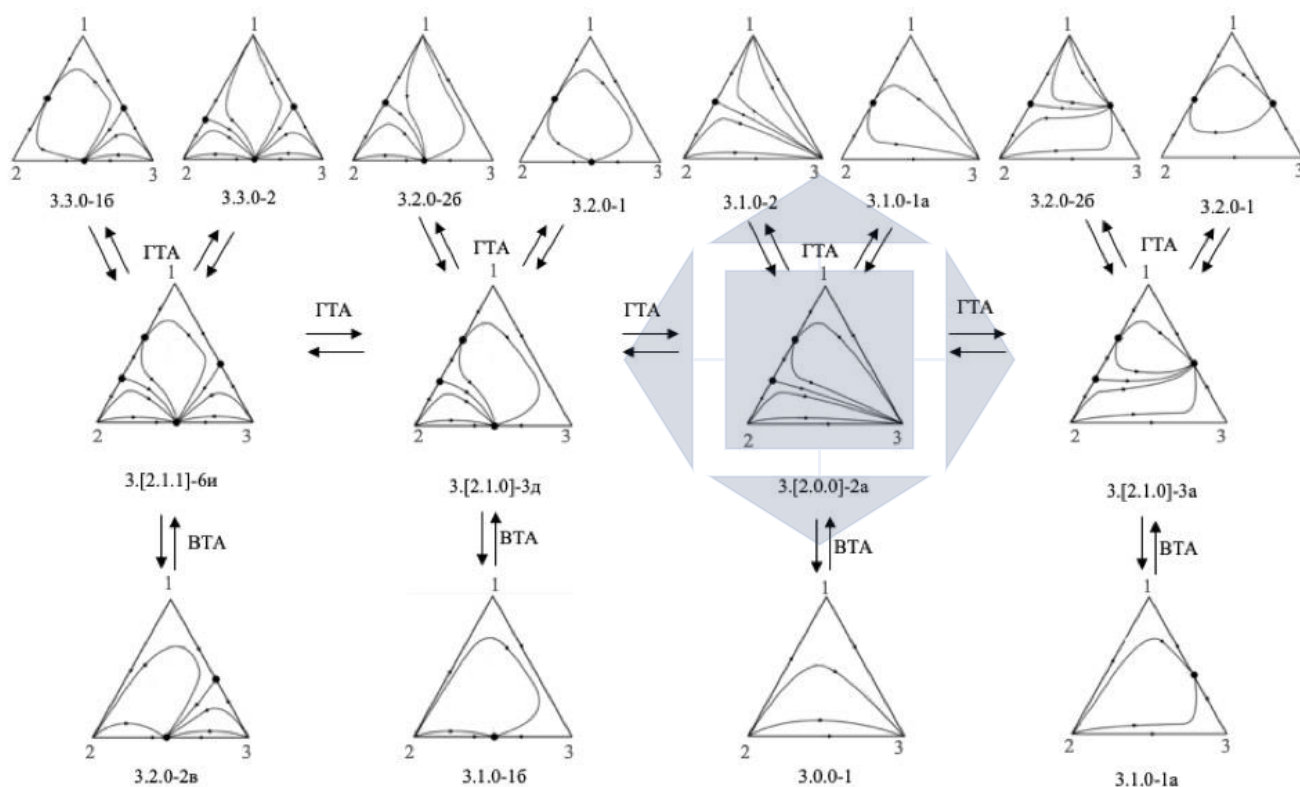
**Рис. 4.12. Взаимосвязь преобразований СДФР систем классов 3.[2.1.0].0-3а, 3.[2.0.0].0-2а, 3.1.0-1а, 3.0.0-1 и соответствующих им принципиальных технологических схем разделения. I – первое заданное разделение; II – второе заданное разделение;  $x$  – состав выходящих потоков; F – поток питания; D – дистиллят; W – куб; П – комплекс, работающий на основе принципа перераспределения полей концентраций (ПППК)**



**Рис. 4.13. Взаимосвязь преобразований СДФР систем классов 3.[2.1.0].0-3д, 3.2.0-2в, 3.2.0-1, 3.1.0-1а и соответствующих им принципиальных технологических схем разделения. I – первое заданное разделение; II – второе заданное разделение; III – второе заданное разделение; x – состав выходящих потоков; F – поток питания; D – дистиллят; W – куб; ПППК – комплекс, работающий на основе принципа перераспределения полей концентраций (ПППК)**

## ГЛАВА 5. НАПРАВЛЕННОЕ ИЗМЕНЕНИЕ ДИАГРАММ ФАЗОВОГО РАВНОВЕСИЯ БИАЗЕОТРОПНЫХ СИСТЕМ И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ В ПРОЦЕССАХ РЕКТИФИКАЦИОННОГО РАЗДЕЛЕНИЯ

Данная 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 Рис. 5.1.

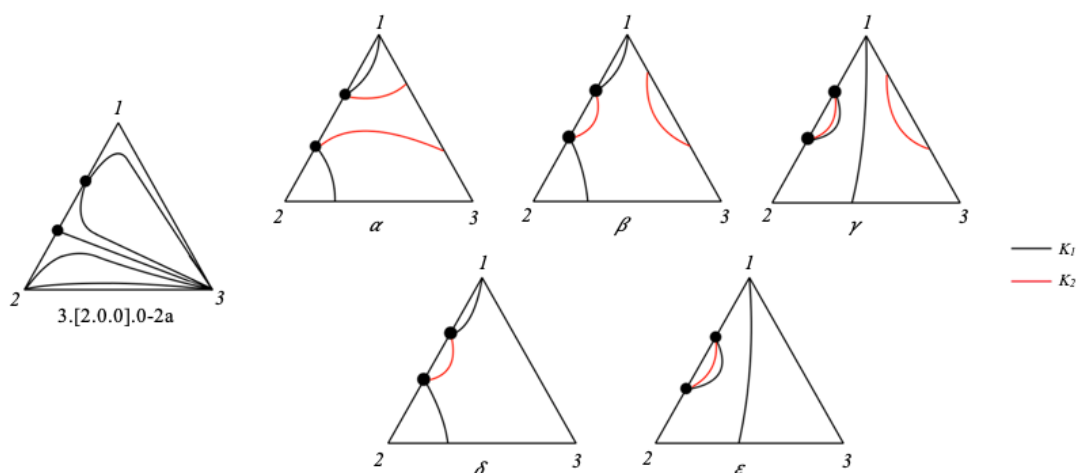


**Рис. 5.1. Взаимосвязь СДФР зеотропных, моно- и биазеотропных систем.**

### 5.1. Преобразования диаграмм единичных К- и $\alpha$ -линий биазеотропных систем

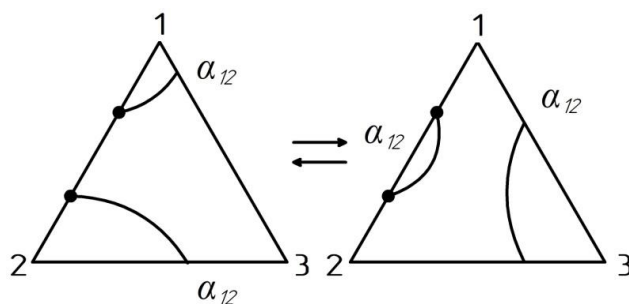
Изучение эволюции диаграмм единичных К- и  $\alpha$ -линий в рамках одного и того же класса СДФР при варьировании внешних условий необходимо для более глубокого понимания процессов ректификационного разделения смесей сложной физико-химической природы, в том числе биазеотропных. Установлено, что большинству структур диаграмм фазового равновесия трехкомпонентных биазеотропных систем соответствуют несколько диаграмм единичных К- и  $\alpha$ -линий, между которыми при изменении внешних условий возможны взаимные переходы.

Нами синтезированы диаграммы единичных К- и  $\alpha$ -линий трехкомпонентных систем, СДФР которых относятся к классам 3.[2.0.0].0-1 и 3.[2.0.0].0-2 согласно классификации [31]. Синтез диаграмм проводился на основании методики описанной ранее в Главе 4. Так, например, диаграмме дистилляционных линий класса 3.[2.0.0].0-1 отвечает одна диаграмма единичных К-линий, диаграмме класса 3.[2.0.0].0-2а – 5, диаграмме класса 3.[2.0.0].0-2б – 2, а диаграмме класса 3.[2.0.0].0-2в – 6. На Рис. 5.2 представлены диаграммы единичных К-линий трехкомпонентной системы класса 3.[2.0.0].0-2а. Все возможные варианты хода единичных К-линий, соответствующие подтипам первой группы диаграмм по классификации [31], представлены в Приложение 7.



**Рис. 5.2. Диаграммы единичных К-линий, соответствующие СДФР системы класса 3.[2.0.0].0-2а.**

В соответствии с общим правилом, предложенным в работе [87] взаимные преобразования между диаграммами единичных К-линий ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  структуры и  $\delta$ ,  $\epsilon$  структуры) возможны при изменении внешних условий. Механизм такого преобразования был детально рассмотрен также в работе [87]. Расположение единичных линий коэффициентов распределения компонентов между паровой и жидкой фазами напрямую влияет на расположение единичных линий коэффициента относительной летучести компонентов. Установлено, что количество диаграмм единичных  $\alpha$ -линий для структур диаграмм ПЖР класса 3.[2.0.0].0-1 равно 1, класса 3.[2.0.0].0-2а – 31, класса 3.[2.0.0].0-2б – 23 и класса 3.[2.0.0].0-2в – 45. Пример взаимного преобразования диаграмм единичных  $\alpha$ -линий, соответствующих СДФР класса 3.[2.0.0].0-2а представлен на Рис. 5.3. Все возможные варианты хода единичных  $\alpha$ -линий, соответствующие подтипам первой группы диаграмм по классификации [31], представлены в Приложение 8.



**Рис. 5.3. Диаграммы единичных  $\alpha$ -линий, соответствующие СДФР системы класса 3.[2.0.0].0-2а.**

Из Рис. 5.3 следует, что в концентрационном треугольнике присутствуют две одноименных  $\alpha_{ij}$ -линии, которые не разделены между собой другими единичными  $\alpha_{jk}$ - и/или  $\alpha_{ik}$ -линиями. Таким образом, по аналогии с предложенной в работе [87] правилом, можно сформулировать общий принцип осуществимости взаимного преобразования между диаграммами единичных  $\alpha$ -линий: необходимо, чтобы в концентрационном треугольнике присутствовали две одноименных  $\alpha$ -линии, не разделенные между собой  $\alpha$ -линиями других пар компонентов.

Таким образом, структурам диаграмм парожидкостного равновесия во всем диапазоне внешних условий могут отвечать одна или несколько диаграмм единичных К- и/или  $\alpha$ -линий. В рассматриваемом случае диаграммы единичных К- и  $\alpha$ -линий переходят друг в друга при изменении давления. Такие взаимные преобразования диаграмм единичных К- и  $\alpha$ -линий были проиллюстрированы на примере реальных систем с использованием программного комплекса "Aspen Plus V.9.0".

## **5.2. Исследование преобразований диаграмм единичных $\alpha$ -линий систем бутилбутират – масляная кислота – нитробензол и бутилбутират – масляная кислота – $\gamma$ -бутиролактон.**

В качестве базовой рассмотрена система бутилбутират (ББ) – масляная кислота (МК), имеющая промышленное значение и осложненная наличием биазетропии [50,147]. Анализ диаграмм единичных  $\alpha$ -линий трехкомпонентных производных систем, образованных указанной базовой системой и потенциальным разделяющим агентом, при значениях давления 142.5, 520, 700 до 737.1 мм рт. ст., проведен, когда система бутилбутират – масляная кислота является биазетропной по данным работ [50, 148]. В качестве метода исследования применялся вычислительный эксперимент с использованием современного программного комплекса Aspen Plus®.

Выбор потенциальных тяжелолетучих и легколетучих разделяющих агентов проводили из сформированного банка данных из 72 растворителей [135–137]. При выборе РА к нему, помимо прочих, предъявлялось следующее требование: наличие в концентрационном треугольнике трехкомпонентной производной системы двух одноименных единичных  $\alpha$ -линий, которые, в

свою очередь, не разделены между собой другими единичными  $\alpha$ -линиями. В этом случае диаграммы единичных  $\alpha$ -линий переходят друг в друга при изменении давления.

Все проанализированные в настоящей работе РА можно разделить на группы: 1) вещества, которые отсутствуют в базе данных Aspen Plus® V.9.0, либо не имеют параметров группового взаимодействия уравнения UNIFAC; 2) образуют азеотропные или расслаивающие системы с одним из компонентов бинарной биазеотропной составляющей; 3) реагируют с эфиром или кислотой; 4) образуют с компонентами бинарной биазеотропной составляющей зеотропные системы. Из указанного выше списка в качестве РА были выбраны нитробензол (НБ) и  $\gamma$ -бутиролактон (ГБЛ).

При моделировании ПЖР в системе ББ-МК-РА необходимо учитывать неидеальность не только жидкой, но и паровой фазы, что связано с наличием карбоновой кислоты, имеющей тенденцию к ассоциации в паровой фазе. Авторами работы [148] для описания фазового равновесия жидкость-пар в системе ББ-МК предложено уравнение NRTL с учетом неидеальности паровой фазы по уравнению Hayden-O'Connell (НОС), также ими получены параметры модели NRTL-НОС для описания ПЖР в изучаемой системе (Табл. 5.1). Базовая система ББ-МК содержит два азеотропа со следующими характеристиками [148]:

- при 142,5 мм рт. ст. положительный азеотроп  $x_{ББ} = 0.9004$  мол. д. и  $T_{кип} = 110.49$  °С, отрицательный азеотроп  $x_{ББ} = 0.0175$  мол. д. и  $T_{кип} = 115.11$  °С;
- при 520 мм рт. ст. – положительный азеотроп  $x_{ББ} = 0.5318$  мол. д. и  $T_{кип} = 151.0$  °С, отрицательный азеотроп  $x_{ББ} = 0.0692$  мол. д. и  $T_{кип} = 151.12$  °С;
- при 700 мм рт. ст. – положительный азеотроп  $x_{ББ} = 0.3499$  мол. д. и  $T_{кип} = 160.59$  °С, отрицательный азеотроп  $x_{ББ} = 0.1345$  мол. д. и  $T_{кип} = 160.61$  °С;
- при 737.1 мм рт. ст. – положительный азеотроп  $x_{ББ} = 0.2958$  мол. д. и  $T_{кип} = 162.31$  °С, отрицательный азеотроп  $x_{ББ} = 0.1825$  мол. д. и  $T_{кип} = 162.32$  °С.

Для систем ББ-РА и МК-РА экспериментальные и расчетные данные о ПЖР в литературе отсутствуют. В связи с этим для указанных систем оценка параметров модели NRTL-НОС осуществлялась по псевдоэкспериментальным данным о ПЖР при значениях давления 142.5, 520, 700 до 737.1 мм рт. ст., полученным с использованием модели UNIFAC-НОС. Оцененные параметры модели NRTL – НОС для бинарных составляющих системы ББ – РА и МК – РА также представлены Табл. 5.1.



**Табл. 5.1. Параметры бинарного взаимодействия уравнения NRTL-НОС для системы ББ-МК-РА.**

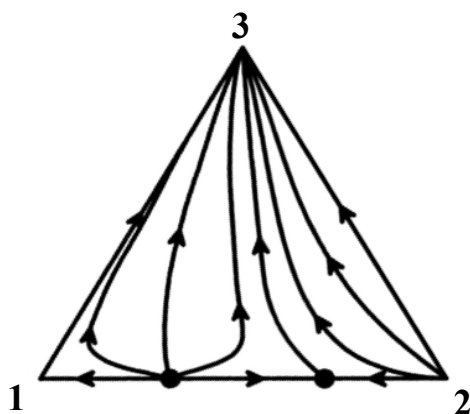
Компоненты <i>i-j</i>	P, мм рт. ст.	$B_{ij}$	$B_{ji}$	$C_{ij}$
ББ-МК [148]	142.5	851.627	-380.942	0.3
	520	304.908	-121.871	0.3
	700	389.183	-161.409	0.3
	737.1	397.97	-165.11	0.3
ББ-НБ	142.5	-187.631	430.781	0.3
	520	-207.669	471.765	0.3
	700	-213.266	483.058	0.3
	737.1	-215.081	486.39	0.3
ББ-ГБЛ	142.5	-249.664	306.843	0.3
	520	-265.251	310.946	0.3
	700	-267.563	309.548	0.3
	737.1	-267.881	309.103	0.3
МК-НБ	142.5	394.266	-246.436	0.3
	520	432.712	-274.077	0.3
	700	441.158	-280.238	0.3
	737.1	446.186	-283.358	0.3
МК-ГБЛ	142.5	-325.889	617.668	0.3
	520	-331.058	621.15	0.3
	700	-332.659	622.409	0.3
	737.1	-333.054	622.784	0.3

С использованием этих параметров получены полные данные о фазовом равновесии жидкость-пар в системах ББ-РА и МК-РА при значениях давления 142.5, 520, 700 до 737.1 мм рт. ст. Соответствие полученной с использованием параметров модели NRTL-НОС (Табл. 5.1) аппроксимации псевдоэкспериментальным данным, выражали через среднюю ошибку аппроксимации:

$$\begin{aligned} \overline{A}_y &= \frac{\sum |y_i^{UNIFAC-НОС} - y_i^{NRTL-НОС}| / y_i^{UNIFAC-НОС}}{n} * 100\% \\ \overline{A}_T &= \frac{\sum |T^{UNIFAC-НОС} - T^{NRTL-НОС}| / T^{UNIFAC-НОС}}{n} * 100\% \end{aligned} \quad (5.1)$$

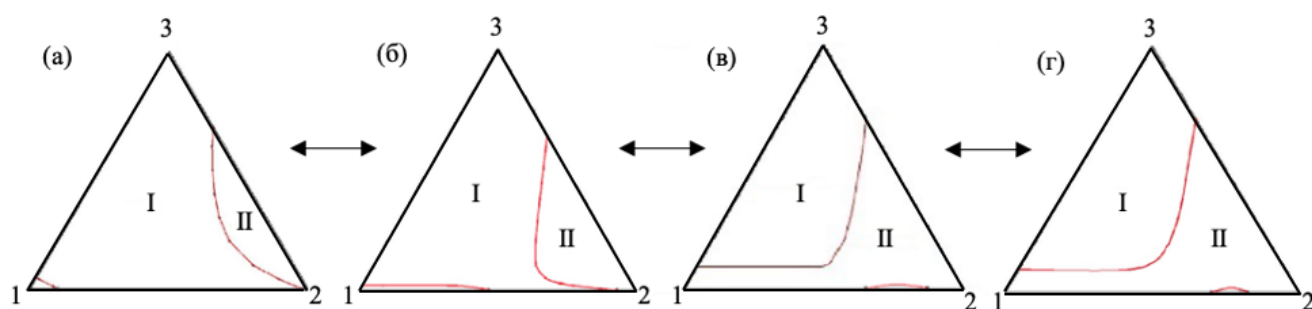
Для всех систем с РА средняя ошибка аппроксимации составила не более: 0.20 % по пару и 0.05% по температуре. Результаты расчета представлены в Приложение 9.

На основании полных данных о ПЖР (Приложение 10) при указанных выше давлениях установлено, что в системах ББ-МК-НБ и ББ-МК-ГБЛ отсутствуют тройные азеотропы, а структура диаграммы ПЖР систем остается неизменной в диапазоне давлений от 142.5 до 737.1 мм рт. ст. и относятся к классу 3.[2.0.0].0-2а (Рис. 5.).

