

ПРАВИЛО ФАЗ И ВАРИАНТНОСТЬ ФАЗОВЫХ ПРОЦЕССОВ В СИСТЕМАХ С НЕПОДВИЖНЫМИ КОМПОНЕНТАМИ

А.К. Фролкова, ректор, Г.И. Тациевская, старший научный сотрудник,

Л.А. Хахин, аспирант

кафедра Химии и технологии основного органического синтеза

МИТХТ им. М.В. Ломоносова

e-mail: dlinn@ya.ru

Рассмотрено правило фаз для систем с неподвижными компонентами и вариантность фазовых процессов в таких системах, включая вариантность одноступенчатых фазовых процессов и процесса экстрактивной ректификации с учетом интенсивных, экстенсивных и конструктивных переменных.

Ключевые слова: вариантность, правило фаз, переменные, экстрактивная ректификация, неподвижные компоненты.

Процессы экстрактивной ректификации получили довольно широкое распространение в промышленной практике. Используя такие процессы, можно разделить зеотропные смеси с коэффициентами относительной летучести, близкими к единице, и азеотропные смеси с азеотропами различной компонентности. Уже в первых работах по экстрактивной ректификации [1–3] основными требованиями к экстрактивным агентам были их избирательность, летучесть, емкость, легкость отделения от продукта. Кроме того нужно также учитывать их стоимость, доступность, стабильность и токсичность. Среди этих требований особое место занимает возможность экстрактивного агента направленно изменять относительную летучесть разделяемых компонентов. Подбор экстрактивных агентов был выделен в самостоятельную задачу технологии разделения органических веществ. Классическим примером является использование тяжелолетучих или в пределе нелетучих экстрактивных агентов, которые подаются в верхнюю часть ректификационной колонны [1–4]. Вместе с тем, известны случаи, когда экстрактивный агент является легколетучим по сравнению с разделяемыми компонентами и даже среднелетучим [5]. Тогда, в зависимости от летучести, экстрактивный агент подается вниз или в середину колонны экстрактивной ректификации.

Особый интерес представляют малолетучие экстрактивные агенты, которые с известным допущением можно принять практически нелетучими. Особенности экстрактивной ректификации с нелетучим агентом подробно рассмотрены в монографиях [4, 6]. Вопросам экстрактивной ректификации с несколькими практически нелетучими аген-

тами посвящена работа [4]. Примеры практической реализации и применения экстрактивной ректификации рассмотрены в работе [7].

Системы с практически нелетучими экстрактивными агентами в термодинамике гетерогенных систем рассматриваются как системы с нераспределенными между фазами компонентами. Особенностью таких систем является то, что концентрационные симплексы жидкости и пара имеют разную размерность, при этом размерность симплекса паровой фазы всегда меньше размерности симплекса жидкой фазы. Учитывая, что размерности симплексов в условиях постоянства давления или температуры равны числу степеней свободы двухфазной системы жидкость-пар [8], очевидно эти числа будут разными, если рассматривается жидкая или паровая фаза. Поэтому для расчета вариантности системы с нераспределенными компонентами необходимо использовать состав фазы с большим числом компонентов. Этой фазой в рассматриваемом случае является жидкая фаза. В то же время в системах со всеми распределенными компонентами можно принять за основу как жидкую, так и паровую фазу.

Необходимо отметить, что вариантность термодинамических систем безотносительно к фазовым процессам определяется в открытых системах только интенсивными и удельными параметрами, а также числом фаз [9]. Если рассматриваются системы с нелетучими компонентами, то их называют частично открытые [10]. Для полностью открытых систем уравнение правила фаз имеет вид:

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

здесь f – вариантность системы, n – число компонентов, r – число фаз.

В двухфазных системах имеется два множества концентраций – в жидкой и паровой фазах. В общем случае при постоянном давлении P или температуре T существует однозначное отображение множества концентраций жидкой фазы в множество концентраций паровой фазы, которое не зависит от числа компонентов, т.е.

$$\varphi: (X)_P \rightarrow Y, \quad \varphi: (X)_T \rightarrow Y \quad (2)$$

или

$$\varphi: (Y)_P \rightarrow X, \quad \varphi: (Y)_T \rightarrow X \quad (3)$$

где φ – функция отображения; Y – множество составов паровой фазы; X – множество составов жидкой фазы.

