

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه علم و صنعت ایران

دانشکده مهندسی شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد

رشته مهندسی شیمی - گرایش طراحی، شبیه سازی و کنترل فرایندها

موضوع:

مدل سازی و شبیه سازی برج تقطیر واکنشی تولید متیل استات

استاد راهنما:

آقای دکتر منصور شیروانی

استاد مشاور:

آقای دکتر محمد علی موسویان

تهیه و تدوین:

سید زمان عظیمی

اسفند ماه ۱۳۸۳

تقدیر و تشکر

**از کلیه عزیزانی که در کار تهیه و تدوین این پایان نامه به من یاری رساندند،
مخصوصاً آقای دکتر موسویان که همواره مشوق من بودند، تشکر و
قدردانی می نمایم.**

فصل اول: جداسازی واکنشی و تقطیر واکنشی..... ۱

۱-فوائد RD..... ۳

۲-فرایند تقطیر واکنشی..... ۴

۳-خواص عمومی متیل استات..... ۷

فصل دوم: تعادل فازی در سیستمهای مایع-بخار (بدون واکنش شیمیایی)..... ۹

۱-خواص ترمودینامیکی سیستم غیر واکنشی اسید استیک-متانول-متیل استات-آب..... ۱۱

۱-۱-خواص ترمودینامیکی فاز مایع..... ۱۱

۱-۱-۱-فعالیت..... ۱۱

۱-۱-۲-فشار بخار اشباع..... ۱۱

۱-۱-۳-ظرفیت حرارتی فشار ثابت..... ۱۲

۱-۱-۴-انتالپی تبخیر..... ۱۲

۲-۱-خواص ترمودینامیکی فاز بخار..... ۱۴

۱-۲-۱-دانسیته فاز بخار..... ۱۴

۱-۲-۲-ضریب فوگاسیته در محلول..... ۱۵

۱-۲-۳-فوگاسیته جزء خالص..... ۱۵

۱-۲-۴-ظرفیت حرارتی در فشار ثابت برای گاز ایده آل..... ۱۵

۳-۱-انتالپی مایع و بخار..... ۱۵

۲-نمودارهای ترمودینامیکی سیستم..... ۱۸

فصل سوم: تعادل فازی مایع-بخار در سیستمهای همراه با واکنش شیمیایی..... ۲۸

۱-تعادل شیمیایی..... ۲۹

۱-۱-تعادل در سیستمهای واکنشی (سیستمهای تک فازی)..... ۲۹

۲-۱-تعادل در سیستمهای واکنشی (سیستمهای دو فازی)..... ۳۳

۳-۱-تبخیر باز..... ۳۳

۴-۱-آزئوتروپ در سیستمهای واکنشی..... ۳۶

۵-۱-اثر سینتیک بر روی RCM در سیستمهای واکنشی..... ۴۱

۱-۵-۱-تفسیر مقادیر مختلف عدد دامکوهرل..... ۴۳

۲-۲-RCM مربوط به سیستم واکنشی تولید متیل استات..... ۴۷

۱-۲-ترمودینامیک سیستم..... ۴۷

۲-۲-سینتیک واکنش..... ۴۸

فصل چهارم: تاریخچه شبیه سازی برج تقطیر واکنشی و بررسی مدل‌های موجود..... ۶۰

۶۱	۱-تاریخچه مدل‌سازی و شبیه‌سازی برج‌های واکنشی.....
۶۴	۲-شبیه‌سازی.....
۶۴	۲-۱-مراحل اساسی در شبیه‌سازی
۶۶	۱-۳-شبیه‌سازی‌های کامپیوتری موجود و محدودیتها.....
۶۷	۱-۴-عناصر اصلی شبیه‌سازی.....
۶۹	۳-مدل‌سازی برج تقطیر واکنشی.....
۶۹	۳-۱-مدل مراحل تعادلی.....
۶۹	۳-۱-۱-مدل مراحل تعادلی کامل (EQ).....
۷۰	۳-۱-۲-مدل مراحل تعادلی با در نظر گرفتن بازده سینی.....
۷۰	۳-۱-۳-مدل مراحل تعادلی با فرض عدم تعادل شیمیایی.....
۷۰	۳-۱-۴-مدل مراحل تعادلی با فرض عدم تعادل شیمیایی و تعادل فازی.....
۷۰	۳-۲-مدل مراحل غیر تعادلی (NEQ).....
۷۲	۳-۲-۱-مدل غیر تعادلی سلولی (Cell NEQ).....
۷۴	فصل پنجم : مدل‌سازی و شبیه‌سازی.....
۷۵	۱-مدل‌سازی ریاضی.....
۷۵	۱-۱-مدل مراحل تعادلی.....
۷۵	۱-۱-۱-معادلات MESH.....
۷۹	۱-۱-۲-درجه آزادی برج.....
۸۰	۱-۱-۳-الگوریتم‌های حل.....
۸۴	۱-۱-۴-حل معادلات مدل.....
۸۷	۲-نتایج شبیه‌سازی.....
۸۷	۲-۱-شبیه‌سازی با استفاده از مدل مراحل تعادلی کامل.....
۸۸	۲-۲-شبیه‌سازی با استفاده از مدل مراحل تعادلی با فرض عدم تعادل شیمیایی.....
۱۰۱	۲-۳-بحث.....
۱۰۱	۲-۳-۱-مدل تعادلی کامل (حالت ۱).....
۱۰۴	۲-۳-۲-مدل تعادلی با فرض عدم تعادل شیمیایی (حالت ۲).....
۱۰۸	-نتیجه‌گیری و پیشنهادات.....