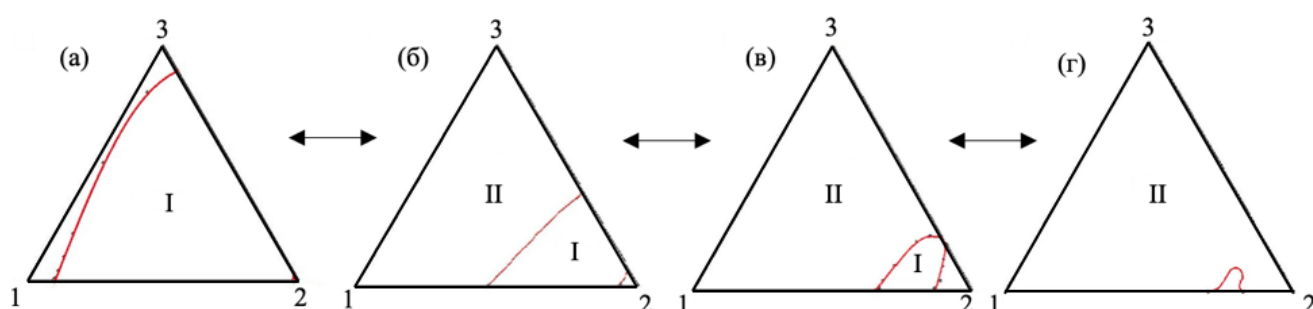


**Рис. 5.2.** Структура диаграмм фазового равновесия системы ББ(1)-МК(2)-РА(3) в диапазоне давлений от 142.5 до 737.1 мм рт. ст.

В то же время при разных давлениях соответствующие системам ББ-МК-НБ и ББ-МК-ГБЛ диаграммы иллюстрируют принципиально различный ход единичных  $\alpha$ -линий. Эволюция диаграмм единичных  $\alpha$ -линий в диапазоне давлений от 142.5 до 737.1 мм рт. ст. систем ББ-МК-НБ и ББ-МК-ГБЛ представлена на Рис. 5.4 и Рис. 5.5, соответственно.



**Рис. 5.4.** Эволюция диаграмм единичных  $\alpha$ -линий системы ББ(1)-МК(2)-НБ(3) при давлениях: (а) - 142.5, (б) - 520, (в) - 700 и (г) - 737.1 мм рт. ст. I –  $\alpha_{\text{ББ-МК}} > 1$ , II –  $\alpha_{\text{ББ-МК}} < 1$ .



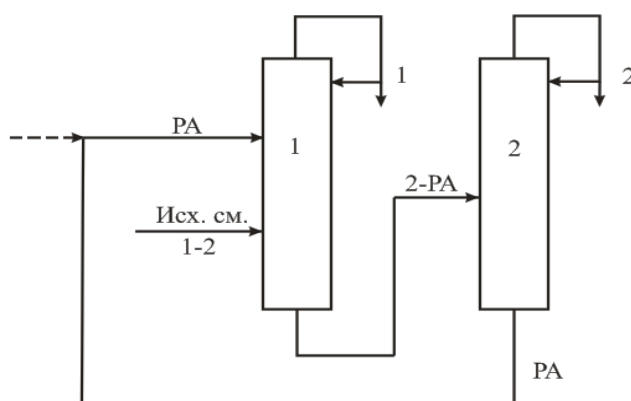
**Рис. 5.5.** Эволюция диаграмм единичных  $\alpha$ -линий системы ББ(1)-МК(2)-ГБЛ(3) при давлениях: (а) - 142.5, (б) - 520, (в) - 700 и (г) - 737.1 мм рт. ст. I –  $\alpha_{\text{ББ-МК}} > 1$ , II –  $\alpha_{\text{ББ-МК}} < 1$ .

Из Рис. 5.4 и Рис. 5.5 следует, что между диаграммами единичных  $\alpha$ -линий рассматриваемых систем происходит переход при изменении внешних условий. При давлениях 142.5 и 700 мм рт. ст. диаграммы иллюстрируют принципиально различный ход единичных  $\alpha$ -линий. Такой вариант возможен, так как в концентрационном треугольнике присутствуют две одноименные единичные  $\alpha$ -линии, которые не разделены между собой другими единичными  $\alpha$ -

линиями. Таким образом, в зависимости от внешних условий наблюдается один из возможных вариантов расположения единичных  $\alpha$ -линий внутри концентрационного симплекса.

### 5.3. Расчет процесса экстрактивной ректификации биазеотропной смеси бутилбутират – масляная кислота с применением $\gamma$ -бутиролактона.

Из анализа Рис. 5.4 и Рис. 5.5 следует, что при трансформации диаграмм единичных  $\alpha$ -линий при варьировании внешних условий поток дистиллята колонны ЭР будет обогащаться тем или иным компонентом, то есть будет наблюдаться инверсия летучестей. Эти выводы были проверены сравнением различных режимов работы колонны ЭР исходной смеси ББ-МК эквимолярного состава при давлениях 142 и 700 мм рт. ст. с применением ГБЛ. Классическая схема разделения бинарной смеси экстрактивной ректификацией приведена на Рис. 5.6.



**Рис. 5.6. Схема экстрактивной ректификации бинарной смеси:  
1 – колонна ЭР; 2 – колонна регенерации РА.**

Расчеты проводились исходя из подачи в колонну 100 кмоль/час исходной смеси. Процесс разделения ориентирован на достижение качества продуктовых потоков, подтверждающих наличие инверсии летучести компонентов исходной смеси. Для расчета и подбора режима работы колонны ЭР использовали модуль Sensitivity, встроенный в программный комплекс Aspen Plus®. Варьировали: высоту колонны (число теоретических тарелок  $N_{ТТ}$ ), уровень подачи потока питания и разделяющего агента (тарелки  $N_F$  и  $N_{РА}$ , соответственно), флегмовое число ( $R$ ). Результаты расчета колонны ЭР представлены в Табл. 5.2.

**Табл. 5.2** 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. Преобразование диаграмм единичных  $\alpha$ -линий дает возможность контролировать состав продуктовых потоков в процессе экстрактивной ректификации в зависимости от поставленной технологической задачи, что играет определяющую роль при разработке возможной стратегии разделения подобных смесей.

Основные результаты, представленные здесь, опубликованы в работах [160–162].

#### 5.4. Ректификация смеси изобутилацетат – уксусная кислота – изоамилацетат

На заключительном этапе работы рассмотрен процесс ректификационного разделения смеси изобутилацетат (ИБА) – уксусная кислота (УК) – изоамилацетат (ИАА) на отдельные компоненты. Сама система ИБА-УК-ИАА является продуктом переработки многотоннажного отхода спиртовой промышленности, а именно: сивушных масел [163,164]. Сивушные масла выступают в качестве прекурсора высокоэффективных компонентов смесевых растворителей повышенного качества с низкой себестоимостью и высоким выходом продукта. Эти масла представляют собой смесь одноатомных насыщенных спиртов  $C_3$ – $C_9$ , из которых главным компонентом является изоамиловый спирт; в состав также входят изобутиловый спирт и изопропиловый спирт, в незначительных количествах высшие спирты, а также алифатические альдегиды, жирные кислоты и фурфурол. Целевым компонентом переработки сивушных масел выступает ИАА.

В качестве метода исследования было выбрано математическое моделирование. Все расчеты проводили в специализированном программном комплексе AspenPlus®. Для описания парожидкостного равновесия использовали уравнение NRTL, дополненное уравнением Hayden–

О'Connell (НОС) для учета отклонения от идеального поведения паровой фазы. Используемые для расчета парожидкостного равновесия параметры бинарного взаимодействия уравнения NRTL приведены в Табл. 5.3.

**Табл. 5.3. Параметры бинарного взаимодействия уравнения NRTL-НОС для системы ИБА-УК-ИАА.**

Параметры уравнения NRTL-НОС				
Комп. i	ИБА	ИБА	УК	ИБА
Комп. j	УК	УК	ИАА	ИАА
Источник	Оценка из эксп. [47]	Оценка из эксп. [47]	Работа [165]	Оценка из эксп. [166]
$a_{ij}$	0	0	-0.6992	0
$a_{ji}$	0	0	0.0741	0
$b_{ij}$	367.921	138.908	74.071	522.666
$b_{ji}$	-105.598	85.2141	440.982	-356.456
$c_{ij}$	0.3	0.3	0.3	0.3

Оценка параметров модели NRTL-НОС (Табл. 5.3) для системы ИБА-УК проведена отдельно для каждого значения давления 200 и 760 мм рт. ст. Для 200 мм рт. ст. оценка параметров проведена по набору экспериментальных данных о ПЖР при 80°C (полный массив данных) [47]. Для 760 мм рт. ст. оценка параметров проведена по 3 наборам экспериментальных данных [47]: 1) по экспериментальным данным о ПЖР при 117°C (полный массив данных); 2) по характеристикам азеотропов и чистых компонентов; 3) по характеристикам азеотропов. Для бинарной составляющей УК-ИАА параметры бинарного взаимодействия взяты из работы [165]. Для бинарной составляющей ИБА-ИАА параметры бинарного взаимодействия оценены из экспериментальных данных работы [166].

СДФР системы ИБА-УК-ИАА при значениях давлениях 760 мм рт. ст., когда система биазеотропна; и при 200 мм рт. ст., когда система зеотропна, представлены на Рис. 5.7; отмечен состав потока питания  $F_0$ . 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 ( $N_{TT}$ ), уровень подачи потока питания ( $N_F$ ), флегмовое число ( $R$ ). Результаты расчета работы ректификационной колонны при 760 и 200 мм рт. ст. представлены в Табл. 5.4.

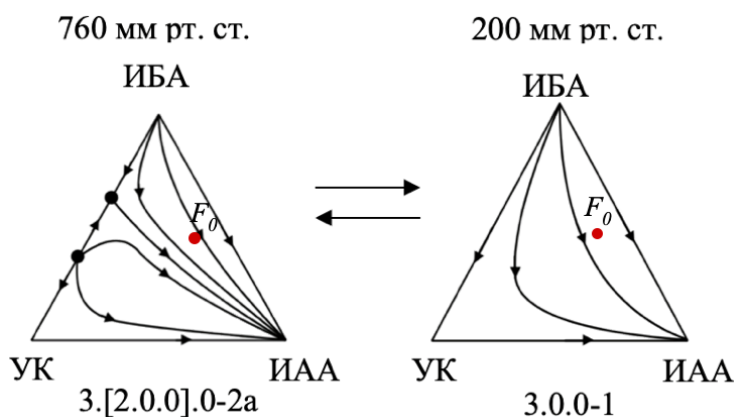


Рис. 5.7. СДФР системы ИБА-УК-ИАА при различных значениях давления.

Табл. 5.4. Параметры работы ректификационной колонны смеси ИБА-УК-ИАА. Нумерация тарелок ведется с верха колонны.

$P$ , мм рт. ст.	$N_{гр}$	$N_F$	$R$	$F_0$ , кмоль/ч	$D$ , кмоль/ч	$W$ , кмоль/ч	$x_F$ , мол. д.	$x_D$ , мол. д.	$x_w$ , мол. д.	$Q_{reb}$ , 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>
$T_F = 85.90 \text{ }^\circ\text{C}; T_D = 78.03 \text{ }^\circ\text{C}; T_W = 98.28 \text{ }^\circ\text{C}$										
200	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>

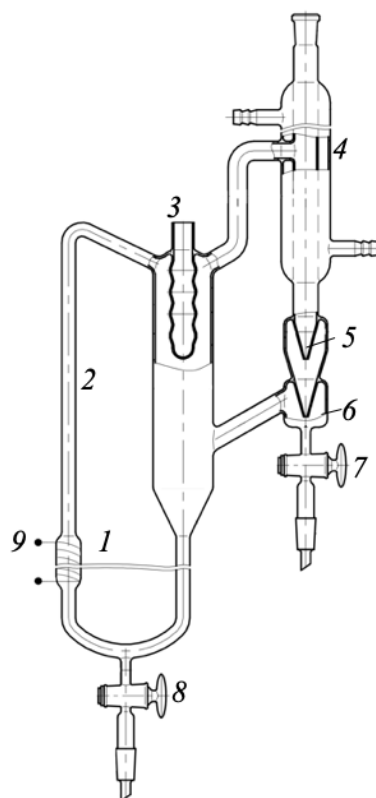
Из приведенных в Табл. 5.4 данных следует, что требуемая чистота ИАА в кубе колонны достигнута. Сравнение затрат энергии на кипятильник ректификационных колонн показывает, что при пониженном давлении экономия составляет 10 %.

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 [167,168]. 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 сульфолан.

### 5.5. Экспериментальное исследование парожидкостного равновесия в системах уксусная кислота – сульфолан и изобутилацетат – сульфолан

Для оценки параметров бинарного взаимодействия уравнения NRTL были получены собственные экспериментальные данные о фазовом равновесии жидкость-пар в системах ИБА-СФ и УК-СФ. Исследование проводилось совместно с Т.В. Челюскиной и К.А. Лобановым.

Экспериментальные данные о фазовом равновесии жидкость-пар исследуемых систем были получены по методике, описанной в работе [169], на эбулиометре Свентославского, снабженном насосом Коттреля. Схема модифицированного эбулиометра Свентославского приведена на Рис. 5.8.



**Рис. 5.8. Модифицированный эбулиометр Свентославского. 1 – кипятильник; 2 – трубка Коттреля; 3 – гильза термометра; 4 – обратный холодильник; 5 – счетчик капель; 6 – сборник пробы парового конденсата; 7-8 – вентили для отбора проб парового конденсата и жидкости, соответственно; 9 – обмотка электрообогрева.**

Смесь объемом 50 мл загружается в аппарат и доводится до кипения кипятильником 1. Циркуляция фаз осуществляется за счет разности плотностей жидкости и парожидкостной смеси, образующейся в насосе Коттреля 2. Смесь жидкости, в виде капель и пленок, и пара выбрасывается из насоса на гильзу термометра 3. Здесь перегретые частицы жидкости частично испаряются, и в результате термометр фиксирует равновесную температуру кипения. Для обеспечения равномерности кипения смеси к поверхности кипятильника 1, находящейся в контакте с жидкостью, припаивается раскрошенное стекло. Равновесный пар конденсируется в

обратном холодильнике 4, проходит через счетчик капель 5 и собирается в сборник пробы парового конденсата 6, объем сборника пробы парового конденсата составляет 1.5 мл. В качестве хладагента для питания обратного холодильника 4 использовали термостатированную при 30 °С воду. Эксперимент проводят до тех пор, пока стационарное состояние системы не будет сохраняться в течении не менее 40 минут. Стационарное состояние характеризуется постоянной температурой, давлением и рекомендуемым для данного типа аппарата расходом конденсированного пара, поступающего в сборник пробы парового конденсата ( $\approx 120$  капель/мин). Расход регулируется изменением приложенной мощности к электронагревательному змеевику 9. После того как система остается в стационарном состоянии в течение 40 минут, фиксируется равновесная температура и отбираются пробы жидкости и конденсированного пара для последующего анализа через вентили 7 и 8 соответственно.

Контроль давления осуществляли с помощью вакуумметра VACUU·VIE extended с точностью  $\pm 2$  мм рт. ст. Равновесную температуру измеряли ртутным термометром TL-4, шкала измерения температуры 0...50-105, 0...100-155 и 0...150-205 с точностью  $\pm 0.1$  °С. Масса навесок измерялась на аналитических весах Mass Comparator MC-1000 с точностью  $\pm 0.0005$  г. Пробы анализировали рефрактометрическим методом на приборе ИРФ-454 Б2М при 30 °С, диапазон показателей преломления  $n_D^{30}$  от 1.2 до 1.7 с точностью измерения  $1 \times 10^{-4}$ . Значение температуры при подаче хладагента в обратный холодильник эбулиометра Свентославского и при измерении показателя преломления обусловлено температурой плавления сульфолана  $T_n = 27.4$  °С. Сведения об используемых в работе веществах приведена в Табл. 5.5. Свойства чистых веществ при нормальных условиях представлены в Табл. 5.6.

**Табл. 5.5. Сведения об используемых веществах.**

Вещество	Артикул	Производитель	Чистота ГХ <sup>а</sup> (% масс.)	Содержание воды КФ <sup>б</sup> (% масс.)
ИБА	CAS-No 110-19-0	GmbH	>99.0	$\leq 0.05$
УК	ГОСТ 61-75(х.ч.)	ООО «Русский Химик»	>99.8	<0.02
СФ	CAS-No 126-33-0	Merck KGaA	>99.0	<0.20

<sup>а</sup> Газовая хроматография  
<sup>б</sup> Титрование по Карлу Фишеру

**Табл. 5.6. Свойства чистых веществ при нормальных условиях.**

Наименование	$T_k$ , °С	$T_p$ , °С	$T_n$ , °С	$T_{кр}$ , °С	$P_{кр}$ , мм рт. ст.	$M$ , г/моль
ИБА	116.65	-	-	287.65	22576.9	116.16
УК	117.9	-	-	318.8	43398.6	60.0526
СФ	287.30	220	27.40	579.85	37728.1	120.172



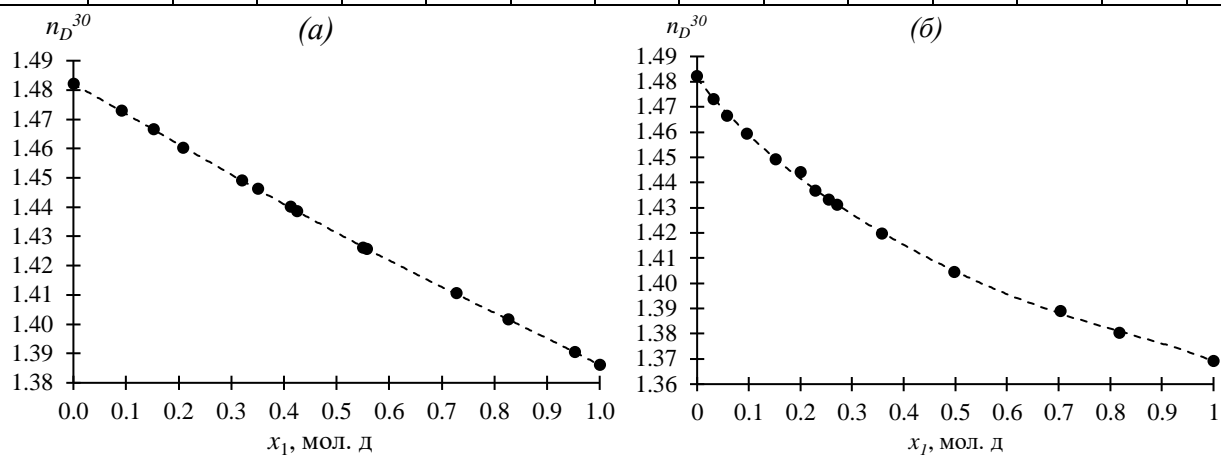
Зависимость показателя преломления  $n_D^{30}$  от состава  $x_i$  смеси для систем изобутилацетат – сульфолан и уксусная кислота – сульфолан представлены в Табл. 5.7, Табл. 5.8 и на Рис. 5.9.

**Табл. 5.7. Зависимость величины показателя преломления от состава для системы ИБА(1)-СФ(2).**

$x_1$ , мол. д.	0	0.0913	0.1528	0.2087	0.3208	0.3505	0.4126	0.4254	0.5507	0.5575	0.7281	0.8264	0.9527	1
$n_D^{30}$	1.4820	1.4729	1.4665	1.4601	1.4491	1.4461	1.44	1.4386	1.4261	1.4257	1.4105	1.4015	1.3904	1.3861

**Табл. 5.8. Зависимость величины показателя преломления от состава для системы УК(1)-СФ(2).**

$x_1$ , мол. д.	0	0.0319	0.0587	0.0966	0.1522	0.2015	0.2289	0.2554	0.2721	0.3585	0.4981	0.7040	0.8179	1
$n_D^{30}$	1.4820	1.4730	1.4664	1.4592	1.4490	1.4440	1.4367	1.4330	1.4310	1.4197	1.4045	1.3889	1.3803	1.3691



**Рис. 5.9. Зависимость показателя преломления от состава  $n_D^{30} = f(x_1)$  для системы: (а) ИБА(1)-СФ(2); (б) УК(1)-СФ(2).**

Согласно информации, приведенной в работе [170], сульфолан разлагается при температуре выше 220 °С. В связи с этим эксперимент проводили при пониженном давлении (200 мм рт. ст.). Экспериментальные данные по фазовому равновесию жидкость-пар бинарных систем изобутилацетат – сульфолан и уксусная кислота – сульфолан приведены в Табл. 5.9 и Табл. 5.10, соответственно. На основании полученных экспериментальных данных проведена оценка параметров бинарного взаимодействия уравнения NRTL-НОС (Табл. 5.11).

