

고압기액평형의 측정과 추산

배 효 광

영남대학교 공과대학 화학공학과

Measurement Technique and Data Correlation of Vapor-Liquid Equilibria at High Pressure

Hyo-Kwang Bae

*Department of Chemical Engineering, College of Engineering,
Yeungnam University, Gyongsan 632, KOREA*

요 약

원유가의 인상에 의한 대체에너지의 개발의 일환으로 기체의 압입에 의한 원유의 회수증대, 석탄등의 고체 연료를 액화하려는 노력에 따라, 또한, 최근 고압의 초임계기체에 의한 난취발성고체의 용해에 대하여 관심이 많아짐에 따라 고압에서 상평형을 측정할 수 있는 정치식측정장치의 개발 및 고압기액평형의 추산에 관한 연구가 활발하게 되었다.

본 총설에서는 고압기액평형장치의 개발동향과 문제점, 상태방정식에 의한 평형관계의 추산방법 및 초임계기체에 의한 고체의 추출공정에 응용되는 상평형관계에 대하여 그 연구와 현황을 소개하려 한다.

ABSTRACT

Much effort has recently been put on the study of measurement technique and prediction for the vapor-liquid equilibrium at high pressure because of their increasing importance in the enhanced oil recovery (EOR) by CO_2 gas, liquefaction of solid fuels, and extraction of less volatile substance with supercritical gases.

This review presents the recent trend of vapor-liquid equilibrium studies at high pressure, discussion on the difficulties associated with these studies, and a survey of progress in the development of new or modified equation of state and prediction methods applicable to phase equilibria of EOR and supercritical gas extraction.

1. 서 언

석유화학공업분야에서 취급되는 저급탄화수소

의 액화정제 및 분리, LNG, LPG 플랜트의 설계, CO , H_2 , N_2 , H_2S , CO_2 , NH_3 등과 같은 기체의 흡수 또는 액화에 의한 분리 공정의 설계

뿐만아니라, 탄산가스의 주입에 의하여 미채굴된 원유를 회수할 수 있는 석유의 3차 회수(Enhanced Oil Recovery),^{1~4)} 탄산가스, 에틸렌 등의 초임계기체를 이용하여 카페인, 니코틴, 향료등을 식물인 고체로부터 추출(Supercritical Gas Extraction)하는 공정,^{5~13)} 고온고압하에서의 석탄의 액화³⁾에 이르기까지 광범위하게 고압에서의 기액평형데이터를 필요로 하고 있다. 이와 같은 고압공정에 취급되는 물질은 상온과 상압에서 기체상태인 CH_4 , C_2H_6 , C_2H_4 등의 저급 탄화수소, H_2 , CO , N_2 , CO_2 , H_2S , NH_3 의 무기물과 Ne , Ar , Xe , Kr 등의 불활성기체들이며 이들로 구성되는 2성분계 또는 다성분계의 고압기액평형데이터는 수많이 보고되어 있다.^{14,15)}

그러나, 극저온이나 고온에서 고압의 상평형 측정은 실험상으로 극히 어려울 뿐만 아니라 많은 비용의 측정장치가 소요되므로 지속적인 실험장치의 개발과 더불어 상태방정식, 대응상태의 원리, 액상의 용액이론등을 적용하여 고압하에서의 상평형을 추산하는 연구가 계산기술의 발전에 힘입어서 활발히 수행되고 있으며 우수한 추산법이 계속 알려지고 있다.

고압에서의 기액평형에 대한 총설이 지금까지 몇편 보고되어 있으므로,^{16,17,18)} 본 총설에서는

최근의 고압기액평형의 측정기술과 장치의 개발동향, 상태방정식에 의한 추산에 대한 연구동향 외에 최근 관심이 모이고 있는 초임계기체에 의한 추출에 관한 상평형관계의 문헌을 소개함으로써 고압기액평형의 전반에 대한 연구추세를 살펴보고자 한다.

2. 고압기액평형 측정장치

정확한 온도, 압력의 측정기술과 제어기술의 발달과 더불어 보다 정확한 고압기액평형데이터를 얻을 수 있는 장치가 계속하여 개발되어 왔다.

종래의 대표적인 측정방법은 정치법(Static method), 순환법, 로점-비점법, 유통법, 평형증류법으로 분류되며, 유통법^{19,20)}은 저온영역에서 난용성 기체와 고비점 탄화수소의 평형관계를 측정하는데 적합하며, 평형증류법²¹⁾은 상압에서의 Othmer 형측정법²²⁾을 고압용으로 개량하여 정압에서의 공학적 데이터를 얻는 방법이나 이 두 방법은 현재 거의 사용되고 있지 않다. Table 1에는 보편적으로 많이 이용되는 정치법^{24~30,32,33,37,52)} 순환법,^{38~48,31,34~36)} 로점-비점법^{49~51)}의 장단점을 정리하였다.

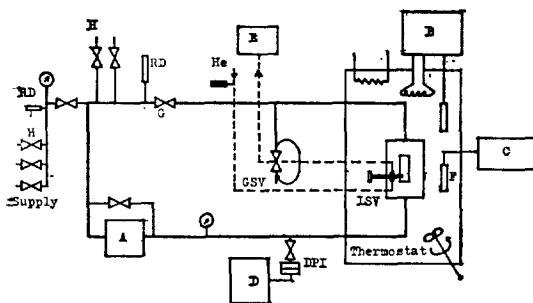
Table 1. Comparison of Static, Circulation and Dew-Bubble Point Method

	정 치 법	순 환 법	로 점 - 비 점 법
측 정 조 건	정 온	정 온	정온, 일정조성
측 정 데 이 터	$P-x-y$	$P-x-y$	정온에서 $P-v-x-y$
분 석	필 요	필 요	불 필 요
장 점	열역학적인 평형관계에 가깝다.	평형도달시간이 짧다. 순환하는 상의 시료채취가 정확, 간단	각상의 물용적의 측정이 쉽다. 조성의 분석이 불필요. 임계점 측정이 쉽다.
결 점	평형도달시간이 비교적 길다.	순환중에 응축이 일어나기 쉽다. 순환펌프가 필요.	시료조제에 숙련필요. 미량성분의 영향이 크므로 시료의 탈기가 필요.
다 성 분 계 측	정온-정압 또는 정온-일정조성	정온-정압 또는 정온-일정조성	사용되지 않음

로점-비점법은 혼합물, 물용적의 측정이 가능하므로 열역학적인 고찰을 하기에 편리하고 임계점측정이 가능하며 임계점부근에서 역행현상

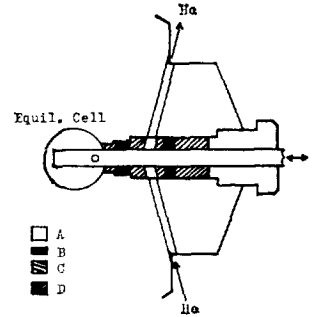
(Retrograde Phenomena)등 고압에서 물리화학적인 관찰을 할 수 있는 방법으로써 Haselden^{50,51)}은 이 방법에 의하여 CO_2 - C_2H_4 계, CO_2 -

C_3H_8 계의 고압기액평형을 측정하였고, Arai⁴⁹⁾은 시료의 도입방법을 개량한 로절-비점법의 장치를 개발하였다. 1960년대부터 1970년초까지 전형적인 순환법이 개발되었으며 Hirata³⁹⁾는 고온에서 측정할 수 있는 장치를, Yorizane의 연구팀은 극저온에서 $N_2-C_3H_8$, $CO-CH_4$ 계⁴²⁾ N_2-CO_2 , H_2-CO_2 계⁴⁵⁾ H_2-N_2 계⁴⁴⁾의 기액평형을 측정하였고 BWR의 상태방정식으로 추산한 것과 실험결과를 비교하였다. Cohen³⁸⁾은 H_2 , N_2 , CH_4 , C_2H_6 , C_2H_4 를 포함하는 다성분의 저온기액평형을 순환식장치에 의하여 측정하고 Lenoir, Chao-Seader, API Data Book에 의한 추산결과와 비교하였다. Wichterle는 Chang⁴³⁾이 보고한 기상의 순환고압기액평형 장치를 이용하여 $CH_4-C_3H_8$ 계,⁴⁰⁾ $CH_4-C_2H_6$ 계⁴¹⁾의 측정데이터를 보고하였고, Muirbrook⁴⁶⁾은 기-액양상을 순환시키는 장치를 개발하여 $N_2-O_2-CO_2$ 계의 정온기액평형을 측정하고 이 데이터의 전진성을 검토하므로써 개발된 장치를 시험하였고 실험데이터를 열역학적 모델에 적용하여 만족한 결과를 얻었다.⁹³⁾ Fredenslund³⁴⁾는 Toyama,⁴⁸⁾ Chang,⁵³⁾ Fredenslund,⁵⁴⁾ Duncan⁵⁵⁾등이 개발한 장치와



