

6
А-60

Р С Ф С Р

Министерство высшего и среднего специального
образования

Московский ордена Трудового Красного Знамени
институт тонкой химической технологии
им. М. В. Ломоносова

На правах рукописи

О. В. УТКИН

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ НЕПРЕРЫВНОЙ
РЕКТИФИКАЦИИ МЕТАНОЛЬНЫХ РАСТВОРОВ
ПРОИЗВОДСТВА ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА

Специальность № 343. Технология основного
органического синтеза

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

МОСКВА • 1971

МОСКОВСКИЙ ИНСТИТУТ ТОНКОЙ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ
им. М.В. ЛОМОНОСОВА

На правах рукописи

О.В. УТКИН

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ НЕПРЕРЫВНОЙ РЕКТИФИКАЦИИ
МЕТАНОЛЬНЫХ РАСТВОРОВ ПРОИЗВОДСТВА ПОЛИВИНИЛОВОГО
СПИРТА

Специальность № 543. Технологии основного
органического синтеза

А в т о р е ф е р а т
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва - 1971 г.



Работа выполнена в лаборатории разделения кафедры
химии и технологии основного органического синтеза
Московского института тонкой химической технологии
им. М.В. Ломоносова.

Научные руководители: доктор технических наук,
профессор Л.А. СЕРАФИМОВ,
кандидат технических наук,
доцент М.И. БАЛАЛОВ.

Официальные оппоненты: доктор технических наук
В.К. МОЛОКАНОВ
кандидат химических наук
Ю.И. МАЛЕНКО

Выдающее предприятие - ГИПРОПЛАСТ /г. Москва/

Автореферат разослан "5" марта 1971 г.

Защита диссертации состоится "5" апреля 1971 г.

на заседании Ученого совета факультета органического синтеза
и синтеза полимеров Московского института тонкой химической
технологии им. М.В. ЛОМОНОСОВА.

Адрес: Москва, Г-435, Малая Пироговская, 1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке института.

Ученый секретарь совета МИТХТ

им. М.В. Ломоносова

А.В. Петров
П.А. Петров

Поливиниловый спирт (ПВС) является полимерным материалом,
который нашел широкое применение в промышленности и быту.

Промышленным методом получения поливинилового спирта является
омыление поливинилацетата в метанольном растворе щелочи.

При этом помимо целевого продукта образуется метилацетат в
количествах, превышающих в 1,5 раза по весу выход поливинилового
спирта. В результате побочных реакций в различных узлах техноло-
гической схемы образуются в незначительных количествах ацеталь-
дегид, вода и ацетат натрия.

После выделения поливинилового спирта маточный раствор омыле-
ния поливинилацетата имеет следующий усредненный состав, (вес.%):

метанол	- 73,0
метилацетат	- 17,8
ацетальдегид	- 0,2
в о д а	- 5,5
ацетат натрия	- 4,0

Из узла выделения обратного винилацетата поступает поток
в количестве примерно 9 вес.% от маточного раствора. Этот поток
имеет следующий усредненный состав, (вес.%):

в о д а	- 76,3
винилацетат	- 1,9
ацетальдегид	- 6,9
метанол	- 15,0

Указанные потоки, представляющие метанольные растворы произ-
водства поливинилового спирта, подвергаются ректификации с целью
выделения метанола, метилацетата и водного раствора ацетата
натрия.

Выделенный метилацетат, содержащий до 4 вес.% воды, обычно подвергают гидролизу с возвращением в производство продуктов гидролиза - метанола и уксусной кислоты.

В этом случае в узел переработки метанольных отходов поступает дополнительно смесь следующего состава, (вес.%):

метанол	- 21,0
метилацетат	- 78,8
ацетальдегид	- 0,2

Количество этой смеси составляет около 50 вес.% от общего количества маточного раствора.

Примесь ацетальдегида в метилацетате, поступающем на гидролиз, вызывает осмоление ионообменных катализаторов, которые обычно используются для гидролиза.

Поэтому, необходимо предварительно удалять примесь ацетальдегида из метанольных растворов.

В настоящей работе представлены результаты исследований в области ректификации метанольных растворов с целью разработки принципиальных технологических схем ректификации применительно к непрерывному способу производства ПВС.