**Табл. 5.9. 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

**Табл. 5.10. 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

Табл. 5.11. Параметры бинарного взаимодействия уравнения NRTL-НОС для систем ИБА-СФ и УК-СФ.

Параметры уравнения NRTL-НОС		
Comp. i	ИБА	УК
Comp. j	СФ	СФ
Источник	Оценка из эксп. [172]	Оценка из эксп. [171]
$a_{ij}$	-5.6085	-4.72697
$a_{ji}$	2.12732	-1.20441
$b_{ij}$	2385.46	1956.9
$b_{ji}$	-500.047	-515.036
$c_{ij}$	0.3	0.3
$e_{ij}$	0	0.394509
$e_{ji}$	0	0.181541

На Рис. 5.10 приведены данные фазового равновесия жидкость-пар, полученные в натурном и вычислительном экспериментах.

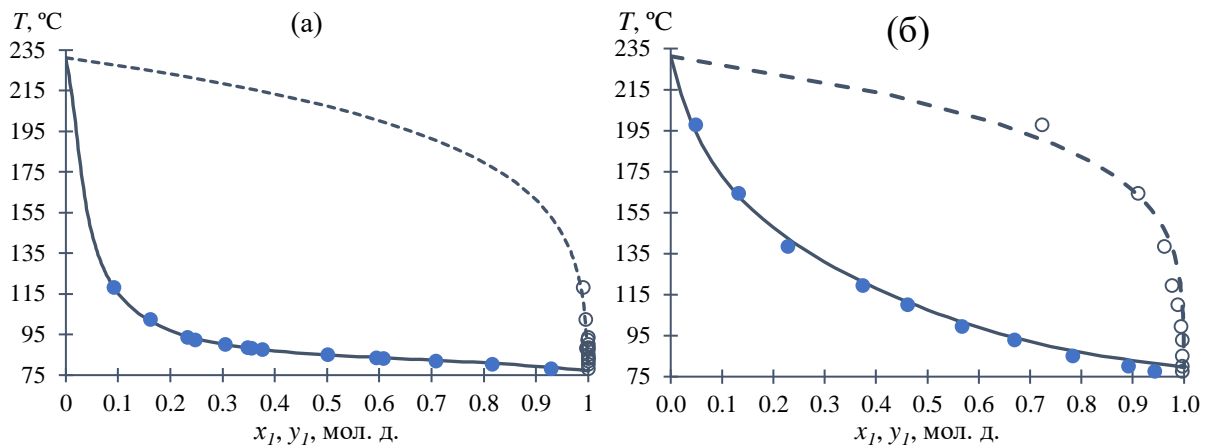
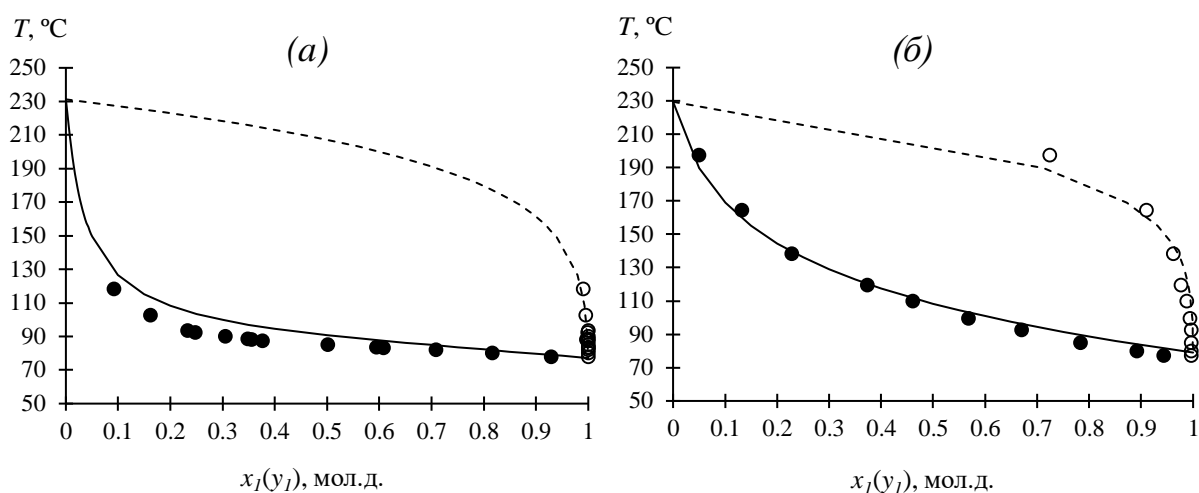


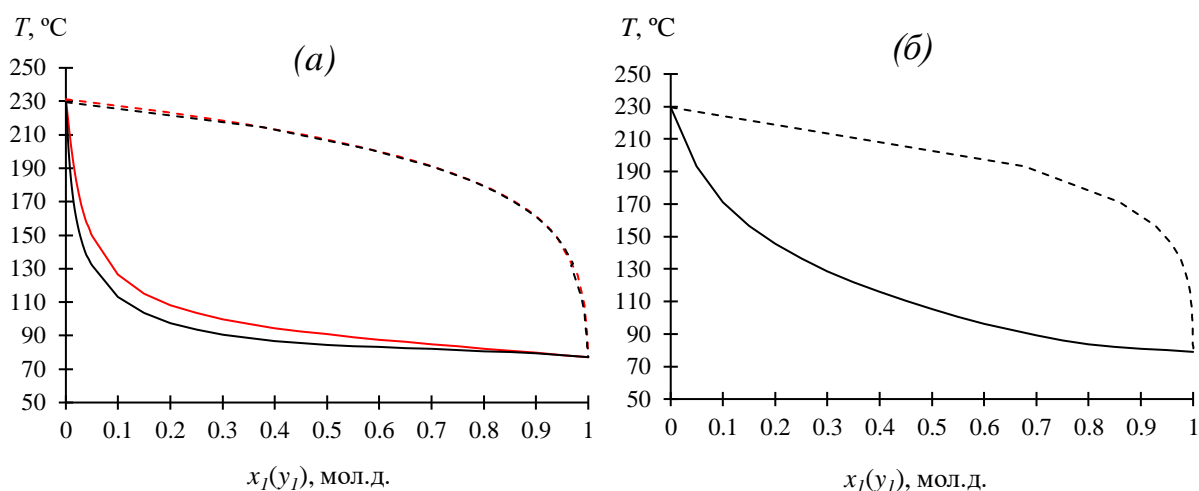
Рис. 5.10. Фазовое равновесие жидкость-пар при 200 мм рт. ст. в системе: (а) – ИБА(1)-СФ(2); (б) – УК(1)-СФ(2). Точки – экспериментальные данные; линия – данные, полученные по модели NRTL-НОС по Табл. 5.11.

Сравнение экспериментальных данных о фазовом равновесии жидкость-пар в системе изобутилацетат – сульфолан (Табл. 5.9) и уксусная кислота – сульфолан (Табл. 5.10) с псевдоэкспериментальными данными, полученными с использованием уравнения UNIFAC-НОС (Приложение 1), представлены на Рис. 5.11. Следует отметить, что результаты натурального эксперимента и псевдоэкспериментальные данные, полученные с использованием уравнения UNIFAC-НОС, имеют незначительные отклонения для большинства точек.



**Рис. 5.11. Фазовое равновесие жидкость-пар при 200 мм рт. ст. в системе: (а) ИБА(1)-СФ(2); (б) УК(1)-СФ(2). Точки – экспериментальные данные; линия – псевдоэкспериментальные данные по модели UNIFAC-НОС.**

Сравнение результатов моделирования парожидкостного равновесия в системе изобутилацетат – сульфолан и уксусная кислота – сульфолан при 200 мм рт. ст. по модели NRTL-НОС из данных по натурному эксперименту (параметры Табл. 5.11) и из псевдоэкспериментальных данных (параметры Табл. 2.5), полученных с использованием уравнения UNIFAC-НОС, представлены на Рис. 5.12.



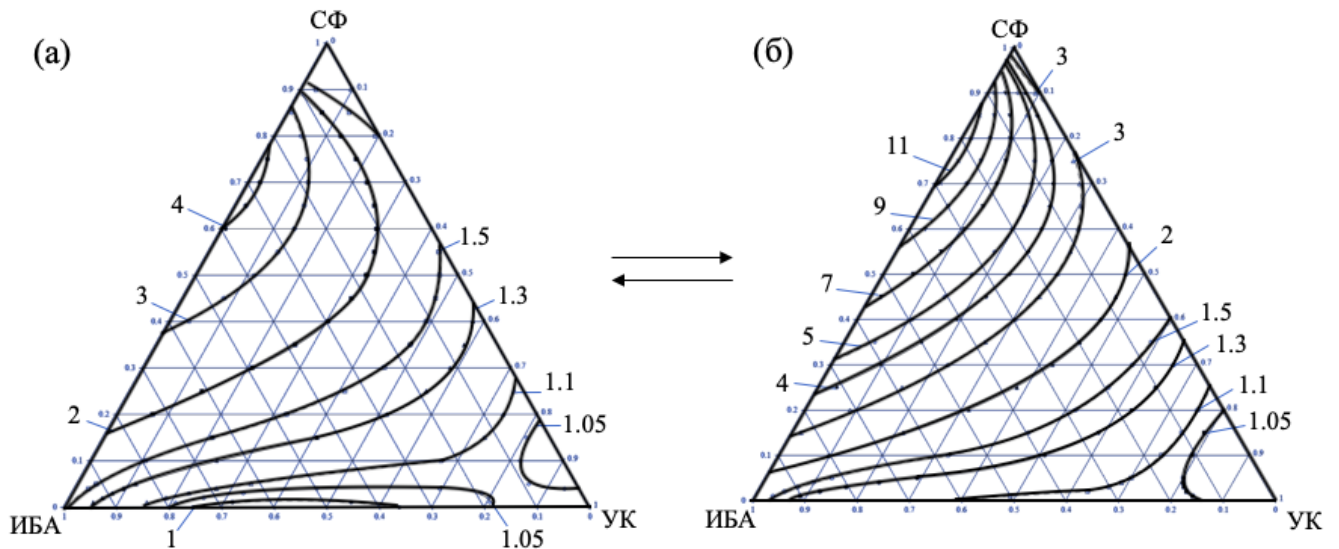
**Рис. 5.12. Фазовое равновесие жидкость-пар при 200 мм рт. ст. в системе: (а) – ИБА(1)-СФ(2); (б) – УК(1)-СФ(2). Черные линии – данные модели NRTL-НОС из экспериментальных данных; красные линии – данные модели NRTL-НОС из псевдоэкспериментальных данных по модели UNIFAC-НОС.**

Из Рис. 5.11 следует, что результаты натурного эксперимента полностью согласуются с псевдоэкспериментальными данными, полученными с использованием уравнения UNIFAC-НОС в вычислительном эксперименте по моделированию ПЖР в системах ИБА-СФ и УК-СФ. Сравнение результатов натурного эксперимента и псевдоэкспериментальных данных, полученных с использованием уравнения UNIFAC-НОС, в системе изобутилацетат – сульфолан и уксусная кислота – сульфолан при 200 мм рт. ст., иллюстрирует возможность применения

моделей группового взаимодействия для прогнозирования термодинамических функций и фазового равновесия некоторых полярных смесей с участием сульфолана (Рис. 5.12). Таким образом, на основании проведенного исследования показано, что использование вычислительного эксперимента в качестве метода исследования фазового равновесия жидкость-пар для систем, образованных низкомолекулярными карбоновыми кислотами и их эфирами с сульфоланом, обосновано высокой сходимостью экспериментальных и рассчитанных с использованием групповой модели UNIFAC-НОС данных.

### 5.6. Экстрактивная ректификация смеси изобутилацетат – уксусная кислота с применением сульфолана

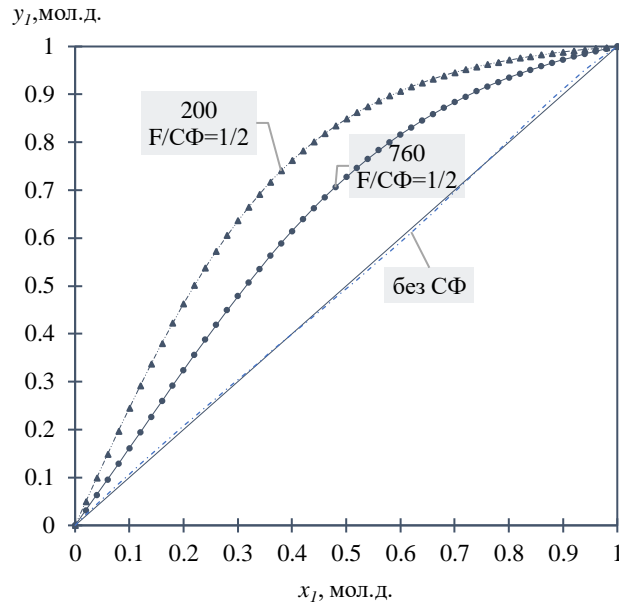
С использованием оцененных параметров уравнения NRTL (Табл. 5.3, Табл. 5.11) проведено математическое моделирование ПЖР (Приложение 11) производной трехкомпонентной системы изобутилацетат – уксусная кислота – сульфолан. Ход линий постоянных значений коэффициента относительной летучести компонентов смеси ИБА-УК в присутствии СФ ( $\alpha_{ИБА/УК}^{РА}$ ) при различных давлениях приведен на Рис. 5.13.



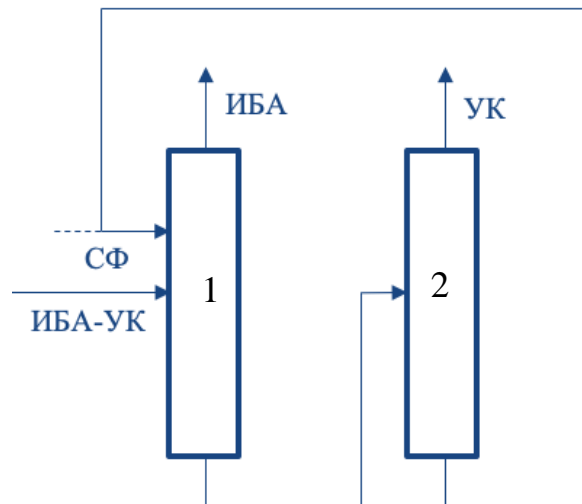
**Рис. 5.13. Ход линий постоянных значений коэффициента относительной летучести компонентов смеси ИБА-УК в присутствии СФ ( $\alpha_{ИБА/УК}^{РА}$ ) при различных давлениях: (а) – 760 мм рт. ст.; (б) – 200 мм рт. ст.**

Из полученных результатов следует, что СФ увеличивает летучесть ИБА относительно УК (Рис. 5.13), 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 (Табл. 5.4). На основании данных о величине коэффициента относительной летучести компонентов разделяемой смеси в присутствии сульфолана выбрано соотношение количеств РА и исходного питания – 2:1, которому отвечает максимальное значение  $\alpha_{ИБА/УК}^{РА}$ . Преобразование фазовой диаграммы псевдобинарной системы ИБА-УК в

присутствии сульфолана при атмосферном и пониженном давлении приведено на Рис. 5.14. Принципиальная схема ЭР смеси ИБА-УК приведена на Рис. 5.15. Комплекс экстрактивной ректификации включает колонну экстрактивной ректификации и колонну регенерации разделяющего агента.



**Рис. 5.14. Преобразование фазовой диаграммы псевдобинарной системы ИБА(1)-УК(2) в присутствии сульфолана при атмосферном и пониженном давлении.**



**Рис. 5.15. Принципиальная технологическая схема ЭР: 1 – колонна ЭР; 2 – колонна регенерации РА.**

Процесс разделения смеси ИБА-УК был 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 Табл. 5.12 и Табл. 5.13.

**Табл. 5.12. 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.	$N_{TT}$	$N_F$	$N_{SF}$	R	$F_0$ , кмоль/ч	$S_F$ , кмоль/ч	D, кмоль/ч	W, кмоль/ч	$x_F$ , мол. д.	$x_D$ , мол. д.	$x_W$ , мол. д.	$Q_{reb}$ , кВт	
$T_F = 117.49\text{ }^\circ\text{C}; T_{SF} = 115.00\text{ }^\circ\text{C}; T_D = 116.53\text{ }^\circ\text{C}; T_W = 232.48\text{ }^\circ\text{C}$														
1	760	30	17	4	0.5	55	110	45	120	ИБА	0.8176	<b>0.9964</b>	0.0011	1529.0
										АА	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
										АА	0.0808	<b>0.9684</b>	0.0018	
										ИАА	0.0014	0.0177	0	
										СФ	0.9167	0	<b>0.9982</b>	

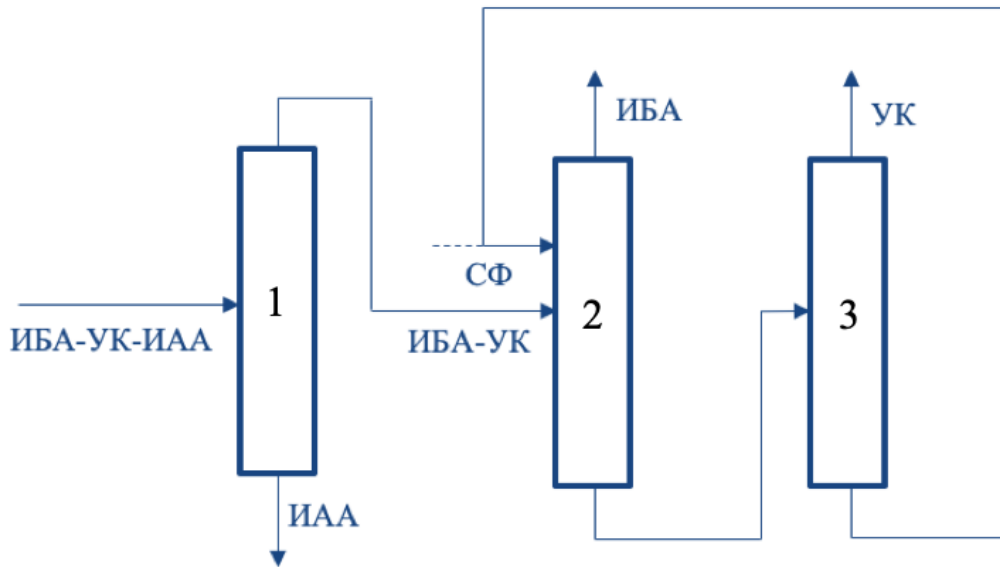
**Табл. 5.13. Параметры работы комплекса экстрактивной ректификации смеси ИБА-УК с применением СФ в качестве РА (давление в колонне ЭР 200 мм рт. ст.).**

№ колонны	P, мм рт. ст.	$N_{TT}$	$N_F$	$N_{SF}$	R	$F_0$ , кмоль/ч	$S_F$ , кмоль/ч	D, кмоль/ч	W, кмоль/ч	$x_F$ , мол. д.	$x_D$ , мол. д.	$x_W$ , мол. д.	$Q_{reb}$ , кВт	
$T_F = 78.03\text{ }^\circ\text{C}; T_{SF} = 75\text{ }^\circ\text{C}; T_D = 77.14\text{ }^\circ\text{C}; T_W = 177.72\text{ }^\circ\text{C}$														
1	200	20	15	4	0.2	55	110	45	120	ИБА	0.8179	<b>0.9969</b>	0.0010	1279.9
										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	505.2
										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 Табл. 5.12 и Табл. 5.13 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 %.

