

ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ ТЕХНОЛОГИИ РАЗДЕЛЕНИЯ СЛОЖНЫХ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СМЕСЕЙ*А.К. Фролкова, Л.А. Серафимов*

В статье представлен анализ работ, выполненных в рамках научной школы Л.А. Серафимова в области теоретических основ процессов разделения и совмещенных реакционно-массообменных процессов за последние 40 лет и не вошедших в предыдущие обзоры 1987, 1996 и 2002 г.г. В библиографию не включены 136 работ по экспериментальному исследованию фазового равновесия жидкость-пар и жидкость-жидкость конкретных бинарных и многокомпонентных смесей, 120 тезисов докладов на всесоюзных и международных конференциях, 44 авторских свидетельства.

Важным инструментом исследования процессов разделения сложных смесей и совмещенных реакционно-массообменных процессов является термодинамико-топологический анализ (ТТА) структур фазовых диаграмм. Первая работа в этой области была опубликована в 1967 году [1], опередив на 15 лет работы зарубежных авторов. Далее проблема нашла масштабное развитие в последующих трудах Л.А. Серафимова и его последователей, прежде всего на кафедре Химии и технологии основного органического синтеза МИТХТ им. М.В. Ломоносова. Одновременно публиковались работы В.Т. Жарова в этой области (кафедра теории растворов Ленинградского университета) [2]. Итогом явилось издание в 1975 году монографии [3], в которой были изложены основы ТТА и синтез с его использованием технологических схем ректификации многокомпонентных неидеальных смесей, включая и азеотропные смеси. Вопросы ректификации таких смесей и ряд аспектов термодинамико-топологического анализа отражены в монографии Ф.Б. Петлюка и Л.А. Серафимова [4], опубликованной в 1983 году.

Первый обзор публикаций по этим проблемам был выпущен в 1987 году [5] и содержал библиографию, которая включала 81 работу, в том числе 61, принадлежащую Л.А. Серафимову и его ученикам. Среди них необходимо отметить статьи В.С. Тимофеева, посвященные применению ТТА к

диаграммам гетероазеотропных систем, А.С. Мозжухина – по анализу динамических систем ректификации, М.И. Балашова – по анализу совмещенных реакционно-ректификационных процессов, а также работы Ф.Б. Петлюка, впервые создавшего совместно с Л.А. Серафимовым программу для ЭЦВМ, позволяющую провести ТТА структуры фазовой диаграммы 99-компонентной системы, содержащей до 300 бинарных и тройных азеотропов.

В 1996 году опубликован обзор [6] на английском языке в сборнике, посвященном математическим методам в современной химии, а в 2002 году – обзор [7] публикаций по ТТА диаграмм гетерогенного равновесия многокомпонентных смесей, насчитывающий 159 работ, основная часть которых принадлежит сотрудникам научно-методической школы, возглавляемой Л.А. Серафимовым. Из них необходимо особо отметить исследования в области: теоретических основ разделения многокомпонентных многофазных систем с использованием функциональных комплексов (А.К. Фролкова); теоретических основ анализа стационарных режимов реакционно-массообменных процессов (Ю.А. Писаренко); создания энерго-сберегающих технологий разделения многокомпонентных смесей на базе топологического анализа концентрационных областей оптимальности различных технологических схем (А.В. Тимошенко).

В обзор вошли и работы, посвященные

распространению ТТА на диаграммы многокомпонентных систем жидкость-твердое тело, выполненные Л.А. Серафимовым и В.В. Сафоновым, а также выполненные с Т.М. Кушнер работы по биазеотропии в бинарных и тройных системах. За период с 1987 по 2002 год помимо статей в журналах и тезисов докладов на различных конференциях вышли в свет несколько монографий [8-10], в которых рассмотрены термодинамико-топологический анализ, результаты исследований совмещенных реакционно-массообменных процессов и вопросы их аппаратного оформления.

В настоящем обзоре представлены работы, не вошедшие в предыдущие обзоры, и новые работы, опубликованные с 2002 года и являющиеся логическим продолжением выполненных ранее исследований. В [11] рассмотрены общие свойства векторных полей нод и ренод в диаграммах двухфазных многокомпонентных систем; в [12] – особенности эволюции биазеотропии в бинарных системах; в [13] – ход единичных α -многообразий (т.е. многообразий, отвечающих равенству единице относительной летучести одной или нескольких пар компонентов) и складок на поверхности температур кипения. Необходимо отметить, что использование теории стационарных скалярных и векторных полей оказалось весьма плодотворным при исследованиях гетерогенного равновесия фаз и общих свойств диаграмм фазового равновесия многокомпонентных азеотропных систем.

В [14] изучены нелокальные закономерности диаграмм состояния многокомпонентных многофазных систем. Эта работа продолжает серию статей А.К. Фролковой, включенных в обзор [7], по исследованию особенностей формирования диаграмм многофазных систем на основе уравнения инварианта области расслаивания.

Изучение закономерностей гетерогенных равновесий до определенного момента осуществлялось в диаграммах, представленных концентрационными

симплексами разной размерности. В работах Л.А. Серафимова и С.А. Благова, включенных в обзор [7], были рассмотрены концентрационные комплексы разной размерности. Работа [15], посвященная особым точкам с нулевым индексом Пуанкаре в концентрационных комплексах, относится к этой серии, которая получила дальнейшее развитие в работах [16-19]: выявлено распределение особых точек на гиперповерхностях ликвидуса диаграмм состояния взаимных систем [16]; приведены фазовые портреты взаимных систем с непрерывными твердыми фазами [17]; представлен общий подход к обоснованию правил азеотропии для двухмерных концентрационных комплексов [18]. В [19] предложен общий метод исследования диаграмм совмещенного процесса, в частности, рассмотрена структура концентрационных многообразий, соответствующих химическому равновесию в многокомпонентных смесях.

