

## ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

УДК 544.015.34:66.011

## МНОГОКОМПОНЕНТНЫЕ СИСТЕМЫ С ТРЕХФАЗНЫМ РАССЛАИВАНИЕМ

**А.В. Фролкова<sup>@</sup>, доцент, А.А. Акишина, аспирант, А.К. Фролкова, заведующий кафедрой**

Кафедра химии и технологии основного органического синтеза,  
Московский технологический университет (Институт тонких химических технологий),  
Москва, 119571 Россия

<sup>@</sup> Автор для переписки, e-mail: frolokova\_nastya@mail.ru

В работе представлен обзор научных публикаций, посвященных исследованию систем с трехфазным расслаиванием, образованных соединениями различных классов. Рассмотрены механизмы образования областей трехфазного расслаивания. Приведены примеры классификаций диаграмм расслаивания многокомпонентных систем и описаны подходы к исследованию эволюции области трехфазного расслаивания. Также уделено внимание проблемам моделирования равновесия жидкость-жидкость-жидкость и использованию свойства смеси образовывать области трехфазного расслаивания для разделения смесей экстракционными методами и методами, сочетающими ректификацию и расслаивание. Приведен список известных на сегодняшний день систем с тремя и более жидкими фазами.

**Ключевые слова:** трехфазное расслаивание, равновесие жидкость-жидкость-жидкость, многокомпонентные системы, экстракция, сочетание ректификации и расслаивания.

## MULTICOMPONENT SYSTEMS WITH THREE-PHASE SPLITTING REGION

**A.V. Frolova<sup>@</sup>, A.A. Akishina, A.K. Frolova**

Moscow Technological University (Institute of Fine Chemical Technologies),  
Moscow, 119571 Russia

<sup>@</sup> Corresponding author e-mail: frolokova\_nastya@mail.ru

A review of scientific publications that describe systems with a three-phase splitting region is presented. Mechanisms of a three-phase splitting region formation are shown. All the suggested classifications of diagrams with a three-phase splitting region are presented. Methods for studying the evolution of a three-phase splitting region are described. Problems connected with the mathematical modeling of liquid – liquid – liquid equilibrium are considered. The ability of mixtures to form three-phase splitting regions and opportunities of separating such mixtures by special methods is analyzed. A list of known systems with three and more liquid phases is presented.

**Keywords:** three-phase splitting, liquid-liquid-liquid equilibrium, multicomponent systems, extraction, mixing of distillation and splitting.

**Введение**

Исследование многокомпонентных многофазных (с числом жидких фаз более двух) систем представляет собой достаточно сложную задачу. В первую очередь, это связано с тем, что экспериментальные данные о фазовом равновесии (жидкость-пар, жидкость-жидкость, жидкость-жидкость-жидкость) в таких системах крайне ограничены; существуют определенные сложности в описании и математическом моделировании равновесия, мало работ, посвященных систематиза-

ции, выявлению общих закономерностей формирования фазовых диаграмм.

Тем не менее, явление трехфазного расслаивания находит применение в экстракционных (в частности, процессах микроэкстракции) и других разделительных процессах в технологии основного органического и нефтехимического синтеза, в биотехнологических процессах.

В последнее время наблюдается устойчивый интерес к исследованию многофазных систем. С момента открытия систем с трехфазным расслаиванием

(1887 г.) [1, 2] прошло почти 130 лет. Число публикаций за прошедшие 30 лет возросло в два раза по сравнению, например, с периодом до восьмидесятых годов XX века. Все это подчеркивает необходимость и актуальность исследования такого рода систем.

Настоящая работа посвящена систематизации и обобщению сведений о многокомпонентных системах с числом жидких фаз три и более.

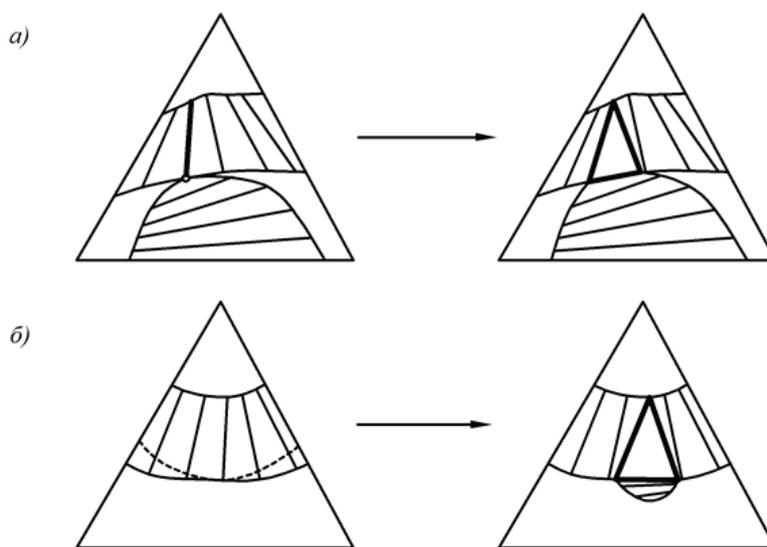
**Природа и механизмы образования областей трехфазного расслаивания**

Если обратиться к перечню систем с трехфазным расслаиванием, то можно увидеть, что в таких системах присутствуют компоненты, относящиеся к разным классам соединений. Системы с трехфазным расслаиванием условно можно разбить на две группы: с сильным межмолекулярным взаимодействием (ключевую роль играют процессы комплексообразования) и со слабым.

Подробно вопрос влияния высаливающего действия различных компонентов на растворимость компонентов смеси и на формирование области трехфазного расслаивания рассмотрен в обзорной работе, посвященной трехжидкостным системам [3]. На основе анализа диэлектрической проницаемости компонентов, образующих область трехфазного расслаивания, сделано предположение о том, что в тех системах, в которых разница между значениями это-

го свойства компонентов невелика, ключевую роль играет сильное сродство молекул, т.е. в растворе возможно образование новых сложных структур (комплексов). Примером могут служить водные системы, содержащие диоксан, карбоновые кислоты и щелочь, в которых возможно образование производных гем-триола, или содержащие этилацетат, уксусную кислоту, сульфат натрия (образуется аналог гем-триола [4]). По сути, такие комплексы могут выступать фазообразователем. И, напротив, большая разница в диэлектрической проницаемости говорит о малом сродстве молекул [3]. В качестве примера можно рассмотреть систему вода – фурфурол – циклогексан, в которой все три пары компонентов обладают ограниченной взаимной растворимостью. Если к одной из пар добавлять третий компонент, то будет происходить насыщение двух фаз третьим компонентом до равновесных с последующим образованием третьего слоя, содержащего избыток данного компонента.

Существует несколько механизмов образования областей трехфазного расслаивания. В работе [5] предложено два механизма образования областей трехфазного расслаивания: с участием критической фазы (касание бинальных кривых критической и некритической точками) и без участия критической фазы (касание бинальной и спинодальной кривых) (рис. 1).



**Рис. 1.** Механизм образования области трехфазного расслаивания [5]:  
 (а) с участием критической фазы;  
 (б) без участия критической фазы.

В работе [6] изучено 28 смесей водно-органических и неводных тройных систем, в 11 из которых происходит образование области трехфазного расслаивания в соответствии со схемой (а) рис. 1 (нитрометан – нонанол – вода, нитрометан – этиленгликоль – нонанол), в 15 – в соответствии со схемой (б) рис. 1 (гептан – анилин – вода, циклогексан – анилин – вода). Описан механизм образования области

трехфазного расслаивания в тройных и четырехкомпонентных системах. Автор [6] исследует изменение растворимости в исходной расслаивающейся бинарной (тройной) системе при добавлении третьего (четвертого) компонента. Если увеличение концентрации вновь введенного компонента увеличивает растворимость компонентов в исходной смеси, то говорят о высаливающем действии компонента (например,

при добавлении к бинарной смеси нитрометан – этиленгликоль гептана); если растворимость уменьшается, говорят о всаливающем действии (например, при добавлении к бинарной смеси нитрометан – этиленгликоль додеканола) [6]. Согласно результатам данной работы, достаточным условием образования трехфазного расслаивания в трехкомпонентных системах является наличие в бинарных составляющих области двухфазного расслаивания с верхней критической температурой растворения. Однако возможно появление трех жидких фаз и в тех случаях, когда одна или более бинарных составляющих гомогенны.