### 5.7. Принципиальная технологическая схема разделения смеси изобутилацетат – уксусная кислота – изоамилацетат

На Рис. 5.16 приведена ПТСР тройной смеси ИБА-УК-ИАА на чистые компоненты. Данные Табл. 5.14 показывают, что понижение давления во всех ректификационных колоннах позволило снизить общие энергозатраты на 14.5 % по сравнению со схемой, работающей при 760 мм рт. ст.



**Рис. 5.16.** Принципиальная технологическая схема разделения 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.

**Табл. 5.14.** Затраты энергии на кипятильники ректификационных колонн.

№ колонны на рисунке 5.16		1	2	3	$\sum Q$ , кВт	Δабс.	%
Схема 1	$P$ , мм рт. ст.	760	760	200	4511.5	653.8	14.5
	$Q_{reb}$ , кВт	2304.1	1529.0	678.4			
Схема 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.

Основные результаты, представленные в данной главе, опубликованы в работах [171–174].



## 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.

## СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

- ББ – бутирбутират;  
 ВТА – внутренний тангенциальный азеотроп;  
 ГБЛ –  $\gamma$ -бутиролактон;  
 ГТА – граничный тангенциальный азеотроп;  
 ИАА – изоамилацетат;  
 ИБА – изобутилацетат;  
 $K$  – коэффициент распределения компонента между паровой и жидкой фазами;  
 ЛКК – легкокипящий компонент;  
 МК – масляная кислота;  
 НБ – нитробензол;  
 ПЖР – парожидкостное равновесие;  
 ПППК – принцип перераспределения полей концентраций;  
 СДФР – структура диаграммы фазового равновесия;  
 РА – разделяющий агент;  
 СФ – сульфолан;  
 ТКК – тяжелокипящий компонент;  
 ТТА – термодинамико топологический анализ;  
 УК – уксусная кислота;  
 ЭР – экстрактивная ректификация;  
 Az – азеотроп;  
 $a_{ij}, b_{ij}, c_{ij}, d_{ij}, e_{ij}, f_{ij}$  – коэффициенты бинарного взаимодействия уравнения NRTL;  
 С – седло;  
 D – дистиллят;  
 F – поток питания;  
 N – узел;  
 NRTL – Non-Random Two-Liquid;  
 NTH – уравнение состояния Nothnagel;  
 НОС – Hayden–O’Connell;  
 $N_{тт}$  – число теоретических ступеней разделения;  
 $N_F$  – номер тарелки подачи потока питания;  
 $N_{РА}$  – номер тарелки подачи потока разделяющего агента;  
 $p_1$  – синтез СДФР только через образование бинарного ВТА;  
 $p_2$  – синтез СДФР только через образование бинарного ГТА;  
 $p_3$  – синтез СДФР как через образование бинарного ВТА, так и ГТА;  
 P – давление;  
 Q – суммарные энергетические затраты;  
 R – флегмовое число;  
 РК – уравнение Redlich-Kwong;

- $T$  – температура;
- UNIFAC – уравнение Uniquac Functional-Group Activity Coefficients;
- UNIQUAC – уравнение Universal Quasichemical;
- $W$  – куб;
- $x$  – состав потока;
- $\alpha$  – коэффициент относительной летучести компонентов;
- $\lambda$  – корень характеристического уравнения динамической системы свободного равновесного испарения;
- $\Delta$  – изменение;
- I – первое заданное разделение;
- II – второе заданное разделение;
- «+» – положительный азеотроп;
- «-» – отрицательный азеотроп.

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Жаров В.Т., Серафимов Л.А. Физико-химические основы дистилляции и ректификации. Л.: Химия, 1975. 240 с.
2. King C.J. Separation processes. 2nd ed. US: Courier Corporation, 2013. 880 с.
3. Серафимов Л.А., Гольберг Ю.Е., Кива В.Н., Витман Т.А. Основные свойства единичных  $\alpha$ -многообразий и их расположения в концентрационных пространствах // Сборник научных трудов Ивановского энергетического института. Иваново-Владимир, 1972. С. 166-179.
4. Тимофеев В.С., Серафимов Л.А., Тимошенко А.В. Принципы технологии основного органического и нефтехимического синтеза / Учебное пособие для вузов. Изд. 3-е, перераб. и доп. М.: Высшая школа, 2010. 407 с.
5. Хала Э., Пик И., Фрид В., Вилим О. Равновесие между жидкостью и паром. М.: Изд. иностр. лит., 1962. 438 с.
6. Коган В.Б., Фридман В.М., Кафаров В.В. Равновесие между жидкостью и паром. Т. 1-2. М.-Л.: Наука, 1966. 1425 с.
7. Морачевский А.Г., Смирнова Н.А., Балашова И.М., Пукинский И.Б. Термодинамика разбавленных растворов неэлектролитов. Л.: Химия, 1982. 240 с.
8. Морачевский А.Г. Термодинамика равновесия жидкость-пар. Л.: Химия, 1989. 344 с.
9. Свентославский В.В. Азеотропия и полиазеотропия. М.: Химия, 1968. 243 с.
10. Уэйлес С. Фазовые равновесия в химической технологии: в 2-х частях. Т. 2. М.: Мир, 1989. 662 с.
11. Li M., Xu X., Li X. et al. Phase Behavior and Thermodynamic Model Parameters in Simulations of Extractive Distillation for Azeotrope Separation // Sci. Rep. 2017. Vol. 7. Article number: 9497.
12. Prausnitz J.M. Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria. Englewood Cliffs, N.J., Prentice-Hall, 1969. 523 с.
13. Abrams D.S., Prausnitz J.M. Statistical thermodynamics of liquid mixtures: A new expression for the excess Gibbs energy of partly or completely miscible systems // AIChE J. 1975. Vol. 21, № 1. P. 116-128.
14. Maurer G., Prausnitz J.M. On the derivation and extension of the uniquac equation // Fluid Phase Equilib. 1978. Vol. 2, № 2. P. 91-99.
15. Wilson G.M. Vapor-liquid equilibrium. XI. A new expression for the excess free energy of mixing // J. Am. Chem. Soc. 1964. Vol. 86, № 2. P. 127-130.
16. Database software Aspen Plus®.
17. Renon H., Prausnitz J.M. Local composition in thermodynamic excess function for liquid mixtures // AIChE J. 1968. Vol. 14, № 1. P. 135-144.
18. Fredenslund A., Jones R.L., Prausnitz J.M. Group-contribution estimation of activity coefficients in nonideal liquid mixtures // AIChE J. 1975. Vol. 21, № 6. P. 1086-1099.
19. Redlich O., Kwong J.N.S. On the thermodynamics of solutions V. An equation-of-state. Fugacities of gaseous solutions // Chem. Rev. 1979. Vol. 44, № 1. P. 233-244.

20. Hayden J.G., O'Connell J.P. A generalized method for predicting second virial coefficients // *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 1975. Vol. 14, № 3. P. 209-216.
21. Nothnagel K.-H., Abrams D.S., Prausnitz J.M. Generalized correlation for fugacity coefficients in mixtures at moderate pressures // *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 1973. Vol. 12, № 1. P. 25-35.
22. Серафимов Л.А. Теоретические принципы построения технологических схем ректификации неидеальных многокомпонентных смесей / Дисс. ... докт. техн. наук. М.: МИТХТ, 1968. 373 с.
23. Жаров В.Т. Термодинамико-топологические исследование открытых фазовых процессов и нелокальных закономерностей диаграмм фазового равновесия в гетерогенных системах различного типа / автореф. дисс. ... докт. техн. наук. Л.: ЛГУ, 1969. 44 с.
24. Решетов С.А. Предсинтез схем ректификации многокомпонентных полиазеотропных смесей. М.: Гуманитарный издательский центр "ВЛАДОС," 2014. 192 с.
25. Shen W.F., Benyounes H., Song J. A review of ternary azeotropic mixtures advanced separation strategies // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2016. Vol. 50, № 1. P. 28-40.
26. Серафимов Л.А. Современное состояние термодинамико-топологического анализа фазовых диаграмм // *Теоретические основы химической технологии.* 2009. Т. 43, № 3. С. 284-294.
27. Гуриков Ю.В. Некоторые вопросы структуры диаграмм фазового равновесия жидкость-пар тройных гомогенных систем // *Журнал физической химии.* 1958. Т. 32, № 9. С. 2000-2004.
28. Серафимов Л.А. Общие закономерности хода К-линий в трёхкомпонентных системах жидкость-пар // *Сборник трудов «Физико-химические основы ректификации».* М.: МИТХТ, 1970. С. 20-30.
29. Писаренко Ю.А. Топологические закономерности фазовых диаграмм жидкость-пар // *Журнал физической химии.* 2008. Т. 82, № 1. С. 5-19.
30. Писаренко Ю.А., Усольцева О.О., Кардона К.А., Джерард О.Т. Формы правила азеотропии для многомерных диаграмм равновесной дистилляции // *Журнал физической химии.* 2013. Т. 87, № 9. С. 1445-1454.
31. Серафимов Л.А., Челюскина Т.В. Принципы классификации диаграмм различных типов биазеотропных тройных смесей // *Журнал физической химии.* 2011. Т. 85, № 5. С. 854-863.
32. Matsuyama H., Nishimura H. Topological and thermodynamic classification of ternary vapor-liquid equilibria // *J. Chem. Eng. Japan.* 1977. Vol. 10, № 3. P. 181-187.
33. Серафимов Л.А. Термодинамико-топологический анализ диаграмм гетерогенного равновесия многокомпонентных смесей // *Журнал физической химии.* 2002. Т. 76, № 8. С. 1351-1365.
34. Решетов С.А. Статистический анализ данных о диаграммах фазового равновесия жидкость-пар трехкомпонентных смесей различных топологических типов // *Теоретические основы химической технологии.* 2009. Т. 43, № 3. С. 295-302.
35. Gaw W.J., Swinton F.L. Occurrence of a Double Azeotrope in Binary System Hexafluorobenzene + Benzene // *Nature.* 1966. Vol. 212. P. 283-284.

36. Gaw W.J., Swinton F.L. Thermodynamic Properties of Binary Systems containing Hexafluorobenzene. Part. 4. – Excess Gibbs Free Energies of the Three System Hexafluorobenzene + Benzene, Toluene, and p-Xylene // *Trans. Faraday Soc.* 1968. Vol. 64, № 8. P. 2023-2034.
37. Коган И.В., Морачевский А.Г. Равновесие жидкость - пар в системе перфторбензол - бензол (образование двух азеотропов) // *Журнал прикладной химии.* 1972. Т. 45, № 8. С. 1888-1890.
38. Chinikamala A., Houth G.N., Taylor Z.L.J. Vapor-Liquid Equilibria of Binary System Containing Selected Hydrocarbons with Perfluorobenzene // *J. Chem. Eng. Data.* 1973. Vol. 18, № 3. P. 322-325.
39. Aucejo A., Monton J.B., Munoz R., Wisniak J. Double Azeotropy in the Benzene + Hexafluorobenzene System // *J. Chem. Eng. Data.* 1996. Vol. 41, № 1. P. 21-24.
40. Srivastava R., Smith B.D. Total-Pressure Vapor-Liquid Equilibrium Data for Binary System of Diethyl amine with Acetone, Acetonitrile and Methanol // *J. Chem. Eng. Data.* 1985. Vol. 30, № 3. P. 308-313.
41. Chai Kao C.-P., Paulaitis M.E., Yokozeki A. Double Azeotropy in Binary Mixtures of NH<sub>3</sub> and CHF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub> // *Fluid Phase Equilib.* 1997. Vol. 127. P. 191-203.
42. Kao C.-P., Miller R.N., Sturgis J.F. Double Azeotropy in Binary Mixtures 1,1,1,2,3,4,4,5,5,5-Decafluoropentane + Tetrahydrofuran // *J. Chem. Eng. Data.* 2001. Vol. 46, № 2. P. 229-233.
43. Loras S., Aucejo A., Monton J.B., Wisniak J., Segura H.J. Polyazeotropic Behavior in the Binary System 1,1,1,2,3,4,4,5,5,5-Decafluoropentane + Oxolane // *J. Chem. Eng. Data.* 2001. Vol. 46, № 6. P. 1351-1356.
44. Loras S., Aucejo A., Montón J.B., Wisniak J., Segura H. Phase Equilibria for 1,1,1,2,3,4,4,5,5,5-Decafluoropentane + 2-Methylfuran, 2-Methylfuran + Oxolane, and 1,1,1,2,3,4,4,5,5,5-Decafluoropentane + 2-Methylfuran + Oxolane at 35 kPa // *J. Chem. Eng. Data.* 2002. Vol. 47, № 5. P. 1256-1262.
45. Kao C.-P., Sievert A.C., Schiller M., Sturgis J.F. Double Azeotropy in Binary Mixtures 1,1,1,2,3,4,4,5,5,5-Decafluoropentane High-Boiling Diastereomer + Tetrahydrofuran // *J. Chem. Eng. Data.* 2004. Vol. 49, № 3. P. 532-536.
46. Christensen S.P., Olson J.D. Phase Equilibria and Multiple Azeotropy of the Acetic Acid- Isobutyl Acetate System // *Fluid Phase Equilib.* 1992. Vol. 79. P. 187-199.
47. Burguet M.C., Monton J.B., Munoz R., Wisniak J., Segura H.J. Polyazeotropy in Associating Systems: The 2-Methylpropyl Ethanoate + Ethanoic Acid System // *J. Chem. Eng. Data.* 1996. Vol. 41. P. 1191-1195.
48. Zhang C., Wan H., Xue L., Guan G. Investigation on isobaric vapor liquid equilibrium for acetic acid + water + (n-propyl acetate or iso-butyl acetate) // *Fluid Phase Equilib.* 2011. Vol. 305. P. 68-75.
49. Кушнер Т.М., Шутова Г.В., Раева В.М., Серафимов Л.А. Исследование биазеотропии в системе пропионовая кислота – бутилпропионат // *Журнал физической химии.* 1992. Т. 66, № 3. С. 832-836.

50. Кушнер Т.М., Шутова Г.В., Раева В.М., Серафимов Л.А. Исследование биазеотропии в системе масляная кислота – бутилбутират // Журнал Общей Химии. 1993. Т. 63, № 1. С. 171-176.
51. Шутова Г.В. Физико-химические закономерности биазеотропии в бинарных системах / Дисс. ... канд. хим. наук. М.: МИТХТ, 1992. 193 с.
52. Нисельсон Л.А., Третьякова К.В., Тюрин В.И. Равновесие кристаллы - жидкость и жидкость - пар в системах  $\text{NbCl}_5\text{-NbF}_5$  и  $\text{TaCl}_5\text{-TaF}_5$  // Журнал неорганической химии. 1973. Т. 18, № 11. С. 3063-3067.
53. Robin M. L., Miller R. N. Azeotropic and azeotrope-like compositions of e-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-butene and ethylene oxide and uses thereof: пат. US 2017/0072080 A1. № 15/343,322; заявл. 04.11.2016, опубл. 16.03.2017.
54. Yokozeki A., Zhelezny V., Kornilov D. Phase behaviors of ammonia/R-125 mixtures // Fluid Phase Equilib. 2001. Vol. 185, № 1–2. P. 177-188.
55. Нисельсон Л.А., Астахова Т.О. О равновесии жидкость-пар в системе сера-фосфор, имеющей три экстремальные точки // Доклады Академии наук СССР. 1970. Т. 192, № 6. С. 1311-1312.
56. Chelyuskina T.V., Perenlei A. The research of vapor-liquid equilibrium at different pressures and revelation of bиаzeotropy in the system methyl ethyl ketone – perfluorobenzene // XIX International Conference on Chemical Thermodynamic in Russia. Moscow, 2013. P. 217.
57. Серафимов Л.А., Челюскина Т.В., Шаронова Е.А. Биазеотропия в трехфазных системах // Вестник МИТХТ. 2010. Т. 5, № 5. С. 52-57.
58. Челюскина Т.В. Термодинамико-топологический анализ трехкомпонентных систем с двумя тройными азеотропами / Дисс. ... канд. техн. наук. М.: МИТХТ, 2001. 169 с.
59. Челюскина Т.В., Кушнер Т.М. Диаграмма парожидкостного равновесия в системе бензол – перфторбензол – метилпропионат с двумя тройными азеотропами // Журнал физической химии. 2001. Т. 75, № 7. С. 1324-1330.
60. Челюскина Т.В., Кушнер Т.М. Диаграмма парожидкостного равновесия в системе бензол – перфторбензол – трет-амиловый спирт с двумя тройными азеотропами // Журнал физической химии. 2002. Т. 76, № 2. С. 369-373.
61. Кушнер Т.М., Малых Г.Б. Системы бензол – перфторбензол – спирты с двумя тройными азеотропами при различных давлениях // Журнал физической химии. 2003. Т. 77, № 11. С. 2084-2089.
62. Усольцева О.О., Писаренко Ю.А., Челюскина Т.В. Исследование эволюции тройных азеотропов в зависимости от давления в биазеотропных трехкомпонентных смесях // XII Международная научно-техническая конференция «Наукоемкие химические технологии – 2008». Волгоград, 2008. С. 51.
63. Chelyuskina T., Perenlei A. The revelation of new three component system with two ternary azeotropes by mathematical simulation // 10th International Conference on Distillation & Absorption. 2014, 14–17 September 2014, Friedrichshafen, Germany. Book of full papers. P. 952–956.

64. Zhuchkov V., Malyugin A., Frolkova A.K., Frolkova A.V. Double Ternary Azeotrope in the Benzene + Perfluorobenzene + Water System at 101 kPa // *J. Chem. Eng. Data*. 2020. Vol. 65. P. 2002-2007.
65. Platt G.M., Domingos R.P., Andrade M.O. de. Calculation of a double reactive azeotrope using stochastic optimization approaches // *J. Phys. Conf. Ser.* 2013. Vol. 410. Article number. 012020.
66. Leu A.D., Robinson D.B. Vapor-Liquid Equilibrium in Selected Binary Systems of Interest to the Chemical Industry. In *Experimental Results for Phase Equilibria and Pure Components Properties // DIPPR Data Series 1 / ed. Cunningham J.R., Jones D.K. New York: DIPPR, 1991. P. 1-5.*
67. Monton J.B., Burguet M.C., Muñoz R., Wisniak J., Segura H. Nonazeotropy in the System Methyl Ethanoate + 1,2-Epoxybutane // *J. Chem. Eng. Data*. 1997. Vol. 42, № 6. P. 1195-1200.
68. Olson J.D. Thermodynamics of hydrogen-bonding mixtures 4:  $G^E$ ,  $H^E$ ,  $S^E$  and  $C_P^E$  and possible double azeotropy of water + N-methylethylenediamine // *Fluid Phase Equilib.* 2001. Vol. 185. P. 209-218.
69. Burman Å.U., Ström K.H.U. Vapor-Liquid Equilibrium for Mixtures of Ethylethylenediamine, Ethylenediamine, and Water // *J. Chem. Eng. Data*. 2013. Vol. 58, № 2. P. 257-263.
70. Hirata M., Suda S., Hakuta T., Nagahama K. Vapor-liquid equilibria under elevated pressures. Pressure effect on the azeotropic mixture of ethylene diamine-water // *J. Chem. Eng. Japan*. 1969. Vol. 2, № 2. P. 143-149.
71. Комарова Л.В., Серафимов Л.А., Гарбер Ю.Н. Классификация диаграмм трехкомпонентных смесей, включающих биазеотропные составляющие // *Журнал физической химии*. 1974. № 48, № 6. С. 1391-1393.
72. Кушнер Т.М., Челюскина Т.В., Серафимов Л.А. Термодинамико-топологический анализ диаграмм равновесия пар-жидкость в тройных системах с двумя тройными азеотропами // *Журнал физической химии*. 1999. № 73, № 3. С. 426-434.
73. Мягкова Т.О. Физико-химические основы разделения биазеотропных смесей / Дисс. ... канд. техн. наук. М.: МИТХТ, 2007. 175 с.
74. Серафимов Л.А., Челюскина Т.В., Якушев Р.А. Термодинамико-топологический анализ образования внутренних тангенциальных азеотропов в бинарных двухфазных системах // *Тонкие химические технологии*. 2015. Т. 10, № 4. С. 41-48.
75. Серафимов Л.А., Челюскина Т.В. Сложные особые точки диаграмм векторных полей над трехкомпонентных смесей // *Теоретические основы химической технологии*. 2005. Т. 39, № 6. С. 634-643.
76. Серафимов Л.А., Разова О.Б., Фролкова А.В., Челюскина Т.В. Соблюдение закона Гиббса-Коновалова в сложных особых точках двухфазных многокомпонентных систем // *Теоретические основы химической технологии*. 2008. Т. 42, № 4. С. 429-434.
77. Челюскина Т.В. Теоретические основы ректификационного разделения биазеотропных смесей / Дисс. ... докт. техн. наук. М.: МИТХТ, 2011. 196 с.
78. Серафимов Л.А., Раева В.М., Черных Л.И. Тангенциальная азеотропия в бинарных составляющих трехкомпонентных азеотропных смесей // *Вестник МИТХТ*. 2009. Т. 4, № 2. С. 45-52.



