

沸點曲線으로부터 氣液平衡의 決定

林 鎮 男 · 郭 鐵*

漢陽大學校 工科大学 化學工學科

(접수 1981. 4. 2)

Determination of Vapor Liquid Equilibrium from Boiling Point Curve

J.N. Rhim and C. Kwak

*Department of Chemical Engineering,
College of Engineering, Hanyang University, Seoul 133, Korea*

(Received April 2, 1981)

요 약

9 가지의 2 성분系(n-hexane~n-butanol系, acetone~methanol系, acetone~n-propanol系, methanol~n-propanol系, n-hexane~n-propanol系, acetone~n-hexane系, methanol~n-butanol系, methanol~n-hexane系, acetone~n-butanol系)에 대하여 760 mmHg에서 沸點을 實測했다. 여기서 얻은 沸點데이터를 기초로 하여 各系에 대한 成分 1과 成分 2의 無限稀釋活動度係數를 구했다. 또한 Wilson 式을 기초로 하여 無限稀釋活動度係數로부터 Wilson parameter와 氣液平衡值를 구하였으며 計算値와 文獻値 및 實驗値와 比較하였다.

Abstract

Boiling points of 9 binary systems(n-hexane-n-butanol, acetone-methanol, acetone-n-propanol, methanol-n-propanol, n-hexane-n-propanol, acetone-n-hexane, methanol-n-butanol, methanol-n-hexane, acetone-n-butanol) were measured at the 760 mmHg. Using the Gautreaux & Coates equation, infinite activity coefficients of each system were calculated from the boiling points curves of the 9 systems. Furthermore from the infinite activity coefficients Wilson parameters and isobaric vapor-liquid equilibria data were obtained. These data were compared with the experimental and reported data.

* 경남대학 화학공학과

1. 結 論

蒸溜와 같은 平衡分離工程의 設計에 基礎가 되며, 특히 重要한 情報가 相平衡에 關한 理論이다. 氣液平衡은 보통 平衡蒸溜器에 의하여 實測하며 이로부터 組成分析을 행하기 때문에 氣液平衡 데이터를 얻는 것이 간단하지 않다.¹⁾ 本 研究에서는 2成分系의 沸點 데이터를 문헌에서 이용할 수 있다는 점과 沸點은 測定이 比較的 용이하다는 데 유의하고, 9 가지 2成分系에 대하여 760 mmHg의 압력하에서 各 組成에 따른 沸點을 實測하여 얻은 沸點曲線으로부터 無限稀釋에서의 活動度係數를 구하고 더욱 이로부터 氣液平衡의 推算을 試圖하였다.

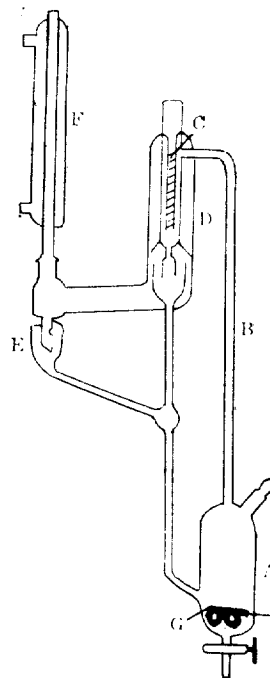
2. 實驗裝置 및 方法

沸點曲線은 氣液平衡測定裝置에 의하여 얻을 수 있으나 沸點計에 의한 方法이 간단하며 정확한 값을 얻을 수 있다.²⁾

多成分系의 沸點을 實測하는 데는 현재까지 많은 沸點計가 개발되어 왔으며,^{3,4,5)} 本 研究에서는 Kojima 等¹⁾이 사용한 것과 같은 형의 沸點計를 제작하고 실험을 행하였다. 이 沸點計는 Fig. 1에 표시된 바와 같이 가열 후라스크, cottrell pump, 온도측정부분, 기액분리부분과 응축부분으로 되어 있다. 가열 후라스크의 부피는 약 300 ml이며 후라스크의 밑부분에는 유리로 피복된 가열용 니크롬선을 고정하였고, 溫度計는 눈금이 0.1°C이며 보정된 표준온도계를 사용하였다.