Ранее была выполнена серия работ [20-22], посвященная диффузионному проникновению через мембраны. В них отмечалось, что при определенной производительности наблюдаются одинаковые составы до и после мембраны. Наблюдаемое явление аналогично обычной азеотропии, поэтому полученные составы были названы кинетическими азеотропами. При изменении производительности составы кинетических азеотропов изменялись.

В дополнении к монографии Дж. Астарита [23] Л.А. Серафимов и М.И. Балашов подробно рассмотрели понятие хемиазеотропа. Условие появления хемиазеотропа приведено в монографии [9] и в уже упоминавшейся работе [23]. В отличие от обычных азеотропов в хемиазеотропах состав пара не равен составу жидкости. Однако при переходе к координатам многообразия химического равновесия наблюдается равенство составов фаз. В этом случае уход в пар части компонентов компенсируется быстрой химической реакцией и реализуется неподвижная (особая) точка динамической системы

свободного равновесного испарения такая же, как и обычный азеотроп.

Важной проблемой является моделирование фазового поведения гетерогенных систем и выбор адекватных математических моделей, особенно в условиях бурного развития компьютерной техники и программных средств. Для описания фазового равновесия жидкость-пар широко используются модели локального состава. Обзор уравнений такого типа опубликован в работе [24]. В [25-28] исследованы параметрические пространства уравнений NRTL и Брейна. В [29] рассмотрено математическое моделирование парожидкостного равновесия многокомпонентных систем, в которых паровая фаза является неидеальным раствором. Расчету фазового равновесия жидкость-пар по так называемым групповым моделям посвящена работа [30]. В дальнейшем проведен термодинамический анализ моделей NRTL и Вильсона [31-32] с использованием концентрационных зависимостей избыточных функций [33]. Указаны области, в которых эти уравнения являются термодинамически строгими, и области, в которых они носят эмпирический характер, давая иногда неверные результаты.

Выявление в концентрационном симплексе областей возможного существования различных азеотропов тесно связано с изучением эволюции диаграмм и возможностей разделения многокомпонентных смесей. В литературе на основе эмпирического подхода были рассмотрены области возможного расположения тройных азеотропов, если имеются три бинарных азеотропа. В работах [34-36] с использованием строгих термодинамических соотношений предложена методика локализации областей возможного существования бинарных и тройных азеотропов, подтвержденная примерами тройных систем с одноименными отклонениями от идеального поведения всех бинарных составляющих [35], а также систем с разноименными отклонениями [36].

Учитывая, что в ряде зарубежных

публикаций, которые уже критиковались в [7], были допущены существенные ошибки в вопросах теоретического исследования возможных особых точек в трехкомпонентных системах, сочтено необходимым изложить достаточно подробно анализ простых [37] и сложных [38] особых точек. Критике подвергся [39] также ряд работ, выполненных за рубежом М.Ф. Дохерти и Ю.Д. Перкинсом. Показано, что формальные математические преобразования уравнений открытого равновесного испарения приводят к потере физического смысла рассматриваемых процессов.

Принципиальное значение в процессах ректификации многокомпонентных смесей имеют различные изо-многообразия в концентрационных симплексах, обладающие специфическими свойствами. Например, ход единичных К-линий (где K – коэффициент распределения компонентов между фазами) в тройных системах образует некоторое множество диаграмм, превышающее по числу типов обычную классификацию диаграмм по количеству и взаимному расположению особых точек [7]. Эта тематика продолжена в работах [40-41]. В [40] рассмотрены свойства векторных полей нод в отсутствие единичных α -многообразий в диаграммах многокомпонентных систем, а также приведены примеры единичных α -многообразий разной кратности в диаграммах азеотропных систем. В работе [41] рассмотрены единичные α -многообразия различной кратности, порожденные азеотропами разной компонентности.

Экспериментальные исследования двухфазных систем с нераспределенными между фазами компонентами показали, что, в отличие от систем с полностью распределенными компонентами, единичные α -многообразия и многообразия локальных экстремумов температур кипения, порожденные особыми точками скалярных полей температур, не совпадают друг с другом [42-46]. Эти два явления обусловлены одной причиной, а именно: действием наряду с градиентом

температуры градиентов химических потенциалов нераспределенных компонентов, которые могут рассматриваться как некоторые параметры. Анализ был проведен с помощью аналога уравнения взаимосвязи скалярного и векторного полей вдоль сечения концентрационного симплекса с постоянной концентрацией нераспределенного компонента. Диаграммы фазового равновесия в этом случае распадаются на множество диаграмм, размерность которых меньше размерности базовой диаграммы на единицу или более и отвечают определенной концентрации нераспределенных компонентов.

Эти условия соответствуют процессу экстрактивной ректификации с практически нелетучим разделяющим агентом. Ранее при изучении экстрактивной ректификации было выявлено, что температура по высоте колонны (вдоль траектории ректификации) может проходить через экстремум, который в обычной ректификации является предельным составом, т.е. кубовой жидкостью или дистиллятом. В случае экстрактивной ректификации предельным является состав, соответствующий точке пересечения единичных α -многообразий базовых компонентов.

Ряд исследований, не вошедших в обзоры [5-7], выполнены по массопереносу в процессах разделения бинарных и многокомпонентных смесей. Изучен массоперенос для случая [47], когда в одной из фаз образуются молекулярные комплексы извлекаемого соединения при экстракции. Исследована кинетика массопереноса при ректификации трехкомпонентных неидеальных смесей [48-49], в том числе с инертным компонентом [50]. Изучен тепломассообмен при ректификации многокомпонентных смесей и получены уравнения для его моделирования [51]; рассмотрена молекулярная диффузия в многокомпонентных жидких смесях [52]. В работе [53] проведено сравнение различных уравнений массопереноса.