79. Серафимов Л.А. Правило азеотропии и классификация многокомпонентных смесей. VIII. Общие закономерности тангенциальной азеотропии // Журнал физической химии. 1971. Т. 45, № 5. С. 1140-1147.
80. Blagov S., Hasse H. Topological analysis of vapor–liquid equilibrium diagrams for distillation process design // Phys. Chem. Chem. Phys. 2002. Vol. 4, № 6. P. 896-908.
81. Серафимов Л.А., Фролова А.К., Тимофеев В.С. Качественные исследования технологических процессов и производств как этап их интенсификации на основе математического моделирования с помощью ЭВМ // Интенсификация технологических процессов: материалы, технологии, оборудование. 2009. № 6. С. 9-19.
82. Серафимов Л.А. Правило азеотропии и классификация многокомпонентных смесей. VII. Диаграммы трехкомпонентных смесей // Журнал физической химии. 1970. Т. 44, № 4. С. 1021-1027.
83. Серафимов Л.А. Правило азеотропии и классификация многокомпонентных смесей. XI. Тангенциальная азеотропия в трехкомпонентных смесях и цепи топологических структур // Журнал физической химии. 1971. Т. 45, № 10. С. 2448-2450.
84. Якушев Р.А., Устиненкова А.Д., Челюскина Т.В. Анализ эволюции структур диаграмм равновесия жидкость-пар трехкомпонентной системы, содержащей биазеотропную бинарную составляющую // Международная научно-практическая конференция “Вопросы технических наук: новые подходы в решении актуальных проблем.” Казань, 2017. С. 99.
85. Серафимов Л.А., Кушнер Т.М., Челюскина Т.В. Термодинамико-топологический анализ диаграмм парожидкостного равновесия в тройных системах с двумя тройными азеотропами // Вопросы термодинамики гетерогенных систем и теории поверхностных явлений. С.-Петербург: СПбГУ, 1996. С. 26.
86. Tufillaro N.B., Reilly J., Abbott T. An experimental approach to nonlinear dynamics and chaos. Addison-Wesley, 1992. 338 p.
87. Chelyuskina T., Modurova D., Lukin N., Serafimov L.A. Mutual transformation of three-component systems diagrams with distinguishable deformation of the distillation lines // 44th International Conference of SSCHE. Slovakia, 2017. P. 147.
88. Жванецкий И.Б., Решетов С.А., Слученков В.Ю. Классификация областей К-упорядоченности на диаграммах дистилляционных линий тройной азеотропной системы // Журнал физической химии. 1988. Т. 62, № 7. С. 1944-1947.
89. Решетов С.А., Слученков В.Ю., Жванецкий И.Б. Классификация диаграмм областей К-упорядоченности тройных систем с одним бинарным азеотропом // Журнал физической химии. 1989. Т. 63, № 1. С. 250-254.
90. Жванецкий И.Б., Решетов С.А., Слученков В.Ю. Классификация диаграмм областей К-упорядоченности тройных систем с двумя и тремя бинарными азеотропами // Журнал физической химии. 1989. Т. 63, № 6. С. 1653-1659.
91. Слученков В.Ю., Решетов С.А., Жванецкий И.Б. Единичные  $\alpha$ -линии в трехкомпонентных системах с тройным азеотропом // Журнал физической химии. 1990. Т. 64, № 5. С. 1381-1383.

92. Решетов С.А., Жванецкий И.Б., Слученков В.Ю., Орлова Е.В. Классификация диаграмм областей К-упорядоченности трехкомпонентных систем с тройным азеотропом // Журнал физической химии. 1990. Т. 64, № 5. С. 1384-1387.
93. Решетов С.А., Слученков В.Ю., Рыжова В.С., Жванецкий И.Б. Диаграммы областей К-упорядоченности с произвольным числом единичных  $\alpha$ -линий // Журнал физической химии. 1990. Т. 64, № 9. С. 2498-2503.
94. Жванецкий И.Б., Решетов С.А., Слученков В.Ю., Орлова Е.В., Алуханова Б.М. Диаграммы областей К-упорядоченности трехкомпонентных систем // Теоретические основы химической технологии. 1993. Т. 27, № 2. С. 112-120.
95. Писаренко Ю.А., Серафимов Л.А. Некоторые свойства векторных полей над жидкость-пар диаграмм многокомпонентных смесей // Ученые записки МИТХТ. 2003. № 8. С. 13-18.
96. Kiva V.N., Hilmen E.K., Skogestad S. Azeotropic phase equilibrium diagrams: a survey // Chem. Eng. Sci. 2003. Vol. 58, № 10. P. 1903-1953.
97. Сусарев М.П., Тойкка А.М. Классификация тройных систем жидкость-пар по характеру и величине отступлений от идеальности составляющих бинарных // Журнал прикладной химии. 1974. Т. 47, № 6. С. 1289-1294.
98. Серафимов Л.А., Писаренко Ю.А. Единичные  $\alpha$ -многообразия двухфазных многокомпонентных смесей // Теоретические основы химической технологии. 2004. Т. 38, № 3. С. 261-268.
99. Тархов К.Ю., Серафимов Л.А. Диаграммы единичных  $\alpha$ -линий в трехкомпонентных зеотропных и азеотропных смесях // Вестник МИТХТ. 2011. Т. 6, № 3. С. 61-71.
100. Сусарев М.П., Тойкка А.М. О взаимном расположении изолиний величин термодинамических свойств // Журнал физической химии. 1977. Т. 51, № 8. С. 1953-1957.
101. Сусарев М.П., Тойкка А.М. О маловероятных для реализации диаграммах фазового равновесия тройных систем жидкость-пар // Журнал прикладной химии. 1974. Т. 47, № 7. С. 1581-1584.
102. Сусарев М.П., Тойкка А.М. Составы и температурные смещения тройных азеотропов. XVII. О расположении тройного азеотропа относительно секущих концентрационного треугольника // Журнал физической химии. 1977. Т. 51, № 9. С. 2212-2214.
103. Сусарев М.П., Тойкка А.М. Составы и температурные смещения тройных азеотропов XIX. Ограничения на состав азеотропа, связанные с условием взаимного расположения изолиний относительной летучести // Журнал физической химии. 1978. Т. 52, № 1. С. 65-67.
104. Тойкка А.М., Зверев В.В. Термодинамические изолинии и некоторые закономерности структуры диаграмм фазовых равновесий // Вопросы термодинамики гетерогенных систем и теории поверхностных явлений. 1996. № 10. С. 96-119.
105. Сусарев М.П., Тойкка А.М. Составы и температурные смещений тройных азеотропов. XVIII. Расположение изолиний коэффициентов активности и относительных летучестей в окрестности азеотропа // Журнал физической химии. 1978. Т. 52, № 2. С. 317-320.

106. Решетов С.А., Слученков В.Ю., Жванецкий И.Б. Взаимные переходы диаграмм областей К-упорядоченности тройных систем с бинарными азеотропами // Журнал физической химии. 1989. Т. 63, № 6. С. 1657-1659.
107. Жванецкий И.Б., Решетов С.А., Слученков В.Ю., Орлова Е.В. Переходы в областях К-упорядоченности трехкомпонентных систем с тройным азеотропом // Журнал физической химии. 1990. Т. 64, № 8. С. 2186-2190.
108. Решетов С.А., Слученков В.Ю., Жванецкий И.Б. Взаимные диаграммы областей К-упорядоченности тройной азеотропной системы // Журнал физической химии. 1989. Т. 63, № 10. С. 2763-2767.
109. Shcherbakova N., Rodriguez D.I., Abidskov J., Gerbaud V. Univolatility curves in ternary mixtures: topology and bifurcation // Chem. Eng. Trans. 2018. Vol. 69. P. 73-78.
110. Мягкова Т.О., Челюскина Т.В., Фролкова А.К. Особенности фазового равновесия многокомпонентных биазеотропных систем // Журнал физической химии. 2007. Т. 81, № 6. С. 971-977.
111. Челюскина Т.В., Кушнер Т.М. Тройные системы с двумя тройными азеотропами // XIV международная конференция по химической термодинамике. Санкт-Петербург, 2002. С. 331.
112. Милосердов П.Н., Заяц В.И., Филиппов Н.А. и др. Ректификация смесей жирных кислот, их эфиров и жирных спиртов. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1972. 97 с.
113. Кушнер Т.М. Исследование в области выделения низших карбоновых кислот из фракции оксидата прямогонного бензина / автореф. дисс. ... канд. техн. наук. М.: МИТХТ, 1967. 20 с.
114. Кушнер Т.М., Тациевская Г.И., Серафимов Л.А. Ряд седловинных азеотропов, образованных водой, муравьиной кислотой и алифатическими кислотами // Журнал физической химии. 1968. Т. 42, № 9. С. 2248-2251.
115. Фролкова А.К. Разделение азеотропных смесей. Физико-химические основы и технологические приемы. М.: Гуманитар. изд. центр «Владос», 2010. 192 с.
116. Петлюк Ф.Б., Серафимов Л.А. Многокомпонентная ректификация. Теория и расчет. М.: Химия, 1983. 304 с.
117. Seader J.D., Henley E.J. Separation Process Principles. New York: Wiley, 1998. 886 p.
118. Distillation: Operation and Application / ed. Gorak A., Schoenmakers H. Amsterdam: Elsevier, 2014. 450 p.
119. Doherty M.F., Malone M.F. Conceptual Design of Distillation Systems. New York: McGraw-Hill, 2001. 568 p.
120. Серафимов Л.А., Фролкова А.К. Фундаментальный принцип перераспределения полей концентраций между областями разделения как основа создания технологических комплексов // Теоретические основы химической технологии. 1997. Т. 31, № 2. С. 184-192.
121. Львов С.В. Некоторые вопросы ректификации бинарных и многокомпонентных смесей. М.: Изд. АН СССР, 1960. 166 с.

122. Stichlmair J.G., Herguiguera J.-R. Separation regions and process of zeotropic and azeotropic ternary distillation // *AIChE J.* 1992. Vol. 38, № 10. P. 1523-1535.
123. Коган В.Б. Азеотропная и экстрактивная ректификация. Изд. 2-е, перераб. и доп. Л.: Химия, 1971. 432 с.
124. Инютин С.М. Выбор разделяющих агентов в азеотропной и экстрактивной ректификации с помощью ЭВМ / Дисс. ... канд. техн. наук. Барнаул: АлтПИ, 1983. 206 с.
125. Писаренко Ю.А., Серафимов Л.А., Кулов Н.Н. Основы статики реакционно-ректификационных процессов с несколькими химическими реакциями // *Теоретические основы химической технологии.* 2009. Т. 43, № 5. С. 491-508.
126. Петлюк Ф.Б., Платонов В.М., Славинский Д.И. Термодинамически оптимальный способ разделения многокомпонентных смесей // *Химическая промышленность.* 1965. № 3. С. 206-211.
127. Тимошенко А.В., Анохина Е.А., Буев Д.Л. Применение графов траекторий ректификации для синтеза технологических схем разделения // *Теоретические основы химической технологии.* 2004. Т. 38, № 2. С. 172-175.
128. Timoshenko A.V., Serafimov L.A. Graphs Analysis as a method of systems analysis of structural multiplicity of rectification separation flow sheets // *Theor. Found. Chem. Eng.* 1997. Vol. 31, № 5. P. 480-486.
129. Yang Kong Z., Yeh Lee H., Sunarso J. The evolution of process design and control for ternary azeotropic separation: Recent advances in distillation and future directions // *Sep. Purif. Technol.* 2022. Vol. 284. Article numer 120292.
130. Серафимов Л.А., Фролкова А.К., Челюскина Т.В. Подбор экстрактивных агентов при разделении биазеотропных бинарных смесей экстрактивной ректификацией // *Теоретические основы химической технологии.* 2009. Т. 43, № 6. С. 648-657.
131. Meirelles A., Weiss S., Herfurth H. Ethanol dehydration by extractive distillation // *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 1992. Vol. 53. P. 181-188.
132. Анохина Е.А., Рудаков Д.Г., Тимошенко А.В. Экстрактивная ректификация смеси изобутиловый спирт – изобутилацетат с диметилформамидом // *Химическая технология.* 2011. Т. 12, № 10. С. 627-633.
133. Lei Z., Li C., Chen B. Extractive Distillation: A Review // *Sep. Purif. Rev.* 2003. Vol. 32, № 2. P. 121-213.
134. Митюшкина И.А. Разделение бинарных биазеотропных смесей с использованием дополнительных веществ различной летучести / Дисс. ... канд. техн. наук. М.: МИТХТ, 2011. 217 с.
135. Павлов С.Ю. Выделение и очистка мономеров для синтетического каучука. Л.: Химия, 1987. 282 с.
136. Биттрих Г.Й., Гайле А.А., Лемпе Д., Проскуряков В.А., Семенов Л.В. Разделение углеводородов с использованием селективных растворителей. Л.: Химия, 1987. 192 с.
137. Зарецкий М.И. Комплексообразование бензола и галогенбензолов с органическими растворителями // *Российский химический журнал.* 1998. Т. XLII, № 6. С. 9-16.

138. You X. Thermodynamic Insight for the Design and Optimization of Extractive Distillation of 1.0-1a Class Separation / In Eng. Institut National Polytechnique de Toulouse, 2015. 151 p.
139. Shen W., Benyounes H., Gerbaud V. Extractive distillation: recent advances in operation strategies // *Reviews in Chemical Engineering*. 2014. Vol. 31, № 1. P. 13-26.
140. Gerbaud V., Rodriguez-Donis I., Hegely L. et al. Review of extractive distillation. Process design, operation, optimization and control // *Chem. Eng. Res. Des.* 2019. Vol. 141. P. 229-271.
141. Петлюк Ф.Б., Царанова Д.А., Исаев Б.А., Серафимов Л.А. Предварительный синтез и оценка возможных схем разделения азеотропных смесей // *Теоретические основы химической технологии*. 1985. Т. 19, № 4. С. 514-524.
142. Мягкова Т.О., Челюскина Т.В., Фролкова А.К. Разделение экстрактивной ректификацией тройной системы с двумя тройными азеотропами // *Химическая технология*. 2007. Т. 8, № 10. С. 477-479.
143. Челюскина Т.В., Митюшкина И.А., Фролкова А.К., Чернышова М.А. Разделение биазеотропных смесей с использованием легколетучих дополнительных веществ // *Химическая технология*. 2011. Т. 12, № 12. С. 730-735.
144. Сазонова А.Ю., Раева В.М., Челюскина Т.В., Фролкова А.К. Выбор экстрактивных агентов для разделения биазеотропной смеси бензол–перфторбензол на основе термодинамического критерия // *Теоретические основы химической технологии*. 2014. Т. 48, № 2. С. 163-172.
145. Челюскина Т.В., Бедретдинов Ф.Н., Фролкова А.К. Способ разделения биазеотропной смеси бутилпропионат - пропионовая кислота: пат. RU 2520484 С1. № 2013106948/05; заявл. 18.02.2013, опубл. 27.06.2014.
146. Bedretdinov F., Chelyuskina T., Frolkova A. Modeling of vapor–liquid equilibrium and extractive rectification of butyl-propionate – propionic acid mixture // *10th International Conference on Distillation & Absorption*. 2014, 14–17 September 2014, Friedrichshafen, Germany. Book of full papers. P. 928–933.
147. Бедретдинов Ф.Н., Прудников С.А., Челюскина Т.В. Математическое моделирование процесса экстрактивной ректификации смеси бутилпропионат – пропионовая кислота // *Химия и технология органических веществ*. 2021. Т. 20, № 4. С. 32–40.
148. Челюскина Т.В., Бедретдинов Ф.Н. Математическое моделирование экстрактивной ректификации смеси бутилбутират – масляная кислота // *Теоретические основы химической технологии*. 2016. Т. 50, № 5. С. 516-524.
149. Челюскина Т.В., Бедретдинов Ф.Н., Федюшина А.В. Способ разделения биазеотропной смеси бутилбутират - масляная кислота: пат. RU 2607812 С1. № 2015138761; заявл. 11.09.2015, опубл. 20.01.2017.
150. Челюскина Т.В., Митюшкина И.А., Чернышова М.А., Фролкова А.К. Математическое моделирование эволюции биазеотропии в системе изобутилацетат – уксусная кислота // *Вестник МИТХТ*. 2011. Т. 6, № 4. С. 47-50.
151. Wittig R., Lohmann J., Gmehling J. Vapor-Liquid Equilibria by UNIFAC Group Contribution. 6. Revision and Extension // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2003. Vol. 42, № 1. P. 183-188.

