

氣 · 液 平 衡

林 鎮 男

漢陽大學校 工科大学 化學工學科

Vapor-Liquid Equilibria

Jin-Nam Rhim

*Department of Chemical Engineering, College of Engineering
Hanyang University, Seoul, Korea*

Abstract

This review introduces the historical background of vapor-liquid equilibrium equations that have been presented on the basis of the solution theory.

Particularly, local composition equations and the total pressure method are briefly discussed.

The topics of this review are divided into three parts:

- 1) The method for determination vapor-liquid equilibrium data
- 2) Correlations between the solution theory and activity coefficients
- 3) Total pressure method.

1. 序 論

石油化學工業의 發達과 더불어 製造工程에서 同伴되는 不純物을 除去시켜 生産製品의 純度を 높히려는 必要性이 대두됨에 따라 物質傳達裝置의 設計와 運轉에 使用되는 二成分내지 多成分系의 氣液平衡 data가 廣範圍하게 必要하게 되었다.

또 化學적으로 類似한 成分이나 비슷한 沸點을 갖는 成分等을 포함하고 있는 多成分系에 있어서 正確한 氣液平衡 data를 얻기는 實驗上 많은 離點과 勞力이 必要하게 된다.

그러므로 純成分의 物性値와 二成分系의 氣液平衡 data로부터 多成分系의 氣液平衡 data를 얻는 것이 바람직하며 이에對한 많은 研究가 行해지고 있다.

또한 實際溶液은 非理想性이 큰 溶液이므로 溶液理

論에 의한 Excess Gibbs free energy로부터 활동도係數의一般式이正義돼왔으며最近에는 local volume fraction의概念, 會合論, group theory 등의溶液理論에 의해 molecular thermodynamics의觀點에서氣液平衡을取扱하는傾向이 짙어지고 있다.

本稿에서는氣液平衡에對한研究를 ①氣液平衡測定裝置 및測定方法 ②溶液理論과活動도係數와의關係 ③全壓法 및 Dew and Bubble point method, 등3부분으로나누어이들에對한文獻들을紹介하므로써氣液平衡에對한全般的傾向을檢討하고자한다.

아울러本稿에서는氣液平衡과 Excess thermodynamic property와의關係, 高壓氣液平衡, 鹽效果等에對한研究는除外하여다음機會로미루기로하였음을附記하여둔다.

2. 氣液平衡測定裝置 및測定方法

氣液平衡을測定하는方法에는直接的인方法和間接的인方法으로區分할수있으며直接的인方法에는 distillation method, circulation method, static method, dew and bubble point method, 및 flow method가있고間接的인方法에는全壓法, chromatography을利用하는方法 등이있다. 위에서列擧한直接的인方法은오래前부터氣液平衡測定에 많이使用되어온方法들이나 이들은平衡에到達된液相과蒸氣相을分離하여分析하게되므로平衡에到達되는時間이 길며分析에正確을기하여야하는等難點이 많으며, 反面全壓法 및 chromatography을利用하는方法 등은이런難點들은改善했으나溶液理論과 chromatography에對한理論이 까다로운缺點이있다.

이들中 Circulation method, Dew and Bubble point method, 全壓法을中心으로考察하여본다.

circulation method는가장一般的인方法으로써凝縮器內의凝縮蒸氣相과 증류器內의液相이平衡에到達되어서過熱 heating이나部分凝縮이 일어나지 않는다는假定下에凝縮蒸氣相과液相을循環시키게考案된 still과蒸氣相과液相을同時에循環시키는 still로區分된다.

蒸氣相만循環시키는 still은 1910年代에 Jamaguchi¹⁾와 Saeneshima²⁾에依해서 처음提案했으나氣液平衡에使用될수있는 still로써는 1928년 Othmer³⁾에依해서이루워졌다.

그러나 Circulation method에서는凝縮된蒸氣相이循環되어液相과 섞일때器內에서濃度分布가不均一

하게되며특히 휘발성이큰物質의 경우分析時液相과蒸氣相을採取할때誤차가介入되는等 많은缺點이內在하고있어이點을補完하고裝置內를加熱시키는方法, 蒸氣相을凝縮시키는方法 등을考慮하여 많은사람들에依해서 Othmer still이變型發展되었다.^{4)~24)} 이들中가장成功的인것으로 Kortüm still⁽¹¹⁾을들수있다.

以外에 1952年 Bukala, Majewski⁽²⁵⁾에依해서考案된 twoplate still이있고 1943년의 othmer still의缺點인 증류器內에서循環된凝縮蒸氣와液相이完全混合이이루워지지않아發生되는誤차를補完하여改良한 Jones still⁽²⁶⁾이있으며, 氣液平衡値와蒸發잠열을同時에測定할수있도록 1961년에提示된 Bloom, clump and Koeckert still⁽²⁷⁾ 등이있다.