Для качественных исследований

процесса ректификации на основе термодинамики необратимых процессов получено дифференциальное уравнение траектории ректификации в колонне с непрерывным изменением состава фаз по высоте [54-55]. Здесь массоперенос определяется некоторой матрицей коэффициентов массопереноса $(n-1)$ компонентов, являющейся положительно определенной и симметрической. Движущая сила процесса ректификации представлена разностью равновесной и рабочей нод. Первая соответствует равновесным составам на границе раздела фаз, а вторая – составам ядер потоков жидкой и паровой фаз. В этих работах принята диффузионная модель с сосредоточенными параметрами.

Полученное уравнение использовано для характеристики различных режимов ректификации: обратимой, когда в каждой точке рабочая и равновесная ноды совпадают, и так называемой обратной ректификации, когда температура дистиллята выше температуры кубовой жидкости. Режим обратной ректификации был реализован в натурном эксперименте еще 20 лет назад и защищен авторским свидетельством [56].

Ряд работ посвящен общетермодинамическим вопросам. В 1973 году под редакцией Л.А. Серафимова переведен на русский язык краткий курс лекций польского физика К. Залевски. Совместно с переводчиком Н.Г. Рябцевым было признано целесообразным это издание дополнить обзорной статьей «Метод ансамблей Гиббса» [57], который стал фундаментальной основой статистической термодинамики. Общетермодинамический характер носят также исследования [58-59] степеней свободы гетерогенных открытых, закрытых и частично закрытых систем, содержащих подвижные и неподвижные компоненты, а также систем с химическим взаимодействием. Работы [58-59] содержат обзор результатов исследования данной проблемы. Здесь особое внимание уделено степеням свободы (f) , обусловленным интенсивными переменными. Классическим примером такого подхода является правило фаз –

уравнение Д.В.Гиббса для открытых гетерогенных систем. Если перейти к экстенсивным переменным, то система обладает степенями свободы F . При $f=0$ и $F \neq 0$ возможны фазовые процессы, в частности, фазовые реакции, которые могут протекать как в двухфазных, так и в многофазных системах при неизменных температуре и давлении.

Исследование уравнения Ван-дер-Ваальса-Сторонкина в связи с дискуссией по вопросу его корректности вызвало необходимость подробно рассмотреть преобразования Лежандра [60], которые являются частным случаем преобразований касания Софуса Ли. Это исследование привело к введению понятия собственных переменных термодинамических функций и необходимости рассмотрения функций в несобственных, т.е. несвойственных им координатах [61]. Последнее позволило установить, что уравнение Ван-дер-Ваальса-Сторонкина является уравнением разности нулевых потенциалов двух фаз, выраженной в переменных функции Гиббса, и потому корректность его не вызывает сомнений [61].

Помимо исследований термодинамики многокомпонентных гетерогенных систем и локальных закономерностей процесса ректификации были рассмотрены общетехнологические проблемы и понятия. К таковым относятся: системный подход к химико-технологическим системам, наукоемкость химических производств, принципы химической технологии, множественность стационарных состояний фазовых процессов. Публикации по этим вопросам не вошли в обзоры [5-7]. В 1973 году вышла монография, посвященная системному подходу к расчету свойств газов и газовых смесей в химической технологии [62] и содержащая библиографию из 61 публикации. В ней описана система определенной структуры, реализованная на ЭВМ, и результаты ее эксплуатации в Гипрокаучуке.

Роль и значение понятия наукоемкости в рыночной экономике раскрыты в работе [63], проведена систематизация

химических технологий по уровню их наукоемкости [64]. В работах [65-68] обсуждено философское значение принципов, дана их классификация, рассмотрены принципы различных подсистем химической технологии, специфические принципы различных отраслей химической промышленности. Вопросам развития химической технологии на современном этапе посвящена публикация [69].

В [70] отражены проблемы взаимодействия химической технологии, экологии и экономики как основы устойчивого развития общества. Предложены подходы к созданию экологически чистых, энерго- и ресурсосберегающих технологий.

Еще в 1970 году впервые было отмечено [71], что при ректификации смесей с определенными структурами фазовых диаграмм могут наблюдаться два режима, отвечающих одинаковым значениям управляющего параметра W/P , где W , P – количества кубового и дистиллятного продуктов. Впоследствии было установлено, что количество режимов зависит от постановки задачи. Так, для проектной задачи наблюдается только один режим, соответствующий выбранным параметрам. В то же время для поверочной задачи, в которой составы конечных продуктов являются зависимыми переменными, может наблюдаться несколько режимов, удовлетворяющих выбранным параметрам. Отметим, что на практике ректификационная колонна работает в варианте поверочной задачи и, следовательно, допустимо явление полистационарности, когда в зависимости от исходной загрузки при пуске колонны можно получать разные стационарные состояния. Последнее обусловлено существенной нелинейностью рассматриваемых фазовых процессов. В дальнейшем в работах [72-73] были изучены различные стационарные состояния процесса дистилляции с химической реакцией. Для случая противоточных реакционно-массообменных процессов [74] предложен алгоритм поиска множества стационарных

состояний. Полистационарность в процессе непрерывного испарения с химической реакцией изучена в работе [75]. Исследование стационарных состояний при ректификации многокомпонентных смесей проводилось в дальнейшем многими учеными как в нашей стране (Ф.Б. Петлюк, А.С. Мозжухин), так и за рубежом (Бениарес и др.).