152. Серафимов Л.А., Челюскина Т.В., Якушев Р.А., Захлевный(Полковниченко) А.В. Взаимные переходы множеств диаграмм зеотропных, моно- и биазеотропных трехкомпонентных систем через образование бинарных внутренних тангенциальных азеотропов // Всероссийская научно-практическая конференция с международным участием: Теоретические и практические аспекты разработки инновационных ресурсосберегающих технологий разделения жидких смесей. Барнаул: Европринт, 2016. с. 13-16.
153. 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 // Теоретические основы химической технологии. 2018. Т. 52, № 6. С. 636-648.
154. Баутин Н.Н., Леонтович Е.А. Методы и приемы качественного исследования динамических систем на плоскости. М.: Наука, 1990. 312 с.
155. Серафимов Л.А., Челюскина Т.В. Основные закономерности векторных полей под двухфазных трехкомпонентных смесей. Сложные особые точки // Теоретические основы химической технологии. 2003. Т. 37, № 5. С. 516-524.
156. Челюскина Т.В., Полковниченко А.В., Модурова Д.Д. Анализ взаимных преобразований структур диаграмм трехкомпонентных систем путем образования бинарных граничных тангенциальных азеотропов // Теоретические основы химической технологии. 2020. Т. 54, № 4. С. 431-439.
157. Serafimov L.A. Thermodynamic and topological analysis of liquid–vapor phase equilibrium diagrams and problems of rectification of multicomponent mixtures // *Mathematical method in contemporary chemistry* / ed. Kuchanov S.I. Amsterdam: Gordon and Breach Publishers, 1996. P. 557.
158. Chelyuskina T.V., Polkovnichenko A.V., Modurova D.D. Definition of subtypes of three component system diagrams, containing binary biazotropic constituents and not having a ternary azeotropes // *XXII International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia, RCCT. Saint Petersburg. – Russia, 2019. P. 311.*
159. Челюскина Т.В., Полковниченко А.В., Модурова Д.Д. Расширение классификации трехкомпонентных систем, содержащих бинарные биазеотропные составляющие и не имеющих тройных азеотропов // Теоретические основы химической технологии. 2020. Т. 54, № 6. С. 738-746.
160. Chelyuskina T., Zakhlevniy(Polkovnichenko) A., Modurova D. Mutual transformation of diagrams of  $k=1$  and  $\alpha=1$  lines of three-component systems containing a binary biazotropic constituent // *45th International Conference of the SSCHE. Tatranské Matliare, Slovakia, 2018. P. 21.*
161. Polkovnichenko A.V., Chelyuskina T.V. Mutual transformations of  $\alpha=1$  lines diagrams of butyl butyrate – butyric acid –  $\gamma$ -butyrolactone system // *XXII International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia, RCCT. St. Petersburg. – Russia, 2019. P. 312.*

162. 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.
163. Пантелеев Е.В., Пантелеев П.Е., Пантелеева Г.В. Способ переработки сивушного масла: пат. RU 2471769 С2. № 2011108852/04; заявл. 09.03.2011, опубл. 10.01.2013.
164. Patidar P., Mahajani S.M. Esterification of Fusel Oil Using Reactive Distillation. Part II: Process Alternatives // Ind. Eng. Chem. Res. 2013. Vol. 52, № 47. P. 16637-16647.
165. Osorio-Viana W., Duque-Bernal M., Quintero-Arias J.D. et al. Activity model and consistent thermodynamic features for acetic acid–isoamyl alcohol–isoamyl acetate–water reactive system // Fluid Phase Equilib. 2013. Vol. 345. P. 68-80.
166. Sánchez C.A., Sánchez O.A., Orjuela A., Gil I.D., Rodríguez G. Vapor–Liquid Equilibrium for Binary Mixtures of Acetates in the Direct Esterification of Fusel Oil // J. Chem. Eng. Data. 2017. Vol. 62, № 1. P. 11-19.
167. Huang X. Modeling and Optimization of Acetic Acid Dehydration Process in Industrial Heterogeneous Azeotropic Distillation // Ph.D. Thesis, East China Univ. Sci. Technol. Shanghai 2014.
168. Gao H., Zhao F., Zhu L. et al. Dehydration of a Dilute Acetic Acid-Water Mixture via Batch Heteroazeotropic Distillation // Chem. Eng. Technol. 2021. Vol. 44, № 3. P. 477-487.
169. Иванов И.В., Лотхов В.А., Глебова Ю.А., Челюскина Т.В., Кулов Н.Н. Исследование фазового равновесия в системе бензол – гептан – N-метилпирролидон // Теоретические основы химической технологии. 2014. Т. 48, № 4. с. 363-371.
170. Гайле А.А., Сомов В.Е. Сульфолан. Получение и применение в качестве селективного растворителя. – 2-е изд., испр. и доп. СПб.: ХИМИЗДАТ, 2014. 392 с.
171. 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. М.: ИОНХ РАН, 2019. С. 278.
172. 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. М.: ИОНХ РАН, 2021. С. 305.
173. 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. М.: ИОНХ РАН, 2022. С. 234.
174. 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.

## **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 biazeotropic 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 biazeotropic 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 biazeotropic systems under external conditions change // XXIII International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia, RCCT-2022. – Kazan. – Russia. – 2022. – P. 332.

## Приложение 1

Сравнение псевдоэкспериментальных данных по модели UNIFAC-НОС с данными, полученными с использованием модели NRTL-НОС. Параметры бинарного взаимодействия уравнения NRTL-НОС приведены в Табл. 2.5

Система ИБА(1)-СФ(2) при давлении 760 мм рт. ст.						
x <sub>1</sub> , мол. д.	T, °C		Δ <sub>T</sub> , отн. %	y <sub>1</sub> , мол. д.		Δ <sub>y</sub> , отн. %
	UNIFAC-НОС	NRTL-НОС		UNIFAC-НОС	NRTL-НОС	
0	285.92	285.92	0	0	0	-
0.05	216.89	216.96	0.0281	0.8156	0.8153	0.0375
0.1	186.54	186.51	0.0177	0.9296	0.9297	0.0091
0.15	170.60	170.54	0.0346	0.9608	0.9609	0.0093
0.2	160.64	160.58	0.0380	0.9739	0.9740	0.0067
0.25	153.71	153.65	0.0346	0.9808	0.9808	0.0045
0.3	148.53	148.49	0.0279	0.9850	0.9850	0.0028
0.35	144.45	144.42	0.0197	0.9878	0.9878	0.0016
0.4	141.10	141.08	0.0114	0.9899	0.9899	0.0007
0.45	138.24	138.24	0.0039	0.9915	0.9915	0.0001
0.5	135.73	135.74	0.0024	0.9927	0.9927	0.0003
0.55	133.47	133.48	0.0071	0.9938	0.9938	0.0005
0.6	131.38	131.40	0.0103	0.9947	0.9947	0.0005
0.65	129.42	129.44	0.0117	0.9956	0.9956	0.0005
0.7	127.55	127.56	0.0116	0.9963	0.9963	0.0003
0.75	125.73	125.74	0.0103	0.9970	0.9970	0.0002
0.8	123.95	123.96	0.0081	0.9977	0.9977	0.0000
0.85	122.19	122.20	0.0055	0.9983	0.9983	0.0001
0.9	120.45	120.45	0.0029	0.9989	0.9989	0.0002
0.95	118.69	118.70	0.0008	0.9994	0.9994	0.0002
1	116.93	116.93	0	1	1	0
Система ИБА(1)-СФ(2) при давлении 200 мм рт. ст.						
x <sub>1</sub> , мол. д.	T, °C		Δ <sub>T</sub> , отн. %	y <sub>1</sub> , мол. д.		Δ <sub>y</sub> , отн. %
	UNIFAC-НОС	NRTL-НОС		UNIFAC-НОС	NRTL-НОС	
0	229.50	229.50	0	0	0	-
0.05	150.16	150.19	0.0143	0.9283	0.9283	0.0064
0.1	127.03	127.04	0.0110	0.9745	0.9745	0.0014
0.15	115.59	115.61	0.0126	0.9858	0.9857	0.0008
0.2	108.52	108.54	0.0170	0.9904	0.9904	0.0007
0.25	103.62	103.64	0.0230	0.9929	0.9929	0.0007
0.3	99.95	99.98	0.0299	0.9944	0.9944	0.0008
0.35	97.06	97.09	0.0365	0.9954	0.9954	0.0008
0.4	94.67	94.71	0.0420	0.9961	0.9961	0.0008
0.45	92.64	92.68	0.0458	0.9967	0.9967	0.0007
0.5	90.84	90.89	0.0476	0.9972	0.9972	0.0006
0.55	89.22	89.27	0.0472	0.9976	0.9976	0.0005
0.6	87.72	87.76	0.0447	0.9979	0.9979	0.0004

0.65	86.30	86.34	0.0403	0.9983	0.9982	0.0002
0.7	84.94	84.97	0.0344	0.9985	0.9985	0.0001
0.75	83.62	83.64	0.0274	0.9988	0.9988	0.0001
0.8	82.31	82.33	0.0199	0.9991	0.9991	0.0002
0.85	81.02	81.03	0.0126	0.9993	0.9993	0.0003
0.9	79.72	79.72	0.0063	0.9995	0.9995	0.0003
0.95	78.41	78.41	0.0018	0.9998	0.9998	0.0002
1	77.09	77.09	0	1	1	0
Система УК(1)-СФ(2) при давлении 760 мм рт. ст.						
x <sub>1</sub> , мол. д.	Т, °С		Δ <sub>Т</sub> , отн. %	y <sub>1</sub> , мол. д.		Δ <sub>у</sub> , отн. %
	UNIFAC-НОС	NRTL-НОС		UNIFAC-НОС	NRTL-НОС	
0	285.92	285.92	0	0	0	-
0.05	245.37	245.45	0.0330	0.6201	0.6193	0.1284
0.1	222.17	222.03	0.0609	0.8082	0.8089	0.0867
0.15	206.29	206.17	0.0590	0.8885	0.8889	0.0416
0.2	194.26	194.22	0.0199	0.9298	0.9299	0.0032
0.25	184.55	184.60	0.0272	0.9536	0.9534	0.0149
0.3	176.38	176.51	0.0695	0.9682	0.9680	0.0203
0.35	169.32	169.49	0.1016	0.9777	0.9775	0.0193
0.4	163.09	163.29	0.1214	0.9841	0.9839	0.0158
0.45	157.50	157.70	0.1290	0.9885	0.9884	0.0116
0.5	152.44	152.63	0.1255	0.9916	0.9916	0.0078
0.55	147.80	147.97	0.1130	0.9939	0.9938	0.0048
0.6	143.53	143.67	0.0942	0.9955	0.9955	0.0027
0.65	139.58	139.68	0.0719	0.9967	0.9967	0.0013
0.7	135.89	135.96	0.0492	0.9977	0.9977	0.0005
0.75	132.44	132.48	0.0287	0.9983	0.9983	0.0001
0.8	129.20	129.21	0.0127	0.9989	0.9989	0.0000
0.85	126.13	126.14	0.0025	0.9993	0.9993	0.0001
0.9	123.23	123.23	0.0017	0.9996	0.9996	0.0001
0.95	120.47	120.47	0.0013	0.9998	0.9998	0.0001
1	117.82	117.82	0	1	1	0
Система УК(1)-СФ(2) при давлении 200 мм рт. ст.						
x <sub>1</sub> , мол. д.	Т, °С		Δ <sub>Т</sub> , отн. %	y <sub>1</sub> , мол. д.		Δ <sub>у</sub> , отн. %
	UNIFAC-НОС	NRTL-НОС		UNIFAC-НОС	NRTL-НОС	
0	229.50	229.50	0	0	0	-
0.05	189.54	189.37	0.0898	0.7128	0.7145	0.2291
0.1	168.79	168.76	0.0197	0.8720	0.8722	0.0168
0.15	154.98	155.05	0.0448	0.9313	0.9311	0.0232
0.2	144.58	144.68	0.0732	0.9593	0.9591	0.0208
0.25	136.19	136.28	0.0638	0.9744	0.9743	0.0104
0.3	129.14	129.16	0.0213	0.9832	0.9832	0.0012
0.35	123.03	122.97	0.0471	0.9886	0.9887	0.0049
0.4	117.64	117.48	0.1332	0.9921	0.9922	0.0080
0.45	112.81	112.56	0.2271	0.9945	0.9946	0.0089
0.5	108.44	108.10	0.3187	0.9961	0.9961	0.0083

0.55	104.45	104.04	0.3979	0.9972	0.9972	0.0069
0.6	100.79	100.33	0.4551	0.9980	0.9980	0.0051
0.65	97.40	96.93	0.4826	0.9986	0.9986	0.0033
0.7	94.26	93.81	0.4754	0.9990	0.9990	0.0016
0.75	91.33	90.93	0.4315	0.9993	0.9993	0.0003
0.8	88.58	88.26	0.3541	0.9995	0.9995	0.0007
0.85	85.99	85.78	0.2516	0.9997	0.9997	0.0012
0.9	83.55	83.44	0.1397	0.9998	0.9998	0.0013
0.95	81.24	81.20	0.0435	0.9999	0.9999	0.0009
1	79.02	79.02	0	1	1	0

## Приложение 2

Данные о фазовом равновесии жидкость-пар в системе ИБА-УК-СФ при различных давлениях, рассчитанные по уравнению NRTL-НОС. Параметры бинарного взаимодействия уравнения NRTL-НОС приведены в Табл. 2.5

Система ИБА-УК-СФ при давлении 200 мм рт. ст.									
Т, °С	х, мол. д.			у, мол. д.			К	К	альфа
	ИБА	УК	СФ	ИБА	УК	СФ	ИБА	УК	ИБА/УК
79.02	0	1	0	0	1	0	-	1.0000	-
78.91	0.05	0.95	0	0.0526	0.9474	0	1.0522	0.9973	1.0551
78.80	0.1	0.9	0	0.1050	0.8950	0	1.0505	0.9944	1.0564
78.70	0.15	0.85	0	0.1571	0.8429	0	1.0473	0.9917	1.0561
78.61	0.2	0.8	0	0.2086	0.7914	0	1.0430	0.9893	1.0543
78.53	0.25	0.75	0	0.2595	0.7405	0	1.0379	0.9874	1.0512
78.46	0.3	0.7	0	0.3097	0.6903	0	1.0323	0.9862	1.0468
78.40	0.35	0.65	0	0.3593	0.6407	0	1.0266	0.9857	1.0416
78.35	0.4	0.6	0	0.4085	0.5915	0	1.0212	0.9859	1.0358
78.31	0.45	0.55	0	0.4573	0.5427	0	1.0161	0.9868	1.0297
78.28	0.5	0.5	0	0.5060	0.4940	0	1.0119	0.9881	1.0241
78.26	0.55	0.45	0	0.5548	0.4452	0	1.0087	0.9893	1.0196
78.24	0.6	0.4	0	0.6041	0.3959	0	1.0068	0.9897	1.0173
78.22	0.65	0.35	0	0.6542	0.3458	0	1.0064	0.9881	1.0185
78.20	0.7	0.3	0	0.7052	0.2948	0	1.0075	0.9825	1.0254
78.16	0.75	0.25	0	0.7575	0.2425	0	1.0100	0.9701	1.0411
78.11	0.8	0.2	0	0.8107	0.1893	0	1.0134	0.9464	1.0708
78.01	0.85	0.15	0	0.8643	0.1357	0	1.0168	0.9049	1.1236
77.85	0.9	0.1	0	0.9164	0.0836	0	1.0182	0.8361	1.2179
77.57	0.95	0.05	0	0.9637	0.0363	0	1.0144	0.7265	1.3963
77.09	1	0	0	1	0	0	1	-	-
83.44	0	0.9	0.1	0.0000	0.9998	0.0002	-	1.1109	-
82.99	0.045	0.855	0.1	0.0682	0.9315	0.0002	1.5166	1.0895	1.3920
82.56	0.09	0.81	0.1	0.1364	0.8634	0.0002	1.5156	1.0659	1.4219
82.15	0.135	0.765	0.1	0.2040	0.7957	0.0003	1.5112	1.0402	1.4528
81.76	0.18	0.72	0.1	0.2707	0.7290	0.0003	1.5037	1.0126	1.4850
81.39	0.225	0.675	0.1	0.3360	0.6636	0.0003	1.4935	0.9832	1.5190
81.04	0.27	0.63	0.1	0.3998	0.5998	0.0004	1.4809	0.9520	1.5555
80.71	0.315	0.585	0.1	0.4619	0.5377	0.0004	1.4663	0.9192	1.5952
80.39	0.36	0.54	0.1	0.5219	0.4776	0.0005	1.4498	0.8845	1.6391
80.09	0.405	0.495	0.1	0.5798	0.4197	0.0005	1.4316	0.8478	1.6886
79.80	0.45	0.45	0.1	0.6354	0.3640	0.0006	1.4119	0.8090	1.7453
79.52	0.495	0.405	0.1	0.6884	0.3109	0.0007	1.3907	0.7677	1.8115
79.24	0.54	0.36	0.1	0.7387	0.2605	0.0008	1.3679	0.7237	1.8901

78.95	0.585	0.315	0.1	0.7859	0.2132	0.0009	1.3435	0.6767	1.9853
78.66	0.63	0.27	0.1	0.8298	0.1691	0.0010	1.3172	0.6264	2.1026
78.36	0.675	0.225	0.1	0.8699	0.1289	0.0012	1.2887	0.5728	2.2500
78.04	0.72	0.18	0.1	0.9057	0.0928	0.0014	1.2580	0.5157	2.4392
77.70	0.765	0.135	0.1	0.9368	0.0615	0.0017	1.2246	0.4557	2.6874
77.34	0.81	0.09	0.1	0.9626	0.0354	0.0020	1.1884	0.3933	3.0214
76.96	0.855	0.045	0.1	0.9827	0.0148	0.0024	1.1494	0.3299	3.4837
76.56	0.9	0	0.1	0.9971	0.0000	0.0029	1.1079	-	-
88.26	0	0.8	0.2	0.0000	0.9995	0.0005	-	1.2494	-
87.22	0.04	0.76	0.2	0.0861	0.9134	0.0005	2.1518	1.2019	1.7904
86.22	0.08	0.72	0.2	0.1705	0.8289	0.0005	2.1319	1.1513	1.8518
85.28	0.12	0.68	0.2	0.2526	0.7468	0.0006	2.1051	1.0983	1.9167
84.39	0.16	0.64	0.2	0.3316	0.6678	0.0006	2.0723	1.0435	1.9859
83.54	0.2	0.6	0.2	0.4069	0.5925	0.0006	2.0344	0.9875	2.0602
82.75	0.24	0.56	0.2	0.4781	0.5212	0.0007	1.9922	0.9307	2.1406
81.99	0.28	0.52	0.2	0.5450	0.4542	0.0007	1.9466	0.8735	2.2284
81.28	0.32	0.48	0.2	0.6074	0.3918	0.0008	1.8981	0.8163	2.3252
80.60	0.36	0.44	0.2	0.6651	0.3341	0.0008	1.8474	0.7594	2.4329
79.95	0.4	0.4	0.2	0.7180	0.2811	0.0008	1.7951	0.7028	2.5540
79.33	0.44	0.36	0.2	0.7662	0.2329	0.0009	1.7414	0.6469	2.6919
78.73	0.48	0.32	0.2	0.8097	0.1894	0.0010	1.6868	0.5918	2.8504
78.15	0.52	0.28	0.2	0.8485	0.1505	0.0010	1.6317	0.5376	3.0351
77.59	0.56	0.24	0.2	0.8826	0.1163	0.0011	1.5761	0.4845	3.2530
77.04	0.6	0.2	0.2	0.9123	0.0866	0.0011	1.5205	0.4328	3.5136
76.50	0.64	0.16	0.2	0.9376	0.0612	0.0012	1.4650	0.3825	3.8299
75.97	0.68	0.12	0.2	0.9586	0.0401	0.0013	1.4097	0.3341	4.2199
75.45	0.72	0.08	0.2	0.9756	0.0230	0.0014	1.3550	0.2878	4.7089
74.94	0.76	0.04	0.2	0.9888	0.0098	0.0015	1.3010	0.2440	5.3330
74.43	0.8	0	0.2	0.9985	0.0000	0.0015	1.2481	-	-
100.33	0	0.6	0.4	0.0000	0.9980	0.0020	-	1.6634	-
97.36	0.03	0.57	0.4	0.1309	0.8673	0.0019	4.3624	1.5215	2.8671
94.68	0.06	0.54	0.4	0.2497	0.7485	0.0018	4.1617	1.3862	3.0023
92.27	0.09	0.51	0.4	0.3562	0.6421	0.0017	3.9583	1.2590	3.1439
90.10	0.12	0.48	0.4	0.4509	0.5476	0.0016	3.7571	1.1408	3.2934
88.13	0.15	0.45	0.4	0.5342	0.4643	0.0015	3.5617	1.0317	3.4523
86.34	0.18	0.42	0.4	0.6073	0.3912	0.0014	3.3741	0.9315	3.6221
84.71	0.21	0.39	0.4	0.6711	0.3276	0.0014	3.1956	0.8399	3.8047
83.22	0.24	0.36	0.4	0.7264	0.2723	0.0013	3.0268	0.7563	4.0023
81.85	0.27	0.33	0.4	0.7743	0.2244	0.0013	2.8679	0.6800	4.2175
80.60	0.3	0.3	0.4	0.8156	0.1831	0.0012	2.7187	0.6105	4.4534
79.44	0.33	0.27	0.4	0.8511	0.1477	0.0012	2.5790	0.5472	4.7135
78.36	0.36	0.24	0.4	0.8814	0.1175	0.0012	2.4483	0.4894	5.0025
77.37	0.39	0.21	0.4	0.9071	0.0917	0.0011	2.3260	0.4367	5.3260

