

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РЕЦИРКУЛЯЦИИ ДЛЯ УВЕЛИЧЕНИЯ СЕЛЕКТИВНОСТИ ОБРАТИМЫХ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНЫХ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

С.Л. Назанский, доцент, А.В. Солохин, профессор,

О.Ю. Истомина, аспирант, А.В. Кийко, студент

кафедра Химии и технологии основного органического синтеза МИТХТ им. М.В. Ломоносова
e-mail: nazanski@yandex.ru

В работе показана возможность использования рециркуляции реагента и побочного продукта для достижения высоких значений конверсии и селективности на примере обратимых последовательных химических реакций. Получены аналитические выражения для зависимостей конверсии и селективности от потока рецикла, которые подтверждены численным моделированием.

With reversible consecutive reactions as an example the ability of the reactant and side product recycling to achieve high values of conversion and selectivity is studied. Analytical expressions for conversion and selectivity via recycle flow rate are obtained. The numerical simulation confirms the obtained theoretical results.

Ключевые слова: рециркуляционные системы, математическое моделирование, конверсия, селективность.

Key words: recycled systems, mathematical simulation, conversion, selectivity.

Известно, что увеличение значений конверсии и селективности сложных химических реакций возможно за счет использования катализаторов, выбора температурного и гидродинамического режимов в реакторе, а так же соответствующего выбора соотношения реагентов в питании [1, 2]. Однако, в ряде случаев влияние указанных факторов носит разнонаправленный характер, что не позволяет достигать в системе одновременно высоких значений конверсии и селективности [3, 4]. В связи с этим, в работе рассмотрена возможность использования рециркуляции реагентов [5, 6] и продуктов побочных реакций [7] для увеличения конверсии и селективности на примере двух обратимых последовательных реакций типа $A \leftrightarrow B$ и $B \leftrightarrow C$, в которых вещество В является целевым продуктом, а вещество С – побочным, при следующем распределении температур кипения зеотропной реакционной смеси: $t_A^0 < t_C^0 < t_B^0$. В этом случае, для потенциальной возможности одновременного достижения высоких значений конверсии и селективности может быть предложена рециркуляционная схема (рис. 1), состоящая из реактора и ректификационной колонны.

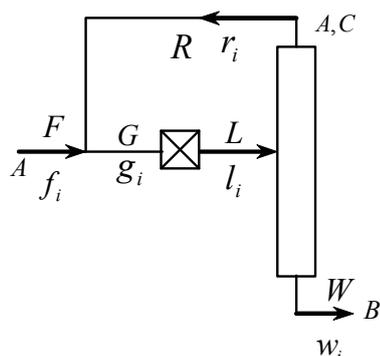


Рис. 1. Рециркуляционная система.

Проведем качественный анализ возможных стационарных состояний рециркуляционной схемы (рис. 1) с использованием понятий линий изоскоростей [8], положение которых в концентрационном треугольнике Гиббса в случае использования закона действующих масс, записанного относительно мольных долей [10], определяется уравнением

$$|W_A| = k_1^+ x_A - k_1^- x_B = \text{const} \quad (1)$$

или с учетом нормировки $x_A + x_B + x_C = 1$.

$$|W_A| = k_1^+ (1 - x_B - x_C) - k_1^- x_B = \text{const}, \quad (2)$$

где W_A – скорость реакции по реагенту А; кмоль/(м³ ч), x_A , x_B и x_C – мольные доли компонентов А, В и С; k_1^+ , k_1^- и k_2^+ , k_2^- – константы скоростей первой и второй реакций соответственно, кмоль/(м³ ч).

Уравнение (2) может быть преобразовано к виду

$$\frac{(k_1^+ - \text{const})}{(k_1^+ + k_1^-)} - \frac{k_1^+}{(k_1^+ + k_1^-)} x_C = x_B, \quad (3)$$

откуда следует, что линии изоскорости расхода реагента А представляют собой прямые параллельные линии (рис. 2). Очевидно, что линии нулевой изоскорости (штрихпунктирные линии на рис. 2) должны проходить через точку, соответствующую химически равновесному составу $x_p = [x_{pA}, x_{pB}, x_{pC}]$ и располагаться в области, в которой скорости первой и второй реакции имеют разные знаки (рис. 3). Границами этой области являются линии нулевых изоскоростей первой и второй реакций

$$W_1 = k_1^+ x_A - k_1^- x_B = 0; \quad (4)$$

$$W_2 = k_2^+ x_B - k_2^- x_C = 0.$$

Так как производительность реактора по реагенту равна произведению скорости химической реакции на объем реактора, то

аналогичным образом можно использовать понятие линии изопроизводительности [8].

