

ПРОМЕЖУТОЧНОЕ ЗАДАННОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ ПРИ РЕКТИФИКАЦИИ ЧЕТЫРЕХКОМПОНЕНТНЫХ СМЕСЕЙ

А.В. Фролкова[@], М.С. Пешехонцева, И.С. Гаганов

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

[@]Автор для переписки, e-mail: frolkova_nastya@mail.ru

Определены условия реализации промежуточного заданного разделения для четырехкомпонентных азеотропных систем (две пары компонентов характеризуются относительной летучестью компонентов, близкой к единице) и систем с одним (положительным или отрицательным) и двумя (положительным и отрицательным) бинарными азеотропами. На основе анализа диаграмм единичных многообразий коэффициентов распределения компонентов выделены области составов, для которых эффективно использование промежуточного (дистиллят и куб не содержат общих компонентов) разделения (коэффициенты распределения двух компонентов больше единицы, двух других – меньше единицы). Данное разделение рекомендуется, если оно не приводит к увеличению числа аппаратов в схеме. Если в системе присутствуют азеотропы седловидного типа, порождающие сепаратрические многообразия, возможность и целесообразность применения промежуточного заданного разделения резко сокращается. Полученные выводы подтверждены в ходе вычислительного эксперимента с использованием программного комплекса AspenPlus V.10.0 на примере реальных и промышленных систем этилацетат – бензол – толуол – бутилацетат, ацетон – метанол – этанол – пропанол-2, метилацетат – метанол – уксусная кислота – уксусный ангидрид и циклогексен – циклогексан – циклогексанон – фенол. Моделирование проводилось с использованием моделей локальных составов Wilson и NRTL-HOC. Относительная ошибка описания парожидкостного равновесия не превышала 3%. Для всех систем проведен расчет парожидкостного равновесия, построены и проанализированы диаграммы фазового равновесия, определены параметры работы ректификационной колонны (число теоретических тарелок, тарелка питания, флегмовое число), работающей в режиме промежуточного разделения смесей заданного состава. Для системы с фенолом подтверждена эффективность применения промежуточного разделения в широком диапазоне концентраций.

Ключевые слова: ректификация, промежуточное разделение, равновесие жидкость–пар, азеотроп, относительная летучесть компонентов.

Для цитирования: Фролкова А.В., Пешехонцева М.Е., Гаганов И.С. Промежуточное заданное разделение при ректификации четырехкомпонентных смесей // Тонкие химические технологии / Fine Chemical Technologies. 2018. Т. 13. № 3. С. 41–48.

SHARP DISTILLATION FOR QUATERNARY SYSTEMS

A.V. Frolkova[@], M.S. Peshekhontseva, I.S. Gaganov

MIREA – Russian Technological University (M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies), Moscow 119571, Russia

[@]Corresponding author e-mail: frolkova_nastya@mail.ru

Conditions of sharp distillation were considered for zeotropic quaternary system (two pairs of components are characterized by relative volatility close to 1) and systems with one (with minimum or maximum boiling point) and two (with minimum and maximum boiling point) binary azeotropes. Regions of compositions for which sharp distillation is effective (distillate and bottom flows don't contain common components) were determined on the basis of analyzing diagrams of unit manifolds of distribution coefficients (distribution coefficients of two components are higher than one, and those of another two components – lower than one). This kind of separation can be recommended if it doesn't cause an increase in the number of apparatuses in the separation flowsheet. If the system contains azeotropes of saddle type that can generate separatrix manifolds, the possibility and expedience of sharp separation decreases. The conclusions were confirmed by simulation of the distillation process in AspenPlus V.10.0 for real and industrially important quaternary systems: ethyl acetate – benzene – toluene – butyl acetate; acetone – methanol – ethanol – propanol-2; methyl acetate – methanol – acetic acid – acetic anhydride and cyclohexene – cyclohexane – cyclohexanone – phenol. Mathematical modeling was carried out using local compositions models Wilson and NRTL-HOC. The relative error of vapor-liquid equilibrium description is less than 4%. The vapor-liquid equilibrium was simulated, a phase diagram was constructed and analyzed, the parameters of sharp distillation column operation (the number of stages, the feed-stage and reflux ratio) were determined for all systems. The effectiveness of using sharp distillation for the system with phenol was confirmed for a wide range of compositions.

Keywords: distillation, sharp separation, vapor-liquid equilibrium, azeotrope, relative volatility.

