

УДК 66.048.623

## РЕКТИФИКАЦИОННОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ ПРОМЫШЛЕННОЙ СМЕСИ ИЗОБУТИЛАЦЕТАТ–УКСУСНАЯ КИСЛОТА–ИЗОАМИЛАЦЕТАТ

© 2023 г. А. В. Полковниченко<sup>а</sup>\*, Т. В. Челюскина<sup>б</sup>\*\*

<sup>а</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

<sup>б</sup>МИРЭА – Российский технологический университет

(Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова), Москва, Россия

\*e-mail: anzakhlevniy@rambler.ru

\*\*e-mail: chelyuskina@mirea.ru

Поступила в редакцию 15.05.2023 г.

После доработки 01.06.2023 г.

Принята к публикации 06.06.2023 г.

Рассмотрен процесс ректификационного разделения промышленной смеси изобутилацетат (ИБА)—уксусная кислота (УК)—изоамилацетат (ИАА), являющейся продуктом переработки многотоннажного отхода спиртовой промышленности. Предложены варианты принципиальной технологической схемы разделения (ПТСР) и определены параметры работы ректификационных колонн, обеспечивающие выделение ИАА и ИБА чистотой не менее 99.5 мол.% из промышленной смеси ИБА—УК—ИАА. ПТСР включает комплекс экстрактивной ректификации с использованием сульфолана (СФ). Проведена собственная оценка параметров бинарного взаимодействия модели NRTL-НОС для систем ИБА—УК, ИБА—ИАА, ИБА—СФ, УК—СФ. Для регрессии параметров получены новые экспериментальные данные о фазовом равновесии жидкость—пар в системах ИБА—СФ и УК—СФ при 200 мм рт. ст.

**Ключевые слова:** изоамилацетат, изобутилацетат, уксусная кислота, сульфолан, парожидкостное равновесие, экстрактивная ректификация, биазеотропия, математическое моделирование

**DOI:** 10.31857/S0040357123040097, **EDN:** VGCJLN

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Промышленная смесь изобутилацетат (ИБА)—уксусная кислота (УК)—изоамилацетат (ИАА) является продуктом переработки многотоннажного отхода спиртовой промышленности, а именно: сивушных масел [1, 2]. Сивушные масла выступают в качестве прекурсора высокоэффективных компонентов смесевых растворителей повышенного качества с низкой себестоимостью и высоким выходом продукта [1]. Эти масла представляют собой смесь одноатомных насыщенных спиртов  $C_3$ — $C_9$ , из которых главным компонентом является изоамиловый спирт [2]; 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 дополнительного товарного продукта — ИБА. В связи с этим, практическая значимость разработки процесса разделения промышленной смеси ИБА—УК—ИАА очевидна. Компоненты смеси ИБА—УК—ИАА исполь-

зуются в пищевой промышленности; в виде душистых эссенций; в качестве растворителей лакокрасочных материалов, ацетил- и нитроцеллюлозы; для экстрагирования; для получения БАДов и лекарственных препаратов.

Одним из наиболее высокопроизводительных в основном органическом синтезе является процесс ректификации. Он же наиболее энергоемкий метод разделения. Синтез энергосберегающих схем разделения смесей сложной физико-химической природы требует комплексного подхода как на теоретическом, так и на прикладном уровне. Основной задачей в данном случае является снятие ограничений физико-химического характера, накладываемых на процесс ректификационного разделения бинарных и многокомпонентных смесей, в том числе биазеотропных [3]. Указанные ограничения можно преодолеть несколькими методами, включая методы азеотропной и экстрактивной ректификации [4–12]. Другой подход базируется на направленном изменении технологических параметров процесса (приводящем к преобразованию структур диаграмм фазового равновесия) с целью создания

Таблица 1. Свойства чистых веществ<sup>а</sup>

| Наименование | $T_k, ^\circ\text{C}$ | $T_{кр}, ^\circ\text{C}$ | $P_{кр}, \text{мм рт. ст.}$ | $M, \text{г/моль}$ |
|--------------|-----------------------|--------------------------|-----------------------------|--------------------|
| ИБА          | 116.65                | 287.65                   | 22576.9                     | 116.16             |
| УК           | 117.90                | 318.80                   | 43398.6                     | 60.05              |
| ИАА          | 142.00                | 312.95                   | 20701.7                     | 130.19             |
| СФ           | 287.30                | 579.85                   | 37728.1                     | 120.17             |

<sup>а</sup>Взяты из базы данных программного комплекса Aspen Plus<sup>®</sup>.Таблица 2. Коэффициенты расширенного уравнения Антуана<sup>а</sup>

| $i$ | $C_{1i}$ | $C_{2i}$ | $C_{3i}$ | $C_{4i}$ | $C_{5i}$ | $C_{6i}$                 | $C_{7i}$ |
|-----|----------|----------|----------|----------|----------|--------------------------|----------|
| ИБА | 67.4172  | −6944.3  | 0        | 0        | −7.298   | $3.7892 \times 10^{-6}$  | 2        |
| УК  | 48.3772  | −6304.5  | 0        | 0        | −4.2985  | $8.8865 \times 10^{-18}$ | 6        |
| ИАА | 94.6652  | −8876.8  | 0        | 0        | −11.075  | $2.4723 \times 10^{-17}$ | 6        |
| СФ  | 145.767  | −13283.0 | 0        | 0        | −19.429  | 0.013441                 | 1        |

<sup>а</sup>Взяты из базы данных программного комплекса Aspen Plus<sup>®</sup>.

наиболее благоприятных условий ректификационного разделения.

Экспериментальное исследование процесса ректификации ввиду большого количества рабочих параметров — довольно продолжительная и дорогостоящая процедура. В свою очередь, моделирование с использованием современных программных комплексов позволяет прогнозировать данные и оптимизировать рабочие параметры процесса [13]. При этом, необходимым этапом является получение данных о фазовых равновесиях и построение адекватных математических моделей.

Целью настоящей работы является расчет процесса ректификационного разделения промышленной смеси ИБА–УК–ИАА на чистые компоненты и определение рабочих параметров ректификационных колонн, обеспечивающих получение целевых продуктов требуемого качества с наименьшими энергетическими затратами.

## 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Расчет процесса ректификационного разделения смеси ИБА–УК–ИАА проводили в программном комплексе Aspen Plus<sup>®</sup>. Процесс разделения был ориентирован на достижение чистоты целевых продуктов — ИАА и ИБА — не менее 99.5 мол %. Для расчета и подбора режима работы ректификационных и экстрактивных колонн использовали модуль Sensitivity. Варьировали высоту колонны ( $N_{тт}$ ), уровень подачи потока питания ( $N_F$ ) и разделяющего агента ( $N_{РА}$ ), флегмовое число ( $R$ ). Физикохимические свойства чистых компонентов представлены в табл. 1.

При моделировании парожидкостного равновесия (ПЖР) изучаемых систем давление насыщенных паров рассчитывали по расширенному уравнению Антуана:

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

где  $p_i$  — парциальное давление чистого компонента  $i$  в мм рт. ст.,  $T$  — температура в  $^\circ\text{C}$ ,  $C_{1i}$ – $C_{7i}$  — коэффициенты расширенного уравнения Антуана (табл. 2).