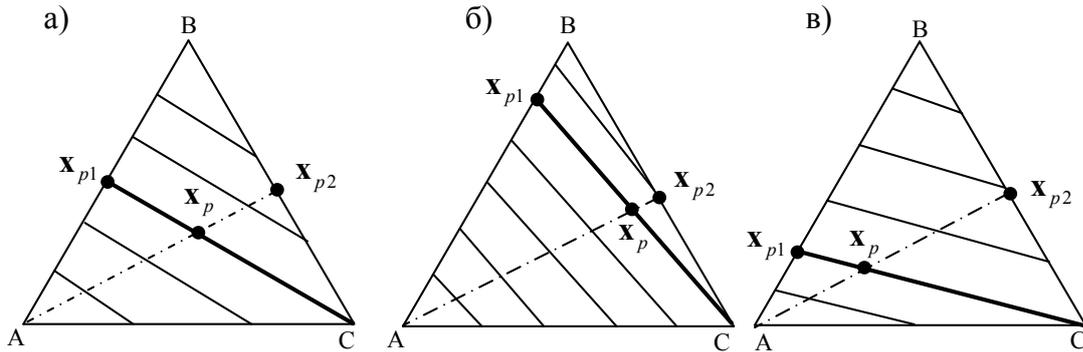


Рис. 2. Расположение линий изоскоростей расхода реагента А в зависимости от соотношения констант скоростей реакций: а) $k_1^+ = k_1^-$; б) $k_1^+ > k_1^-$; в) $k_1^+ < k_1^-$.
(жирная прямая линия – линия нулевой скорости превращения реагента А; штрихпунктирная – линия нулевой скорости образования продукта С).

$\mathbf{x}_{p1} = [x_{p1A}, x_{p1B}, x_{p1C}]$ – химически равновесный состав для первой реакции;

$\mathbf{x}_{p2} = [x_{p2A}, x_{p2B}, x_{p2C}]$ – химически равновесный состав для второй реакции.

Очевидно, что линия изопроизводительности совпадает с некоторой линией изоскорости химической реакции. В частности, положение линии изопроизводительности, обеспечивающей полную конверсию реагента А, определяется из условия

$$P_{A100\%} = |W_A|V = V k_1^+ (1 - x_B - x_C) - V k_1^- x_B = f_A \quad (5)$$

где $P_{A100\%}$ – производительность, обеспечивающая 100% конверсию, кмоль/ч; V – объем реактора, м³; f_A – мольный поток реагента на входе в систему, кмоль/ч.

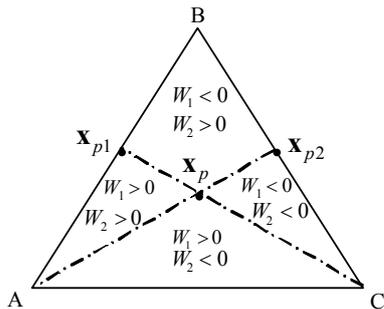


Рис. 3. Линии нулевых изоскоростей по реагенту А и продукту С.

Рассмотрим эволюцию стационарных состояний рециркуляционной системы (рис. 1) при изменении потока рецикла R (кмоль/ч) от нуля до бесконечности. Будем считать, что величина объема реактора V позволяет получать в системе полную конверсию и селективность ($V > V_{\min}$) [7]. Ректификационная колонна имеет бесконечную высоту (бесконечное

число теоретических тарелок) и работает в режиме бесконечного орошения (режим (∞/∞)). Данное допущение позволяет утверждать, что продуктовые потоки могут состоять из чистых компонентов, т.е. реализуются четкие и полуклетчатые разделения [9].

