

## ΠΡΟΒΛΕΨΗ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑΣ ΑΖΕΟΤΡΟΠΙΚΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ ΠΟΥ ΜΕΤΕΧΟΥΝ ΣΕ ΧΗΜΙΚΗ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ

Μ. Παντελή<sup>1\*</sup>, Β. Κουλοχέρης<sup>1</sup>, Ε. Πετροπούλου<sup>1</sup>, Ε. Βουτσάς<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Σχολή Χημικών Μηχανικών, ΕΜΠ, Αθήνα, Ελλάδα

(\*[me.panteli@gmail.com](mailto:me.panteli@gmail.com))

### ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Σε βιομηχανικές εφαρμογές απαντάται πληθώρα μιγμάτων που εμφανίζουν έντονα μη-ιδανική συμπεριφορά, όπως μίγματα που σχηματίζουν αζεότροπα ιδίως παρουσία χημικών αντιδράσεων. Η μελέτη τέτοιων συστημάτων είναι ιδιαίτερα σημαντική για τον έλεγχο της εφικτότητας του διαχωρισμού του επιθυμητού προϊόντος, καθώς και για την εύρεση κατάλληλης εναλλακτικής μεθόδου, όπου ο διαχωρισμός με κλασσική απόσταξη δεν μπορεί να πραγματοποιηθεί. Για το σκοπό αυτό μελετάται η ταυτόχρονη επίλυση της χημικής ισορροπίας με την ισορροπία φάσεων με έμφαση στην επίδραση της επιλογής του θερμοδυναμικού μοντέλου. Αποδεικνύεται ότι ένα μοντέλο πρόβλεψης, όπως είναι το UMR-PRU, οδηγεί σε αξιόπιστα αποτελέσματα. Επίσης, η σημαντικότητα του να ληφθεί υπόψη η πραγματοποίηση της χημικής αντίδρασης καταδεικνύεται από το γεγονός ότι αυτή μπορεί να διευκολύνει τον διαχωρισμό του συστήματος στις ενώσεις του.