Для описания отклонения от идеального поведения жидкой фазы в системе ИБА–УК–ИАА использовали уравнение Non-Random Two-Liquid (NRTL) [14], рекомендованное авторами [15, 16] для биазеотропных систем. В программном комплексе Aspen Plus<sup>®</sup> уравнение NRTL приведено в следующем виде:

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_j x_j \tau_{ji} G_{ji}}{\sum_k x_k G_{ki}} + \sum_j \frac{x_j G_{ij}}{\sum_k x_k G_{kj}} \left( \tau_{ij} - \frac{\sum_m x_m \tau_{mj} G_{mj}}{\sum_k x_k G_{kj}} \right), \quad (2)$$

где  $G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ij})$ ;  $\tau_{ij} = a_{ij} + b_{ij}/T + e_{ij} \ln T + f_{ij}T$ ;  $\alpha_{ij} = c_{ij} + d_{ij}(T - 273.15 \text{ K})$ ;  $\tau_{ii} = 0$ ;  $G_{ii} = 1$ ;  $a_{ij}, b_{ij}, c_{ij}, d_{ij}, e_{ij}, f_{ij}$  — коэффициенты бинарного взаимодействия уравнения NRTL. Уравнение NRTL было дополнено уравнением Hayden–O’Connell (НОС) [17] для учета отклонения от идеального поведения паровой фазы.

Таблица 3. Сведения об используемых веществах

| Вещество | Артикул           | Производитель       | Чистота ГХ <sup>а</sup><br>(масс. д.) | Содержание воды<br>КФ <sup>б</sup> (масс. д.) |
|----------|-------------------|---------------------|---------------------------------------|-----------------------------------------------|
| ИБА      | CAS-No 110-19-0   | GmBh                | >0.990                                | ≤0.0005                                       |
| УК       | ГОСТ 61-75(х. ч.) | ООО “Русский Химик” | >0.998                                | <0.0002                                       |
| СФ       | CAS-No 126-33-0   | Merck KGaA          | >0.990                                | <0.0020                                       |

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

Система ИБА–УК–ИАА включает бинарную составляющую ИБА–УК, которая при атмосферном давлении характеризуется наличием двух азеотропов, а при пониженном давлении – значениями коэффициента относительной летучести компонентов близкими к единице. Разделение азеотропных смесей или смесей с близкой летучестью компонентов с применением только последовательно соединенных колонн невозможно в силу физико-химических ограничений [4, 18]. Здесь необходимо применение специальных методов разделения [4, 11, 12]. В настоящей работе для разделения бинарной составляющей ИБА–УК предложен процесс экстрактивной ректификации, который является наиболее эффективным способом разделения смесей сложной физико-химической природы [16, 19–21], характеризуется существенно меньшими энергетическими затратами по сравнению с азеотропной ректификацией и разделением, основанным на варьировании давления [22, 23].

Одним из основных факторов, влияющих на качество выделяемых в процессе экстрактивной ректификации продуктов, является подбор эффективного разделяющего агента (РА). Список легкокипящих и тяжелокипящих разделяющих агентов сформирован в работе [15] на основании данных работ [24–26]. В качестве потенциального РА в настоящей работе рассмотрен сульфолан (СФ). Использованию СФ в качестве тяжелокипящего экстрактивного агента посвящена серия работ [27–30]. Этот РА зарекомендовал себя как весьма эффективный [31].

Для оценки параметров бинарного взаимодействия уравнения NRTL были получены собственные экспериментальные данные о ПЖР в бинарных системах ИБА–СФ и УК–СФ. Согласно информации, приведенной в работе [31], сульфолан разлагается при температуре выше 230°C. В связи с этим эксперимент проводили при пониженном давлении (200 мм рт. ст.). Чистота реактивов, используемых в настоящей работе, приведена в табл. 3.

Экспериментальные данные о ПЖР в исследуемых системах были получены по методике, по-

дробно описанной в работе [32], на эбулиометре Свентославского, снабженном насосом Коттреля (рис. 1).

Контроль давления осуществляли с помощью вакуумметра “VACUU·VIE extended” с точностью ±2 мм рт. ст. Равновесную температуру измеряли ртутным термометром TL-4 0...50–105, 0...100–155 и 0...150–205 с точностью ±0.1°C. Масса навесок измерялась на аналитических весах Mass Comparator MC-1000 с точностью ±0.0005 г. Пробы анализировали рефрактометрическим методом на приборе ИРФ-454 Б2М при 30°C, диапа-

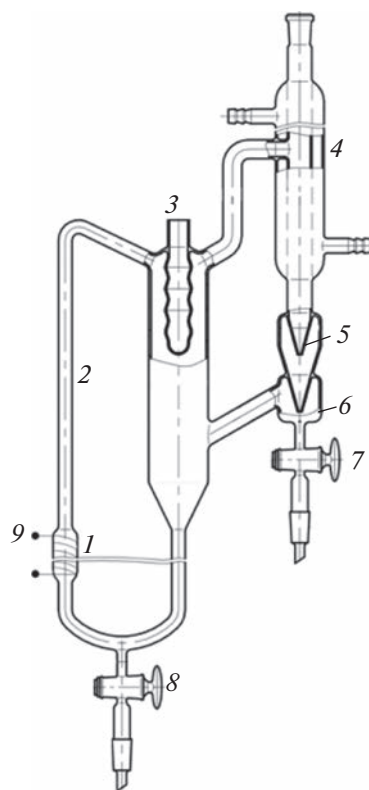


Рис. 1. Модифицированный эбулиометр Свентославского. 1 – кипятильник; 2 – трубка Коттреля; 3 – гильза термометра; 4 – обратный холодильник; 5 – счетчик капель; 6 – сборник пробы парового конденсата; 7–8 – вентили для отбора проб парового конденсата и жидкости; 9 – обмотка электрообогрева.

**Таблица 4.** Параметры бинарного взаимодействия модели NRTL-НОС

| Диапазон $P$ ,<br>мм рт. ст. | 760                     | 200                     | 200–760                 | 200–760                 | 200–760                    | 200–760                    |
|------------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|----------------------------|----------------------------|
| Компонент $i$                | ИБА                     | ИБА                     | УК                      | ИБА                     | ИБА                        | УК                         |
| Компонент $j$                | УК                      | УК                      | ИАА                     | ИАА                     | СФ                         | СФ                         |
| Источник                     | Оценка из<br>эксп. [34] | Оценка из<br>эксп. [34] | Взято из<br>работы [41] | Оценка из<br>эксп. [40] | Оценка из<br>эксп. табл. 5 | Оценка из<br>эксп. табл. 6 |
| $T$                          | °C                      | °C                      | °C                      | °C                      | °C                         | °C                         |
| $a_{ij}$                     | 0                       | 0                       | –0.6992                 | 0                       | –5.6085                    | –4.72697                   |
| $a_{ji}$                     | 0                       | 0                       | 0.0741                  | 0                       | 2.12732                    | –1.20441                   |
| $b_{ij}$                     | 138.908                 | 367.921                 | 74.071                  | 522.666                 | 2385.46                    | 1956.9                     |
| $b_{ji}$                     | 85.2141                 | –105.598                | 440.982                 | –356.456                | –500.047                   | –515.036                   |
| $c_{ij}$                     | 0.3                     | 0.3                     | 0.3                     | 0.3                     | 0.3                        | 0.3                        |
| $e_{ij}$                     | 0                       | 0                       | 0                       | 0                       | 0                          | 0.394509                   |
| $e_{ji}$                     | 0                       | 0                       | 0                       | 0                       | 0                          | 0.181541                   |
| $RMSD(T/P)$                  | 0.7 кПа                 | 0.1 кПа                 | –                       | 0.2°C                   | 0.4°C                      | 2.8°C                      |
| $RMSD(y)$ ,<br>мол. д.       | 0.0041                  | 0.0059                  | –                       | 0.0126                  | 0.0019                     | 0.0121                     |

зон показателей преломления  $n_D^{30}$  от 1.2 до 1.7 с точностью измерения  $1 \times 10^{-4}$ . Значение температуры при измерении показателя преломления обусловлено температурой плавления сульфолана  $T_n = 27.4^\circ\text{C}$  [31].