Еще один механизм образования области трехфазного расслаивания изложен в работе [2]. В соответствии с данным механизмом возможно появление области трехфазного расслаивания в тройной системе, содержащей только одну пару компонентов с ограниченной взаимной растворимостью. Такой механизм реализуется в водных системах нитрила янтарной кислоты и гексана, нитрила янтарной кислоты и бензола, и ряде других систем [2].

Диаграммы расслаивания, содержащие области трехфазного расслаивания, весьма многообразны. Одной из самостоятельных задач является выделение признаков эквивалентности диаграмм с целью их классификации. На протяжении длительного времени данной проблеме уделялось большое внимание [7–10]. На сегодняшний день имеется несколько классификаций диаграмм расслаивания тройных и четырехкомпонентных систем [6, 11–15].

Наиболее простая классификация представлена в [11]. Это классификация порядка, насчитывающая несколько типов диаграмм, которые отличаются между собой наличием областей состояния разного типа (жидкость–жидкость, жидкость–жидкость–жидкость, жидкость–жидкость–твердое вещество). Системы с областями трехфазного расслаивания относятся к типу 3 данной классификации.

В работе [12] предложена классификация диаграмм расслаивания трехкомпонентных систем, а также описаны основы классификации систем с большим числом компонентов. Береговых В.В. рассматривал диаграмму расслаивания как координатный остов (симплекс) с помещенными внутрь него линиями, гранями и гипергранями границ растворимости, которые разбивают симплекс на ряд ячеек, т.е. как фигуру, относящуюся к категории многоячеистых топологических образований. На основе решения задачи Коши было синтезировано множество диаграмм трехкомпонентных систем. Данная классификация ограничена системами, на элементе концентрационного симплекса которых может присутствовать только одна область расслаивания с числом фаз, отвечающим числу компонентов данного элемента. Общее количество диаграмм составило 23, из которых 11 диаграмм содержит

область трехфазного расслаивания. Следует отметить, что некоторые из приведенных диаграмм скорее будут отвечать тонким структурам, т.е. будут существовать только при определенных условиях.

В классификации, предложенной в работе [13], впервые были учтены критические многообразия диаграмм расслаивания, а также островные области расслаивания (циклы). Учитывая и группируя все возможные геометрические элементы диаграммы расслаивания, авторы [13, 16] получили уравнение нелокальных закономерностей для многокомпонентных многофазных систем. На основе данного уравнения была предложена классификация диаграмм расслаивания трехкомпонентных систем. Рассмотрены диаграммы, в которых отсутствуют две двухфазные области на одной бинарной составляющей; присутствует только один несвязанный цикл двухфазного расслаивания; число фазовых треугольников не превышает трех. В итоге, было выявлено 25 классов диаграмм (103 типа) расслаивания трехкомпонентных систем, из которых 23 содержат одну, а 68 – две области трехфазного расслаивания.

Наиболее полной классификацией диаграмм расслаивания трехкомпонентных систем является классификация, предложенная в работах [14, 15, 17]. Данная классификация допускает возможность образования двух областей расслаивания в бинарных составляющих и до трех областей трехфазного расслаивания внутри концентрационного треугольника. В основу классификации положено уравнение Эйлера, определяющее взаимосвязь между геометрическими элементами диаграммы расслаивания. На основе уравнений геометрической термодинамики, а также правила соприкосновения областей расслаивания [18] был синтезирован атлас возможных типов диаграмм. Общее число типов диаграмм составило 327, из которых 33, 114 и 171 содержат одну, две и три области расслаивания, соответственно. Показана возможность распространения данной классификации на системы с большим числом компонентов. Следует отметить, что данная классификация диаграмм не учитывает наличие в системе островных областей двухфазного расслаивания.

В работе [6] представлена классификация диаграмм расслаивания четырехкомпонентных систем, содержащих области трехфазного расслаивания. В основу классификации положена информация о наличии трехфазных областей в одной, двух или более трехкомпонентных составляющих, а также информация о механизме зарождения области трехфазного расслаивания. Однако, представленным набором типов диаграмм все многообразие диаграмм расслаивания четырехкомпонентных систем, конечно, не исчерпывается.

Рассматривая четырехкомпонентные системы, содержащие области трехфазного расслаивания, автор

[6] описал четыре типа эволюции области трехфазного расслаивания внутри концентрационного симплекса четырехкомпонентных систем (рис. 2). Важно отметить, что под эволюцией области трехфазного расслаивания подразумеваются геометрические особенности вложения области в концентрационный симплекс.

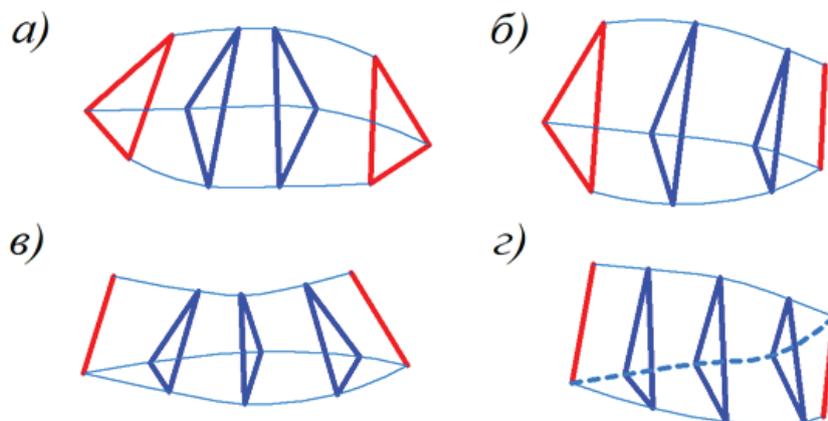


Рис. 2. Эволюция области трехфазного расслаивания внутри концентрационного симплекса четырехкомпонентных систем.

Случаи (в) и (г) рис. 2 отличаются тем, что в процессе эволюции наблюдается распад одного из равновесных жидких слоев на два слоя с последующим их слиянием в один слой (в) или с последующим слиянием одного из вновь образованных слоев с другим слоем (г). Некоторые из представленных видов эволюции нашли свое экспериментальное подтверждение. Так, например, случаю (а) рис. 2 отвечают системы вода – анилин – гексан – гептан, нитрометан – этиленгликоль – додеканол – гептан [6]; случаю (б) рис. 2 – системы вода – ацетонитрил – циклогексен – циклогексанон [20], анилин – гексан – вода – бензол, нитрометан – нонанол – вода – пропанол [6]; случаю (г) рис. 2 – системы этиленгликоль – нитрометан – тетрахлорэтилен – гептан [6], вода – бензол – этанол – сульфат аммония [20].

Структура диаграммы расслаивания с геометрической точки зрения – это множество вполне определенных геометрических элементов, которые заполняют внутренность концентрационного симплекса. Этими элементами являются фазовые симплексы с ребрами различной длины. Их вершины представляют собой равновесные составы, на которые расслаивается жидкость. Фазовые симплексы – это: отрезок (нода жидкость–жидкость, по которой происходит двухфазное расслаивание), фазовый треугольник (три равновесные жидкие фазы отвечают вершинам фазового треугольника), тетраэдр расслаивания, пентатоп расслаивания и т.д. Гомогенному раствору формально соответствует фазовый симплекс точка. Фазовые симплексы образуют ряд, аналогичный ряду концентрационных симплексов.

Все элементы диаграммы расслаивания определенным образом связаны между собой и составляют

Случай, представленный на рис. 2а, относится к системам, в двух трехкомпонентных составляющих которых имеется по одной области трехфазного расслаивания. В случае (б) рис. 2 происходит вырождение области трехфазного расслаивания через критическую ноду жидкость–жидкость.

термодинамико-геометрическую структуру диаграммы. Рассмотрим ряд топологических характеристик, присущих диаграммам расслаивания, а также подходы к их исследованию.