- A : Diaphragm Compressor
- B : Temp. Controller
- C : Precision Comparison Bridge
- D : Dead Weight Piston Gauge
- E : Gas Chromatograph
- F : Platinum Resistance Thermometer
- G : Stop Valve for Compression
- H : Vent.
- RD : Rupture Disc
- GSV : Gas Sampling Valve
- LSV : Liquid Sampling Valve
- DPI : Diff. Press. Indicator

Fig. 1. Vapor Recirculation Apparatus³⁴⁾



- A : Stainless Steel
- B : Graphite
- C : Teflon
- D : Invar

Fig. 2. Liquid Sampling Unit³⁴⁾

유사한 순환식 장치를 제작하였다. 이 장치의 특징은 항온조에 액체질소를 공급하여 항온조의 온도 측, 평형 cell의 온도를 조절하는 것과 평형상태를 해치지 않고 소량의 액상시료를 채취한 후 Carrier gas에 직접 도입하여 분석하는 것으로서 이 액상시료의 채취방법은 Bae³⁷⁾가 제작한 정치식기액평형장치에 이용되었다. Fig. 1, 2는 Fredenslund가 개발한 기상순환식장치의 개략도와 액체시료의 채취방법을 표시한다.

1970년대의 후반부터 주로 정치식의 고압장치가 개량 및 개발되어 왔으며 평형 Cell내의 기-액의 혼합방법을 개선하므로써 평형도달시간을 단축하는 문제, 평형도달 후 평형을 유지하면서 기-액상의 시료를 얻는 문제가 주안점이 되었다. Karla³³⁾은 Fredenslund³⁴⁾의 액상시료채취방법과 비슷한 방법으로 기상과 액상시료를 분석하였고, 한편으로는 고압평형 Cell내의 기상과 액상혼합물의 굴절율을 측정하여 조성과 굴절율의 관계를 시도하였으나 굴절율측정의 문제점 때문에 좋은 결과를 얻지 못하였다. Slocum³²⁾은 수은에 의한 용적을 변화시킬 수 있는 평형 Cell을 만들어 밀도, 증기압, 기-액 및 액-액평형, 임계현상등을 측정할 수 있는 장치를 고안하였다. Gómez-Nieto²³⁾는 고온에서 $C_3H_8-C_2H_5OH$ 계의 기액평형을 측정하기 위한 정치식장치를 제작하였으며, Ng³⁰⁾는 Fredenslund³⁴⁾와 그의 유사한 방법으로 비점차이가 큰 Toluene- CO_2 의

상평형을 측정하였다. 최근, 미체굴 원유의 회수, 석탄의 액화등에 대한 연구와 더불어 초고압장치(상평형에 있어서)가 계속하여 개발되고 있다. Figuiere²⁹⁾는 400°C, 400 atm 까지 측정이 가능한 정치식장치를 개발하였으며, 이 장치는 극미량(1 μ l 정도)의 시료를 채취하여 직접 Gas chromatograph에 도입할 수 있는 장치로써, 시료채취 Valve의 개폐를 순간의 기계적 충격에 의하고 채취된 극미량의 시료는 Carrier gas에 증발되어 분석기로 들어가게 된다. 순환식장치에서 고비점성분의 응축이 일어나는 혼합물 즉, N₂-n-Heptane 제와 같은 2성분계의 정밀한 데이터를 이 장치를 사용하여 얻었다. 또한, 같은 연구팀의 Legret²⁹⁾은 1000 atm의 초고압까지 기액평형을 측정할 수 있는 장치를 개발하여 305.5 K에서 N₂-n-Heptane의 상평형을 측정하고 장치의 건전성을 조사하였다. Maskel-Lesavre²⁷⁾은 고압에서 포화액체의 물용적도 동시에 측정할 수 있는 가변 Cell 용적의 기액평형 측정장치를 보고 하였다.

최근, 에너지 부족에 의하여 기체의 압입에 의한 원유의 3차회수에 대한 관심이 높아지고 석탄으로부터 액화연료의 분리, 임계점을 약간 벗어난 기체를 가압, 감압에 의하여 비휘발성의 고체를 추출하는 등 고압에서 상평형에 대한 연구가 활발하여 집에 따라 1970 년초반까지 많이 이용되는 순환식측정장치보다 정치식장치가 개발되고 있는 경향이 있고, 주로 기, 액상의 시료의 채취방법의 개선 및 평형 Cell 내에서 기액의 평형 도달시간을 단축하는데 정치식장치가 개량되어 왔다.

3. 고압기액평형의 추산

고압에서의 기액평형의 측정은 값비싼 장치가 필요할 뿐만 아니라 측정에 많은 난점이 있으므로 상압하에서의 기액평형측정과 비교하여 많은 노력이 필요하다. 따라서 최소한의 실험으로 일반화된 상관관계, 상태방정식, 대응상태의 원리 등의 모델을 사용하여 기액평형을 추산하는 연구가 부단히 계속되었다. 기액평형에 대한 일반

화된 상관관계식이나 대응상태의 원리에 의한 추산방법은 다음 기회에 소개하기로 하고, 여기서는 주로, van der Waals 형의 상태방정식과 BWR 형의 상태방정식에 의한 고압기액평형을 추산하는 방법 및 추산상의 문제점을 소개하려 한다.

열역학적으로 혼합물의 성분 i 의 퓨게시티계수 ϕ_i 는

$$\ln \phi_i = \frac{1}{RT} \int_V \left[\left(\frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_{j \neq i}} - \frac{RT}{V} \right] dV - \ln Z \quad (1)$$

로 엄밀히 표현되며, 혼합물의 PVT 관계 즉, 상태방정식이 주어지면 (1)식에서 ϕ_i 를 계산할 수 있다. (1)식을 기상과 액상에 다같이 적용하므로써

$$y_i \phi_i^V P = x_i \phi_i^L P \quad (2)$$

에 의하여 기액의 평형관계를 계산할 수 있다.

(1) Redlich-Kwong의 상태방정식(RK 식)에 의한 추산

1949년 Redlich와 Kwong⁵⁶⁾이 van der Waals 형의 2정수 상태방정식을 제안한 후 약 30년 동안 수많은 수정 RK 식이 보고 되었다. 처음의 RK 식은

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{T^{0.5}v(v+b)} \quad (3)$$

여기서

$$a = \Omega_a R^2 T_c^{2.5} / P_c, \quad b = \Omega_b R T_c / P_c \quad (4)$$

이며 $\Omega_a = 0.4278$, $\Omega_b = 0.08664$ 의 정수를 사용하였다. 그 후 Wilson,^{57,58)} Robinson,⁵⁹⁾ Barner⁶⁰⁾는 순수물질의 특성치인 Ω_a , Ω_b 를 온도의 함수로 표현 하였다. 또한 Chueh,⁶¹⁾ Prausnitz⁶²⁾는 포화증기와 액체의 PVT 데이터로부터 이들을 계산 하였으며, Joffe,⁶³⁾ Hirata⁶⁴⁾는 포화증기, 혹은 포화액체의 물용적에서 이들의 값을 계산 할 수 있는 방법을 상세히 설명 하였다. 이 값은 온도의 함수로 표현되며 $0.85 > T_r > 1.0$ 의 온도 범위에서 급격하게 변하는 결점이 있으나 현재도 많이 이용되고 있는 방법중의 하나이다. Lu 연구팀의 Hamam⁶⁵⁾은 Ω_a , Ω_b 를 Joffe⁶³⁾와 유사한 방법으로 구하고 T_r 와 Pitzer의 $\omega(\text{acen-}$

tric factor)의 함수로 일반화 하였다. 이 관계식은 모든 탄화수소 및 Ar, N₂, CO₂ 등과 같은 비극성 물질에 적용할 수 있다. 또한, Simonet⁶⁶⁾도 탄화수소의 정확한 물용적을 계산하기 위하여 Ω_a , Ω_b 가 T_r 와 ω 로 표시되는 수정 RK 식을 제안 하였다.

