

## ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

### THEORETICAL BASES OF CHEMICAL TECHNOLOGY

ISSN 2410-6593 (Print), ISSN 2686-7575 (Online)

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2022-17-2-87-106>




УДК 554.015+661.7

#### НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

## Особенности ректификационного разделения многокомпонентных смесей

А.К. Фролкова , А.В. Фролкова, В.М. Раева, В.И. Жучков

МИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова), Москва, 119571 Россия

 Автор для переписки, e-mail: [frolkova@gmail.com](mailto:frolkova@gmail.com)

#### Аннотация

**Цели.** Совершенствование процесса разработки энергоэффективных схем ректификационного разделения многокомпонентных водных и органических смесей на основе комплексного исследования структуры фазовой диаграммы, в том числе в присутствии селективных дополнительных веществ.

**Методы.** Термодинамико-топологический анализ фазовых диаграмм; моделирование фазовых равновесий в программном комплексе AspenTech с использованием уравнений локальных составов Non-Random Two Liquid, Вильсона; вычислительный эксперимент по определению параметров работы колонн схем разделения модельных и реальных смесей разной природы.

**Результаты.** Выявлены условия фракционирования исходной многокомпонентной смеси за счет использования промежуточного заданного разделения, предварительного расслаивания, экстрактивной ректификации с индивидуальными и бинарными разделяющими агентами. Определены параметры работы колонн и энергозатраты схем разделения, обеспечивающие достижение требуемого качества продуктов при минимальных энергозатратах.


**Выводы.** С использованием разработанных ранее авторами оригинальных методик и на основе обобщения полученных результатов предложены новые подходы к синтезу энергоэффективных схем разделения многокомпонентных смесей. Сформулированы положения, которые составляют методологическую основу разработки принципиальных схем разделения многокомпонентных смесей и дополняют типовой план синтеза схем новыми процедурами.

**Ключевые слова:** ректификация, технологическая схема, структура фазовой диаграммы, сепаратрическое многообразие, экстрактивная ректификация

**Для цитирования:** Фролкова А.К., Фролкова А.В., Раева В.М., Жучков В.И. Особенности ректификационного разделения многокомпонентных смесей. *Тонкие химические технологии*. 2022;17(2):87–106. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2022-17-2-87-106>

## RESEARCH ARTICLE

## Features of distillation separation of multicomponent mixtures

Alla K. Frolkova , Anastasiya V. Frolkova, Valentina M. Raeva, Valery I. Zhuchkov*MIREA – Russian Technological University (M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies), Moscow, 119571 Russia* Corresponding author, e-mail: frolkova@gmail.com**Abstract**

**Objectives.** To improve the process of developing energy-efficient flowsheets for the distillation separation of multicomponent aqueous and organic mixtures based on a comprehensive study of the phase diagram structures, including those in the presence of additional selective substances.

**Methods.** Thermodynamic-topological analysis of phase diagrams; modeling of phase equilibria in the AspenTech software package using the equations of local compositions: Non-Random Two Liquid and Wilson; computational experiment to determine the column parameters for separation flowsheets of model and real mixtures of various nature.

**Results.** The fractionation conditions of the origin multicomponent mixture due to the use of sharp distillation, pre-splitting process, extractive distillation with individual and binary separating agents were revealed. The columns operation parameters and the energy consumption of the separation flowsheets ensuring the achievement of the required product quality with minimal energy consumption were determined.

**Conclusions.** Using the original methods developed by the authors earlier and based on the generalization of the results obtained, new approaches to the synthesis of energy-efficient multicomponent mixtures separation flowsheets were proposed. The provisions that form the methodological basis for the development of flowsheets for the separation of multicomponent mixtures and supplement the standard flowsheet synthesis plan with new procedures were formulated.

**Keywords:** distillation, technological flowsheet, phase diagram structure, separatrix manifold, extractive distillation

**For citation:** Frolkova A.K., Frolkova A.V., Raeva V.M., Zhuchkov V.I. Features of distillation separation of multicomponent mixtures. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2022;17(2):87–106 (Russ., Eng.). <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2022-17-2-87-106>

**ВВЕДЕНИЕ**

Разработка технологии получения и выделения органических веществ представляет собой сложную научно-техническую задачу. Специфика ее решения обусловлена многокомпонентностью образующихся смесей, нелинейностью зависимостей свойств смесей от состава, наличием альтернативных вариантов организации процессов. Одной из ключевых проблем является поливариантность технологических решений на каждом из этапов (стадия химического превращения, стадия разделения) создания технологии (рис. 1) [1–4].

Наиболее энергозатратными в технологиях органического, нефтехимического синтеза и в смежных отраслях являются процессы ректификационного разделения смесей, направленные на выделение продуктов требуемого качества, непрореагировавшего сырья, дополнительных веществ и т.п.

На рис. 2 приведена блок-схема, описывающая взаимосвязь различных этапов процедуры синтеза схем разделения.

Определяющая роль отводится исследованию физико-химических свойств смеси, которые определяют структуру диаграммы фазового равновесия (СДФР) (жидкость–пар, жидкость–жидкость,

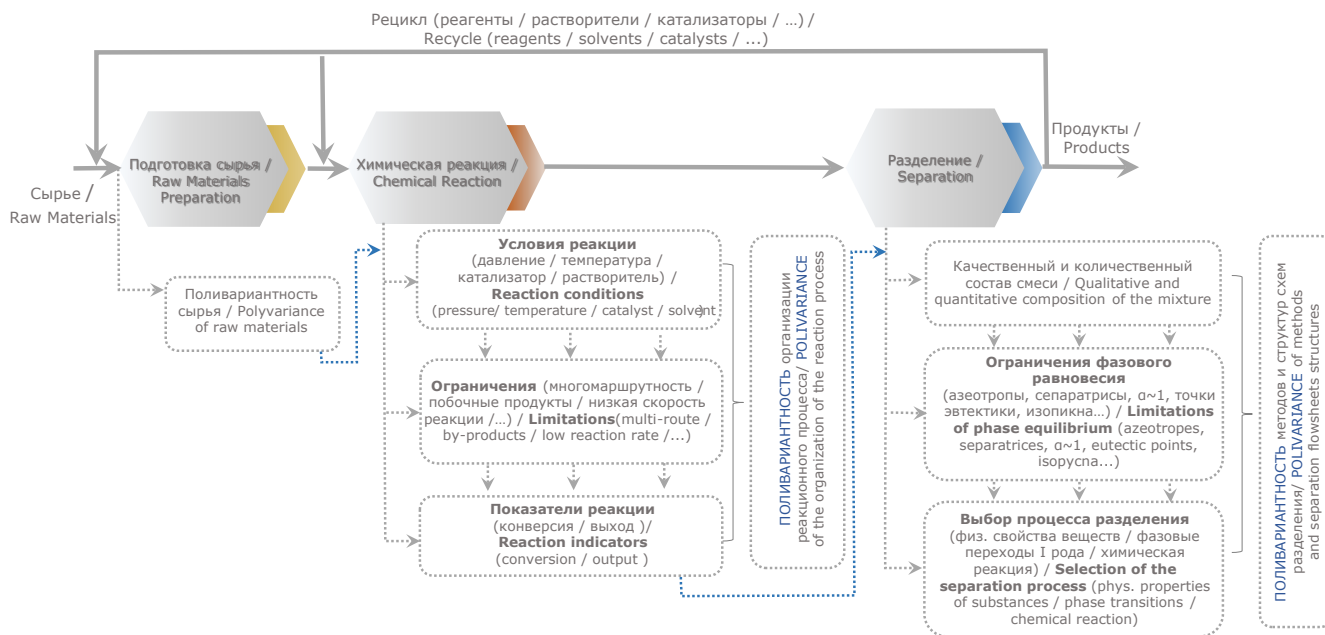


Рис. 1. Основные стадии разработки технологии получения органических веществ.  
 Fig.1. Main stages of the organic compound production technology development.

жидкость–жидкость–пар). Данные о структуре диаграммы, о поведении системы при изменении внешних параметров (например, давления) лежат в основе выбора методов разделения, которые потенциально могут быть использованы в схемах. Далее синтезируются возможные схемы разделения, причем структура последних напрямую зависит от принадлежности точки состава смеси конкретной подобласти ректификации (или области расслаивания) на диаграмме. В первую очередь выбирается процесс, с которого начинается разделение (обычная ректификация, расслаивание, добавление

разделяющих агентов (РА) и др.). Для многокомпонентных смесей, по существу, речь идет о приемах ее фракционирования – разбиения на составляющие, содержащие меньшее число компонентов, что позволяет задействовать большой объем накопленной информации о закономерностях разделения бинарных и тройных систем.

На следующем этапе возможна дискриминация отдельных вариантов, например, по числу аппаратов в схеме, ограничениям, присущим конкретному методу или режиму разделения. В этом случае используются качественные критерии, эвристические

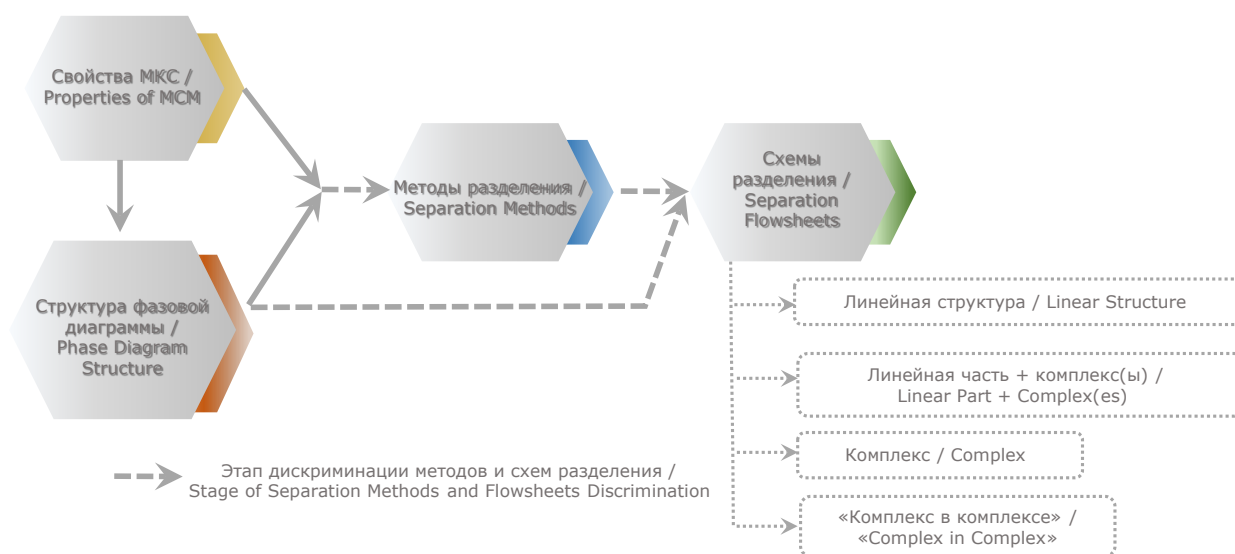


Рис. 2. Блок-схема процедуры синтеза принципиальных ТСР.  
 Fig. 2. Flowchart of the procedure for the synthesis of technological distillation flowsheets.

правила формирования множества альтернативных схем, которые подлежат сравнению по выбранному критерию. Данные схемы могут иметь линейную структуру (прямую последовательность аппаратов) или содержать в качестве элементов разделительные комплексы [5–7]. Характерный признак разделительных комплексов — наличие обратных (рецикловых) потоков. Качественных критериев, позволяющих проводить отсев схем на данном этапе, практически нет. Согласно результатам работы [6] предпочтение следует отдавать более простому по структуре варианту (без обратных связей или с минимальным числом рецикловых потоков). Окончательный выбор схемы разделения осуществляется только после расчета процессов, определения конструктивных и режимных параметров функционирования аппаратов (этап параметрической оптимизации).