Известно, что в основе исследования гетерогенных систем лежит уравнение, определяющее взаимосвязь числа независимых переменных (числа степеней свободы), описывающих объект и определяющих размерность диаграммы состояния многофазной системы. Для открытых  $n$ -компонентных  $\varphi$ -фазных химически инертных систем данная зависимость определяется правилом фаз Гиббса [21]:

$$f = n - \varphi + 2 \quad (1)$$

Данное уравнение выведено Гиббсом на основе нулевого потенциала. В работе [18] рассматривается другой подход к выводу правила фаз. Согласно данному подходу, система рассматривается как совокупность комплекса жидких фаз и паровой фазы. Число степеней свободы системы в этом случае равно  $F = n + 2$ .

Для систем с малой варианностью мы имеем дело с реальными (нетто-концентрациями) компонентов в жидкой фазе, для систем с большим количеством переменных – с брутто-концентрациями, взаимосвязь которых определяется следующим уравнением:

$$X_i = \frac{\sum(m^k x_i^k)}{\sum m^k}, \quad (2)$$

где  $X_i$  – брутто-концентрация компонента  $i$ ,  $x_i^k$  – нетто-концентрации компонента  $i$  в жидкой фазе  $k$ ,  $m^k$  – масса  $k$ -ой жидкой фазы.

На основе подхода, связанного с брутто-концентрациями компонентов, был предложен топологический инвариант области расслаивания в виде прямой суммы двух многообразий: нелинейного  $f$ , равного числу степеней свободы области, и линейного  $R$ , равного размерности фазового симплекса [13, 22]:

$$f + R = n - 1 = \text{const} \quad (3)$$

Уравнение (3) определяет взаимосвязь размерности концентрационного симплекса и симплекса расслаивания (двух-, трех- или  $n$ -фазного). Следствием анализа уравнения (3) явилось правило соприкосновения областей расслаивания [13]: число меняющихся фаз при переходе от одной области диаграммы к другой равно размерности фазовой диаграммы минус размерность границы между областями.

В работе [23] описывается инвариант диаграммы расслаивания, связанный с характеристикой Эйлера. Суть данного подхода заключается в том, что концентрационный симплекс диаграммы расслаивания отображается на сферу той размерности, характеристика Эйлера которой будет зависеть от размерности самой сферы

$$\mathcal{E} = 1 + (-1)^r, \quad (4)$$

где  $r$  – размерность сферы.

С другой стороны, диаграмма расслаивания может быть рассмотрена как многообразие с краем, и в этом случае характеристика Эйлера будет определяться как альтернативная сумма элементов разной размерности

$$\mathcal{E} = \alpha_0 - \alpha_1 + \alpha_2 - \dots, \quad (5)$$

где  $\alpha_i$  – число элементов  $i$ -ой размерности.

Наличие областей расслаивания различного типа (двухфазных открытого или закрытого типа, трехфазных) приведет к образованию «дыр» на сфере, а, следовательно, к уменьшению характеристики Эйлера (на число «дыр») [23].

Закономерности фазового равновесия многофазных систем отражены в уравнении Ван-дер-Ваальса–Сторонкина [24, 25]. Данное уравнение описывает равновесное распределение всех компонентов между фазами и устанавливает соответствие между параметрами фазового перехода, т.е. отражает закономерности поведения системы при переходе бесконечно малого количества одной фазы в конечное количество другой фазы. Для многокомпонентных систем автором [26] предложена векторная форма данного уравнения. На основе полученного уравнения были исследованы локальные и нелокальные закономерности структур фазовых диаграмм многофазных систем [13].

В работе [27] изучены изотермо-изобарические многообразия в многофазных системах, получена формула инварианта изотермо-изобарического многообразия, общая формула которого имеет вид:

$$R_\sigma \times f_\sigma = n - 1 - \frac{1 + (-1)^k}{2}, \quad (6)$$

где  $R_\sigma$  – размерность линейных элементов многообразия,  $f_\sigma$  – размерность нелинейных элементов многообразия,  $k$  – число подобластей, на которые делит изотермо-изобарическое многообразие область расслаивания,  $n$  – число компонентов в системе.

На основе анализа данного уравнения описаны типы конфигураций изотермо-изобарических многообразий. Так, например, изотермо-изобарические многообразия в области расслаивания с максимальным числом жидких фаз характеризуются линейной составляющей ( $R_\sigma$ ), в то время как нелинейная равна нулю ( $f_\sigma$ ) (эта часть изотермо-изобарического многообразия будет совпадать со структурой симплекса расслаивания). Другие многообразия, включающие линейную и нелинейную составляющие, будут характеризоваться более сложной структурой. Для каждого типа изотермо-изобар сформулированы свои условия реализации [28]. В целом, анализируя изотермо-изобары систем с областями расслаивания, число которых равно числу компонентов, можно сказать, что изотермо-изобары в этом случае представляют собой многообразия кусочного типа и характеризуются нетривиальной геометрической структурой.

Приведенные выше инварианты уравнения (3)–(6) относятся к топологической структуре диаграммы расслаивания, т.е., по сути, являются ее топологическими характеристиками.

Для исследования эволюции области трехфазного расслаивания внутри концентрационного тетраэдра (типы эволюции были описаны выше) были предложены два подхода [19, 28]. Первый базируется на добавлении сопряженного состава к исходной смеси (брутто-концентрации) и исследовании изменений составов равновесных жидких слоев (нетто-концентрации), отвечающих области трехфазного расслаивания [19]. В качестве сопряженного может быть выбран состав, в котором изменяются брутто-концентрация одного или нескольких компонентов, находящихся в определенном соотношении. Данный подход может быть построен как на основе натурального эксперимента, так и на основе математического моделирования фазового равновесия. Он обладает прогностическими возможностями и позволяет в условиях ограниченной экспериментальной информации изучать особенности вложения в концентрационный тетраэдр области трехфазного расслаивания. Авторы

[19] проиллюстрировали возможности предлагаемого метода на примере системы вода – ацетонитрил – циклогексен – циклогексанон.

Второй подход основан на решении уравнения (3) и использовании математического понятия центроида [28, 29].

Описанные подходы представляют собой математический инструмент для исследования фазового равновесия четырехкомпонентных систем, содержащих области трехфазного расслаивания.

Отдельный интерес представляют гомологичные системы, содержащие области трехфазного расслаивания. В работах [30–33] изучены особенности изменения растворимости в бинарных и в тройных системах в ряду систем, один из компонентов которых является членом гомологического ряда: вода – бензиловый спирт – насыщенные углеводороды ( $C_6-C_{10}$ ) [31], вода – фурфурол – предельные углеводороды ( $C_6-C_{10}$ ) [32], вода – анилин – предельные углеводороды ( $C_6-C_{10}$ ) [30, 32]. Во всех случаях при увеличении числа атомов углерода в предельных углеводородах авторы отмечают увеличение взаимной растворимости компонентов, что, соответственно, приводит к уменьшению области трехфазного расслаивания. В водных системах с фурфуролом автор [32] на основе анализа экспериментальных данных предсказывает, что в системе с  $C_{20}H_{42}$  произойдет вырождение области трехфазного расслаивания.

Выявленные закономерности представляют практический интерес, поскольку: 1) позволяют предсказывать структуры диаграмм фазового равновесия систем, экспериментально не изученных, но относящихся к рассматриваемому гомологичному ряду; 2) могут служить проверкой адекватности математического моделирования (в случае использования групповой модели UNIFAC); 3) могут быть полезны при планировании натурального эксперимента.

Перечень систем с трехфазным расслаиванием с соответствующими ссылками на литературу представлен в табл. 1, с четырехфазным – в табл. 2. Общее количество рассмотренных систем составило 160, из них 55 – водно-органические, 89 – органические системы и 9 систем с электролитами. Также рассмотрены 7 систем с четырехкомпонентным расслаиванием. Системы, отмеченные \*, получены автором [32] с помощью номограммы.