(3)식이 혼합물에 적용될때는 다음의 혼합법칙이 적용된다.

$$a = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N z_i z_j a_{ij} \quad (a_{ij} = a_{ji}) \quad (5)$$

$$b = \sum_{i=1}^N z_i b_i \quad (6)$$

(5)식에서 교차계수(Cross Coefficient) a_{ij} 의 계산방법은 두 가지로 분류되며, Chueh,⁹²⁾ Prausnitz,⁶²⁾ Chang,^{94,95)} Hsi,^{96,97)} Lu⁹⁸⁾ 등은 순수성분에 대한

$$a_{ii} = \Omega_{ai} R^2 T_{ci}^{2.5} / P_{ci} \quad (7)$$

와 같이 a_{ij} 에 대해서도

$$a_{ij} = (\Omega_{ai} + \Omega_{aj}) R^2 T_{cij}^{2.5} / (2 P_{cij}) \quad (8)$$

여기서

$$P_{cij} = Z_{cij} RT_{cij} / v_{cij} \quad (9)$$

$$v_{cij}^{1/3} = (v_{ci}^{1/3} + v_{cj}^{1/3}) / 2 \quad (10)$$

$$Z_{cij} = 0.291 - 0.08(\omega_i + \omega_j) / 2 \quad (11)$$

$$T_{cij} = (1 - k_{ij})(T_{ci} T_{cj})^{1/2} \quad (12)$$

에서 구하였다. 여기서 상호작용계수(interaction parameter) k_{ij} 는 기액평형데이터 또는, 제 2비리얼계수로 부터 계산할 수 있으며,⁹⁹⁾ 많은 2성분계에 대하여 그 값이 보고 되었다.⁹²⁾ Kato¹⁰⁰⁾는 CH₄을 포함한 2성분계 기액평형데이터로 부터 k_{ij} 를 얻어 k_{ij} 가 온도에 어떻게 관계되나를 규명하려 하였으나 명확한 결론을 얻지 못하였다.

다른 한편으로, Joffe,⁶³⁾ Hirata,⁶⁴⁾ Peter,¹⁰¹⁾ Nagahama,¹⁰²⁾ 등은 a_{ij} 를

$$a_{ij} = (1 - \theta_{ij})(a_{ii} a_{jj})^{1/2} \quad (13)$$

으로 계산하고 상호작용계수 θ_{ij} 는 최적화방법에 의하여 기액평형데이터로 부터 구하는 방법을 제안 하였다. Kato¹⁰⁰⁾는 k_{ij} 의 온도의존성을 연구하는 과정에서 (12)식의 k_{ij} 와 (13)식의 θ_{ij} 의 사이에는 상호교환적인 관계가 있음을 밝혔다.

$$(1 - \theta_{ij}) = \alpha(1 - k_{ij})^{1.5} \quad (14)$$

여기서 α 는 순수성분의 Ω_a , P_c , T_c , v_c , ω 의 물성치에서 계산되는 특성치이다.

Soave⁶⁷⁾은 Ω_b 는 처음의 RK 식과 동일한 값(0.08664)으로 두고 (3)식의 인력항중의 $a/T^{0.5}$ 을 탄화수소의 증기압데이터에 맞게 Ω_a 를 ω 와 T_r 의 함수로 표시한 수정 RK 식(RKS 식)을 제안 하였다.

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v(v+b)} \quad (15)$$

여기서

$$a = 0.42747 \tau R^2 T_c^2 / P_c \quad (16)$$

$$\tau = [1.0 + m(1 - T_r^{0.5})]^2 \quad (17)$$

$$m = 0.480 + 1.574 \omega - 0.174 \omega^2 \quad (18)$$

RKS 식은 임계점근방에서 Ω_a , Ω_b 와 같이 급변하는 특성치가 (15)~(18)식에 포함되지 않으며, 많은 연구자들^{68~72)}에 의하여 탄화수소, N₂, CO₂, H₂S 등의 비극성 혼합물에 RKS 식을 적용한 결과 우수한 상태방정식임이 밝혀졌다.⁷³⁾ Asselineau⁷⁴⁾는 냉매의 기액평형 및 엔탈피 계산에 RKS 식을 이용 하였으며, Graboski는 수정 RKS 식 즉, (18)식의 오른쪽 상수 값을 수정하여 탄화수소의 혼합물에 수정된 RKS 식이 우수하게 적용됨을 보고 하였고,⁷⁵⁾ CO₂, H₂S, N₂, CO를 포함하는 탄화수소의 혼합물에 대해서는 θ_{ij} 가 용해도계수(Solubility parameter)의 차에 관계있음을 나타내었으며,⁷⁶⁾ 수소-탄화수소계에서는 수소에 대하여 (17)식의 τ 가 너무 적게 되므로 수소에만 사용되는 τ 를 수정 하였다.⁷⁷⁾

(2) Peng-Robinson 의 상태방정식(PR 식)에 의한 추산

RK 식이나 RKS 식은 이론적으로 $Z_c = 1/3$ 로 되어서 실제물질의 Z_c (0.27 근방)에 큰 차이가 있으므로 특히, 임계점근방에서 적용성이 좋지 못하고 또한, 액체의 물용적 계산에 오차가 큰 결점이 있다. 이와같은 결점을 보완하기 위하여 Peng⁸²⁾는 다음과 같은 수정 RK 식을 제안 하였다.

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v(v+b) + b(v-b)} \quad (19)$$

여기서

$$a = 0.45724 \beta R^2 T_c^2 / P_c \quad (20)$$

$$\beta = [1.0 + n(1 - T_r^{0.5})]^2 \quad (21)$$

$$n = 0.37464 + 1.54226 \omega - 0.26992 \omega^2 \quad (22)$$

$$b = 0.07780 RT_c / P_c \quad (23)$$

PR 식에서 Z_c 를 계산하면 $Z_c = 0.307$ 이므로 실제 물질의 값에 가까워 졌으며, 그에 따라 임계점 근방의 기액평형추산의 정확도는 향상 될 것이며, 실제로 혼합물의 임계체적(Critical Locus)의 추산⁹¹⁾에 많이 이용되고 있다. Robinson 은 PR 식이 임계점 부근에서 기액평형의 추산에 우수함

을 상세히 설명하였고,^{88, 89)} 기-액-고의 3 상의 평형관계, 물이 포함되어서 탄화수소와 수화물을 형성하는 혼합물에 대한 계산에도 성공적으로 PR 식을 사용하였다.⁹⁰⁾

RKS 식과 PR 식이 혼합물에 적용될 경우에는 (5), (6), (13)식의 혼합법칙이 사용되는 것이 보통이며, Table 2 에는 문헌에 발표된 RKS 식과 PR 식의 θ_{ij} 를 발췌하여 수록하였다. 이외의 계에 대해서는 문헌(108)을 참조하기 바란다.