### ΕΙΣΑΓΩΓΗ

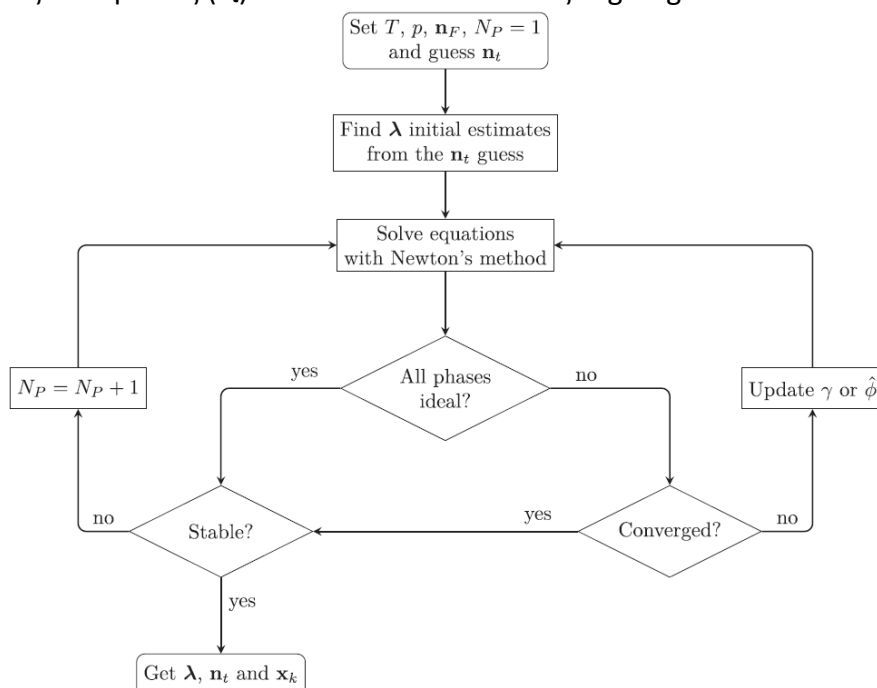
Η παραλαβή τελικού προϊόντος υψηλής καθαρότητας, ειδικά από μίγματα που εμφανίζουν αζεότροπα, αποτελεί μία πρόκληση για τη χημική βιομηχανία. Στην παρούσα εργασία εξετάζεται η ταυτόχρονη επίλυση της ισορροπίας φάσεων και της χημικής ισορροπίας με έμφαση στα μίγματα που εμφανίζουν αζεότροπα. Η σύσταση σε κάθε φάση μετά από την αποκατάσταση της χημικής ισορροπίας και της ισορροπίας φάσεων (CPE: Chemical and Phase Equilibria), εξαρτάται από τη θερμοκρασία και την πίεση στην οποία πραγματοποιείται η αντίδραση, αλλά και από την αρχική ολική σύσταση του μίγματος.<sup>[1]</sup> Πειραματικά έχει μελετηθεί μικρός αριθμός αντιδρώντων συστημάτων σε ισορροπία που σχηματίζουν τόσο υγρή όσο και ατμώδη φάση, με την πλειονότητα να αφορούν σε αντιδράσεις εστεροποίησης και αιθεροποίησης. Όσον αφορά στις υπολογιστικές μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί, οι περισσότερες από αυτές εστιάζουν στη θερμοδυναμική μοντελοποίηση με μοντέλα συντελεστή ενεργότητας όπως είναι τα NRTL και Wilson.<sup>[2-3]</sup> Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν τα συστήματα που εμφανίζουν αζεότροπα. Στις περιπτώσεις αυτές, παρουσία αντίδρασης, συνηθίζεται να χρησιμοποιούνται μετασηματισμένες συστάσεις<sup>[4]</sup> ως προς κάποιο συστατικό αναφοράς, έτσι ώστε να διευκολύνεται η μαθηματική ανάλυση, καθώς ελαττώνονται οι απαιτούμενες μεταβλητές. Οι μετασηματισμένες συστάσεις δεν αντιστοιχούν σε ένα συγκεκριμένο σετ συστάσεων, αλλά αποτελούν γεωμετρικούς τόπους συστάσεων που αντιστοιχούν στις ίδιες συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης. Στα συστήματα αυτά μπορούν να σχηματιστούν και αντιδρώντα αζεότροπα (*reactive azeotropes*). Τα τελευταία εμφανίζονται όταν οι μετασηματισμένες συστάσεις των ενώσεων στις φάσεις που συνυπάρχουν (υγρή και ατμώδη) ταυτίζονται.<sup>[4]</sup> Σε ορισμένα μίγματα, η αντίδραση υποβοηθάει τον διαχωρισμό που διαφορετικά δε θα ήταν εφικτός, διότι παρουσία αντίδρασης δύναται να εξαλειφθούν κάποια από τα επιμέρους αζεότροπα που εμφανίζονται απουσία αντίδρασης.<sup>[4]</sup> Η επίδραση του αντιδρώντος αζεοτρόπου απεικονίζεται σε διαγράμματα Υπολειμματικών Καμπυλών (*Residue Curves*).<sup>[4]</sup> Οι τελευταίες αναπαριστούν τη μεταβολή της σύστασης της υγρής φάσης αυξανόμενης της θερμοκρασίας και αποτελούν έναν εύκολο τρόπο προσδιορισμού του υπολείμματος μιας απόσταξης, για δεδομένη σύσταση τροφοδοσίας. Τα άκρα των Υπολειμματικών Καμπυλών αντιστοιχούν σε καθαρά συστατικά ή αζεότροπα και ορίζονται από κόμβους. Ο κόμβος με το υψηλότερο σημείο βρασμού μίας περιοχής του διαγράμματος είναι ευσταθής και όλες οι καμπύλες της περιοχής αυτής καταλήγουν σε αυτόν. Αντίθετα, ο κόμβος με το χαμηλότερο σημείο βρασμού μίας περιοχής είναι ασταθής και από αυτόν απομακρύνονται οι

υπολειματικές καμπύλες. Τέλος, ενώσεις ή αζεότροπα με σημεία βρασμού μεταξύ των σημείων βρασμού των ευσταθών και ασταθών κόμβων αποτελούν τα λεγόμενα *σαγματικά σημεία*. Στα τελευταία εισέρχονται και ύστερα εξέρχονται οι Υπολειμματικές Καμπύλες. Οι κόμβοι αζεοτρόπων σχηματίζουν τα επιτρεπτά όρια απόσταξης, χωρίζοντας το διάγραμμα σε δύο ή περισσότερες ανεξάρτητες περιοχές, αποδεικνύοντας έτσι τη μη-εφικτότητα πλήρους διαχωρισμού του συστήματος.