試料는 Merck 製 特級試藥을 再蒸溜하여 처음 10%와 나중 10%를 제외한 중간부분을 사용하였다. 이들 試料를 사용하여 임의 조성의 2成分 혼합물을 만들고 沸點 측정장치의 가열 후라스크내에 넣고 가열 비등시켜 정상상태에 달한 후에 沸點을 測定하였다. 실측한 沸點은 氣壓補正을 행하여 760 mmHg에서의 값을 취하였다.

2成分系의 760 mmHg 하에서의 정압기액평형치는 改良 Othmer 平衡蒸溜裝置⁶⁾를 사용하여 측정하였으며 2成分系에 대한 分析은 屈折計에



A : Boiling flask
B : Cottrell pump
C : Thermometer well
D : Insulating jack
E : Drop counter
F : Condenser
G : Heater

Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus

의하였다.

3. 實驗結課 및 考察

3-1. 實驗데이터

n-hexane~n-butanol系, acetone~methanol系, acetone~n-propanol系, methanol~n-propanol系, n-hexane~n-propanol系, acetone~n-hexane系, methanol~n-butanol系, methanol~n-hexane系, 그리고 acetone~n-butanol系의 2成分系에 대하여 760 mmHg 하에서 실측한 沸點을 Table 1에 나타내었다. Fig. 2에는 760 mmHg 하에서 測定한 氣液平衡値를 나타내었다.