상술한 수정 RK 식 이외에도 RK 식의 인력항

Table 2. Interaction Parameters in Eq. 13 for RKS and PR Equations of State

System	Temp. Range(°C)	$(\theta_{ij})_{RKS}$	$(\theta_{ij})_{PR}$	Ref.
CH ₄ /n-C ₈ H ₁₈	-50 ~ 150	0.036	0.339	(108)
C ₂ H ₆ /n-C ₈ H ₁₈	0 ~ 100	0.009	0.139	(108)
C ₃ H ₈ /C ₃ H ₈	-50 ~ 88	0.018	-0.016	(108)
C ₂ H ₄ /n-C ₄ H ₁₀	49 ~ 116	0.113	0.210	(108)
C ₂ H ₄ /C ₃ H ₆	0 ~ 20	0.010	0.013	(37)
C ₂ H ₄ /1-C ₄ H ₈	10 ~ 20	0.019	0.021	(37)
C ₂ H ₄ /CO ₂	-10 ~ 20	—	0.056	(103)
n-C ₄ H ₁₀ /CO ₂	-45 ~ 138	0.136	—	(72)
	37 ~ 138	0.144	0.222	(108)
n-C ₅ H ₁₂ /CO ₂	4 ~ 104	0.140	—	(72)
	4 ~ 105	0.141	0.247	(108)
n-C ₆ H ₁₄ /CO ₂	25 ~ 40	0.119	—	(72)
	25 ~ 40	0.116	0.223	(108)
n-C ₁₀ H ₂₂ /CO ₂	4 ~ 238	0.128	—	(72)
	4 ~ 238	0.132	0.340	(108)
n-C ₄ H ₁₀ /H ₂ S	37 ~ 121	0.061	—	(72)
i-C ₄ H ₁₀ /H ₂ S	4 ~ 105	0.064	0.070	(108)
n-C ₅ H ₁₂ /H ₂ S	4 ~ 111	0.070	—	(72)
n-C ₁₀ H ₂₂ /H ₂ S	4 ~ 171	0.052	—	(72)

또는, 척력항을 수정한 많은 식들이 보고되어 있으며, Horvath⁷⁸⁾는 인력항을 수정한 3정수식을 제안하였고, Medani⁷⁹⁾는 RK 식의 척력항을 수정하였으며, Q_a 는 그대로 두고 Q_b 를 온도와 ω 에 관계지었다. Ishigawa¹¹⁰⁾도 강체구이론의 근거에서 RK 식의 척력항을 수정하여 기액평형추산에 이용하였다. Fuller⁸⁰⁾은 액체의 PVT 를 정확히 나타내기 위하여 수정한 RK 식인 3정수식을 제안하였으며, 최근, Harmens⁸¹⁾도 3정수식을 발표하고 그 식을 이용하여 순수물질의 물성치를 추산하고 RKS 식, PR 식, 수정 RKS 식⁷⁴⁾ Schmidt-Wenzel 식⁸³⁾과 그 결과를 비교하였다.

Patel⁸⁴⁾는 Harmens⁸¹⁾과 유사한 식을 제안하여 비극성 물질은 물론, 극성물질에도 적용하였다. 그 외, 3정수식으로써 Freze⁸⁵⁾에 의하여 최근 검토된 Clausius 식, Martin,⁸⁶⁾ Usdin⁸⁷⁾의 식들이 보고되어 있으나, 위에서 언급된 식들과 유사하다. 또한 Kato^{104, 105)}는 RK 식의 약점인 $Z_c = 1/3$ 을 개량하기 위하여 가임계치를 도입하였으며 임계점을 벗어난 성분이 포함되어 있는 혼합물에 적용하였다.

(3) 추산결과에 의한 수정 RK 식의 비교

Oellrich¹⁰⁸⁾은 RKS 식, PR 식, Lu⁶⁵⁾의 수정

RK 식과 일반화된 Lee-Kesler 식¹⁰⁹ BWRS 식¹¹⁰ 등을 광범위한 비극성 2 성분계에 적용하여 그 상태식들을 비교검토하였으나 실험치와 계산치의 압력차(ΔP), 기상의 조성차(Δy)로써는 어느 식이 우수하다는 결론을 얻기는 곤란하였다. Lin¹¹¹은 Lee-Kesler 식,¹⁰⁹ 비리얼 상태방정식, RK 식, RKS 식을 사용하여 비극성 탄화수소의 퓨제시티계수를 계산, 비교하였고, Tarakad¹¹²는 6 종의 수정 RK 식과 비리얼식, 강체구 이론에 기초를 둔 상태방정식으로 부터 기체의 밀도 및 퓨제시티계수를 계산하고 이들의 식을 비교하였다. 또한, Martin 이 제안한 상태식⁸⁶과, RK 식, RKS 식, PR 식을 비교하기 위하여 Ar, C₂H₄, i-C₅H₁₂, NH₃ 등의 순수물질에 대한 PVT 관계를 계산하여 Martin 의 식이 가장 좋은 정확도를 나타낸다고 보고하였다. Lin¹¹⁴은 혼합물의 퓨제시티계수와 몰용적을 계산하는데 RKS 식과 PR 식을 비교하였으며, PR 식이 몰용적을 추산하는 데에는 RKS 식 보다 우수하였으나 퓨제시티계수의 계산에서는 정확도가 비슷하다고 보고 하였다. 최근에, Joffe¹¹⁵는 (17)식과 유사한 온도의존항을 Martin 의 식에 도입하여 RKS 식과 비교한 결과 기액평형의 추산에는 거의 비슷한 정확도 이었으나 액상의 몰용적의 추산에는 Joffe 의 수정 Martin 식이 우수했음을 밝혔다. Góral¹¹⁶은 비교적 낮은 압력에서 470 의 2 성분계의 증은 또는 등압데이터를 처리하여 자기 연구팀의 Schmidt-Wenzel 식⁸³과 활성도계수의 Redlich-Kister 식,¹¹⁷ Wilson 식¹¹⁸으로 계산된 결과를 비교하였다. 상태방정식에는 하나의 2 성분계 Parameter(θ_{ij} 또는 k_{ij})를 포함하고 있으나 2-parameter 의 Redlich-Kister 식, Wilson 식과 동일한 정확도로 기액평형데이터를 표시함을 나타내었다.

위에서 언급된 것은 어느 주어진 계에 대하여 어떤 물성치를 계산하는데 한정된 온도와 압력의 범위내에서 각자의 제안된 상태 방정식들이 우수하다는 것이었으나 필자의 경험으로는 현재의 측정기술에 의한 기액평형데이터의 정확도로써는 어떤 상태방정식에 데이터를 fitting 하더라도 fitness 는 크게 차이가 없으리라 생각된다.

(4) BWR 상태방정식에 의한 추산

Benedict, Webb-Rubin 이

$$P = RT\rho + (B_0'RT - A_0' - C_0'/T^2)\rho^2 + (b'RT - a')\rho^3 + a'\alpha'\rho^6 + c'\rho^3(1 + \gamma'\rho^2)\exp(-\gamma'\rho^2)/T^2 \quad (24)$$

의 8 정수 BWR 상태방정식¹¹을 보고한 후 많은 수정 BWR 식이 RK 식과 함께 상평형계산에 이용되어 왔다. 혼합물에 대해서는

$$B_0' = \sum x_i B_{0i}', A_0' = (\sum x_i A_{0i}'^{1/2})^2, C_0' = (\sum x_i C_{0i}'^{1/2})^2, b' = (\sum x_i b_i'^{1/3})^3, a' = (\sum x_i a_i'^{1/3})^3, c' = (\sum x_i c_i'^{1/3})^3, \alpha' = (\sum x_i \alpha_i'^{1/3})^3, \gamma' = (\sum x_i \gamma_i'^{1/2})^2 \quad (25)$$

의 혼합법칙이 사용된다.

Stotler¹²⁰은 (25)식의 A_0 에 수정을 가하여 N₂-CH₄의 2 성분계의 기액평형비(K)를 5% 이내의 오차로 추산 할 수 있었으며, Orye¹²¹도 A_0 에 실험데이터에서 얻는 상호작용계수(M_{ij})를 도입하여 다성분계의 평형계산을 개선 하였다. Edmister¹²²는 일반화된 수정 BWR 식을 제안하여 식중의 BWR 정수는 Pitzer 의 ω 로써 일반화 하였다. 또한 Sood¹²³는 Co'의 온도의존성을 나타내는 수정 BWR 식을 제출하였고, Sagara¹²⁹는 수소를 포함하는 9개의 2 성분계, 6개의 다성분계에 대하여 BWR 식의 적용성을 시험하였으며 고비점성분에 대한 추산오차가 상당히 컸으나, Chao-Seader 법¹³⁰과 비교한 결과, 이 추산 방법이 우수한 결과를 얻었다.