Для упрощения анализа примем, что $k_1^+ = k_1^- = k_2^+ = k_2^- = 50$ кмоль/(м³ ч), и, следовательно, константы равновесия первой и второй реакции $K_{p1} = K_{p2} = 1$. При $R=0$ состав на выходе из реактора $\mathbf{x}_l = [x_{lA}, x_{lB}, x_{lC}]$ расположен в области положительных значений скоростей обеих реакций и совпадает с составом на выходе из системы $\mathbf{x}_w = [x_{wA}, x_{wB}, x_{wC}]$ (рис. 4а). В соответствии с принятым допущением о режиме ∞/∞ , рецикл состоит из чистого легко кипящего реагента А. При увеличении потока рецикла точка \mathbf{x}_l смещается в сторону линии изопроизводительности, обеспечивающей 100% конверсию реагента, а состав куба \mathbf{x}_w смещается в направлении стороны треугольника В-С, что приводит к увеличению конверсии и селективности (рис.4б). При некотором значении потока рецикла $R = R_{\min 1}$ (рис. 4в) состав в реакторе \mathbf{x}_l попадает на линию заданной изопроизводительности (выполняется условие (5)), и в системе достигается 100% конверсия (состав \mathbf{x}_w лежит на стороне треугольника В-С). Селективность при этом меньше 100%.

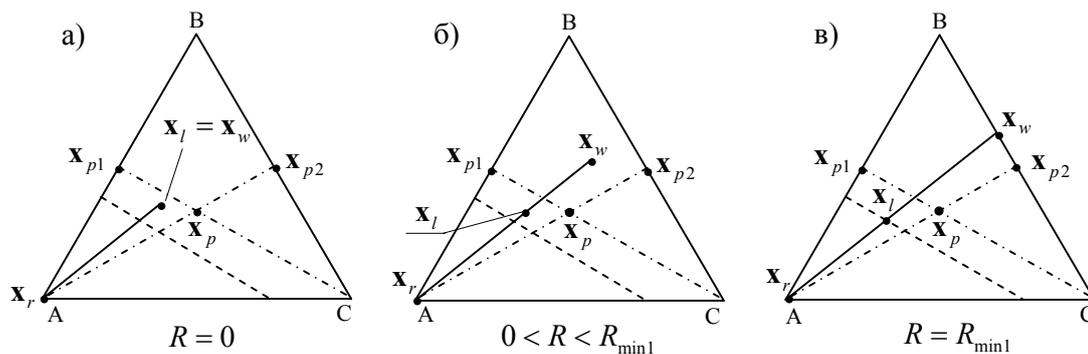


Рис. 4. Эволюция стационарных состояний в зависимости от потока рецикла.
(прямая сплошная линия – линия материального баланса ректификационной колонны; пунктирная линия – линия изопродуктивности, соответствующая полной конверсии)

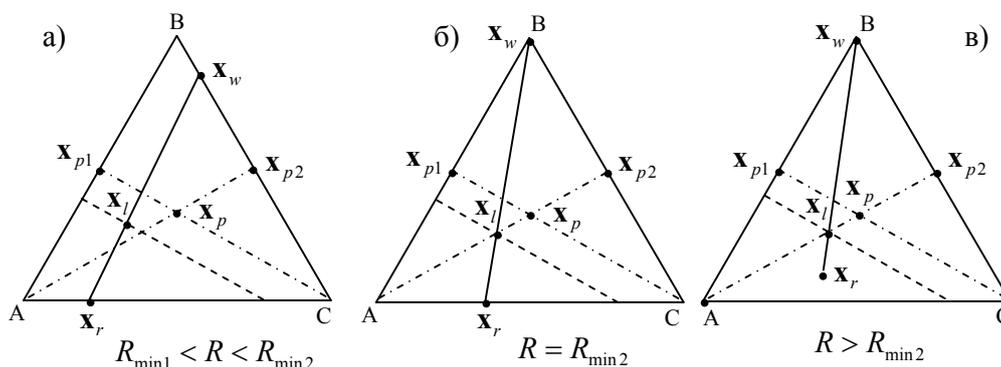


Рис. 5. Эволюция стационарных состояний системы в зависимости от потока рецикла.
(прямая сплошная линия – линия материального баланса ректификационной колонны; пунктирная линия – линия изопродуктивности, соответствующая полной конверсии).