### 3. РАСЧЕТНО-ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

#### Оценка параметров бинарного взаимодействия модели NRTL-НОС

Для расчета принципиальной технологической схемы разделения (ПТСР) необходимы параметры бинарного взаимодействия модели NRTL-НОС для бинарных составляющих смесей, образованных разделяемыми компонентами, в том числе с разделяющим агентом.

Исследованию ПЖР в системе ИБА–УК посвящен ряд экспериментальных [33–35] и расчетных работ [36–38]. Система является биазеотропной при атмосферном давлении, а при пониженном давлении характеризуется близкими температурами кипения и малой разницей между составами равновесных фаз. В технологически приемлемом диапазоне давлений система претерпевает изменения, включающие стадию образования внутреннего тангенциального азеотропа [4, 39], который является элементом эволюции биазеотропии при изменении давления (температуры).

В настоящей работе проведена собственная оценка параметров бинарного взаимодействия

модели NRTL-НОС для моделирования ПЖР в системе ИБА–УК при двух значениях давления. Для 200 мм рт. ст. оценка параметров проведена по набору экспериментальных данных о ПЖР при  $80^\circ\text{C}$  (полный массив данных) [34]. Для 760 мм рт. ст. оценка параметров проведена одновременно по 3 наборам экспериментальных данных [34]: по экспериментальным данным о ПЖР при  $117^\circ\text{C}$  (полный массив данных); по характеристикам азеотропов и чистых компонентов; по характеристикам азеотропов.

Для бинарной составляющей ИБА–ИАА параметры бинарного взаимодействия оценены из экспериментальных данных работы [40]. Для бинарной составляющей УК–ИАА параметры бинарного взаимодействия взяты из работы [41].

Экспериментальные данные о ПЖР для систем ИБА–СФ и УК–СФ в литературе отсутствуют. В работе [38] оценку параметров бинарного взаимодействия модели NRTL-НОС проводили одновременно по двум наборам данных о ПЖР при 200 и 760 мм рт. ст., полученных с использованием модели UNIFAC-НОС. Расчет ПЖР показал, что системы эзеотропны в указанном диапазоне давлений. Так как критерием адекватности математических моделей служит их корреляция с экспериментом, в настоящей работе для оценки параметров бинарного взаимодействия модели NRTL-НОС были получены собственные экспериментальные данные о ПЖР в системах ИБА–СФ и УК–СФ.

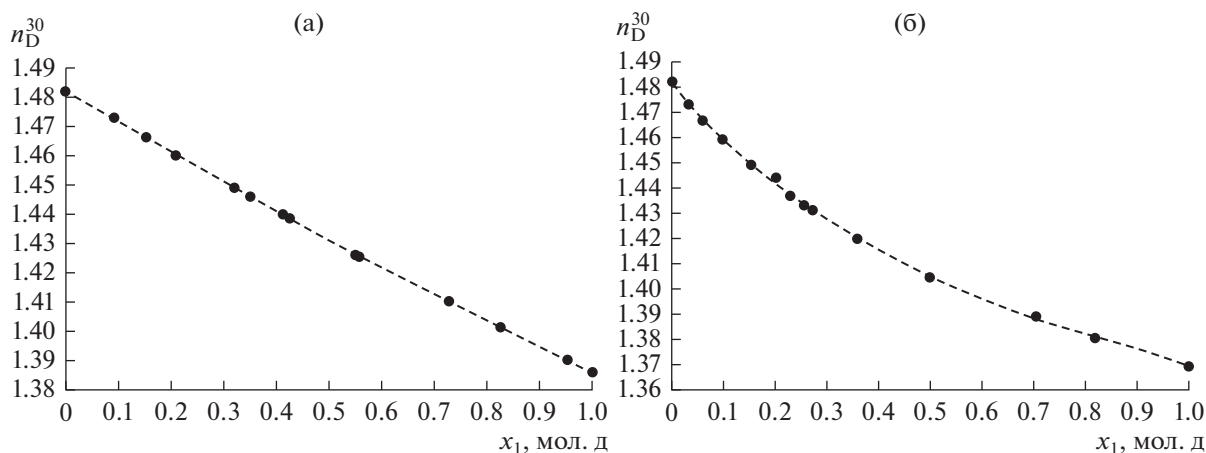


Рис. 2. Зависимость показателя преломления от состава  $n_D^{30} = f(x_1)$  для системы: (а) ИБА (1)–СФ (2); (б) УК (1)–СФ (2).

Параметры бинарного взаимодействия модели NRTL-НОС, используемые в настоящей работе для расчета ПЖР, представлены в табл. 4. Там же представлены данные о среднеквадратичном отклонении между моделью и экспериментальными данными.

Из данных табл. 4 следует, что модели удовлетворительно описывают экспериментальные данные.

#### Определение парожидкостного равновесия в системах ИБА–СФ и УК–СФ

Для определения составов парового конденсата ( $y_i$ ) и жидкой фазы ( $x_i$ ) для систем ИБА–СФ и УК–СФ были построены зависимости показателя преломления  $n_D^{30}$  от состава  $x_i$  (рис. 2).

Экспериментальные данные по фазовому равновесию жидкость–пар в бинарных системах ИБА–СФ и УК–СФ приведены в табл. 5 и табл. 6, соответственно.

Корреляция экспериментальных данных о ПЖР в системах ИБА–СФ (табл. 5) и УК–СФ (табл. 6) с данными, рассчитанными по модели NRTL-НОС (табл. 5, табл. 6), представлена на рис. 3.

Здесь следует отметить, что в случае отсутствия эксперимента для оценки параметров бинарного взаимодействия уравнений локальных составов допустимо использование данных, полученных по модели UNIFAC [16]. В этом случае использование групповой модели UNIFAC обосновано обширной базой данных о взаимодействии между функциональными группами рассматриваемых классов соединений [42]. Так, например, с использованием математического моделирования по уравнению UNIFAC-НОС впервые была получена информация о ПЖР и о наличии биазеотро-

пии в системе ИБА–УК [33], а авторами работы [38] модель UNIFAC-НОС была использована для прогнозирования ПЖР в системах ИБА–СФ и УК–СФ. На рис. 4 приведены экспериментальные и рассчитанные данные о ПЖР в системах ИБА–СФ (табл. 5) и УК–СФ (табл. 6).