Starling¹²⁴은 극저온까지 적용할 수 있는 11 정수의 수정 BWR 식(BWRS 식)과 11 정수를 ρ_c , T_c , ω 의 함수로 표현하는 일반화식을 제안하였으며, 새로운 혼합법칙을 사용하여¹²⁵ 2 성분계의 상호작용계수를 결정하였다.¹²⁶ Lin¹²⁷은 BWRS 식을 CH₄, C₂H₆, C₃H₈, N₂ 등을 포함하는 다성분계에 적용하였으며 특히, 고압영역에서 만족할 추산결과를 얻었다. 현재 BWRS 식은 RKS 식, PR 식과 함께 실제의 상평형계산에 많이 이용되고 있는 상태방정식 중의 하나이다.

한편, Yamada¹²⁸은 ρ_r 가 1.8 또는 2.8까지의 고밀도 영역까지 적용될 수 있는 24개의 정수 또는 44개의 정수를 포함하는 수정 BWR 식을 제안하였고, Nishiumi¹³¹은 BWRS 식 보다

더 저온까지 사용할 수 있는 15정수의 수정식을 발표하여 기액평형의 추산은 물론, 순수물질의 밀도, 엔탈피, 정압열용량, 퓨가시티계수, 증기압 등을 계산하였으며, 혼합법칙에 포함된 2 성분계의 상호작용계수를 각 성분의 v_c 의 함수로 표시하는 새로운 혼합칙을 제시하였다.¹³⁵⁾ McCarty¹³²⁾는 LNG의 주성분인 CH₄의 열역학적인 양을 보다 정확히 계산하기 위하여 33개의 정수를 갖는 수정 BWR 식을 제안하였으며, Ar, O₂, N₂의 혼합물에 적용하기 위하여 Bender^{133,134)}는 20개의 정수를 포함하는 수정식을 보고하였다. 또한, 극성물질의 열역학적 특성치를 추산하기 위하여 Nishiumi¹³⁹⁾는 $1 \leq T_r < 1.31$, $1 \leq P_r \leq 3$ 의 영역에서 92종의 극성물질의 증기압을 계산한 결과, 좋은 결과를 얻은 수정식을 제안하였다. 1969년 이후 BWR 식에 의한 고압기액평형의 추산에 대한 몇편의 해설^{136~138)}이 이미 보고되어 있으므로 참조하여 주기 바란다.

(5) 기액평형데이터로 부터 상호작용계수의 계산

혼합법칙에서 (12), (13), (25)식에 포함되는 상호작용계수는 실험데이터로 부터 얻는 것이 보통이다. 일반적으로 k_{ij} 보다 θ_{ij} 가 많이 사용되는 경향이 있으며, i, j 성분이 모두 탄화수소일 때는 $\theta_{ij} = 0$ 으로 두는 경우도 있으나 비점차가 큰 탄화수소의 혼합물에서는 θ_{ij} 의 값을 무시할 수 없으므로 평형데이터를 가장 잘 표현할 수 있는 θ_{ij} 를 계산하는 것이 좋을 것이다. Oellich¹⁰⁸⁾은 i, j 성분이 모두 탄화수소라 하여도 모든 2 성분계에 대하여 θ_{ij} 를 계산하여 보고하였다. 고압의 기액평형데이터에서 θ_{ij} 를 결정하는 방법 중 가장 많이 이용되는 방법은 정온하에서 비점 곡선데이터(P - x data)에 가장 잘 맞게 Curve-fitting 하는 즉, P 의 실험치와 계산치의 차이가 최소가 되게 하는 θ_{ij} 를 얻는 방법으로 이 방법을 Hirata⁶⁴⁾는 상세히 설명하였다.

임계점 근방의 상평형에 관심이 많아짐에 따라 이 영역에서의 추산방법도 많이 제안되고 있다. CO₂에 의한 원유의 3차회수에서 임계점 부근의

상평형은 대단히 중요하며 이 영역의 계산방법을 Fussell¹⁴⁰⁾이 제안하였다. 임계영역에서 Wichterle¹⁴⁷⁾도 RKS 식의 θ_{ij} 를 계산하는 새로운 방법을 제시하여 16개의 2 성분계에 적용하였다. Asselineau¹⁴⁵⁾는 수정 RK 식을 임계점 근방에서 적용할 수 있는 편리한 계산방법을 제안하였다. 추산 방법이 아무리 완전하다 하여도 상태방정식이 임계점 근방까지 완전히 표현할 수 없는 한계성 때문에 임계점 근방의 상평형 추산에는 항상 어려움이 있으며 그 예¹⁰³⁾로써 CO₂ + C₂H₄계 ($T_{cc, CO_2} = 31.05^\circ\text{C}$, $T_{cc, C_2H_4} = 9.25^\circ\text{C}$)의 25°C 정온의 고압기액평형데이터를 사용하여 PR 식으로 Data Reduction을 하지 못한 경우이다.

한편, θ_{ij} , k_{ij} 를 온도, 용해도계수(Solubility parameter)등의 물성치에 관계지워 이들을 일반화함으로써 실험데이터에서 얻지 않아도 될 수 있는 것이 바람직하다. 실제 그와같은 연구^{76,100)}가 진행되었으나 성과를 얻지 못하였다. 그러나 θ_{ij} 를 계산할 때 고압하에서 측정치의 실험오차가 θ_{ij} 의 편차에 어느 정도 영향을 미칠 것인가 하는 통계적인 해석이 없이는 θ_{ij} 의 일반화는 무의미할 것이다. 최근, 저압기액평형데이터를 Reduction하는데 측정치(보통 T, P, x, y)의 실험오차로 부터 Maximum Likelihood의 원리를 이용한 파라미터의 표준편차, 파라미터 사이의 상관계수등의 산출, 측정오차의 파라미터에의 영향등에 관한 연구가 성행하고 있으며,^{142,143,148~150)} 고압하에서의 기액평형의 계산에서도 실험오차를 고려하므로써 θ_{ij} 의 일반 화하려는 노력이 의미가 있으리라 생각 된다.

4. 초임계기체에 의한 추출평형

임계점을 벗어난 에타놀의 기체중에 KI의 고체가 용해하는 실험적 사실, 원유나 천연가스를 채굴할때 고비점성분의 탄화수소가 동반되는 현상등으로 초임계 기체중에 고체가 비이상적으로 용해되는 현상이 밝혀져 왔으나 이와같은 원리를 이용하여 물질의 분리에 응용하려는 노력은 1960년대에 독일을 중심으로 시작되어 1970년대부터 식품 및 약품공업의 천연물에서 유용성

분의 분리, 유해성분의 제거등에 이용되기 시작하였다. 예로써, 커피로 부터 카페인, 커피, 잎담배에서 니코틴의 제거 및 향기의 분리, 호프향기의 추출, 천연식물, 동물성 유지의 추출, 중질유에서 저급탄화수소에 의한 탈아스팔트, 활성탄의 재생을 수증기에 의하지 않고 초임제 상태의 탄산가스를 이용하는 등에 연구되고 있으며 일부의 프로세스는 이미 상업화 단계에 있다.