### **Моделирование фазового равновесия систем с тремя жидкими фазами**

Наличие в системе трехфазного расслаивания в значительной степени усложняет процесс математического моделирования и корреляции экспериментальных данных фазового равновесия. Наиболее часто используемыми для этих целей коммерческими программными продуктами являются AspenTech

и CosmoRS. Для описания фазового равновесия и корреляции экспериментальных данных используют уравнения локальных составов NRTL [19, 43], UNIQUAC [49, 57, 58], а также групповую модель UNIFAC [65–67]. Результаты работы [65] показали ограниченность использования групповой модели ввиду значительных ошибок описания равновесия жидкость–жидкость–жидкость.

Корреляция экспериментальных данных для систем, содержащих электролиты, зависит от способности модели описывать влияние ионов на фазовое поведение. Для описания таких систем авторы [68, 69] используют расширенную модель NRTL, в которую включены уравнения Дебая–Хюккеля и Борна для описания электростатических эффектов.

Наиболее подробно особенности применения различных моделей и процедура описания и корреляции данных фазового равновесия систем с трехфазным расслаиванием, содержащих электролиты, представлена в работе [69].

Авторы работы [49] предложили метод, позволяющий описывать равновесие трех жидких фаз, однако он не позволяет проводить корреляцию результатов, полученных в натурном эксперименте. В работе [38] приведен метод корреляции экспериментальных равновесных данных трехкомпонентных систем с трехфазным расслаиванием. Он основан на оценке геометрических особенностей поверхности энергии Гиббса смешения (наличие локальных и глобального минимума). Аналогичные исследования проводили авторы [70].

В целом можно отметить, что сегодня нет единого мнения относительно преимуществ тех или иных моделей для изучения фазового равновесия многофазных систем. И не существует точного метода, позволяющего предсказать существование в системе области трехфазного расслаивания. Можно рекомендовать использовать модели локальных составов (NRTL, UNIQUAC) или их модификации как хорошо зарекомендовавшие себя при описании многофазных систем. Но изучение смесей с помощью модели UNIFAC не всегда позволяет получить адекватные результаты [65]. Единственным критерием адекватности математического моделирования остается сравнение экспериментальных и расчетных данных о фазовом равновесии. Но, в то же время, информация о фазовом равновесии жидкость–жидкость–жидкость крайне ограничена. Современные базы данных содержат, как правило, информацию о равновесии двух жидких фаз в бинарных, тройных системах. Не всегда имеющиеся результаты натурального эксперимента о равновесии трех жидких фаз могут быть использованы для получения параметров модели. В этом случае для корреляции данных могут быть использованы подходы, разработанные на основе метода, предложенного [49].

Таблица 1. Системы с трехфазным расслаиванием

Система	Литература
<b>Водно-органические системы</b>	
Вода – анилин – гексан (гептан, октан, нонан, декан, тетрадекан)*	[2, [32], [36–38]
Вода – бензиловый спирт – гексан (гептан, декан, тетрадекан)*	[32]
Вода – додециловый спирт – нитрометан (нитроэтан, адипонитрил)	[32]
Вода – нитрометан – гексан (декан, тетрадекан, тетрахлорэтилен, сероуглерод, изоамиловый спирт, циклогексанол, гексанол, октанол, нонанол)	[2], [32], [39–42]
Вода – нитроэтан (нитробензол, пропионитрил, бензонитрил) – гексан (декан, тетрадекан)	[2], [332]
Вода – адипонитрил (метилэтилкетон)* – четыреххлористый углерод (диэтиловый эфир, метилэтилкетон, сероуглерод, циклогексанол, амиловый спирт)*	[32]
Вода – фурфурол (фенол, сукцидонитрил) – гексан (гептан, октан, нонан, декан, тетрадекан, циклогексан, CO <sub>2</sub> )	[32], [37], [38], [43–46]
Вода – диметилпиридин – <i>n</i> -масляная кислота	[45]
Вода – этанол – этилизовалериат	[46]
Вода – салициловая кислота – бензин	[47]
Вода – ацетонитрил (сульфолан) – бензол – гептан	[4]
Вода – циклогексан – диэтиленгликоль монобутиловый эфир – формамид	[50], [57]
<b>Органические системы</b>	
Гликоль – нитрометан (глицерин) – тетрахлорэтилен ( <i>n</i> -додециловый спирт, гептиловый спирт, каприловая кислота)	[51–55]
Нитробензол – этанол – триметилпентан	[56]
Формамид – метилформамид – CO <sub>2</sub>	[46]
Нитрометан – гексанол-1 – октановая кислота – 1,2,3-пропантриол	[58]
Этанол (пропанол) – этиленгликоль – йодистый метилен (тетрадекан)*	[32]
Амиловый спирт (четырёххлористый углерод, циклогексан, диэтиловый эфир, метилэтилкетон, амилацетат, сероуглерод) – этиленгликоль (глицерин) – нитрометан (адипонитрил, метилэтилкетон)*	[32]
Октанол – этиленгликоль (глицерин) – нитрометан*	[32]
Додециловый спирт (тетрахлорэтилен) – этиленгликоль (глицерин) – нитрометан (нитроэтан, адипонитрил, ацетонитрил)*	[32]
Этиленгликоль – нитрометан (нитроэтан, нитробензол) – гексан (декан, тетрадекан, амилацетат, тетрахлорэтилен, сероуглерод, лауриловый спирт)*	[32], [50], [51]
Этиленгликоль – йодистый метилен – гексан (декан, тетрадекан, циклогексан)*	[32]
Глицерин (четырёххлористый углерод, диэтанолламин) – нитрометан (нитроэтан, нитробензол, ацетонитрил, пропионитрил, бензонитрил, адипонитрил) – циклогексанон (гексан, циклогексан, декан, тетрадекан, амилацетат, сероуглерод, изоамиловый спирт, четырёххлористый углерод, диэтиловый эфир, метилэтилкетон, амилацетат)*	[32]
Диэтанолламин – нитрометан – амилацетат (сероуглерод)	[32]
Бензонитрил – циклогексанон – формамид	[32]
Уксусная кислота (муравьиная кислота) – йодистый метилен – гексан (декан, тетрадекан)*	[32]
<b>Системы с электролитами</b>	
Вода – <i>n</i> -октан ( <i>n</i> -бутанол, ацетонитрил) – пропанол-1 (гексан, тетрадекан) – хлорид натрия	[59], [60], [66]
Вода – бензол (гептан, гептанол-1) – капролактан (этанол) – сульфат аммония	[20], [61–63], [65]
Вода – углеводороды – спирты – солевые системы	[63], [64]

Таблица 2. Системы с четырехфазным расслаиванием

Система	Литература
Этиленгликоль (глицерин, диэтанолламин, вода) – нитрометан – бензол – сероуглерод	[32]
Вода (глицерин) – адипонитрил – четырёххлористый углерод – метилэтилкетон	[32]
Йодистый метил – циклогексан – нитрометан – этиленгликоль	[6]

Ввиду этого перспективным можно считать исследование и предсказание свойств систем, один или несколько компонентов которых относятся к одному гомологичному ряду.

### **Использование эффекта трехфазного расслаивания в разделительных процессах**

Процессы, протекающие с участием трехфазных систем, находят применение в производстве косметики, лекарств, красок, смазочных материалов, переработке жиров и т.д. [49, 71]. Особую роль они играют в нефтехимической промышленности [59, 72, 73].

Рассмотрим несколько процессов разделения, основанных на способности системы образовывать три жидкие фазы.

Одним из таких методов является экстракция. Экстракционные процессы используются в процессах переработки нефти и газа при разделении ароматических и парафиновых углеводородов [74, 75], разделения алканов и алкенов [76]. Авторы [39], исследуя фазовое равновесие в системе нитрометан – гексиловый спирт – вода, указывают на возможность разделения алифатических спиртов с использованием воды и нитрометана (нитрометан и вода неограниченно смешиваются с низшими алифатическими спиртами и ограничено растворимы в высших спиртах) экстракционными методами. Трехжидкостная экстракция используется в процессе извлечения целевых металлов из комплексных руд, промышленных отходов [77].