Данный алгоритм в укрупненном виде отражает типовой план синтеза принципиальных технологических схем ректификации (ТСР) [3], составляет основу инженеринговых исследований, имеет мощное информационное обеспечение в виде современных программных комплексов, построенных на методах математического моделирования фазовых равновесий и процессов, использовании обширных баз физико-химических, термодинамических данных и параметров моделей. В научно-технической литературе преимущественно представлены исследования бинарных и тройных смесей [8–16], реже — четырехкомпонентных [17–21]. Обзорные работы [22, 23] также посвящены вопросам разделения бинарных и тройных смесей, в частности, экстрактивной ректификации (ЭР). В то же время, многокомпонентных систем с внутренним азеотропом обнаружено достаточно много [24–30].

Информация, представленная в приложениях к работе [5], отчасти отражает сложившуюся картину исследования систем, содержащих разное число компонентов (табл. 1).

Обычно предлагается один метод разделения смеси конкретного состава и схема закрепленной структуры, которая подлежит параметрической оптимизации. В редких случаях рассматриваются альтернативные методы разделения и все возможные структуры схем разделения. Поскольку основным методом разделения в крупнотоннажных производствах основного органического и нефтехимического синтеза в смежных отраслях является ректификация, то будем рассматривать в дальнейшем именно этот метод, который, несмотря на свою энергоемкость, занимает лидирующие позиции в современных химических технологиях. Разработка принципиальных ТСР базируется на достижениях научной школы профессора Л.А. Серафимова, созданной в МИТХТ им. М.В. Ломоносова в 1960–1970-ых годах и не потерявшей актуальности своих исследований в настоящее время.

В основе синтеза множества ТСР лежит термодинамико-топологический анализ СДФР [1, 3], принцип перераспределения полей концентраций между областями разделения [3, 5], уже упоминавшийся типовой план, содержащий этапы и процедуры разработки возможных ТСР. Настоящая работа посвящена совершенствованию процедур разработки и созданию энергоэффективных схем ректификационного разделения многокомпонентных водных и органических смесей на основе комплексного исследования структуры фазовой диаграммы исходной системы, а также свойств производных систем, содержащих селективные дополнительные вещества (РА). Выбор в качестве объектов сложных *n*-компонентных (где *n* принимает значения 4 и выше) систем диктует необходимость создания новых методик изучения многомерных фазовых диаграмм и применения схем сложной структуры, представляющих сочетание линейной части и комплексов с рецикловыми потоками, нескольких функциональных комплексов, комплексов в комплексе.

**Таблица 1.** Соотношения числа публикаций, посвященных разделению смесей с разным числом компонентов (по материалам [5])

**Table 1.** Ratios of the number of publications devoted to the separation of mixtures with different numbers of components (based on materials [5])

Число компонентов в смеси Number of components in mixture	Число изученных систем Number of systems studied	Число предложенных вариантов разделения Number of separation variants suggested
2	70 (48.3%)	187 (72.5%)
3	43 (29.7%)	37 (14.3%)
≥ 4	32 (22.0%)	34 (13.2%)
Всего / Total	145 (100%)	258 (100%)

Многокомпонентные системы (МКС), с одной стороны, ближе всего по своим свойствам к реальным смесям, образующимся на разных стадиях химического производства, что повышает практическую ценность разрабатываемых рекомендаций. С другой стороны, фазовые диаграммы МКС и их термодинамические преобразования имеют ряд особенностей, которые и выделяют их в класс многокомпонентных систем, что определяется многомерностью концентрационного пространства. Можно констатировать [31–33], что тройные смеси занимают промежуточное положение между бинарными и четырехкомпонентными и в ряде случаев нельзя распространить известные закономерности построения фазовых диаграмм тройных систем на системы с большим числом компонентов. Подтверждением этому являются разработанные нами новые подходы к исследованию внутреннего пространства концентрационных симплексов четырех- и пятикомпонентных систем [32]. Создана методика исследования внутреннего пространства фазовых диаграмм  $n$ -компонентных систем, базирующаяся на анализе структуры двумерного граничного пространства симплекса. Данная методика успешно апробирована на примере пятнадцати четырехкомпонентных и четырех пятикомпонентных систем, содержащих вещества разных классов и характеризующихся различной сложностью фазового поведения: наличием азеотропов разных составов и типов, в том числе имеющих пять внутренних особых точек. В частности, в системах этилацетат–этанол–гексан–вода, этанол–хлороформ–циклогексан–вода предсказаны ранее неизвестные четырехкомпонентные азеотропы. В последней наличие азеотропа подтверждено собственным натурным экспериментом. На примере системы ацетон–метилацетат–хлороформ–*цис*-дихлорэтилен показана специфика формирования двумерной сепаратрисы в тетраэдре в отсутствие замкнутого контура на двумерной развертке симплекса: часть граничных элементов сепаратрисы совпадают с ребрами тетраэдра.

Исследование эволюции диаграмм парожидкостного равновесия (ПЖР) систем ацетон–хлороформ–этанол–вода (появление/исчезновение четырехкомпонентного седловидного азеотропа, тройного азеотропа узлового типа), хлороформ–этанол–циклогексан–вода (появление/исчезновение четырехкомпонентного узлового азеотропа) [34] демонстрирует возможности направленного преобразования структур фазовых диаграмм при варьировании давления и создания более благоприятных условий для разделения сложных смесей.

В настоящей статье приведен обзор современных работ авторов, а также представлены новые

результаты, которые иллюстрируют отдельные положения методологии синтеза принципиальных ТСР смесей, содержащих четыре и более компонентов.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование проблемы разделения сложных химически инертных многокомпонентных смесей позволяет выделить ряд принципиальных моментов, которые в разной степени дополняют алгоритм синтеза принципиальных схем, описанный в работе [3]. Большинство рассматриваемых нами систем содержат компоненты, в том числе, гомологи, относящиеся к разным классам органических соединений, и воду. Эти системы характеризуются наличием азеотропов разного состава, сепаратрических многообразий разной структуры (симплекс, комплекс), областей двух- и трехфазного расслаивания. При сложной структуре фазовой диаграммы элементами ТСР чаще всего выступают не одиночные колонны, а разделительные функциональные комплексы, основанные на одном или разных специальных приемах разделения [1, 3, 5].

Для разделения смесей разного состава, принадлежащего разным областям дистилляции (ректификации), перспективным приемом является фракционирование исходной многокомпонентной смеси уже на первой стадии (в первом аппарате схемы). Нами рассмотрены следующие приемы фракционирования исходных смесей: 1) организация промежуточного четкого заданного разделения (отсутствие компонентов, распределенных между дистиллятным и кубовым продуктами) [35–39]; 2) предварительное расслаивание смеси (в случае благоприятного расположения жидкость–жидкость, позволяющего получить составы равновесных слоев в разных областях ректификации); 3) использование ЭР в присутствии РА, селективного по отношению к группе исходных компонентов [40, 41].

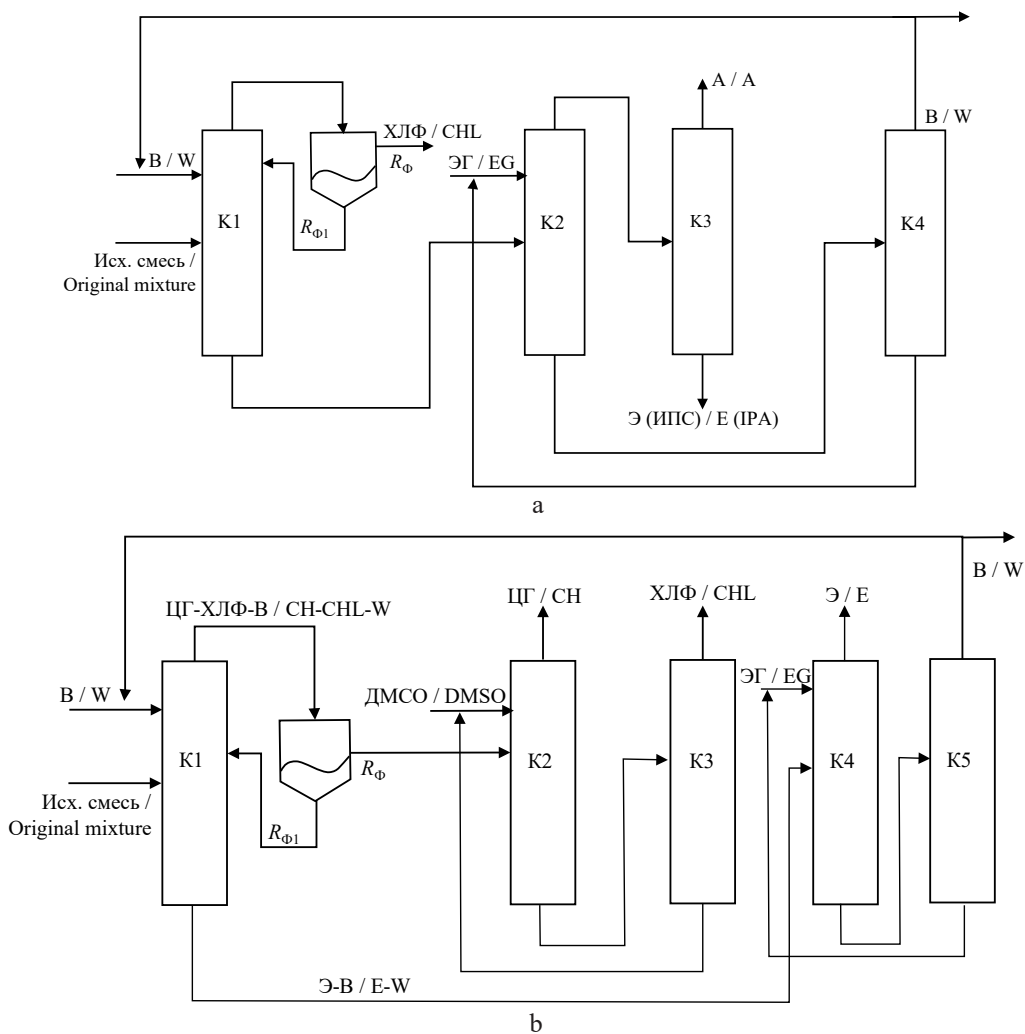
Возможность реализации перечисленных приемов фракционирования МКС зависит от специфики фазового поведения системы и состава исходной смеси. Использование на первом этапе ректификации в режиме промежуточного заданного разделения ограничено классами систем, в которых отсутствуют внутренние разделяющие поверхности, а также областями составов исходной смеси, благоприятных для такого разделения [35]. Данный вид фракционирования показал свое преимущество по сравнению с режимами первого и второго заданных разделений в схемах разделения промышленных смесей производства