초임제기체의 추출원리를 이용한 분리조작의 특징은 ① 추출용제인 기체의 밀도는 기체의 용제력에 밀접하게 관계되며, 압력이나 온도의 조절에 의하여 간단히 밀도를 조절할 수 있는 점, ② 선택하는 기체에 따라 비교적 낮은 온도에서 조작이 가능하여 열에 불안정한 물질을 취급할 수 있으며, ③ 추출된 물질을 기체에서 분리할 때 감압, 또는 승온조작에 의하여 극히 간단하게 또 완전하게 분리가 가능하고, ④ 초임제 기체는 액체와 기체의 중간성질을 나타내며 점도는 액체보다 적으나 확산계수는 상당히 큰 특징이 있다. 가장 많이 이용되는 초임제기체 중에는 탄산가스($P_c = 72.9 \text{ atm}$, $T_c = 31.65^\circ\text{C}$, $\rho_c = 0.468 \text{ g/cm}^3$)와 에틸렌($P_c = 49.7 \text{ atm}$, $T_c = 9.25^\circ\text{C}$, $\rho_c = 0.217 \text{ g/cm}^3$)이 있다. Fig. 3은 탄산가스의 P - ρ - T 관계를 나타내었으며, 초임제 기체추출에서 조작되는 온도, 압력영역을 점선부분으로 표시하였다. $T_r = 1.0 \sim 1.1$, $P_r = 0.5 \sim 4$, $\rho_r = 0.5 \sim 2$ 에서 추출조작이 행하여지고 있는 것이 보통이며 즉, 임계온도보다 약간 높은 온도범위에서 압력의 미소변

화에 의하여 밀도가 크게 변함을 이용하고 있다. 또한, 이 영역에서는 탄산가스의 유전율(Dielectric Constant)도 밀도와 같이 급격히 변화함이 밝혀져 있다.¹³⁾

고압하에서 초임제기체를 포함한 상평형의 측정장치가 개발되어 비교적 정확한 데이터가 측정되고 있으며, 한편으로는 상태방정식을 이용한 상평형의 이론 및 추산에 관심이 모아지고 있다. Coan¹⁴⁾은 NO , CO_2 의 기체속에 물의 용해도를 측정하여 물과 NO , CO_2 의 기상중 수화반응을 설명하였고, D'Avila¹⁵⁾는 가압된 CH_4 , N_2 기체중에 중질 탄화수소의 용해도를 $30 \sim 100 \text{ atm}$, $25 \sim 125^\circ\text{C}$ 의 범위에서 측정하여 제 2 비리얼 계수를 비교적 정확히 계산하였다. 또한 Van Leer¹⁶⁾은 초임제의 탄산가스중에 페놀, 클로로페놀의 용해도를 $80 \sim 250 \text{ atm}$, 36° , 60°C 에서 측정한 데이터를 보고하였고, Kurnik⁹⁾은 CO_2 , C_2H_4 의 기체속에 Naphthalene, Phenanthrene의 고체의 용해도를 측정하고 수정 RK 식, RKS 식, PR의 상태방정식을 사용한 추산치와 잘 일치함을 나타내었다. Hicks Jr.⁸⁾은 고압의 N_2 , CH_4 , CO_2 기체중에 아세톤, iso-propyl ether의 용해도를 측정하여 제 2 비리얼 계수를 계산, 추산치와 비교하였다. Johnston⁷⁾은 에틸렌 기체속에 Naphthalene, Phenanthrene, Anthracene의 용해도를 측정하여 압력에 의한 용해도의 영향을 검토하였으며, Carnahan-Starling-van der Waals 형¹⁴⁾의 상태방정식에 의한 용해도의 추산방법 및 추산치와 측정치를 비교하였다.

초임제기체에 의한 추출의 원리 및 상평형관계, 실제 프로세스에의 응용등에 관하여 최근 Williams⁶⁾의 상세한 총설이 있으며, 더욱 상세한 것은 문헌¹³⁾을 참고하기 바란다.

5. 결 언

이상에서 고압기액평형의 측정장치의 개발 및 상태방정식을 이용한 추산방법의 추세, 최근 관심의 대상이 되고 있는 초임제기체에 의한 추출에 관하여 문헌의 소개 및 연구동향을 살펴 보았다.

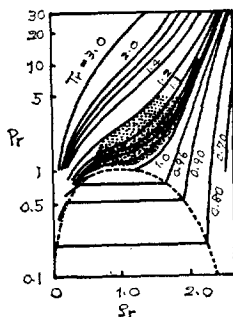


Fig. 3. Pressure-Density Isotherms for Pure Carbon Dioxide.

원유가의 인상과 대체에너지의 개발에 의하여 가스의 압입에 의한 원유의 회수증대, 석탄 등의 고체연료를 액체연료화 하려는데 관심이 증대함에 따라 수백 기압에서 100 MPa 까지도 측정할 수 있는 고압상평형장치가 개발되고 있으며 이 프로세스에 취급되는 CO_2 , N_2 및 CH_4 , C_2H_6 등의 경탄화수소의 증질탄화수소의 상평형 측정에 적합한 정치식 측정장치가 개발 대상의 대부분이었다. 정치식 장치에서 기액상의 평형 도달시간의 단축, 평형조성의 분석 및 기액시료를 평형상태를 유지하면서 채취할 수 있는 방법에 개발의 초점이 있었다.

기액평형의 추산에 이용되는 상태방정식은 수정 RK 식, 수정 BWR 식 외에 수 많은 상태식들이 제안되고 있으나 한정된 온도, 압력과 혼합물에 대하여 한정된 물성값을 계산하는데 어느 식이 양호하다 할 수는 있어도 전반적인 상평형 추산에서는 어느 식을 사용하여도 큰 차이가 없다. 간단하여 공학적으로 사용하기 편리하고 넓은 온도, 압력영역에서 만족할만한 상태방정식이 더 많이 제안되기를 기대한다.

혼합법칙에 포함되어 있는 상호작용계수(θ_{ij} 등)을 실험데이터로부터 얻을때 θ_{ij} 의 계산에 실측 오차의 영향을 고려하는 데이터의 통계적 처리방법과 θ_{ij} 를 순수물질의 물성치로 표현할 수 있는 θ_{ij} 의 일반화가 필요하다.

고압상평형을 이용한 초임계기체의 추출조작은 추출용제(초임계기체)와 분리대상물이 온도, 또는 압력의 조절에 의하여 간단히, 또 거의 완전히 분리되는 이점이 있으나 추출량이 적은 단점이 있으므로 특정한 성분의 회수와 제거, 농축등에 이 방법의 응용이 활발하여지리라 생각된다.

Nomenclature

- a, b defined in Eqs. 3, 15 and 19
 $a', b', C', A_0', B_0', C_0'$ constants in BWR equation
 k_{ij} interaction parameter
 m defined in Eq. 18

- n defined in Eq. 22
 N number of component
 P total pressure
 R gas constant
 T absolute temperature
 v molar volume
 V total volume
 x mole fraction in liquid phase
 y mole fraction in vapor phase
 z representing mole fraction(x or y)
 Z compressibility factor

Greek Symbols

- α defined in Eq. 14
 α', γ' constants in BWR equation
 β defined in Eq. 21
 θ_{ij} interaction parameter
 ρ molar density
 τ defined in Eq. 17
 ϕ fugacity coefficient
 Ω_a, Ω_b characteristic constants defined in Eq. 4
 ω accentric factor

Superscripts

- L liquid phase
 V vapor phase

Subscripts

- i, j, ij representing component i, j and binary pair
 c critical properties
 r reduced properties

REFERENCES

1. A.S. Teja and S.I. Sandler, *AIChE J.*, 26(1980), 342.
2. L.W. Holm and A. Josendal, *J. Petrol. Technol.*, Dec. (1974), 26.
3. L.W. Holm, *ibid.*, Jan. (1976), 28.
4. R. Simon and D.J. Graue, *ibid.*, Jan. (19