For citation: Frolkova A.V., Peshekhontseva M.E., Gaganov I.S. Sharp distillation for quaternary systems. *Tonkie khimicheskie tekhnologii / Fine Chemical Technologies*. 2018; 13(3): 41-48. (in Russ.)

Введение

В основе синтеза схем ректификационного разделения жидких смесей лежит информация о фазовом поведении системы. Парожидкостное равновесие (ПЖР) может накладывать термодинамические ограничения на разделение смеси в виде азеотропов, сепаратрических многообразий, а также относительной летучести отдельных пар компонентов, близкой к единице. Анализ диаграммы ПЖР позволяет выявить предельно достижимые составы дистиллята и куба в режиме четкой ректификации, поскольку для условий бесконечного орошения и бесконечного числа ступеней разделения фазовые портреты дистилляции и ректификации качественно подобны [1, 2]. Процесс ректификации развивается в пределах области, содержащей один пучок траекторий, который начинается в точке неустойчивого и заканчивается в точке устойчивого узла. Если в процессе разделения состав дистиллята совпадает с первой точкой, говорят о реализации первого заданного разделения; если состав куба совпадает со второй точкой – реализуется второе заданное разделение. Остальные составы дистиллята и куба колонны будут отвечать промежуточному разделению [2]. Режим промежуточного разделения подробно рассмотрен в работе [1] на примере зеотропных и азеотропных трехкомпонентных систем. Следует отметить, что при таком разделении тройных смесей один компонент всегда будет присутствовать и в дистилляте, и в кубе. Авторы [1, 3] называют такой компонент «нераспределенным». В работе [4] рассмотрен общий подход к синтезу мно-

жества схем ректификационного разделения многокомпонентных зеотропных смесей.

Использование промежуточного разделения для тройных систем, как правило, приводит к увеличению числа аппаратов в схеме, что не наблюдается в случае зеотропных многокомпонентных систем (при условии, что дистиллят и куб не содержат общих компонентов).

В настоящей работе показана возможность эффективного использования промежуточного разделения четырехкомпонентных систем, характеризующихся наличием различных термодинамических ограничений ПЖР.

Теоретическая часть

Определим особенности фазового поведения системы, которые благоприятствуют использованию промежуточного разделения на примере модельной четырехкомпонентной системы 1-2-3-4 с соотношением температур кипения компонентов: $T_1^0 < T_2^0 < T_3^0 < T_4^0$.

Случай 1: система зеотропная, а пары компонентов 1-2 и 3-4 обладают относительной летучестью (α_{ij}), близкой к единице ($\alpha_{12} \approx 1$; $\alpha_{34} \approx 1$) (рис. 1а). На диаграмме изомногообразий коэффициентов распределения компонентов (K_i) будут присутствовать две поверхности ($K_2=1$ и $K_3=1$), которые располагаются вблизи соответствующих бинарных составляющих. Большей части пространства концентрационного симплекса отвечает область, в которой легколетучими будут компоненты 1 и 2 (ими обогащается пар в процессе ректификации), а тяжелолетучими – 3 и 4

(рис. 1а) [5, 6]. Если состав исходной смеси принадлежит области над поверхностью $K_2=1$ (под поверхностью $K_3=1$), в кубе колонны будут содержаться примеси второго компонента (в дистилляте – третьего).

Следует отметить, что четкая ректификация данной смеси по первому или второму заданному разделению невозможна (в дистилляте будет присутствовать компонент 2, в кубе – компонент 3).

Случай 2: в системе имеется положительный азеотроп 12, а компоненты 3 и 4 обладают близкими летучестями ($\alpha_{34} \approx 1$) (рис. 1б). На диаграмме присутствуют три многообразия единичных коэффициентов распределения. Расположение точки исходного состава смеси между указанными поверхностями будет благоприятствовать реализации промежуточного разделения, а ее принадлежность другим областям может привести к появлению соответствующих примесей в дистилляте или кубе.

Для системы, представленной на рис. 1б, можно также использовать первое заданное разделение (в дистилляте будет присутствовать азеотроп 12, в кубе смесь компонентов 2-3-4 или 1-3-4, в зависимости от состава исходной смеси и соотношения концентраций компонентов 1 и 2 в точке азеотропа). Однако следует учитывать, что такой вариант разделения потребует больше аппаратов (колонн) в схеме по сравнению с промежуточным вариантом. Второе заданное разделение невозможно.

Промежуточное разделение возможно и в том случае, если $\alpha_{34} \gg 1$, однако условием его реализации должна быть значительная разница в температурах кипения между парами компонентов 1-2 и 3-4.