ضمایم

ضمیمه ۱: مراجع

ضمیمه ۲: فهرست جداول و اشکال

ضمیمه ۳: کد کامپیوتری برنامه شبیه‌سازی برج تقطیر واکنشی

چکیده

فرایند تقطیر واکنشی (Reactive Distillation یا RD) به عنوان عمومی ترین و کاربردی-ترین شکل جداسازی واکنشی (Reactive Separation) اخیراً کاربرد گسترده ای در مهندسی شیمی پیدا کرده است. این فرایند به دلیل مجتمع کردن دو واحد عملیاتی واکنشگر (Reactor) و جداساز (Separator) توجه بسیاری از محققین را به خود جلب کرده است. در این میان فرایند تولید متیل استات به عنوان فرایند پایه و فرایندی که تقطیر واکنشی با این فرایند شکل تجاری گسترده ای به خود گرفت، اهمیت خاص دارد.

در تحقیقاتی که بر روی فرایند تقطیر واکنشی صورت گرفته است و بنای آنها بر روی مدلسازی این فرایند می باشد، کمتر بر روی ترمودینامیک و سینتیک این فرایند تأکید شده است. اما در این تحقیق ترمودینامیک و سینتیک فرایند تقطیر واکنشی تولید متیل استات با کاتالیست غیر همگن نیز مورد توجه قرار گرفته است و بحث و بررسی نسبتاً کاملی بر روی آن شده است. در بخش ترمودینامیک، نمودارهای T-x دو جزئی ترکیبات مختلف در فشارهای مختلف تولید شده است و آزنوتروپ برخی ترکیبات دو جزئی محاسبه شده است. با لحاظ کردن سینتیک تولید این ماده در یک محیط با کاتالیست غیر همگن، نمودارهای RCM مربوط به تولید متیل استات با لحاظ نمودن واکنش جانبی تولید دی متیل اتر از متانول نیز تولید شده است. نقش عدد دامکوهلر (Da) که نشان دهنده رژیم کنترل کننده (ترمودینامیک یا ترمودینامیک- سینتیک) می باشد نیز مورد بررسی قرار گرفته است.

در قسمت دیگر، مدلسازی برج تقطیر سینی دار واکنشی، دارای کاتالیست غیر همگن آمبر لیست ۱۵، با استفاده از نرم افزار MATLAB Ver.7 انجام گرفته است. این برج، در دو حالت تعادلی و Rate Based مدلسازی شده است و نتایج آن در یک مورد با نتایج کار تجربی Bessling و در یکسری موارد دیگر با نتایج حاصل از نرم افزار Hysys Ver. 3.1 مقایسه شده

است. پروفیل‌های دما، فشار، ترکیب و جریان‌های داخلی مایع و بخار نیز بدست آمده‌اند. به ازای یک مقدار معین مایع برگشتی (Reflux)، یک Max برای میزان خلوص متیل استات در جریان بالای برج بدست می‌آید که نشان‌دهنده رفتاری متفاوت نسبت به برج تقطیر معمولی می‌باشد. نتایج بدست آمده در توافق نزدیکی با نتایج تجربی و نتایج حاصل از نرم افزار می‌باشند.

کلمات کلیدی: تقطیر واکنشی، متیل استات، کاتالیست غیر همگن، عدد دامکوهلر، RCM، مدلسازی.