Следует отметить, что при $0 \leq R \leq R_{\min 1}$ поток рецикла состоит только из реагента А. При дальнейшем увеличении потока рецикла ($R > R_{\min 1}$) в него начинает попадать средне кипящий продукт С, что приводит к развороту линии материального баланса колонны (рис. 5а). Состав в реакторе x_l смещается по линии изопродуктивности в сторону линии нулевой скорости побочной реакции, а состав кубового продукта x_w – в сторону продукта С, что приводит к увеличению селективности. При $R = R_{\min 2}$ состав в реакторе x_l попадает на линию нулевой скорости побочной реакции (А – x_{p2}), и в рециркуляционной системе реализуется стационарное состояние, соответствующее 100% конверсии и 100% селективности (рис. 5б). При дальнейшем увеличении величины рецикла (рис. 5в) состав $x_r = [x_{rA}, x_{rB}, x_{rC}]$ стремится к составу в реакторе x_l и при $R \rightarrow \infty$ достигает его. Таким образом, рециркуляция реагента и побочного продукта теоретически (в рамках принятых допущений) позволяет достигать в системе стационарного состояния со 100% конверсией и селективностью.

Для проверки полученных качественных результатов проведем численный анализ возможных стационарных состояний рециркуляционной системы (рис. 1).

С учетом введенных выше допущений может быть записана следующая система уравнений материального баланса:

для смесителя

$$\begin{aligned} g_A &= f_A + r_A \\ g_B &= f_B + r_B \\ g_C &= f_C + r_C, \end{aligned} \quad (6)$$

для реактора

$$\begin{aligned} g_A - l_A + P_A &= 0 \\ g_B - l_B + P_B &= 0 \\ g_C - l_C + P_C &= 0, \end{aligned} \quad (7)$$

для колонны

$$\begin{aligned} l_A &= r_A + w_A \\ l_B &= r_B + w_B \\ l_C &= r_C + w_C, \end{aligned} \quad (8)$$

и для системы в целом

$$\begin{aligned} f_A - w_A + P_A &= 0 \\ f_B - w_B + P_B &= 0 \\ f_C - w_C + P_C &= 0, \end{aligned} \quad (9)$$

где f_i, g_i, r_i, l_i, w_i – мольные потоки i -го компонента в соответствии с рис. 1, кмоль/ч; P_i – производительность реактора по i -му компоненту, кмоль/ч, равная

$$\begin{aligned} P_A &= -VW_1 = -P_1 \\ P_B &= VW_1 - VW_2 = P_1 - P_2 \\ P_C &= VW_2 = P_2, \end{aligned} \quad (10)$$

где V – объем реактора; W_1 и W_2 скорости первой и второй реакций; P_1 и P_2 – производительности реактора по первой и второй реакциям:

$$P_1 = VW_1 = Vk_1^+ x_A - Vk_1^- x_B \quad (11)$$

$$P_2 = VW_2 = Vk_2^+ x_B - Vk_2^- x_C,$$

$$x_A = l_A/L \quad x_B = l_B/L \quad x_C = l_C/L, \quad (12)$$

$$x_A = \frac{f_A + r_A - P_1}{L}, \quad x_B = \frac{f_B + r_B + P_1 - P_2}{L}, \quad x_C = \frac{f_C + r_C + P_2}{L}, \quad (16)$$

подстановка которых в (11) дает систему уравнений:

$$\begin{aligned} P_1 &= \frac{V}{L} [k_1^+ (f_A + r_A - P_1) - k_1^- (f_B + r_B + P_1 - P_2)] \\ P_2 &= \frac{V}{L} [k_2^+ (f_B + r_B + P_1 - P_2) - k_2^- (f_C + r_C + P_2)]. \end{aligned} \quad (17)$$

К полученным уравнениям добавим условие нормировки по потоку рецикла:

$$r_A + r_B + r_C = R, \quad (18)$$

а также и выражение для потока на выходе из реактора

$$L = R + f_A + f_B + f_C, \quad (19)$$

которое получено из (14) с учетом (18). При заданных значениях объема реактора V , констант скоростей $k_1^+, k_1^-, k_2^+, k_2^-$, потоков компонентов на входе в систему f_A, f_B, f_C , а также потока рецикла R уравнения (17), (18) и (19) содержат 6 неизвестных: производительности P_1 и P_2 , потоки компонентов в рецикле r_A, r_B, r_C и поток на выходе из реактора L . Таким образом, получена система из 4-х уравнений с шестью неизвестными. В связи с этим, для получения единственного решения данная система должна быть дополнена двумя уравнениями. В силу принятых допущений о бесконечной эффективности ректификационной колонны по разделению, этими уравнениями могут быть условия четких (получетких) разделений или условия полной конверсии реагента А и 100%-й селективности. Условия четких разделений записываются в виде равенства