76.44	0.42	0.18	0.4	0.9289	0.0700	0.0011	2.2117	0.3887	5.6907
75.57	0.45	0.15	0.4	0.9472	0.0517	0.0011	2.1049	0.3447	6.1057
74.76	0.48	0.12	0.4	0.9624	0.0366	0.0011	2.0049	0.3046	6.5821
73.99	0.51	0.09	0.4	0.9748	0.0241	0.0011	1.9114	0.2679	7.1348
73.27	0.54	0.06	0.4	0.9849	0.0141	0.0010	1.8239	0.2343	7.7834
72.59	0.57	0.03	0.4	0.9929	0.0061	0.0010	1.7419	0.2036	8.5543
71.93	0.6	0	0.4	0.9990	0.0000	0.0010	1.6650	-	-
117.48	0	0.4	0.6	0.0000	0.9922	0.0078	-	2.4805	-
111.70	0.02	0.38	0.6	0.1913	0.8023	0.0064	9.5664	2.1113	4.5311
106.78	0.04	0.36	0.6	0.3450	0.6497	0.0053	8.6238	1.8048	4.7781
102.56	0.06	0.34	0.6	0.4679	0.5276	0.0045	7.7985	1.5518	5.0256
98.92	0.08	0.32	0.6	0.5666	0.4295	0.0039	7.0827	1.3422	5.2768
95.75	0.1	0.3	0.6	0.6463	0.3503	0.0034	6.4631	1.1677	5.5349
92.97	0.12	0.28	0.6	0.7111	0.2859	0.0030	5.9257	1.0212	5.8029
90.51	0.14	0.26	0.6	0.7641	0.2333	0.0027	5.4577	0.8971	6.0835
88.33	0.16	0.24	0.6	0.8077	0.1899	0.0024	5.0480	0.7913	6.3796
86.36	0.18	0.22	0.6	0.8437	0.1541	0.0022	4.6875	0.7002	6.6941
84.60	0.2	0.2	0.6	0.8737	0.1243	0.0020	4.3685	0.6214	7.0301
82.99	0.22	0.18	0.6	0.8987	0.0995	0.0019	4.0848	0.5527	7.3911
81.53	0.24	0.16	0.6	0.9195	0.0788	0.0017	3.8312	0.4924	7.7811
80.20	0.26	0.14	0.6	0.9369	0.0615	0.0016	3.6034	0.4392	8.2047
78.97	0.28	0.12	0.6	0.9514	0.0470	0.0015	3.3979	0.3920	8.6672
77.84	0.3	0.1	0.6	0.9635	0.0350	0.0015	3.2118	0.3501	9.1749
76.80	0.32	0.08	0.6	0.9736	0.0250	0.0014	3.0426	0.3125	9.7356
75.83	0.34	0.06	0.6	0.9820	0.0167	0.0013	2.8881	0.2788	10.3588
74.93	0.36	0.04	0.6	0.9888	0.0099	0.0013	2.7467	0.2484	11.0560
74.10	0.38	0.02	0.6	0.9944	0.0044	0.0012	2.6168	0.2210	11.8419
73.30	0.4	0	0.6	0.9988	0.0000	0.0012	2.4971	-	-
144.68	0	0.2	0.8	0.0000	0.9591	0.0409	-	4.7957	-
135.81	0.01	0.19	0.8	0.2577	0.7128	0.0294	25.7713	3.7518	6.8690
128.40	0.02	0.18	0.8	0.4391	0.5390	0.0219	21.9553	2.9942	7.3327
122.19	0.03	0.17	0.8	0.5684	0.4147	0.0169	18.9478	2.4391	7.7683
116.95	0.04	0.16	0.8	0.6626	0.3239	0.0134	16.5662	2.0245	8.1829
112.47	0.05	0.15	0.8	0.7329	0.2562	0.0110	14.6579	1.7077	8.5836
108.61	0.06	0.14	0.8	0.7864	0.2044	0.0091	13.1072	1.4602	8.9761
105.23	0.07	0.13	0.8	0.8280	0.1642	0.0078	11.8292	1.2631	9.3656
102.25	0.08	0.12	0.8	0.8609	0.1324	0.0067	10.7617	1.1031	9.7561
99.60	0.09	0.11	0.8	0.8873	0.1068	0.0059	9.8590	0.9712	10.1514
97.23	0.1	0.1	0.8	0.9087	0.0861	0.0052	9.0872	0.8610	10.5544
95.09	0.11	0.09	0.8	0.9263	0.0691	0.0046	8.4206	0.7677	10.9681
93.14	0.12	0.08	0.8	0.9408	0.0550	0.0042	7.8398	0.6880	11.3952
91.37	0.13	0.07	0.8	0.9529	0.0433	0.0038	7.3297	0.6191	11.8383
89.74	0.14	0.06	0.8	0.9630	0.0336	0.0035	6.8783	0.5592	12.3001

88.24	0.15	0.05	0.8	0.9715	0.0253	0.0032	6.4764	0.5066	12.7832
86.85	0.16	0.04	0.8	0.9786	0.0184	0.0030	6.1164	0.4602	13.2905
85.57	0.17	0.03	0.8	0.9847	0.0126	0.0028	5.7921	0.4190	13.8251
84.37	0.18	0.02	0.8	0.9898	0.0076	0.0026	5.4987	0.3821	14.3901
83.25	0.19	0.01	0.8	0.9941	0.0035	0.0024	5.2320	0.3490	14.9893
82.20	0.2	0	0.8	0.9977	0.0000	0.0023	4.9887	-	-
168.75	0	0.1	0.9	0.0000	0.8722	0.1278	-	8.7219	-
159.42	0.005	0.095	0.9	0.2626	0.6451	0.0922	52.5286	6.7910	7.7350
151.33	0.01	0.09	0.9	0.4468	0.4849	0.0683	44.6808	5.3873	8.2937
144.37	0.015	0.085	0.9	0.5771	0.3708	0.0521	38.4745	4.3618	8.8208
138.38	0.02	0.08	0.9	0.6710	0.2881	0.0409	33.5518	3.6010	9.3173
133.19	0.025	0.075	0.9	0.7402	0.2269	0.0329	29.6088	3.0255	9.7864
128.67	0.03	0.07	0.9	0.7923	0.1807	0.0270	26.4108	2.5810	10.2327
124.68	0.035	0.065	0.9	0.8324	0.1450	0.0226	23.7824	2.2309	10.6603
121.14	0.04	0.06	0.9	0.8638	0.1170	0.0192	21.5940	1.9501	11.0732
117.97	0.045	0.055	0.9	0.8887	0.0947	0.0166	19.7499	1.7212	11.4748
115.12	0.05	0.05	0.9	0.9089	0.0766	0.0145	18.1785	1.5317	11.8680
112.54	0.055	0.045	0.9	0.9254	0.0618	0.0128	16.8260	1.3729	12.2555
110.18	0.06	0.04	0.9	0.9391	0.0495	0.0114	15.6513	1.2383	12.6393
108.02	0.065	0.035	0.9	0.9505	0.0393	0.0102	14.6226	1.1230	13.0215
106.03	0.07	0.03	0.9	0.9601	0.0307	0.0092	13.7151	1.0232	13.4037
104.19	0.075	0.025	0.9	0.9682	0.0234	0.0084	12.9090	0.9363	13.7875
102.48	0.08	0.02	0.9	0.9751	0.0172	0.0077	12.1887	0.8599	14.1742
100.89	0.085	0.015	0.9	0.9810	0.0119	0.0071	11.5414	0.7924	14.5652
99.40	0.09	0.01	0.9	0.9861	0.0073	0.0066	10.9569	0.7323	14.9614
98.01	0.095	0.005	0.9	0.9905	0.0034	0.0061	10.4265	0.6786	15.3643
96.69	0.1	0	0.9	0.9944	0.0000	0.0056	9.9436	-	-
Система ИБА-УК-СФ при давлении 426.9 мм рт. ст.									
Т, °С	х, мол. д.			у, мол. д.			К		альфа
	ИБА	УК	СФ	ИБА	УК	СФ	ИБА	УК	ИБА/УК
99.91	0	1	0	0.0000	1.0000	0	-	1.0000	-
99.84	0.05	0.95	0	0.0515	0.9485	0	1.0294	0.9985	1.0310
99.78	0.1	0.9	0	0.1029	0.8971	0	1.0294	0.9967	1.0328
99.71	0.15	0.85	0	0.1542	0.8458	0	1.0280	0.9951	1.0331
99.65	0.2	0.8	0	0.2051	0.7949	0	1.0253	0.9937	1.0319
99.59	0.25	0.75	0	0.2555	0.7445	0	1.0219	0.9927	1.0294
99.55	0.3	0.7	0	0.3054	0.6946	0	1.0179	0.9923	1.0257
99.51	0.35	0.65	0	0.3548	0.6452	0	1.0137	0.9926	1.0212
99.49	0.4	0.6	0	0.4038	0.5962	0	1.0096	0.9936	1.0161
99.47	0.45	0.55	0	0.4527	0.5473	0	1.0060	0.9951	1.0109
99.46	0.5	0.5	0	0.5015	0.4985	0	1.0030	0.9970	1.0060
99.45	0.55	0.45	0	0.5505	0.4495	0	1.0009	0.9989	1.0020
99.45	0.6	0.4	0	0.6000	0.4000	0	1.0000	1.0000	1.0000



99.45	0.65	0.35	0	0.6502	0.3498	0	1.0004	0.9993	1.0010
99.44	0.7	0.3	0	0.7014	0.2986	0	1.0021	0.9952	1.0069
99.43	0.75	0.25	0	0.7537	0.2463	0	1.0050	0.9851	1.0201
99.39	0.8	0.2	0	0.8069	0.1931	0	1.0087	0.9654	1.0448
99.31	0.85	0.15	0	0.8604	0.1396	0	1.0123	0.9305	1.0879
99.16	0.9	0.1	0	0.9127	0.0873	0	1.0141	0.8727	1.1621
98.91	0.95	0.05	0	0.9610	0.0391	0	1.0115	0.7810	1.2952
98.43	1	0	0	1	0	0	1	-	-
104.88	0	0.9	0.1	0.0000	0.9997	0.0003	-	1.1108	-
104.48	0.045	0.855	0.1	0.0663	0.9334	0.0003	1.4727	1.0917	1.3490
104.08	0.09	0.81	0.1	0.1328	0.8669	0.0004	1.4751	1.0702	1.3784
103.70	0.135	0.765	0.1	0.1990	0.8006	0.0004	1.4741	1.0465	1.4086
103.33	0.18	0.72	0.1	0.2646	0.7349	0.0005	1.4701	1.0207	1.4402
102.98	0.225	0.675	0.1	0.3292	0.6703	0.0005	1.4632	0.9930	1.4736
102.63	0.27	0.63	0.1	0.3926	0.6069	0.0006	1.4540	0.9633	1.5094
102.30	0.315	0.585	0.1	0.4544	0.5450	0.0006	1.4425	0.9316	1.5484
101.99	0.36	0.54	0.1	0.5145	0.4848	0.0007	1.4291	0.8978	1.5917
101.68	0.405	0.495	0.1	0.5726	0.4266	0.0008	1.4138	0.8618	1.6406
101.37	0.45	0.45	0.1	0.6286	0.3705	0.0009	1.3968	0.8233	1.6966
101.07	0.495	0.405	0.1	0.6822	0.3168	0.0011	1.3781	0.7821	1.7620
100.76	0.54	0.36	0.1	0.7331	0.2657	0.0012	1.3576	0.7380	1.8396
100.45	0.585	0.315	0.1	0.7810	0.2175	0.0014	1.3351	0.6906	1.9333
100.12	0.63	0.27	0.1	0.8256	0.1728	0.0017	1.3104	0.6398	2.0481
99.77	0.675	0.225	0.1	0.8663	0.1318	0.0020	1.2833	0.5857	2.1912
99.40	0.72	0.18	0.1	0.9026	0.0951	0.0023	1.2536	0.5284	2.3725
99.01	0.765	0.135	0.1	0.9340	0.0632	0.0028	1.2209	0.4685	2.6060
98.60	0.81	0.09	0.1	0.9601	0.0366	0.0033	1.1853	0.4071	2.9116
98.16	0.855	0.045	0.1	0.9805	0.0156	0.0040	1.1467	0.3457	3.3172
97.70	0.9	0	0.1	0.9952	0.0000	0.0048	1.1058	-	-
110.36	0	0.8	0.2	0.0000	0.9992	0.0008	-	1.2490	-
109.36	0.04	0.76	0.2	0.0832	0.9160	0.0008	2.0792	1.2053	1.7251
108.38	0.08	0.72	0.2	0.1654	0.8337	0.0009	2.0677	1.1579	1.7857
107.44	0.12	0.68	0.2	0.2459	0.7532	0.0009	2.0489	1.1076	1.8498
106.53	0.16	0.64	0.2	0.3238	0.6752	0.0010	2.0236	1.0550	1.9181
105.66	0.2	0.6	0.2	0.3985	0.6004	0.0011	1.9927	1.0007	1.9914
104.82	0.24	0.56	0.2	0.4697	0.5292	0.0011	1.9570	0.9450	2.0708
104.01	0.28	0.52	0.2	0.5368	0.4620	0.0012	1.9171	0.8885	2.1576
103.24	0.32	0.48	0.2	0.5996	0.3991	0.0012	1.8738	0.8316	2.2533
102.49	0.36	0.44	0.2	0.6579	0.3407	0.0013	1.8276	0.7744	2.3599
101.76	0.4	0.4	0.2	0.7116	0.2870	0.0014	1.7791	0.7174	2.4797
101.05	0.44	0.36	0.2	0.7606	0.2379	0.0015	1.7286	0.6609	2.6158
100.36	0.48	0.32	0.2	0.8049	0.1936	0.0016	1.6768	0.6049	2.7720
99.69	0.52	0.28	0.2	0.8444	0.1540	0.0017	1.6238	0.5499	2.9531

99.02	0.56	0.24	0.2	0.8792	0.1190	0.0018	1.5700	0.4960	3.1654
98.37	0.6	0.2	0.2	0.9094	0.0887	0.0019	1.5156	0.4436	3.4171
97.72	0.64	0.16	0.2	0.9351	0.0629	0.0020	1.4611	0.3929	3.7184
97.08	0.68	0.12	0.2	0.9565	0.0413	0.0022	1.4066	0.3445	4.0829
96.45	0.72	0.08	0.2	0.9738	0.0239	0.0023	1.3525	0.2987	4.5281
95.84	0.76	0.04	0.2	0.9873	0.0102	0.0024	1.2991	0.2559	5.0760
95.21	0.8	0	0.2	0.9975	0.0000	0.0025	1.2468	-	-
123.78	0	0.6	0.4	0.0000	0.9968	0.0032	-	1.6614	-
120.89	0.03	0.57	0.4	0.1246	0.8724	0.0030	4.1532	1.5305	2.7137
118.20	0.06	0.54	0.4	0.2398	0.7573	0.0029	3.9973	1.4024	2.8504
115.70	0.09	0.51	0.4	0.3447	0.6525	0.0028	3.8303	1.2794	2.9938
113.39	0.12	0.48	0.4	0.4390	0.5584	0.0026	3.6584	1.1632	3.1450
111.25	0.15	0.45	0.4	0.5229	0.4746	0.0025	3.4858	1.0547	3.3051
109.28	0.18	0.42	0.4	0.5969	0.4007	0.0024	3.3159	0.9541	3.4755
107.46	0.21	0.39	0.4	0.6617	0.3360	0.0023	3.1510	0.8614	3.6579
105.77	0.24	0.36	0.4	0.7182	0.2795	0.0023	2.9926	0.7765	3.8540
104.20	0.27	0.33	0.4	0.7672	0.2306	0.0022	2.8415	0.6988	4.0661
102.75	0.3	0.3	0.4	0.8095	0.1884	0.0021	2.6983	0.6280	4.2966
101.39	0.33	0.27	0.4	0.8458	0.1521	0.0020	2.5631	0.5635	4.5486
100.13	0.36	0.24	0.4	0.8769	0.1211	0.0020	2.4358	0.5048	4.8256
98.94	0.39	0.21	0.4	0.9033	0.0948	0.0019	2.3161	0.4513	5.1317
97.83	0.42	0.18	0.4	0.9256	0.0725	0.0019	2.2038	0.4028	5.4719
96.79	0.45	0.15	0.4	0.9444	0.0538	0.0018	2.0986	0.3586	5.8523
95.81	0.48	0.12	0.4	0.9600	0.0382	0.0018	1.9999	0.3185	6.2800
94.88	0.51	0.09	0.4	0.9728	0.0254	0.0018	1.9075	0.2820	6.7640
94.00	0.54	0.06	0.4	0.9833	0.0149	0.0017	1.8210	0.2489	7.3149
93.17	0.57	0.03	0.4	0.9917	0.0066	0.0017	1.7398	0.2190	7.9457
92.34	0.6	0	0.4	0.9983	0.0000	0.0017	1.6639	-	-
142.28	0	0.4	0.6	0.0000	0.9882	0.0118	-	2.4704	-
136.79	0.02	0.38	0.6	0.1765	0.8134	0.0101	8.8253	2.1405	4.1229
131.87	0.04	0.36	0.6	0.3241	0.6673	0.0086	8.1015	1.8536	4.3706
127.50	0.06	0.34	0.6	0.4458	0.5467	0.0075	7.4302	1.6080	4.6206
123.60	0.08	0.32	0.6	0.5457	0.4478	0.0065	6.8212	1.3994	4.8744
120.14	0.1	0.3	0.6	0.6275	0.3667	0.0057	6.2754	1.2224	5.1336
117.04	0.12	0.28	0.6	0.6947	0.3002	0.0051	5.7894	1.0721	5.4001
114.26	0.14	0.26	0.6	0.7500	0.2454	0.0046	5.3573	0.9439	5.6759
111.76	0.16	0.24	0.6	0.7957	0.2002	0.0041	4.9732	0.8340	5.9631
109.50	0.18	0.22	0.6	0.8336	0.1627	0.0038	4.6310	0.7393	6.2638
107.44	0.2	0.2	0.6	0.8651	0.1315	0.0035	4.3254	0.6573	6.5803
105.57	0.22	0.18	0.6	0.8913	0.1055	0.0032	4.0515	0.5859	6.9150
103.85	0.24	0.16	0.6	0.9133	0.0837	0.0030	3.8054	0.5234	7.2706
102.28	0.26	0.14	0.6	0.9316	0.0656	0.0028	3.5832	0.4684	7.6498
100.83	0.28	0.12	0.6	0.9470	0.0504	0.0026	3.3822	0.4198	8.0560