مقدمه

با رشد و توسعه تکنولوژی، نیاز به مواد شیمیایی ارزانتر و با صرفه اقتصادی تر فزونی می-گیرد. در همین راستا مهندسين فرایند به عنوان طراحان و توسعه دهندگان فرایندهای شیمیایی سعی در برآوردن این خواسته بحق دارند. یکی از روشهای ممکن، فراوری مواد خام و یا تولید محصولات با حداقل تجهیزات از طریق مجتمع کردن چندین فرایند در یک دستگاه می باشد. با پیشرفت دانش مهندسی شیمی این شاخه از مهندسی شیمی که جداسازی واکنشی (Reactive Separation) نامیده می شود، به گونه ای فزاینده در حال رشد است به صورتیکه در قرن آینده به یکی از نقاط پایداری و پیشرفت مهندسی شیمی تبدیل خواهد گشت. تقطیر واکنشی که به اختصار RD نامیده می شود، بیشترین رشد را در میان گرایشهای این شاخه نوین از مهندسی شیمی داشته است به صورتی که بیشترین حجم تحقیقات در زمینه جداسازی واکنشی در زمینه تقطیر واکنشی صورت گرفته است.

با توجه به این چشم انداز، بر آن شدم تا با آشنایی با این شاخه مهندسی شیمی با دانش روز آشنا شده و سهم خود را در پیشرفت این شاخه دانش (هرچند ناچیز) ادا نمایم. در نتیجه تحقیق این پایان نامه به مدلسازی برج تقطیر واکنشی تولید متیل استات به عنوان پایه تقطیر واکنشی و نخستین واحد تجاری استفاده کننده از این تکنیک، اختصاص داده شد. امید است نتایج آن گامی باشد هر چند کوچک باشد در راه اعتلای ایران.

فصل اول

جدا سازی واکنشی و تقطیر واکنشی

جداسازی واکنشی (Reactive Separation) یکی از تکنیکهای جدید در تولید و جداسازی مواد است که اخیراً توسط محققین مورد توجه قرار گرفته است. این تکنیک به خاطر مجتمع کردن دو یا چند واحد عملیاتی در یک واحد عملیاتی به طور ذاتی مورد توجه مهندسين فرایند و طراحان میباشد. جداسازی واکنشی شامل محدوده وسیعی از واحدهای عملیاتی مانند قسمتهای زیر است:

الف- استخراج همراه با واکنش (Reactive Extraction).

ب- جذب همراه با واکنش (Reactive Absorption):

جذب همراه با واکنش از گذشته مورد استفاده قرار می گرفته است. از جمله این فرایندها می توان از شیرین سازی جریان گاز طبیعی از طریق جذب اسید سولفیدریک و دی اکسید کربن توسط محلولهای آمین نام برد.

ج- تبلور همراه با واکنش (Reactive Crystallization):

در این تکنیک عمل تبلور و واکنش در یک واحد انجام می گیرند. از جمله این فرایندها می توان به جداسازی مخلوط های راسمیک حاصل از تولید آمینو اسیدها اشاره کرد.

د- جداسازی به کمک غشاء همراه با واکنش (Reactive Membrane)

ه- تقطیر همراه با واکنش (Reactive Distillation):

کاربردی ترین بخش جداسازی واکنشی تقطیر واکنشی است که در آن از یک برج تقطیر برای انجام واکنش و جداسازی محصولات توأم استفاده می شود. اضافه کردن جداسازی به ناحیه واکنش موجب برهمکنشهای زیر می شود:

۱. تعادل بخار-مایع

۲. انتقال جرم بخار-مایع

۳. انتقال حرارت بخار-مایع

۴. نفوذ درون کاتالیست (برای فرایندهای کاتالیستی غیر همگن)

۵. سینتیک شیمیایی

از جمله محصولاتی که می توان با استفاده از این تکنیک تولید کرد مواد زیر میباشند:

- استرها (متیل استات، اتیل استات، بوتیل استات و ...)

- MTBE

- MTAE

- اتیلن گلايکول

- واکنشهای آلکیلاسیون (کیومن، ایزو اکتان)

- اکسید پروپیلن

۱-فوائد RD

- ساده سازی یا کاهش سیستم جداسازی که میتواند منجر به کاهش سرمایه گذاری به میزان قابل توجهی شود.

- افزایش تبدیل واکنشگر تا ۱۰۰٪.

- کاهش هزینه های برگشتی (Recycling) واکنشگرها از طریق افزایش تبدیل.

- افزایش Selectivity با خارج کردن یکی از محصولات از مخلوط واکنش.

