ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ THEORETICAL BASES OF CHEMICAL TECHNOLOGY

ISSN 2410-6593 (Print), ISSN 2686-7575 (Online) https://doi.org/10.32362/2410-6593-2021-16-6-457-464 УДК 54-145.561

CC BY

НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

Оценка адекватности моделирования фазовых равновесий на основе различных наборов экспериментальных данных

А.В. Фролкова, В.Г. Фертикова, Е.В. Рытова[®], А.К. Фролкова

МИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова), Москва, 119571 Россия [@]Автор для переписки, e-mail: erytova@gmail.com

Аннотация

Цепи. Сравнительный анализ адекватности математических моделей парожидкостного равновесия (ПЖР) и их возможности воспроизводить особенности фазового поведения тройной системы бензол-циклогексан-хлорбензол при использовании разных наборов экспериментальных данных для оценки параметров бинарного взаимодействия.

Методы. В качестве методов исследования выбрано математическое моделирование ПЖР в программном комплексе AspenPlus V.10.0. с использованием уравнений локальных составов (NRTL, Wilson) и групповой модели UNIFAC, позволяющей получить независимую информацию. Для системы бензол-циклогексан-хлорбензол обоснован выбор уравнения NRTL, обеспечивающего более высокое качество описания экспериментальных данных ПЖР.

Результаты. Построение диаграммы хода линий постоянной летучести циклогексана относительно бензола выявило три топологических структуры, из которых только одна может считаться достоверной, поскольку соответствует данным натурного эксперимента и совпадает с диаграммой, построенной на основе независимых данных модели UNIFAC. Полученные результаты свидетельствуют о том, что при исследовании систем, содержащих близкие по свойствам компоненты, необходимо повышать качество описания имеющихся массивов данных (относительная ошибка не должна превышать 1.5%).

Выводы. Воспроизведение термодинамических особенностей хода различных многообразий в концентрационном симплексе, полученных обработкой прямых данных ПЖР, может служить дополнительной оценкой адекватности модели. Для системы циклогексан-бензол-хлорбензол наилучшим является набор параметров уравнения NRTL, которые оценены по обширным экспериментальным данным ПЖР, имеющимся в литературе для тройной системы в целом. **Ключевые слова:** математическое моделирование, параметры бинарного взаимодействия, парожидкостное равновесие, экспериментальные данные, относительная летучесть компонентов

Для цитирования: Фролкова А.В., Фертикова В.Г., Рытова Е.В., Фролкова А.К. Оценка адекватности моделирования фазовых равновесий на основе различных наборов экспериментальных данных. *Тонкие химические технологии*. 2021;16(6):457–464. https://doi.org/10.32362/2410-6593-2021-16-6-457-464

RESEARCH ARTICLE

Evaluation of the adequacy of phase equilibria modeling based on various sets of experimental data

Anastasiya V. Frolkova, Veronica G. Fertikova, Elena V. Rytova[®], Alla K. Frolkova

MIREA – Russian Technological University (M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies), Moscow, 119571 Russia [@]Corresponding author, e-mail: erytova@gmail.com

Abstract

Objectives. The purpose of the paper is to compare the adequacy of mathematical models of vapor-liquid equilibrium (VLE) and their ability to reproduce the phase behavior of the ternary system benzene-cyclohexane-chlorobenzene using different experimental data sets to evaluate binary interaction parameters.

Methods. The research methodologies were mathematical modeling of VLE in the Aspen Plus V. 10.0 software package using activity coefficient models (Non-Random Two-Liquid (NRTL), Wilson) and the Universal quasichemical Functional-group Activity Coefficients (UNIFAC) group model, which allows for independent information. For the benzene–cyclohexane–chlorobenzene ternary system, the use of the NRTL equation is warranted because it provides a better description of the VLE experimental data.

Results. The diagram construction of the constant volatility of cyclohexane relative to benzene lines revealed three topological structures. Only one of them can be considered reliable because it corresponds to the experimental data and coincides with the UNIFAC model diagram constructed based on independent UNIFAC model data. The results indicate that to study systems containing components with similar properties, it is necessary to improve the description quality of the available data sets (the relative error should not exceed 1.5%).