Η επιλογή κατάλληλου θερμοδυναμικού μοντέλου για ένα σύστημα σε συνδυασμό με μία αξιόπιστη σταθερά ισορροπίας αντίδρασης είναι βασικής σημασίας για την πραγματοποίηση υπολογισμών υψηλής ακρίβειας. Αυτό είναι ιδιαίτερα σημαντικό για τη μελέτη της εφικτότητας του διαχωρισμού με απόσταξη, σε περίπτωση όπου εμφανίζεται αντιδρών αζεότροπο.

### ΑΛΓΟΡΙΘΜΟΣ ΕΠΙΛΥΣΗΣ CPE

Για την επίλυση της ισορροπίας φάσεων με ταυτόχρονη χημική αντίδραση χρησιμοποιείται ένας μη-στοιχειομετρικός αλγόριθμος ελαχιστοποίησης της ελεύθερης ενέργειας Gibbs.<sup>[1,5-6]</sup> Ο αλγόριθμος αυτός μπορεί να εφαρμοστεί σε μη-ιδανικά συστήματα πολλαπλών φάσεων, όπου λαμβάνουν χώρα πολλαπλές αντιδράσεις. Η ελαχιστοποίηση της ενέργειας Gibbs εξασφαλίζει την ισορροπία φάσεων και χημικών αντιδράσεων στο τελικό μίγμα και γίνεται μέσα από μία επαναληπτική διαδικασία με τη βοήθεια πολλαπλασιαστών Lagrange ( $\lambda$ ) (**Σχήμα 1**). Ως είσοδοι στον αλγόριθμο δίνονται η θερμοκρασία ( $T$ ), η πίεση ( $P$ ), τα συνολικά moles στην τροφοδοσία ( $n_F$ ) και μία εκτίμηση των συνολικών moles στην ισορροπία ( $n_t$ ). Ως έξοδοι του αλγορίθμου λαμβάνονται τα moles στην ισορροπία ( $n_t$ ), ο αριθμός των φάσεων σε ισορροπία ( $N_P$ ), οι συστάσεις των ενώσεων στις δύο φάσεις ( $x_t$ ) και οι πολλαπλασιαστές Lagrange των ενώσεων.<sup>[1]</sup>



**Σχήμα 1.** Διάγραμμα ροής του αλγορίθμου επίλυσης ταυτόχρονης χημικής ισορροπίας και ισορροπίας φάσεων (CPE).<sup>[1]</sup>

### ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ

Στις αντιδράσεις εστεροποίησης και αιθεροποίησης που μελετώνται, συμμετέχουν πολικά συστατικά που αναπτύσσουν δεσμούς υδρογόνου, όπως είναι οι αλκοόλες, το νερό, οι εστέρες και τα καρβοξυλικά οξέα. Συνεπώς, εμφανίζονται μεγάλες αποκλίσεις από την ιδανικότητα και ως εκ τούτου, η επιλογή κατάλληλου θερμοδυναμικού μοντέλου για την ακριβή περιγραφή της ισορροπίας φάσεων είναι ιδιαίτερα σημαντική. Στη βιβλιογραφία για το σκοπό αυτό εφαρμόζονται κατά βάση μοντέλα συντελεστή ενεργότητας τα οποία μπορούν να περιγράψουν με ικανοποιητική

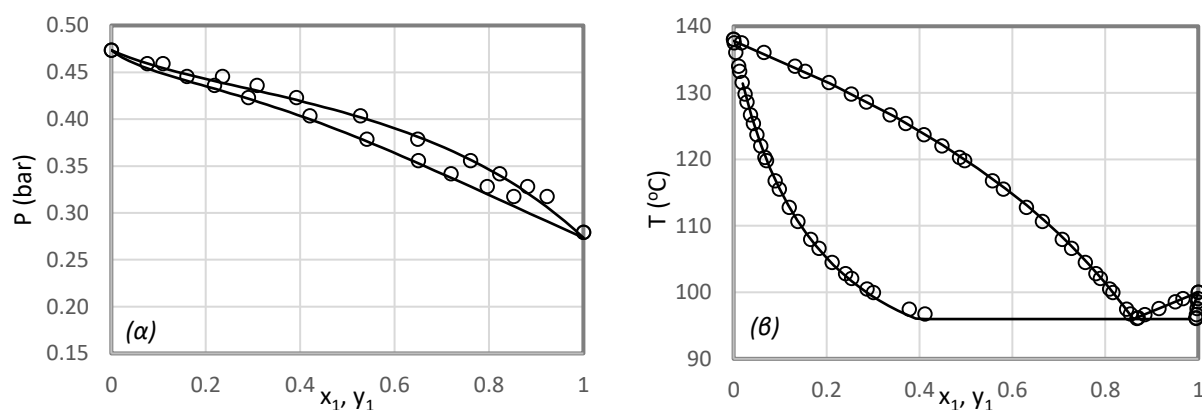
ακρίβεια τέτοιες συμπεριφορές. Στην παρούσα εργασία μελετάται η επίδραση του θερμοδυναμικού μοντέλου στον υπολογισμό της αποκατάστασης χημικής ισορροπίας και ισορροπίας φάσεων με εφαρμογή των μοντέλων συντελεστή ενεργότητας NRTL, UNIQUAC και UNIFAC, αλλά και ενός μοντέλου πρόβλεψης, που ανήκει στην κατηγορία των EoS/G<sup>E</sup>. Το τελευταίο, UMR-PRU, συνδυάζει την καταστατική εξίσωση Peng-Robinson<sup>[7]</sup> με το μοντέλο συντελεστή ενεργότητας UNIFAC<sup>[8]</sup>, μέσω προηγμένων κανόνων ανάμιξης, των λεγόμενων Universal Mixing Rules (UMR)<sup>[9-10]</sup>.