凝縮蒸氣相과液相을同時에循環시키는 still의 경우에는, Cottrell pump^{(28)~(33)}이附着되어相間の理想的平衡關係를얻을수있어正確한沸點測定을기하고있다. 이系統의 still로써는 Gillespie⁽³⁴⁾가 1946년에考案한 still이있으며 그後 Fowler⁽³⁵⁾, Norris⁽³⁶⁾, Otsuki Williams⁽³⁷⁾ 등에依해서 더욱改良되었다. 以外에 Altsheler still⁽³⁸⁾, Scatchard still⁽³⁹⁾, Ellis still^{(40)~(41)}, Thornton still⁽⁴²⁾, Röck and Sieg sieg still⁽⁴³⁾, Stage and Müller still⁽⁴⁴⁾ 등이있다.

Dew and Bubble point method는氣相과液相을分析하지않고平衡曲線 P-x-y을얻을수있다는長點이있으나3成分내지多成分系에對해서는別로研究된 것이있다. 특히이方法은低沸點, 低分子量的 hydrocarbon系溶液에對한研究^{(45)~(51)}에 많이使用되어왔다.

Wichterle와 Hala⁽⁵²⁾ 등에依한 Static method에對한研究가있으며 flow method에는 Colburon flow still⁽⁵³⁾, Cathala's dynamic ebulliometer⁽⁵⁴⁾, high-pressure flow still⁽⁵⁵⁾ 등의平衡 still이研究되었다.

以上에서列擧한氣液平衡을直接測定하는方法의 경우에는, ① 증류器內에서液相의濃度구배와平衡蒸氣의部分凝縮이 일어나서는안되며 ②凝縮된蒸氣가 증류器로循環될때完全混合이 일어나야하고 ③ 증류器가過熱 heating되어서는안된다는等⁽⁵⁶⁾에重點을두어 여러研究가수행되었다.

間接的인方法에서全壓法은 1931년 Levy, R.M.⁽⁵⁸⁾에依해서제안되었으나,測定値로부터活動도係數 및氣相의組成을求하는方法이複雜하고이方法을 뒷받침하는溶液理論이缺如되어研究가停滯상태에있었으나, 最近 high speed computer의開發로이에

對한 研究가 활발해 지고 있다.

자세한 內容은 Dew and Bubble point method 와 더불어 다음 章에서 다시 考察하기로 한다. 또한 gas-liquid partition chromatography 을 利用한 方法^(57, 58)이 研究되고 있으며 1972년 Perilloux, Deans⁽⁵⁹⁾等에 의해 bubble column chromatography 을 利用한 研究論文이 있다.

3. 溶液理論과 活動度係數와의 關係

1900년 初에 Lewis, G.N., Van der Waals 에 의해 Rault's law 가 適用되지 않는 非理想性溶液인 real solution 에 對한 研究가 試圖되었으나, 그後 Van Laar 에 의해서 Van Laar 理論⁽⁶⁰⁾이 提起됨에 따라 Scatchard-Hildebrand 에 의해서 regular solution theory 가 正立되었다. Van Laar 는 一定壓力과 溫度下에서 混合부피變化和 混合 entropy 變化를 $V^E=0$, $S^E=0$ 라 假定하고 Van der Waals 理論을 適用하여 二成分系 溶液에 對하여 Excess Gibbs free energy 을

$$g^E = \frac{x_1 x_2 b_1 b_2}{x_1 b_1 + x_2 b_2} \left(\frac{\sqrt{a_1}}{b_1} - \frac{\sqrt{a_2}}{b_2} \right)^2$$

a, b : Van der Waals Constants

라 定義하였으므로 따라서 活動度係數을

$$\ln \gamma_1 = \frac{A'}{\left[1 + \frac{A'}{B'} \frac{x_1}{x_2} \right]^2}, \quad \ln \gamma_2 = \frac{B'}{\left[1 + \frac{B'}{A'} \frac{x_2}{x_1} \right]^2}$$

$$A' = \frac{b_1}{RT} \left(\frac{\sqrt{a_1}}{b_1} - \frac{\sqrt{a_2}}{b_2} \right)^2, \quad B' = \frac{b_2}{RT} \left(\frac{\sqrt{a_1}}{b_1} - \frac{\sqrt{a_2}}{b_2} \right)^2$$