Conclusions. The reproduction of the thermodynamic features of various manifolds in the composition simplex obtained by processing direct VLE data can be used to supplement the adequacy of the model. For the cyclohexane–benzene–chlorobenzene system, the best NRTL equation parameters are those regressed from the extensive experimental VLE data available in the literature for the ternary system as a whole.

Keywords: mathematical modeling, binary interaction parameters, vapor-liquid equilibrium, experimental data, components relative volatility

For citation: Frolkova A.V., Fertikova V.G., Rytova E.V., Frolkova A.K. Evaluation of the adequacy of phase equilibria modeling based on various sets of experimental data. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2021;16(6):457–464 (Russ., Eng.). https://doi.org/10.32362/2410-6593-2021-16-6-457-464

введение

Вычислительный эксперимент с применением программных продуктов является в настоящее время одним из наиболее доступных, широкого используемых и быстрых методов исследования фазовых равновесий и различных фазовых процессов, в частности, процесса ректификации. Ключевым моментом является выбор математической модели, позволяющей воспроизводить физико-химические свойства изучаемого объекта с допустимой величиной погрешности (обычно данная погрешность не должна превышать 3–6% отн. в зависимости от сложности рассматриваемой системы).

Создание адекватной математической модели или подбор ее параметров должны осуществляться на основе экспериментальных данных, которые прошли тесты на термодинамическую согласованность [1-4]. В зависимости от особенностей фазового поведения системы и числа компонентов в ней исследователь может располагать разной информацией для проведения процедуры оценки параметров: данные по разным видам равновесия (жидкость-пар, жидкость-жидкость, жидкость-жидкость-пар, жидкость-твердое вещество и т.д.); температуры кипения при закрепленном давлении и составы азеотропов; данные для всей системы в целом или ее отдельных составляющих. Причем в зависимости от используемых данных, их объема и качества могут получаться значения параметров бинарного взаимодействия моделей, с разной точностью воспроизводящие известные свойства системы. Модель обладает хорошими прогностическими возможностями, если она удовлетворительно описывает не только прямые экспериментальные данные, но и полученные на их основе диаграммы хода различных изолиний скалярных свойств, например, коэффициентов распределения компонентов между фазами или коэффициентов относительной летучести. Указанные свойства имеют важное значение при разработке схем ректификационного разделения смесей с использованием режимов промежуточного заданного разделения [5] или экстрактивной ректификации [6-9]. Наличие адекватной математической модели позволяет спланировать вычислительный эксперимент в широких диапазонах варьирования режимных параметров работы аппаратов и определить оптимальные режимы, обеспечивающие наименьшие энергозатраты на разделение.

Настоящая работы посвящена сравнительному анализу результатов описания фазового поведения системы бензол – циклогексан – хлорбензол уравнениями локальных составов NRTL (Non Random Two Liquid) и Wilson [10], параметры бинарного взаимодействия которых определены из различных наборов экспериментальных данных, а также уравнением групповой модели UNIFAC (UNIversal quasichemical Functional-group Activity Coefficients).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Система бензол (Б) – циклогексан (ЦГ) – хлорбензол (ХБ) хорошо изучена в литературе: имеются экспериментальные данные парожидкостного равновесия (ПЖР) для трех бинарных составляющих [11–13] и обширные данные для тройной системы во всем концентрационном симплексе [13]. Все данные проверены на термодинамическую согласованность с использованием тестов Герингтона и Ван-Несса [1, 2].

Для оценки параметров бинарного взаимодействия уравнений локальных составов будут рассмотрены три набора экспериментальных данных (ЭД): по ПЖР бинарных составляющих – ЭД (2); по ПЖР тройной системы – ЭД (3); по всему объему имеющихся данных – ЭД (2 + 3). Для каждого набора проводится оценка параметров уравнения NRTL (1) и уравнения Wilson (2) [5] в программном комплексе AspenPlus V.10.0:

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_j x_j \tau_{ji} G_{ji}}{\sum_k x_k G_{ki}} + \sum_j \frac{x_j G_{ji}}{\sum_k x_k G_{kj}} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_m x_m \tau_{mj} G_{mj}}{\sum_k x_k G_{kj}} \right), \quad (1)$$