Из рис. 4 видно, что результаты натурального и вычислительного экспериментов согласованы. Таким образом, на основании проведенного исследования проиллюстрирована возможность применения моделей группового взаимодействия для прогнозирования термодинамических свойств и

Таблица 5. Данные о ПЖР в системе ИБА (1)–СФ (2) при 200 мм рт. ст.

| $x_1$ , мол. д. | Эксперимент |                 | NRTL-НОС |                 |
|-----------------|-------------|-----------------|----------|-----------------|
|                 | $T$ , °C    | $y_1$ , мол. д. | $T$ , °C | $y_1$ , мол. д. |
| 0.0921          | 118.3       | 0.9901          | 118.2    | 0.9858          |
| 0.1611          | 102.6       | 0.9948          | 101.7    | 0.9944          |
| 0.2321          | 93.7        | 0.9995          | 94.2     | 0.9965          |
| 0.2476          | 92.4        | 0.9984          | 93.1     | 0.9968          |
| 0.3051          | 90.2        | 0.9995          | 90.0     | 0.9974          |
| 0.3475          | 88.6        | 0.9995          | 88.4     | 0.9977          |
| 0.3545          | 88.4        | 0.9953          | 88.1     | 0.9977          |
| 0.3754          | 87.6        | 0.9995          | 87.5     | 0.9979          |
| 0.5007          | 85.1        | 0.9997          | 85.0     | 0.9983          |
| 0.5937          | 83.7        | 0.9995          | 83.7     | 0.9985          |
| 0.6077          | 83.3        | 0.9997          | 83.5     | 0.9985          |
| 0.7079          | 82.1        | 0.9998          | 82.3     | 0.9987          |
| 0.8160          | 80.4        | 0.9999          | 80.8     | 0.9990          |
| 0.9291          | 78.1        | 0.9999          | 78.8     | 0.9995          |

**Таблица 6.** Данные о ПЖР в системе УК (1)–СФ (2) при 200 мм рт. ст.

| $x_I$ , мол. д. | Эксперимент |                 | NRTL-НОС |                 |
|-----------------|-------------|-----------------|----------|-----------------|
|                 | $T$ , °C    | $y_I$ , мол. д. | $T$ , °C | $y_I$ , мол. д. |
| 0.0490          | 197.7       | 0.7236          | 193.9    | 0.6917          |
| 0.1317          | 164.5       | 0.9095          | 163.2    | 0.9116          |
| 0.2276          | 138.5       | 0.9616          | 142.5    | 0.9694          |
| 0.3737          | 119.5       | 0.9764          | 121.2    | 0.9921          |
| 0.4611          | 110.0       | 0.9876          | 111.5    | 0.9962          |
| 0.5675          | 99.5        | 0.9932          | 101.6    | 0.9984          |
| 0.6694          | 92.8        | 0.9962          | 94.0     | 0.9993          |
| 0.7827          | 85.0        | 0.9966          | 87.6     | 0.9997          |
| 0.8909          | 80.1        | 0.9962          | 83.3     | 0.9999          |
| 0.9430          | 77.5        | 0.9967          | 81.5     | 0.9999          |

фазового равновесия некоторых полярных смесей с участием сульфолана.

#### Ректификация смеси ИБА–УК–ИАА

Структуры диаграмм фазового равновесия (СДФР) системы ИБА–УК–ИАА при значениях давления 760 мм рт. ст. (класс 3.[2.0.0].0-2а [38, 43]), когда система биазеотропна, и при 200 мм рт. ст. (класс 3.0.0-1 [44]), когда система зеотропна, представлены на рис. 5; отмечен состав потока питания  $F_0$ , который приближен к промышленному ( $x_{\text{ИБА}} = 0.45$ ;  $x_{\text{УК}} = 0.10$ ;  $x_{\text{ИАА}} = 0.45$  мол. д. [2, 45]).

При указанных значениях давления в системе отсутствуют тройные азеотропы. Результаты расчета ректификационной колонны при 760 и 200 мм рт. ст. (составы потоков ( $x$ ); величины потоков питания ( $F_0$ ), кубового продукта ( $W$ ), дистиллята ( $D$ ); нагрузка на кипятильник ( $Q_{\text{reb}}$ )) представлены в табл. 7.

Из приведенных в табл. 7 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%.

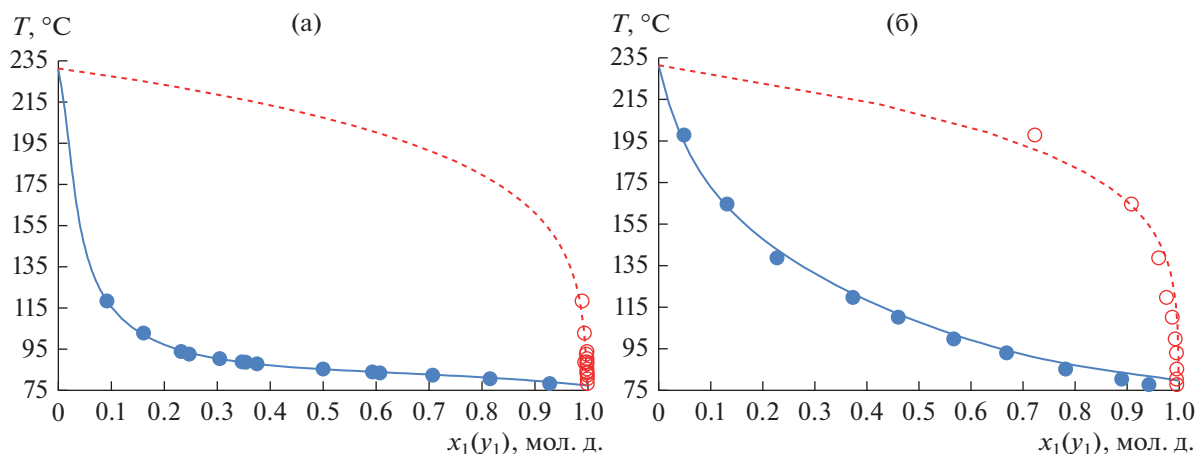
Отметим, что в ходе процесса разделения в потоке дистиллята выделяется смесь ИБА и УК, имеющая промышленное значение. Помимо процессов этерификации, она встречается в технологии обезвреживания органических кислот [46, 47]. Целевым компонентом здесь выступает ИБА.