### ΕΛΕΓΧΟΣ ΑΛΓΟΡΙΘΜΟΥ: ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΑΜΥΛΙΚΟΥ ΕΣΤΕΡΑ

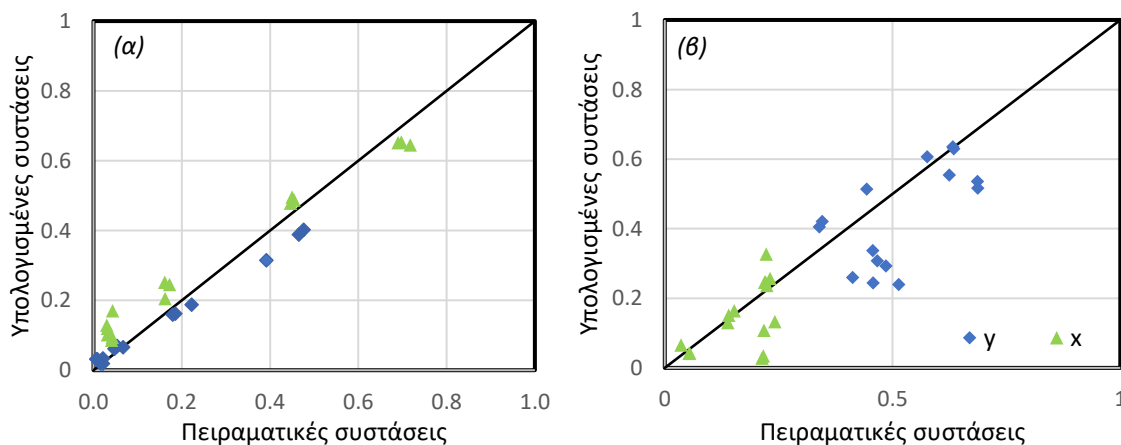
Αρχικά εφαρμόζεται η μεθοδολογία της ταυτόχρονης επίλυσης ισορροπίας φάσεων και χημικής ισορροπίας σε ένα σύστημα που δεν εμφανίζει αζεότροπα, αλλά για το οποίο υπάρχουν τέτοια πειραματικά δεδομένα, και συγκεκριμένα την αντίδραση εστεροποίησης αμυλικής αλκοόλης με οξικό οξύ<sup>[2]</sup> (εξ. 1).



Για την επίλυση της ισορροπίας φάσεων επιλέγεται το μοντέλο NRTL έτσι ώστε να μπορεί να πραγματοποιηθεί απευθείας σύγκριση των αποτελεσμάτων με τη βιβλιογραφία<sup>[2]</sup>. Το συγκεκριμένο θερμοδυναμικό μοντέλο περιγράφει με ικανοποιητική ακρίβεια την ισορροπία φάσεων μεταξύ των συστατικών, ακόμη και για τα μίγματα οξικού οξέος/νερού και νερού/αμυλικής αλκοόλης τα οποία εμφανίζουν έντονα μη-ιδανική συμπεριφορά λόγω του σχηματισμού διμερών και αζεοτρόπου αντίστοιχα (Σχήμα 2).