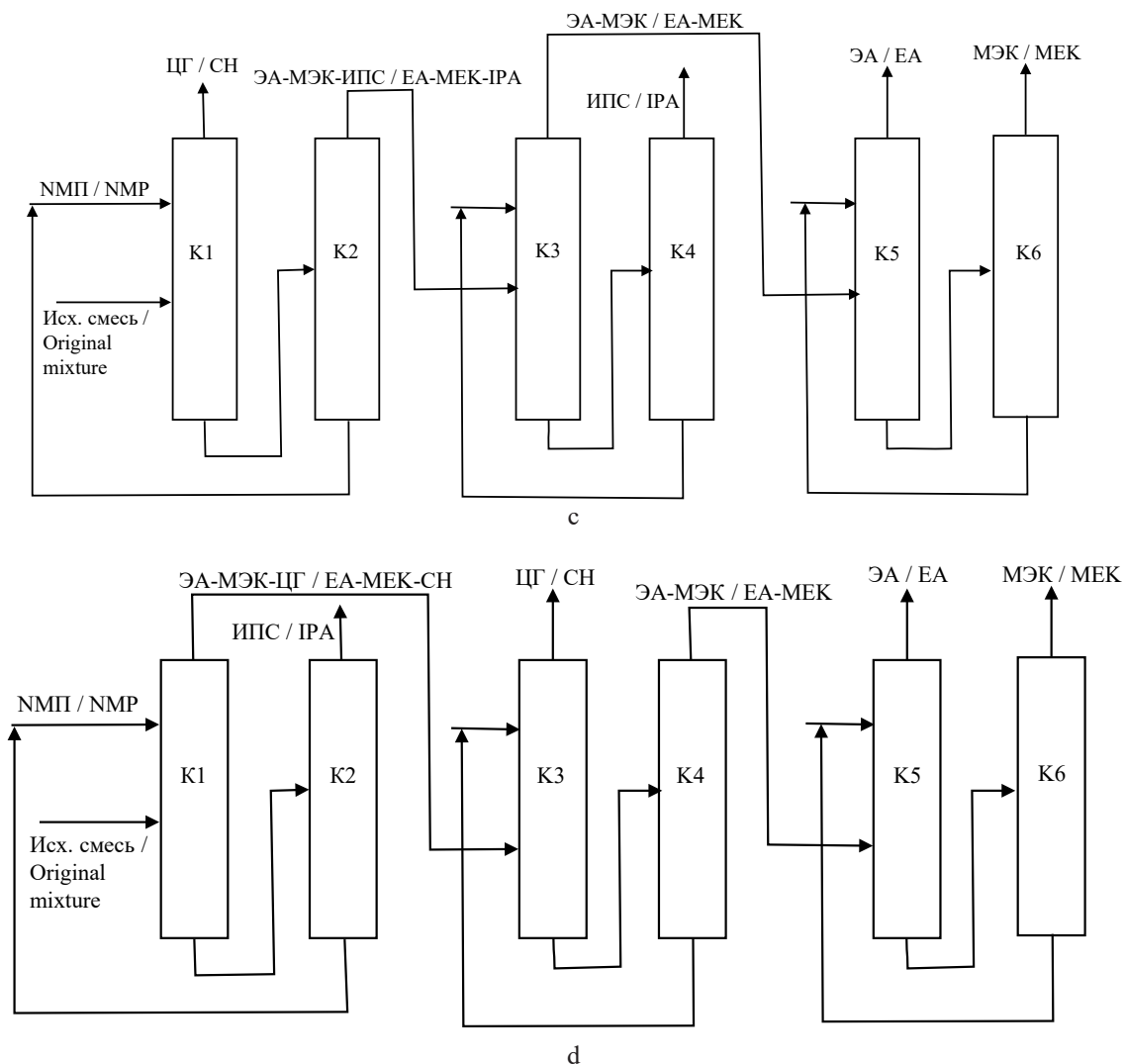
циклогексанола [42, 43], метилизобутилкетона [36], уксусного ангидрида [37, 38], а также в процессах регенерации различных растворителей [36, 37].

Использование предварительного фракционирования за счет расслаивания смеси связано с особенностями равновесия жидкость–жидкость и жидкость–пар. Применение данного приема целесообразно, если в результате разделения один или несколько компонентов практически в полном количестве находятся в одном из равновесных слоев. Важную роль играет взаимное расположение разделяющих многообразий и симплексов расслаивания. В качестве примера здесь можно привести разделение смеси растворителей вода–циклогексанон–дихлорэтан–бутанол-1–диметилформамид [20]. Вода образует азеотропы практически со всеми компонентами, однако при расслаивании смеси состава, подаваемого на разделение, данный компонент присутствует в органическом слое в примесных количествах, не влияющих на дальнейшее разделение. Разделение смеси происходит в обычных ректификационных колоннах, за исключением пары циклогексанон–диметилформамид, образующей положительный азеотроп.

Применение РА, селективных по отношению к группе компонентов в процессе ЭР или формирующих гетероазеотроп с группой компонентов в гетероазеотропной (экстрактивно-гетероазеотропной) ректификации, также является эффективным методом фракционирования смеси. Данный прием целесообразно использовать, когда ни один из вышеперечисленных методов реализовать нельзя. Чаще всего такая ситуация наблюдается для систем, характеризующихся сложной структурой диаграммы ПЖР. Присутствие воды в исходной смеси, повышающей летучесть одних компонентов по отношению к другим, позволяет использовать ее в качестве растворителя для процесса (авто)экстрактивной, гетероазеотропной или экстрактивно-гетероазеотропной ректификации [44–47]. Рис. 3 показывает схемы разделения ряда смесей, приведенных выше, а табл. 2 – статические параметры работы колонн и энергозатраты в колоннах и схемах.

Если размер и локализация области расслаивания в четырехкомпонентной системе не позволяют выделить все компоненты в схемах, сочетающих ректификацию и расслаивание жидкости,





**Рис. 3.** Схемы разделения смесей: (а) ацетон (А)–хлороформ (ХЛФ)–этанол (Э) (изопропанол (ИПС))–вода (В); (б) хлороформ (ХЛФ)–этанол (Э)–циклогексан (ЦГ)–вода (В); (с)–(d) этилацетат (ЭА)–метилэтилкетон (МЭК)–циклогексан (ЦГ)–изопропанол (ИПС) (ЭГ – этиленгликоль, ДМСО – диметилсульфоксид, NMP – N-метилпирролидон. К1–К6 — ректификационные колонны;  $R_{\phi 1}$ ,  $R_{\phi}$  — потоки равновесных жидких фаз из флорентийского сосуда).  
**Fig. 3.** Separation flowsheets for mixtures: (a) acetone (A)–chloroform (CHL)–ethanol (E) (isopropanol (IPA))–water (W); (b) chloroform (CHL)–ethanol (E)–cyclohexane (CH)–water (W); (c)–(d) ethyl acetate (EA)–methyl ethyl ketone (MEK)–cyclohexane (CH)–isopropanol (IPA) (EG is ethylene glycol, DMSO is dimethyl sulfoxide, NMP is N-methylpyrrolidone. K1–K6 are distillation columns;  $R_{\phi 1}$  and  $R_{\phi}$  are flows of equilibrium liquid phases from the decanter).

то можно применить ЭР водной смеси со специально подобранным РА. Данный РА должен быть селективным в отношении азеотропобразующих компонентов, причем его введение не увеличивает область расслаивания в производной системе «разделяемая смесь + РА» [40]. Примером является ЭР смеси метанол (М)–*трет*-бутиловый спирт (ТБС)–метил-*трет*-бутиловый эфир (МТБЭ)–вода (В), фазовая диаграмма которой характеризуется наличием трех азеотропов и сепаратрического многообразия (рис. 4). Разделение смеси М–ТБС–МТБЭ–В предложено проводить

в схеме, состоящей из двухколонных комплексов ЭР и ректификационной колонны (рис. 5).

При разделении четырехкомпонентных систем, содержащих больше трех бинарных азеотропов, возможно использование разных агентов на разных этапах разделения ЭР [40, 41]. Для ЭР трехкомпонентных водных смесей органических растворителей обычно рекомендуют использовать диметилсульфоксид (ДМСО), глицерин или диолы [48–53]. Для разделения смеси метанол (М)–*трет*-бутиловый спирт (ТБС)–метил-*трет*-бутиловый эфир (МТБЭ)–вода (В) рассмотрены промышленные

**Таблица 2.** Параметры работы и энергозатраты (Q) ректификационных колонн и схем, приведенных на рис. 3 (количество исходной смеси 100 кмоль/ч, исходный состав смеси отвечает азеотропному, для системы хлороформ–этанол–циклогексан–вода анализировался эквимольярный состав)

**Table 2.** Operation parameters and energy consumption (Q) of the distillation columns for the flowsheets presented in Fig. 3 (the amount of the original mixture is 100 kmol/h, the original composition of the mixture corresponds to the azeotropic, for the chloroform–ethanol–cyclohexane–water system, an equimolar composition was analyzed)

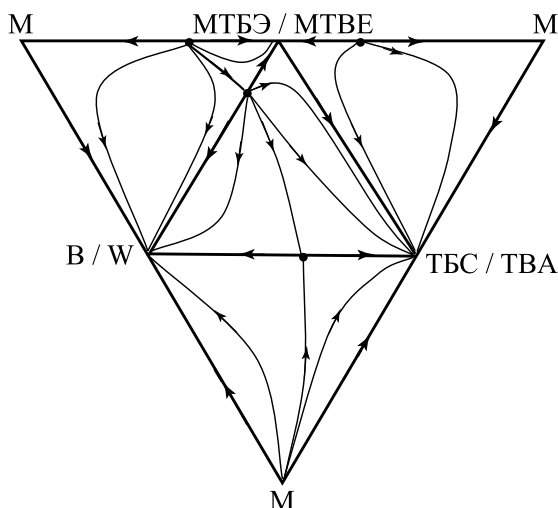
Колонна (P*, кПа) Column (P*, kPa)	Число тарелок Stages number	ТП <sub>исх(РА)</sub> ** FS <sub>orig(SA)</sub> **	R***	Q, кВт Q, kW	Колонна (P*, кПа) Column (P*, kPa)	Число тарелок Stages number	ТП <sub>исх(РА)</sub> ** FS <sub>orig(SA)</sub> **	R***	Q, кВт Q, kW
Схема (а) рис. 3 для системы с этанолом: количество РА в К1 (вода) – 180 кмоль/ч; в К2 (этиленгликоль) – 100 кмоль/ч Flowsheet (a) in Fig. 3 for a system with ethanol, the SA amount in K1 (water) is 180 kmol/h; in K2 (ethylene glycol) – 100 kmol/h					Схема (а) рис. 3, для системы с изопропанолом: количество РА в К1 (вода) – 180 кмоль/ч; в К2 (этиленгликоль) – 100 кмоль/ч Flowsheet (a) in Fig. 3 for a system with isopropyl alcohol, the SA amount in K1 (water) is 180 kmol/h; in K2 (ethylene glycol) – 100 kmol/h				
K1	30	19 (9)	0.9	488.6	K1	30	16 (10)	0.8	489.4
K2	20	12 (3)	0.5	1172.3	K2	20	17 (5)	2.8	2081.3
K3	35	23	8.6	4262.7	K3	25	16	6.6	2403.0
K4	7	4	0.1	2849.1	K4	7	4	0.2	2848.5
Суммарные энергозатраты Total energy consumption				8772.7	Суммарные энергозатраты Total energy consumption				7821.9
Схема (б) рис. 3: количество РА в К1 (вода) – 110 кмоль/ч; в К2 (ДМСО) – 70 кмоль/ч; в К4 (этиленгликоль) – 170 кмоль/ч Flowsheet (b) in Fig. 3: the SA amount in K1 (water) is 110 kmol/h; in K2 (DMSO) – 70 kmol/h; in K4 (ethylene glycol) – 170 kmol/h									
K1	10	7 (3)	0.2	512.1	K4	16	10 (3)	0.6	869.9
K2	14	8 (4)	0.4	469.5	K5	13	6	0.4	2704.2
K3	11	5	0.4	466.2	Суммарные энергозатраты Total energy consumption				5021.9
Схема (с) рис. 3: количество РА (N-метилпирролидон) в К1 – 300 кмоль/ч; в К3 – 194 кмоль/ч (циклогексанол); в К5 – 57.93 кмоль/ч Flowsheet (c) in Fig. 3: the SA amount (N-methylpyrrolidone) in K1 is 300 kmol/h; in K3 – 194 kmol/h (cyclohexanol); in K5 – 57.93 kmol/h					Схема (д) рис. 3, количество РА (N-метилпирролидон) в К1 – 200 кмоль/ч; в К3 – 212.7 кмоль/ч (циклогексанол); в К5 – 57.93 кмоль/ч Flowsheet (d) in Fig. 3: the SA amount (N-methylpyrrolidone) in K1 is 200 kmol/h; in K3 – 212.7 kmol/h (cyclohexanol); in K5 – 57.93 kmol/h				
K1 (50)	30	19 (5)	1.4	2327.6	K1	29	16 (5)	1.6	2685.4
K2	16	5	0.8	2050.5	K2	15	6	1.0	962.7
K3 (50)	20	11 (3)	3.9	1793.5	K3 (50)	37	26 (5)	1.2	1791.0
K4	13	5	0.7	1199.8	K4	12	5	0.8	1173.9
K5 (50)	29	14 (6)	0.4	324.6	K5 (50)	29	14 (6)	0.4	324.6
K6	17	8	0.6	408.5	K6	17	8	0.6	408.5
Суммарные энергозатраты Total energy consumption				8104.5	Суммарные энергозатраты Total energy consumption				6046.1

\* Давление в колоннах 101.32 кПа, кроме значений, приведенных в скобках / The pressure in the columns is 101.32 kPa, except for the values given in parentheses;

\*\* ТП<sub>исх(РА)</sub> – тарелка питания исходной смеси (РА) / FS<sub>orig(SA)</sub> is a feed stage of original mixture (separating agent);

\*\*\* Флегмовое число / Reflux ratio.