Такие отображения носят название биекция.

Здесь каждому составу одной из фаз ставится в соответствие равновесный состав другой фазы. В связи с этим в работе [11] было определено 4 типа задач по расчету фазового равновесия (табл. 1).

Таблица 1. Виды задач по расчету фазового равновесия.

№ п.п.	Задано	Требуется найти
1	$P, x_1, x_2, \dots, x_{n-1}$	$T, y_1, y_2, \dots, y_{n-1}$
2	$T, x_1, x_2, \dots, x_{n-1}$	$P, y_1, y_2, \dots, y_{n-1}$
3	$P, y_1, y_2, \dots, y_{n-1}$	$T, x_1, x_2, \dots, x_{n-1}$
4	$T, y_1, y_2, \dots, y_{n-1}$	$P, x_1, x_2, \dots, x_{n-1}$

Каждая из представленных задач имеет n неизвестных, поскольку концентрация n -го компонента определяется из условий

$$\sum_{i=1}^n x_i = 1, \quad \sum_{i=1}^n y_i = 1.$$

Для решения всех 4-х типов задач предварительно рассчитываются коэффициенты активности компонентов в жидкой y_i и паровой x_i фазах по соответствующим уравнениям [12]. Для определения давления и температуры используется уравнение:

$$\sum_{i=1}^n P_i^0 x_i y_i = P \quad (4)$$

Если общее давление задано, уравнение решается итерационным путем. Если задана

температура, общее давление определяется «впрямую» по уравнению (4). Таким образом, в случае двухфазных систем с распределенными между фазами компонентами, область задания переменных состава одной фазы и область получения переменных состава равновесной фазы имеют одну и ту же размерность, а, следовательно, представляются концентрационными симплексами, вершины которых совпадают друг с другом и их число равно числу компонентов в исследуемой смеси. При этом число независимых переменных определяется уравнением (1).

Если для систем с распределенными между фазами компонентами исследуют одноступенчатые стационарные фазовые процессы или непрерывные нестационарные фазовые процессы типа, например, процесса открытого равновесного испарения, то вариантность таких систем определяется с помощью уравнения [13–15]:

$$F = n + 2 \quad (5)$$

где F – большая вариантность.

В этом случае помимо интенсивных и удельных параметров используются также экстенсивные параметры. Для стационарных одноступенчатых процессов необходимо задать состояние системы (давление исходной смеси), количество подаваемого в кипятильник тепла, а также состав и количество исходной смеси.

Для нестационарного процесса открытого равновесного испарения помимо давления необходимо задать состав начальной смеси, ее количество и количество теплоты, подаваемой в кипятильник, или количество отгоняемой смеси (последние два бесконечно малы по сравнению с исходным количеством в кипятильнике). Учитывая, что задается давление и состав исходной смеси, область осуществления процесса имеет размерность, равную размерности концентрационного симплекса жидкой фазы [16].

Для неидеальных смесей, содержащих азеотропы различной компонентности, все концентрационное пространство, как известно, распадается на ряд областей, отделенных друг от друга сепаратрическими многообразиями. Размерности этих областей равны размерности концентрационного симплекса $(n - 1)$ и, следовательно, равны друг другу. Отличаются эти области устойчивыми узлами (аттракторами) [17], при этом каждая из них имеет свой характерный пучок траекторий [6, 17, 18]. Попадание траектории процесса в ту или иную область определяется составом

исходной n -компонентной смеси, который может быть любым составом концентрационного симплекса, взятым как открытое множество (т.е. без границ).

При ректификации концентрационные симплексы смесей, имеющих азеотропы, также как и в случае открытого равновесного испарения, распадаются на ряд областей. Наличие этих областей создает ограничения на конечные составы фракций.

В многоступенчатом процессе, каковым является процесс ректификации, вариантность определяется интенсивными, экстенсивными и конструктивными переменными, которые характеризуют состояние входных и выходных потоков, схему взаимодействия внутренних потоков и число стадий (ступеней) данного процесса. Общее уравнение вариантности в этом случае имеет вид [19]:

$$F = n + 2N + B \quad (6)$$

где N – число ступеней процесса, B – число переменных.