라 表示하였다. Van Laar 理論에서는 混合 entropy 變化和 混合부피 變化를 無視했지만 Scatchard-Hildebrand^(61, 62)는 cohesive energy density 을 $C \equiv \frac{\Delta U^V}{V_L}$ 라 定義하고 分子 相互間의 引力은 London's formular⁽⁶³⁾에 의해 각 parameter C 間의 函數關係로 表示되는 dispersion force 에 基因한다는 假定下에 Van Laar 理論을 擴張하여 活動度係數을

$$RT \ln \gamma_1 = v_1 \phi_2^2 (\delta_1 - \delta_2)^2$$

$$RT \ln \gamma_2 = v_2 \phi_1^2 (\delta_1 - \delta_2)^2$$

$$\phi_1 \equiv \frac{x_1 v_1}{x_1 v_1 + x_2 v_2}, \quad \phi_2 \equiv \frac{x_2 v_2}{x_1 v_1 + x_2 v_2}$$

$$\delta_1 \equiv C_{11}^{1/2}, \quad \delta_2 \equiv C_{22}^{1/2}$$

라 表示하였다. 分子配列의 變化나 構成分子형태의 差

異에서 나타나는 混合溶液의 幾何的配列의 變化가 溶液理論의 不正確性的 要因이 되므로 이러한 幾何的配列을 考慮한 parameter C 을

$$C_{12} = (1 - l_{12}) (C_{11} C_{22})^{1/2} \quad l_{12}: \text{Constant}$$

라 定義하면 活動度係數은

$$\ln \gamma_1 = \frac{v_1 \phi_2^2}{RT} [(\delta_1 - \delta_2)^2 + 2l_{12} \delta_1 \delta_2]$$

$$\ln \gamma_2 = \frac{v_2 \phi_1^2}{RT} [(\delta_1 - \delta_2)^2 + 2l_{12} \delta_1 \delta_2]$$

로 表示된다.

Regular solution 理論 以外에 混合溶液상태를 quasi crystalline 構造로 보는 lattice theory 가 Eyring⁽⁶⁴⁾에 의해서 出發되었으며 그後 Guggenheim⁽⁶⁵⁾等에 의해 더욱 進展되었다.

準結晶格子理論에서는 構成分子가 lattice 라 불리우는 規則的인 配列로 位置한다고 보고 分子間의 potential energy 을 考慮하여 活動度係數을

$$\ln \gamma_1 = -\frac{x_2^2 Z}{RT} \left[F_{12} - \frac{1}{2} (F_{11} + F_{22}) \right]$$

$$\ln \gamma_2 = -\frac{x_1^2 Z}{RT} \left[F_{12} - \frac{1}{2} (F_{11} + F_{22}) \right]$$

로 表示하였다. F_{12} 는 異種分子間의 potential energy 이고 F_{11}, F_{22} 는 同分子間 potential energy, Z 는 coordinate number 이다.

以上の 溶液理論은 random mixing 을 假定하여 이루어졌으나 實際溶液에서는 F_{11}, F_{22}, F_{12} 가 서로 같지 않아 ideal mixing 을 생각할 수 없으므로 이로 인한 不正確성이 크다. Eyring, Guggenheim 등은 크기가 같은 分子에 lattice 理論을 展開시켰고, 또 regular solution 理論에서는 $V^E=0$, $S^E=0$ 라는 假定에서 H^E 에 對하여 理論의 解析을 했으나, Flory^{(66), (67)}, Huggins^{(68), (69)}는 $H^E=0$ 인 경우 즉 athermal solution 의 polymer 溶液에 對하여 lattice theory 을 導入하여 統計力學的 개념으로부터 Excess Gibbs free energy 을

$$g^E/RT = n_1 \phi_1 + n_2 \phi_2 + \lambda \phi_1 \phi_2 (n_1 + m n_2)$$

라 定義하고 이로 부터 活動度係數을

$$\ln \gamma_1 = \ln \left(1 - \left(1 - \frac{1}{m} \right) \phi_2 \right) + \left(1 - \frac{1}{m} \right) \phi_2 + \lambda \phi_2$$

$$\ln \gamma_2 = \ln \left(1 - \left(1 - \frac{1}{m} \right) \phi_1 \right) + \left(1 - \frac{1}{m} \right) \phi_1 + \lambda \phi_1$$

λ : Flory interaction parameter

라 定義하였다.

지금까지 上術한 溶液理論에 依한 活動度係數式은 實際氣液平衡에 使用하기에는 不便한 點이 많다.

1964年 Wilson⁽⁷⁰⁾은 Guggenheim의 lattice理論을 補完하고 分子크기의 相異點 以外에 分子間引力이 各기 다르다는 點에 着眼하여 總전의 over-all volume fraction 代身에 local volume fraction 개념을 도입하여

$$\xi_1 = \frac{v_1 x_1 \exp(-\lambda_{11}/RT)}{v_1 x_1 \exp(-\lambda_{11}/RT) + v_2 x_2 \exp(-\lambda_{12}/RT)}$$

$$\xi_2 = \frac{v_2 x_2 \exp(-\lambda_{22}/RT)}{v_2 x_2 \exp(-\lambda_{22}/RT) + v_1 x_1 \exp(-\lambda_{12}/RT)}$$