**Рис. 4.** Фазовая диаграмма системы метанол (М)–*трет*-бутиловый спирт (ТБС)–метил–*трет*-бутиловый эфир (МТБЭ)–вода (В) при атмосферном давлении.

**Fig. 4.** Phase diagram of methanol (M)–*tert*-butyl alcohol (TBA)–methyl–*tert*-butyl ether (MTBE)–water (W) system at atmospheric pressure.

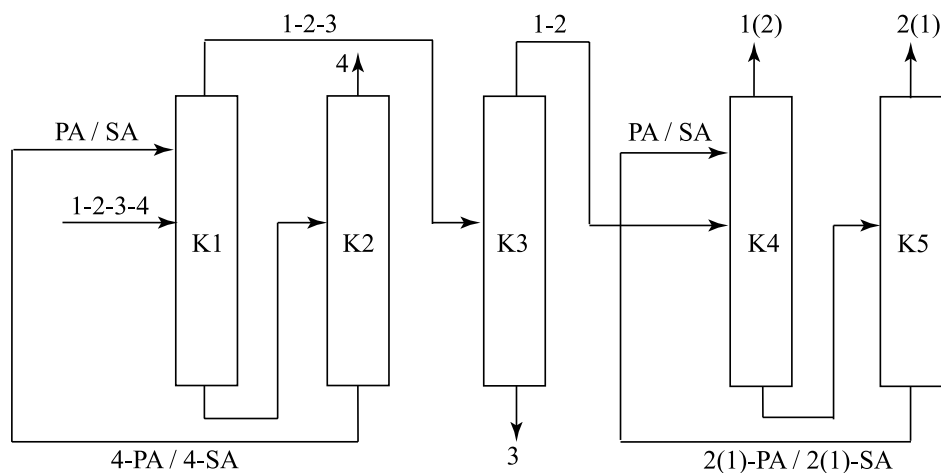
растворители – ДМСО и этиленгликоль (ЭГ). В схеме, представленной на рис. 5, предусмотрено введение в колонны ЭР (колонны 1, 4) как единственного агента ДМСО или ЭГ, так и использование этих агентов в разных колоннах ЭР.

Последовательность выделения компонентов в схеме определяется характером влияния селективного агента на относительные летучести веществ в производной пятикомпонентной системе. По данным ПЖР систем М(1)–МТБЭ(2)–ТБС(3)–В(4)–РА при 101.32 кПа рассчитаны относительные летучести компонентов  $\alpha_{ij}$  в зависимости от количеств

вводимых РА. В присутствии обоих агентов прогнозируется концентрирование в дистиллате колонны ЭР смеси органических растворителей. Например, при расходе  $F:F_{РА} = 1:1$  (кмоль/кмоль) имеем соотношение величин  $\alpha_{ij}$  для ЭГ:  $\alpha_{12} (0.95) < \alpha_{34} (1.2) < \alpha_{13} (3.0) < \alpha_{23} (3.2) < \alpha_{14} (3.8) < \alpha_{24} (4.0)$ , для ДМСО:  $\alpha_{12} (0.55) < \alpha_{13} (1.2) < \alpha_{34} (2.5) < \alpha_{23} (2.8) < \alpha_{14} (3.0) < \alpha_{24} (6.8)$ . Увеличение расхода агентов влияет на  $\alpha_{ij}$  различно: в случае ЭГ возрастают  $\alpha_{12}, \alpha_{34}$  и уменьшаются  $\alpha_{23}, \alpha_{34}$ , а значения  $\alpha_{13}$  и  $\alpha_{14}$  возрастают до  $F:F_{РА} \approx 1:1$  и затем понижаются. В случае ДМСО аналогичное влияние наблюдается для других пар компонентов: возрастают  $\alpha_{12}, \alpha_{14}$  и  $\alpha_{34}$ , уменьшаются  $\alpha_{13}$  и  $\alpha_{23}$ , а  $\alpha_{24}$  сначала возрастает, затем понижается. Сложный характер влияния агентов на  $\alpha_{ij}$  приводит к инверсиям относительных летучестей компонентов при изменении расхода агентов. Цель ЭР четырехкомпонентной смеси – обезвоживание органических растворителей, достигается при разных расходах ЭГ и ДМСО (табл. 3–6).

ЭР используется затем для разделения азеотропной смеси М–МТБЭ (колонна 4, рис. 5). При введении ЭГ прогнозируется получение в дистиллате колонны ЭР метанола, а в случае ДМСО – МТБЭ. Для соотношения  $F:F_{РА} = 1:1$  (кмоль/кмоль) значения относительных летучестей составляют:  $\alpha_{12} = 1.4$  для ЭГ и  $\alpha_{21} = 2.3$  для ДМСО.

Поскольку в ЭР могут использоваться как ЭГ, так и ДМСО, возможно сравнение четырех вариантов ЭР, различающихся наборами агентов для колонн 1 и 4: 1) ЭГ, ЭГ; 2) ДМСО, ДМСО; 3) ЭГ, ДМСО; 4) ДМСО, ЭГ. Необходимые для этого сравнения результаты расчетов статических параметров работы колонн схем приведены в табл. 3–6. Принятые обозначения параметров работы колонн:  $N$  – общая эффективность, теоретические



**Рис. 5.** Принципиальная технологическая схема разделения смеси М (1)–МТБЭ (2)–ТБС (3)–В (4) с ДМСО или ЭГ (РА): К1, К4 – колонны ЭР; К2, К5 – колонны регенерации РА; К3 – колонна выделения ТБС.  
**Fig. 5.** Principal technological flowsheet for the M (1)–MTBE (2)–TBA (3)–W (4) mixture separation with dimethylsulfoxide or ethylene glycol as SA: K1 and K4 are the ED columns, K2 and K5 are the SA recovery columns, and K3 is the TBA isolation column.

Таблица 3. Параметры работы колонн и результаты разделения в схеме ЭР с этиленгликолем  
Table 3. Column operation parameters and separation results for ED flowsheet with ethylene glycol

Кол. Col.	P, кПа P, kPa	F <sub>ПА</sub>	N	N <sub>F</sub> N <sub>ПА</sub>	R	Состав дистиллята, мол. д. Distillate composition, mol. fr.						Состав куба, мол. д. Bottom composition, mol. fr.						Q, МВт Q, MW	t <sub>в</sub> , °C	t <sub>к</sub> , °C
						М M	В W	МТБЭ MTBE	ТБС TBA	РА SA	М M	В W	МТБЭ MTBE	ТБС TBA	РА SA	М M	В W			
1	101.32	375	50	41/4	1.35	0.50	0.0005	0.25	0.2495	-	-	-	0.0001	0.949	0.0001	0.949	3.57	60.3	178.3	
2	101.32		20		2.8	-	0.998	-	0.002	-	-	0.0001	-	0.9999	-	0.9999	1.20	97.6	197.1	
3	101.32		40		4	0.666	0.002	0.33	0.002	-	-	0.0025	-	-	0.997	-	2.79	53.15	82.45	
4	101.32	350	52	29/4	4.9	0.9967	-	0.0033	-	-	-	-	0.054	-	-	0.946	4.28	64.3	170.2	
5	101.32		20		5	0.0046	0.0018	0.993	0.0006	-	-	-	-	0.9999	-	0.9999	1.27	54.7	197.1	

Таблица 4. Параметры работы колонн и результаты разделения в схеме ЭР с диметилсульфоксидом  
Table 4. Column operation parameters and separation results for ED flowsheet with dimethylsulfoxide

Кол. Col.	P, кПа P, kPa	F <sub>ПА</sub>	N	N <sub>F</sub> N <sub>ПА</sub>	R	Состав дистиллята, мол. д. Distillate composition, mol. fr.						Состав куба, мол. д. Bottom composition, mol. fr.						Q, МВт Q, MW	t <sub>в</sub> , °C	t <sub>к</sub> , °C
						М M	В W	МТБЭ MTBE	ТБС TBA	РА SA	М M	В W	МТБЭ MTBE	ТБС TBA	РА SA	М M	В W			
1	101.32	50	49	31/4	1.15	0.5	-	0.25	0.25	-	-	следы traces	0.286	-	-	0.714	1.24	60.35	148.6	
2	80		15		3	0.0004	0.9996	-	-	-	-	-	-	0.9999	-	0.9999	0.99	93.4	151.8	
3	101.32		40		4	0.6664	0.0001	0.333	0.0005	-	-	0.0015	-	-	0.9985	-	2.79	53.15	82.8	
4	101.32	130	37	28/3	4.4	0.006	-	0.994	-	-	-	0.0002	0.0001	-	-	0.946	1.33	54.8	123.3	
5	80		14		1	0.0043	0.0018	0.993	0.0009	-	-	0.0001	-	0.9999	-	0.9999	1.13	58.4	181.8	

Таблица 5. Параметры работы колонн и результаты разделения в схеме ЭР с этиленгликолем и диметилсульфоксидом  
Table 5. Column operation parameters and separation results for ED flowsheet with ethylene glycol and dimethylsulfoxide

Кол. Col.	P, кПа P, kPa	F <sub>ПА</sub>	N	N <sub>F</sub> N <sub>ПА</sub>	R	Состав дистиллата, мол. д. Distillate composition, mol. fr.						Состав куба, мол. д. Bottom composition, mol. fr.						Q, МВт Q, MW	t <sub>в</sub> , °C	t <sub>п</sub> , °C
						М M	В W	МТБЭ MTBE	ТБС TBA	РА SA	М M	В W	МТБЭ MTBE	ТБС TBA	РА SA	М M	В W			
1	101.32	375	50	41/4	1.35	0.5	0.0005	0.25	0.2495	-	-	0.05	0	0.001	0.949	3.57	60.3	178.3		
2	101.32		20		2.8	-	0.998	-	0.002	-	-	-	-	-	0.9999	1.20	97.6	197.1		
3	101.32		40		4	0.666	0.0006	0.3332	0.0002	-	0.0025	0.0001	-	0.997	-	2.79	53.15	82.45		
4	101.32	130	37	28/3	4.4	0.006	-	0.994	-	-	0.234	-	0.0007	0.0002	0.7651	1.33	54.8	123.3		
5	80		14		1	0.996	0.0001	0.0032	0.0007	-	0.0001	-	-	-	0.9999	1.13	58.4	151.8		