где L – суммарный мольный поток на выходе из реактора, кмоль/ч, равный

$$L = l_A + l_B + l_C \quad (13)$$

или с учетом неизменности суммы мольных потоков на входе и выходе из реактора

$$L = f_A + f_B + f_C + r_A + r_B + r_C. \quad (14)$$

Тогда материальный баланс для реактора (7) с учетом уравнений (6) и (10) перепишется

$$\begin{aligned} f_A + r_A - l_A - P_1 &= 0 \\ f_B + r_B - l_B + P_1 - P_2 &= 0 \\ f_C + r_C - l_C + P_2 &= 0. \end{aligned} \quad (15)$$

Выражая из (15) мольные потоки на выходе из реактора l_A, l_B и l_C , и подставляя их в (12) получим выражения для мольных долей компонентов в реакторе

нулю концентраций определенных компонентов в продуктовых потоках колонны. Условия по конверсии и селективности записываются с использованием значений производительностей (аналогично (5)).

Рассмотрим режим неполной конверсии. Будем считать, что на вход в систему подается только реагент А ($f_B = f_C = 0$). Тогда в режиме неполной конверсии ($0 \leq R < R_{\min 1}$) рецикл должен содержать только легко кипящий реагент А, т.е.

$$r_B = 0 \quad r_C = 0, \quad (20)$$

откуда, с учетом (18) следует, что

$$r_A = R, \quad (21)$$

т.е. мольный поток компонента А в рецикле известен. В этом случае неизвестными являются только производительности по реакциям P_1 и P_2 . Подставляя (20) и (21) в (17) получим

$$\begin{aligned} P_1 &= \frac{V}{L} [k_1^+ (f_A + R - P_1) - k_1^- (P_1 - P_2)] \\ P_2 &= \frac{V}{L} [k_2^+ (P_1 - P_2) - k_2^- P_2] \end{aligned} \quad (22)$$

При заданной величине рецикла R поток на выходе из реактора L известен в соответствии с (19) и (21)

$$L = R + f_A. \quad (23)$$

Система (22) линейна относительно неизвестных P_1 и P_2 и может быть преобразована к матричному виду $\mathbf{Ax} = \mathbf{b}$, где

$$\mathbf{A} = \begin{bmatrix} 1 + \frac{V(k_1^+ + k_1^-)}{L} & -\frac{Vk_1^-}{L} \\ -\frac{Vk_2^+}{L} & 1 + \frac{V(k_2^+ + k_2^-)}{L} \end{bmatrix} \quad \mathbf{b} = \begin{bmatrix} Vk_1^+ \\ 0 \end{bmatrix} \quad \mathbf{x} = \begin{bmatrix} P_1 \\ P_2 \end{bmatrix}. \quad (24)$$

При условии невырожденности матрицы коэффициентов \mathbf{A} может быть найден вектор неизвестных \mathbf{X}

$$\mathbf{x} = \mathbf{A}^{-1}\mathbf{b}. \quad (25)$$

При некотором значении потока рецикла $R = R_{\min 1}$ в системе достигается полная конверсия и при дальнейшем увеличении потока рецикла ($R_{\min 1} \leq R \leq R_{\min 2}$) в него начинает попадать средне кипящий продукт С. Тогда к системе уравнений (17)-(19) можно дописать два

$$\mathbf{A} = \begin{bmatrix} \frac{Vk_1^+}{L} & \frac{Vk_1^-}{L} \\ -\frac{Vk_2^-}{L} & \left(1 + \frac{Vk_2^+}{L} + \frac{Vk_2^-}{L}\right) \end{bmatrix} \quad \mathbf{b} = \begin{bmatrix} f_A \left(1 + \frac{Vk_1^-}{L}\right) \\ \frac{Vk_2^+ f_A}{L} - \frac{Vk_2^- R}{L} \end{bmatrix} \quad \mathbf{x} = \begin{bmatrix} r_A \\ P_2 \end{bmatrix}, \quad (29)$$

где поток на выходе из реактора L определяется выражением (23).