В последнее время все больший интерес возрастает к использованию в процессах трехжидкостной экстракции в качестве растворителей ионных жидкостей [78–83]. Последние имеют ряд преимуществ по сравнению с классическими растворителями: они не горючи, имеют малое давление паров, термически устойчивы и нетоксичны. В работе [79] рассмотрена возможность использования ионной жидкости для разделения алифатических и ароматических углеводородов. В работе [81] исследуются свойства ионной жидкости в процессе экстракции пенициллина. По сути, ионная жидкость выполняет функцию жидкой мембраны. Исследования авторов [83] показали возможность и ограничения использования ионной жидкости 1-бутил-триметилимидазолий гексафторфосфата в процессе экстракции.

Эффект трехфазного расслаивания используется при разделении смесей сложной физико-химической природы ректификационными методами. Расслаивание является процессом самопроизвольным, а, следовательно, позволяет в ряде случаев сократить энергозатраты на разделение. Кроме того, состав одного или нескольких равновесных слоев может содержать практически чистый компонент или содержать ничтожно малые количества одного из компонентов,

что также облегчает задачу разделения, поскольку позволяет избежать установки дополнительных аппаратов в схеме разделения, в частности, ректификационных колонн. Разделению трехкомпонентных смесей в схемах, основанных на сочетании ректификации и трехфазного расслаивания, посвящен ряд работ [19, 29, 32, 84–86]. В настоящее время предложены принципиальные схемы разделения следующих смесей: ацетонитрил – триметилэтилен – вода [32], ацетонитрил – триметилэтилен – вода – изопрен [29], вода – ацетонитрил – циклогексен – циклогексанон [19], нитрометан – гексан – вода [86], 2-метил-1,3-бутандиен – 2-метил-2-бутен – ацетонитрил – вода [29].

Присутствие в системе третьей жидкой фазы приводит к появлению дополнительных потоков в технологической схеме и усложняет расчет материального баланса схемы по сравнению с разделением смесей с двухфазным расслаиванием. В работе [87] обсуждаются вопросы расчета материального баланса таких систем и особенности задания свободных переменных, которые необходимы для решения балансовой задачи. В то же время, как было показано в работе [29], в случае, если в одной из равновесных жидких фаз практически отсутствует один или два компонента (разделение смеси 2-метил-1,3-бутандиен – 2-метил-2-бутен – ацетонитрил – вода), принципиальная схема может быть упрощена, т.е. могут быть сняты некоторые термодинамические ограничения.

При разделении смесей с использованием трехфазного расслаивания ключевую роль играют особенности взаимного расположения симплекса, отвечающего трехфазному расслаиванию, и сепаратрических многообразий. В настоящее время такие исследования проводятся на кафедре химии и технологии основного органического синтеза Института тонких химических технологий Московского технологического университета.

Анализируя научные публикации последних лет, можно отметить, что изучение локальных и нелокальных закономерностей структур диаграмм многофазных систем, получение новых экспериментальных данных о фазовом равновесии многофазных систем, исследование природы трехфазного расслаивания и общих закономерностей формирования фазовых диаграмм таких систем остается актуальной проблемой. Решение совокупности указанных проблем ложится в основу синтеза технологических схем разделения многокомпонентных расслаивающихся смесей, основанных на сочетании ректификации и расслаивания.

### **Благодарности**

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 16-19-10632).*

## Список литературы:

1. Parmentier F. // *Ac. Sci. C.R.* 1887. № 104. P. 686–688.
2. Мерцлин Р.В. // *Журнал общей химии.* 1938. Т. 8. № 17. С. 1742–1755.
3. Шапиро Ю.М., Ничепуренко В.И. // *Изв. вузов. Пищевая технология.* 2005. № 5-6. С. 53–54.
4. Dahyabhai J Shah, Krishna K. Tiwari // *J. Chem. Eng. Data.* 1981. V. 26. № 4. P. 375–378.
5. Schreinemakers F.A.N. // *Z. Furphys. Chem.* 1901. V. 37. №. 2. P. 129–156.
6. Сазонов В.П. Термодинамика и топология равновесий двух, трех и четырех фаз в тройных и четверных системах: дис. ... д-ра хим. наук. Самара: СамГТУ, 1997.
7. Roozeboom H.V.B., Screinemakers F.A.N. *Die Heterogenen Gleichgewichte vom Standpunkte der Phasenlehre.* Braunschweig. 1913. Heft 3. Teil 2. 348 s.
8. Фрэнсис Л. Равновесие жидкость – жидкость. М.: Химия, 1969. 238 с.
9. Vogel R. *Die Heterogenen Gleichgewichte.* Leipzig: Academische Verlagsgessellschaft, 1959. 728 s.
10. Альдерс Л. Жидкостная экстракция. М.: Изд-во иностр. лит., 1962. 258 с.
11. Трейбал Р. Жидкостная экстракция. М.: Химия, 1966. 724 с.
12. Береговых В.В. Исследование в области физико-химических основ ректификации тройных расслаивающихся смесей: дис. ... канд. техн. наук. М.: МИТХТ, 1971.
13. Фролкова А.К. Теоретические основы разделения многокомпонентных многофазных систем с использованием функциональных комплексов: дис. ... д-ра техн. наук. М.: МИТХТ, 2000.
14. Илларионов В.В. Исследование свойств многофазных систем с целью создания эффективных технологических схем разделения: дис. ... канд. техн. наук. М.: МИТХТ, 2011.
15. Серафимов Л.А., Фролкова А.В., Илларионов В.В. // *Вестник МИТХТ.* 2011. Т. 2. № 2. С. 98–103
16. Frolkova A.K., Speranskii A.V., Serafimov L.A. // *Theoret. Found. Chem. Eng.* 2002. V. 36. № 2. P. 128–135.
17. Серафимов Л.А., Фролкова А.В., Илларионов В.В. Классификация диаграмм расслаивания трехкомпонентных систем: учебное пособие. М.: МИТХТ, 2013. 28 с.
18. Палатник Л.С., Ландау А.И. Фазовые равновесия в многокомпонентных системах. Харьков: Изд. Харьковского ун-та, 1961, 406 с.
19. Фролкова А.В., Балбенев С.А., Фролкова А.К., Акишина А.А. // *Известия РАН. Серия химическая.* 2015. № 10. С. 2330–2336.

## References:

1. Parmentier F. *Ac. Sci. C.R.* 1887. № 104. P. 686–688.
2. Mertclin R.V. *Zhurnal fizicheskoi khimii (Russian Journal of Physical Chemistry A).* 1938. V. 8. № 17. P. 1742–1755. (in Russ).
3. Shapiro Yu.M., Nichepurenko V.I. *Izv. vuzov. Pischevaya tehnologia (News of Institutes of Higher Education. Food Technology).* 2005. № 5. P. 53–54 (in Russ).
4. Dahyabhai J Shah, Krishna K. Tiwari. *J. Chem. Eng. Data.* 1981. V. 26. № 4. P. 375–378.
5. Schreinemakers F.A.N. *Z. Furphys. Chem.* 1901. V. 37. №. 2. P. 129–156.
6. Sazonov V.P. *Thermodynamics and topology of two, three and four phase equilibrium of three- and four component systems):* PhD dissertation. Samara, 1997 (in Russ).
7. Roozeboom H.V.B., Screinemakers F.A.N. *Die Heterogenen Gleichgewichte vom Standpunkte der Phasenlehre.* Braunschweig. 1913. Heft 3. Teil 2. 348 s.
8. Alfred W. Francis. *Liquid-liquid equilibrium.* Interscience, 1963. 288 p.
9. Vogel R. *Die Heterogenen Gleichgewichte.* Leipzig: Academische Verlagsgessellschaft, 1959. 728 s.
10. Alders L. *Liquid-liquid extraction.* Amsterdam: Elsevier Publishing Company, 1959. 209 p.
11. Treybal R.E. *Liquid extraction.* McGraw-Hill Book Company, 1963. 640 p.
12. Beregovykh V.V. *Research in the field of physical-chemical foundations of rectification of three component splitting mixtures. : D.Sc. dissertation* M.: MITHT, 1971. (in Russ).
13. Frolkova A.K. *Theoretical basis of rectification of multicomponent multiphase systems using functional complex: PhD dissertation.* M.: MITHT, 2000 (in Russ).
14. Illarionov V.V. *Investigation of properties of multiphase systems to create effective technological flowsheets: PhD dissertation.* M.: MITHT, 2011 (in Russ).
15. Serafimov L.A., Frolkova A.V., Illarionov V.V. *Vestnik MITHT (Fine Chemical Technologies).* 2011. V. 2. № 2. P. 98–103 (in Russ).
16. Frolkova A.K., Speranskii A.V., Serafimov L.A. *Theoret. Found. Chem. Eng.* 2002. V. 36. № 2. P. 128–135.
17. Serafimov L.A., Frolkova A.V., Illarionov V.V. *Classification of splitting diagrams of three component systems.* Moscow: MITHT, 2013. 28 p. (in Russ).
18. Palatnik L.S., Landau A.I. *Phase equilibria in multicomponent systems.* Kharkov: Kharkov University, 1961. 406 p. (in Russ).
19. Frolkova A.V., Balbenov S.A., Frolkova