Таблица 6. Параметры работы колонн и результаты разделения в схеме ЭР с диметилсульфоксидом и этиленгликолем  
Table 6. Column operation parameters and separation results for ED flowsheet with dimethylsulfoxide and ethylene glycol

Кол. Col.	P, кПа P, kPa	F <sub>ПА</sub>	N	N <sub>F</sub> N <sub>ПА</sub>	R	Состав дистиллата, мол. д. Distillate composition, mol. fr.						Состав куба, мол. д. Bottom composition, mol. fr.						Q, МВт Q, MW	t <sub>в</sub> , °C	t <sub>п</sub> , °C
						М M	В W	МТБЭ MTBE	ТБС TBA	РА SA	М M	В W	МТБЭ MTBE	ТБС TBA	РА SA	М M	В W			
1	101.32	50	49	34/4	1.15	0.5	-	0.25	0.25	-	0.0001	0.2859	-	-	0.714	1.24	60.35	148.6		
2	80		15		3	0.0004	0.9996	-	-	-	-	-	-	0.0001	0.9999	0.99	93.4	151.8		
3	101.32		40		4	0.666	0.0001	0.333	0.0005	-	0.0010	-	-	0.9990	-	2.79	53.15	82.5		
4	101.32	350	52	29/4	4.9	0.9966	-	0.0034	-	-	0.0002	-	0.0537	-	0.946	4.28	64.3	170.2		
5	101.32		20		5	0.004	0.001	0.993	0.0015	-	0.0001	-	-	-	0.9999	1.27	54.7	197.1		

тарелки (т.т.);  $N_F/N_{PA}$  – номера тарелок подачи исходной смеси и РА, соответственно, т.т.;  $R$  – флегмовое число;  $F_{PA}$  – количество РА, кмоль/ч;  $Q$  – энергозатраты в кипятильниках колонн, МВт;  $t_D, t_w$  – температуры дистиллата и кубового продукта, соответственно, °С. Приведенные в табл. 7 суммарные энергозатраты на разделение (нагрузка кипятильников колонн) и суммарное число теоретических тарелок в ректификационных колоннах схемы ЭР показывают, что разделение смеси М–ТБС–МТБЭ–В можно проводить с единственным агентом – ДМСО.

В целом, на основе анализа СДФР четырех- и пятикомпонентных систем и оценки влияния РА на относительную летучесть азеотропных составляющих МКС разработаны принципиальные технологические схемы разделения смесей и определены статические параметры работы аппаратов (эффективность колонн, флегмовые числа, уровень подачи исходной смеси и РА, расход агента), обеспечивающие экономию энергозатрат до 30% при обеспечении требуемого качества продуктов. Табл. 8 обобщает исследованные системы и методы, на которых базируется схема разделения смесей разного состава.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выявленные закономерности формирования диаграмм фазового равновесия и особенности ректификационного разделения смесей разной

сложности использованы для совершенствования методологии синтеза схем разделения и выбора энергоэффективных режимов разделения многокомпонентных смесей.

Основные положения методологии касаются следующих вопросов:

- определение границ исследуемой системы и формирование экспериментальной базы (сбор справочной информации, проведение натурального эксперимента), необходимой для решения поставленной задачи;

- обоснованный выбор модели фазового равновесия и получение набора параметров модели, воспроизводящих свойства системы с относительной ошибкой, не превышающей 3–5%. В ряде случаев данный диапазон может быть изменен: при исследовании системы, содержащей близкие по свойствам компоненты, точность описания следует повысить до 1–1.5%; при моделировании системы с числом жидких фаз больше двух, значения относительных ошибок могут составлять 6–7%;

- исследование концентрационного пространства фазовой диаграммы (анализ граничного пространства размерности 2 с определением числа узловых точек (устойчивых, неустойчивых), седловидных точек (с ненулевым индексом Пуанкаре), числа областей дистилляции, замкнутых контуров, формирующих одномерные границы разделяющего многообразия размерности  $(n-2)$ , одномерных бинодалей; определение внутренней структуры симплекса (предсказание наличия внутренней особой точки, структуры внутренних

Таблица 7. Сравнение схем ЭР с разными наборами агентов  
Table 7. Comparison of ED flowsheets with different sets of agents

Вариант ЭР ED mode	РА, кмоль/ч Separating agent, kmol/h		$\Sigma N$ , т.т.	$\Sigma Q_i$ , $i = 1-5$ , МВт $\Sigma Q_i$ , $i = 1-5$ , MW
	Колонна 1 Column 1	Колонна 4 Column 4		
Вариант 1 Mode 1	375 ЭГ EG	350 ЭГ EG	182	13.11
Вариант 2 Mode 2	50 ДМСО DMSO	130 ДМСО DMSO	155	7.47
Вариант 3 Mode 3	50 ДМСО DMSO	350 ЭГ EG	176	10.58
Вариант 4 Mode 4	375 ЭГ EG	130 ДМСО DMSO	161	10.01

Примечание: 100 кмоль/ч смеси М–МТБЭ–ТБС–В; ДМСО – диметилсульфоксид, ЭГ – этиленгликоль.  
Note: 100 kmol/h of М–ТВА–МТВЕ–W mixture; DMSO is dimethyl sulfoxide, EG is ethylene glycol.

Таблица 8. Исследованные многокомпонентные системы и приемы разделения смесей разного состава  
Table 8. Investigated multicomponent systems and methods of different composition mixtures separation

№ пп	Система / System	Производство / Production	Схемы (прием) разделения Separation flowsheet (method)	Лит. Lit.
1	Этилацетат–Бензол–Толуол–Бутилацетат Ethyl acetate–Benzene–Toluene–Butyl acetate	Смесь растворителей производства биоразлагаемых полимеров / Mixture of solvents for biodegradable polymer production	Альтернативные варианты (I, II, промежуточное заданное разделение) / Alternative variants (direct, indirect, sharp separation sequence)	[35, 37]
2	Ацетон–Толуол–Бутилацетат–о-Ксилол Acetone–Toluene–Butyl acetate–o-Xylene	Смесь растворителей производства эпоксидных грунтовок / Mixture of solvents for epoxy primer production		[35, 37]
3	Ацетон–Метанол–Этанол–Пропанол-2 Acetone–Methanol–Ethanol–Propanol-2	Модельная смесь / Model mixture		[37]
4	Метанол–Метилацетат–Уксусная кислота–Уксусный ангидрид Methanol–Methyl acetate–Acetic acid–Acetic anhydride	Реакционная смесь (производство уксусного ангидрида) / Reaction mixture for acetic anhydride production	Преимущество промежуточного заданного разделения на первой стадии разделения The advantage of sharp separation sequence in the first stage of separation	[37, 38]
5	Метил-2-гидроксибутират–Метоксипропилацетат–Этилактат–Этилэтоксипропионат Methyl-2-hydroxybutyrate–Methoxypropyl acetate–Ethyl lactate–Ethylethoxypropionate	Смесь растворителей (производство жидкокристаллических дисплеев) / Mixture of solvents for liquid crystal display production		–
6	Ацетон–Хлороформ–Этанол–Вода Acetone–Chloroform–Ethanol–Water	Смесь растворителей производства витамина «С» / Mixture of solvents for vitamin C production	Автоэкстрактивно-гетероазотропная ректификация, (РА – вода) / Autoextractive-heteroazeotropic distillation, (SA – water)	[47]
7	Ацетон–Хлороформ–Пропанол-2–Вода Acetone–Chloroform–Propanol-2–Water			
8	Этанол–Вода–Толуол–Бутилацетат–Этилцеллозольв Ethanol–Water–Toluene–Butyl acetate–Ethylcellosol	Растворители в процессе флексографии Solvents in the flexography process	ЭР с использованием сульфолана, ЭГ, ДМСО Extractive distillation using sulfolane, EG, DMSO	[33]
9	Ацетон–Вода–Изопропилбензол–Альфа-метилстирол–Фенол Acetone–Water–Isopropylbenzene–Alpha-methylstyrol–Phenol	Производство фенола кумольным методом Phenol production by cumulus method	Оптимизация узла ЭР (РА – ДЭГ) / Optimization of the extractive distillation block (SA – DEG)	–
10	1,2-Дихлорэтан–Хлороформ–цис-Дихлорэтилен 1,2-Dichloroethane–Chloroform–cis-Dichloroethylene	Производство хлороформа / Chloroform production		
11	Диэтиловый эфир–Гексан–Этилацетат–Этанол (Вода) Diethyl ether–Hexane–Ethyl acetate–Ethanol (Water)	Растворители производства дигидрокетцина / Solvents for dihydroquercetin production	Рекомендован состав растворителей (смесь органических веществ в отсутствие воды) The composition of solvents is recommended (a mixture of organic substances in the absence of water)	[39]

Таблица 8. Окончание  
Table 8. Continued

№ пп	Система / System	Производство / Production	Схемы (прием) разделения Separation flowsheet (method)	Лит. Lit.
12	Метанол–Этанол–Ацетонитрил–Вода (PA – глицерин, ДМСО) Methanol–Ethanol–Acetonitrile–Water (SA – glycerin, DMSO)	Модельная смесь / Model mixture		[40]
13	Метанол–Тетрагидрофуран–Ацетонитрил–Вода (PA – ДМСО, глицерин) Methanol–Tetrahydrofuran–Acetonitrile–Water (SA – DMSO, glycerin)	Производство тетрагидрофурана Tetrahydrofuran production	Альтернативные варианты схем, содержащие два комплекса ЭР с разными РА Alternative variants of flowsheets containing two ED complexes with different SA	–
14	Метанол–Третбутанол–Метилтретбутиловый эфир–Вода (PA – ДМСО) Methanol–Tretbutanol–Methyltretbutyl ether–Water (SA – DMSO)	Производство метилтретбутилового эфира Methyltretbutyl ether production		–
15	Ацетон–Метанол–Тетрагидрофуран–Хлороформ (PA – ДМСО, NMIP, TBA) / Acetone–Methanol–Tetrahydrofuran–Chloroform (SA – DMSO, NMP, TBA)	Модельная смесь / Model mixture		[41]
16	Этилцетат–Метилэтилкетон–Циклогексан–Пропанол-2 (PA – NMIP) Ethyl Acetate–Methylethyl ketone–Cyclohexane–Propanol-2 (SA – NMP)	Модельная смесь / Model mixture	Альтернативные схемы ЭР разной структуры Alternative ED flowsheets of different structures	–

Примечание: ЭГ – этиленгликоль, ДМСО – диметилсульфоксид, NMIP – N-метилпириролидон, TBA – трибутиламин, ДЭГ – диэтиленгликоль  
Note: EG is ethylene glycol, DMSO is dimethyl sulfoxide, NMP is N-methylpyrrolidone, TBA is tributylamine, DEG is diethylene glycol

сепаратрических гипер(поверхностей), структуры областей расслаивания);

- оценка возможности использования на первом этапе четких режимов ректификации (I / II заданное разделение) или фракционирования МКС за счет промежуточного заданного разделения при благоприятных соотношениях коэффициентов распределения компонентов между фазами (первый аппарат – колонна) или за счет расслаивания (первый аппарат – флорентийский сосуд). Реализация данных приемов возможна при отсутствии внутренних сепаратрических поверхностей или благоприятного взаимного расположения бинарных и сепаратрических многообразий;

- при невозможности реализации одного из указанных выше приемов использование специальных методов, основанных на добавлении селективных РА; выбор селективных РА (индивидуальных, бинарных) и прогноз продуктов разделения на основе новых методик, разработанных авторами [31];

- синтез и структурная оптимизация схем, представляющих комбинацию различных функциональных комплексов, в частности, нескольких комплексов ЭР с одним или разными агентами;

- проведение локального натурального эксперимента с целью проверки отдельных результатов (особенностей фазового равновесия, в том числе в присутствии РА, режимов работы колонн ректификации).