При значении рецикла $R = R_{\min 2}$ в системе при полной конверсии достигается 100% селективность (рис. 5 б). В данном случае протекание побочной реакции полностью подавлено, т.е:

$$P_2 = 0 \quad (30)$$

и обе производительности реакций становятся известными величинами ($P_1 = f_A$, $P_2 = 0$). При $R > R_{\min 2}$ в состав рецикла входят все три компонента реакционной смеси (рис. 5 в), по-

$$\mathbf{A} = \begin{bmatrix} \frac{V(k_1^+ + k_1^-)}{L} & \frac{Vk_1^-}{L} \\ -\frac{Vk_2^+}{L} & -\frac{V(k_2^+ + k_2^-)}{L} \end{bmatrix} \quad \mathbf{b} = \begin{bmatrix} f_A + Vk_1^- \\ -Vk_2^+ \end{bmatrix} \quad \mathbf{x} = \begin{bmatrix} r_A \\ r_C \end{bmatrix}, \quad (32)$$

при этом поток L (при заданном R) определяется из (23).

Таким образом, из (25) в зависимости от величины потока рецикла R (либо с использованием уравнений (22), либо (29), либо (32), а также (23)) могут быть найдены значения неизвестных при закрепленных значениях всех остальных переменных (f_i, k_i^+, k_i^-, V). Из (9) и (10) могут быть найдены мольные потоки компонентов на выходе из системы, а из (18) и (28) – недостающие мольные потоки компонентов в рецикле. Делением мольных потоков w_A , w_B и w_C на полный поток W могут быть найдены значения концентраций x_{wA} , x_{wB} и x_{wC} соот-

недостающих уравнения. Условие по разделению

$$r_B = 0. \quad (26)$$

и условие полной конверсии принимает вид:

$$P_1 = f_A. \quad (27)$$

При этом нормировка по рециклу (18) принимает вид

$$r_C = R - r_A. \quad (28)$$

Подставляя (26), (27) и (28) в систему (17), получим новую систему линейных уравнений в матричном виде $\mathbf{Ax} = \mathbf{b}$, для которой

токи которых r_i ($i = A, B, C$) являются неизвестными. Подставляя (30) и (27) в (17), получим новую систему уравнений:

$$\begin{aligned} f_A &= \frac{V}{L} [k_1^+ r_A - k_1^- (r_B + f_A)] \\ 0 &= \frac{V}{L} [k_2^+ (r_B + f_A) - k_2^- r_C] \end{aligned} \quad (31)$$

Выражая из (18) значение r_B и подставляя его в (31), получим систему линейных уравнений $\mathbf{Ax} = \mathbf{b}$ относительно r_A и r_C , в которой:

ответственно на выходе из системы, а также величины конверсии и селективности

$$\gamma = |P_A|/f_A = P_1/f_A, \quad (33)$$

$$S = P_B/|P_A| = (P_1 - P_2)/P_1. \quad (34)$$

На рис. 6 и 7 представлены результаты расчета конверсии и селективности по формулам (33) и (34) с использованием матричных форм систем уравнений (24), (29), (32), выполненные с использованием таблиц Excel, при $f_A = 1$ кмоль/ч, $k_1^+ = k_1^- = k_2^+ = k_2^- = 50$ кмоль/(м³ ч) и двух различных значениях объема реактора ($V = 0.1$ м³ и $V = 0.2$ м³). Из рисунков видно, что при наращивании величины рецикла до $R_{\min 1}$ конверсия увеличивается до 100%.

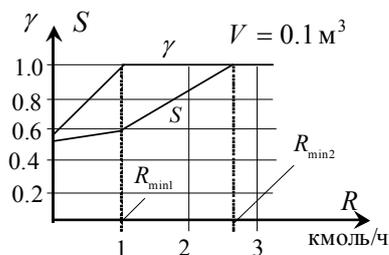


Рис. 6. Зависимость конверсии γ и селективности S от величины потока рецикла.