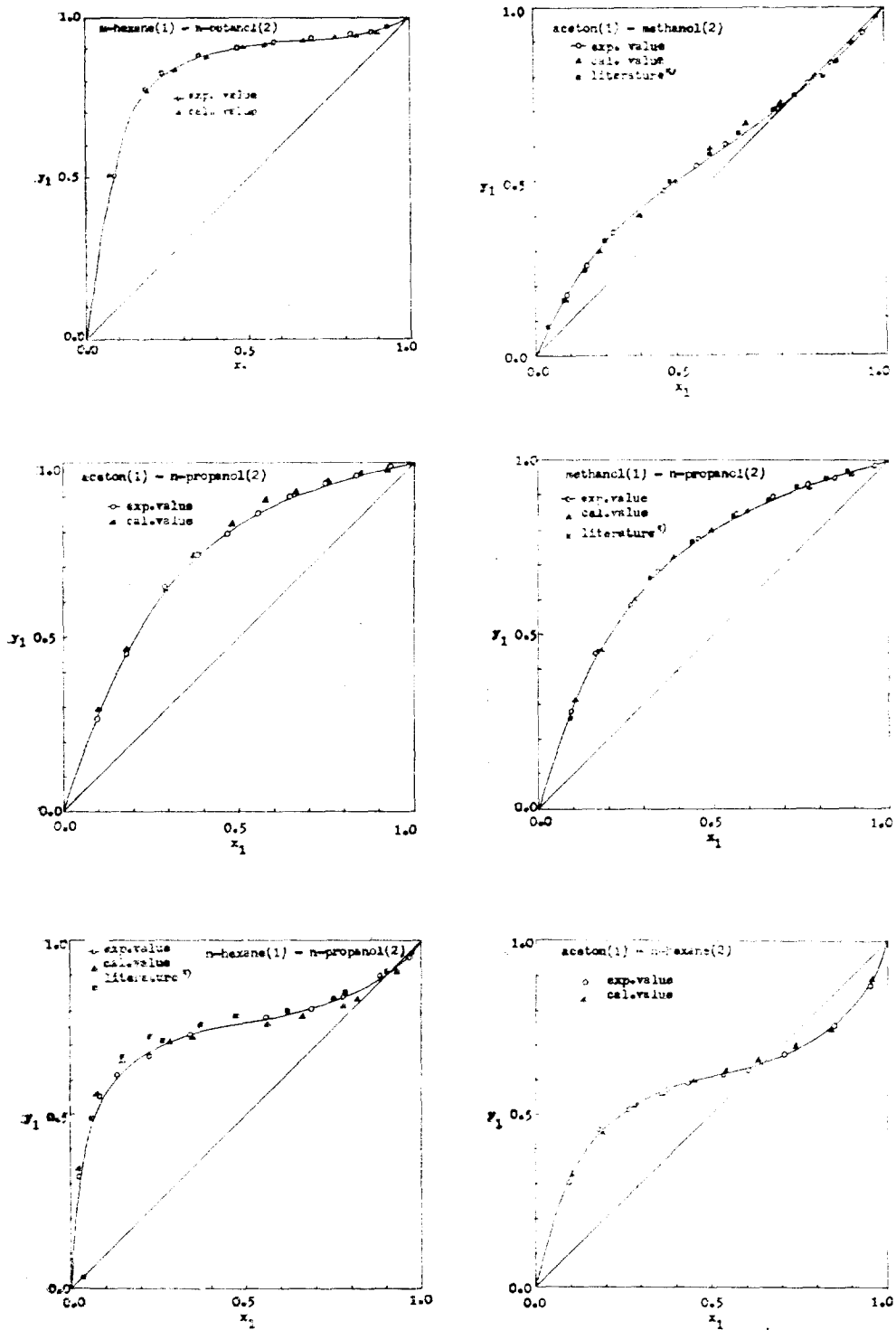


Fig. 2-a. Vapor-Liquid Equilibria at 760 mmHg

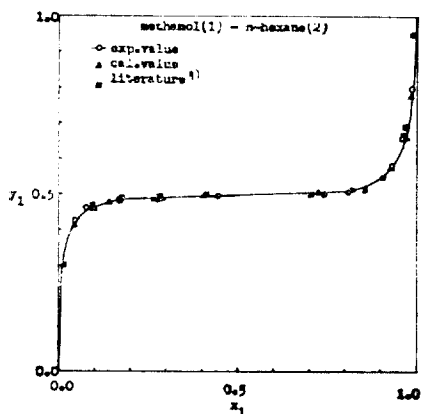
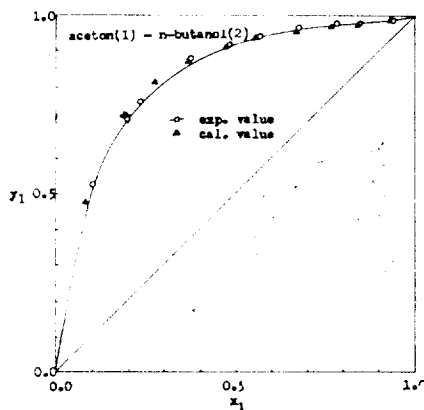
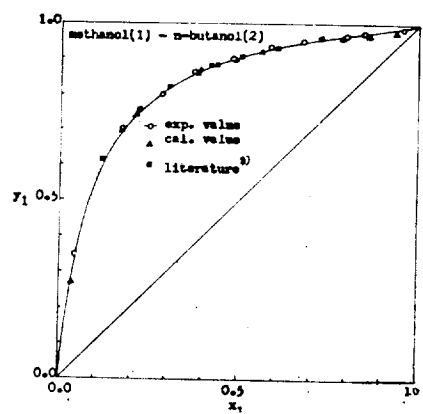


Fig. 2-b. Vapor-Liquid Equilibria at 760 mmHg

Table 1. Experimental Data

Sys-tem	Boiling x_1 Temp. (°C)	Sys-tem	Boiling x_1 Temp. (°C)	Sys-tem	Boiling x_1 Temp. (°C)
n-hexane(1)-n-butanol(2)	0.073 99.9	acetone(1)-methanol(2)	0.083 62.2	acetone(1)-n-propanol(2)	0.099 90.7
	0.192 83.7		0.187 60.0		0.180 86.0
	0.274 77.6		0.298 58.3		0.289 82.2
	0.374 72.9		0.401 57.2		0.372 76.2
	0.486 70.8		0.511 56.4		0.490 71.1
	0.547 69.9		0.613 55.9		0.579 67.6
	0.670 69.0		0.713 55.7		0.665 64.8
	0.768 68.8		0.805 55.7		0.753 61.8
	0.834 68.6		0.917 55.8		0.848 59.7
	0.901 68.5		0.984 56.1		0.925 57.6
methanol(1)-n-propanol(2)	0.109 90.1	n-hexane(1)-n-propanol(2)	0.025 88.6	acetone(1)-n-hexane(2)	0.102 57.7
	0.178 86.3		0.074 79.0		0.190 53.4
	0.275 81.6		0.147 75.0		0.283 51.1
	0.386 77.1		0.289 71.1		0.359 49.9
	0.494 74.7		0.352 69.7		0.451 49.6
	0.591 71.0		0.563 67.8		0.539 49.4
	0.683 69.0		0.675 67.0		0.634 49.3
	0.772 67.4		0.781 66.5		0.740 49.8
	0.893 65.8		0.824 66.4		0.839 51.0
	0.955 65.1		0.934 66.9		0.954 53.6
methanol(1)-n-butanol(2)	0.035 111.7	methanol(1)-n-hexane(2)	0.047 50.8	acetone(1)-n-butanol(2)	0.080 105.1
	0.173 97.5		0.097 50.1		0.191 96.0
	0.212 94.7		0.139 49.9		0.275 89.6
	0.389 83.7		0.285 49.9		0.369 82.9
	0.484 79.1		0.402 49.8		0.475 76.4
	0.560 75.8		0.725 49.8		0.553 72.1
	0.673 71.5		0.814 49.7		0.673 66.7
	0.785 68.3		0.933 49.7		0.769 62.9
	0.876 66.5		0.968 54.7		0.840 60.6
	0.938 65.5		0.985 57.5		0.934 57.8