В основу совершенствования процедуры синтеза принципиальных схем ректификационного разделения многокомпонентных смесей легли оригинальные методики исследования структур фазовых диаграмм МКС, выбора дополнительных веществ (оптимизация на уровне физико-химической подсистемы разработки технологий), множества структур схем разделения (структурная оптимизация схем): новые результаты вычислительного эксперимента, полученные при варьировании различных параметров работы аппаратов, в частности, эффективности колонн, уровней подачи питания, флегмовых чисел (параметрическая оптимизация); новые результаты натурального эксперимента, позволившие установить наличие ранее неизвестных тройных, четырехкомпонентных азеотропов, подтвердить адекватность математического моделирования фазовых равновесий жидкость–пар, жидкость–жидкость, рассчитать селективности РА в ЭР МКС.

Рассмотрены различные приемы фракционирования исходной МКС, которые позволяют уже на первом этапе разделить смесь на составляющие меньшей компонентности, особенности разделения которых хорошо известны. Таким образом, появляется возможность использования для ре-

шения поставленных задач известных закономерностей и конкретных параметров работы схем разделения бинарных и тройных смесей, которые представлены в литературе, в том числе, в работах авторов статьи. Показано, что снижение энергозатрат схем (до 30% при обеспечении требуемого качества продуктов) связано с реализацией режима четкого промежуточного заданного разделения как альтернативы предельным режимам (I и II заданным разделениям); использованием предварительного расслаивания исходной смеси; выбором селективных РА в процессах гетероазеотропной ЭР, в том числе бинарных, проявляющих в ряде случаев положительный синергетический эффект увеличения селективности РА.

### Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда (грант № 19-19-00620).

### Acknowledgments

The study was supported by the Russian Science Foundation (grant No. 19-19-00620).

### Вклад авторов

**А.К. Фролкова** – разработка подходов к синтезу энергоэффективных схем разделения многокомпонентных смесей, подготовка статьи;

**А.В. Фролкова** – расчет фазового равновесия, разработка схем разделения, параметрическая оптимизация схем;

**В.М. Раева** – расчет фазового равновесия, разработка схем разделения, параметрическая оптимизация схем;

**В.И. Жучков** – проведение экспериментальных исследований по выбору экстрактивных агентов.

### Authors' contributions

**A.K. Frolkova** – development of approaches to the synthesis of energy-efficient flowsheets of multicomponent mixtures separation, and writing the paper;

**A.V. Frolkova** – calculation of phase equilibrium, development of separation flowsheets, and parametric optimization of flowsheets;

**V.M. Raeva** – calculation of phase equilibrium, development of separation flowsheets, and parametric optimization of flowsheets;

**V.I. Zhuchkov** – conducting experimental studies on the selection of extractive agents.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

The authors declare no conflicts of interest.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тимофеев В.С., Серафимов Л.А., Тимошенко А.В. *Принципы технологии основного органического и нефтехимического синтеза*. М.: Высшая школа; 2010. 408 с. ISBN 978-5-06-006067-6
2. Серафимов Л.А., Тимофеев В.С., Фролкова А.К. Качественные исследования технологических процессов и производств как этап их интенсификации на основе математического моделирования с помощью ЭВМ. *Интенсификация технологий: материалы, технологии, оборудование*. 2009;(6):9–32.
3. Жаров В.Т., Серафимов Л.А. *Физико-химические основы дистилляции и ректификации*. Л.: Химия, 1975. 240 с.
4. Frolkova A.V., Mayevskii M.A., Frolkova A.K., Pletnev D.B. Developing Energy-Efficient Technologies for Obtaining Organic Substances Based on a Comprehensive Study of the Reaction and Separation Constituents. *Theor. Found. Chem. Eng.* 2020;54(6):1215–1222. <https://doi.org/10.1134/S0040579520060159>
5. Фролкова А.К. *Разделение азеотропных смесей. Физико-химические основы и технологические приемы*. М.: ВЛАДОС; 2010. 192 с. ISBN 978-5-691-01743-8

## REFERENCES

1. Timofeyev V.S., Serafimov L.A., Timoshenko A.V. *Principy tehnologii osnovnogo organicheskogo i neftehimicheskogo sinteza (The principles of the technology of basic organic and petrochemical synthesis)*. Moscow: Vysshaya shkola; 2010. 408 p. (in Russ.). ISBN 978-5-06-006067-6
2. Serafimov L.A., Timofeev V.S., Frolkova A.K. Qualitative research of technological processes and industries as a stage of their intensification based on mathematical modeling with the help of a computer. *Intensifikatsiya tekhnologii: materialy, tekhnologii, oborudovanie = Intensification Technological Processes: Materials, Technologies, Equipment*. 2009;(6):9–32 (in Russ.).
3. Zharov V.T., Serafimov L.A. *Fiziko-himicheskie osnovy distilljacji i rektifikacii (Physico-chemical principles of distillation and rectification)*. Leningrad: Khimiya; 1975. 240 p. (in Russ.).
4. Frolkova A.V., Mayevskii M.A., Frolkova A.K., Pletnev D.B. Developing Energy-Efficient Technologies for Obtaining Organic Substances Based on a Comprehensive Study of the Reaction and Separation Constituents. *Theor. Found. Chem. Eng.* 2020;54(6):1215–1222. <https://doi.org/10.1134/S0040579520060159>

6. Frolkova A.V., Akishina A.A., Maevskii M.A., Ablizin M.A. Flowsheets of multicomponent multiphase systems separation and material balance calculation features. *Theor. Found. Chem. Eng.* 2017;51(3):313–319. <https://doi.org/10.1134/S0040579517030034>
7. Фролкива А.К., Себякин А.Ю., Серафимов Л.А. Особенности ректификационного разделения многокомпонентных расслаивающихся смесей. *Теоретические и практические аспекты разработки инновационных ресурсосберегающих технологий разделения жидких смесей: Материалы всероссийской научно-практической конференции.* Барнаул. 2016. С. 28–31.
8. Lei Z., Xi X., Dai C., Zhu J., Chen B. Extractive Distillation with the Mixture of Ionic Liquid and Solid Inorganic Salt as Entrainers. *AIChE J.* 2014;60(8):2994–3004. <https://doi.org/10.1002/aic.14478>
9. You X.Q., Rodriguez-Donis I., Gerbaud V. Improved design and efficiency of the extractive distillation process for acetone–methanol with water. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2015;54(1):491–501. <https://doi.org/10.1021/ie503973a>
10. Wu Y., Chien I. Design and control of heterogeneous azeotropic column system for the separation of pyridine and water. *Ind. & Eng. Chem. Res.* 2009;48(23):10564–10576. <https://doi.org/10.1021/ie901231s>
11. Skiborowski M., Harwardt A., Marquardt W. Efficient optimization-based design for the separation of heterogeneous azeotropic mixtures. *Comp. & Chem. Eng.* 2015;72:34–51. <https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2014.03.012>
12. Denes F., Lang P., Joulia X. Generalized closed double-column system for batch heteroazeotropic distillation. *Sep. Purif. Technol.* 2012;89:297–308. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2012.01.042>
13. Hegely L., Gerbaud V., Lang P. Generalized model for heteroazeotropic batch distillation with variable decanter hold-up. *Sep. Purif. Technol.* 2013;115:9–19. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2013.04.031>
14. Modla G.P., Lang B.K., Molnar K. Batch heteroazeotropic rectification under continuous entrainer feeding: I. Feasibility studies. *Comp. Aided Chem. Eng.* 2003;15:974–977. [https://doi.org/10.1016/S1570-7946\(03\)80434-0](https://doi.org/10.1016/S1570-7946(03)80434-0)
15. Tóth A.J., Szanyi A., Haaze E., Mizsey P. Separation of process wastewater with extractive heterogeneous – azeotropic distillation. *Hungarian J. Ind. & Chem.* 2016;44(1):29–32. <https://doi.org/10.1515/hjic-2016-0003>
16. Szanyi A., Mizsey P., Fonyo Z. Novel hybrid separation processes for solvent recovery based on positioning the extractive heterogeneous azeotropic distillation. *Chem. Eng. Proc.* 2004;43(3):327–338. [https://doi.org/10.1016/S0255-2701\(03\)00132-6](https://doi.org/10.1016/S0255-2701(03)00132-6)
17. Benyounes H., Shen W., Gerbaud V. Entropy flow and energy efficiency analysis of extractive distillation with a heavy entrainer. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2014;53(12):4778–4791. <https://doi.org/10.1021/ie402872n>
18. Kraemer K., Harwardt A., Skiborowski M., Mitra S., Marquardt W. Shortcut-based design of multicomponent heteroazeotropic distillation. *Chem. Eng. Res. & Design.* 2011;89(8):1168–1189. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2011.02.026>
19. Szanyi A., Mizsey P., Fonyó Z. Separation of highly non-ideal quaternary mixtures with extractive heterogeneous-azeotropic distillation. *Chem. Biochem. Eng. Q.* 2005;19(2):111–121.
20. Клейменова М.Н., Комарова Л.Ф., Лазуткина Ю.С. Создание ресурсосберегающих технологий в производстве кремнийорганических эмалей на основе ректификации. *Химия в интересах устойчивого развития.* 2013;21(2):211–218.
5. Frolkova A.K. *Razdelenie azeotropnykh smesei. Fiziko-khimicheskie osnovy i tekhnologicheskie priemy (Separation of azeotropic mixtures. Physico-chemical fundamentals and technological methods).* Moscow: VLADOS; 2010. 192 p. (in Russ.). ISBN 978-5-691-01743-8
6. Frolkova A.V., Akishina A.A., Maevskii M.A., Ablizin M.A. Flowsheets of multicomponent multiphase systems separation and material balance calculation features. *Theor. Found. Chem. Eng.* 2017;51(3):313–319. <https://doi.org/10.1134/S0040579517030034>
7. Frolkova A.K., Sebyakin A.Yu., Serafimov L.A. Peculiarities of distillation separation of multicomponent separating mixtures. In: *Teoreticheskie i prakticheskie aspekty razrabotki innovatsionnykh resursosberegayushchikh tekhnologii razdeleniya zhidkikh smesei: Materialy vserossiiskoi nauchno-prakticheskoi konferentsii (Theoretical and practical aspects of the development of innovative resource-saving technologies for the separation of liquid mixtures: Proceedings of the All-Russian Scientific and Practical Conference).* Barnaul. 2016. P. 28–31 in Russ.).
8. Lei Z., Xi X., Dai C., Zhu J., Chen B. Extractive Distillation with the Mixture of Ionic Liquid and Solid Inorganic Salt as Entrainers. *AIChE J.* 2014;60(8):2994–3004. <https://doi.org/10.1002/aic.14478>
9. You X.Q., Rodriguez-Donis I., Gerbaud V. Improved design and efficiency of the extractive distillation process for acetone–methanol with water. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2015;54(1):491–501. <https://doi.org/10.1021/ie503973a>
10. Wu Y., Chien I. Design and control of heterogeneous azeotropic column system for the separation of pyridine and water. *Ind. & Eng. Chem. Res.* 2009;48(23):10564–10576. <https://doi.org/10.1021/ie901231s>
11. Skiborowski M., Harwardt A., Marquardt W. Efficient optimization-based design for the separation of heterogeneous azeotropic mixtures. *Comp. & Chem. Eng.* 2015;72:34–51. <https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2014.03.012>
12. Denes F., Lang P., Joulia X. Generalized closed double-column system for batch heteroazeotropic distillation. *Sep. Purif. Technol.* 2012;89:297–308. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2012.01.042>
13. Hegely L., Gerbaud V., Lang P. Generalized model for heteroazeotropic batch distillation with variable decanter hold-up. *Sep. Purif. Technol.* 2013;115:9–19. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2013.04.031>
14. Modla G.P., Lang B.K., Molnar K. Batch heteroazeotropic rectification under continuous entrainer feeding: I. Feasibility studies. *Comp. Aided Chem. Eng.* 2003;15:974–977. [https://doi.org/10.1016/S1570-7946\(03\)80434-0](https://doi.org/10.1016/S1570-7946(03)80434-0)
15. Tóth A.J., Szanyi A., Haaze E., Mizsey P. Separation of process wastewater with extractive heterogeneous – azeotropic distillation. *Hungarian J. Ind. & Chem.* 2016;44(1):29–32. <https://doi.org/10.1515/hjic-2016-0003>
16. Szanyi A., Mizsey P., Fonyo Z. Novel hybrid separation processes for solvent recovery based on positioning the extractive heterogeneous azeotropic distillation. *Chem. Eng. Proc.* 2004;43(3):327–338. [https://doi.org/10.1016/S0255-2701\(03\)00132-6](https://doi.org/10.1016/S0255-2701(03)00132-6)
17. Benyounes H., Shen W., Gerbaud V. Entropy flow and energy efficiency analysis of extractive distillation with a heavy entrainer. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2014;53(12):4778–4791. <https://doi.org/10.1021/ie402872n>
18. Kraemer K., Harwardt A., Skiborowski M., Mitra S., Marquardt W. Shortcut-based design of multicomponent heteroazeotropic distillation. *Chem. Eng. Res. & Design.* 2011;89(8):1168–1189. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2011.02.026>