- کاهش یا حذف اثر واکنشهای جانبی از طریق پایین نگهداشتن غلظت یکی از اجزاء.

- جلوگیری از آزنوتروپ.

- جلوگیری از تشکیل نقاط داغ با استفاده از تبخیر مایع در اثر گرمای واکنش و کاهش

بار حرارتی ریبویلر.

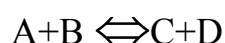
در برابر فوایدی که برای RD شمرده شد، محدودیتهای و مشکلاتی نیز در استفاده از این

فرایند وجود دارد که به برخی از آنها اشاره می شود:

- محدودیتهای فراریت. محصولات و ترکیبات باید فراریت مناسبی داشته باشند تا غلظتهای بالای واکنشگرها و غلظتهای پایین محصولات را در ناحیه واکنش نگهدارند.
- زمان اقامت. اگر زمان اقامت برای واکنش خیلی طولانی باشد، برج بزرگ و ماندگی (Holdup) بالایی مورد نیاز خواهد بود که در نتیجه ممکن است استفاده از آرایش راکتور-جداساز مناسبتر باشد.
- Scaleup. برای جریانهای با دبی بالا، طراحی فرایند RD بخاطر مشکلات توزیع مایع در برجهای پر شده مشکل است.
- عدم تطابق شرایط فرایندی. در بعضی از فرایندها، شرایط بهینه دمایی و فشاری برای تقطیر ممکن است از نقطه بهینه واکنش دور باشد و بالعکس.

۲- فرایند تقطیر واکنشی

واکنش برگشت پذیر زیر را در نظر بگیرید:

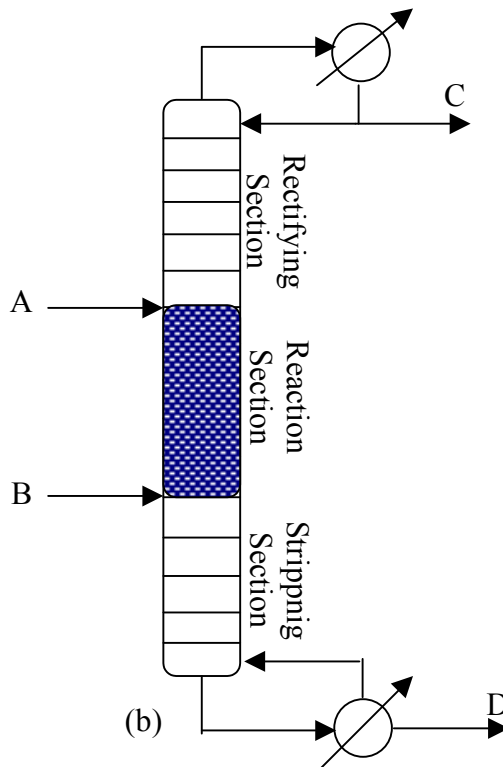
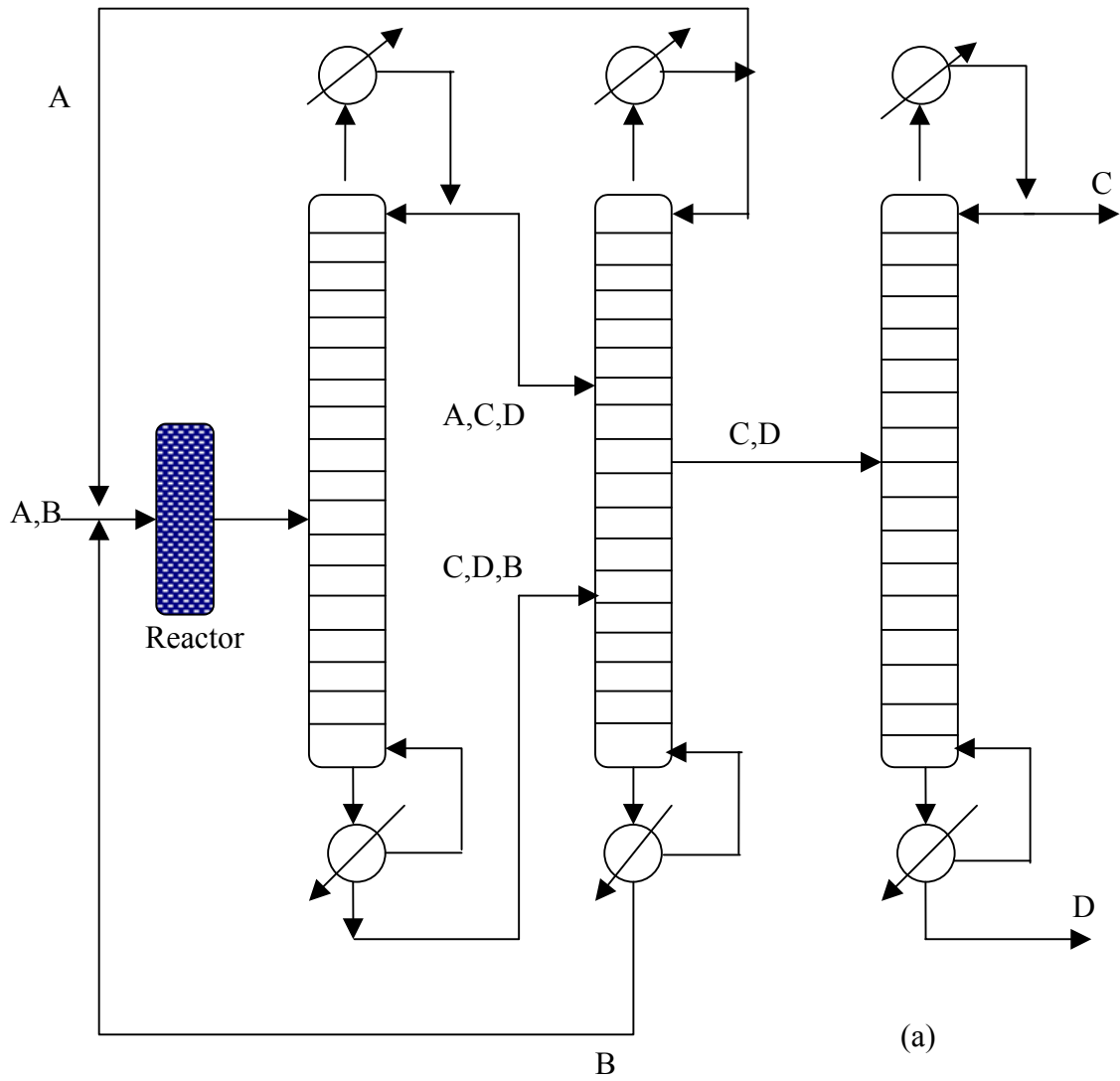