где *γ*_{*i*} – коэффициент активности *i*-ого компонента;

$$G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij}\tau_{ij}); \quad \tau_{ij} = \alpha_{ij} + \frac{b_{ij}}{T} + e_{ij}\ln T + f_{ij}T;$$

$$\alpha_{ij} = c_{ij} + d_{ij}(T - 273.15); \ \tau_{ii} = 0; \ G_{ii} = 1.$$

$$\ln \gamma_i = 1 - \ln \left(\sum_j A_{ij} x_j \right) - \sum_j \frac{A_{ji} x_j G_{ji}}{\sum_k A_{jk} x_k}, \qquad (2)$$

где
$$\ln A_{ij} = \alpha_{ij} + \frac{b_{ij}}{T} + c_{ij} \ln T + d_{ij}T + \frac{e_{ij}}{T^2}$$

Параметры бинарного взаимодействия $(A_{ij}, A_{ji}, B_{ij}, B_{ji}, C_{ij})$, а также средние относительные ошибки описания равновесия жидкость-пар (ΔT – по температуре кипения, ΔY – по составу паровой фазы) при давлении 101.3 кПа приведены в табл. 1 и 2. Максимальные ошибки описания фазового равновесия бинарных систем не превышают 3%, тройной системы 6%.

Сравнение результатов оценки параметров показывает, что обе модели позволяют описывать ПЖР исследуемой системы с приемлемым качеством, однако параметры модели NRTL дают более точное описание, поэтому дальнейшие расчеты будут проводиться с использованием этой модели.

В программном комплексе проведен расчет парожидкостного равновесия тройной системы и ее бинарных составляющих при давлении 101.3 кПа с использованием групповой модели UNIFAC. Ошибки описания фазового равновесия, приведенные в табл. 3, также свидетельствуют о хорошем качестве воспроизведения экспериментальных данных ПЖР тройной системы и ее бинарных составляющих.

Как правило, оценка качества математической модели завершается на этапе расчета значений абсолютных и относительных ошибок описания прямых экспериментальных данных. Однако для систем, характеризующихся малыми различиями свойств компонентов и смесей, в частности, температур кипения бензола и циклогексана (80.10 и 80.75 °C), летучестей бензола относительно циклогексана (в работе [13] в концентрационном симплексе диапазон изменения этих величин составляет 0.8–1.4), необходимо привлечь дополнительные характеристики, которые позволят подтвердить адекватность модели. В качестве такой характеристики выбрана структура диаграммы хода линий постоянной относительной летучести компонентов *i*, *j*. В программном комплексе AspenPlus проведен расчет равновесия жидкость пар в системе Б–ЦГ–ХБ с использованием трех наборов параметров бинарного взаимодействия уравнения NRTL (табл. 1). Определены значения коэффициентов относительной летучести пары циклогексан (*i*) – бензол (*j*) по формуле:

$$\alpha_{ij} = \frac{y_i x_j}{x_i y_i},\tag{3}$$

где $y_{i(j)}$ – концентрация компонента i(j) в паровой фазе, $x_{i(j)}$ – концентрация компонента i(j) в жидкой фазе.

 Таблица 1. Параметры бинарного взаимодействия уравнения NRTL и результаты описания различных экспериментальных данных (ЭД)

 Table 1. Binary interaction parameters of the NRTL equation and description results of various experimental data (ED)

Бинарная система Binary system	A_{ij}	A _{ji}	B _{ij}	B _{ji}	C _{ij}	ΔΤ, %	ΔΥ, %
			ЭД (2)	/ ED (2)			
Б–ЦГ В–СН	-8.20751	-8.1266	1779.9	4156.59	0.01906	0.16	1.66
БХБ ВСВ	-10.9556	2.22538	3832.44	-231.437	0.3	0.67	0.49
ЦГ–ХБ СН–СВ	0.776229	2.52749	-690.951	-564.789	0.028905	1.23	1.21
ЭД (3) / ЕD (3)							
Б–ЦГ В–СН	0.00252441	-8.85555	88.8179	3108.78	3.16605		
Б–ХБ В–СВ	2.6802	-4.01723	-514.445	1050.66	0.3	0.92*	3.15* (4.11)*
ЦГ–ХБ СН–СВ	-4.43646	2.34578	-409.339	1641.97	0.0303645		
ЭД (2+3) / ЕD (2+3)							
Б–ЦГ В–СН	-3.67734	-4.80805	1744.96	1426.44	0.3	1.01	2.09
Б-ХБ В-СВ	0.354308	0.345032	-170.497	-132.059	0.3	0.77	0.86
ЦГ–ХБ СН–СВ	-4.32852	0.619341	1216.07	537.117	0.3	1.03	1.97
Б–ЦГ–ХБ В–СН–СВ	КБ Наборы параметров бинарного взаимодействия те же СВ The sets of binary interaction parameters are the same					1.41*	5.02* (5.14)*