Случай 3: в системе имеется отрицательный азеотроп 3-4, компоненты 1 и 2 обладают относительной летучестью, близкой к единице ($\alpha_{12} \approx 1$) (рис. 1в). Данный случай является противоположным случаю 2. Отличие заключается в том, что для разделения данной системы кроме промежуточного можно использовать второе заданное разделение (в кубе будет присутствовать смесь компонентов 3-4 азеотропного состава, в дистилляте смесь 1-2-3 или 1-2-4). Реализация первого заданного разделения невозможна.

Случай 4: система содержит положительный (1-2) и отрицательный (3-4) азеотропы (рис. 1г). Благоприятная для промежуточного разделения область исходных составов заключена между единичными К-многообразиями. При разделении смесей, составы которых принадлежат любой другой области, один из компонентов будет присутствовать и в дистилляте, и в кубе.

Если отрицательный азеотроп образуют компоненты с меньшей температурой кипения, т.е. 1-2, а положительный – с большей температурой кипения, т.е. 3-4, на диаграмме парожидкостного равновесия появятся сепаратрические многообразия (рис. 1д) – реализация промежуточного разделения станет затруднительна.

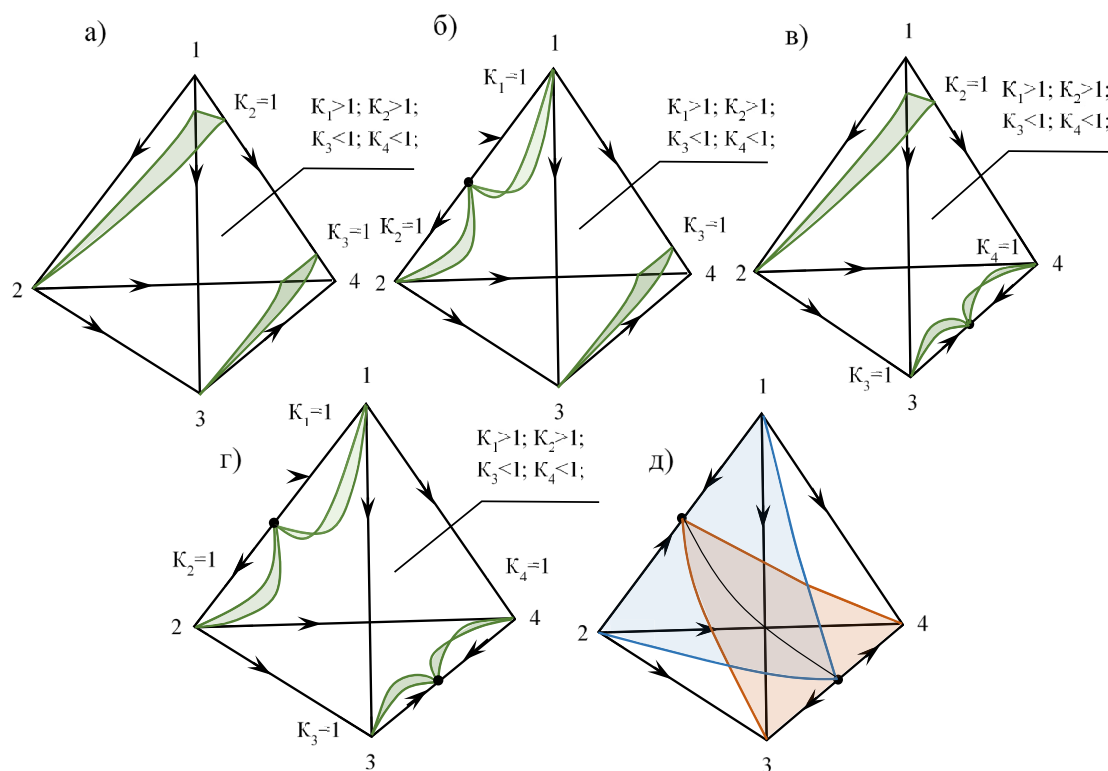


Рис. 1. Примеры диаграмм четырехкомпонентных систем с различной структурой диаграммы ПЖР: (а)–(д), а также хода единичных К-многообразий: (а)–(г) (пояснения в тексте).

Если в системе присутствуют азеотропы седловидного типа, возможность и целесообразность применения промежуточного заданного разделения резко сокращается. Использовать промежуточное разделение рекомендуется, если оно не приводит к увеличению числа аппаратов в схеме. Ниже представлены результаты исследования реальных систем, для которых доказана эффективность использования промежуточного разделения.