که نقاط جوش اجزاء از توالی زیر پیروی می کند:



نمودار جریانی این فرایند شامل یک راکتور با مجموعه ای از برجهای تقطیر است (شکل ۱-۱) مخلوط A, B به یک راکتور وارد میشوند و در آنجا واکنش در حضور یک کاتالیزور اتفاق میافتد. برای تولید محصولات خالص C, D به مجموعه ای از برجهای تقطیر نیاز است. در عمل اگر یک یا چند آزنوتروپ در مخلوط تشکیل شوند، مجموعه تقطیر بسیار پیچیده تر از آن خواهد بود که در شکل (۱-۱a) نشان داده شده است.

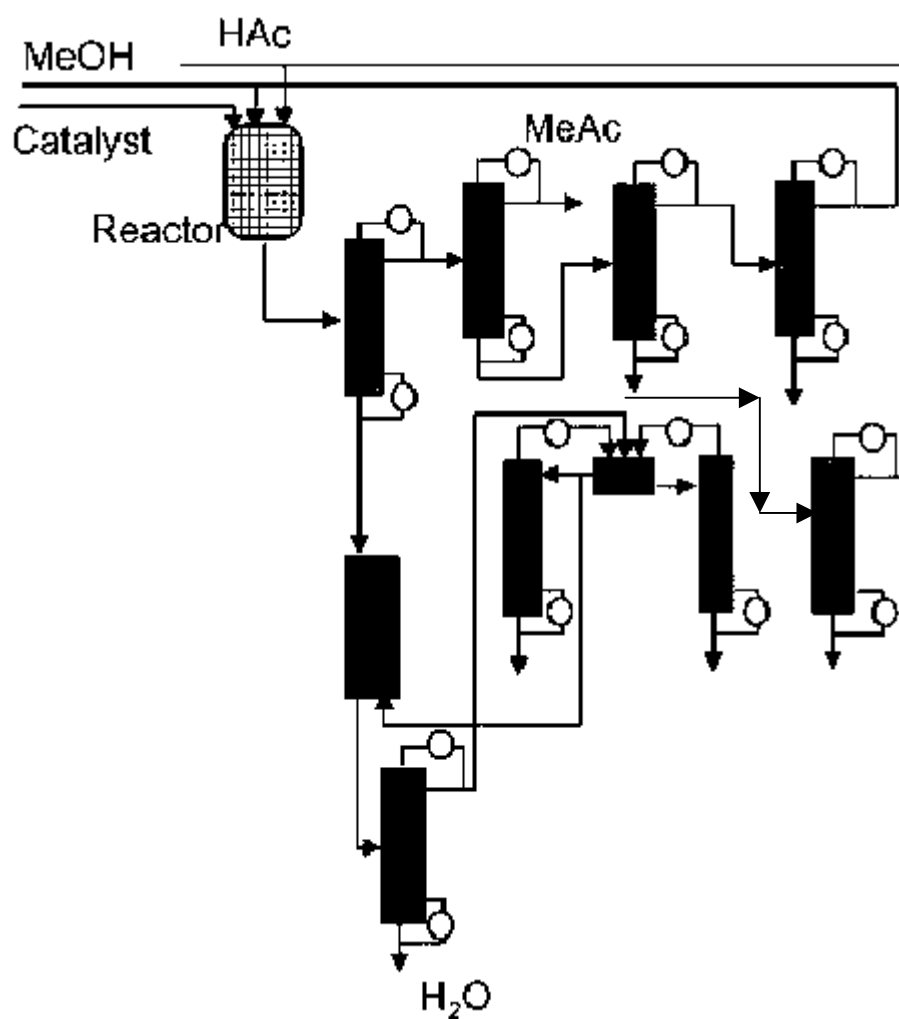
برج تقطیر واکنشی (RD) به عنوان انتخاب دیگر در شکل (۱-۱b) نشان داده شده است. برج RD شامل قسمت واکنشی در وسط و قسمتهای جذب و دفع در بالا و پایین برج است. در قسمت واکنش، بین واکنشگرها واکنش انجام میگیرد و همزمان محصولات (یا یکی از آنها) جدا



شکل (۱-۱): شماتیک مجموعه سیستم واکنشی-برجهای تقطیر (a) و برج تقطیر واکنشی (b) برای تولید یک .

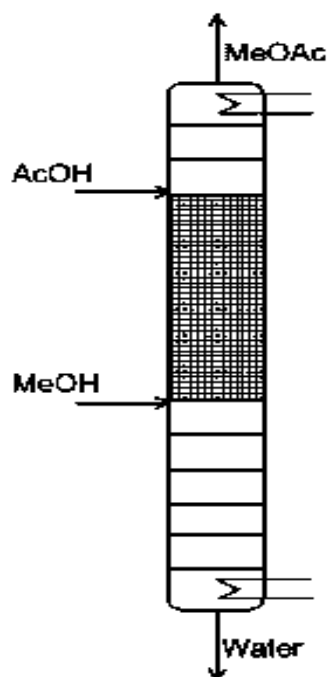
میشوند و در نتیجه واکنش تعادلی به سمت راست هدایت می شود و از واکنشهای جانبی نامطلوب بین واکنشگرهای A,B و یا محصولات C,D جلوگیری می کند. در یک برج RD که به صورت صحیح طراحی شده باشد، تبدیل ۱۰۰٪ امکان پذیر است.

فرایند تولید متیل استات به عنوان اولین فرایند تجاری شده تقطیر واکنشی از اهمیت بسزایی برخوردار است. شکل (۲-۱) فرایند تولید متیل استات را با استفاده از تکنیکهای متداول مهندسی شیمی نشان میدهد.



شکل (۲-۱): فرایند تولید متیل استات در حالت عمومی

در این فرایند واکنش در یک مرحله انجام می شود و از مجموعه ای از برجهای تقطیر معمولی و آزنوتروپی برای جداسازی محصولات واکنش استفاده می شود.



شکل (۳-۱): فرایند تولید متیل استات با استفاده از تقطیر واکنشی

شکل (۳-۱) نیز فرایند تولید متیل استات را با استفاده از تقطیر واکنشی نشان می دهد. در این فرایند، انجام واکنش و جداسازی محصول متیل استات مجموعاً در یک برج انجام می گیرد. این فرایند جدید موجب شد شرکت EastMan جایزه Kirkpatrick را به خود اختصاص دهد.