*Средние ошибки описания температуры кипения и концентрации бензола (Б) (циклогексана (СГ)) в паровой фазе тройной системы. ХБ – хлорбензол.

*Average errors in the description of the boiling point and benzene (B) (cyclohexane (CH)) concentration in the vapor phase of the ternary system. CB – chlorobenzene.

Таблица 2. Параметры бинарного взаимодействия уравнения Wilsonи результаты описания различных ЭДTable 2. Binary interaction parameters of the Wilson equationand description results of various ED

Бинарная система Binary system	A_{ij}	$A_{_{ji}}$	B _{ij}	B _{ji}	ΔΤ, %	ΔΥ, %	
ЭД (2) / ЕD (2)							
Б–ЦГ В–СН	2.22465	9.39094	-781.052	-3432.02	0.10	1.43	
Б-ХБ В-СВ	-0.2853	-0.2629	-420.976	421.622	0.65	1.41	
ЦГ–ХБ СН–СВ	-5.21084	8.4696	584.647	-2928.92	1.20	1.49	
ЭД (3) / ЕD (3)							
Б–ЦГ В–СН	3.50955	1.8551	-1006.89	-1079.4	1.25*	4.79* (6.14)*	
Б–ХБ В–СВ	0.0317	-0.0239	11.4715	44.8354			
ЦГ–ХБ СН–СВ	0.701629	2.71709	-1041.94	-696.601			
ЭД (2 + 3) / ЕD (2 + 3)							
Б–ЦГ В–СН	2.74451	5.25204	-781.05	-2202.57	1.19	2.29	
Б-ХБ В-СВ	-0.2853	-0.2629	122.157	127.361	0.8	0.89	
ЦГ–ХБ СН–СВ	-0.4298	3.62262	-490.08	-1078.44	1.00	1.99	
Б–ЦГ–ХБ В–СН–СВ	Наборы The sets	параметров бинар s of binary interacti	1.45*	5.06* (5.31)*			

*Средние ошибки описания температуры кипения и концентрации бензола (Б) (циклогексана (СГ)) в паровой фазе тройной системы. ХБ – хлорбензол.

*Average errors in the description of the boiling point and benzene (B) (cyclohexane (CH)) concentration in the vapor phase of the ternary system. CB – chlorobenzene.

 Таблица 3. Результаты описания экспериментальных данных ПЖР уравнением UNIFAC

 Table 3. ED description results of the VLE by the UNIFAC equation

Бинарная система Binary system	ΔΤ, %	$\frac{\Delta Y_{\rm F(III7)}, \%}{\Delta Y_{\rm B(CH)}, \%}$
Б-ЦГ / В-СН	0.20	3.36
Б-ХБ / В-СВ	0.38	2.35
ЦГ–ХБ / СН–СВ	0.87	1.94
Б–ЦГ–ХБ / В–СН–СВ	3.88	3.56 (0.23)

В концентрационном треугольнике построены изолинии, вдоль которых относительная летучесть принимает постоянные значения (α_{ij} -линии). Полученные диаграммы представлены на рис. 1.

Как видно, структуры диаграммы хода α_{ij} -линий отличаются: на диаграмме рис. 1а имеются две особые точки на бинарных составляющих: эллиптического типа (составляющая Б–ХБ) и гиперболического типа (составляющая ЦГ–ХБ); на диаграмме рис. 1в также присутствуют две бинарные особые точки, однако точка эллиптического типа принадлежит составляющей ЦГ–ХБ, а гиперболического – Б–ХБ; на диаграммах рис. 1б и 1г особые точки на бинарных составляющих отсутствуют (данные диаграммы подобны не только качественно, но и количественно).