В частности, для двухсекционной ректификационной колонны эффективностью N теоретических тарелок, разделяющей смесь с распределенными между фазами компонентами, $B = 10$ и уравнение (6) принимает вид [19]:

$$F = n + 2N + 10 \quad (7)$$

Формула для подсчета числа степеней свободы колонны экстрактивной ректификации должна отличаться от (7), поскольку существует два потока питания, подаваемых на разные уровни: поток экстрактивного агента и поток разделяемой смеси. Колонна имеет три секции: укрепляющую, экстрактивную (от ввода экстрактивного агента до ввода исходной смеси) и исчерпывающую. Для обеспечения работы укрепляющей секции необходимо определенное флегмовое число, обеспечивающее возврат в колонну части конденсата.

Два потока питания различаются состоянием и количествами и в сумме дают общее число компонентов в системе. В связи с этим уравнение (6) для экстрактивной ректификации преобразуется к следующему виду:

$$F = 2n + 2N + 13 \quad (8)$$

Постоянная B здесь равна 13.

Перейдем теперь к рассмотрению систем с нераспределенными между фазами компонентами [16] или систем частично открытых (частично закрытых). Именно при исследовании систем такого типа было введено понятие «неподвижные компоненты». [10,

20]. При наличии практически нелетучих экстрактивных агентов система жидкость-пар становится частично открытой системой и все компоненты в ней делятся на две группы – подвижные и неподвижные. Последние имеют коэффициент распределения K_i , равный нулю, и, следовательно, относительная летучесть всех неподвижных компонентов по отношению к любому из подвижных компонентов также равна нулю. Правило фаз гетерогенной химически инертной системы, содержащей i неподвижных компонентов, имеет вид:

$$f = n + 2 - r - i + S \quad (9)$$

где S – ранг концентрационной матрицы неподвижных компонентов [13–14], к которым отнесены компоненты от 1-го до i -го:

$$\text{rank } S = \text{rank} \begin{pmatrix} x_1^{(1)} & x_2^{(1)} & x_3^{(1)} & \dots & x_i^{(1)} \\ x_1^{(2)} & x_2^{(2)} & x_3^{(2)} & \dots & x_i^{(2)} \\ x_1^{(3)} & x_2^{(3)} & x_3^{(3)} & \dots & x_i^{(3)} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ x_1^{(r)} & x_2^{(r)} & x_3^{(r)} & \dots & x_i^{(r)} \end{pmatrix}$$

Подчеркнем, что уравнение (9) включает только интенсивные и удельные свойства гетерогенной системы.

В частично открытой (или частично закрытой) системе $\text{rank } S = \min(i, r)$.

$$\text{Если } i \leq r, \text{ то } f = n + 2 - r. \quad (10)$$

$$\text{Если } i > r, \text{ то } f = n + 2 - i. \quad (11)$$

Таким образом, пока число неподвижных компонентов меньше или равно числу фаз, уравнение числа степеней свободы (или вариантности) системы не отличается от такового для открытых систем ((1) и (10)). Если же число неподвижных компонентов превышает число фаз, то справедливо уравнение (11).

При постоянном давлении при $i \leq r$, уравнение (10) имеет вид:

$$f_P = n + 1 - r \quad (12)$$

Для двухфазных систем при $P = \text{const}$ очевидно получим:

$$f_P = n - 1 \quad (13)$$

Для трехкомпонентных систем при $P = \text{const}$ достаточно задать две концентрации, чтобы степени свободы оказались исчерпанными, т.е. $f_P = 0$. В трехкомпонентной экстрактивной системе максимальное число неподвижных компонентов равно 1, что соответствует разделению бинарной азеотропной смеси экстрактивной ректификацией с одним экстрактивным агентом. В этом случае число независимых концент-

раций равно 2. В это число могут войти концентрации двух распределенных между фазами (подвижных) компонентов или концентрация одного подвижного и одного неподвижного компонента.