۳- خواص عمومی متیل استات

متیل استات ماده ایست با سرعت تبخیر بالا، بوی مطبوع، حلال فعال برای محدوده وسیعی از پوشش دهنده ها و رزینهای جوهری است. به خاطر سرعت تبخیر سریع آن، میتوان از متیل استات در زمانی که به حلالهای با سرعت تبخیر بالا نیاز است استفاده کرد. متیل استات حلال بسیار خوبی برای رزینهای بوتیرات استات سلولز، نیترو سلولزها، استات وینیل کلراید، ملامین، ایزوسیانات، آکریلیک، اپوکسی، پلی آمید، وینیل بوتیرال، فنولیک، آلکید، ترموست آکریلیک و اوره است. در مقایسه با حلالهای سریع تبخیر شونده دیگر، متیل استات ویسکوزیته محلول

بالا تری در مقایسه با استن یا MEK و ویسکوزیته پایینتری در مقایسه با اتیل استات یا متیلن کلراید دارد. [۳۳]

بزرگترین تولید کننده متیل استات با استفاده از تکنیک تقطیر واکنشی (که به عنوان اولین نمونه نوین موفق این تکنیک نیز می باشد) شرکت EastMan در ایالات متحده میباشد. خصوصیات محصول این شرکت که بر اساس آخرین نگارش دیتا شیت ایمنی و مواد (Material and Safety Data Sheet) می باشد به شرح زیر است:

جدول (۱-۱): خصوصیات محصول متیل استات شرکت Eastman

۰/۳۸ mPas.s	ویسکوزیته در ۲۰ °C		خواص فیزیکی و شیمیایی
-۱۳ °C	نقطه فلش (ظرف سر بسته)	مایع	حالت فیزیکی
۲۲۸/۳ mbar	فشار بخار در ۲۰ °C	بدون رنگ	رنگ
-۹۹ °C	نقطه انجماد	مطبوع	بو
۵۸/۲-۵۵/۸ °C	نقطه جوش نرمال	۴/۶ ppm	آستانه احساس بو
>۱/۵٪ آب	>۲/۵٪ متانول	<۹۶٪ متیل استات	ترکیب محصول (%w)
۲۵۰ ppm	STEL(NIOSH)	۲۵۰ ppm	STEL(OSHA)
۱۵۱۰ mg/g	Thod	۳۹۳ mg/g	BOD-5

فصل دوم

**تعدادل فازی در سیستمهای
مایع-بخار
بدون واکنش شیمیایی**

تعداد درجات آزادی سیستمهای دو فازی با C جزء بدون واکنش شیمیایی با استفاده از فرمول گیبس برابر C خواهد بود. تعادل فازی، حرارتی و مکانیکی در سیستمهای مایع-بخار با C جزء، با برابری فوگاسیته های هر جزء در محلول در دو فاز، برابری دما در دو فاز و برابری فشار در دو فاز برقرار می شود. یعنی:

$$y_i \Phi_i P = x_i \gamma_i f_i^0 \quad i=1,2,\dots,C \quad (1-2)$$

که Φ_i ضریب فوگاسیته برای جزء i در فاز گاز، γ_i ضریب فعالیت جزء i در فاز مایع، f_i^0 فوگاسیته جزء i به صورت خالص در حالت مایع، در دمای سیستم (T) و فشار سیستم (P) می باشد.

با این فرض که فشار بر خواص فاز مایع اثر چندانی نداشته باشد (فشارهای پایین تا متوسط) می توان از عبارت زیر برای محاسبه f_i^0 استفاده کرد. [۳۹]:

$$f_i^0 = P_i^{\text{sat}} \Phi_i^{\text{sat}} \quad i=1,2,\dots,C \quad (2-2)$$

که P_i^{sat} فشار اشباع جزء i در دمای سیستم و Φ_i^{sat} ضریب فوگاسیته اشباع جزء i در دمای سیستم و فشار اشباع جزء i می باشد.

با تعریف ضریب K_i به صورت $K_i = y_i/x_i$ ، عبارت زیر حاصل می شود:

$$K_i = \gamma_i f_i^0 / \Phi_i P \quad i=1,2,\dots,C \quad (3-2)$$

با تغییر شرایط عملیاتی، سیستم تک فازی گازی زمانی به نقطه شبنم میرسد که رابطه زیر برقرار باشد:

$$\sum_{i=1}^C y_i / K_i = 1 \quad (4-2)$$

و سیستم تک فازی مایع زمانی به نقطه حباب میرسد که رابطه زیر برقرار باشد:

$$\sum_{i=1}^C K_i X_i = 1 \quad (5-2)$$

با داشتن یک معادله برای پیش بینی γ_i ، یک معادله حالت برای پیش بینی Φ_i و یک معادله برای پیش بینی فشار بخار اشباع مواد، میتوان خواص ترمودینامیکی و دیاگرامهای فازی سیستم مورد نظر را بدست آورد.