Вычислительный эксперимент

В качестве объектов исследования выбраны системы: этилацетат – бензол – толуол – бутилацетат, ацетон – метанол – этанол – пропанол-2, метилацетат – метанол – уксусная кислота – уксусный ангидрид и циклогексан – циклогексен – циклогексанон – фе-

нол. Методом исследования является математическое моделирование с использованием программного комплекса AspenPlus® V.10.0. Для 18 пар бинарных составляющих были подобраны параметры бинарного взаимодействия уравнения локальных составов Wilson, для 6 пар системы с уксусной кислотой – модели NRTL-HOC. Большинство параметров взяты из базы данных программного комплекса, остальные – оценены самостоятельно на основе экспериментальной информации из базы данных NIST. Критерием выбора параметров была относительная ошибка описания равновесной температуры кипения и состава паровой фазы, которая не превышала 4%. Для всех систем проводилось сравнение экспериментальных и расчетных значений температур кипения чистых компонентов и азеотропов, а также составов последних (табл. 1).

Таблица 1. Сравнение экспериментальных и расчетных данных (температуры кипения компонентов, азеотропов, состав азеотропов) при 101.325 кПа [7–11]

Компонент / бинарная смесь	Экспериментальные данные		Расчетные данные		Отн. ошибки описания, %	
	Т.кип., °С	x_1^{Az} , % мол.	Т.кип., °С	x_1^{Az} , % мол.	Т.кип.	x_1^{Az}
Этилацетат (ЭА)	77.0	-	77.2	-	0.23	-
Бензол (Б)	80.1	-	80.13	-	0.04	-
Толуол (Т)	110.6	-	110.7	-	0.09	-
Бутилацетат (БА)	126.3	-	126.0	-	0.24	-
Ацетон (А)	56.21	-	56.14	-	0.12	-
Метанол (М)	64.7	-	64.53	-	0.26	-
Этанол (Э)	78.3	-	78.31	-	0.01	-
Пропанол-2 (П)	82.44	-	82.05	-	0.47	-
Метилацетат (МА)	57.1	-	57.05	-	0.09	-
Уксусная кислота (УК)	117.5	-	118.01	-	0.43	-
Уксусный ангидрид (УА)	139.5	-	139.55	-	0.04	-
Циклогексан (ЦГан)	80.74	-	80.78	-	0.05	-
Циклогексен (ЦГен)	82.7	-	82.88	-	0.22	-
Циклогексанон (ЦГон)	155.6	-	155.42	-	0.11	-
Фенол (Ф)	181.5	-	181.93	-	0.24	-
Ацетон – метанол	55.9	77.95	55.4	78.97	0.89	1.31
Метилацетат – метанол	53.8	66.80	53.4	66.40	0.74	0.60
Циклогексанон – фенол	185.91	25.30	185.63	24.7	0.15	2.37

Результаты и их обсуждение

На рис. 2 приведены диаграммы фазового равновесия бинарных систем¹, содержащих термодинамические ограничения на ректификационные методы разделения;

на рис. 3 – диаграммы парожидкостного равновесия исследуемых четырехкомпонентных систем.

Каждая система отвечает одному из рассмотренных выше случаев:

Случай 1	Этилацетат – бензол – толуол – бутилацетат	$\alpha_{ЭА-Б} \approx 1$; $\alpha_{Т-БА} \approx 1.5$
Случай 2	Ацетон – метанол – этанол – пропанол-2	Положительный азеотроп ацетон – метанол; $\alpha_{Э-П} \approx 1$
	Метилацетат – метанол – уксусная кислота – уксусный ангидрид	Положительный азеотроп метилацетат – метанол; $T_{Az} < T_{МА}^0 < T_M^0 < T_{УК}^0 < T_{УА}^0$
Случай 3	Циклогексан – циклогексен – циклогексанон – фенол	Отрицательный азеотроп циклогексанон – фенол; $\alpha_{ЦГен-ЦГан} \approx 1$

¹Несмотря на то, что в бинарной составляющей толуол – бутилацетат максимальное значение относительной летучести составляет 1.5, разделить такую смесь в обычной ректификационной колонне будет затруднительно (потребуется свыше 70 теоретических тарелок при флегмовом числе 7–8).