В случае четырехкомпонентных экстрактивных систем при соблюдении условия (10) возможны два варианта. В первом варианте один компонент неподвижен, а три подвижных компонента распределяются между жидкой и паровой фазами. Во втором варианте два компонента неподвижны и два подвижны. В первом варианте можно задать в виде независимых при постоянном давлении три концентрации подвижных компонентов или две концентрации подвижных и одну концентрацию неподвижного компонента. Во втором варианте можно задать две концентрации неподвижных компонентов и одну концентрацию подвижного компонента. Или можно задать две концентрации подвижных компонентов и соотношение концентраций двух неподвижных компонентов. Естественно, здесь во всех случаях система теряет однозначное отображение, т.е. биекцию, и рассматриваемое отображение есть инъекция, а именно: можно отобразить каждый состав жидкой фазы в состав паровой фазы, однако обратное отображение не будет однозначно. Вместе с тем необходимо отметить, что определенному составу жидкой фазы соответствует вполне определенный состав в концентрационном тетраэдре, в котором соотношение неподвижных компонентов равно постоянной величине.

Перейдем теперь к анализу условия $i > r$ и соответствующего уравнения (11). Так как система двухфазна, очевидно, число неподвижных компонентов должно быть больше двух. Если разделяемая смесь бинарная, то необходимо рассмотреть минимум пятикомпонентную экстрактивную систему. В ней 1-3 компоненты неподвижные, а 4 и 5 – разделяемая бинарная смесь. Вариантность системы равна четырем. Закрепив давление, из оставшихся трех переменных зададимся концентрацией подвижного компонента x_4 и двумя соотношениями неподвижных компонентов $\frac{x_1}{x_2}$ и $\frac{x_2}{x_3}$. В этом случае пересечением двух секущих будет определена точка в одном из десяти граничных треугольников пентатопы 1-2-3, вершины которого соответствуют неподвижным компонентам. Используя эту точку и вершины пентатопы 4 и 5, можно получить треугольник, в плоскости которого будут располо-

жены все составы жидкой фазы исследуемой пятикомпонентной смеси.

Случаи, когда в пятикомпонентной смеси имеется один, два и три неподвижных компонента, были представлены ранее в работе [16].

Рассмотрим двухфазную шестикомпонентную систему. Допустим, в ней имеется один неподвижный компонент (рис. 1а). Тогда $i < r$, и при постоянном давлении достаточно задать полный состав смеси, чтобы исчерпать все независимые переменные. Здесь по числу переменных условия сводятся к условиям открытой системы жидкость-пар (10). Теперь пусть неподвижны два компонента (рис. 1б). В этом случае $i = r$, и поэтому можно задать полный состав этой шестикомпонентной смеси, включая неподвижные компоненты, а также давление, и тем самым исчерпать все степени свободы, получив $f = 0$. Если число неподвижных компонентов равно 3 (рис. 1в), то $i > r$, и необходимо использовать уравнение (11). Чтобы исчерпать все переменные, здесь необходимо при постоянном давлении задать отдельно три концентрации разделяемых подвижных компонентов 4, 5 и 6 и два соотношения концентраций неподвижных компонентов $\frac{x_1}{x_2}$ и $\frac{x_2}{x_3}$. Последнее определяет точку О в одном из 15 граничных треугольников гексатопы. Используя эту точку и вершины 4, 5, 6, можно получить тетраэдр (рис. 1 в), в котором располагаются все составы жидкой фазы исследуемой системы.

Теперь допустим, что в системе имеется 2 подвижных и 4 неподвижных компонента. В этом случае необходимо задать давление, одну концентрацию подвижного компонента и три соотношения концентраций неподвижных компонентов $\frac{x_1}{x_2}$, $\frac{x_2}{x_3}$, $\frac{x_3}{x_4}$. Это определит состав в граничном тетраэдре неподвижных компонентов 1-2-3-4, которому на рисунке 1г соответствует точка О. Все составы шестикомпонентной смеси в этом случае будут расположены в треугольнике 5-6-0.

В табл. 2 приведены размерности симплексов развития процессов дистилляции (числитель) и экстрактивной ректификации (знаменатель) как функции компонентности системы и числа неподвижных компонентов.