20. Lang J.C., Widom B. // *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*. 1975. V. 81. № 2. P. 190–213.
21. Гиббс Дж.В. Термодинамика. Статистическая механика. М.: Наука, 1982. 584 с.
22. Serafimov L.A., Frolkova A.K. // *Theoret. Found. Chem. Eng.* 1998. V. 32. № 4. P. 347–356.
23. Frolkova A.V., Serafimov L.A., Semin G.A. // *Theoret. Found. Chem. Eng.* 2014. V. 48. № 2. P. 158–166.
24. Ван-дер-Ваальс И.Д., Констамм Ф. Курс термостатики. Термические равновесия материальных систем. М.: ОНТИ, 1936. 452 с.
25. Сторонкин А.В. Термодинамика гетерогенных систем. Часть III. Л.: Изд. ЛГУ, 1969. 190 с.
26. Серафимов Л.А. // *Теорет. основы хим. технологии*. 1987. Т. 21. № 1. С. 74–85.
27. Frolkova A.K., Serafimov L.A. // *Theoret. Found. Chem. Eng.* 2000. V. 34. № 3. P. 286–291.
28. Себякин А.Ю., Фролкова А.К. // *Теорет. основы хим. технологии*. 2016. Т. 50. № 2. С. 207–214.
29. Себякин А.Ю., Фролкова А.К. // *Тонкие химические технологии*. 2016. Т. 11. № 5. С. 65–69.
30. Akishina A.A., Frolkova A.V., Illarionova Ye., Frolkova A.K. Diagrams of phase equilibria of ternary systems containing aniline, water and saturated hydrocarbons // XIX Int. Conf. of Chemical Thermodynamics in Russia (RCCT-2015), 2015. Nizhni Novgorod. Book of Abstracts. P. 230.
31. Иванова Г.Г., Теличко Т.Н., Тимофеев В.С., Серафимов Л.А. // *Сборник трудов института*. 1974. Т. 4. № 1. С. 101–106.
32. Колючкина Г.Я. Исследование в области разделения гетероазетропных смесей: дис. ... канд. техн. наук. М.: МИТХТ, 1972.
33. Фролкова А.В., Афанасьева И.В. Исследование физико-химических свойств тройных гомологичных систем // XXVIII Междунар. научно-практ. конф. «Современные проблемы гуманитарных и естественных наук». Москва, 2016. С. 13–16.
34. Никурашина Н.И., Мерцлин Р.В., Тимофеева В.Б. // *Ученые записки Саратовского ун-та*. 1959. Т. 71. С. 89.
35. Сазонов В.П., Саркисов А.Г. // *Журнал физической химии*. 1968. Т. 42. № 8. С. 2066–2068.
36. Шапиро Ю.М. Трехфазные жидкостные системы. Обзор. Черкассы, 1986. – Деп. в ОНИИТЭХим. 16.03.86. № 382хп-86Дп. – РЖХим. — 17Б3079.
37. Denes F., Lang P., Lang-LaziM. // *ICHEME Symposium Series*. 2006. № 152. P. 877–890.
38. Marcilla A., Olaya M.M., Serrano M.D., Velasco R., Reyes-Labarta J.A. // *Fluid Phase Equilibria*. 2009. V. 281. № 1. P. 87–95.
- A.K., Akishina A.A. *Russ. Chem. Bull.* 2015. V. 64. № 10. P. 2330–2336. (in Russ.)
20. Lang J. C., Widom B. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*. 1975. V. 81. № 2. P. 190–213.
21. Gibbs G.W. *Thermodynamic. Statistical Mechanics*. Moscow: Nauka Publ., 1982. 584 p. (in Russ.).
22. Serafimov L.A., Frolkova A.K. *Theoret. Found. Chem. Eng.* 1998. V. 32. № 4. P. 347–356.
23. Frolkova A.V., Serafimov L.A., Semin G.A. *Theoret. Found. Chem. Eng.* 2014. V. 48. № 2. P. 158–166.
24. van der Waals I.D. *Course of Thermostatic. Thermal Equilibrium of Material Systems*. Moscow: ONTI, 1936. (in Russ.).
25. Storonkin A.V. *Thermodynamic of heterogenic systems. Part III*. Leningrad: LGU Publ., 1969. 190 p. (in Russ.)
26. Serafimov L.A. *Theoret. Found. Chem. Eng.* 1987. V. 21. № 1. P. 74–85. (in Russ.)
27. Frolkova A.K., Serafimov L.A. *Theoret. Found. Chem. Eng.* 2000. V. 34. № 3. P. 286–291.
28. Sebyakin A.Yu., Frolkova A.K. *Theoret. Found. Chem. Eng.* 2016. V. 50. № 2. P. 207–214. (in Russ.)
29. Sebyakin A.Yu., Frolkova A.K. *Tonkie Khimicheskie tekhnologii (Fine Chemical Technologies)*. 2016. V. 11. № 5. P. 65–69.
30. Akishina A.A., Frolkova A.V., Illarionova Ye., Frolkova A.K. Diagrams of phase equilibria of ternary systems containing aniline, water and saturated hydrocarbons. XIX International conference of chemical thermodynamics in Russia (RCCT-2015), 2015. Nizhni Novgorod. Book of Abstracts. P. 230.
31. Ivanova G.G., Telichko T.N., Timofeev V.S., Serafimov L.A. // *Sbornik trudov instituta (Book of articles)*. 1974. V. 4. № 1. P. 101–106. (in Russ.)
32. Koliuchkina G.Ya. *Investigation of rectification of heteroazeotropic mixtures: PhD dissertation*. M.: MITHT, 1972. (in Russ.)
33. Frolkova A.V., Afanas'eva I.V. *Investigation of physic-chemical properties of ternary homologic systems / XXVIII Int. Conf. "Modern problems of humanitarian and natural sciences"*. Moscow, 2016. P. 13–16.
34. Nikurashina N.I., Mertclin R.V., Timofeeva V.B. *Uchenye zapiski Saratovskogo universiteta (Journal of Saratov's university)*. 1959. V. 71. P. 89. (in Russ.)
35. Sazonov V.P., Sarkisov A.G. *Zhurnal fizicheskoi khimii (Russian Journal of Physical Chemistry A)*. 1968. V. 42. № 8. P. 2066–2068. (in Russ.)
36. Shapiro Yu.M. *Three phase liquid systems. Review*. Cherkassy, 1986. Dep. ONIITEKHim 16.03.86. № 382khp-86Dp. – RZHKHim – 17B3079.