При разработке схем руководствовались следующими основными категориями, определяющими, по нашему мнению, весь процесс ректификации при крупнотоннажном производстве:

1. Энергозатраты на единицу разделяемого продукта.
2. Максимально возможное снижение потерь от сопутствующих превращений.
3. Требуемая чистота выделяемых продуктов.

Первые два требования, очевидно, будут общими для всех возможных вариантов ректификации метанольных растворов.

В соответствии с третьим требованием при разработке схем предусматривалась возможность выделения метилацетата, направляемого в дальнейшем как на гидролиз, так и используемого в качестве безводной реакционной среды для проведения ряда процессов получения поливинилового спирта и смежных производств.

Область исследования в основном ограничивалась отысканием статических параметров ректификации; при этом значительное внимание было уделено вопросам фазовых равновесий жидкость-пар, которые являются исходными при расчёте ректификации. Однако, по необходимости, исследованы также условия образования и разложения нежелательных продуктов (ацеталей) как в физико-химическом, так и сугубо в технологическом аспектах.

Топологический анализ структур ректификационных диаграмм многокомпонентных смесей.

Компоненты, входящие в смеси, называемые метанольными растворами, склонны к образованию водородных связей как в жидкости, так и в парах.

Смеси таких веществ весьма далеки от идеальных и часто образуют азеотропы. Единственно надёжным способом получения данных по равновесию жидкость-пар смесей такого типа является эксперимент, а при разработке схем ректификации таких смесей весьма полезным является метод топологического анализа диаграмм фазового равновесия, разработанный под руководством Л.А.Серафимовича на кафедре Химии и технологии основного органического синтеза Новосибирского института тонкой химической технологии им.М.В.Ломоносова.

В литературном обзоре диссертации рассмотрены основы топологического анализа и тесно связанные с ними принципы классификации многокомпонентных систем.

Рассмотрение различных по физической природе свойств в зависимости от состава показывает на общность вида поверхностей этих свойств. Это позволяет провести классификацию жидких смесей, построенную по признаку возможного количества и типа особых точек на поверхности (гиперповерхности), образованной численными значениями какого-либо свойства в зависимости от состава. Накладывая ограничения на возможность образования того или иного вида поверхности, вызванные спецификой рассматриваемых свойств и систем, представляется возможным дать классификацию систем в пределах рассматриваемого свойства.

В настоящей работе в рамках общей теории структур диаграмм свойство-состав предложена классификация тройных систем по признаку возможного количества и типа особых точек на поверхности диаграмм свойство-состав. Применимость предложенной классификации проиллюстрирована диаграммами показателя преломления - состав ряда тройных смесей.

Рассмотрены принципы классификации жидких систем в зависимости от числа, вида и взаимного расположения азеотропов в концентрационном симплексе.

Рассмотрены методы изучения процессов дистилляции и ректификации многокомпонентных азеотропных смесей. Обсуждены принципы топологического анализа ректификационных диаграмм азеотропных смесей. Показана целесообразность проведения топологического анализа при ректификации, осложнённой наличием химической реакции.

Физико-химические исследования

Разработке технологических схем ректификации метанольных растворов предшествовал следующий комплекс физико-химических исследований:

1. Исследование взаимной растворимости компонентов разделяемой смеси.

Исследована взаимная растворимость в системе ацетальдегид - метилацетат - вода при 20°C и температуре кипения. Исследована растворимость в системе метилацетат-вода-ацетат натрия при температуре кипения. Показано, что ацетат натрия обладает высаливающим действием по отношению к метилацетату в смесях с водой.

Так как гетерогенная область при температуре кипения в системе ацетальдегид-метилацетат-метанол-вода незначительна, прохождение линии процесса ректификации маточных растворов через эту область маловероятно.

2. Исследование влияния ацетата натрия на фазовое равновесие жидкость-пар разделяемой смеси.

Показано, что ацетат натрия увеличивает относительную летучесть метилацетата в смесях с водой. При насыщении раствора ацетатом натрия азеотропная смесь метилацетат-вода обогащается метилацетатом на 3,5 мол. %.

Введение ацетата натрия в смесь метанола с метилацетатом вплоть до насыщения не оказывает влияния на фазовое равновесие жидкость - пар.

Влиянием ацетата натрия на фазовое равновесие жидкость - пар в концентрациях, соответствующих его содержанию в маточном растворе, при расчёте ректификации метанольных отходов можно пренебречь.