라 定義하고 Excess Gibbs free energy를

$$g^E/RT = x_1 \ln \frac{\xi_1}{x_1} + x_2 \ln \frac{\xi_2}{x_2}$$

라 表示했다.

$$A_{12} \equiv \frac{v_2}{v_1} \exp\left(-\frac{\lambda_{12} - \lambda_{11}}{RT}\right)$$

$$A_{21} \equiv \frac{v_1}{v_2} \exp\left(-\frac{\lambda_{12} - \lambda_{22}}{RT}\right)$$

라 하면 이는 다시

$$g^E/RT = -x_1 \ln(x_1 + A_{12}x_2) - x_2 \ln(A_{21}x_1 + x_2)$$

가 된다. Wilson式은 純成分의 物性値와 二成分系의 氣液平衡値로 부터 多成分系로의 擴張이 可能하다는 등의 長點과 실제 非理想性이 큰 溶液에 對해서 總전의 活動度係數式 보다 잘 맞고 있어 많은 研究가 이루어 졌다.

Wilson式이 athermal 溶液에 對해서 出發한데 反하여 1966년 Heil⁽⁷¹⁾은 nonathermal 溶液에 對하여 Wilson과 같은 方法을 통해 Excess Gibbs free energy式을

$$g^E/RT = x_1 \ln\left(\frac{\xi_{11}}{x_1}\right) + x_2 \ln\left(\frac{\xi_{22}}{x_2}\right) + \frac{\lambda_{21} - \lambda_{11}}{RT} x_1 \xi_{21} + \frac{\lambda_{21} - \lambda_{22}}{RT} x_2 \xi_{12}$$

라 定義했다.

그후 1968年 Renon, H.와 Prausnitz, J. M.⁽⁷²⁾은 二成分 混合溶液에 對하여 Scott⁽⁷³⁾의 two-liquid theory와 Guggenheim의 quasi chemical theory⁽⁷⁴⁾의 混合 randomness 개념을 適用하여 Wilson式을 發展시켰다. Renon, Prausnitz에 依해서 提示된 NRTL (Nonrandom Two Liquid equation)式은

$$g^E = x_1 x_{21} (\lambda_{21} - g_{11}) + x_2 x_{12} (\lambda_{12} - g_{22})$$

$$x_{21} = \frac{x_2 \exp(-\alpha_{12}(\lambda_{21} - \lambda_{11})/RT)}{x_1 + x_2 \exp(-\alpha_{12}(g_{21} - \lambda_{11})/RT)}$$

$$x_{12} = \frac{x_1 \exp(-\alpha_{12}(\lambda_{12} - \lambda_{22})/RT)}{x_2 + x_1 \exp(-\alpha_{12}(\lambda_{12} - \lambda_{22})/RT)}$$

α_{12} : characteristic constant of nonrandomness of mixtures

와 같다.

以上的 Wilson, Heil, NRTL 式을 總합하면 다음과 같다.

$$g^E = -q[x_1 \ln(x_1 + x_2 G_{21}) + x_2 \ln(x_2 + x_1 G_{12})]$$

$$+ p x_1 x_2 \left[\frac{\tau_{21} G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} + \frac{\tau_{12} G_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}} \right]$$

$$\tau_{12} = (\lambda_{12} - \lambda_{22})/RT$$

$$\tau_{21} = (\lambda_{21} - \lambda_{11})/RT$$

$$G_{12} = \frac{v_2}{v_1} \exp(-\alpha_{12} \tau_{12})$$

$$G_{21} = \frac{v_1}{v_2} \exp(-\alpha_{12} \tau_{21})$$

$$\ln \gamma_1 = q \left[\frac{x_2 G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} - \frac{x_2 G_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}} - \ln(x_1 + x_2 G_{21}) \right]$$

$$+ p x_2^2 \left[\frac{\tau_{21} G_{21}^2}{(x_1 + x_2 G_{21})^2} + \frac{\tau_{12} G_{12}}{(x_2 + x_1 G_{12})^2} \right]$$

$$\ln \gamma_2 = q \left[\frac{x_1 G_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}} - \frac{x_1 G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} - \ln(x_2 + x_1 G_{12}) \right]$$

$$+ p x_1^2 \left[\frac{\tau_{12} G_{12}^2}{(x_2 + x_1 G_{12})^2} + \frac{\tau_{21} G_{21}}{(x_1 + x_2 G_{21})^2} \right]$$

Wilson式에서는 $p=0$, $q=1$, $\alpha_{12}=1$ 이며

Heil式에서는 $p=1$, $q=1$, $\alpha_{12}=1$ 이고

NRTL式에서는 $p=1$, $q=0$, $v_2/v_1 = v_1/v_2 = 1$

이 된다.