Возникает вопрос, почему в одних случаях при $i \leq r$ мы задаем концентрации $n - 1$ компонентов, включая как подвижные, так и неподвижные компоненты, а в другом

случае отдельно фиксируем $n - i - 1$ концентраций подвижных и $i - 1$ соотношение неподвижных компонентов. Чтобы ответить на этот вопрос, рассмотрим полную вариантность F , которая соответствует фазовому однократному процессу или фазовому потоку [21], примером которого является открытое равновесное испарение. Если $i \leq r$,

то $F = n + 2$, т.е. справедливо уравнение (5). Следовательно, если $i = 1$, система ведет себя как система, в которой все компоненты являются подвижными. Таким образом, задав давление, полный состав, количество исходной смеси и количество подаваемого тепла, мы исчерпаем все переменные.

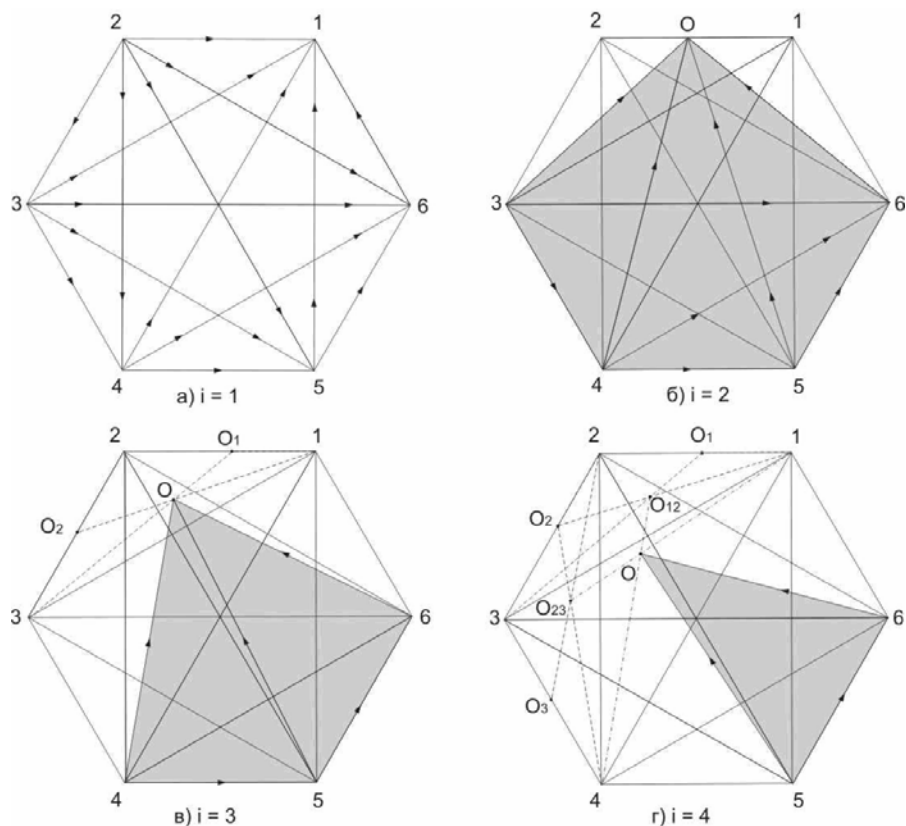


Рис. 1. Области развития фазовых процессов (тонируются) при наличии неподвижных компонентов. а) Одного (1); б) Двух (1 и 2); в) Трех (1, 2, 3); г) Четырех (1, 2, 3, 4).

Таблица 2. Связь размерности симплексов развития процессов дистилляции и экстрактивной ректификации с полной компонентностью системы и числом неподвижных компонентов.