Рис. 1. Диаграмма изолиний относительной летучести пары циклогексан (ЦГ)–бензол (Б), построенная с использованием параметров уравнения NRTL, полученных на основе экспериментальных данных: (а) ЭД (2); (б) ЭД (3); (в) ЭД (2 + 3), а также уравнения UNIFAC (г).

Fig. 1. Diagram of the relative volatility isolines of a cyclohexane (CH)–benzene (B) pair, constructed using the NRTL equation parameters obtained based on ED: (a) ED (2); (b) ED (3); (c) ED (2 + 3), as well as the UNIFAC equation (d).

Следует также отметить, что структуры диаграммы последних двух систем топологически эквивалентны структуре диаграммы изолиний относительной летучести, построенной по экспериментальным данным ПЖР [13].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что разные наборы параметров бинарного взаимодействия уравнения NRTL воспроизводят с высокой точностью экспериментальные данные ПЖР, на основе которых они были получены. Однако расчет фазового равновесия тройной системы и построение изолиний постоянной относительной летучести пары Б–ЦГ показали наличие трех различных топологических структур диаграмм α_{ij} -линий, из которых лишь одна (рис. 1б) может считаться достоверной, поскольку соответствует данным натурного эксперимента и совпадает с диаграммой, построенной на основе независимых данных модели UNIFAC. Полученные результаты свидетельствуют о том, что при исследовании систем, содержащих близкие по свойствам компоненты, необходимо повышать качество описания имеющихся массивов данных (относительная ошибка не должна превышать 1.5%) и стремиться к воспроизведению термодинамических особенностей фазового поведения, которые находят отражение в структурах хода различных характеристических многообразий, полученных обработкой данных ПЖР. Только в этом случае можно использовать полученные параметры модели для дальнейшего исследования закономерностей и расчета процесса ректификации. К сожалению, экспериментальные данные ПЖР тройных систем весьма ограничены и для большинства систем отсутствуют. В условиях ограниченной экспериментальной информации необходимо проводить по крайней мере локальный натурный эксперимент с целью подтверждения адекватности математического моделирования.

Это в полной мере касается рекомендаций работы [13] по использованию хлорбензола как потенциального разделяющего агента в процессе экстрактивной ректификации бинарной смеси Б–ЦГ. И дело даже не в том, что хлорбензол обладает низкой селективностью. Использование наборов параметров ЭД (2) и ЭД (2 + 3) приведет к неверным значениям показателей работы колонн и энергозатрат комплекса экстрактивной ректификации. Таким образом, для системы Б–ЦГ–ХБ наилучшим является набор параметров уравнения NRTL, которые оценены по общирным экспериментальным данным ПЖР, имеющимся в литературе для тройной системы в целом.

Групповая модель UNIFAC получила широкое распространение при моделировании свойств смесей в отсутствие экспериментальных данных. Как показывает практика, она удовлетворительно описывает относительно простые объекты [14–16]. В то же время при наличии в системе нескольких жидких фаз [17], увеличении числа азеотропов и их компонентности, появлении биазеотропных составляющих [18–20] прогностические возможности модели резко снижаются. Применение модели UNIFAC становится нецелесообразным при значительных отклонениях системы от идеального поведения.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках государственного задания по теме № 0706-2020-0020.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

1. Herington E.F.G. Tests for the Consistency of Experimental Isobaric Vapor-Liquid Equilibrium Data. *J. Inst. Pet.*1951;37:457–470.