39. Сазонов В.П., Маркузин Н.П., Филиппов В.В. // Журнал прикладной химии. 1976. Т. 49. № 4. С. 784–788.
40. Сазонов В.П. // Журнал общей химии. 1982. Т. 52. № 8. С. 1697–1703.
41. Сазонов В.П., Саркисов А.Г. // Журнал физической химии. 1966. Т. 40. № 2. С. 2719–2725.
42. Никурашина Н.И., Мерцлин Р.В., Госькова И.Д. // Журнал органической химии. 1959. Т. 29. № 10. С. 3161–3166.
43. Heidemann R. A., Abdel-Ghani R. M. // Chemical Engineering Science. 2001. V. 56. № 24. P. 6873–6881.
44. Francis A.W. // J. Phys. Chem. 1954. V. 58. № 12. P. 1099–1114.
45. Сергеева В.Ф., Закумбаева З. А. // Журн. общей химии. 1982. Т. 52. № 8. С. 1704–1706.
46. Chang Y.C., Moulton R. W. // Ind. Eng. Chem. 1953. V. 45. № 10. P. 2350–2361.
47. Крупаткин И.Л. // Журн. общей химии. 1956. Т. 26. № 12. С. 3240–3246.
48. Garcia-Sanchez F., Schwartzentruber J., Ammar M. N., Renon H. // Fluid Phase Equilibria. 1996. V. 121. № 1-2. P. 207–225.
49. Stateva R.P., Cholakov G.S., Galushko A.A., Wakeham W.A. // Chem. Eng. Sci. 2000. V. 55. № 11. P. 2121–2129.
50. Hou Hai-Yun, Liu Song-Tao, Geng Xin-Peng // Chemical Journal of Chinese Universities. 2008. V. 29. № 11. P. 2249–2253.
51. Сазонов В.Р., Жилиева И.Н. О равновесии трех жидких фаз в трехкомпонентных системах. VII. Система нитрометан – тетрахлорэтилен – этиленгликоль. М., 1972. – Деп. в. ВИНТИ №5005-72; РЖХим – 9Б905.
52. Francis A.W. // J. Phys. Chem. 1956. V. 60. № 1. P. 20–27.
53. Сазонов В.Р., Жилиева И.Н. О равновесии трех жидких фаз в трехкомпонентных системах. V. Системы нитрометан – каприловая кислота – глицерин и нитрометан – гептиловый спирт – глицерин. М., 1970. – Деп. в. ВИНТИ №2410-70; РЖХим – 11 Б821.
54. Francis A.W. // J. Am. Chem. Soc. 1954. V. 76. № 2. P. 393–395.
55. Haiyun Hou Xueqin An Weiguo Shen // J. Chem. Eng. Data. 2005. V. 50. № 4. P. 1308–1312.
56. Sazonov V.P., Sazonov N.V., Lisov N.I. // J. Chem. Eng. Data. 2002. V. 47. № 6. P. 1462–1465.
57. Negahban S., Willhite G. P., Walas S. M., Michnick M. J. // Fluid Phase Equilibria. 1986. V. 32. № 1. P. 49–61.
58. Negahban S., Willhite G. P., Walas S. M. // SPE Reservoir Engineers. 1988. V. 3. № 3. P. 1017–1024.
59. Huan Z., Van Bochove G.H., De Loos T.W. // 37. Denes F., Lang P., Lang-Lazi M. IChemE Symposium Series. 2006. № 152. P. 877–890.
38. Marcilla A., Olaya M.M., Serrano M.D., Velasco R., Reyes-Labarta J.A. Fluid Phase Equilibria. 2009. V. 281. № 1. P. 87–95.
39. Sazonov V.P., Markuzin N.P., Filippov V.V. Zhurnal prikladnoi khimii (Russian Journal of Applied Chemistry). 1976. V. 49. № 4. P. 784–788. (in Russ).
40. Sazonov V.P. Zhurnal obshegei khimii (Russian Journal of General Chemistry). 1982. V. 52. № 8. P. 1697–1703. (in Russ).
41. Sazonov V.P., Sarkisov A.G. Zhurnal fizicheskoi khimii (Russian Journal of Physical Chemistry A). 1966. V. 40. № 2. P. 2719–2725. (in Russ).
42. Nikurashina N.I., Mertclin R.V., Goskova I.D. Zhurnal organicheskoi khimii (Russian Journal of Organic Chemistry). 1959. V. 29. № 10. P. 3161–3166. (in Russ).
43. Heidemann R.A., Abdel-Ghani R.M. Chemical Engineering Science. 2001. V. 56. № 24. P. 6873–6881.
44. Francis A.W. J. Phys. Chem. 1954. V. 58. № 12. P. 1099–1114.
45. Sergeeva V.F., Zakumbaeva Z.A. Zhurnal obshegei khimii (Russian Journal of General Chemistry). 1982. V. 52. № 8. P. 1704–1706. (in Russ).
46. Chang Y.C., Moulton R. W. Ind. Eng. Chem., 1953. V. 45. № 10. P. 2350–2361.
47. Krupatkin I.L. Zhurnal obschei khimii (Russian Journal of General Chemistry). 1956. V. 26. № 12. P. 3240–3246. (in Russ.)
48. Garcia-Sanchez F., Schwartzentruber J., Ammar M. N., Renon H. Fluid Phase Equilibria. 1996. V. 121. № 1-2. P. 207–225.
49. Stateva R.P., Cholakov G.S., Galushko A.A., Wakeham W. A. Chem. Eng. Sci. 2000. V. 55. № 11. P. 2121–2129.
50. Hou Hai-Yun, Liu Song-Tao, Geng Xin-Peng Chemical Journal of Chinese Universities. 2008. V. 29. № 11. P. 2249–2253.
51. Sazonov V.P., Zhilyaeva I.N. Three liquid phase equilibrium of three-component systems. VII. System of nitromethane – tetrachloroethylene – ethylene glycol. Moscow, 1972. – Dep. VINITI № 5005-72; RZHKHim – 9B905 (in Russ.).
52. Francis A.W. J. Phys. Chem. 1956. V. 60. № 1. P. 20–27.
53. Sazonov V.P., Zhilyaeva I.N. Three liquid phase equilibrium of threecomponent systems. V. System of nitromethane – hexyl acetic acid – glycerol and nitromethane – heptyl alcohol – glycerol. Moscow, 1970. – Dep. VINITI № 2410-70; RZHKHim – 11B821 (in Russ.).

AICHE Journal. 2003. V. 49. № 3. P. 745–752.

60. Van Bochove G.H., Krooshof G.J.P, De Loos Th.W. // Fluid Phase Equilibria. 2002. V. 194-197. P. 1029–1044.

61. Knickerbocker B.M., Pesheck C.V., Davis H. T., Scriven L. E. // J. Phys. Chem. 1982. V. 86. № 3. P 393–400.

62. Knickerbocker B.M., Pesheck C. V., Scriven L. E., Davis H. T. // J. Phys. Chem. 1979. V. 83. № 15. P. 1984–1990.

63. Wijtkamp M., Van Bochove G. H., de Loos Th. W., Niemann S.H. // Fluid Phase Equilibria. 1999. V. 158-160. P. 939–947.

64. Франковский В.А., Пятницкий И.В., Тарасевич В.Ю. // Журн. аналит. химии. 1988. Т. 43. № 12. С. 2151–2156.

65. Frolkova A.V., Zakharova D.S., Frolkova A.K., Balbenov S.A. // Fluid Phase Equilibria. 2016. V. 408. P. 10–14.

66. McDonald C.M., Floudas C.A. // AIChE Journal. 1995. V. 41. № 7. P. 1798–1814.

67. McDonald C.M., Floudas C.A. // Computers & Chemical Engineering. 1997. V. 21. № 7. 821–822.

68. Chen C.C., Evans L.B. // AIChE Journal. 1986. V. 32. № 3. P. 444–454.

69. Van Bochove G.H. Two- and Three-Liquid Phase Equilibria in Industrial Mixed Solvent Electrolyte Solutions: Experiments and Modeling of Systems of Importance for the Extraction of Caprolactam. IOS Press, Inc., 2003. 192 p.

70. Lucia A., Dimaggio P.A., Depa P. // Journal of Global Optimization. 2004. V. 29. № 3. P. 297–314.

71. Арутюнян Н.С., Аришева Е.А., Янова Л.И. [и др.] Технология переработки жиров. М.: Агропромиздат, 1985. 368 с.

72. Kalhweit M., Strey R., Busse G. // J. Phys. Chem. 1990. V. 94. № 10. P. 3881–3894.

73. Andersen J.G., Koak N., de Loos T.W. // Fluid Phase Equilibria. 1999. V. 163. № 2. P. 259–273.

74. Griswold J., Chew J.N., Klecka M.E. // Ind. Eng. Chem. 1950. V. 42. № 6. P. 1246–1251.

75. Hartwig G.M., Hood G.C., Maycock R.L. // J. Phys. Chem. 1955. V. 59. № 1. P. 52–54.

76. Griswold J., Klecka M.E., West R.V. // Chem. Eng. Progr. 1948. V. 44. P. 839.

77. Huang K., Liu H. Liquid-liquid-liquid three phase extraction: A promising strategy for multi-metal separation from complex systems. // The 51 Annual Conference of Metallurgists of CIM (COM – 2012). Niagara, ON, Canada.