Table 1 과 Fig. 2에서 볼 때 acetone~methanol系, methanol~n-propanol系, n-hexane~n-propanol系, methanol~n-butanol系, 그리고 methanol~n-hexane系는 문헌치와 실험치가 양호한 일치를 보였으며 나머지系들은 문헌치를 찾을 수 없어서 비교할 수 없었으나 일반적인 실험오차 범위 내에 값들이 존재할 것으로 믿는다. 실험 데이터에 의하면 acetone~methanol系, n-hexane~n-propanol系, acetone~n-hexane系, 그리고 methanol~n-hexane

系는 共沸點混合物임을 알 수 있었다.

3-2. 無限稀釋活動度係數의 決定

無限稀釋에서의 活動度係數는 Margules 式¹⁰⁾ van Laar 式,¹¹⁾ Wilson 式,¹²⁾ 등의 정수와 直結되어 있으므로 이는 2 성분계 내지 多成分系의 全 濃度범위에 걸친 기액평형의 추산을 위해서는 대단히 중요한 양으로써 그것의 決定方法은 실측된 기액평형관계로부터 외삽하는 方法¹³⁾ Gas Chromatography 를 사용하는 실험적 方法,¹⁴⁾ 비점곡선을 이용하는 방법¹⁵⁾ 등이 있다.

沸點曲線을 이용하는 방법으로서 Gautreaux Coates¹⁵⁾ 및 Ellis & Jonah¹⁶⁾에 의하여 無限稀釋의 活動度係數式이 제안되어 있으며, 本 研究에서는 低壓下에서 Gautreaux & Coat 의 다음 식

$$r_1^* = \frac{p}{(p_1^0)_{T_2}} \left[1 - \left(\frac{dT}{dx_1} \right)_{x_1=0} \left(\frac{d \ln p_2^0}{dT} \right)_{T_2} \right] \quad (1)$$

에 의하여 沸點曲線의 $x_1 = 0$ 에서의 기울기 $(dT/dx_1)_{x_1=0}$ 를 구하면 성분 1의 無限稀釋活動度係數를 구할 수 있다. $(dT/dx_1)_{x_1=0}$ 의 값은 다음 식에서 구하였다.

$$\left(\frac{dT}{dx_1} \right)_{x_1=0} = (\Delta T/x_1x_2)_{x_1=0} + T_1 - T_2 \quad (2)$$

즉 沸點曲線으로부터 $\Delta T/x_1x_2$ 를 구하고 이것을 x_1 에 대하여 프롯트하고 $x_1 = 0$ 에서 補外值 $(\Delta T/x_1x_2)_{x_1=0}$ 를 구하면 (2)식에 의하여 $(dT/dx_1)_{x_1=0}$ 를 구할 수 있다. 여기서 $\Delta T = T - x_1T_1 - x_2T_2$ 이다. 또한 식(1)에서 $(d \ln p_2^0/dT)_{T_2}$

는 Antoine 식을 이용하면 다음과 같이 된다.

$$(d \ln p_2^0/dT)_{T_2} = 2.303 B/(t_2 + C)^2 \quad (3)$$

또한 성분 2의 無限稀釋活動度係數는 다음 식에 의하여 구했다.