3. Выявление возможности протекания химических реакций в исследуемой смеси. Показано, что при кипении ацетальдегид взаимно-

действует с метанолом с образованием диметилацетата и воды без введения катализатора. Исследована зона образования диметилацетата в системе ацетальдегид-метанол-вода при температуре кипения смеси под атмосферным давлением. Показано, что при разбавлении исходных смесей ацетальдегида с метанолом водой равновесна. Концентрация диметилацетата резко снижается.

Установлено, что разбавление смесей метанола с ацетальдегидом метилацетатом в значительной степени подавляет реакцию образования диметилацетата.

4. Исследование фазового равновесия жидкость - пар при атмосферном давлении в четырехкомпонентной системе ацетальдегид - метилацетат - метанол - вода; в тройных системах: ацетальдегид - метилацетат - вода, ацетальдегид - метилацетат - метанол, ацетальдегид - метанол - вода и метилацетат - метанол - диметилацетат; в бинарных системах: ацетальдегид - метилацетат, ацетальдегид - метанол, диметилацетат - метанол и диметилацетат - метилацетат.

Анализ смесей проводили химическими и физическими методами. Для исследования фазового равновесия жидкость-пар использовался циркуляционный метод.

Для систем с химическим взаимодействием компонентов пробы жидкости и конденсата равновесного пара отбирались многократно через определенные промежутки времени до получения постоянных в пределах ошибки анализов составов.

Четверной и тройные азеотропы в системе ацетальдегид - метилацетат - метанол - вода отсутствуют.

В системе метилацетат - диметилацетат - метанол тройной азеотроп также не был обнаружен.

Системы: метилацетат-метанол, метилацетат-вода, метанол - диметилацетат, диметилацетат-вода характеризуются наличием азеотропных точек с минимумом температуры кипения.

5. Изучение экстрактивной ректификации с водой смесей метанола с метилацетатом.

Исследование проводилось на непрерывной лабораторной насадочной ректификационной колонне эффективностью 28 т.т. по смеси $C_6H_6 - CCl_4$.

Показано, что с уменьшением флегмового числа при постоянстве подачи экстрагента результаты разделения азеотропной смеси метилацетат - метанол улучшаются.

Показана возможность экстрактивной ректификации водой смесей метилацетата с избытком метанола относительно азеотропного состава.

Ректификация смеси метилацетата с метанолом в присутствии воды в режиме отбора в дистиллят азеотропа метилацетат - вода является статически неустойчивым процессом, так как особая точка системы, соответствующая азеотропной смеси метилацетат - вода в системе метилацетат - метанол - вода, для дистилляционных линий является седлом. Поэтому, при реальной ректификации получить дистиллят без примеси метанола не представляется возможным. Содержание метанола в дистилляте не превышало 5,3 вес.%, метилацетат в кубовой жидкости отсутствовал.

Топологический анализ

Рассмотрены структуры диаграмм фазового равновесия жидкость-пар исследованных смесей. Выявлены области непрерывной ректификации в этих системах. В соответствии с топологической структурой диаграмм фазового равновесия установлены возможные продукты

разделения смесей для каждой из областей ректификации. Показано, что структура ректификационной диаграммы смеси, составленной из компонентов, входящих в маточные растворы, усложняется в результате образования диметилацетата в процессе ректификации.

Анализом взаимного расположения областей непрерывной ректификации и зоны возможного образования диметилацетата в концентрационном тетраэдре ацетальдегид-метанол-диметилацетат-вода показано, что с точки зрения уменьшения потерь ацетальдегида и метанола в виде диметилацетата целесообразно схему ректификации строить по первому предельному варианту разделения, т.е. когда в дистиллят отбираются в ряде колонн компоненты или фракции в порядке возрастания их температур кипения: ацетальдегид, азеотроп метилацетат-метанол, метанол и водный раствор ацетата натрия. При этом варианте разделения участок линии процесса ректификации, соответствующий нижней части колонны, будет проходить в зоне гидролиза диметилацетата.