각式에 parameter $\lambda_{12} - \lambda_{11}$, $\lambda_{12} - \lambda_{22}$ 을 求하는 方法 및 式間의 相互比較에 對한 研究는 다음 章에서 紹介하기로 한다.

以上的 溶液理論과는 別度로 1980年 Dolezalek⁽⁷⁵⁾에 依해 會合論이 提示되었다.

同時代에 Van Laar는 溶液의 非理想性을 物理的인 分子間引力의 觀點에서 出發하였으나 會合論에서는 混合溶液상태를 化學反應의 一種이라 보고 會合形式에 따라 理想會合 溶液⁽⁷⁶⁾과 無熱會合溶液^{(77), (78)}으로 區分하였다. 會合論에서는 混合溶液의 物性を 純成分의 物性으로부터 定量的으로 誘導하기는 어려우나 實測

data 나 기존 data 을 內 外插하는 경우 方法의 妥當性을 뒷받침 하는 理論으로써 價値가 있다.

이 會合論을 氣液平衡과 연관시킨 研究로써는 Dolezalek⁽⁷⁶⁾, Redlich-Kister⁽⁸⁰⁾, Krestchmer-Wiebe⁽⁷⁷⁾, Renon-Prausnitz⁽⁷⁸⁾, Wiebe^{(81), (82)}, Harris-Prausnitz⁽⁸³⁾ 등의 研究論文이 있다.

以外에 準結晶格子模型을 확장시킨 研究^{(84), (85)}와 group theory 에 對한 研究論文^{(86), (87)}이 있다.

4. 全 壓 法

文獻조사에 依하면 全壓法에 對한 理論의 根據는 1930~50 年^{(88)~(92)}에 걸쳐 찾아 볼 수 있다. 1949 年 Musil, Schramke,^{(93), (94)} Redlich-Kister⁽⁹⁵⁾ 등에 依해서 p - x data로부터 活動度係數를 計算했으나 蒸氣相의 非理想性을 考慮치 않았기 때문에 좋은 結果를 얻지 못 했다. 이 點을 改善하여 1953 年 J. A. Barker⁽⁹⁶⁾는 Scatchard-Raymond equation 과 Redlich-Kister equation 에서 nonlinear least square method 을 利用하여 活動度係數를 計算했다. 1955 年 Holtzlander⁽⁹⁷⁾은 Van Laar 式을 使用하여 Gibbs Duhem 式을 圖式積分하므로써 活動度係數를 얻었으며 1968 年 이후 Harris, Prausnitz^{(98), (99)} 등에 의해서 Gibbs-Duhem 式으로부터 出發하여 活動度係數를 計算하는 研究가 확장되었다. 1960 年 후반以後 Barker's method 에 依한 研究論文^{(100), (101)}이 多少 있으며, local volume fraction 계통의 氣液平衡 關係式이 提示됨에 따라 多成分系 氣液平衡에 關한 研究分野에서^{(110)~(113)} 이 方法의 實驗値가 많이 使用되고 있다.

最近의 研究動向은 全壓法의 實驗値로부터 Wilson, Heil, NRTL 式의 parameter 을 求하는 問題, 各式의 正確性을 相互比較 검토하는 研究, 二成分系로부터 多成分系 氣液平衡을 計算하는 研究 등^{(99), (100), (101)~(108)}에 對해 論議되고 있다.

이와는 別도로 全壓法 測定値로 부터 數值解法을 通해서 活動度係數를 計算하는 方法^{(109), (108), (114)~(117)}이 研究되고 있다.

Dew and Bubble point method 에는 Kato⁽⁹²⁾가 三成分系에 對해서 沸點, 露點, 凝縮點을 測定하여 氣液平衡値를 推算했고, 이 外에 Ochi⁽¹¹⁸⁾, Dale⁽¹¹⁹⁾, Gibbs⁽¹²⁰⁾, Fleisher⁽¹²¹⁾ 등의 研究報告가 있다.

5. 맺 는 말

이상에서 檢討한 바와 같이 氣液平衡에 對한 研究는 molecular thermodynamics 觀點에서 다루려는 傾向이 커 지고 있다. Wilson, Heil, NRTL 式은 總전의 氣液平衡關係式보다 잘 맞고 二成分系의 parameter 로써 多成分系의 氣液平衡値를 推算할 수 있는 등 많은 長點을 가지고 있으나 各式의 parameter 를 求하는 方法이 複雜하여서 使用하는 optimization technique, objective function 등에 따라 달라지는 多樣性을 띄고 있다. 이러한 缺點을 改善하기 위해 變形된 single parameter 式, 또는 方法의 單純化를 위한 研究가 進行되고 있다. 多成分 混合溶液의 非理想性에 對해 會合論, group theory 등이 앞으로 發展되리라 期待된다.