$$r_2^* = \frac{p}{(p_2^0)_{T_1}} \left[1 - \left(\frac{dT}{dx_2} \right)_{x_2=0} \left(\frac{d \ln p_1^0}{dT} \right)_{T_1} \right] \quad (4)$$

$$(dT/dx_2)_{x_2=0} = (\Delta T/x_1x_2)_{x_2=0} + T_1 - T_2 \quad (5)$$

여기에서 사용된 $(\Delta T/x_1x_2)_{x_2=0}$ 와 $(\Delta T/x_1x_2)_{x_1=0}$ 의 값과 이와 같이 하여 구한 無限稀釋活動度係數의 값을 Table. 2.에 나타내었다.

3-3. 氣液平衡의 推算

성분이 서로 완전히 용해하는 2 성분 내지 多成分 混合系에 대하여 推算値와 實測値의 양호한 일치를 나타내는²⁾ Wilson 式

$$\ln r_1 = -\ln(x_1 + \lambda_{12}x_2) + x_2 \left[\frac{\lambda_{12}}{x_1 + \lambda_{12}x_2} - \frac{\lambda_{21}}{\lambda_{21}x_1 + x_2} \right] \quad (6)$$

$$\ln r_2 = -\ln(\lambda_{21}x_1 + x_2) - x_1 \left[\frac{\lambda_{12}}{x_1 + \lambda_{12}x_2} - \frac{\lambda_{21}}{\lambda_{21}x_1 + x_2} \right] \quad (7)$$

$$\lambda_{ij} = \frac{v_j}{v_i} \exp \left(- \frac{g_{ij} - g_{ii}}{RT} \right) \quad (8)$$

에서 기액평형을 추산하였다.

즉 Wilson 식의 parameter $(g_{12} - g_{11})$, $(g_{12} - g_{22})$ 는 식 (6), (7), (8)로 부터 직접 대수적으로 풀리지 않으므로 $\ln r_1$ 에 대하여는 $x_1 = 0$, $\ln r_2$ 에 대하여는 $x_2 = 0$ 로 놓으면

Table 2. The values of $(\Delta T/x_1x_2)$ and the calculated $r^* \Rightarrow$

System	$(\Delta T/x_1x_2)_{x_1=0}$	$(\Delta T/x_1x_2)_{x_2=0}$	r_1^*	r_2^*
n-hexane(1)-n-butanol(2)	-215.00	-55.10	3.1248	9.6926
acetone(1)-methanol(2)	-27.98	-15.18	1.8308	1.7326
acetone(1)-n-propanol(2)	-24.36	-18.25	1.0260	1.4129
methanol(1)-n-propanol(2)	-34.35	-22.30	1.1214	2.4243
n-hexane(1)-n-propanol(2)	-550.00	-55.00	10.2540	5.3262
acetone(1)-n-hexane(2)	-124.90	-86.40	3.5525	5.3262
methanol(1)-n-butanol(2)	-190.10	-41.50	1.6324	5.3855
methanol(1)-n-hexane(2)	-1000.00	-560.00	28.1794	26.0651
acetone(1)-n-butanol(2)	-165.30	-38.20	1.6048	3.1576

$$\ln r_1 = -\ln\left(\frac{v_2}{v_1}\right)_{T_2} + \frac{(g_{12} - g_{11})}{RT_2} + 1 - \left(\frac{v_1}{v_2}\right)_{T_2} \exp\left[-\frac{g_{12} - g_{22}}{RT_2}\right] \quad (9)$$

$$\ln r_2 = -\ln\left(\frac{v_1}{v_2}\right)_{T_1} + \frac{(g_{12} - g_{22})}{RT_1} + 1 - \left(\frac{v_2}{v_1}\right)_{T_1} \exp\left[-\frac{g_{12} - g_{11}}{RT_1}\right] \quad (10)$$

앞에서 구한 무한희석활동도계수의 값을 (9), (10)식에 적용하여 $(g_{ij} - g_{ii})$ 를 Newton-Raphson 法에 의하여 구하였다. Table 3에 각 계에 대한 Wilson parameter를 나타내었다.