В случае организации ректификации метанольных отходов в соответствии с вариантом, когда в первой ректификационной колонне осуществляется отгонка всей органической части от водного раствора ацетата натрия, линия процесса ректификации будет целиком находиться в зоне образования диметилацетата. Примесь диметилацетата в выделенном по этому варианту метилацетате будет гидролизироваться при гидролизе метилацетата. Образовавшийся дополнительный метанол будет снижать конверсию метилацетата, а появление ацетальдегида на стадии гидролиза метилацетата нежелательно из-за его осмоляющего действия на ионообменники, используемые в качестве катализаторов гидролиза.

Порядок выделения фракций при ректификации второго потока

метанольных растворов ПВС может быть следующий: ацетальдегид, азеотроп винилацетат-метанол, метанол и вода. При введении в эту смесь потока, содержащего метилацетат, и при соответствующем отборе фракции винилацетата задача ректификации метанольных растворов сводится к разделению азеотропной смеси метанола с метилацетатом.

Разработка принципиальных технологических схем ректификации метанольных растворов ПВС

Проведенные физико-химические исследования и топологический анализ разделяемых смесей позволили предложить две принципиальные схемы ректификации метанольных растворов, отличающиеся качеством и назначением выделенного метилацетата.

Экспериментальная отработка отдельных колонн в режиме заданного разделения проводилась на той же установке, которая использовалась для исследования экстрактивной ректификации водой смеси метанола с метилацетатом.

После установления стационарного режима отбирали пробы жидкости по высоте колонны. На основе анализа отобранных проб составлялась картина распределения компонентов в жидкости по высоте колонны.

Первая схема /рис. 1/

В колонне 1 осуществляется отгонка ацетальдегида от маточного раствора омыления поливинилацетата в виде фракции с концентрацией ацетальдегида около 6 гес. %.

В исходную смесь добавляется вода из расчета последующего получения 14% раствора ацетата натрия в воде.

При экспериментальной отработке выполнения рассматриваемого варианта разделения признаков появления диметилацетата в колонне не обнаружено.

Известия колонии I смешиваются с потоком, поступающим из
других колоний, и поступает на отстойку в центро-
фугу в колонну 2. В этой колонне целесообразно подвешивать
вешалки и отжимать влажные материалы. В средней части
колонны 2 находится осветительный прибор, который включается в
работу в конце колонны, при этом происходит осветление.



В колонне 2 происходит осветление материалов, поступающих из
других колоний. В этой колонне целесообразно подвешивать
вешалки и отжимать влажные материалы. В средней части
колонны 2 находится осветительный прибор, который включается в
работу в конце колонны, при этом происходит осветление.

В колонне 3 происходит осветление материалов, поступающих из
других колоний. В этой колонне целесообразно подвешивать
вешалки и отжимать влажные материалы. В средней части
колонны 3 находится осветительный прибор, который включается в
работу в конце колонны, при этом происходит осветление.

Это позволяет проводить осветление в колонне 3 с помощью
других колоний и осветления материалов, поступающих из
других колоний. В этой колонне целесообразно подвешивать
вешалки и отжимать влажные материалы. В средней части
колонны 3 находится осветительный прибор, который включается в
работу в конце колонны, при этом происходит осветление.

В колонне 4 происходит осветление материалов, поступающих из
других колоний. В этой колонне целесообразно подвешивать
вешалки и отжимать влажные материалы. В средней части
колонны 4 находится осветительный прибор, который включается в
работу в конце колонны, при этом происходит осветление.

Для осветления материалов, поступающих из других колоний,
целесообразно использовать осветительный прибор, который
включается в работу в конце колонны, при этом происходит
осветление материалов, поступающих из других колоний.

В колонне 5 происходит осветление материалов, поступающих из
других колоний. В этой колонне целесообразно подвешивать
вешалки и отжимать влажные материалы. В средней части
колонны 5 находится осветительный прибор, который включается в
работу в конце колонны, при этом происходит осветление.

ного. В дистиллят этой колонны отбирается смесь, близкая к азеотропной при рабочем давлении в колонне, отправляемая в рецикл в колонну 5. Из куба колонны 6 отбирается метилацетат.

Преимущество описанного метода в сравнении с методами, использующими разделяющий агент, заключается в том, что выделенные продукты не содержат примесей разделяющего агента. В данном случае это оказывается особенно важным, так как окончательное отделение метилацетата от экстрактивного агента-воды (в случае потребности в безводном метилацетате) перерастает в серьезную проблему.