2. Van Ness H.C., Byer S.M., Gibbs R.E. Vapor-liquid equilibrium: Part I. An appraisal of data reduction methods. *AIChE J.* 1973;19(2):238–244. https://doi.org/10.1002/aic.690190206

3. Jackson P.L., Wilsak R.A. Thermodynamic consistency tests based on the Gibbs-Duhem equation applied to isothermal, binary vapor-liquid equilibrium data: data evaluation and model testing. *Fluid Phase Equilib.* 1995;10392):155–197. https://doi.org/10.1016/0378-3812(94)02581-K

4. Wisniak J. The Herington test for thermodynamic consistency. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1994;33(1):177–180. https://doi.org/10.1021/ie00025a025

5. Пешехонцева М.Е., Маевский М.А., Гаганов И.С., Фролкова А.В. Области энергетического преимущества схем разделения смесей, содержащих компоненты с близкими летучестями. *Тонкие химические технологии*. 2020;15(3):7–20. https://doi.org/10.32362/2410-6593-2020-15-3-7-20

[Peshekhontseva M.E., Maevskiy M.A., Gaganov I.S., Frolkova A.V. Areas of energy advantage for flowsheets of separation modes for mixtures containing components with similar volatilities. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2020;15(3):7–20 (in Russ.). https://doi.org/10.32362/2410-6593-2020-15-3-7-20]

Acknowledgments

The study was supported by the Ministry of Education and Science of the Russian Federation, the State Task No. 0706-2020-0020.

Вклад авторов

А.В. Фролкова – расчет парожидкостного равновесия, построение и анализ диаграмм, подготовка статьи;

В.Г. Фертикова – оценка параметров бинарного взаимодействия, проверка адекватности математического моделирования;

Е.В. Рытова – оценка параметров бинарного взаимодействия, проверка адекватности математического моделирования;

А.К. Фролкова – анализ диаграмм, формулировка выводов, подготовка статьи.

Authors' contributions

A.V. *Frolkova* – calculation of vapor-liquid equilibrium, construction and analysis of diagrams, writing the paper;

V.G. *Fertikova* – estimation of binary interaction parameters, verification of the adequacy of mathematical modeling;

E.V. Rytova – evaluation of binary interaction parameters; verification of the adequacy of mathematical modeling;

A.K. Frolkova – analysis of diagrams, formulation of conclusions, writing the paper.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

The authors declare that there is no conflict of interest.

6. Gerbaud V., Rodríguez-Donis I., Hegely L., Láng P., Dénes F., *et al.* Review of Extractive Distillation. Process design, operation optimization and control. *Chemical Engineering Research and Design*. 2019;141:229–271. https://doi.org/10.1016/j.cherd.2018.09.020

7. Lei Z., Li C., Chen B. Extractive Distillation: A Review. Separation & Purification Reviews. 2003;32(2):121–213. https:// doi.org/10.1081/SPM-120026627

8. Hilal N., Yousef G., Langston P. The reduction of extractive agent in extractive distillation and auto-extractive distillation. *Chem. Eng. Process.* 2002;41(8):673–679. https://doi.org/10.1016/S0255-2701(01)00187-8

9. Сазонова А.Ю., Раева В.М., Челюскина Т.В., Фролкова А.К. Выбор экстрактивных агентов для разделения биазеотропной смеси бензол-перфторбензол на основе термодинамического критерия. *Теор. основы хим. технологии.* 2014;48(2):163–172. https://doi.org/10.7868/S0040357114020122

[Sazonova A.Y., Raeva V.M., Chelyuskina T.V., *et al.* Choice of extractive agents for separating benzene-perfluorobenzene biazeotropic mixture based on thermodynamic criterion. *Theor. Found. Chem. Eng.* 2014;48(2):148–157. https://doi.org/10.1134/S0040579514020122]

[Original Russian Text: Sazonova A.Y., Raeva V.M., Chelyuskina T.V., *et al.* Choice of extractive agents for separating benzene-perfluorobenzene biazeotropic mixture based on thermodynamic criterion. *Teoreticheskie Osnovy Khimicheskoi Tekhnologii*. 2014;48(2):163–172 (in Russ.). https://doi. org/10.7868/S0040357114020122]

Оценка адекватности моделирования фазовых равновесий ...