Полная компонентность системы, n	Число неподвижных компонентов, i							
	1	2	3	4	5	6	7	8
3	2/1							
4	3/2	2/1						
5	4/3	3/2	2/1					
6	5/4	4/3	3/2	2/1				
7	6/5	5/4	4/3	3/2	2/1			
8	7/6	6/5	5/4	4/3	3/2	2/1		
9	8/7	7/6	6/5	5/4	4/3	3/2	2/1	
10	9/8	8/7	7/6	6/5	5/4	4/3	3/2	2/1

Необходимо отметить, что вместо количества тепла можно задать количество отбираемого в парах вещества. В случае, когда $i = 2$ и система двухфазна, $F = n + 2$,

и, следовательно, задав давление, состав, количество исходной смеси и количество отбираемого продукта, мы также исчерпаем все переменные и фазовый процесс пойдет произвольно. Вместе с тем, задав, как и

положено, состав исходной смеси, т.е. закрепив $n - 1$ переменную, мы тем самым определили соотношение концентраций двух неподвижных компонентов. При протекании фазового процесса суммарная концентрация неподвижных компонентов будет изменяться, но соотношение их концентраций останется постоянным. Следовательно, процесс открытого равновесного испарения будет протекать в пределах сечения, которое, например в тетраэдре, имеет вид треугольника.

В случае, когда $i > r$, уравнение большой вариантности имеет вид:

$$F = n + 2 - i \quad (14)$$

Если в пятикомпонентной системе число неподвижных компонентов равно 3, то получаем результат, аналогичный полученному по уравнению (11). Последнее не случайно, т.к. при числе неподвижных компонентов, большем числа фаз, $f = F = n + 2 - i$.

Перейдем к рассмотрению многоступенчатых фазовых процессов. К таким процессам относится и экстрактивная ректификация. В данном случае величина вариантности f входит составляющей в вариантность F , определяемой уравнением (8). Последнее понятно, т.к. вариантность f определяет состояние и число компонентов во вводимых в колонну потоках при экстрактивной ректификации. Величина F также представлена количествами потоков, вводимых и выводимых из колонны. В работе [6] рассмотрена экстрактивная ректификация с использованием одного нелетучего агента. Авторами принято, что если разделяемая смесь бинарная, то в тройной смеси в присутствии экстрактивного агента (ЭА) в зависимости от его количества траектория процесса, соответствующая любой из двух секций колонны, совпадает с сечением концентрационного треугольника $x_{ЭА} = const$. На самом деле это допущение. В общем случае за счет разности теплот испарения, разности температур и энтальпий при переходе от тарелки к тарелке сумма концентраций разделяемых компонентов изменяется. А это значит, что изменяется по высоте секции и

концентрация нелетучего агента. Вместе с тем, это допущение отражает тот факт, что траектория имеет размерность равную единице и ее направление, в отличие от обычной ректификации, качественно соответствует положению сечения.

В случае экстрактивной ректификации можно использовать следующий список исходных переменных:

- количество, состояние (Т и Р), состав исходной смеси $n + 2$
- количество, состояние (Т и Р), состав потока экстрактивного агента $n + 2$
- общее число ступеней разделения I
- уровень подачи двух потоков 2
- флегмовое число и количество отбора одного из продуктивных потоков 2
- потери тепла в окружающую среду на каждой ступени, в кипятильнике и конденсаторе $N + 2$
- давление на каждой ступени, в кипятильнике и конденсаторе $N + 2$
- Всего независимых переменных: $2n + 2N + 13$

Таким образом, конструкционные переменные и организация потоков в колонне, наряду с экстенсивными и интенсивными переменными играют важную роль в расчете вариантности процесса экстрактивной ректификации.

В случае многоступенчатых фазовых процессов, к которым относится и экстрактивная ректификация, закрепляются переменные, определяющие состав и количество двух входящих потоков. Процесс развивается в пределах области определенной размерности, вид которой определяется количеством подвижных и неподвижных компонентов в системе. Вместе с тем в зависимости от количества экстрактивного (или экстрактивных) агента обычно из динамической системы процесса реализуется одна одномерная траектория в каждой секции колонны.

Работа выполнена при финансовой поддержке Гранта РФФИ № 08-03-00976-а

ЛИТЕРАТУРА:

1. Бенедикт, М. Теоретические основы экстрактивной и азеотропной ректификации / М. Бенедикт, Л. Рубин // Физическая химия разделения смесей. Дистилляция и ректификация. – М., 1949. – С. 73–95.
2. Колбурн, А. П. Выбор разделяющих агентов для азеотропной и экстрактивной ректификации и для экстракции жидкости жидкостью / А. П. Колбурн, Е. М. Шенборн // Физическая химия разделения смесей. Дистилляция и ректификация. – М., 1949. – С. 124–151.