Вторая схема (рис.2)

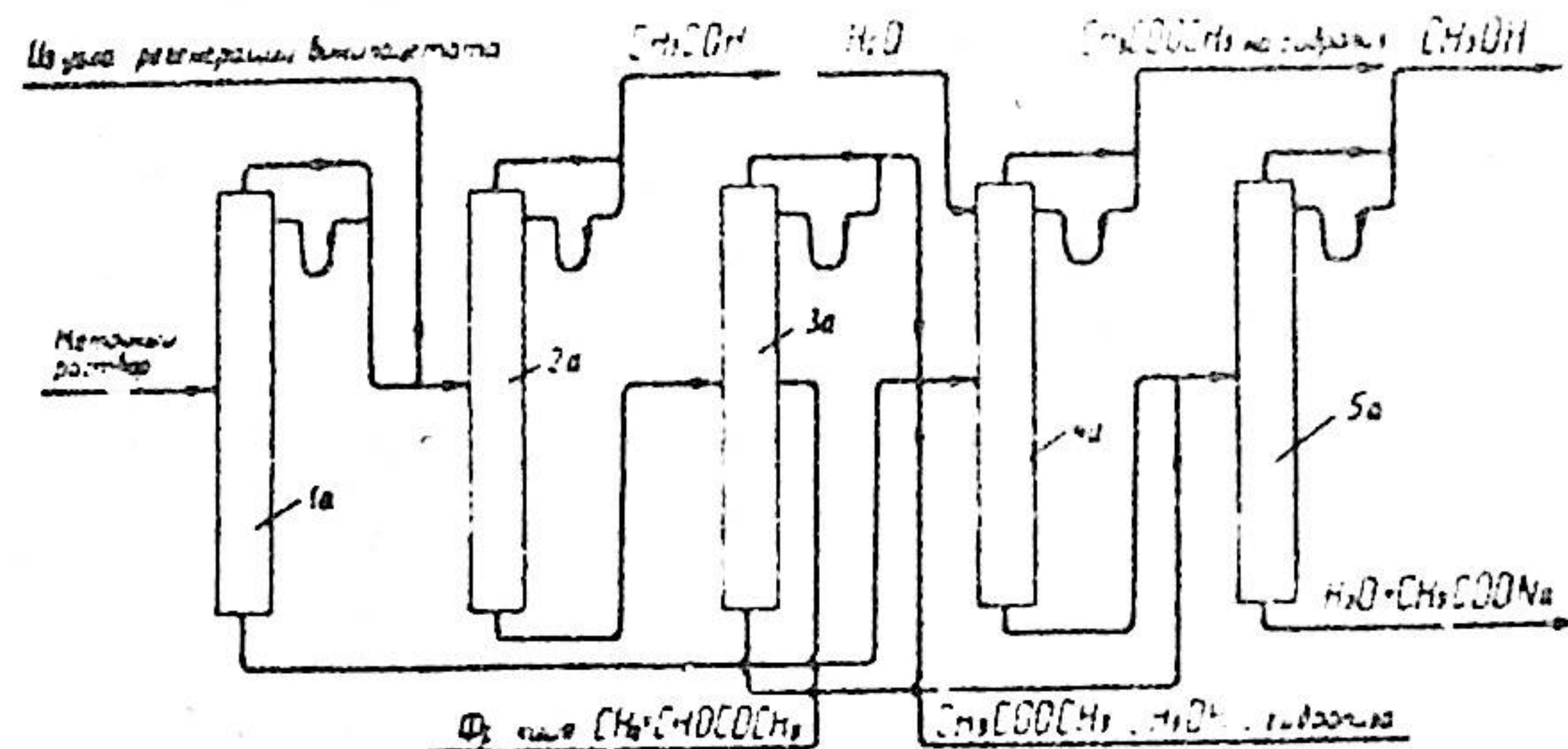


Рис.2. Принципиальная технологическая схема ректификации метанольных растворов производства поливинилового спирта с экстрактивной ректификацией водой смеси метилацетата с метанолом. 1а - колонна выделения ацетальдегидной фракции, 2а - колонна выделения ацетальдегида, 3а - колонна выделения азеотропа метилацетат-метанол и фракции винилацетата, 4а - колонна экстрактивной ректификации, 5а - колонна выделения метанола.

В колонне 1а осуществляется отгонка ацетальдегидной фракции из маточного раствора.