Из не вошедших в обзор [7] необходимо упомянуть работы по изучению влияния массопереноса на протекание химической реакции в совмещенных реакционно-массообменных процессах [76-77], а также работы, посвященные различным аспектам использования ТТА в процессах такого типа [78-80]. В более ранние обзоры не включены также публикации, посвященные общесистемным вопросам разработки технологических схем получения и выделения целевых продуктов [81-83].

Из всех принципов, сформулированных в настоящее время, кратко остановимся на двух. Первый – принцип совмещения реакционных и массообменных процессах – предложен Л.А. Серафимовым с М.И. Балашовым и подробно рассмотрен в обзорах [5-7] и в настоящей статье. Второй – принцип перераспределения полей концентраций между областями разделения – разрабатывался Л.А. Серафимовым совместно с А.К. Фролковой и направлен на снятие термодинамических ограничений, обусловленных структурой диаграмм фазового равновесия двухфазных или многофазных систем [84]. Под структурой здесь понимается набор азеотропов различной компонентности, сепаратрических многообразий, порождаемых седловинными особыми точками, и областей расслаивания разной конфигурации. Структура диаграммы накладывает термодинамические ограничения на получение необходимых фракций и практически чистых компонентов, удовлетворяющих товарным требованиям. Снять эти ограничения позволяет принцип перераспределения полей концентраций между областями разделения, отдельные элементы которого

подробно описаны в работе [84].

Так как использование этого принципа предусматривает организацию в схеме разделения одного или нескольких рециклов, возникла задача о совместимости структуры технологической схемы с рециклами (разделительного комплекса) со структурой фазовой диаграммы и с условиями материального баланса. При наличии нескольких входных и выходных потоков материальный баланс может быть представлен симплексным методом. Модуль баланса в общем виде описан в работе [85]. В работах [86-87] определены условия существования стационарных режимов работы комплексов разделения трехкомпонентных смесей, а также выявлено влияние структуры диаграммы фазового равновесия и состава исходной смеси на работоспособность схем с рециклами.

Исследованию гомологических рядов комплексов, основанных на кривизне разделяющих многообразий (границ областей ректификации), посвящена работа [88]. Для разделения смеси на индивидуальные компоненты в ряде случаев используется изменение состава азеотропа при варьировании давления, в связи с чем была изучена зависимость составов азеотропов от давления в бинарных [89-90] и многокомпонентных системах [91].

Существенным является тот факт, что разработка термодинамико - топологического анализа сопровождалась в 1960-70-ых годах (в период интенсивного развития отечественной химической промышленности) созданием многих промышленных технологических схем выделения целевых продуктов производств основного органического синтеза и смежных отраслей. Так, были разработаны однородные технологические схемы ректификации масляных альдегидов [92], бутиловых спиртов [93], пропионового альдегида [94], полученных методом оксосинтеза, а также схемы выделения низших карбоновых кислот из фракций оксидата прямогонного бензина [95]. На основе ТТА были созданы

технологические схемы выделения этилацетата, этанола и метилэтилкетона из фракции окисления газового бензина [96], схемы регенерации винулацетата и метанола из полимеризата производства поливинилового спирта [97]. Предложены схемы разделения гетероазетропной смеси бутилацетат-бутанол-вода [98], а также схема разделения продуктов гидрирования н-нитроанилина [99] и легкой фракции эпоксида при совместном получении окиси пропилена и стирола [100]. Разработаны технологические схемы разделения цис- и

транс- изомеров кротононитрила; различных растворителей в производстве кинофотоматериалов и фармацевтических препаратов. Предложенные технологические решения защищены авторскими свидетельствами и патентами.

Приведенный краткий анализ работ в совокупности с опубликованными ранее обзорами безусловно доказывает приоритет научной школы Л.А. Серафимова и российских ученых в области создания физико-химических основ процессов разделения и совмещенных реакционно-массообменных процессов.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Серафимов, Л.А. Правило азеотропии и классификация многокомпонентных смесей. I. Основы распределения многокомпонентных смесей по классам / Л.А. Серафимов // Журн. физ. химии. – 1967. – Т. 41, № 11. – С. 2972.
2. Жаров, В.Т. О нелокальных закономерностях в диаграммах равновесия жидкость-пар в многокомпонентных смесях / В.Т. Жаров // Журн. физ. химии. – 1969. – Т. 43, № 11. – С. 2985.
3. Жаров, В.Т. Физико-химические основы дистилляции и ректификации / В.Т. Жаров., Л.А.Серафимов. – Л.: Химия, 1975. – 240 с.
4. Петлюк, Ф.Б. Многокомпонентная ректификация. Теория и расчет / Ф.Б. Петлюк, Л.А. Серафимов. – М.: Химия, 1983. – 304 с.
5. Серафимов, Л.А. Термодинамико-топологический анализ и проблемы разделения многокомпонентных полиазетропных смесей / Л.А. Серафимов // Теор. основы хим. технологии. - 1987. - Т. 21, № 1. – С.74-85.
6. Serafimov, L.A. Thermodynamic and Topological Analysis of Liquid-Vapor Phase Equilibrium Diagrams and Problems of Rectification of Multicomponent Mixtures / L.A.Serafimov // Mathematical Methods in Contemporary Chemistry. – Amsterdam., 1996. – P. 557-605.
7. Серафимов, Л.А. Термодинамико-топологический анализ диаграмм гетерогенного равновесия многокомпонентных смесей / Л.А. Серафимов // Журн. физ. химии. - 2002. - Т. 76, № 8. - С.1351.
8. Тимофеев, В.С. Принципы технологии основного органического и нефтехимического синтеза / В.С. Тимофеев, Л.А. Серафимов. – М.: Химия, 1992. – 432 с.
9. Технология основного органического синтеза. Совмещенные процессы / Л.А. Серафимов [и др.] – М.: Химия, 1993. – 412 с.
10. Писаренко, Ю.А. Реакционно-ректификационные процессы / Ю.А. Писаренко, К.А. Кордона, Л.А. Серафимов. - М. : Луч, 2001. – 266 с.
11. L.A.Serafimov General Properties of Node and Renode vector fields in two phase multicomponent Systems / L.A. Serafimov // Russian journal of physics chem. suppl. – 2001. – P. 550.
12. Kushner, T.M. Regularities in binary azeotropy evolution in binary mixture caused by variations in external parameters / T.M. Kushner, G.V. Shutova, L.A. Serafimov // Russian journal of physics chem. suppl. – 2001. – P. 126.
13. Серафимов, Л.А. Особенности поведения скалярных стационарных полей температуры многокомпонентных смесей / Л.А. Серафимов, Ю.А. Писаренко, А.С. Шувалов // Теор. основы хим. технологии. - 2002. – Т. 36, № 1. – С. 54.
14. Фролкова, А.К. Нелокальные закономерности диаграмм расслаивания многокомпонентных многофазных систем / А.К. Фролкова, А.В. Сперанский, Л.А. Серафимов // Теор. основы хим. технологии. - 2002. – Т. 36, № 2. – С.147-155.