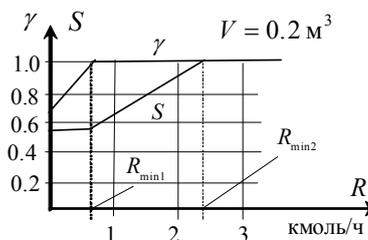


Рис. 7. Зависимость конверсии γ и селективности S от величины потока рецикла.

Селективность при этом также растет, но незначительно. При дальнейшем увеличении рецикла наблюдается рост селективности до ее максимального значения 100% при $R = R_{\min 2}$. Из рисунков 6 и 7 видно, что увеличение объема реактора приводит к уменьшению значений потоков рецикла $R_{\min 1}$ и $R_{\min 2}$, необходимых для достижения полной конверсии и селективности. Обобщенные результаты аналогичных расчетов при различных значениях объема представлены на рис. 8, из которого следует, что для каждого значения объема реактора существуют три диапазона изменения рецикла, каждый из которых соответствует различным наборам значений конверсии и селективности.

На рис. 9-11 представлены результаты численного моделирования стационарных состояний рециркуляционной схемы (рис. 1) при

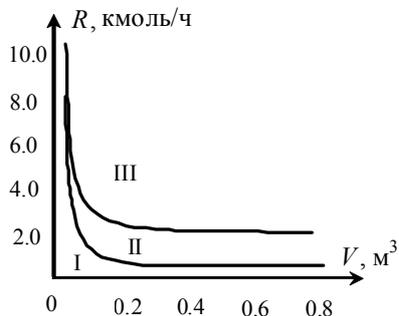


Рис. 8. Зависимость величин потока рецикла от объема реактора.
(области: I – $\gamma < 100\%$, $S < 100\%$;
II – $\gamma = 100\%$, $S < 100\%$;
III – $\gamma = 100\%$, $S = 100\%$).

На рис. 10 и 11 представлены результаты расчетов при различных значениях орошения и высоты колонны (числа теоретических тарелок). Из представленных данных следует, что увеличение парового числа (рис. 10) и высоты колонны (рис. 11) приводит к возрастанию селективности, и существует набор конструктивных и режимных параметров, при которых реализуются практически 100%-я конверсия и

конечных значениях высоты колонны и конечных величинах потока орошения. Моделирование проводилось при следующих исходных данных: $f_A = 1$ кмоль/ч, $k_1^+ = k_1^- = k_2^+ = k_2^- = 50$ кмоль/(м³ ч), $V = 0.1$ м³, высота колонны – 20 теоретических тарелок, тарелка питания – 10-я, паровое число – 8, относительные летучести компонентов постоянны: $\alpha_{AB} = 3$, $\alpha_{CB} = 1.732$. Из рис. 9 видно, что при величине рецикла 0.98 кмоль/ч в системе достигается практически полная конверсия реагента А. Максимальное значение селективности составляет 97% при величине рецикла 3.3 кмоль/ч. Очевидно, что увеличение селективности может быть достигнуто за счет повышения эффективности ректификационной колонны по разделению.

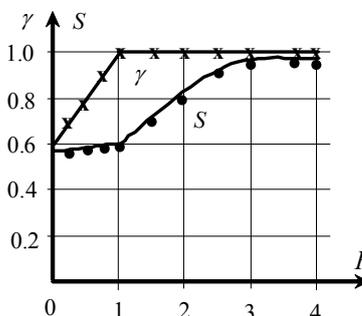


Рис. 9. Зависимость конверсии и селективности от рецикла при конечной эффективности по разделению.

селективность (рис. 11). Таким образом, для рассмотренного случая распределения температур кипения компонентов реакционной смеси использование рециркуляции реагента и побочного продукта позволяет обеспечивать достижение практически полной конверсии и 100% селективности при протекании последовательной обратимой реакции.

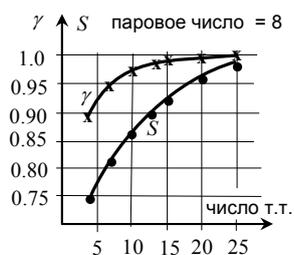


Рис. 10. Зависимость конверсии и селективности от числа теоретических тарелок.