**Σχήμα 2.** Αποτελέσματα πρόβλεψης της ισορροπίας φάσεων ατμών-υγρού με το NRTL (μαύρη συνεχής γραμμή). (α) οξικό οξύ/νερό σε  $T = 353.15 \text{ K}$ <sup>[11]</sup> και (β) νερό/αμυλική αλκοόλη, σε  $P = 1.01325 \text{ bar}$ <sup>[12]</sup>.



**Σχήμα 3.** Αποτελέσματα ταυτόχρονης επίλυσης χημικής ισορροπίας και ισορροπίας φάσεων για την παραγωγή οξικού αμυλεστέρα, (α) ως προς τη σύσταση της αμυλικής αλκοόλης και (β) ως προς τη σύσταση του νερού. Οι πειραματικές συστάσεις λαμβάνονται από τους Lee et al.<sup>[2]</sup>

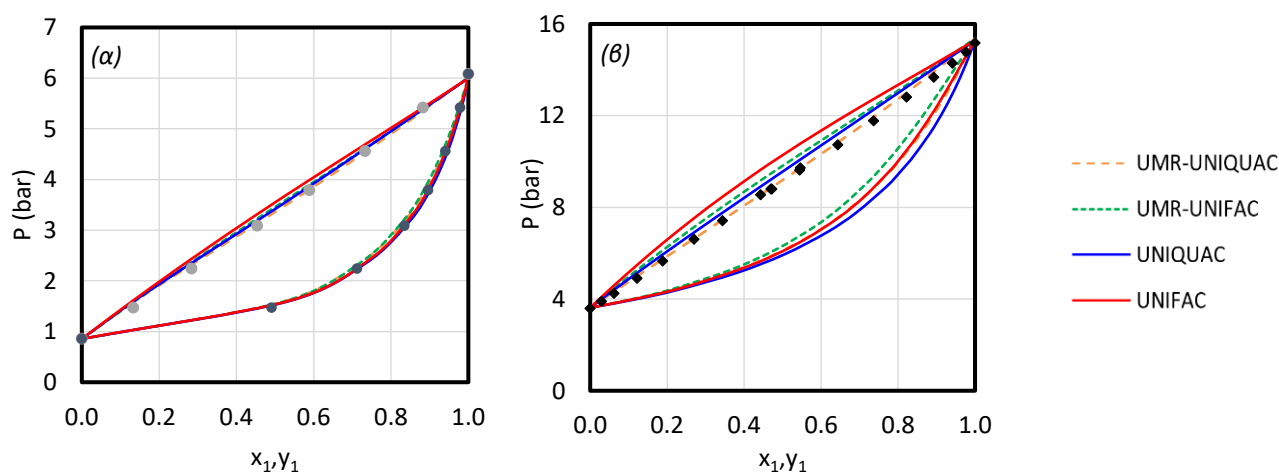
Το μοντέλο καταλήγει σε πολύ καλή πρόβλεψη των συστάσεων τόσο στην υγρή όσο και στην αέρια φάση μετά την αποκατάσταση της χημικής ισορροπίας (**Σχήμα 3**). Έτσι, αποδεικνύεται η αξιοπιστία του αλγορίθμου επίλυσης της ισορροπίας φάσεων με ταυτόχρονη χημική αντίδραση.

### ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΜΤΒΕ

Μετά από την επιτυχή εφαρμογή του αλγορίθμου στην αντίδραση εστεροποίησης, η μεθοδολογία εφαρμόζεται στην αντίδραση παραγωγής μέθυλο-τριτοταγούς-βουτυλαιθέρα (MTBE). Πρόκειται για μία ιδιαίτερα σημαντική ένωση για την πετρελαϊκή βιομηχανία, καθώς χρησιμοποιείται κατά κόρον ως πρόσθετο της βενζίνης για την αύξηση του αριθμού οκτανίου. Το MTBE παράγεται από την αντίδραση του ισοβουτενίου με μεθανόλη<sup>[13]</sup> (εξ. 2) και μεταξύ των ενώσεων της αντίδρασης παραγωγής του σχηματίζονται αζεότροπα.