- 65), 102.
5. M.Sims, Chem. Eng., **25**(1982), 50.
6. D.F. Williams, Chem. Eng. Sci., **36**(1982), 1769.
7. K.P. Johnston and C.A. Eckert, AIChE J., **27**(1981), 773.
8. P. Hicks Jr. and J.M. Prausnitz, J. Chem. Eng. Data, **26**(1981), 74.
9. R.T. Kurnik, S.J. Holla and R.C. Reid, *ibid*, **26**(1981), 47.
10. R.A. Van Leer and M.E. Paulaitis, *ibid*, **25**(1980), 257.
11. S.D. D'Avila, B.K. Kaul and J.M. Prausnitz, *ibid*, **21**(1976), 488.
12. R.D. Gunn, J.J. Mcketta and N. Ata, AIChE J., **20**(1974), 347.
13. G.M. Schneider, E. Stahl and G. Wilke, "Extraction with Supercritical Gases," Verlag Chemie, Weinheim, 1980.
14. L.R. Oellrich, U.U. Plöcker and H. Knapp, "Vapor-Liquid Equilibria," -A Bibliography of Published Data of Multicomponent Systems Containing Components with Normal Boiling Points Lower Than 350 K-, Berlin, Sept., 1973.
15. Promotion Bureau, Sci. Technol. Agency (Japan), "Report of the Physical Chemical Properties Data-Equilibrium Property Data-Equilibrium Property Data," Vol. 3, 1979, pp. 27-36.
16. S.Yoshimura, Kagaku Kogaku, **37**(1973), 1000.
17. B.C. -Y. Lu and J. Polak, Advances in Cryog. Eng., **19**(1974), 204.
18. K. Nagahama, Kagaku Kogaku, **42**(1978), 607.
19. M. Hirata, T. Hakuta and T. Onoda, J. Japan Petrol. Inst., **10**(1967), 440.
20. L.W. Brandt and L. Stround, Ind. Eng. Chem., **50**(1958), 849.
21. M. Hirata and S. Suda, Kagaku Kogaku, **31**(1967), 759.
22. D.F. Othmer, Ind. Eng. Chem., **4**(1932), 232.
23. M. Gómez-Nieto and G. Thodos, AIChE J., **24**(1978), 672.
24. H. Sagara, Y. Arai and S. Saito, J. Chem. Eng. Japan, **5**(1972), 339.
25. G. Kaminishi, Y. Arai, S. Saito and S. Maeda, *ibid*, **1**(1968), 109.
26. J.E. Sinor, D.L. Schindler and F. Kurata, AIChE J., **12**(1966), 353.
27. M. Meskek-Lesavre, D. Richon and H. Renon, Ind. Eng. Chem. Fundam., **20**(1981), 284.
28. D. Legret, D. Richon and H. Renon, AIChE J., **27**(1981), 203.
29. P. Figuiere, J.F. Hom, S. Laugier, H. Renon, D. Richon and H. Szwarc, *ibid*, **26**(1980), 872.
30. H. -J. Ng and D.B. Robinson, J. Chem. Eng. Data, **23**(1978), 325.
31. L. Grausø and Aa. Fredenslund, Berichte der Bunsen-Gesellschaft, **81**(1977), 1088.
32. E.W. Slocum, Ind. Eng. Chem. Fundam., **14**(1975), 126.
33. H. Karla and D.B. Robinson, Cryogenics, Jul. (1975), 409.
34. Aa. Fredenslund, J. Mollerup and L.J. Christiansen, *ibid*, **13**(1973), 414.
35. L.J. Christiansen, Aa. Fredenslund and J. Mollerup, *ibid*, **13**(1973), 405.
36. L.J. Christiansen and Aa. Fredenslund, *ibid*, **14**(1974), 10.
37. H.K. Bae, K. Nagahama and M. Hirata, J. Chem. Eng. Japan, **14**(1981), 1.
38. A.E. Cohen, H.G. Hipkin and C.R. Kopp- any, Can. J. Chem. Eng., **47**(1969), 422.
39. M. Hirata, S. Suda and H. Sagara, J. Japan Petrol. Inst., **9**(1966), 879.
40. I. Wichterle and R. Kobayashi, J. Chem. Eng. Data, **17**(1972), 4.
41. I. Wichterle and R. Kobayashi, *ibid*, **17**(1972), 9.
42. M. Yorizane, S. Sadamoto, S. Yoshimura, H. Masuoka, N. Shiki and T. Kimura, Kagaku Kogaku, **32**(1968), 257.
43. H.L. Chang, L.J. Hurt and R. Kobayashi, AIChE J., **12**(1966), 1212.
44. M. Yorizane, S. Yoshimura H. Masuoka and T. Naka, Kagaku Kogaku, **35**(1971), 691.

45. M. Yorzane, S. Yoshimura and H. Masuoka, *ibid*, **34**(1970), 953.
46. N.K. Muirbrook and J.M. Prausnitz, *AIChE J.*, **11**(1965), 1092.
47. C.A. Eckert and J.M. Prausnitz, *ibid*, **11**(1965), 886.
48. A. Toyama, P.S. Chapplear, T.W. Leland and R. Kobayashi, *Advances in Cryog. Eng.*, **7**(1962), 125.
49. Y. Arai, G. Kaminishi and S. Saito, *J. Chem. Eng. Japan*, **4**(1971), 113.
50. G.G. Haselden, D.M. Newitt and S.M. Shah, *Proc. Roy. Soc. London, A* **209**(1951), 1.
51. G.G. Haselden, F.A. Holland, M.B. King and R.F. Strickland-Constable, *ibid*, **A 240**(1957), 1.
52. K. Ohgaki and T. Katayama, *J. Chem. Eng. Data*, **20**(1975), 264.
53. S.-D. Chang and B.C.-Y. Lu, *Chem. Eng. Prog. Symp. Ser.*, **63**(1967), 18.
54. Aa. Fredenslund and G.A. Sather, *J. Chem. Eng. Data*, **15**(1970), 17.
55. A.G. Duncan and M.J. Hiza, *Advances in Cryog. Eng.*, **15**(1970), 42.
56. O. Redlich and J.N.S. Kwong, *Chem. Rev.*, **44**(1949), 233.
57. G.M. Wilson, *Advances in Cryog. Eng.*, **9**(1964), 168.
58. G.M. Wilson, *ibid*, **11**(1966), 392.
59. R.L. Robinson and R.H. Jacoby, *Hydrocarbon Process.*, **44**(1965), 141.
60. H.E. Barner, R.L. Pigford and W.C. Schreiner, Paper Presented at the Petrol. Inst. Meeting, Houston, Texas, 1966.
61. P.L. Chueh and J.M. Prausnitz, *AIChE J.*, **13**(1967), 1099.
62. J.M. Prausnitz and P.L. Chueh, "Computer Calculations for High-Pressure Vapor-Liquid Equilibria," Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J., 1968.
63. J. Joffe, G.M. Schroeder and D. Zudkevitch, *AIChE J.*, **16**(1970), 496.
64. M. Hirata, S. Ohe and K. Nagahama, "Computer Aided Data Book of Vapor-Liquid Equilibria," Elsevier Sci. Pub. Co., Amsterdam, 1975.
65. S.E. Hamam, W.K. Chung, I.M. Elshayal and B.C.-Y. Lu, *Ind. Eng. Chem. Des. Develop.*, **16**(1977), 51.
66. R. Simonet and E. Behar, *Chem. Eng. Sci.*, **31**(1976), 37.
67. G. Scave, *ibid*, **27**(1972), 1197.
68. D.Y. Peng, D.B. Robinson and P.R. Bishnoi, Paper Presented at 9th World Petrol. Congress, Tokyo, May, 1975.
69. W.J. Sim and T.E. Daubert, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **19**(1980), 386.
70. C.T. Lin and T.E. Daubert, *ibid*, **19**(1980), 51.
71. K.A. Evelein and A. Gordon Moore, *ibid*, **18**(1979), 618.
72. M.-J. Huron, G.-N. Dufour and J. Vidal, *Fluid Phase Equilibria*, **1**(1977/1978), 247.
73. T.S. Storvick and S.I. Sandler, "Phase Equilibria and Fluid Properties in the Chem. Industry," ACS Sympo. Ser. 60, Am. Chem. Soc., Washington, D.C., 1977, p. 150.
74. L. Asselineau, G. Bogdanić and J. Vidal, *Chem Eng. Sci.*, **33**(1978), 1269.
75. M.S. Graboski and T.E. Daubert, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop.*, **17**(1978), 443.
76. M.S. Graboski and T.E. Daubert, *ibid*, **17**(1978), 448.
77. M.S. Graboski and T.E. Daubert, *ibid*, **18**(1979), 300.
78. C. Horvath and H.J. Lin, *Can. J. Chem. Eng.*, **55**(1977), 450.
79. M.S. Medani and M.A. Hanson, *ibid*, **56**(1978), 251.
80. G.G. Fuller, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **15**(1976), 254.
81. A. Harmens and H. Knapp, *ibid*, **19**(1980), 291.
82. D.Y. Peng and D.B. Robinson, *ibid*, **15**(1976), 59.
83. G. Schmidt and H. Wenzel, *Chem. Eng. Sci.*, **35**(1980), 1503.
84. N.C. Patel and A.S. Teja, *ibid*, **37**(1982),