99.48	0.3	0.1	0.6	0.9599	0.0377	0.0025	3.1995	0.3767	8.4929
98.24	0.32	0.08	0.6	0.9706	0.0271	0.0023	3.0331	0.3383	8.9647
97.08	0.34	0.06	0.6	0.9795	0.0182	0.0022	2.8810	0.3040	9.4762
96.01	0.36	0.04	0.6	0.9870	0.0109	0.0021	2.7415	0.2733	10.0330
95.00	0.38	0.02	0.6	0.9931	0.0049	0.0020	2.6133	0.2456	10.6416
94.02	0.4	0	0.6	0.9981	0.0000	0.0019	2.4952	-	-
171.39	0	0.2	0.8	0.0000	0.9442	0.0558	-	4.7208	-
163.32	0.01	0.19	0.8	0.2247	0.7321	0.0432	22.4651	3.8533	5.8301
156.16	0.02	0.18	0.8	0.3955	0.5706	0.0339	19.7751	3.1698	6.2385
149.86	0.03	0.17	0.8	0.5248	0.4481	0.0271	17.4919	2.6361	6.6355
144.33	0.04	0.16	0.8	0.6230	0.3549	0.0221	15.5753	2.2183	7.0212
139.48	0.05	0.15	0.8	0.6985	0.2833	0.0183	13.9691	1.8884	7.3973
135.20	0.06	0.14	0.8	0.7571	0.2275	0.0154	12.6186	1.6248	7.7661
131.41	0.07	0.13	0.8	0.8033	0.1835	0.0132	11.4760	1.4115	8.1302
128.02	0.08	0.12	0.8	0.8402	0.1484	0.0114	10.5021	1.2367	8.4919
124.98	0.09	0.11	0.8	0.8699	0.1201	0.0100	9.6655	1.0917	8.8537
122.24	0.1	0.1	0.8	0.8941	0.0970	0.0089	8.9412	0.9700	9.2176
119.75	0.11	0.09	0.8	0.9140	0.0780	0.0079	8.3094	0.8669	9.5855
117.48	0.12	0.08	0.8	0.9305	0.0623	0.0072	7.7545	0.7786	9.9594
115.40	0.13	0.07	0.8	0.9443	0.0492	0.0065	7.2640	0.7025	10.3408
113.48	0.14	0.06	0.8	0.9559	0.0382	0.0060	6.8276	0.6362	10.7316
111.72	0.15	0.05	0.8	0.9656	0.0289	0.0055	6.4374	0.5782	11.1333
110.08	0.16	0.04	0.8	0.9738	0.0211	0.0051	6.0865	0.5271	11.5475
108.56	0.17	0.03	0.8	0.9808	0.0145	0.0047	5.7696	0.4818	11.9759
107.14	0.18	0.02	0.8	0.9868	0.0088	0.0044	5.4821	0.4414	12.4201
105.82	0.19	0.01	0.8	0.9918	0.0041	0.0041	5.2201	0.4052	12.8820
104.54	0.2	0	0.8	0.9962	0.0000	0.0038	4.9808	-	-
197.37	0	0.1	0.9	0.0000	0.8389	0.1611	-	8.3890	-
189.19	0.005	0.095	0.9	0.2172	0.6567	0.1261	43.4300	6.9129	6.2825
181.71	0.01	0.09	0.9	0.3844	0.5159	0.0997	38.4405	5.7323	6.7059
174.94	0.015	0.085	0.9	0.5125	0.4077	0.0798	34.1642	4.7967	7.1225
168.87	0.02	0.08	0.9	0.6107	0.3245	0.0649	30.5341	4.0557	7.5286
163.42	0.025	0.075	0.9	0.6865	0.2600	0.0535	27.4615	3.4661	7.9229
158.54	0.03	0.07	0.9	0.7457	0.2095	0.0448	24.8570	2.9930	8.3050
154.16	0.035	0.065	0.9	0.7924	0.1696	0.0380	22.6398	2.6095	8.6758
150.20	0.04	0.06	0.9	0.8297	0.1377	0.0326	20.7413	2.2954	9.0362
146.62	0.045	0.055	0.9	0.8597	0.1119	0.0283	19.1051	2.0351	9.3877
143.36	0.05	0.05	0.9	0.8843	0.0909	0.0249	17.6854	1.8173	9.7316
140.38	0.055	0.045	0.9	0.9045	0.0735	0.0220	16.4453	1.6332	10.0692
137.65	0.06	0.04	0.9	0.9213	0.0590	0.0196	15.3551	1.4762	10.4018
135.13	0.065	0.035	0.9	0.9354	0.0469	0.0177	14.3907	1.3411	10.7305
132.80	0.07	0.03	0.9	0.9473	0.0367	0.0160	13.5328	1.2240	11.0565
130.64	0.075	0.025	0.9	0.9574	0.0280	0.0146	12.7654	1.1217	11.3807

128.63	0.08	0.02	0.9	0.9660	0.0206	0.0133	12.0755	1.0317	11.7040
126.75	0.085	0.015	0.9	0.9735	0.0143	0.0123	11.4525	0.9522	12.0274
125.00	0.09	0.01	0.9	0.9799	0.0088	0.0113	10.8873	0.8815	12.3513
123.35	0.095	0.005	0.9	0.9854	0.0041	0.0105	10.3726	0.8182	12.6769
121.77	0.1	0	0.9	0.9903	0.0000	0.0097	9.9031	-	-
Система ИБА-УК-СФ при давлении 760 мм рт. ст.									
Т, °С	х, мол. д.			у, мол. д.			К	К	альфа
	ИБА	УК	СФ	ИБА	УК	СФ	ИБА	УК	ИБА/УК
117.82	0	1	0	0.0000	1.0000	0	-	1.0000	-
117.80	0.05	0.95	0	0.0505	0.9495	0	1.0097	0.9995	1.0102
117.77	0.1	0.9	0	0.1011	0.8989	0	1.0111	0.9988	1.0124
117.74	0.15	0.85	0	0.1517	0.8483	0	1.0111	0.9980	1.0130
117.72	0.2	0.8	0	0.2020	0.7980	0	1.0098	0.9976	1.0122
117.70	0.25	0.75	0	0.2519	0.7481	0	1.0076	0.9975	1.0101
117.68	0.3	0.7	0	0.3014	0.6986	0	1.0048	0.9979	1.0069
117.67	0.35	0.65	0	0.3506	0.6494	0	1.0018	0.9990	1.0028
117.67	0.4	0.6	0	0.3995	0.6005	0	0.9988	1.0008	0.9980
117.68	0.45	0.55	0	0.4483	0.5517	0	0.9962	1.0031	0.9931
117.69	0.5	0.5	0	0.4971	0.5029	0	0.9942	1.0059	0.9884
117.71	0.55	0.45	0	0.5461	0.4539	0	0.9929	1.0086	0.9845
117.74	0.6	0.4	0	0.5957	0.4043	0	0.9928	1.0109	0.9821
117.76	0.65	0.35	0	0.6459	0.3541	0	0.9938	1.0116	0.9824
117.79	0.7	0.3	0	0.6972	0.3028	0	0.9960	1.0094	0.9867
117.80	0.75	0.25	0	0.7495	0.2505	0	0.9993	1.0022	0.9971
117.79	0.8	0.2	0	0.8027	0.1973	0	1.0033	0.9866	1.0169
117.74	0.85	0.15	0	0.8563	0.1437	0	1.0074	0.9582	1.0513
117.63	0.9	0.1	0	0.9090	0.0910	0	1.0100	0.9103	1.1094
117.41	0.95	0.05	0	0.9583	0.0417	0	1.0087	0.8338	1.2098
116.93	1	0	0	1	0	0	1	-	-
123.23	0	0.9	0.1	0.0000	0.9996	0.0004	-	1.1106	-
122.89	0.045	0.855	0.1	0.0643	0.9352	0.0005	1.4293	1.0938	1.3067
122.55	0.09	0.81	0.1	0.1291	0.8704	0.0005	1.4345	1.0745	1.3350
122.21	0.135	0.765	0.1	0.1939	0.8055	0.0006	1.4364	1.0529	1.3641
121.87	0.18	0.72	0.1	0.2583	0.7410	0.0007	1.4352	1.0292	1.3945
121.55	0.225	0.675	0.1	0.3220	0.6772	0.0007	1.4312	1.0033	1.4265
121.23	0.27	0.63	0.1	0.3847	0.6145	0.0008	1.4248	0.9754	1.4609
120.92	0.315	0.585	0.1	0.4461	0.5530	0.0009	1.4163	0.9452	1.4984
120.61	0.36	0.54	0.1	0.5060	0.4929	0.0010	1.4057	0.9128	1.5400
120.31	0.405	0.495	0.1	0.5643	0.4346	0.0012	1.3932	0.8779	1.5870
120.01	0.45	0.45	0.1	0.6205	0.3781	0.0014	1.3789	0.8403	1.6410
119.70	0.495	0.405	0.1	0.6746	0.3239	0.0016	1.3628	0.7997	1.7042
119.38	0.54	0.36	0.1	0.7261	0.2721	0.0018	1.3447	0.7558	1.7791
119.05	0.585	0.315	0.1	0.7748	0.2231	0.0021	1.3244	0.7084	1.8696

118.70	0.63	0.27	0.1	0.8201	0.1775	0.0024	1.3017	0.6573	1.9804
118.32	0.675	0.225	0.1	0.8616	0.1356	0.0029	1.2764	0.6026	2.1182
117.91	0.72	0.18	0.1	0.8986	0.0980	0.0034	1.2480	0.5445	2.2919
117.47	0.765	0.135	0.1	0.9306	0.0653	0.0040	1.2165	0.4839	2.5141
117.01	0.81	0.09	0.1	0.9572	0.0380	0.0049	1.1817	0.4218	2.8017
116.53	0.855	0.045	0.1	0.9779	0.0162	0.0059	1.1437	0.3599	3.1778
115.98	0.9	0	0.1	0.9929	0.0000	0.0071	1.1032	-	-
129.21	0	0.8	0.2	0.0000	0.9989	0.0011	-	1.2486	-
128.29	0.04	0.76	0.2	0.0800	0.9188	0.0012	2.0007	1.2089	1.6549
127.37	0.08	0.72	0.2	0.1597	0.8390	0.0013	1.9964	1.1653	1.7132
126.47	0.12	0.68	0.2	0.2382	0.7604	0.0014	1.9849	1.1183	1.7749
125.59	0.16	0.64	0.2	0.3147	0.6839	0.0015	1.9668	1.0685	1.8406
124.73	0.2	0.6	0.2	0.3886	0.6099	0.0016	1.9428	1.0165	1.9113
123.88	0.24	0.56	0.2	0.4593	0.5391	0.0016	1.9136	0.9626	1.9879
123.06	0.28	0.52	0.2	0.5264	0.4719	0.0017	1.8799	0.9074	2.0717
122.25	0.32	0.48	0.2	0.5895	0.4086	0.0019	1.8423	0.8513	2.1642
121.45	0.36	0.44	0.2	0.6485	0.3496	0.0020	1.8013	0.7945	2.2673
120.67	0.4	0.4	0.2	0.7030	0.2949	0.0021	1.7574	0.7373	2.3834
119.90	0.44	0.36	0.2	0.7529	0.2449	0.0022	1.7111	0.6802	2.5154
119.14	0.48	0.32	0.2	0.7981	0.1995	0.0024	1.6628	0.6235	2.6669
118.38	0.52	0.28	0.2	0.8386	0.1589	0.0025	1.6127	0.5673	2.8426
117.63	0.56	0.24	0.2	0.8744	0.1229	0.0027	1.5614	0.5122	3.0484
116.88	0.6	0.2	0.2	0.9055	0.0917	0.0028	1.5091	0.4585	3.2915
116.13	0.64	0.16	0.2	0.9319	0.0651	0.0030	1.4561	0.4066	3.5814
115.38	0.68	0.12	0.2	0.9539	0.0428	0.0032	1.4029	0.3570	3.9299
114.65	0.72	0.08	0.2	0.9718	0.0248	0.0034	1.3497	0.3101	4.3518
113.93	0.76	0.04	0.2	0.9857	0.0107	0.0036	1.2970	0.2666	4.8651
113.15	0.8	0	0.2	0.9962	0.0000	0.0038	1.2453	-	-
143.67	0	0.6	0.4	0.0000	0.9955	0.0045	-	1.6592	-
140.95	0.03	0.57	0.4	0.1176	0.8780	0.0044	3.9208	1.5403	2.5454
138.35	0.06	0.54	0.4	0.2283	0.7674	0.0043	3.8055	1.4212	2.6777
135.87	0.09	0.51	0.4	0.3307	0.6652	0.0041	3.6744	1.3043	2.8172
133.52	0.12	0.48	0.4	0.4240	0.5721	0.0040	3.5331	1.1918	2.9645
131.30	0.15	0.45	0.4	0.5079	0.4883	0.0038	3.3861	1.0850	3.1208
129.22	0.18	0.42	0.4	0.5827	0.4136	0.0037	3.2372	0.9848	3.2872
127.26	0.21	0.39	0.4	0.6487	0.3477	0.0036	3.0892	0.8915	3.4650
125.42	0.24	0.36	0.4	0.7066	0.2899	0.0034	2.9443	0.8053	3.6560
123.69	0.27	0.33	0.4	0.7571	0.2396	0.0033	2.8040	0.7261	3.8619
122.06	0.3	0.3	0.4	0.8007	0.1960	0.0032	2.6692	0.6534	4.0849
120.53	0.33	0.27	0.4	0.8384	0.1585	0.0031	2.5405	0.5870	4.3277
119.09	0.36	0.24	0.4	0.8706	0.1264	0.0030	2.4183	0.5265	4.5930
117.73	0.39	0.21	0.4	0.8980	0.0990	0.0030	2.3027	0.4714	4.8845
116.45	0.42	0.18	0.4	0.9213	0.0758	0.0029	2.1935	0.4213	5.2059

115.24	0.45	0.15	0.4	0.9408	0.0564	0.0028	2.0907	0.3759	5.5621
114.09	0.48	0.12	0.4	0.9571	0.0402	0.0028	1.9939	0.3346	5.9583
112.99	0.51	0.09	0.4	0.9705	0.0268	0.0027	1.9030	0.2973	6.4008
111.95	0.54	0.06	0.4	0.9815	0.0158	0.0026	1.8177	0.2636	6.8966
110.97	0.57	0.03	0.4	0.9904	0.0070	0.0026	1.7376	0.2331	7.4540
109.93	0.6	0	0.4	0.9975	0.0000	0.0025	1.6625	-	-
163.28	0	0.4	0.6	0.0000	0.9839	0.0161	-	2.4598	-
158.18	0.02	0.38	0.6	0.1620	0.8238	0.0142	8.1024	2.1679	3.7374
153.44	0.04	0.36	0.6	0.3024	0.6852	0.0124	7.5592	1.9033	3.9716
149.06	0.06	0.34	0.6	0.4217	0.5674	0.0110	7.0276	1.6688	4.2113
145.06	0.08	0.32	0.6	0.5219	0.4684	0.0097	6.5234	1.4638	4.4564
141.41	0.1	0.3	0.6	0.6055	0.3859	0.0086	6.0550	1.2862	4.7077
138.08	0.12	0.28	0.6	0.6751	0.3172	0.0077	5.6256	1.1328	4.9660
135.05	0.14	0.26	0.6	0.7329	0.2601	0.0070	5.2350	1.0005	5.2325
132.29	0.16	0.24	0.6	0.7810	0.2127	0.0063	4.8812	0.8861	5.5084
129.77	0.18	0.22	0.6	0.8211	0.1732	0.0058	4.5615	0.7871	5.7954
127.45	0.2	0.2	0.6	0.8545	0.1402	0.0053	4.2725	0.7010	6.0949
125.33	0.22	0.18	0.6	0.8824	0.1127	0.0049	4.0111	0.6259	6.4088
123.37	0.24	0.16	0.6	0.9058	0.0896	0.0046	3.7743	0.5601	6.7388
121.57	0.26	0.14	0.6	0.9254	0.0703	0.0043	3.5594	0.5022	7.0870
119.90	0.28	0.12	0.6	0.9419	0.0541	0.0040	3.3638	0.4512	7.4556
118.34	0.3	0.1	0.6	0.9556	0.0406	0.0038	3.1855	0.4060	7.8469
116.90	0.32	0.08	0.6	0.9672	0.0293	0.0036	3.0225	0.3658	8.2635
115.55	0.34	0.06	0.6	0.9768	0.0198	0.0034	2.8730	0.3299	8.7084
114.29	0.36	0.04	0.6	0.9849	0.0119	0.0032	2.7358	0.2979	9.1847
113.11	0.38	0.02	0.6	0.9916	0.0054	0.0031	2.6094	0.2691	9.6959
111.91	0.4	0	0.6	0.9971	0.0000	0.0029	2.4928	-	-
194.21	0	0.2	0.8	0.0000	0.9299	0.0701	-	4.6494	-
186.89	0.01	0.19	0.8	0.1974	0.7454	0.0572	19.7383	3.9232	5.0312
180.11	0.02	0.18	0.8	0.3566	0.5966	0.0468	17.8301	3.3143	5.3798
173.90	0.03	0.17	0.8	0.4833	0.4781	0.0386	16.1095	2.8122	5.7283
168.28	0.04	0.16	0.8	0.5835	0.3843	0.0322	14.5884	2.4017	6.0743
163.21	0.05	0.15	0.8	0.6629	0.3099	0.0271	13.2584	2.0662	6.4167
158.64	0.06	0.14	0.8	0.7261	0.2508	0.0232	12.1011	1.7913	6.7554
154.52	0.07	0.13	0.8	0.7766	0.2034	0.0200	11.0948	1.5646	7.0913
150.79	0.08	0.12	0.8	0.8175	0.1651	0.0174	10.2181	1.3762	7.4251
147.41	0.09	0.11	0.8	0.8507	0.1340	0.0153	9.4517	1.2183	7.7580
144.34	0.1	0.1	0.8	0.8779	0.1085	0.0136	8.7788	1.0850	8.0911
141.52	0.11	0.09	0.8	0.9004	0.0874	0.0122	8.1852	0.9714	8.4258
138.95	0.12	0.08	0.8	0.9191	0.0699	0.0110	7.6589	0.8740	8.7631
136.58	0.13	0.07	0.8	0.9347	0.0553	0.0100	7.1901	0.7898	9.1042
134.39	0.14	0.06	0.8	0.9479	0.0430	0.0091	6.7705	0.7164	9.4501
132.37	0.15	0.05	0.8	0.9590	0.0326	0.0084	6.3932	0.6522	9.8021

130.48	0.16	0.04	0.8	0.9684	0.0238	0.0078	6.0525	0.5957	10.1610
128.73	0.17	0.03	0.8	0.9764	0.0164	0.0072	5.7436	0.5456	10.5280
127.10	0.18	0.02	0.8	0.9833	0.0100	0.0067	5.4625	0.5010	10.9039
125.57	0.19	0.01	0.8	0.9891	0.0046	0.0063	5.2058	0.4611	11.2899
124.05	0.2	0	0.8	0.9942	0.0000	0.0058	4.9709	-	-
222.02	0	0.1	0.9	0.0000	0.8089	0.1911	-	8.0894	-
214.78	0.005	0.095	0.9	0.1833	0.6588	0.1580	36.6500	6.9344	5.2853
207.91	0.01	0.09	0.9	0.3338	0.5354	0.1309	33.3770	5.9484	5.6111
201.47	0.015	0.085	0.9	0.4560	0.4350	0.1089	30.4018	5.1180	5.9401
195.50	0.02	0.08	0.9	0.5547	0.3540	0.0913	27.7369	4.4244	6.2691
189.99	0.025	0.075	0.9	0.6343	0.2885	0.0772	25.3725	3.8469	6.5955
184.93	0.03	0.07	0.9	0.6986	0.2356	0.0658	23.2859	3.3660	6.9179
180.29	0.035	0.065	0.9	0.7507	0.1927	0.0566	21.4484	2.9644	7.2354
176.03	0.04	0.06	0.9	0.7932	0.1576	0.0492	19.8301	2.6274	7.5475
172.12	0.045	0.055	0.9	0.8281	0.1289	0.0430	18.4022	2.3429	7.8544
168.52	0.05	0.05	0.9	0.8569	0.1051	0.0380	17.1389	2.1013	8.1562
165.21	0.055	0.045	0.9	0.8810	0.0853	0.0338	16.0174	1.8948	8.4534
162.14	0.06	0.04	0.9	0.9011	0.0687	0.0302	15.0179	1.7170	8.7465
159.30	0.065	0.035	0.9	0.9180	0.0547	0.0273	14.1237	1.5630	9.0361
156.66	0.07	0.03	0.9	0.9324	0.0429	0.0247	13.3205	1.4288	9.3226
154.20	0.075	0.025	0.9	0.9447	0.0328	0.0225	12.5961	1.3112	9.6068
151.91	0.08	0.02	0.9	0.9552	0.0241	0.0206	11.9405	1.2074	9.8891
149.76	0.085	0.015	0.9	0.9643	0.0167	0.0190	11.3447	1.1155	10.1700
147.74	0.09	0.01	0.9	0.9721	0.0103	0.0175	10.8016	1.0336	10.4501
145.84	0.095	0.005	0.9	0.9789	0.0048	0.0163	10.3047	0.9604	10.7297
143.99	0.1	0	0.9	0.9850	0.0000	0.0150	9.8505	-	-