78. Плетьнев И.В., Смирнова С.В., Хачатрян К.С., Зернов В.В. // Рос. хим. журнал. 2004. Т. 48. № 6. С. 51–58.

79. Basheer C., Alnedhary A.A., Madhavarao

54. Francis A.W. J. Am. Chem. Soc. 1954. V. 76. № 2. P. 393–395.

55. Haiyun Hou Xueqin An Weiguo Shen. J. Chem. Eng. Data. V. 50. № 4. P. 1308–1312.

56. Sazonov V.P., Sazonov N.V., Lisov N.I. J. Chem. Eng. Data. V. 47. № 6. P. 1462–1465.

57. Negahban S., Willhite G.P., Walas S.M., Michnick M.J. Fluid Phase Equilibria. 1986. V. 32. № 1. P. 49–61.

58. Negahban S., Willhite G.P., Walas S.M. SPE Reservoir Engineers. 1988. V. 3. № 3. P. 1017–1024.

59. Huan Z., Van Bochove G.H., De Loos T.W. AIChE Journal. 2003. V. 49. № 3. P. 745–752.

60. Van Bochove G.H., Krooshof G.J.P, De Loos Th.W. Fluid Phase Equilibria. 2002. V. 194-197. P. 1029–1044.

61. Knickerbocker B.M., Pesheck C.V., Davis H.T., Scriven L.E. J. Phys. Chem. 1982. V. 86. № 3. P 393-400.

62. Knickerbocker B.M., Pesheck C.V., Scriven L.E., Davis H.T. J. Phys. Chem. 1979. V. 83. № 15. P. 1984–1990.

63. Wijtkamp M., van Bochove G. H., de Loos Th. W., Niemann S.H. Fluid Phase Equilibria. 1999. V. 158-160. P. 939–947.

64. Frankovskii V.A., Piatnitskii I.V., Tarasevich V.Yu. Zhurnal analiticheskoi khimii (Journal of Analytical Chemistry). 1988. V. 43. № 12. P. 2151–2156. (in Russ.).

65. Frolkova A.V., Zakharova D.S., Frolkova A.K., Balbenov S.A. Fluid Phase Equilibria. 2016. V. 408. P. 10–14.

66. McDonald C.M., Floudas C.A. AIChE Journal. 1995. V. 41. № 7. P. 1798–1814.

67. McDonald C.M., Floudas C.A. Computers & Chemical Engineering. 1997. V. 21. № 7. 821–822.

68. Chen C.C., Evans L.B. AIChE Journal. 1986. V. 32. № 3. P. 444–454.

69. Van Bochove G.H. Two- and Three-Liquid Phase Equilibria in Industrial Mixed Solvent Electrolyte Solutions: Experiments and Modeling of Systems of Importance for the Extraction of Caprolactam. IOS Press, Inc., 2003. 192 p.

70. Lucia A., Dimaggio P.A., Depa P. Journal of Global Optimization. 2004. V. 29. № 3. P. 297–314.

71. Arutyunian N.S., Arisheva E.A., Yanova L.I. Fat processing technology. Moscow: Agropromizdat, 1985. 368 p. (in Russ.).

72. Kalhweit M., Strey R., Busse G. J. Phys. Chem. 1990. V. 94. № 10. P. 3881–3894.

73. Andersen J.G., Koak N., de Loos T.W. Fluid Phase Equilibria. 1999. V. 163. № 2. P. 259–273

74. Griswold J., Chew J.N., Klecka M.E. Ind. Eng. Chem. 1950. V. 42. № 6. P. 1246–1251.

75. Hartwig G.M., Hood G.C., Maycock R.L.

- B.S., Balasubramanian R., Lee H.K. // *J. Chromatography A*. 2008. V. 1210. № 1. P. 19–24.
80. Бояджиев Л. Трехфазная жидкостная экстракция - жидкие мембраны (обзор) // *Теорет. основы хим. технологии*. 1984. Т. 18. № 6. С. 735–743.
81. Tan Xian-Dong, Ji Qing-Rong, Chang Zhi-Dong // *The Chinese Journal of Process Engineering*. 2006. V. 6. № 3. P. 363–368.
82. Guo L., Lee H.K. // *J. Chromatography A*. 2011. V. 1218. № 28. P. 4299–4306.
83. Carda-Broch S., Berthod A., Armstrong D.W. // *Anal. Bioanal. Chem.* 2003. V. 375. № 2. P. 191–199.
84. Тимофеев В.С. Физико-химические основы технологии разделения гетероазеотропных многокомпонентных смесей: дис. ... д-ра техн. наук. – М.: МИТХТ, 1974.
85. Тимофеев В.С., Серафимов Л.А., Тимошенко А.В. Принципы технологии основного органического и нефтехимического синтеза. М.: Высшая школа, 2010. 408 с.
86. Фролкова А.В., Аблизин М.А., Маевский М.А., Фролкова А.К. // *Тонкие химические технологии*. 2016. Т. 11. № 3. С. 44–47.
87. Frolkova A.V., Akishina A.A., Ablizin M.A., Mayevskiy M.A. Feathers of calculation of material balance of quaternary splitting system separation flowsheet // *High-Tech in Chemical Engineering – 2016 : Abstracts of XVI Int. Scientific Conf. (October 10–15, 2016, Moscow)*. Moscow: Moscow Technological University, 2016. P. 32.
- J. Phys. Chem.* 1955. V. 59. № 1. P. 52–54.
76. Griswold J., Klecka M.E., West R.V. *Chem. Eng. Progr.* 1948. V. 44. P. 839.
77. Huang K., Liu H. Liquid-liquid-liquid three phase extraction: A promising strategy for multi-metal separation from complex systems. // *The 51 Annual Conference of Metallurgists of CIM (COM – 2012)*. Niagara, ON, Canada.
78. Pletnev I.V., Smirnova S.V., Khachatryan K.S., Zernov V.V. *Russian Journal of General Chemistry*. 2004. V. 48. № 6. P. 51–58. (in Russ.).
79. Basheer C., Alnedhary A.A., Madhavarao B.S., Balasubramanian R., Lee H.K. *J. Chromatography A*. 2008. V. 1210. № 1. P. 19–24.
80. Boiadzhiev L. *Theoret. Found. Chem. Eng.* 1984. V. 18. № 6. P. 735–743. (in Russ.).
81. Tan Xian-Dong, Ji Qing-Rong, Chang Zhi-Dong *The Chinese Journal of Process Engineering*. 2006. V. 6. № 3. P. 363–368.
82. Guo L., Lee H.K. *J. Chromatography A*. 2011. V. 1218. № 28. P. 4299–4306.
83. Carda-Broch S., Berthod A., Armstrong D.W. *Anal. Bioanal. Chem.* 2003. V. 375. № 2. P. 191–199.
84. Timofeev V.S. Physico-chemical basics of technology of rectification of heteroazeotropic multicomponent mixtures: PhD dissertation. M.: MITHT, 1974. (in Russ).
85. Timofeev V.S., Serafimov L.A., Timoshenko A.V. Principles of technology of basic organic and petrochemical synthesis. M.: Vysshaya Shkola Publ., 2010. 408 p. (in Russ).
86. Frolkova A.V., Ablizin M.A., Maevskii M.A., Frolkova A.K. *Tonkie Khimicheskie Tekhnologii (Fine Chemical Technologies)*. 2016. V. 11 № 3. P. 44–47. (in Russ).
87. Frolkova A.V., Akishina A.A., Ablizin M.A., Mayevskiy M.A. Feathers of calculation of material balance of quaternary splitting system separation flowsheet // *High-Tech in Chemical Engineering – 2016 : Abstracts of XVI Int. Scientific Conf. (October 10–15, 2016, Moscow)*. Moscow: Moscow Technological University, 2016. P. 32.