#### Анализ концентрационного симплекса трехкомпонентной системы ИБА–УК–СФ

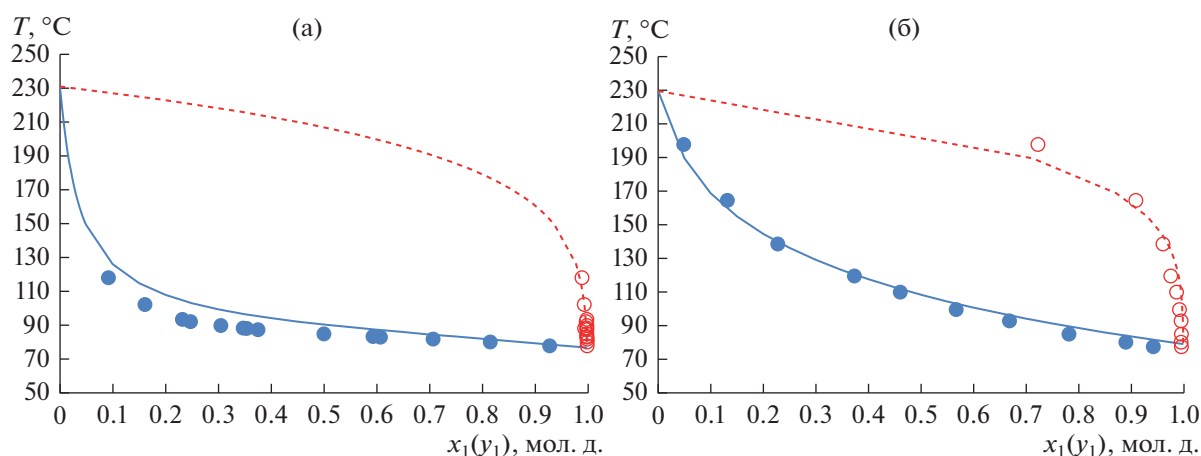
С использованием оцененных параметров бинарного взаимодействия модели NRTL-НОС (табл. 4) проведено математическое моделирование ПЖР производной трехкомпонентной системы ИБА–УК–СФ и рассчитаны коэффициенты относительной летучести компонентов смеси

ИБА–УК в присутствии СФ ( $\alpha_{\text{ИБА/УК}}^{\text{СФ}} = \frac{y_{\text{ИБА}} x_{\text{УК}}}{x_{\text{ИБА}} y_{\text{УК}}}$ ) при различных давлениях (рис. 6).

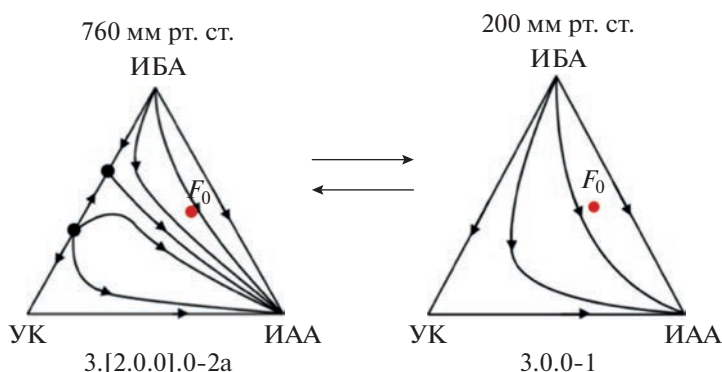
Из полученных результатов следует, что СФ увеличивает летучесть ИБА относительно УК (рис. 6), причем этот эффект проявляется в боль-



**Рис. 3.** Сравнение экспериментальных и рассчитанных по модели NRTL-НОС данных о ПЖР при 200 мм рт. ст. (табл. 5 и табл. 6). (а) – ИБА(1)–СФ(2); (б) – УК(1)–СФ(2). Точки – экспериментальные данные; линия – данные, полученные по модели NRTL-НОС.



**Рис. 4.** Сравнение экспериментальных и рассчитанных по модели UNIFAC-HOC данных о ПЖР при 200 мм рт. ст. для: (а) – ИБА(1)–СФ(2); (б) – УК(1)–СФ(2). Точки – экспериментальные данные (табл. 5 и табл. 6); линия – данные, полученные по модели UNIFAC-HOC.



**Рис. 5.** СДФР системы ИБА–УК–ИАА при различных значениях давления.

шей 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. 7). На основании данных о вели-

чине коэффициента относительной летучести компонентов разделяемой смеси в присутствии сульфолана выбрано соотношение количеств РА и исходного питания – 2 : 1, которому отвечает мак-

**Таблица 7.** Параметры работы ректификационной колонны смеси ИБА–УК–ИАА. Нумерация тарелок ведется с верха колонны.

| $P$ ,<br>мм рт. ст. | $N_{\text{тт}}$                                                                            | $N_F$ | $R$  | $F_0$ ,<br>кмоль/ч | $D$ ,<br>кмоль/ч | $W$ ,<br>кмоль/ч | $x_F$ ,<br>мол. д. | $x_D$ ,<br>мол. д.     | $x_W$ ,<br>мол. д.         | $Q_{\text{гб}}$ ,<br>кВт |
|---------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------|-------|------|--------------------|------------------|------------------|--------------------|------------------------|----------------------------|--------------------------|
| 760                 | $T_F = 126.89^\circ\text{C}$ ; $T_D = 117.49^\circ\text{C}$ ; $T_W = 141.65^\circ\text{C}$ |       |      |                    |                  |                  |                    |                        |                            |                          |
|                     | 30                                                                                         | 13    | 3.23 | 100                | 55               | 45               | ИБА<br>УК<br>ИАА   | 0.45<br>0.10<br>0.0041 | 0.8176<br>0.1783<br>0.9950 | 2304.1                   |
|                     |                                                                                            |       |      |                    |                  |                  |                    |                        |                            |                          |
| 200                 | $T_F = 85.90^\circ\text{C}$ ; $T_D = 78.03^\circ\text{C}$ ; $T_W = 98.28^\circ\text{C}$    |       |      |                    |                  |                  |                    |                        |                            |                          |
|                     | 30                                                                                         | 12    | 2.62 | 100                | 55               | 45               | ИБА<br>УК<br>ИАА   | 0.45<br>0.10<br>0.0041 | 0.8179<br>0.1780<br>0.9950 | 2072.6                   |
|                     |                                                                                            |       |      |                    |                  |                  |                    |                        |                            |                          |



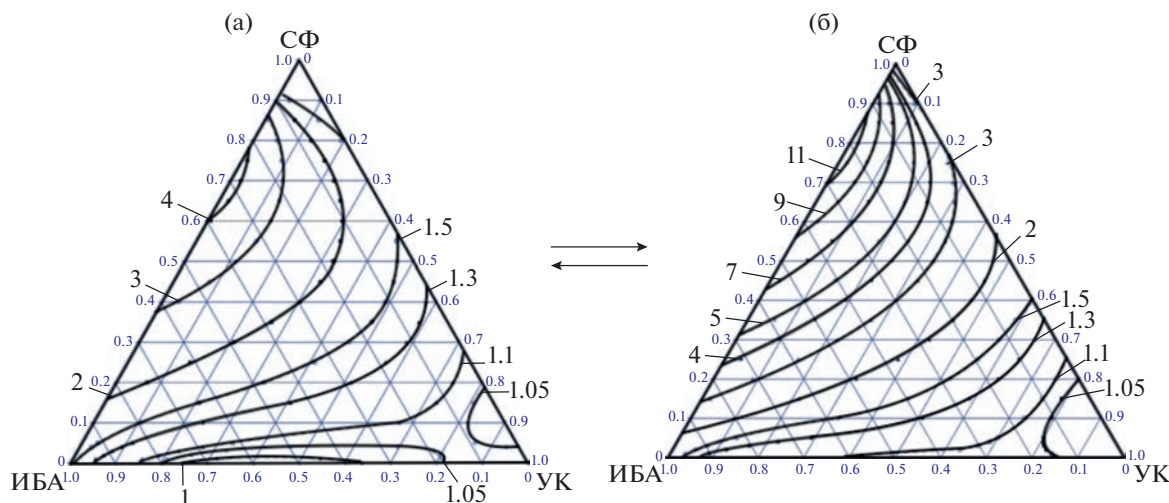


Рис. 6. Ход линий постоянных значений коэффициента относительной летучести компонентов смеси ИБА–УК в присутствии СФ ( $\alpha_{ИБА/УК}^{СФ}$ ) при различных давлениях: (а) – 760 мм рт. ст.; (б) – 200 мм рт. ст.