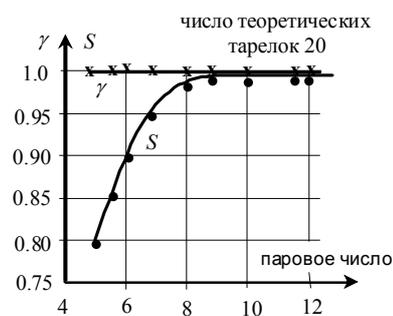


Рис. 11. Зависимость конверсии и селективности от величины парового числа.

В более сложном случае, когда целевой продукт является средне кипящим компонентом реакционной смеси ($t_A^0 < t_B^0 < t_C^0$), могут быть предложены две принципиальные рециркуляционные схемы (рис. 12), включающие две

ректификационные колонны и отличающиеся друг от друга последовательностью выделения компонентов из реакционной смеси. Обе схемы потенциально позволяют достигать полной конверсии и 100%-й селективности.

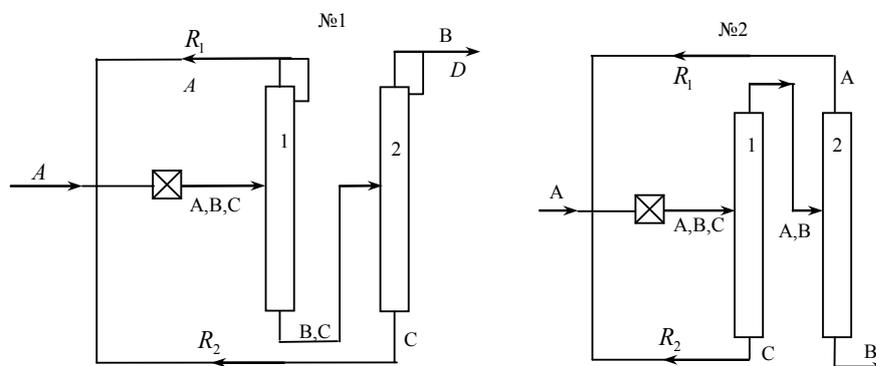


Рис. 12. Рециркуляционные схемы для обеспечения полной конверсии и 100% селективности.

Следует отметить, что указанный подход не исключает поиск оптимального температурного режима и селективного катализатора [4], использование которого

будет способствовать снижению потоков рецикла и объема реактора, необходимых для достижения высоких значений конверсии и селективности.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Ливеншпиль О. Инженерное оформление химических процессов. – М.: Химия, 1969. 621 с.
2. Закгейм А.Ю. Общая химическая технология. Введение в моделирование химико-технологических процессов. – М.: Логос, 2009. 302 с.
3. Солохин А.В., Назанский С.Л., Миляева Т.В. Анализ влияния констант скоростей на фазовый портрет динамической системы для случая параллельных химических реакций // Теор. основы хим. технологии. 2010. Т. 44. № 5. С. 528–535.
4. Солохин А.В., Назанский С.Л., Миляева Т.В. Анализ влияния констант скоростей на фазовый портрет динамической системы для случая последовательных химических реакций // Теор. основы хим. технологии. 2010. Т. 44. № 6. С. 681–686.
5. Нагиев М.Ф. Этюды о химических системах с обратной связью. – М.: Наука, 1971. 90 с.
6. Дуев С.И., Бояринов А.И., Кафаров В.В. Исследование режимов с полным использованием исходных и промежуточных реагентов в системе реактор–узел разделения // Системный анализ процессов хим. технологии. 1979. Вып. 106. С. 96–101.
7. Солохин А.В., Назанский С.Л., Миляева Т.В. Использование рециркуляции для увеличения селективности сложных химических реакций // Теор. основы хим. технологии. 2011. Т. 45. № 3. С. 284–288.
8. Солохин А.В. Системный анализ рециркуляционных и совмещенных реакционно-ректификационных процессов: дис. ... д-ра техн. наук. – М., 1996. 262 с.
9. Серафимов Л.А. Термодинамико-топологический анализ и проблемы разделения многокомпонентных полиазеотропных смесей // Теор. основы хим. технологии. 1987. Т. 21. № 1. С. 74–82.
10. Солохин А.В., Назанский С.Л., Тимофеев В.С. Работа проточного реактора в условиях химического равновесия // Теор. основы хим. технологии. 2009. Т. 43. № 5. С. 575–579.