또한 全壓法에 依한 實測値가 Wilson, Heil, NRTL 式의 parameter 決定에 主로 使用되는 만큼 이에 對한 研究또한 앞으로 많은 進展이 있으리라 期待된다.

文 獻

- (1) T. Jamaguchi, *J. of Tokyo Chem. Soc.*, **34**, 691 (1913)
- (2) Sameshima, *J. American Chem. Soc.*, **40**, 1482 (1918)
- (3) D. F. Othmer, *Ind. Eng. Chem.*, **20**, 745 (1928)
- (4) E. Baker, R. O. H. Hubbard, I. H. Huguet and S. S. Michalowski, *Ind. Eng. Chem.*, **31**, 1260 (1939)
- (5) R. F. Baumann, *Chem. Ing. Techn.*, **28**, 396 (1956)
- (6) R. H. Blmon, G. C. Mustaks, A. Efron and R. L. Reed, *Ind. Eng. Chem.*, **37**, 870 (1945)
- (7) M. R. Fenske, H. S. Myers and D. Quiggle, *Ind. Eng. Chem.*, **42**, 649 (1950)
- (8) E. Gelus, S. J. Marpl and M. E. Miller, *Ind. Eng. Chem.*, **41**, 1759 (1949)
- (9) E. R. Gilliland and H. W. Scheeline, *Ind. Eng. Chem.*, **32**, 48 (1940)
- (10) H. Hipkin and H. S. Myers, *Ind. Eng. Chem.*, **46**, 2524 (1954)
- (11) G. Kortüm, H. J. Freier and F. Woerner, *Chem. Ing. Techn.*, **3**, 125 (1953)
- (12) W. M. Langdon and D. B. Keyes, *Ind. Eng. Chem.*, **34**, 938 (1942)
- (13) F. F. Mikus, *J. Chem. Educ.*, **26**, 230 (1949)
- (14) M. Mijuta, *J. Chem. Ind. Japan, Suppl. Bind.*

- 37, 11B(1934)
- (15) C. F. Mündel, *Z. Phys. Chem.* **85**, 435(1913)
- (16) W. Reinders and G. H. De Minger, *Rec. Trav. Chem. Pay-Bas* **59**, 369(1940)
- (17) A. Rius and J. L. Otero Dela Grandra, *An. Soc. Esp. Fis. Quim.* **B47**, 865(1951)
- (18) L. Sieg, *Chem. Ing. Technik* **15**, 322(1950)
- (19) T. E. Smith and R. F. Bonner, *Ind. Eng. Chem.* **41**, 2867(1949)
- (20) H. Stage and I. S. Baumgartner, *Öla. Kohle.* **40**, 126(1944)
- (21) H. M. Trimble and W. Potts, *Ind. Eng. Chem.* **27**, 66(1935)
- (22) R. M. Willey and E. H. Harder, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* **7**, 349(1935)
- (23) W. A. Wright, *J. Phys. Chem.* **37**, 233(1933)
- (24) R. York and R. C. Holomes, *Ind. Eng. Chem.*, **34**, 345(1942)
- (25) M. Bukala and J. Majewski, *Przemysl Chem.* **31**, 551(1952)
- (26) C. A. Jones, E. M. Shoenborn and A. P. Colburn, *Ind. Eng. Chem.* **35**, 666(1943)
- (27) C. H. Bloom, C. W. Clump and A. H. Koeckert, *Ind. Eng. Chem.* **53**, 829(1961)
- (28) E. Bonauguri, L. Bicelli and G. Spiller, *Chem. e Industr.* **33**, 81(1951)
- (29) M. R. Fenske, C. S. Carlson, D. Guiggle, *Ind. Eng. Chem.* **39**, 1322(1947)
- (30) B. G. Harper and J. C. Moore, *Ind. Eng. Chem.* **49**, 411(1957)
- (31) V. A. Kireev, Ju. N. Sheinker and E. M. Peregleni, *Zh. Fiz. Khim.* **26**, 352(1952)
- (32) R. M. Rieder and A. R. Thompson, *Ind. Eng. Chem.* **41**, 2905(1949)
- (33) A. Rose and E. T. Williams, *Ind. Eng. Chem.* **47**, 1528(1955)
- (34) D. T. C. Gillespie, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* **18**, 575(1946)
- (35) R. T. Fowler, *Ind. Chem. Mfr.* **24**, 717, 824(1948)
- (36) R. T. Fowler and G. S. Norris, *J. Appl. Chem. (London)* **5**, 266(1955)
- (37) H. Otsuki and C. F. Williams, *Chem. Eng. Progr. Symp. Ser.* **49(6)**, 55(1953)
- (38) W. B. Altsheler, E. D. Unger and P. Kolachov, *Ind. Eng. Chem.* **43**, 2559(1951)
- (39) G. Scatchard and L. B. Ticknor, *J. Amer. Chem. Soc.* **74**, 3724(1952)
- (40) S. R. M. Ellis, *Trans. Inst. Eng.* **30**, 58(1952)
- (41) S. R. M. Ellis and B. A. Froome, *Chem. Ind.* 237(1954)
- (42) J. D. Thornton, *J. Appl. Chem.* **1**, 237(1951)
- (43) H. Röck and L. Sieg, *Z. Phys. Chem. (N. F.) Frankfurt* **3**, 355(1955)
- (44) H. Stage and E. Müller, *Chemiker Ztg.* **85**, 387(1961)
- (45) W. H. Bahlke and W. B. Kay, *Ind. Eng. Chem.* **27**, 291(1932)
- (46) L. W. T. Cummingo, F. W. Stones and M. A. Volante, *Ind. Eng. Chem.* **25**, 728(1933)
- (47) V. G. Fastorskij and Ju. V. Petrouskij, *Zh. Fiz. Khim.* **30**, 589(1956)
- (48) I. R. Kricheuskig and J. S. Kasarnouskij, *Acta Phys-Chim: URSS* **10**, 217(1939)
- (49) C. N. Nysewander, B. H. Sagi and W. N. Lacey, *Ind. Eng. Chem.* **32**, 118(1940)
- (50) G. Scatchard, S. E. Wood and J. M. Mochel, *J. Amer. Chem. Soc.* **61**, 3206(1939)
- (51) H. Zeininger, *Chem. Ing. Techn.* **26**, 327(1954)
- (52) I. Wichterle and E. Hála, *Ind. Eng. Chem. Fundamentals* **2**, 155(1963)
- (53) A. P. Colburon, E. M. Schoenborn and D. Shilling, *Ind. Eng. Chem.* **35**, 1250(1943)
- (54) J. Cathala, D. Hardic and R. Leclerc, *Bull. Soc. Chim. France* **17**, 1129(1950)
- (55) F. Stechel and F. Zinn, *Zh. Khim. Prom.* **16**, No. 8, 24(1939)
- (56) E. Hála, J. Pick, V. Friedand O. Vilim, *Vapour-Liquid Equilibrium*(1967)
- (57) F. I. Stalkup and R. Kobayashi, *A. I. Ch. E. J.* **9**, 121(1963)
- (58) K. T. Koonce, Ph. D. Thesis Rice University, Huston, Tex., 1963
- (59) C. J. Perilloux and H. A. Deans, *I. E. C. Fund.*, **11**, 138(1972)
- (60) J. J. Van Laar, *Z. Physik. Chem.*, **72**, 723(1910)