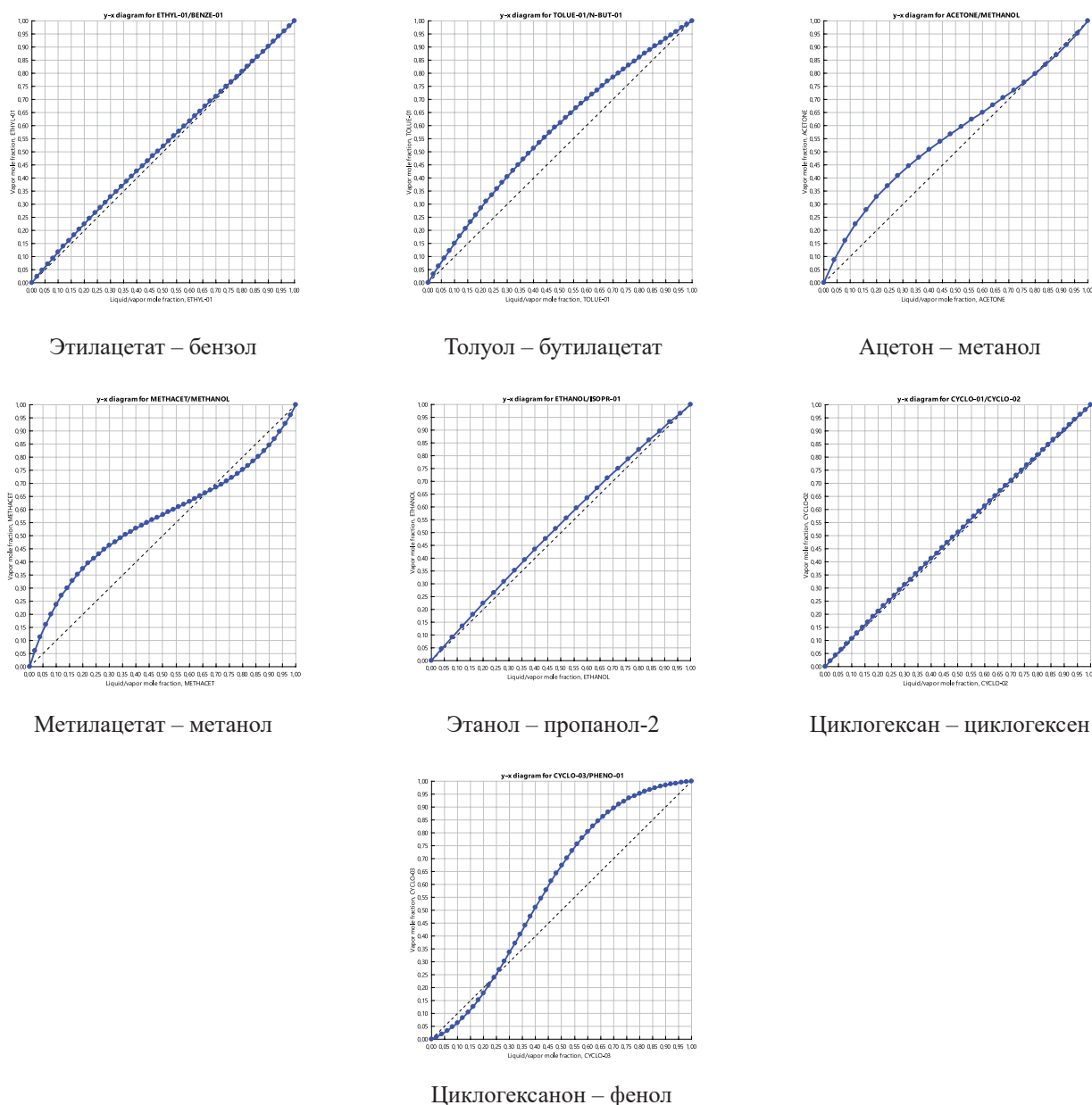


Рис. 2. Диаграммы фазового равновесия бинарных систем, содержащих термодинамические ограничения, при 101.325 кПа.

Все смеси удовлетворяют ранее описанным условиям и могут быть разделены на фракции, содержащие два компонента, в ректификационной колонне, ориентированной на промежуточное разделение. Составы исходной смеси (взяты из литературы [11] или выбраны произвольно), а также параметры работы ректификационных колонн приведены в табл. 2. Критерием выбора параметров были минимальные энергозатраты, обеспечивающие наличие примесей в кубе и дистилляте не более 0.2% (при таком условии разделения возможно достичь требуемой чистоты продуктов в последующих ректификационных колоннах).

Данные табл. 2 свидетельствуют об эффективно-

сти использования режима промежуточного разделения смесей различной природы.