그리고 Wilson 식에서 구한 활동도계수를 기相分子의 非理想性を 고려한 Scatchard-Raymond¹⁷⁾가 제시한 활동도 관계식

$$\ln r_1 = \ln(py_1/p_1^\circ x_1) + [(v_1 - \beta_{11})(p_1^\circ - p) + p\delta_{12}y_2^2]/RT \quad (11)$$

$$\ln r_2 = \ln(py_2/p_2^\circ x_2) + [(v_2 - \beta_{22})(p_2^\circ - p) + p\delta_{12}y_1^2]/RT \quad (12)$$

$$\delta_{12} = 2\beta_{12} - \beta_{11} - \beta_{22} \quad (13)$$

과 관련시켜 평형증기의 조성을 계산하였다. 각 成分에 대한 second virial 係數는 Prausnitz의 方法에 의하여 구했다.^{18,20)} 또한 混合物의 cross virial 係數는 純成分의 second virial 係數로부터 Battino의 方法¹⁹⁾에 의하여 구했다.

계산에서 얻어진 平衡蒸氣組成을 Table 4와 Fig. 2에 표시하였다. 계산치에서 얻어진 값과 실측치를 비교하여 보기 위하여 氣相偏差²¹⁾의 값, 즉 $\sum_{i=1}^N |y_i(\text{실측치}) - y_i(\text{계산치})|/N(\text{data 數})$

Table 3. Wilson parameter $(g_{ij} - g_{ii}) \Rightarrow$

System	$(g_{12} - g_{11})$	$(g_{12} - g_{22})$
n-hexane(a)-n-butanol(2)	-78.9301	1642.7220
acetone(1)-methanol(2)	-118.1204	533.4294
acetone(1)-n-propanol(2)	-569.6243	1114.5570
methanol(1)-n-propanol(2)	-94.1533	944.4836
n-hexane(1)-n-propanol(2)	860.7561	1050.7860
acetone(1)-n-hexane(2)	502.8013	692.4119
methanol(1)-n-butanol(2)	315.8806	860.0464
methanol(1)-n-hexane(2)	2466.4980	769.7117
acetone(1)-n-butanol(2)	-64.7416	849.5105

에 의하여 計算된 값을 구하여 보면 n-hexane~n-butanol 系가 0.0074 이고, acetone~methanol 系가 0.0035, acetone~n-propanol 系가 0.0059, methanol~n-propanol 系가 0.0054, n-hexane~n-propanol 系는 0.0149, acetone~n-hexane 系는 0.0053, methanol~n-butanol 系는 0.0066, methanol~n-hexane 系는 0.0055, 그리고 acetone~n-butanol 系는 0.0072 이었다. n-hexane~n-propanol 系는 0.0149 로 비교적 큰 편차를 보이고 있으나 그 이외의 系는 대체로 양호한 일치를 보이고 있다.

또한 氣液平衡値의 熱力學的 健全性を Redlich-Kister²¹⁾의 方法으로 검토하였다. 즉 이들 데이터로부터 $\ln(r_1/r_2)$ 를 x_1 에 대하여 플롯한 다음 식

$$\int_0^1 \ln(r_1/r_2) dx = 0 \quad (14)$$

의 관계를 검토한 결과 잘 만족하고 있으므로 이들 데이터는 열역학적으로 건전함을 알 수 있었다. (14)식의 계산은 Gauss의 4-point method²²⁾에 의하였고 계산치는 Table 5에 표시하였다. 이상의 모든 계산은 computer(NOVA 3)로 처리했다.

4. 結 論

n-hexane~n-butanol, acetone~methanol, acetone~n-propanol, methanol~n-propanol, n-hexane~n-propanol, acetone~n-hexane, methanol~n-butanol, methanol~n-hexane, 그리고 acetone~n-butanol 에 2 성분系들에 대하여 760 mmHg에서 沸點데이터를 얻었다. 이 系들 중에서 acetone~methanol 系, n-hexane~n-propanol 系, acetone~n-hexane 系, 그리고 methanol~n-hexane 系는 共沸點混合物이었다.

沸點데이터에 의하여 작성된 沸點曲線으로부터 無限稀釋活動度係數를 구하고 이로부터 氣液平衡데이터를 推算했으며 實驗値 및 既存의 文獻値와 比較한바 良好한 一致를 보았다.