21. Yus D., Moonyong L. Distillation design and optimization of quaternary azeotropic mixtures for waste solvent recovery. *J. Ind. Eng. Chem.* 2018;67:255–265. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2018.06.036>
22. Gerbaud V., Rodríguez-Donis I. Distillation: Equipment and Processes. Charter 6. In: Gorak A., Oluji Z. (Eds.). *Extractive Distillation*. Academic Press; 2014. P. 201–245. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-386878-7.00006-1>
23. Huang H.-H., Ramaswamy S., Tschirner U.W., Ramarao B.V. A review of separation technologies in current and future biorefineries. *Sep. Purif. Technol.* 2008;62(1):1–21. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2007.12.011>
24. Zieborak K. On the quaternary azeotropes formed by paraffinic and naphthenic hydrocarbons with benzene, ethanol and water. *Rocz. Chem.* 1951;25(3):388–391.
25. Zieborak K., Galska A. A method for determining the composition of quaternary azeotropes and the position of heteroazeotropic lines. *Bull. Acad. Pol. Sci.* 1955;3(7):379.
26. Kominek-Szczepanik M. Four-component azeotropes. *Rocz. Chem.* 1959;33(2):553.
27. Imamura I., Kutsuwa Y., Matsuyama H. Reduction of the existing region of a quaternary azeotrope by use of a topological condition. *Kagaku Kogaku Ronbunshu.* 1992;18(4):535–538. <https://doi.org/10.1252/kakoronbunshu.18.535>
28. Wang Q., Yan X.-H., Chen G.-H., Han S.-J. Measurement and prediction of quaternary azeotropes for cyclohexane + 2-propanol + ethyl acetate + butanone system at elevated pressures. *J. Chem. Eng. Data.* 2003;48(1):66–70. <https://doi.org/10.1021/je020091a>
29. Galska-Krajewska A., Zieborak K. Quaternary positive-negative azeotrope. *Rocz. Chem.* 1962;36(1):119.
30. Zieborak K., Galska-Krajewska A. Quaternary positive-negative azeotrope. *Bull. Acad. Pol. Sci.* 1959;7(4):253.
31. Serafimov L.A., Frolkova A.K., Frolkova A.V. Poincaré integral invariants and separating manifolds of equilibrium open evaporation diagrams. *Theor. Found. Chem. Eng.* 2013;47(2):124–127. <https://doi.org/10.1134/S0040579512060218>
32. Охлопкова Е.А., Фролкова А.В., Фролкова А.К. Термодинамико-топологический анализ структуры фазовой диаграммы пятикомпонентной системы и синтез схемы разделения смеси органических продуктов. *Химия и технология органических веществ.* 2020;4(16):15–23. [https://doi.org/10.54468/25876724\\_2020\\_4\\_15](https://doi.org/10.54468/25876724_2020_4_15)
33. Frolkova A.V., Makhnarilova E.G. Determination of separatrix manifold structure of five-component system phase diagram. In: *22nd International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (RCCT-2019)*: Book of Abstracts. Saint Petersburg, Russia, June 19–23; 2019. P. 250.
34. Frolkova A.V., Frolkova A.K., Ososkova T.E. Topological transformations of phase diagrams of quaternary systems through the boundary tangential azeotrope stage. *Russ. Chem. Bull.* 2020;69(11):2059–2066. <https://doi.org/10.1007/s11172-020-3000-7>
35. Пешехонцева М.Е., Маевский М.А., Гаганов И.С., Фролкова А.В. Области энергетического преимущества схем разделения смесей, содержащих компоненты с близкими летучестями. *Тонкие химические технологии.* 2020;15(3):7–20. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2020-15-3-7-20>
36. Фролкова А.В., Маевский М.А., Фролкова А.К., Плетнев Д.Б. Разработка энергоэффективных технологий получения органических веществ на основе комплексного исследования реакционной и разделительной составляющей. *Теор. основы хим. технологии.* 2020;54(6):706–713. <https://doi.org/10.31857/S0040357120060159>
19. Szanyi A., Mizsey P., Fonyó Z. Separation of highly non-ideal quaternary mixtures with extractive heterogeneous-azeotropic distillation. *Chem. Biochem. Eng. Q.* 2005;19(2):111–121.
20. Kleimenova M.N., Komarova L.F., Lazutkina Yu.S. Development of resource-saving technologies in the production of organosilicon enamels basing on rectification. *Khimiya v interesakh ustoychivogo razvitiya = Chemistry for Sustainable Development.* 2013;(21):201–208. URL: [https://sibran.ru/upload/iblock/4e1/development\\_of\\_resource\\_saving\\_technologies\\_in\\_the\\_production\\_of\\_organosilicon\\_enamels\\_basing\\_on\\_rec.pdf](https://sibran.ru/upload/iblock/4e1/development_of_resource_saving_technologies_in_the_production_of_organosilicon_enamels_basing_on_rec.pdf)
21. Yus D., Moonyong L. Distillation design and optimization of quaternary azeotropic mixtures for waste solvent recovery. *J. Ind. Eng. Chem.* 2018;67:255–265. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2018.06.036>
22. Gerbaud V., Rodríguez-Donis I. Distillation: Equipment and Processes. Charter 6. In: Gorak A., Oluji Z. (Eds.). *Extractive Distillation*. Academic Press; 2014. P. 201–245. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-386878-7.00006-1>
23. Huang H.-H., Ramaswamy S., Tschirner U.W., Ramarao B.V. A review of separation technologies in current and future biorefineries. *Sep. Purif. Technol.* 2008;62(1):1–21. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2007.12.011>
24. Zieborak K. On the quaternary azeotropes formed by paraffinic and naphthenic hydrocarbons with benzene, ethanol and water. *Rocz. Chem.* 1951;25(3):388–391.
25. Zieborak K., Galska A. A method for determining the composition of quaternary azeotropes and the position of heteroazeotropic lines. *Bull. Acad. Pol. Sci.* 1955;3(7):379.
26. Kominek-Szczepanik M. Four-component azeotropes. *Rocz. Chem.* 1959;33(2):553.
27. Imamura I., Kutsuwa Y., Matsuyama H. Reduction of the existing region of a quaternary azeotrope by use of a topological condition. *Kagaku Kogaku Ronbunshu.* 1992;18(4):535–538. <https://doi.org/10.1252/kakoronbunshu.18.535>
28. Wang Q., Yan X.-H., Chen G.-H., Han S.-J. Measurement and prediction of quaternary azeotropes for cyclohexane + 2-propanol + ethyl acetate + butanone system at elevated pressures. *J. Chem. Eng. Data.* 2003;48(1):66–70. <https://doi.org/10.1021/je020091a>
29. Galska-Krajewska A., Zieborak K. Quaternary positive-negative azeotrope. *Rocz. Chem.* 1962;36(1):119.
30. Zieborak K., Galska-Krajewska A. Quaternary positive-negative azeotrope. *Bull. Acad. Pol. Sci.* 1959;7(4):253.
31. Serafimov L.A., Frolkova A.K., Frolkova A.V. Poincaré integral invariants and separating manifolds of equilibrium open evaporation diagrams. *Theor. Found. Chem. Eng.* 2013;47(2):124–127. <https://doi.org/10.1134/S0040579512060218>
32. Okhlopko E.A., Frolkova A.V., Frolkova A.K. Thermodynamic-topological analysis of the of the phase diagram structure of a five-component system and separation scheme synthesis for a mixture of organic products. *Khimiya i tekhnologiya organicheskikh veshchestv = Chemistry and Technology of Organic Substances.* 2020;4(16):15–23 (in Russ.). [https://doi.org/10.54468/25876724\\_2020\\_4\\_15](https://doi.org/10.54468/25876724_2020_4_15)
33. Frolkova A.V., Makhnarilova E.G. Determination of separatrix manifold structure of five-component system phase diagram. In: *22nd International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (RCCT-2019)*: Book of Abstracts. Saint Petersburg, Russia, June 19–23; 2019. P. 250.