На примере системы циклогексан – циклогексен – циклогексанон – фенол рассмотрен вопрос возможности реализации промежуточного разделения смесей разного исходного состава. Результаты приведены в табл. 3.

Из табл. 3 видно, что промежуточное разделение эффективно использовать в широком концентрационном диапазоне рассмотренной системы. Если состав исходной смеси обогащен циклогексаном (фенолом), т.е. расположен вблизи соответствующего единичного К-многообразия (рис. 1в), и соблюдается соотношение $K_{\text{ЦГОН}} > K_{\text{Ф}}$ (№ 4, табл. 3) ($K_{\text{Ф}} > K_{\text{ЦГОН}}$

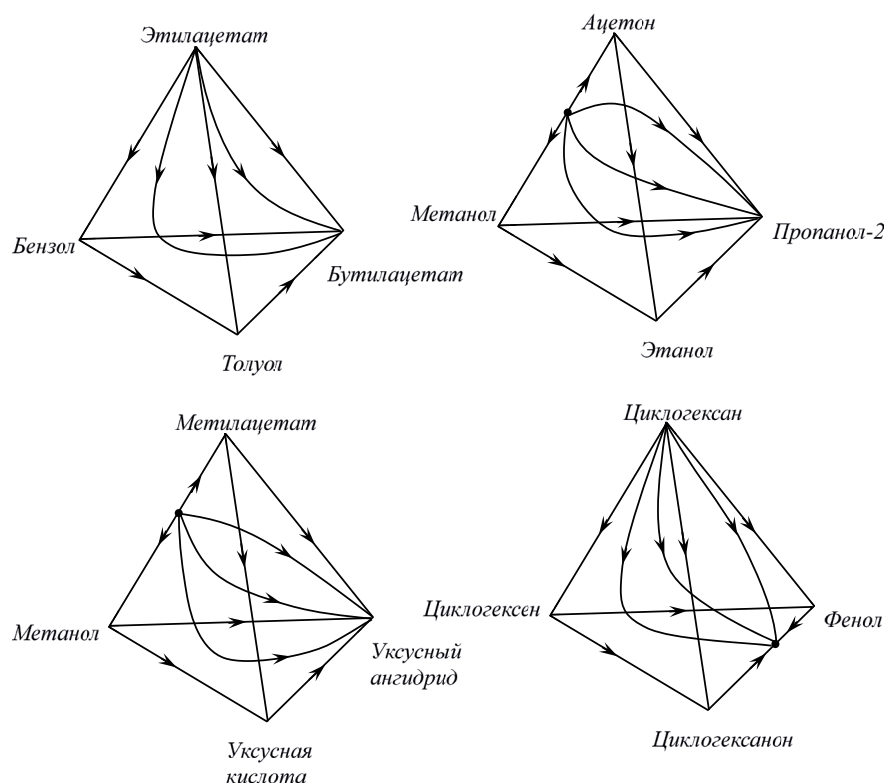


Рис. 3. Диаграммы парожидкостного равновесия четырехкомпонентных систем при 101.325 кПа.

Таблица 2. Параметры работы ректификационной колонны (промежуточное разделение)

№	Компонент	Состав смеси, % мол.	ЧТТ	ТП	R	Состав дистиллята, % мол.	Состав куба, % мол.
1	этилацетат	25	20	10	4.0	49.99	0.01
	бензол	25				49.90	0.1
	толуол	25				0.11	49.89
	бутилацетат	25				0.0	50.00
2	ацетон	40	28	15	3.6	57.14	0.0
	метанол	30				42.77	0.2
	этанол	20				0.07	66.51
	пропанол-2	10				0.02	33.29
3	метилацетат	39.1	23	10	1.0	85.2	0.0
	метанол	15.7				14.8	0.0
	уксусная к-та	17.8				0.0	27.65
	уксусный ан-д	27.4				0.0	72.35
4	циклогексан	25	15	11	0.3	49.98	0.01
	циклогексен	25				49.91	0.09
	циклогексанон	25				0.1	49.9
	фенол	25				0.01	50.0

(№ 5, табл. 3)), то примеси именно этого компонента будут присутствовать в дистилляте.

Ранее в работах [11, 12] нами была доказана эффективность разделения двух промышленных четырехкомпонентных смесей в схемах с колонной, в которой реализуется промежуточное заданное разделение.

Определены менее энергоемкие режимы по сравнению с первым и вторым заданным разделением.