15. Серафимов, Л.А. Правило азеотропии и особые точки с нулевым индексом / Л.А. Серафимов, С.А. Благов // Теор. основы хим. технологии. – 2002. – Т. 36, № 6. – С.613.
16. Серафимов, Л.А. Распределение особых точек на поверхности ликвидуса диаграмм состояния взаимных систем / Л.А. Серафимов, П.П. Федоров, В.В. Сафонов // Журн. неорг. химии. – 2002. – Т.47, № 1. – С.111.
17. Федоров, П.П. Фазовые портреты тройных состояний взаимных систем с твердыми растворами / П.П. Федоров, И.И. Бучинская, Л.А. Серафимов // Журн. неорг. химии. – 2002. – Т.47, № 8. – С.1371.
18. Писаренко, Ю.А. Обоснование правила азеотропии для двумерных концентрационных комплексов / Ю.А. Писаренко, С.Ю. Шалунова, А.С. Шувалов, Л.А. Серафимов // Теор. основы хим. технологии. – 2003. – Т. 37, № 2. – С.189.
19. Метод исследования структур диаграмм реакционной дистилляции / С.Д. Тишаева [и др.] // Теор. основы хим. технологии. – 2005. – Т. 39, № 1. – С.1.
20. Разделение бинарных смесей изобутанола с ароматическими углеводородами диффузионным проникновением через полиэтиленовые мембраны / В.В. Афанасьев [и др.] // Труды МИТХТ им. М.В.Ломоносова. – 1974. – Т. 4, вып.1, № 1. – С. 115-122.
21. Проникновение через полиэтиленовые мембраны бинарных смесей изопропанола с ароматическими углеводородами диффузионным / В.В. Афанасьев [и др.] // Журн. физ. химии. – 1975. – Т. 49, № 1. – С.231.
22. Диффузионное проникновение через полиэтиленовые мембраны смесей метилэтилкетон-углеводороды / В.В. Афанасьев [и др.] // Журн. физ. химии. – 1975. – Т. 49, № 5. – С.1312.
23. Серафимов, Л.А. Дополнительная 17 глава в монографии Астарита Дж. Массопередача с химической реакцией. Пер. с англ. Под редакцией Серафимова Л.А. / Л.А. Серафимов, М.И. Балашов. – Л. : Химия, 1971. – 224 с.
24. Мозжухин, А.С. Моделирование зависимости коэффициентов активности от концентрации раствора уравнениями локальных составов / А.С. Мозжухин, Л.А. Серафимов // Разделение неидеальных жидких смесей. Сборник. /Алтайский политехнический ин-т. – 1974. – № 41. – С. 6.
25. Математическое моделирование фазового равновесия жидкость-пар многокомпонентных смесей. I. / Ж.А. Бриль [и др.] // Журн. физ. химии. – 1973. – Т. 47, № 10. – С.2609.
26. Математическое моделирование равновесия жидкость-пар многокомпонентных смесей на ЭЦВМ. II. /Ж.А. Бриль [и др.] // Журн. физ. химии. – 1973. – Т. 47, № 10. – С.2614.
27. Математическое моделирование при помощи ЭВМ равновесия жидкость-пар многокомпонентных смесей. III. / Ж.А. Бриль [и др.] // Журн. физ. химии. – 1973. – Т. 47, № 11. – С.2771.
28. Математическое моделирование при помощи электронно-вычислительных машин равновесия жидкость-жидкость-пар многокомпонентных смесей. IV. / Ж.А. Бриль [и др.] // Журн. физ. химии. – 1973. – Т. 47, № 11. – С.2774.
29. Математическое описание фазового равновесия и структура концентрационного пространства полиазеотропных смесей. / В.С. Аветьян [и др.] // Журн. физ. химии. – 1978. – Т. 52, № 10. – С.2471.
30. О выборе базовых смесей для предсказания парожидкостного равновесия по групповой модели / Т.М. Кушнер [и др.] // Теор. основы хим. технологии. – 1987. – Т.21, № 6. – С.748.
31. Серафимов, Л.А. Термодинамический анализ модели NRTL с использованием концентрационных зависимостей избыточных функций / Л.А. Серафимов, А.К. Фролкова, В.М. Раева // Теор. основы хим. технологии. – 2002. – Т.36, № 4. – С.388.