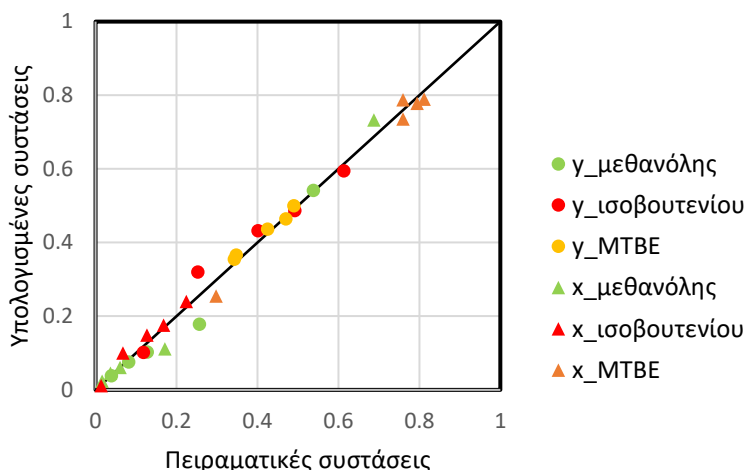


Για τον έλεγχο της επίδρασης των θερμοδυναμικών μοντέλων, εφαρμόζονται τα μοντέλα συντελεστή ενεργότητας UNIQUAC και UNIFAC, καθώς και το μοντέλο UMR-PRU καθαρά ως μοντέλο πρόβλεψης, χρησιμοποιώντας τις παραμέτρους των δύο προηγούμενων μοντέλων (UMR-UNIQUAC, UMR-UNIFAC). Πολύ καλά αποτελέσματα συσχέτισης και πρόρρησης της ισορροπίας φάσεων ατμών – υγρού δυαδικών μιγμάτων λήφθηκαν με όλα τα μοντέλα. Ενδεικτικά αποτελέσματα απεικονίζονται στο **Σχήμα 4**.



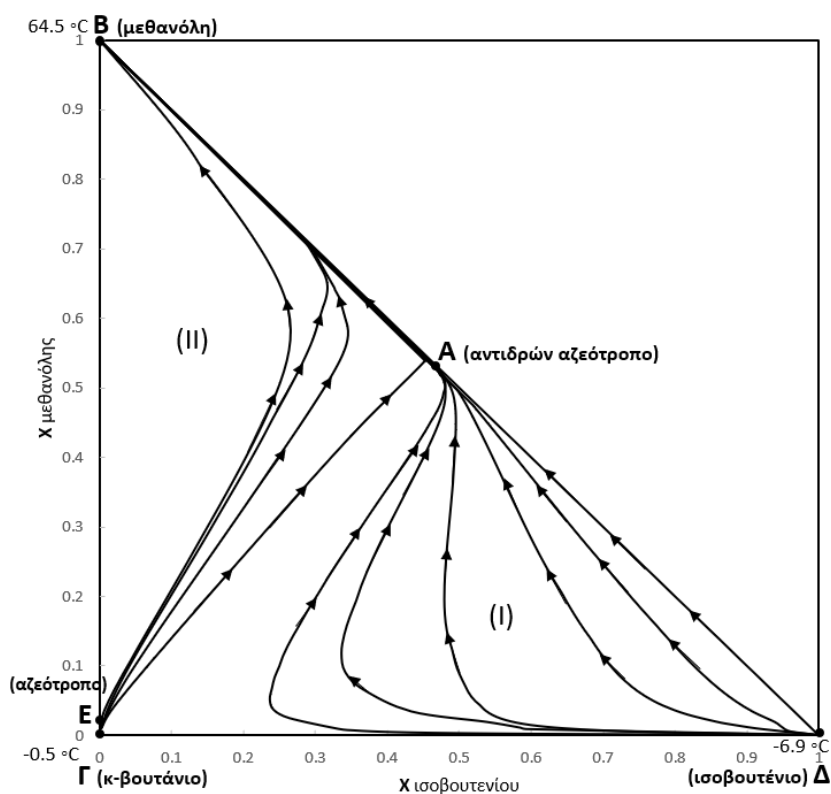
**Σχήμα 4.** Αποτελέσματα πρόβλεψης της ισορροπίας φάσεων ατμών-υγρού με τα μοντέλα UNIQUAC, UNIFAC, UMR-UNIQUAC και UMR-UNIFAC. (α) ισοβουτένιο (1) /MTBE (2) σε  $T = 353.15 \text{ K}^{[14]}$  και (β) κ-βουτάνιο (1) /MTBE (2) σε  $T = 373.17 \text{ K}^{[15]}$