В работе [13] описан случай разделения четырехкомпонентной смеси, содержащей биазеотропные составляющие, с использованием указанного приема.

Таблица 3. Параметры работы ректификационной колонны разделения смеси циклогексан – циклогексен – циклогексанон – фенол разного состава

№	Исходный состав смеси*, %	ЧТТ	ТП	R	Состав дистиллята, %	Состав куба, %	Q, кВт
1	25	15	11	0.3	49.98	0.01	781.1
	25				49.91	0.09	
	25				0.1	49.9	
	25				0.01	50.0	
2	10	14	9	0.26	12.5	0.0	926.06
	70				87.45	0.19	
	10				0.05	49.81	
	10				0.0	50.0	
3	70	12	8	0.46	87.45	0.2	1057.41
	10				12.47	0.1	
	10				0.08	49.72	
	10				0.0	49.98	
4	10	14	7	0.68	49.98	0.0	480.84
	10				49.51	0.13	
	70				0.51	87.37	
	10				0.0	12.5	
5	10	8	5	0.28	49.52	0.12	566.06
	10				49.88	0.03	
	10				0.0	12.5	
	70				0.6	87.35	

* Компоненты указаны в следующей последовательности: циклогексан, циклогексен, циклогексанон, фенол.

Заключение

В синтезе схем ректификационного разделения многокомпонентных смесей ключевую роль играет взаимосвязь структурных особенностей фазовых диаграмм с характером протекания процесса в отдельном аппарате и последовательностью выделения фракций различного (в том числе предельного) состава. Использование промежуточного заданного разделения для систем, содержащих такие ограничения, как близость относительной летучести пар компонентов к единице или наличие узлового азеотропа с максимумом или минимумом температуры кипения (двух узловых азеотропов – устойчивого и неу-

стойчивого на разных элементах симплекса), может быть энергетически более выгодным по сравнению с первым и вторым заданным разделением, а в ряде случаев единственно возможным вариантом (случай 1). Особенность расположения точки исходного состава в концентрационном симплексе (принадлежность области с определенным соотношением коэффициентов распределения компонентов) позволяет прогнозировать состав дистиллята (куба) колонны, работающей в режиме промежуточного разделения.

Благодарность

Работа выполнена при поддержке гранта Российского научного фонда № 16-19-10632.

Список литературы:

1. Жаров В.Т., Серафимов Л.А. Физико-химические основы дистилляции и ректификации. Л.: Химия, 1975. 240 с.
2. Тимофеев В.С., Серафимов Л.А., Тимошенко А.В. Принципы технологии основного органического и нефтехимического синтеза. М.: Высшая школа, 2010. 408 с.
3. Serafimov L.A., Chelyuskina T.V., Mavletkulova P.O. Special regimes of multicomponent distillation and their importance for chemical engineering // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2013. V. 47. № 4. P. 306–314.
4. Serafimov L.A., Chelyuskina T.V., Mavletkulova P.O. Finding optimal multicomponent distillation flowsheets // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2015. V. 49. № 1. P. 41–49.

References:

1. Zharov V.T., Serafimov L.A. Physico-chemical basis of distillation and rectification. Leningrad: Khimiya Publ., 1975. 240 p. (in Russ.)
2. Timofeev V.S., Serafimov L.A., Timoshenko V.S. Principles of technology of basic organic and petrochemical synthesis. Moscow: Visshaya shkola Publ., 2010. 408 p. (in Russ.)
3. Serafimov L.A., Chelyuskina T.V., Mavletkulova P.O. Special regimes of multicomponent distillation and their importance for chemical engineering. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*. 2013; 47(4): 306-314.
4. Serafimov L.A., Chelyuskina T.V., Mavletkulova P.O. Finding optimal multicomponent distillation flowsheets. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*. 2015; 49(1): 41-49.

5. Serafimov L.A., Frolkova A.V., Chelyuskina T.V. Konovalov's first law validity for nonideal multicomponent zeotropic mixtures // *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*. 2008. V. 42. № 1. P. 37–44.

6. Серафимов Л.А., Фролкова А.В. Соблюдение первого закона Коновалова в процессах открытого равновесного испарения и ректификации // *Вестник МИТХТ*. 2008. Т. 3. № 2. С. 46–52.

7. Pettit J.H. Minimum boiling points and vapor compositions // *J. Phys. Chem.* 1989. V. 3. P. 349–363.

8. Iliuta M.C., Thyron F.C., Landauer O.M. Salt effect on the isobaric vapor-liquid equilibrium of the methyl acetate + methanol system // *J. Chem. Eng. Data*. 1996. V. 41. P. 713–717.