32. Серафимов, Л.А. Термодинамический анализ модели Вильсона с использованием парциальных избыточных функций / Л.А. Серафимов, А.К. Фролкова, В.М. Раева // Теор. основы хим. технологии. – 2003. – Т.37, № 2. – С.174.
33. Серафимов, Л.А. Термодинамический анализ полного пространства избыточных функций смешения бинарных растворов / Л.А. Серафимов, А.К. Фролкова, В.М. Раева // Теор. основы хим. технологии. – 1996. – Т.30, № 6. – С.611.
34. Серафимов, Л.А. Локализация бинарных азеотропов в концентрационном симплексе / Л.А. Серафимов, В.М. Раева // Теор. основы хим. технологии. – 2003. – Т.37, № 3. – С.272.
35. Раева, В.М. Выявление концентрационных областей существования тройных азеотропов I. Системы с одноименными отклонениями / В.М. Раева, Л.А. Серафимов // Теор. основы хим. технологии. – 2004. – Т.38, № 6. – С.683.
36. Раева, В.М. Концентрационные области существования тройных азеотропов в системах с разноименными отклонениями от идеального поведения / В.М. Раева, А.Л. Фролкова, Л.А. Серафимов // Теор. основы хим. технологии. – 2006. – Т.40, № 1. – С.42.
37. Серафимов, Л.А. Основные закономерности векторных полей под двухфазных трехкомпонентных смесей. Простые особые точки / Л.А. Серафимов, Т.В. Челюскина // Теор. основы хим. технологии. – 2003. – Т.37, № 2. – С.174.
38. Серафимов, Л.А. Основные закономерности векторных полей под двухфазных трехкомпонентных смесей. Сложные особые точки / Л.А. Серафимов, Т.В. Челюскина // Теор. основы хим. технологии. – 2003. – Т.37, № 5. – С.516.
39. Челюскина, Т.В. Особенности фазового обмена в двухфазных многокомпонентных системах / Т.В. Челюскина, Л.А. Серафимов // Ученые зап. / МИТХТ. – 2004. – Вып.11. – С.92.
40. Писаренко, Ю.А. Некоторые свойства векторных полей под жидкость-пар диаграмм многокомпонентных смесей / Ю.А. Писаренко, Л.А. Серафимов // Ученые зап. МИТХТ. – 2003. – Вып.8. – С.13.
41. Серафимов, Л.А. Единичные α -многообразия двухфазных трехкомпонентных смесей / Л.А. Серафимов, Ю.А. Писаренко // Теор. основы хим. технологии. – 2004. – Т.38, № 3. – С.261.
42. Серафимов, Л.А. Системы экстрактивной ректификации с нераспределенными между фазами разделяющими агентами / Л.А. Серафимов, Г.И. Тациевская, А.К. Фролкова // Теор. основы хим. технологии. – 2004. – Т.38, № 1. – С.24.
43. Серафимов, Л.А. Гетерогенные системы экстрактивной ректификации с одним нелетучим агентом / Л.А. Серафимов, Г.И. Тациевская, А.К. Фролкова // Теор. основы хим. технологии. – 2004. – Т. 38, № 2. – С.163.
44. Серафимов, Л.А.. Гетерогенные четырехкомпонентные системы экстрактивной ректификации с одним нелетучим агентом / Л.А. Серафимов, Г.И. Тациевская, А.К. Фролкова // Теор. основы хим. технологии. – 2004. – Т. 38, № 4. – С.384.
45. Серафимов, Л.А. Условия реализации особых точек и их соотношения в сечениях симплексов n-компонентных систем с одним нелетучим компонентом / Л.А. Серафимов, А.К. Фролкова, Г.И. Тациевская // Теор. основы хим. технологии. – 2004. – Т. 38, № 5. – С.577.
46. Серафимов, Л.А. Преобразование диаграмм псевдоазеотропных смесей / Л.А. Серафимов, А.К. Фролкова, Г.И. Тациевская // Теор. основы хим. технологии. – 2005. – Т. 39, № 2. – С.192.
47. Серафимов, Л.А. Влияние физико-химических свойств на массопередачу в экстракторах с ситчатыми тарелками при струйном режиме / Л.А.Серафимов, Э.М. Гусейнов // Химическое и нефтяное машиностроение. – 1969. – № 12. – С.13.
48. Исследование кинетики массопередачи при ректификации трехкомпонентных неидеальных смесей / Л.А. Серафимов [и др.] // Теор. основы хим. технологии. – 1968. – Т. 2, № 4. – С.632.