Στη συνέχεια, τα μοντέλα εφαρμόστηκαν για τον υπολογισμό της ισορροπίας φάσεων του τετραδικού μίγματος των ενώσεων που μετέχουν στην αντίδραση παραγωγής MTBE. Τα αποτελέσματα είναι πολύ ικανοποιητικά με όλα τα μοντέλα. Το καλύτερο από αυτά είναι το UMR-UNIFAC, που οδηγεί σε μέσο σφάλμα 0.55 % ως προς την πίεση σημείου φυσαλίδας. Στη συνέχεια τα μοντέλα εφαρμόστηκαν με επιτυχία στην πρόβλεψη της ισορροπίας φάσεων με ταυτόχρονη χημική αντίδραση. Ειδικότερα, το μοντέλο UMR-UNIFAC αποδείχθηκε ότι προβλέπει με ικανοποιητική ακρίβεια τις συστάσεις μετά την αποκατάσταση της ισορροπίας. Αυτό αποδεικνύεται και από τις αποκλίσεις από τα πειραματικά δεδομένα<sup>[13,16]</sup>, οι οποίες δεν υπερβαίνουν το 0.055. Το μοντέλο UMR-UNIFAC αποδείχθηκε ότι προβλέπει πολύ ικανοποιητικά και τις συστάσεις μετά την αποκατάσταση της χημικής ισορροπίας και ισορροπίας φάσεων, όπως φαίνεται ενδεικτικά στο **Σχήμα 5**.



**Σχήμα 5.** Αποτελέσματα ταυτόχρονης επίλυσης χημικής ισορροπίας και ισορροπίας φάσεων για την σύνθεση MTBE απουσία αδρανούς με το μοντέλο UMR-UNIFAC. Οι πειραματικές συστάσεις λαμβάνονται από τους Nezbeda et al.<sup>[3]</sup>

Επειδή το μοντέλο UMR-UNIFAC οδηγεί συνολικά στις μικρότερες αποκλίσεις, χρησιμοποιήθηκε για την κατασκευή του διαγράμματος Υπολειμματικών Καμπυλών που περιγράφει το σύστημα (Σχήμα 6).



**Σχήμα 6.** Υπολειμματικές Καμπύλες (Residue Curves)<sup>[17]</sup> για το αντιδρών σύστημα σύνθεσης MTBE από μεθανόλη και ισοβουτένιο παρουσία κ-βουτανίου. Η απεικόνιση γίνεται ως προς μετασηματισμένες συστάσεις.

Από το Σχήμα 6 διαπιστώνεται ότι η μορφή των Υπολειμματικών Καμπυλών με το μοντέλο UMR-UNIFAC είναι παρόμοια με αυτή των Ung και Doherty.<sup>[4]</sup> Παρατηρείται η εμφάνιση αντιδρώντος αζεοτρόπου πάνω στην υποτείνουσα του τριγωνικού διαγράμματος (κόμβος A), δηλαδή σε μηδενική σύσταση αδρανούς (κ-βουτανίου). Αυτό, όπως φαίνεται, χωρίζει το τρίγωνο σε δύο περιοχές απόστασης: την περιοχή (I) και την περιοχή (II). Συγχρόνως, το αζεότροπο που υπάρχει απουσία αντίδρασης μεταξύ μεθανόλης και ισοβουτενίου εξαλείφεται. Αυτό φαίνεται από το

**Σχήμα 6**, αφού πλέον ο κόμβος A συμπεριφέρεται ως ευσταθής κόμβος για τις καμπύλες της κάτω τριγωνικής περιοχής αλλά ως σαγματικό σημείο για τις καμπύλες της άνω τριγωνικής περιοχής. Επομένως, ξεκινώντας από τροφοδοσία εντός της περιοχής (II), είναι δυνατή η παραλαβή μεθανόλης υψηλής καθαρότητας. Αν εξακολουθούσε να υπάρχει το αζεότροπο μεταξύ ισοβουτενίου και μεθανόλης, ο κόμβος της υποτείνουσας του τριγώνου θα ήταν ευσταθής και για τις δύο περιοχές και δε θα επέτρεπε την παραλαβή μεθανόλης υψηλής καθαρότητας στο απόσταγμα. Προκύπτει ότι υψηλές συστάσεις του επιθυμητού προϊόντος, του MTBE, λαμβάνονται για συστάσεις κοντινές σε αυτές του αντιδρώντος αζεοτρόπου, πράγμα που συμβαδίζει με τα αποτελέσματα των Ung και Doherty<sup>[4]</sup>. Επομένως, εάν θέλουμε να λάβουμε υψηλή καθαρότητα MTBE, προτείνεται η αρχική τροφοδοσία να ανήκει στην περιοχή (I) του διαγράμματος.

## ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα εργασία εφαρμόζεται ένας μη-στοιχειομετρικός αλγόριθμος για την ταυτόχρονη επίλυση της χημικής ισορροπίας και ισορροπίας φάσεων σε συστήματα που εμφανίζουν ισχυρές αποκλίσεις από την ιδανικότητα. Τα αποτελέσματα της ισορροπίας επιβεβαιώνονται με σύγκριση με πειραματικά δεδομένα και στη συνέχεια πραγματοποιείται μελέτη της επίδρασης του επιλεγόμενου θερμοδυναμικού μοντέλου. Πιο συγκεκριμένα, επιλέγονται τα ευρέως χρησιμοποιούμενα μοντέλα συντελεστή ενεργότητας UNIQUAC και UNIFAC και συγκρίνονται με ένα μοντέλο που ανήκει στην κατηγορία των EoS/G<sup>E</sup>, το UMR-PRU. Το τελευταίο μελετάται ως μοντέλο πρόβλεψης, λαμβάνοντας τις απαιτούμενες παραμέτρους αλληλεπίδρασης από τα προηγούμενα μοντέλα (UMR-UNIQUAC, UMR-UNIFAC). Αποδεικνύεται ότι όλα τα μοντέλα και ιδίως το UMR-UNIFAC, περιγράφουν πολύ καλά τα δυαδικά συστήματα και καταλήγουν σε πολύ ικανοποιητικά αποτελέσματα ως προς την αποκατάσταση της χημικής ισορροπίας. Η χρήση του UMR-UNIFAC για την αναπαράσταση Υπολειμματικών Καμπυλών αποδείχθηκε επιτυχής αφού αναπαράγει τα ευρήματα του Doherty<sup>[4]</sup> ως προς την ύπαρξη αντιδρώντος αζεοτρόπου. Έτσι, συμπεραίνεται ότι το μοντέλο πρόβλεψης UMR-PRU αποτελεί ένα αξιόπιστο εργαλείο για τη μελέτη της εφικτότητας του διαχωρισμού αντιδρώντων αζεοτροπικών μιγμάτων.

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] C. Tsanas, E.H. Stenby, W. Yan. *Chem. Eng. Sci.* (2017) 174, 112-126.
- [2] M.-J. Lee, S.-L. Chen, C.-H. Kang, H.-m. Lin. *Ind. Eng. Chem. Res.* (2000) 39 (11), 4383-4391.
- [3] M. Lísal, W.R. Smith, I. Nezbeda. *AIChE J.* (2000) 46 (4), 866-875.
- [4] S. Ung, M.F. Doherty. *AIChE J.* (1995) 41 (11), 2383-2392.
- [5] M.L. Michelsen. *Fluid Phase Equilibr.* (1989) 53, 73-80.
- [6] J.M. Michael L. Michelsen, *Thermodynamic Models: Fundamentals and Computational Aspects*, Tie-Line Publications, (2007).
- [7] D.-Y. Peng, D.B. Robinson. *Ind. Eng. Chem. Fundam.* (1976) 15 (1), 59-64.
- [8] A. Fredenslund, R.L. Jones, J.M. Prausnitz. *AIChE J.* (1975) 21 (6), 1086-1099.
- [9] E. Voutsas, V. Louli, C. Boukouvalas, K. Magoulas, D. Tassios. *Fluid Phase Equilib.* (2006) 241 (1-2), 216-228.
- [10] E. Voutsas, K. Magoulas, D. Tassios. *Ind. Eng. Chem. Res.* (2004) 43 (19), 6238-6246.
- [11] J. Gmehling, Onken, U., & Arlt, W., *Aqueous-Organic System*, DECHEMA, (1991).
- [12] T.H. Cho, K. Ochi, K. Kojima, *Isobaric Vapor-Liquid Equilibria for Binary Systems with Limited Miscibility, Water-n-Amyl Alcohol and Water-Isoamyl Alcohol*, (1984).
- [13] J.F. Izquierdo, F. Cunill, M. Vila, J. Tejero, M. Iborra. *J. Chem. Eng. Data* (1992) 37 (3), 339-343.
- [14] A.-D. Leu, D.B. Robinson. *J. Chem. Eng. Data* (1999) 44 (3), 398-400.
- [15] W.V.W. H.L. Wilson. (1994), 63=115.
- [16] J. Tejero, F. Cunill, J.F. Izquierdo. *Ind. Eng. Chem. Res.* (1988) 27 (2), 338-343.
- [17] S. Widagdo, W.D. Seider. *AIChE J.* (1996) 42 (1), 96-130.