9. Aarna A., Kaps T. Vapor-liquid isobaric equilibrium in phenol + oxygen compound binary mixtures // *Eesti NSV Tead. Akad. Toim., Keem., Geol.* 1974. V. 23. P. 16–21.

10. Огородников С.К., Лестева Т.М., Коган В.Б. Азеотропные смеси. Справочник под ред. проф. В.Б. Когана. Л.: Химия, 1971. 1407 с.

11. Frolkova A.V., Shashkova Yu.I., Frolkova A.K. Separation of methylacetate + methanol + acetic acid + acetic anhydride system using distillation methods // *Proceed. of the 45th Int. Conf. of SSCHE*. May 21–25, 2018. Tatranske Matliare, Slovakia. P. 109–112.

12. Логачев Д.С., Махнарылова Е.Г., Фролкова А.В. Разделение четырехкомпонентной смеси метанол – метилацетат – этанол – пропанол-2 с использованием различных методов // *Вестник образования и науки*. 2017. № 5(29). С. 15–20.

13. Chelyuskina T., Bedretdinov F., Pronina D. Mathematical modeling of vapor-liquid equilibrium of industrial mixture butyl propionate – propionic acid – butyl butyrate – butyric acid // *Proceed. of the 43rd Int. Conf. of SSCHE*. May 23–27, 2016. Tatranske Matliare, Slovakia. P. 129.

Об авторах:

Фролкова Анастасия Валериевна, к.т.н., доцент, кафедра химии и технологии основного органического синтеза Института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр. Вернадского, 86). ORCID 0000-0001-5675-5777. Researcher ID N-4517-2014.

Пешехонцева Маргарита Сергеевна, студентка, кафедра химии и технологии основного органического синтеза Института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр. Вернадского, 86).

Гаганов Иван Сергеевич, студент, кафедра химии и технологии основного органического синтеза Института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр. Вернадского, 86)

About the authors:

Anastasia V. Frolkova, Ph.D. (Eng.), Associate Professor, Chair 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). ORCID 0000-0001-5675-5777. Researcher ID N-4517-2014.

Margarita S. Peshekhontseva, Student, Chair 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).

Ivan S. Gaganov, Student, Chair 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).

5. Serafimov L.A., Frolkova A.V., Chelyuskina T.V. Konovalov's first law validity for nonideal multicomponent zeotropic mixtures. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*. 2008; 42(1): 37–44.

6. Serafimov L.A., Frolkova A.V. Observance of Konovalov's first law in distillation and rectification processes. *Vestnik MITHT (Fine Chemical Technologies)*. 2008; 3(2): 46–52. (in Russ.)

7. Pettit J.H. Minimum boiling points and vapor compositions. *J. Phys. Chem.* 1989; 3: 349–363.

8. Iliuta M.C., Thyron F.C., Landauer O.M. Salt effect on the isobaric vapor-liquid equilibrium of the methyl acetate + methanol system. *J. Chem. Eng. Data*. 1996; 41: 713–717.

9. Aarna A., Kaps T. Vapor-liquid isobaric equilibrium in phenol + oxygen compound binary mixtures. *Eesti NSV Tead. Akad. Toim., Keem., Geol.* 1974; 23: 16–21.

10. Ogorodnikov S.K., Lesteva T.M., Kogan V.B. Azeotropic mixtures. Handbook. Under the editorship of prof. V.B. Kogan. Leningrad: Khimiya Publ., 1971. 1407 p. (in Russ.).

11. Frolkova A.V., Shashkova Yu.I., Frolkova A.K. Separation of methylacetate + methanol + acetic acid + acetic anhydride system using distillation methods. *Proceed. of the 45th Int. Conf. of SSCHE*. May 21–25, 2018. Tatranske Matliare, Slovakia. P. 109–112.

12. Logachev D.S., Makhnarylova E.G., Frolkova A.V. Separation of quaternary mixture methanol – methyl acetate – ethanol – propanol-2 by different methods. *Vestnik obrazovaniya i nauki* = Bulletin of Education and Science. 2017; 5(29): 15–20. (in Russ.)

13. Chelyuskina T., Bedretdinov F., Pronina D. Mathematical modeling of vapor-liquid equilibrium of industrial mixture butyl propionate – propionic acid – butyl butyrate – butyric acid. *Proceed. of the 43rd Int. Conf. of SSCHE*. May 23–27, 2016. Tatranske Matliare, Slovakia. P. 129.