49. Серафимов, Л.А. К вопросу о кинетике процесса ректификации тройных неидеальных смесей / Л.А. Серафимов, Ю.Г. Гольберг // Теор. основы хим. технологии. – 1971. – Т. 5, № 6. – С.789.
50. Ибрагимов, М.Г. Исследование кинетики ректификации с инертным компонентом / М.Г. Ибрагимов, Е.Н. Константинов, Л.А. Серафимов // Известия вузов. Химия и хим. технология. – 1973. – Т. 16, № 4. – С.640.
51. Ибрагимов, М.Г. Тепломассообмен при ректификации многокомпонентных смесей / М.Г. Ибрагимов, Е.Н. Константинов, Л.А. Серафимов // Теор. основы хим. технологии. – 1974. – Т. 8, № 4. – С.610.
52. Константинов, Е.Н. Молекулярная диффузия в многокомпонентных жидких смесях / Е.Н. Константинов, Л.А. Серафимов // Известия вузов. Пищевые технологии. – 1975. – Т. 18, № 2. – С.152.
53. Кузнечиков, В.А. Сравнение методов расчета массообмена в многокомпонентных смесях / В.А. Кузнечиков, Е.Н. Константинов, Л.А. Серафимов // Инженерно-физический журнал. – 1977. – Т. 32, № 4. – С.615.
54. Серафимов, Л.А. Уравнение массопереноса в многокомпонентных смесях / Л.А. Серафимов, А.В. Тимошенко // Теор. основы хим. технологии. – 2005. – Т. 39, № 3. – С.337.
55. Серафимов, Л.А. Анализ процесса ректификации с помощью уравнения массопереноса в многокомпонентных смесях / Л.А. Серафимов, А.В. Тимошенко // Теор. основы хим. технологии. – 2005. – Т. 39, № 4. – С.407.
56. А. с. 1074555 СССР, МКИ³. Способ тепломассообмена между жидкостями с различными температурами кипения» / Ф.Б. Петлюк, Л.А. Серафимов, В.С. Тимофеев, В.И. Майский, Е.Н. Юдин, М.Г. Аветьян (СССР). – опубл. 23.11.83, Бюл. № 43.
57. Серафимов, Л.А. Метод ансамблей Гиббса. Дополнение к русскому изданию / Л.А. Серафимов, Н.Г. Рябцев // Залевски Н. Феноменологическая и статистическая термодинамика / Под ред. Л.А. Серафимова. – М.: Мир, 1973. - 168 с.
58. Серафимов, Л.А. Вариантность термодинамических систем / Л.А. Серафимов // Ученые зап. МИТХТ. – 1999. – Вып.1. - С.4.
59. Серафимов, Л.А. Вариантность термодинамических систем (окончание) / Л.А. Серафимов // Ученые зап. / МИТХТ. – 2000. – Вып.2 - С.13.
60. Серафимов, Л.А. Преобразование Лежандра и его роль в химической термодинамике / Л.А. Серафимов // Ученые зап. МИТХТ. – 2001. – Вып.3. - С.4.
61. Серафимов, Л.А. Представление термодинамических функций состояния в несобственных координатах / Л.А. Серафимов // Ученые зап. МИТХТ. – 2001. – Вып.4. – С.3.
62. Богомольный, А.М. Системный подход к расчету свойств газов и газовых смесей / А.М. Богомольный, Б.С. Сверчинский, Л.А. Серафимов. – М. : Изд-во Совета экономической взаимопомощи, 1973. – 112 с.
63. Макаров, О.В. Роль и значение наукоемких технологий в рыночной экономике / О.В. Макаров, Л.А. Серафимов // Экономическая реформа и рынок России : сб. ст. – М., 1993. – С. 64-67.
64. Серафимов, Л.А. К систематизации химических технологий по уровню их наукоемкости / Л.А. Серафимов, О.В. Макаров // Ученые зап. МИТХТ. – 1999. – Вып.2. - С.53.
65. Серафимов, Л.А. Основные подсистемы химической технологии и принципы их создания / Л.А. Серафимов // Наукоемкие химические технологии: докл. 2-ой Междунар. конф. – 1994. – С. 14.
66. Серафимов, Л.А. К вопросу о принципах технологий / Л.А. Серафимов, В.Г. Айнштейн // Высшее образование в России. – 1995. – № 2. – С.36.
67. Тимофеев, В.С. Принципы создания химических технологий / В.С. Тимофеев, Л.А. Серафимов // Росс. хим. журнал. – 1998. – Т.42, № 6. – С.4.

68. Тимофеев, В.С. Принципы технологии основного органического и нефтехимического синтеза. Изд. второе / В.С. Тимофеев, Л.А. Серафимов. – М.: Высшая школа, 2003. – 536 с.
69. Серафимов, Л.А. Некоторые аспекты развития химической технологии на современном этапе / Л.А. Серафимов, Ю.А. Писаренко, А.К. Фролова // Росс. хим. журнал. – 2000. – Т.44, № 6. – С.56.
70. Тимофеев, В.С. Химическая технология, экономика и экология / В.С. Тимофеев, А.К. Фролова, Л.А. Серафимов // Безопасность жизнедеятельности. – 2003. – № 3. – С.31.
71. К вопросу исследования областей периодической и непрерывной ректификации / М.И. Балашов [и др.] // Физико-химические основы ректификации. – М., 1970. – С.205.
72. Писаренко, Ю.А. Стационарные состояния процесса дистилляции с химической реакцией / Ю.А. Писаренко, Л.А. Серафимов // Теор. основы хим. технологии. – 1991. – Т. 25, № 3. – С.422.
73. Писаренко, Ю.А. К статике систем с химической реакцией / Ю.А. Писаренко, Л.А. Серафимов // Теор. основы хим. технологии. – 1991. – Т. 25, № 5. – С.627.
74. Писаренко, Ю.А. Полистационарность в процессе равновесного непрерывного испарения с химической реакцией / Ю.А. Писаренко, Л.А. Серафимов // Теор. основы хим. технологии. – 1992. – Т. 26, № 5. – С.611.
75. Писаренко, Ю.А. Поиск множества стационарных состояний противоточных реакционно-массообменных процессов / Ю.А. Писаренко, Е.А. Анохина, Л.А. Серафимов // Теор. основы хим. технологии. – 1993. – Т. 27, № 6. – С.586.
76. Выделение областей различного влияния избирательного обмена на скорость химического превращения / Е.А. Анохина [и др.] // Теор. основы хим. технологии. – 1995. – Т. 29, № 3. – С.400.
77. Карпиловский, О.Л. Оценка влияния избирательного обмена на химическое превращение в проточном реакторе с однородной реакционной зоной / О.Л. Карпиловский, Ю.А. Писаренко, Л.А. Серафимов // Теор. основы хим. технологии. – 1995. – Т. 29, № 3. – С.316.
78. Данилов, Р.Ю. Использование режимов бесконечной эффективности в анализе статике реакционно-ректификационного процесса / Р.Ю. Данилов, Ю.А. Писаренко // Теор. основы хим. технологии. – 1995. – Т. 29, № 6. – С.612.
79. Писаренко, Ю.А. Возможные виды разделения в непрерывных реакционно-ректификационных процессах / Ю.А. Писаренко, Р.Ю. Данилов, Л.А. Серафимов // Теор. основы хим. технологии. – 1996. – Т. 30, № 6. – С.641.
80. Писаренко, Ю.А. Привлечение понятия предельной траектории для оценки возможности реализации стационарных состояний при анализе реакционно-ректификационных процессов / Ю.А. Писаренко, Р.Ю. Данилов, Л.А. Серафимов // Теор. основы хим. технологии. – 1997. – Т. 31, № 1. – С.49.
81. Генкин, Г.Г. Стабилизация одного класса химико-технологических схем / Г.Г. Генкин, С.С. Глузман, Л.А. Серафимов // Доклады АН СССР. – 1976. – Т. 226, № 1. – С.147.
82. Генкин, Г.Г. К расчету сложных химико-технологических схем с нелинейными нестационарными процессами в аппаратах / Г.Г. Генкин, С.С. Глузман, Л.А. Серафимов // Теор. основы хим. технологии. – 1976. – Т. 10, № 1. – С.101.
83. Генкин, Г.Г. Качественное исследование химико-технологических систем в классе кусочно-непрерывных функций / Г.Г. Генкин, С.С. Глузман, Л.А. Серафимов // Теор. основы хим. технологии. – 1978. – Т. 12, № 3. – С.404.
84. Серафимов, Л.А. Фундаментальный принцип перераспределения полей концентраций между областями разделения как основа создания технологических комплексов / Л.А. Серафимов, А.К. Фролова // Теор. основы хим. технологии. – 1997. – Т. 31, № 2. – С.526.