Колонна 2а работает аналогично колонне 2 выделения ацетальдегида в первой предлагаемой схеме.

Кубовая жидкость колонны 1а подается в колонну экстрактивной ректификации 4а. Сверху колонны подается экстрагент-вода в количестве, необходимом для получения 14% водного раствора ацетата натрия. В виде дистиллята этой колонны отбирается метилацетат с примесью метанола и воды, который поступает на гидролиз.

Из куба колонны экстрактивной ректификации отбирают водный раствор метанола и ацетата натрия, направляемый на отгонку метанола в колонну 5а.

Кубовая жидкость колонны 2а поступает в колонну 3а на отгонку азеотропной смеси метилацетат-метанол, направляемой в дальнейшем в колонну экстрактивной ректификации совместно с азеотропной смесью из узла регенерации метанола и уксусной кислоты.

Из средней части колонны 3а отбирают фракцию винилацетата, направляемую в дальнейшем в узел выделения винилацетата. Из куба колонны 4а отбирают водный метанол, направляемый на отгонку метанола, например, в колонну 5а.

Результаты расчёта ректификационных колонн

Для расчёта статических параметров ректификации многокомпонентных смесей использовался метод разделяемых пар компонентов, предложенный С.В.Львовым.

При расчёте использовались экспериментальные данные по распределению компонентов в жидкости по высоте колонн.

Состав равновесного пара определялся интерполяцией полученных экспериментальных данных по фазовому равновесию жидкость-пар.

Для предложенных вариантов была подсчитана стоимость энергетических затрат на переработку метанольных растворов (на I т. метанольного раствора).

Результаты экономического сравнения вариантов, представленные в табл. I, показывают, что в случае использования выделенного метилацетата на гидролиз с целью регенерации метанола и уксусной кислоты затраты на переработку метанольных отходов несколько ниже, чем в первом варианте. В расчете первого варианта рабочее давление в колонне выделения метанола принято атмосферным, а в колонне выделения метилацетата - 8 ата.

В таблице представлены также энергетические затраты для узла ректификации метанольных растворов, подсчитанные по принятым параметрам технологической схемы, производства поливинилового спирта в г. Мары.

Снижение энергетических затрат по предложенным нами схемам достигнуто за счёт использования более экономичных вариантов и более обоснованно выбранных параметров ректификации.

За счёт концентрирования примеси винилацетата в колонне З(За) с последующим возвратом отбираемой фракции в рецикл достигнуто снижение расходных норм винилацетата на 15 кг. на тонну поливинилового спирта.

Предложенные варианты ректификации позволяют также избежать потерь ацетальдегида и метанола в виде диметилацетата.

Таблица I
Энергетические расходы на ректификацию метанольных растворов ПВС

Вид затрат; стоимость единицы, руб.	Расход на I тонну метанольного раствора					
	I вариант		II вариант		Существующая схема	
	Расход	Стоимость, руб.	Расход	Стоимость, руб.	Расход	Стоимость, руб.
Пар 3 эти 2,2 $\frac{\text{руб}}{\text{тонна}}$	2,29	5,04	1,96	4,31	3,83	8,24
Холод 0,01744 $\frac{\text{руб}}{\text{ккал}}$	27,6	0,48	27,6	0,48	6,35	0,11
Вода оборотная 0,01 $\frac{\text{руб}}{\text{м}^3}$	56,7	0,57	48,0	0,48	85,1	0,85
Полная стоимость, руб.	6,09		5,27		9,20	

ВЫВОДЫ

1. Исследовано фазовое равновесие жидкость-пар при атмосферном давлении в следующих бинарных системах: ацетальдегид-метилацетат, ацетальдегид - метанол, метилацетат-диметил-ацетат и метанол - диметилацетат; в троичных системах: метилацетат - ацетальдегид - вода, ацетальдегид - метанол - вода, ацетальдегид - метилацетат - метанол и метилацетат - метанол - диметилацетат и четверной системе ацетальдегид - метилацетат-метанол - вода.

2. Показано, что при кипении ацетальдегид может взаимодействовать с метанолом с образованием диметилацетата и воды без введения катализаторов. Изучено положение нестехиометрического равновесия в концентрационном тетраэдре системы ацетальдегид-метанол-диметилацетат-вода при кипении под атмосферным давлением. Результаты исследований химического взаимодействия в разделяемой системе позволили сконструировать схему разделения, в которой практически исключены потери продуктов за счет ацетализации.