Table 4. Calculated values for the binary systems at 760 mmHg

Sys- tem	x_1	calculated values			Sys- tem	x_1	calculated values			Sys- tem	x_1	calculated values		
		r_1	r_2	y_1			r_1	r_2	y_1			r_1	r_2	y_1
n-hexane(1)-n-butanol(2)	0.073	2.7696	1.0046	0.5084	acetone(1)-methanol(2)	0.083	1.6454	1.0048	0.1671	acetone(1)-n-propanol(2)	0.099	1.0285	0.9994	0.2941
	0.192	2.3195	1.0325	0.7669		0.187	1.4651	1.0235	0.3118		0.180	1.0312	0.9980	0.4710
	0.274	2.0707	1.0692	0.8337		0.298	1.3206	1.0587	0.4246		0.289	1.0370	0.9949	0.6361
	0.374	1.8165	1.1395	0.8769		0.401	1.2195	1.1057	0.5092		0.372	1.0377	0.9910	0.7352
	0.486	1.5813	1.2666	0.9018		0.511	1.1385	1.1719	0.5893		0.490	1.0403	0.9849	0.8300
	0.547	1.4721	1.3680	0.9114		0.613	1.0832	1.2498	0.6608		0.579	1.0402	0.9812	0.8808
	0.670	1.2852	1.6942	0.9255		0.713	1.0442	1.3434	0.7329		0.665	1.0375	0.9817	0.9173
	0.768	1.1647	2.1854	0.9345		0.805	1.0199	1.4468	0.8053		0.753	1.0311	0.9923	0.9461
	0.834	1.0975	2.7820	0.9415		0.917	1.0035	1.5990	0.9087		0.848	1.0194	1.0368	0.9691
	0.901	1.0423	3.9215	0.9517		0.984	1.0001	1.7054	0.9808		0.925	1.0074	1.1370	0.9848
methanol(1)-n-propanol(2)	0.109	1.1258	0.9997	0.3152	n-hexane(1)-n-propanol(2)	0.025	8.3482	1.0030	0.3475	acetone(1)-n-hexane(2)	0.102	2.8983	1.0131	0.3297
	0.178	1.1278	0.9992	0.4552		0.074	5.9043	1.0230	0.5669		0.190	2.4338	1.0462	0.4522
	0.275	1.1291	0.9986	0.6017		0.147	3.9499	1.0764	0.6550		0.283	2.0523	1.1051	0.5258
	0.386	1.1270	0.9993	0.7202		0.289	2.3635	1.2419	0.7108		0.359	1.8090	1.1746	0.5661
	0.494	1.1197	1.0045	0.8007		0.352	2.0099	1.3424	0.7251		0.451	1.5758	1.2909	0.6027
	0.591	1.1077	1.0177	0.8564		0.563	1.3689	1.8556	0.7603		0.539	1.4027	1.4476	0.6315
	0.683	1.0901	1.0476	0.8961		0.675	1.1963	2.3142	0.7838		0.634	1.2576	1.6911	0.6608
	0.772	1.0667	1.1120	0.9268		0.781	1.0896	2.7981	0.8162		0.740	1.1363	2.1125	0.6984
	0.893	1.0265	1.3659	0.9612		0.824	1.0586	3.3496	0.8345		0.839	1.0566	2.7717	0.7503
	0.955	1.0069	1.7465	0.9798		0.934	1.0088	4.7616	0.9102		0.954	1.0053	4.2722	0.8808
methanol(1)-n-butanol(2)	0.035	1.6141	1.0002	0.2744	methanol(1)-n-hexane(2)	0.047	14.3165	1.0191	0.4147	acetone(1)-n-butanol(2)	0.080	1.5448	1.0017	0.4787
	0.173	1.5365	1.0070	0.6955		0.097	8.4404	1.0610	0.4649		0.191	1.4638	1.0104	0.7270
	0.212	1.5130	1.0112	0.7466		0.139	6.1996	1.1055	0.4789		0.275	1.4043	1.0237	0.8171
	0.389	1.3995	1.0502	0.8728		0.285	3.1727	1.3161	0.4938		0.369	1.3393	1.0478	0.8773
	0.484	1.3337	1.0934	0.9065		0.402	2.2718	1.5657	0.4974		0.475	1.2677	1.0924	0.9183
	0.560	1.2792	1.1478	0.9257		0.725	1.2811	3.3214	0.5078		0.553	1.2164	1.1430	0.9385
	0.673	1.1962	1.2870	0.9463		0.814	1.1509	4.7678	0.5171		0.673	1.1404	1.2711	0.9596
	0.785	1.1141	1.5734	0.9612		0.933	1.0296	10.7258	0.5754		0.769	1.0844	1.4549	0.9718
	0.876	1.0520	2.1083	0.9718		0.968	1.0082	15.9290	0.6687		0.840	1.0476	1.6840	0.9794
	0.938	1.0173	2.9599	0.9810		0.985	1.0020	20.4049	0.7765		0.934	1.0105	2.2663	0.9898