симальное значение  $\alpha_{ИБА/УК}^{СФ}$ . Преобразование фазовой диаграммы псевдобинарной системы ИБА–УК в присутствии сульфолана при атмосферном и пониженном давлении приведено на рис. 7.

#### Моделирование процесса экстрактивной ректификации смеси ИБА–УК

Принципиальная схема ЭР смеси ИБА–УК приведена на рис. 8. Были рассмотрены два варианта организации работы комплекса: 1 – когда

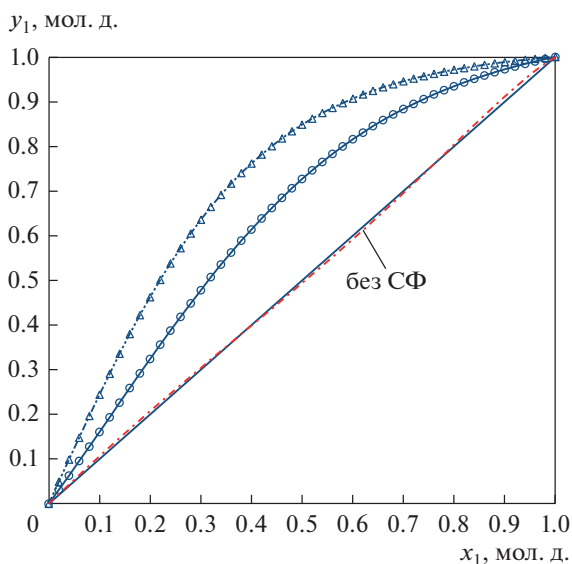


Рис. 7. Преобразование фазовой диаграммы псевдобинарной системы ИБА(1)–УК(2) в присутствии сульфолана (СФ: F = 2 : 1) при различных давлениях. ○ – 760 мм рт. ст. при; △ – 200 мм рт. ст.

колонна ЭР работает при атмосферном давлении; 2 – когда колонна ЭР работает при пониженном давлении 200 мм рт. ст. 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.

Процесс разделения смеси ИБА–УК был ориентирован на достижение чистоты целевого компонента – ИБА – не менее 99.5 мол. %. В качестве исходного состава взяты данные по потоку дистиллята из расчета на предыдущем этапе (табл. 7). Результаты расчета комплекса ЭР представлены в табл. 8 и табл. 9.

Из приведенных в табл. 8 и табл. 9 данных следует, что в обоих случаях удалось достичь требуе-

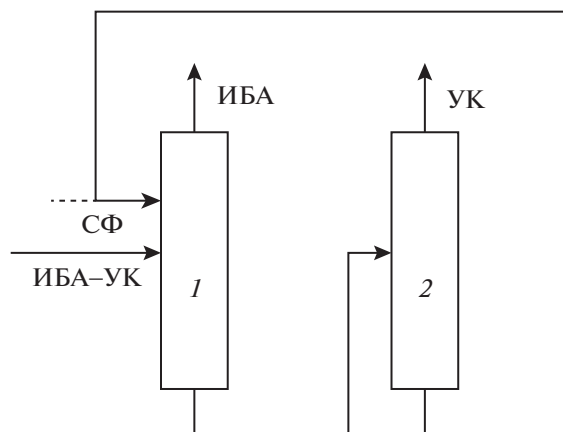


Рис. 8. Принципиальная технологическая схема ЭР: 1 – колонна ЭР; 2 – колонна регенерации РА.



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

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

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

| №<br>КОЛОННЫ | $P$ ,<br>мм рт. ст. | $N_{\text{ТТ}}$                                                                                                                                                  | $N_{\text{F}}$ | $N_{\text{СФ}}$ | $R$  | $F_0$ ,<br>кмоль/ч | СФ,<br>кмоль/ч | $D$ ,<br>кмоль/ч | $W$ ,<br>кмоль/ч | $x_{\text{F}}$ ,<br>мол. д. | $x_{\text{D}}$ ,<br>мол. д.          | $x_{\text{W}}$ ,<br>мол. д.     | $Q_{\text{греб}}$ ,<br>кВт           |        |
|--------------|---------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|-----------------|------|--------------------|----------------|------------------|------------------|-----------------------------|--------------------------------------|---------------------------------|--------------------------------------|--------|
| 1            | 200                 | $T_{\text{F}} = 78.03^{\circ}\text{C}$ ; $T_{\text{СФ}} = 75^{\circ}\text{C}$ ; $T_{\text{D}} = 77.14^{\circ}\text{C}$ ; $T_{\text{W}} = 177.72^{\circ}\text{C}$ |                |                 |      |                    |                |                  |                  |                             |                                      |                                 |                                      |        |
|              |                     | 20                                                                                                                                                               | 15             | 4               | 0.2  | 55                 | 110            | 45               | 120              | ИБА<br>УК<br>ИАА<br>СФ      | 0.8179<br>0.1780<br>0.0041<br>0      | 0.9969<br>0.0001<br>0.0030<br>0 | 0.0010<br>0.0815<br>0.0008<br>0.9167 | 1279.9 |
|              |                     |                                                                                                                                                                  |                |                 |      |                    |                |                  |                  |                             |                                      |                                 |                                      |        |
| 2            | 200                 | $T_{\text{F}} = 177.72^{\circ}\text{C}$ ; $T_{\text{D}} = 79.57^{\circ}\text{C}$ ; $T_{\text{W}} = 229.24^{\circ}\text{C}$                                       |                |                 |      |                    |                |                  |                  |                             |                                      |                                 |                                      |        |
|              |                     | 10                                                                                                                                                               | 5              | —               | 1.67 | 120                | 110            | 9.8              | 110.2            | ИБА<br>УК<br>ИАА<br>СФ      | 0.0010<br>0.0815<br>0.0008<br>0.9167 | 0.0128<br>0.9778<br>0.0094<br>0 | 0<br>0.0018<br>0<br>0.9982           | 505.2  |
|              |                     |                                                                                                                                                                  |                |                 |      |                    |                |                  |                  |                             |                                      |                                 |                                      |        |

мой 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 ( $\Sigma Q_{reb} = 1785.1$  кВт) разделение смеси энергетически более выгодно, чем при атмосферном давлении ( $\Sigma Q_{reb} = 2207.4$  кВт); экономия составляет около 19%. Таким образом, процесс экстрактивной ректификации смеси ИБА–УК, энергетически более выгодно проводить при пониженном давлении.