37. Фролкова А.В., Пешехонцева М.С., Гаганов И.С. Промежуточное заданное разделение при ректификации четырёхкомпонентных смесей. *Тонкие химические технологии*. 2018;13(3):41–48. <https://doi.org/10.32362/24106593-2018-13-3-41-48>
38. Frolkova A.V., Shashkova Y.I., Frolkova A.K., Mayevskiy M.A. Comparison of alternative methods for methyl acetate + methanol + acetic acid + acetic anhydride mixture separation. *Fine Chem. Technol.* 2019;14(5):51–60. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2019-14-5-51-60>
39. Frolkova A.V., Logachev, Ososkova T.E. Separation of diethyl ether + hexane + ethyl acetate + ethanol quaternary system via extractive distillation. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2020;63(10):59–63. <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20206310.6228>
40. Рьжкин Д.А., Раева В.М. Анализ энергопотребления схем экстрактивной ректификации четырёхкомпонентной смеси растворителей. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2021;64(6):47–55. <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20216406.6326>
41. Raeva V.M., Stoyakina I.E. Selecting Extractive Agents on the Basis of Composition–Excess Gibbs Energy Data. *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2021;95(9):1779–1790. <https://doi.org/10.1134/S003602442109020X>
42. Frolkova A.V., Mayevskiy M.A., Smirnov A.Yu. Phase Equilibrium of Systems Cyclohexene + Water + Cyclohexanone + *N*-Methyl-2-pyrrolidone (+Acetonitrile). *J. Chem. Eng. Data.* 2019;64(6):2888–2893. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.9b00245>
43. Frolkova A.V., Mayevskiy M.A., Frolkova A.K. Analysis of Phase Equilibrium Diagrams of Cyclohexene + Water + Cyclohexanone + Solvent System. *J. Chem. Eng. Data.* 2018;63(3):679–683. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.7b00870>
44. Serafimov L.A. Thermodynamical and topological analysis of liquid-vapor phase equilibrium diagrams and problems rectification of multicomponent mixtures. In: S.I. Kuchanov (Ed.). *Mathematical Method in Contemporary Chemistry*. Amsterdam: Gordon and Breach Publishers; 1996. Chapter 10. P. 557–605.
45. Frolkova A., Frolkova A., Gaganov I. The study of the extractive and auto-extractive distillation of azeotropic mixtures. *Chem. Eng. Technol.* 2021;44(2):1397–1402. <https://doi.org/10.1002/ceat.202100024>
46. Okhlopko E.A., Frolkova A.V. Comparative Analysis of Separation Schemes of Reaction Mixtures of Epichlorohydrin Production in the Presence of Various Solvents. *Theor. Found. Chem. Eng.* 2019;53(6):1028–1034. <https://doi.org/10.1134/S0040579519060101>
47. Фролкова А.В., Ососкова Т.Е., Фролкова А.К. Термодинамико-топологический анализ фазовых диаграмм четырёхкомпонентных систем с внутренними особыми точками. *Теор. основы хим. технологий*. 2020;54(3):286–298. <https://doi.org/10.31857/S0040357120020049>
48. Raeva V.M., Sazonova A.Yu. Separation of ternary mixtures by extractive distillation with 1,2-ethandiol and glycerol. *Chem. Eng. Res. Des.* 2015;99:125–131. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2015.04.032>
49. Zhao L., Lyu X., Wang W., Shan J., Qiu T. Comparison of heterogeneous azeotropic distillation and extractive distillation methods for ternary azeotrope ethanol/toluene/water separation. *Comp. Chem. Engineering.* 2017;100:27–37. <https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2017.02.007>
50. Zhao Y., Jia H., Geng X., Wen G., Zhu Z., Wang Y. Comparison of Conventional Extractive Distillation and Heat Integrated Extractive Distillation for Separating Tetrahydrofuran/Ethanol/Water. *Chem. Eng. Transactions.* 2017; 61:751–756. <https://doi.org/10.3303/CET1761123>
34. Frolkova A.V., Frolkova A.K., Ososkova T.E. Topological transformations of phase diagrams of quaternary systems through the boundary tangential azeotrope stage. *Russ. Chem. Bull.* 2020;69(11):2059–2066. <https://doi.org/10.1007/s11172-020-3000-7>
35. Peshekhontseva M.E., Maevskiy M.A., Gaganov I.S., Frolkova A.V. Areas of energy advantage for flowsheets of separation modes for mixtures containing components with similar volatilities. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2020;15(3):7–20 (in Russ.). <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2020-15-3-7-20>
36. Frolkova A.V., Maevskii M.A., Frolkova A.K., Pletnev D.B. Developing of energy-efficient technologies for obtaining organic substances based on a comprehensive study of the reaction and separation components. *Theor. Found. Chem. Eng.* 2020;54(6):1215–1222. <https://doi.org/10.1134/S0040579520060159>
- [Original Russian Text: Frolkova A.V., Maevskii M.A., Frolkova A.K., Pletnev D.B. Developing of energy-efficient technologies for obtaining organic substances based on a comprehensive study of the reaction and separation components. *Teoreticheskie osnovy khimicheskoi tekhnologii*. 2020;54(6):706–713 (in Russ.). <https://doi.org/10.31857/S0040357120060159>]
37. Frolkova A.V., Peshekhontseva M.S., Gaganov I.S. Sharp distillation for quaternary systems. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2018;13(3):41–48 (in Russ.). <https://doi.org/10.32362/24106593-2018-13-3-41-48>
38. Frolkova A.V., Shashkova Y.I., Frolkova A.K., Mayevskiy M.A. Comparison of alternative methods for methyl acetate + methanol + acetic acid + acetic anhydride mixture separation. *Fine Chem. Technol.* 2019;14(5):51–60. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2019-14-5-51-60>
39. Frolkova A.V., Logachev, Ososkova T.E. Separation of diethyl ether + hexane + ethyl acetate + ethanol quaternary system via extractive distillation. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2020;63(10):59–63. <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20206310.6228>
40. Ryzhkin D.A., Raeva V.M. Analysis of energy consumption of extractive distillation flowsheets of four-component solvent mixture. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. = ChemChemTech.* 2021;64(6):47–55 (in Russ.). <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20216406.6326>
41. Raeva V.M., Stoyakina I.E. Selecting Extractive Agents on the Basis of Composition–Excess Gibbs Energy Data. *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2021;95(9):1779–1790. <https://doi.org/10.1134/S003602442109020X>
42. Frolkova A.V., Mayevskiy M.A., Smimov A.Yu. Phase Equilibrium of Systems Cyclohexene + Water + Cyclohexanone + *N*-Methyl-2-pyrrolidone (+Acetonitrile). *J. Chem. Eng. Data.* 2019;64(6):2888–2893. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.9b00245>
43. Frolkova A.V., Mayevskiy M.A., Frolkova A.K. Analysis of Phase Equilibrium Diagrams of Cyclohexene + Water + Cyclohexanone + Solvent System. *J. Chem. Eng. Data.* 2018;63(3):679–683. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.7b00870>
44. Serafimov L.A. Thermodynamical and topological analysis of liquid-vapor phase equilibrium diagrams and problems rectification of multicomponent mixtures. In: S.I. Kuchanov (Ed.). *Mathematical Method in Contemporary Chemistry*. Amsterdam: Gordon and Breach Publishers; 1996. Chapter 10. P. 557–605.
45. Frolkova A., Frolkova A., Gaganov I. The study of the extractive and auto-extractive distillation of azeotropic mixtures. *Chem. Eng. Technol.* 2021;44(2):1397–1402. <https://doi.org/10.1002/ceat.202100024>

51. Yang A., Zou H., Chien I.L., Wang D., Shun'an W., Jingzheng R., Weifeng S. Optimal Design and Effective Control of Triple-Column Extractive Distillation for Separating Ethyl Acetate/Ethanol/Water with Multi-Azeotrope. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2019;58(17):7265–7283. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b00466>
52. Shi X., Zhu X., Zhao X., Zhang Z. Performance evaluation of different extractive distillation processes for separating ethanol/tert-butanol/water mixture. *Process Safety and Environmental Protection.* 2020;137:246–260. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2020.02.015>
53. Zhaoyuan M., Dong Y., Jiangang Z., Huiyuan L., Chen Zhengrun C., Peizhe C., Zhaoyou Z., Lei W., Yinglong W., Yixin M., Jun G. Efficient recovery of benzene and *n*-propanol from wastewater via vapor recompression assisted extractive distillation based on techno-economic and environmental analysis. *Process Safety and Environmental Protection.* 2021;148:462–472. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2020.10.033>
46. Okhlopkova E.A., Frolkova A.V. Comparative Analysis of Separation Schemes of Reaction Mixtures of Epichlorohydrin Production in the Presence of Various Solvents. *Theor. Found. Chem. Eng.* 2019;53(6):1028–1034. <https://doi.org/10.1134/S0040579519060101>
47. Frolkova A.V., Ososkova T.E., Frolkova A.K. Thermodynamic and Topological Analysis of Phase Diagrams of Quaternary Systems with Internal Singular Points. *Theor. Found. Chem. Eng.* 2020;54(3):407–419. <https://doi.org/10.1134/S0040579520020049>  
[Original Russian Text: Frolkova A.V., Ososkova T.E., Frolkova A.K. Thermodynamic and topological analysis of phase diagrams of quaternary systems with internal singular points. *Teoreticheskie osnovy khimicheskoi tekhnologii.* 2020; 54(3):286–298. <https://doi.org/10.31857/S0040357120020049>]
48. Raeva, V.M., Sazonova, A.Yu. Separation of ternary mixtures by extractive distillation with 1,2-ethandiol and glycerol. *Chem. Eng. Res. Des.* 2015;99:125–131. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2015.04.032>
49. Zhao L., Lyu X., Wang W., Shan J., Qiu T. Comparison of heterogeneous azeotropic distillation and extractive distillation methods for ternary azeotrope ethanol/toluene/water separation. *Comp. Chem. Engineering.* 2017;100:27–37. <https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2017.02.007>
50. Zhao Y., Jia H., Geng X., Wen G., Zhu Z., Wang Y. Comparison of Conventional Extractive Distillation and Heat Integrated Extractive Distillation for Separating Tetrahydrofuran/Ethanol/Water. *Chem. Eng. Transactions.* 2017; 61:751–756. <https://doi.org/10.3303/CET1761123>
51. Yang A., Zou H., Chien I.L., Wang D., Shun'an W., Jingzheng R., Weifeng S. Optimal Design and Effective Control of Triple-Column Extractive Distillation for Separating Ethyl Acetate/Ethanol/Water with Multi-Azeotrope. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2019;58(17):7265–7283. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b00466>
52. Shi X., Zhu X., Zhao X., Zhang Z. Performance evaluation of different extractive distillation processes for separating ethanol/tert-butanol/water mixture. *Process Safety and Environmental Protection.* 2020;137:246–260. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2020.02.015>
53. Zhaoyuan M., Dong Y., Jiangang Z., Huiyuan L., Chen Zhengrun C., Peizhe C., Zhaoyou Z., Lei W., Yinglong W., Yixin M., Jun G. Efficient recovery of benzene and *n*-propanol from wastewater via vapor recompression assisted extractive distillation based on techno-economic and environmental analysis. *Process Safety and Environmental Protection.* 2021;148:462–472. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2020.10.033>

#### Об авторах:

**Фролкова Алла Константиновна**, д.т.н., профессор, заведующий кафедрой химии и технологии основного органического синтеза Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). E-mail: [frolkova@gmail.com](mailto:frolkova@gmail.com). ResearcherID G-7001-2018, Scopus Author ID 35617659200, <https://orcid.org/0000-0002-9763-4717>

**Фролкова Анастасия Валериевна**, к.т.н., доцент, кафедра химии и технологии основного органического синтеза Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). E-mail: frolkova\_nastya@mail.ru. Scopus Author ID 12782832700, ResearcherID N-4517-2014, <https://orcid.org/0000-0001-5675-5777>

**Раева Валентина Михайловна**, к.т.н., доцент кафедры химии и технологии основного органического синтеза Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). Email: raeva\_valentina1@gmail.com. Scopus Author ID 6602836975, Researcher ID C-8812-2014, <https://orcid.org/0000-0002-5664-4409>

**Жучков Валерий Иванович**, к.т.н., старший научный сотрудник, доцент кафедры химии и технологии основного органического синтеза Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). E-mail: v-zhuchkov@yandex.ru. Scopus Author ID 57198290642, Researcher ID AAA-3117-2020, <https://orcid.org/0000-0002-5729-3356>

**About the authors:**

**Alla K. Frolova**, Dr. Sci. (Eng.), Professor, Head of the Department of Chemistry and Technology of Basic Organic Synthesis, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russia). E-mail: frolova@gmail.com. Scopus Author ID 35617659200, ResearcherID G-7001-2018, <https://orcid.org/0000-0002-9763-4717>

**Anastasiya V. Frolova**, Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor, Department of Chemistry and Technology of Basic Organic Synthesis, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russia). E-mail: frolova\_nastya@mail.ru. Scopus Author ID 12782832700, ResearcherID N-4517-2014, <https://orcid.org/0000-0001-5675-5777>

**Valentina M. Raeva**, Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor, Department of Chemistry and Technology of Basic Organic Synthesis, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russia). Email: raeva\_valentina1@gmail.com. Scopus Author ID 6602836975, Researcher ID C-8812-2014, <https://orcid.org/0000-0002-5664-4409>

**Valery I. Zhuchkov**, Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor, Department of Chemistry and Technology of Basic Organic Synthesis, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russia). E-mail: v-zhuchkov@yandex.ru. Scopus Author ID 57198290642, Researcher ID AAA-3117-2020, <https://orcid.org/0000-0002-5729-3356>

*Поступила: 25.02.2022; получена после доработки: 29.03.2022; принята к опубликованию: 11.04.2022.  
The article was submitted: February 25, 2022; approved after reviewing: March 29, 2022; accepted for publication: April 11, 2022.*