- (61) J. H. Hildebrand, *J. Am. Chem. Soc.*, **51**, 66 (1929)
- (62) G. Scatchard, *Chem. Rev.*, **44**, 7(1944)
- (63) F. London, *Trans. Faraday Soc.*, **33**, 8(1937)
- (64) H. Eyring and T. Ree, *Proc. Nat. Acad. Sci.*, **47**, 526(1961)
- (65) E. A. Guggenheim, *Application of Statistical Mechanics*, London: Oxford University Press, 1966
- (66) P. J. Flory, *J. Chem. Phys.*, **9**, 660(1941)
- (67) P. J. Flory, *J. Chem. Phys.*, **10**, 51(1942)
- (68) M. L. Huggins, *J. Phys. Chem.*, **9**, 440(1941)
- (69) M. L. Huggins, *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, **43**, 1 (1942)
- (70) G. M. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 127 (1964)
- (71) J. F. Heil and J. M. Prausnitz, *A. I. Ch. E. J.*, **12**, 678(1966)
- (72) H. Renon and J. M. Prausnitz, *A. I. Ch. E. J.*, **14**, 135(1968)
- (73) R. L. Scott, *J. Phys. Chem.*, **62**, 136(1958)
- (74) E. A. Guggenheim, "Mixtures" London: Oxford University Press(1952)
- (75) F. Dolezalek, *Z. Physik. Chem.*, **64**, 727(1908)
- (76) O. Prigogine and R. Defay, "Chemical Thermodynamics" chapter 26, Longmans Green London(1960)
- (77) C. B. Kretschmer and R. Wiebe, *J. Chem. Phys.*, **22**, 1697(1954)
- (78) H. Renon, J. M. Prausnitz, *Chem. Eng. Sci.*, **22**, 299(1967)
- (79) F. Dolezalek and A. Schulze, *Z. Phys. Chem.*, **83**, 45(1913)
- (80) O. Redlich and A. T. Kister, *J. Chem. Phys.*, **15**, 849(1947)
- (81) I. A. Wiebe and E. B. Bagley, *Ind. Eng. Chem. Fund.*, **6**, 209(1967)
- (82) I. A. Wiebe, *Chem. Eng. Sci.*, **26**, 901(1971)
- (83) H. G. Harris and J. M. Prausnitz, *Ind. Eng. Chem. Fund.*, **8**, 180(1969)
- (84) W. Kreshaw and G. N. Malcolm, *Trans. Faraday. Soc.*, **64**, 323(1968)
- (85) C. M. Kuo, R. L. Robinson and K. C. Chao, *Ind. Eng. Chem. Fund.*, **9**, 564(1970)
- (86) M. Rong and G. A. Ratcliff, *Can. J. Chem. Engn.*, **49**, 825 (1971)
- (87) J. V. Coleman, R. A. Greenkorn and K. C. Chao *Ind. Engn. Chem. Fund.*, **12**, 452 (1973)
- (88) R. M. Levy, *Ind. Eng. Chem.*, **33**, 928 (1931)
- (89) O. Redlich, A. T. Kister, *J. Am. Chem Soc.*, **71**, 505(1949)
- (90) O. Redlich, A. T. Kister and C. E. Turnquist, *Chem. Eng. Progr., Symp. Ser. No. 2*, 48 (1952)
- (91) H. W. Jr., Prengle and G. F. Palm, *Ind. Engn. Chem.*, **49**(10), 1769(1957)
- (92) M. Kato, T. Sato, H. Konishi and M. Hirata, *J. Chem. Engn. Japan*, **4**, 311(1972)
- (93) A. Musil and E. Schramke, *Acta phys. Austr.*, **3**, 137(1949a)
- (94) A. Musil and E. Schranke, *Acta Phys. Austr.*, **3**, 309(1949b)
- (95) O. Redlich and A. T. Kister, *J. Amer. Chem. Soc.*, (1949)
- (96) J. A. Barker, *Australian J. Chem.*, **6**, 207 (1953)
- (97) G. W. Holtzlander, *A. I. Ch. E. J.*, **1**, 313(1955)
- (98) H. G. Harris and J. M. Prausnitz, *A. I. Ch. E. J.*, **14**, 737(1968)
- (99) R. R. Davison and W. H. Smith, *Chem. Engn. Sci.*, **24**, 1589(1969)
- (100) H. Renon and J. M. Prausnitz, *I. E. C. Process Desg. Develop.*, **3**, 413(1969)
- (101) J. H. Vera and J. M. Prausnitz, *J. of Chem. Engn. Data*, **16**, 149(1971)
- (102) J. M. Marina and D. P. Tassios, *Ind. Engn. Process Des. Develop.*, **12**, 67(1973)
- (103) D. P. Tassios, *A. I. Ch. E. J.*, **17**, 1367(1971)
- (104) Nagahama, Hirata, *J. of Chem. Engn. of Japan*, **4**, 1(1971)
- (105) Nagata, Toshiro Yamada, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop.*, **13**, 47(1974)
- (106) Isamu Nagata, Tatsuhiko, Ohata, *J. of Chem. Engn. of Japan*, **6**, 129(1973)
- (107) Isamu Nagata, Toshiro Yamada, *J. of Chem. Engn. of Japan*, **6**, 215(1973)
- (108) Isamu Nagata, Tatsukiko Ohta, Yoshiro Uchiyama, *J. of Chem. Engn. Data*, **1**, 54(1973)