*Принципиальная технологическая  
схема разделения смеси ИБА–УК–ИАА  
на чистые компоненты*

ПТСР промышленной смеси ИБА–УК–ИАА на чистые компоненты приведена на рис. 9. Сравнение затрат энергии на работу кипятильников ректификационных колонн приведено в табл. 10.

Данные табл. 10 показывают, что понижение давления во всех ректификационных колоннах (вариант 2) позволило снизить общие энергозатраты на 14.5% по сравнению со схемой, работающей при 760 мм рт. ст. (вариант 1).

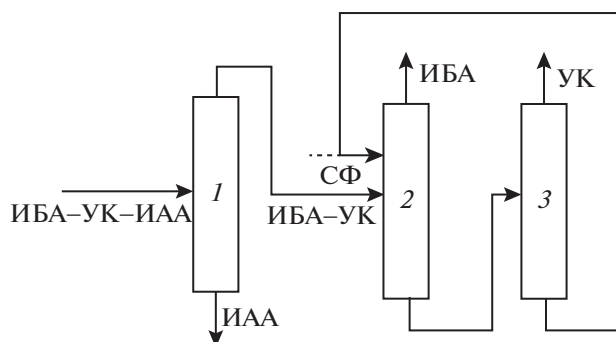
**Рис. 9.** ПТСР смеси ИБА–УК–ИАА на чистые компоненты, включающая комплекс ЭР. 1 – ректификационная колонна; 2 – колонна ЭР; 3 – колонна регенерации РА.

Таблица 10. Затраты энергии на кипятильники ректификационных колонн

| № колонны на рис. 9 |                        | 1      | 2      | 3     | $\Sigma Q$ , кВт | Δабс, кВт | %    |
|---------------------|------------------------|--------|--------|-------|------------------|-----------|------|
| Вариант 1           | $P$ , мм рт. ст.       | 760    | 760    | 200   | 4511.5           | 653.8     | 14.5 |
|                     | $Q_{\text{reb}}$ , кВт | 2304.1 | 1529.0 | 678.4 |                  |           |      |
| Вариант 2           | $P$ , мм рт. ст.       | 200    | 200    | 200   | 3857.7           |           |      |
|                     | $Q_{\text{reb}}$ , кВт | 2072.6 | 1279.9 | 505.2 |                  |           |      |

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотрен процесс ректификационного разделения промышленной смеси ИБА–УК–ИАА, являющейся продуктом переработки многотоннажного отхода спиртовой промышленности. Система включает бинарную составляющую ИБА–УК, также имеющую промышленное значение. Помимо процессов этерификации, она встречается в технологии обезвоживания органических кислот. Разделение смеси ИБА–УК обычной ректификацией практически невозможно и требует применения специальных методов. Для разделения этой смеси предложен процесс экстрактивной ректификации с использованием СФ.

Для расчета ПТСР проведена собственная оценка параметров модели NRTL-НОС для систем ИБА–УК, ИБА–ИАА, ИБА–СФ, УК–СФ. В работе получены новые экспериментальные данные о ПЖР в системах ИБА–СФ и УК–СФ при 200 мм рт. ст. Данные натурного эксперимента хорошо согласуются с полученными по модели UNIFAC-НОС. Сравнение результатов моделирования ПЖР в системах ИБА–СФ и УК–СФ при 200 мм рт. ст. по модели UNIFAC-НОС с данными натурного эксперимента иллюстрирует возможность применения моделей группового взаимодействия для прогнозирования термодинамических свойств и фазового равновесия некоторых полярных смесей с участием СФ.

В работе предложены варианты ПТСР и определены параметры работы ректификационных колонн, обеспечивающие выделение ИАА и ИБА чистотой более 99.5 мол. % из промышленной смеси ИБА–УК–ИАА. Проведение ректификационного разделения при пониженном давлении позволило снизить энергозатраты на выделение ИАА на 10%, ИБА на 19%, на полное разделение смеси ИБА–УК–ИАА на 14.5%.

Совокупность полученных результатов обладает прогностическими возможностями и вносит вклад в теоретические основы процессов ректификационного разделения смесей сложной физико-химической природы.

Экспериментальная часть работы выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки Рос-

сии в рамках государственного задания ИОНХ РАН.

ОБОЗНАЧЕНИЯ

|                                  |                                                      |
|----------------------------------|------------------------------------------------------|
| $a_{ij}, b_{ij}, c_{ij}, d_{ij}$ | коэффициенты бинарного взаимодействия уравнения NRTL |
| $e_{ij}, f_{ij}$                 |                                                      |
| $C_{1i} - C_{7i}$                | коэффициенты уравнения Антуана                       |
| D                                | дистиллят, кмоль                                     |
| F                                | поток питания, кмоль                                 |
| M                                | молекулярная масса, г/моль                           |
| $N_{PA}$                         | номер тарелки подачи разделяющего агента             |
| $N_{TT}$                         | число теоретических ступеней разделения              |
| $N_F$                            | номер тарелки подачи потока питания                  |
| $n_D$                            | показатель преломления                               |
| P                                | давление, мм рт. ст. (кПа)                           |
| $p_i$                            | парциальное давление чистого компонента, мм рт. ст.  |
| Q                                | энергетические затраты, кВт                          |
| R                                | флегмовое число                                      |
| RMSD                             | среднеквадратичное отклонение                        |
| T                                | температура, °C (K)                                  |
| W                                | кубовый поток                                        |
| x                                | состав потока, мол. д.                               |
| $x_i$                            | концентрация компонента в жидкой фазе, мол. д.       |
| $y_i$                            | концентрация компонента в паровой фазе, мол. д.      |
| $\alpha$                         | коэффициент относительной летучести                  |
| $\gamma_i$                       | коэффициент активности                               |
| $\Delta$                         | изменение                                            |

ИНДЕКСЫ

|    |                      |
|----|----------------------|
| к  | точка кипения        |
| кр | критический параметр |
| D  | дистиллят            |
| F  | исходная смесь       |