85. Захаренко, В.В. Модуль баланса / В.В. Захаренко, В.Г. Айнштейн, Л.А. Серафимов // Высшее образование в России. – 1994. – № 1. – С.173.
86. Фролкова, А.К. Определение условий существования стационарных режимов работы комплексов с рециклами для разделения тройных смесей / А.К. Фролкова, Л.А. Серафимов, Т.Г. Павленко // Теор. основы хим. технологии. – 1992. – Т. 26, № 2. – С. 281-286.
87. Фролкова, А.К. Влияние структуры диаграммы фазового равновесия и состава исходной смеси на работоспособность комплексов разделения с рециклами / А.К. Фролкова, Л.А. Серафимов, Т.Г. Павленко // Теор. основы хим. технологии. – 1992. – Т. 26, № 3. – С. 425-428.
88. Раева, В.М. Изменение состава азеотропов при варьировании внешних условий / В.М. Раева, А.К. Фролкова, Л.А. Серафимов // Теор. основы хим. технологии. – 1996. – Т.30, № 1. – С.27-33.
89. Фролкова, А.К. Исследование гомологических рядов разделительных комплексов, основанных на кривизне разделяющего многообразия / А.К. Фролкова, О.Н. Крупинова, Л.А. Серафимов // Химическая промышленность. – 1999 – № 7. – С.33-38.
90. Моделирование экстремальных зависимостей состава азеотропа от температуры / В.М. Раева [и др.] //Журн. физ. химии. – 2000. – № 4. – С. 320-326.
91. Фролкова, А.К. Зависимость состава многокомпонентных азеотропов от давления / А.К. Фролкова, Л.А. Серафимов // Теор. основы хим. технологии. – 2003. – Т.37, № 6. – С.584-593.
92. Тимофеев, В.С. Исследование процесса выделения масляных альдегидов / В.С. Тимофеев, Л.А. Серафимов, С.В. Львов // Химия и технология топлив и масел. – 1964. – № 7. – С.18.
93. Разделение спиртов, полученных оксосинтезом, методом непрерывной ректификации / Е.А. Груздев [и др.] // Химическая промышленность. – 1964. – № 8. – С. 53.
94. Ректификация смеси продуктов оксосинтеза пропионового альдегида /А.С. Мозжухин [и др.] // Химия и технология топлив и масел. – 1966. – № 10. –С. 5.
95. Выделение низших карбоновых кислот из фракций оксидата прямогонного бензина / Т.М. Кушнер [и др.] // Химическая промышленность. – 1969. – № 1. – С. 20.
96. Выделение этилацетата, этанола и метилэтилкетона из фракции оксидата прямогонного бензина / С.В. Бабич [и др.] // Физико-химические основы ректификации. – М.,1970. – С. 300.
97. Регенерация вилиацетата и метанола из полимеризата, образующегося при производстве поливинилового спирта / Т.С. Рудаковская [и др.] // Химическая промышленность. – 1971. – № 5. – С. 383.
98. Ректификация трехкомпонентной гетероазеотропной смеси н-бутанол – вода – н-бутилацетат / В.В. Береговых [и др.] // Химическая промышленность. – 1973. – № 3. – С. 189.
99. Разработка технологической схемы разделения продуктов гидрирования п-нитроанилина на основе термодинамико – топологического анализа / Л.К. Жариков [и др.] // Журн. физ. химии. – 1974. – Т. 48, № 8. – С. 2148.
100. Разработка схемы разделения легкой фракции эпоксида при совместном получении окиси пропилена и стирола / Б.Г. Серебряков [и др.] //Химическая промышленность. – 1978. – № 9. – С. 650.