- (109) D. A. Palmer and B. D. Smith, *Ind. Engn. Chem. Process Des. Develop.*, **11**, 114(1972)
- (110) T. B. Tai, R. S. Ramalho and S. Kaliaguine, *Canadian J. of Chem. Engn.*, **50**, 771(1972)
- (111) R. S. Ramalho and J. Delmas, *Canad. J. of Chem. Engn.*, **46**, 32(1968)
- (112) M. J. Holmes and M. Van Winkle, *Ind. Engn. Chem.*, **62**, 21(1970)
- (113) Isamu Nagata and Tatsuhiko Ohta, *J. of Chem. Engn. Data.*, **16**, 164(1971)
- (114) Isamu Nagata, *J. of Chemical Engn. of Japan*, **6**, 18(1973)
- (115) R. S. Ramalho and V. T. Bui, *Canadian J. of Chem. Engn.*, **48**, 446(1970)
- (116) D. C. Minh and M. Ruel, *ibid.*, **48**, 501(1970)
- (117) D. C. Minh and M. Ruel, *J. of Chem. Engn. Data*, **18**, 41(1973)
- (118) K. Ochi and K. Kojima, *J. Chem. Engn. Japan*, **4**, 122(1971)
- (119) G. H. Dale, *J. Chem. Engn. Data*, **17**, 1217(1972)
- (120) R. E. Gibbs and H. C. Van Ness, *Ind. Engn. Chem. Fund.*, **11**, 410(1972)
- (121) J. Fleischer, *Chem. Ing. Techn.*, **43**, 1218(1971)