W кубовый продукт  
 1, 2, 3, i, j номер компонента

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Пантелеев Е.В., Пантелеев П.Е., Пантелеева Г.В.* Способ переработки сивушного масла. 2011. Патент № 2471769
2. *Patidar P., Mahajani S.M.* Esterification of Fusel Oil Using Reactive Distillation. Part II: Process Alternatives // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2013. V. 52. P. 16637–16647
3. *Комарова Л.В., Серафимов Л.А., Гарбер Ю.Н.* Классификация диаграмм трехкомпонентных смесей, включающих биазеотропные составляющие // *Журн. физической химии.* 1974. Т. 48. С. 1391
4. *Жаров В.Т., Серафимов Л.А.* Физико-химические основы дистилляции и ректификации. Химия, Л. 1975
5. *Gorak A., Schoenmakers H.* Distillation: Operation and Applications, 1st ed. Elsevier, Amsterdam. 2014
6. *Коган В.Б.* Азеотропная и экстрактивная ректификация. Изд. 2-е, перераб. и доп. Химия, Л. 1971
7. *Seader J.D., Henley E.J.* Separation process principles. Wiley, New York. 1998
8. *Doherty M.F., Malone M.F.* Conceptual Design of Distillation Systems. McGraw-Hill, New York. 2001
9. *Lei Z., Li C., Chen B.* Extractive Distillation: A Review // *Separation & Purification Reviews.* 2003. V. 32. P. 121–213. <https://doi.org/10.1081/SPM-120026627>
10. *Wankat P.C.* Equilibrium Staged Separations. Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ. 1984
11. *Фролкова А.К.* Разделение азеотропных смесей. Физико-химические основы и технологические приемы. Гуманитар. изд. центр “Владос”, М. 2010
12. *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.
13. *Muñoz R., Montón J.B., Burguet M.C., de la Torre J.* Separation of isobutyl alcohol and isobutyl acetate by extractive distillation and pressure-swing distillation: Simulation and optimization // *Sep. Purif. Technol.* 2006. V. 50. P. 175–183. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2005.11.022>
14. *Renon H., Prausnitz J.M.* Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures // *AIChE J.* 1968. V. 14. P. 135–144. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/aic.690140124>
15. *Митюшкина И.А.* Разделение бинарных биазеотропных смесей с использованием дополнительных веществ различной летучести / Дисс. ... канд. техн. наук. МИТХТ, М. 2011
16. *Челюскина Т.В.* Теоретические основы ректификационного разделения биазеотропных смесей / Дисс. ... докт. техн. наук. МИТХТ, М. 2011
17. *Hayden J.G., O’Connell J.P.* A generalized method for predicting second virial coefficients // *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development.* 1975. V. 14. P. 209
18. *Серафимов Л.А.* Теоретические принципы построения технологических схем ректификации неидеальных многокомпонентных смесей / Дисс. ... докт. техн. наук. МИТХТ, М. 1968
19. *Шутова Г.В.* Физико-химические закономерности биазеотропии в бинарных системах / Дисс. ... канд. хим. наук. МИТХТ, М. 1992
20. *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. С. 648
21. *Мяжкова Т.О.* Физико-химические основы разделения биазеотропных смесей / Дисс. ... канд. техн. наук. МИТХТ, М. 2007
22. *Meirelles A., Weiss S., Herfurth H.* Ethanol dehydration by extractive distillation // *Journal of Chemical Technology & Biotechnology.* 1992. V. 53. P. 181
23. *Клаузнер П.С., Рудаков Д.Г., Анохина Е.А., Тимошенко А.В.* Применение комплекса с частично связанными тепловыми и материальными потоками и тепловых насосов в экстрактивной ректификации смеси аллилового спирта – аллилацетата с *n*-бутилпропионатом // Химия и технология органических веществ. 2020. № 4 (16). С. 42–56.
24. *Павлов С.Ю.* Выделение и очистка мономеров для синтетического каучука. Химия, Л. 1987
25. *Зарецкий М.И.* Комплексообразование бензола и галогенбензолов с органическими растворителями // Российский химический журн. 1998. Т. XLII. С. 9
26. *Биттрих Г.Й., Гайле А.А., Лемпе Д., Проскуряков В.А., Семенов Л.В.* Разделение углеводов с использованием селективных растворителей. Химия, Л. 1987
27. *Челюскина Т.В., Бедретдинов Ф.Н.* Математическое моделирование экстрактивной ректификации смеси бутилбутират – масляная кислота // Теоретические основы химической технологии. 2016. Т. 50. С. 516
28. *Бедретдинов Ф.Н., Челюскина Т.В.* Исследование различных изомногообразий в четырехкомпонентных системах, содержащих биазеотропные бинарные составляющие // Тонкие химические технологии. 2018. Т. 13. № 1. С. 45–53.
29. *Раева В.М., Громова О.В.* Разделение смеси вода – муравьиная кислота – уксусная кислота в присутствии сульфолана // Тонкие химические технологии. 2019. Т. 14. № 4. С. 24–32.
30. *Bedretdinov F., Chelyuskina T., Frolova A.* Modeling of vapor-liquid equilibrium and extractive rectification of butyl-propionate-propionic acid mixture // In: 10th International Conference on Distillation and Absorption. Germany. 2014. P. 928.
31. *Гайле А.А., Сомов В.Е.* Сульфолан. Получение и применение в качестве селективного растворителя. 2-е изд., испр. и доп. ХИМИЗДАТ, СПб. 2014
32. *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. С. 363.

33. *Christensen S.P., Olson J.D.* Phase equilibria and multiple azeotropy of the acetic acid-isobutyl acetate system // *Fluid Phase Equilib.* 1992. V. 79. P. 187–199.  
[https://doi.org/10.1016/0378-3812\(92\)85129-V](https://doi.org/10.1016/0378-3812(92)85129-V)
34. *Burguet M.C., Montón J.B., Muñoz R., Wisniak J., Segura H.* Polyazeotropy in Associating Systems: The 2-Methylpropyl Ethanoate + Ethanoic Acid System // *J. Chem. Eng. Data.* 1996. V. 41. p. 1191–1195.  
<https://doi.org/10.1021/jc960159k>
35. *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. V. 305. P. 68–75.  
<https://doi.org/10.1016/j.fluid.2011.03.006>
36. Челюскина Т.В., Митюшкина И.А., Чернышова М.А., Фролова А.К. Математическое моделирование эволюции биазеотропии в системе изобутилацетат – уксусная кислота // *Вестник МИТХТ.* 2011. Т. 6. С. 47.
37. Челюскина Т.В., Митюшкина И.А., Фролова А.К., Чернышова М.А. Разделение биазеотропных смесей с использованием легколетучих дополнительных веществ // *Химическая технология.* 2011. Т. 12. С. 730.
38. 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. С. 636–648.  
<https://doi.org/10.1134/S0040357118040061>
39. 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. С. 41.
40. *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. V. 62. P. 11–19.  
<https://doi.org/10.1021/acs.jced.6b00221>
41. *Osorio-Viana W., Duque-Bernal M., Quintero-Arias J.D., Dobrosz-Gómez I., Fontalvo J., Gómez-García M.Á.* Activity model and consistent thermodynamic features for acetic acid–isoamyl alcohol–isoamyl acetate–water reactive system // *Fluid Phase Equilib.* 2013. V. 345. P. 68–80.  
<https://doi.org/10.1016/j.fluid.2013.02.006>
42. *Wittig R., Lohmann J., Gmehling J.* Vapor-Liquid Equilibria by UNIFAC Group Contribution. 6. Revision and Extension // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2003. V. 42. P. 183.
43. 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. С. 738.
44. Серафимов Л.А. Термодинамико-топологический анализ диаграмм гетерогенного равновесия многокомпонентных смесей // *Журн. физической химии.* 2002. Т. 76. С. 1351.
45. *Patidar P., Mahajani S.M.* Esterification of fusel oil using reactive distillation – Part I: Reaction kinetics // *Chemical Engineering J.* 2012. V. 207–208. P. 377–387.  
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.06.139>
46. *Huang X.* Modeling and Optimization of Acetic Acid Dehydration Process in Industrial Heterogeneous Azeotropic Distillation. PhD Thesis, East China University of Science and Technology, Shanghai 2014.
47. *Gao H., Zhao F., Zhu L., Yang F., Wang Y., Li D.* Dehydration of a Dilute Acetic Acid-Water Mixture via Batch Heteroazeotropic Distillation // *Chem. Eng. Technol.* 2021. V. 44. P. 477–487.