10. Renon H.; Prausnitz J.M. Local Compositions in Thermodynamic Excess Functions for Liquid Mixtures. *AIChE J.* 1968;14(1):135–144. https://doi.org/10.1002/aic.690140124

11. Rolemberg M.P.; Krahenbuhl M.A. Vapor-Liquid Equilibria of Binary and Ternary Mixtures of Benzene, Cyclohexane, and Chlorebenzene at 40 kPa and 101.3 kPa. *J. Chem. Eng. Data.* 2001;46(2):256–260. https://doi.org/10.1021/je0000591

12. Saito S. Separation of hydrocarbons. Asahi Garasu Kogyo Gijutsu Shorekai Kenkyu Hokoku. 1969;15:397–407. http://www.ddbst.com/en/EED/VLE/VLE%20Hexane%3Bp-Xylene.php, http://www.ddbst.com/en/EED/VLE/VLE%20 Benzene%3Bp-Xylene.php

13. Silva L.M.C., Mattedi S., Gonzalez-Olmos R., Iglesias M. Azeotropic behavior of (benzene + cyclohexane + chlorobenzene) ternary mixture using chlorobenzene as entrainer at 101.3 kPa. *J. Chem. Thermodynamics.* 2006;38:1725–1736. URL: http://www.repositorio.ufba.br/ri/handle/ri/6341

14. Skjold-Jorgensen S., Kolbe B., Gmehling J., Rasmussen P. Vapor-Liquid Equilibria by UNIFAC Group Contribution. Revision and Extension. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 1979;18(4):714–722. https://doi.org/10.1021/i260072a024

15. Aznar M., Telles A.S. Prediction of electrolyte vaporliquid equilibrium by UNIFAC-Dortmund. *Braz. J. Chem. Eng.* 2001;18(2):127–137. https://doi.org/10.1590/S0104-66322001000200001 16. Luo W., Wang Q., Fu L., Deng W., Zhang X., Guo C. New Group-Interaction Parameters of the UNIFAC Model: Aromatic Carboxyl Binaries. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2011;50(7):4099–4105. https://doi.org/10.1021/ie101934j

17. Frolkova A.V., Zakharova D.S., Frolkova A.K., Balbenov S.A. Liquid-liquid and liquid-liquid-liquid equilibrium for ternary system water-acetonitrile-cyclohexene at 298.15 K. *Fluid Phase Equilibria*. 2016;408:10–14. https:// doi.org/10.1016/j.fluid.2015.06.039

18. Frolkova A.V., Ososkova T.E., Frolkova A.K. Thermodynamic and Topological Analysis of Phase Diagrams of Quaternary Systems with Internal Singular Points. *Theor. Found. Chem. Eng.* 2020;54(3):407–419. https://doi.org/10.1134/S0040579520020049

19. Myagkova T.O., Chelyuskina T.V., Frolkova A.K. The special features of the phase behavior of multicomponent biazeotropic systems. *Russ. J. Phys. Chem.* 2007;81(6):841–846. https://doi.org/10.1134/S0036024407060027

20. Zhuchkov V.I., Frolkova A.K., Nazanskiy S.L. Experimental research and mathematical modeling of vaporliquid equilibrium in the ternary benzene – hexafluorobenzene – dimethyl sulfoxide system. *Russ. Chem. Bull.* 2018;67(2):200–205. https://doi.org/10.1007/s11172-018-2059-x

Об авторах:

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

Фертикова Вероника Геннадьевна, студент магистратуры кафедра химии и технологии основного органического синтеза Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). Е-mail: fertikova1998@yandex.ru. https://orcid.org/0000-0001-5450-5846

Рытова Елена Вячеславовна, к.т.н., заведующий лабораторией, кафедра химии и технологии основного органического синтеза Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). E-mail: erytova@gmail.com. https://orcid. org/0000-0002-9244-5319

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

About the authors:

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

Veronica G. Fertikova, Student, Department of Chemistry and Technology of Basic Organic Synthesis, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russia). E-mail: fertikova1998@yandex.ru. https://orcid.org/0000-0001-5450-5846

Elena V. Rytova, Cand. Sci. (Eng.), Head of the Laboratory, Department of Chemistry and Technology of Basic Organic Synthesis, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russia). E-mail: erytova@gmail.com. https://orcid.org/0000-0002-9244-5319

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

Поступила: 21.10.2021; получена после доработки: 01.11.2021; принята к опубликованию: 20.11.2021. The article was submitted: October 21, 2021; approved after reviewing: November 01, 2021; accepted for publication: November 20, 2021.