- 463.
85. R. Freze and J.L. Chevalier, *Can. J. Chem. Eng.*, **56**(1978), 375.
86. J.J. Martin, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **18**(1979), 81.
87. E. Usdin and J.C. McAuliffe, *Chem. Eng. Sci.*, **31**(1976), 1077.
88. D.B. Robinson, D.-Y. Peng and H.-J. Ng, "Phase Equilibria and Fluid Properties in the Chemical Industry," Edited by Storvick and Sandler, ACS Sympo. Ser. 60, Am. Chem. Soc., Washington, D.C., 1977, p. 200.
89. D.B. Robinson, D.-Y. Peng and H.-J. Ng, *Hydrocarbon Processing*, April(1978), 95.
90. D.B. Robinson, D.-Y. Peng and H.-J. Ng, *ibid*, Sept. (1969), 269.
91. D.-Y. Peng and D.B. Robinson, *AIChE J.*, **23**(1977), 137.
92. P.L. Chueh and J.M. Prausnitz, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **6**(1967), 492.
93. P.L. Chueh, N.K. Muirbrook and J.M. Prausnitz, *AIChE J.*, **11**(1965), 1097.
94. S.D. Chang and B.C.-Y. Lu, *Can. J. Chem. Eng.*, **48**(1970), 261.
95. S.D. Chang and B.C.-Y. Lu, *ibid*, **49**(1971), 286.
96. C. Hsi and B.C.-Y. Lu, *ibid*, **49**(1971), 134.
97. C.Hsi and B.C.-Y. Lu, *ibid*, **50**(1972), 144.
98. B.C.-Y. Lu and A.H. Sugie, *Chem. Eng. Sci.*, **29**(1974), 321.
99. J.M. Prausnitz and R.D. Gunn, *AIChE J.*, **4**(1958), 430.
100. M. Kato, W.K. Chung and B.C.-Y. Lu, *Chem. Eng. Sci.*, **31**(1976), 733.
101. S. Peter and H. Wenzel, *Chem.-Ing.-Techn.*, **43**(1971), 623.
102. K. Nagahama, H. Konishi, D. Hoshino and M. Hirata, *J. Chem. Eng. Japan*, **7**(1974), 323.
103. H.K. Bae, K. Nagahama and M. Hirata, *J. Chem. Eng. Data*, **27**(1982), 25.
104. M. Kato, W.K. Chung and B.C.-Y. Lu, *Can. J. Chem. Eng.*, **54**(1976), 441.
105. M. Kato, W.K. Chung and B.C.-Y. Lu, *ibid*, **55**(1977), 701.
106. H.E. Barner and S.B. Adler, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **9**(1970), 521.
107. J. Joffe, *J. Amer. Chem. Soc.*, **69**(1947), 540.
108. L. Oellich, U. Plöcker, J.M. Prausnitz and H. Knapp, *Chem.-Ing.-Techn.*, **49**(1977), 955.
109. B.I. Lee and M.G. Kesler, *AIChE J.*, **21**(1975), 510.
110. D. Ishikawa, W.K. Chung and B.C.-Y. Lu, *ibid*, **26**(1980), 372.
111. C.T. Lin and T.E. Daubert, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **17**(1978), 544.
112. R.R. Tarakad, C.F. Spencer and S.B. Adler, *ibid*, **18**(1979), 726.
113. S.G. D'Avila, B.K. Kaul and J.M. Prausnitz, *J. Chem. Eng. Data*, **21**(1976), 488.
114. C.T. Lin and T.E. Daubert, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **19**(1980), 51.
115. J. Joffe, *ibid*, **20**(1981), 168.
116. M. Góral, A. Maczynski, G. Schmidt and H. Wenzel, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **20**(1981), 267.
117. O. Redlich and A.T. Kister, *J. Amer. Chem. Soc.*, **71**(1949), 505.
118. G.M. Wilson, *ibid*, **86**(1964), 127.
119. M. Benedict, G.M. Webb and L.C. Rubin, *J. Chem. Phys.*, **8**(1940), 334.
120. H.H. Stotler and M. Benedict, *Chem. Eng. Progr. Symp. Ser.*, **49**(1953), 25.
121. R.V. Orye, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **8**(1969), 579.
122. W.C. Edmister, J. Vairogs and A.J. Klekers, *AIChE J.*, **14**(1968), 479.
123. S.K. Sood and G.G. Haselden, *ibid*, **16**(1970), 891.
124. K.E. Starling and J.E. Power, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **9**(1970), 531.
125. K.E. Starling and M.S. Han, *Hydrocarbon Processing*, **51**(1972), 129.
126. K.E. Starling and M.S. Han, *ibid*, **51**(1972), 107.
127. C.-J. Lin and S.W. Hopke, *AIChE Symp. Ser. No. 140*, **70**(1974), 37.

128. T. Yamada, *AIChE J.*, **19**(1973), 286.
129. H. Sagara, Y. Arai and S. Saito, *J. Chem. Eng. Japan*, **5**(1972), 418.
130. K.C. Chao and J.D. Seader, *AIChE J.*, **7**(1961), 598.
131. H. Nishiumi and S. Saito, *J. Chem. Eng. Japan*, **8**(1975), 356.
132. R.D. McCarty, *Cryogenics*, **14**(1974), 276.
133. E. Bender, *ibid*, **13**(1973), 11.
134. E. Bender, *ibid*, **15**(1975), 667.
135. H. Nishiumi and S. Saito, *J. Chem. Eng. Japan*, **10**(1977), 176.
136. C. Tsonopoulos and J.M. Prausnitz, *Cryogenics*, **9**(1969), 315.
137. Y. Arai, *Kagaku Kogaku*, **40**(1976), 483.
138. M. Hirata, S. Suda, R. Miyashita and T. Hoshino, *J. Japan Petrol. Inst.*, **14**(1971), 900.
139. H. Nishiumi, *J. Chem. Eng. Japan*, **13**(1980), 178.
140. D.D. Fussell and J.L. Yanosik, "Paper Prepared for 51st Annual Fall Technical Conf. and Exhibition of the Soc. Petrol. Engrs. of AIIME," Held in New Orleans, Oct. 3~6, 1976.
141. C.R. Coan and A.D. King Jr., *J. Amer. Chem. Soc.*, **93**(1971), 1857.
142. A. Péneloux, R. Deyreux, E. Canals and É. Neau, *J. Chim. Phys.*, **73**(1976), 706.
143. J.-F. Fabries and H. Renon, *AIChE J.*, **21**(1975), 735.
144. N.F. Carnahan and K.E. Starling, *ibid*, **18**(1972), 1184.
145. L. Asselineau, G. Bogdanic and J. Vidal, *Fluid Phase Equilibria*, **3**(1979), 273.
146. S. Kemeny, J. Manczinger, S. Skjold-Jørgensen and K. Toth, *AIChE J.*, **28**(1982), 20.
147. I. Wichterle, *Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, **44**(1979), 3515.
148. H.C. Van Ness, F. Pedersen and P. Rasmussen, *AIChE J.*, **24**(1978), 1055.
149. T.F. Anderson, D.S. Abrams and E.A. Gren II, *ibid*, **24**(1978), 20.
150. T. Sutton and J.F. MacGregor, *Can. J. Chem. Eng.*, **55**(1977), 602.