۱- خواص ترمودینامیکی سیستم غیر واکنشی اسید استیک-متانول-متیل استات-آب

این سیستم، سیستمی شدیداً قطبی در فاز مایع می باشد. نتیجتاً برای بیان رفتار این سیستم در فاز مایع از معادله ویلسون استفاده شده است. برای بیان رفتار سیستم در فاز گاز نیز از معادله حالت SRK استفاده شده است. برای بدست آوردن فشار بخار اشباع نیز از یک معادله ۶ پارامتری توسعه یافته آنتوان استفاده شده است.

۱-۱- خواص ترمودینامیکی فاز مایع

۱-۱-۱- فعالیت

برای محاسبه فعالیت از معادله ویلسون استفاده می شود. معادله ویلسون به صورت زیر بیان میشود: [۳]

$$\ln(\gamma_i) = 1 - \ln\left(\sum_{j=1}^C x_j \Lambda_{i,j}\right) - \sum_{k=1}^C \left(\frac{x_k \Lambda_{k,j}}{\sum_{k=1}^C x_j \Lambda_{k,j}}\right) \quad i, j, k=1, 2, \dots, C \quad (6-2)$$

$$\Lambda_{i,j} = V_j / V_i \exp(A_{i,j} / RT) \quad i, j=1, 2, \dots, C$$

$$R = 1.987 \text{ cal/gmole.K}$$

$$T = \text{دما (}^\circ \text{K)}$$

x = جزء مولی هر جزء در فاز مایع

ضرایب مربوط به این معادله در جداول (۱-۲) و (۲-۲) ذکر گردیده اند.

۱-۱-۲- فشار بخار اشباع

برای محاسبه فشار بخار اشباع در فاز مایع از معادله زیر استفاده می شود [۳۴] ضرایب این معادله در جدول (۲-۲) ذکر گردیده اند:

$$\ln P^{\text{sat}} = A - B/(T+C) + d \ln(T) + eT^f \quad (7-2)$$

که در آن P^{sat} فشار اشباع جزء خالص در دمای T (بر حسب کلورین) بر حسب KPa می باشد.

جدول (۱-۲): ضرایب ترمو دینامیکی A_{ij} (cal/gmole) مربوط به معادله ویلسون [۳]

جزء	متانول (۱)	اسید استیک (۲)	متیل استات (۳)	آب (۴)	دی متیل اتر (۵)
متانول (۱)	0	-547.5248	813.1843	107.3832016	900.9358
اسید استیک (۲)	2535.2019	0	1123.144043	237.52478	-96.6698
متیل استات (۳)	-31.1932	-696.5031	0	645.7225	-17.24119949
آب (۴)	469.5509	658.0266	1918.232	0	703.3566
دی متیل اتر (۵)	-418.6489	96.7797	-21.2317009	522.2653	0

جدول (۲-۲): ضرایب ترمو دینامیکی مربوط به معادله فشار بخار و مقدار حجم مولی مربوط به معادله ویلسون . [۳ و ۳۴]

جزء	A	B	C	D	E	F	V_i (m ³ /mole)
متانول (۱)	59.8373	-6282.89	-6.37873	0	4.62E-06	2	44.44
اسید استیک (۲)	61.34	-6768.88	-6.72663	0	4.84E-06	2	57.54
متیل استات (۳)	96.5	-7050.36	-12.38	0	1.14E-05	2	79.84
آب (۴)	65.93	-7227.53	-7.1769	0	4.03E-06	2	18.07
دی متیل اتر (۵)	64.3	-4251.3 0	-7.846	0	1.20E-05	2	69.07

۱-۱-۳- ظرفیت حرارتی فشار ثابت

برای محاسبه ظرفیت حرارتی فشار ثابت در فاز مایع از معادله زیر استفاده میشود. [۳۴] ضرایب

این معادله در جدول (۲-۳) ذکر گردیده اند:

$$C_p = C_{p1,1} + C_{p1,2}T + C_{p1,3}T^2 + C_{p1,4}T^3 + C_{p1,5}T^4 \quad (۲-۸)$$

که در آن C_p ظرفیت حرارتی فشار ثابت (Kj/gmole. °K) جزء خالص در دمای T (بر حسب °K)

می باشد.

۱-۱-۴- انتالپی تبخیر