 Table 5. Calculated values of $\int_0^1 \ln(r_1/r_2) dx$ of the binary system

System	$\int_0^1 \ln(r_1/r_2) dx$
n-hexane-n-butanol	0.0035
acetone-methanol	0.0030
acetone-n-propanol	0.0075
methanol-n-propanol	0.0006
n-hexane-n-propanol	0.0069
acetone-n-hexane	0.0090
methanol-n-butanol	0.0076
methanol-n-hexane	0.0011
acetone-n-n-butanol	0.0025

使用 記號

 B, C : Antoine constants[—]

 $(g_{ii} - g_{ij})$: Wilson parameter[cal/g-mole]

 p : Pressure[mmHg]

 R : gas constant[cal/g-mole °K]

 T : temperature[°K]

 t : temperature[°C]

 x : mole fraction of liquid phase[—]

y : mole fraction of vapor phase[—]
 v : liquid molar volume[cc/g-mole]
 B_{11}, B_{22} : pure component second virial coefficients[cc/g-mole]
 B_{12} : mixture second virial coefficient[cc/g-mole]
 r : activity coefficient[—]
 r^∞ : infinite activity coefficient[—]

Subscript

$1, 2$: component 1, 2 respectively
 i, j : component i, j respectively

Superscript

o : pure component

参 考 文 献

1. 小島和夫, 等, 日本化学工学 32(1968) 149.
2. 小島和夫, “プロセス設計のための相平衡”, 培風館, 東京, 1977.
3. Gillespie, D.T.C., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 18(1946), 575.
4. Cottrell, F.G., J. Amer. Chem. Soc., 41(1919), 721.
5. Barr, W.E., Anhorn, V.J., Instruments, 20(1947), 822.
6. Othmer, D.F., Ind. Eng. Chem., 31(1943), 614.
7. 平田光徳, 等, “電子計算機による気液平衡データ”, 講談社, 東京, 1975.
8. Hill, W.D., van Winkle, M., Ind. Eng.

- Chem., 44(1952) 205.
9. Raal, J.D., Code, R.K., Best, D.A., J. Chem. Eng. Data. 17(1972), 211.
10. Margules, M., Sitzgsher. Akad. Wiss. Wien, 2(1895), 104, 1243.
11. J.J. van Laar, Z. Phys. Chem., 72(1910) 723, 83(1913), 599.
12. Wilson, G.M., J. Amer. Chem. Soc., 86(1964), 127.
13. Ried, R.C. & T.K. Sherwood, “The properties of Gases and Liquids,” McGraw Hill, New York, 1958.
14. Hirose, Y. et al., Chem. Eng. Japan, 31(1967) 123.
15. Gautreaux, M.F. and J. Coates A.I.Ch. E.J., 1(1955), 476.
16. Ellis, S.R.M. and D.A. Jonah, Chem. Eng. Sci., 17(1962), 971.
17. Scatchard G., G.L. Raymond, J. Amer. Chem. Soc., 60(1938), 1278.
18. Prausnitz, J.M., J.P. O'Connell, I.E.C. Process Design & Develop., 6(1967), 245.
19. Battino, R., J. of phys Chem., 70(1966), 3048.
20. Prausnitz, J.M., et al., “Computer Calculations for Multicomponent Vapor-Liquid Equilibria,” Preunice-Hall Inc. Englewood, 1967.
21. Reclich, O. and A.I. Kister, Ind. Eng. Chem. 40(1948), 345.
22. V.G. Jenson and G.V. Jeffreys, “Mathematical Methods in Chemical Engineering,” Academic Press, London. 1977.