3. Проведен термодинамико-топологический анализ смесей, подлежащих разделению. Показано, что рассмотренно диметилацетат приводит к упрощению ректификационных диаграмм разделяемых смесей, что необходимо учитывать при разработке технологической схемы ректификации этих жидких растворов ПЭС.

4. На основании данных о фазовом равновесии жидкость-пар в системе ацетальдегид-метилацетат-метанол установлено, что разбавление реактивов метилацетатом в значительной степени подавляет реакцию образования диметилацетата. Эти результаты учтены при проектировании колонны выделения ацетальдегидной

фракции.

5. По данным о фазовом равновесии жидкость-пар в системе метилацетат-диметилацетат-метанол установлено, что в присутствии метилацетата увеличивается относительная летучесть пары компонентов метанол-диметилацетат, что приводит к облегчению создания условий для гидролиза последнего в колонне выделения товарного ацетальдегида.

6. Исследовано влияние ацетата натрия на фазовое равновесие жидкость-пар в бинарных системах метилацетат-вода и метилацетат-метанол. Показано, что введение ацетата натрия увеличивает летучесть метилацетата и приводит к изменению азеотропного состава в сторону уменьшения содержания воды в системе метилацетат-вода-ацетат натрия. Ацетат натрия практически не оказывает влияния на фазовое равновесие жидкость-пар в системе метилацетат-метанол.

Следовательно, присутствие ацетата натрия оказывает положительное влияние на отгонку органической части маточных растворов от воды.

7. Исследована взаимная растворимость в системах метилацетат-вода - ацетальдегид и метилацетат-вода-ацетат натрия. Показано, что ацетат натрия обладает высаливающим действием по отношению к метилацетату.

8. Показана возможность разделения азеотропной смеси метилацетата с метанолом экстрактивной ректификацией с водой, а также смесей, обогащенных метанолом по сравнению с азеотропной, что позволяет исключить стадию предварительного выделения азеотропной смеси метанол-метилацетат из метанольных растворов.

9. На основе проведенных исследований фазового равновесия жидкость-пар и термодинамико-топологического анализа смесей, подлежащих разделению, предложены принципиальные технологические схемы ректификации метанольных растворов ИВС, отличающиеся качеством выделенного метилацетата. Метилацетат, выделенный по схеме П, содержит до 4 вес.% воды и используется на гидролиз с целью регенерации уксусной кислоты и метанола. Метилацетат, выделенный по схеме I, представляет собой практически безводный продукт и может быть использован также в качестве растворителя при получении ИВС и его производных.

10. Рассчитаны статические параметры ректификационных колонн предложенных технологических схем.

11. Проведено технико-экономическое сравнение предложенных и существующих схем ректификации. Показана экономическая целесообразность использования предложенных схем.

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах:

1. О.В.Уткин, М.И.Балашов, Л.А.Серафимов, "Фазовое равновесие жидкость-пар в системе метилацетат-ацетальдегид-вода при атмосферном давлении", Известия ВУЗ СССР, Серия "Химия и хим.технология", 12, 1360 /1969/.

2. О.В.Уткин, А.В.Кривашов, Л.А.Серафимов, "Влияние ацетата натрия на фазовое равновесие жидкость-пар в системах метилацетат-вода и метилацетат-метанол при атмосферном давлении", Известия ВУЗ СССР, Серия "Химия и хим. технология", 13, 486 /1970/.

3. О.В.Уткин, Л.А.Серафимов, "Фазовое равновесие жидкость-пар в системе метанол-ацетальдегид при атмосферном давлении", Известия ВУЗ СССР, Серия "Химия и хим. технология", 13, 631/1970/.

4. О.В.Уткин, В.П.Лазарева, М.И.Балашов, Л.А.Серафимов, "Фазовое равновесие жидкость-пар в системе метанол-метилацетат-диметилацеталь при 760 мм.рт.ст., Ученые записки МИТХТ им.М.В. Ломоносова, Т.1, Выпуск 1, М., стр.17, 1970.

Материалы диссертации докладывались на научно-технической конференции аспирантов и молодых специалистов МИТХТ в 1969 г.