3. Коган, В. Б. Азеотропная и экстрактивная ректификация / В. Б. Коган. – Л. : Химия, 1971. – 432 с.
4. Ципарис, И. Н. Солевая ректификация / И. Н. Ципарис, Л. А. Добросердов, В. Б. Коган. – Л. : Химия, 1969. – 162 с.
5. Выбор экстрагента для разделения некоторых азеотропных смесей / С. А. Решетов [и др.] // Журн. прикл. химии. – 1983. – Т. 56, № 7. – С. 1652–1654.
6. Жаров, В. Т. Физико-химические основы дистилляции и ректификации / В. Т. Жаров, Л. А. Серафимов. – Л. : Химия, 1975. – 240 с.
7. Павлов, С. Ю. Выделение и очистка мономеров синтетического каучука / С. Ю. Павлов. – Л. : Химия, 1987. – 90 с.
8. Серафимов, Л. А. Локальные закономерности структур фазовых диаграмм многофазных систем / Л. А. Серафимов, А. К. Фролкова // Теор. основы хим. технологии. – 1998. – Т. 32, № 4. – С. 347–356.
9. Гиббс, Д. В. Термодинамика и статистическая механика / Д. В. Гиббс. – М. : Наука, 1982. – 584 с.
10. Коржинский, Д. С. Правило фаз и системы с вполне подвижными компонентами / Д. С. Коржинский // Докл. АН СССР. – 1949. – Т. 3. – С. 361.
11. Машинный расчёт парожидкостного равновесия / Дж. М. Прауэриц [и др.] // пер. с англ. под ред. В. М. Платонова. – Л. : Химия, 1971. – 216 с.
12. Петлюк, Ф. Б. Принципы моделирования фазового равновесия полиазеотропных смесей / Ф. Б. Петлюк, М. Г. Аветьян, Л. А. Серафимов // Изв. вузов. Химия и химическая технология. – Т. 18, № 11. – 1975. – С. 1735–1737.
13. Маринычев, А. И. О применении правила фаз к гетерогенным системам различного типа / А. И. Маринычев, В. Т. Жаров, А. В. Сторонкин // Вопросы термодинамики гетерогенных систем и поверхностных явлений. – ЛГУ. – 1973. – Вып. 2. – С. 3–20.
14. Серафимов, Л. А. Вариантность термодинамических систем / Л. А. Серафимов // Ученые записки МИТХТ. – 1999. – Вып. 1. – С. 3.
15. Серафимов, Л. А. Правило фаз / Л. А. Серафимов, А. К. Фролкова, Л. А. Хахин. – М. : ИПЦ МИТХТ, 2008. – 48 с.
16. Серафимов, Л. А. Системы экстрактивной ректификации с нераспределенными между фазами компонентами / Л. А. Серафимов, Г. И. Тациевская, А. К. Фролкова // Теорет. основы хим. технологии. – 2004. – Т. 38, № 1. – С. 22–31.
17. Серафимов, Л. А. Теоретические принципы построения технологических схем ректификации неидеальных многокомпонентных смесей : автореф. дис...докт. техн. наук : 02.00.08 / Серафимов Леонид Антонович. – М., 1967. – 44 с.
18. Петлюк, Ф. Б. Многокомпонентная ректификация. Теория и расчет / Ф. Б. Петлюк, Л. А. Серафимов. – Л. : Химия, 1983. – 304 с.
19. Фролкова, А. К. К определению числа степеней свободы химико-технологических объектов (на примере ректификационной колонны) / А. К. Фролкова, Л. А. Хахин // Хим. технология. – 2009. – № 4. – С. 237–245.
20. Палатник, Л. С. Фазовое равновесие в многокомпонентных системах / Л. С. Палатник, А. И. Ландау. – Харьков : Харьковский университет, 1961. – 407 с.
21. Арнольд, В. И. Обыкновенные дифференциальные уравнения / В. И. Арнольд. – М. : Наука, 1971. – 240 с.