

초임계기체 상평형계산에 국소몰조성 모델의 응용

배 호 광

영남대학교 공과대학 화학공학과
(1989년 5월 29일 접수, 1989년 8월 7일 채택)

Application of Local Mole Composition Model to the Prediction of Phase Equilibria in Supercritical State

Hyo-Kwang Bae

Department of Chemical Engineering, Yeungnam University
(Received 29 May 1989; accepted 7 August 1989)

요 약

초임계상태에 있는 이산화탄소-난휘발성의 유기물질과 같은 극단적인 비대칭성의 혼합물과 보통압력상태에 있는 극성-극성, 극성-비극성혼합물의 상평형 관계를 Patel-Teja의 상태방정식을 이용하여 계산하기 위하여 van der Waals의 1-fluid mixing rule을 사용할 때의 압력, 기상조성의 추산값과 Wilson형의 국소몰분율을 혼합법칙에 이용할 때의 추산값을 실험값과 비교하였다. 본 연구에서 취급한 대부분의 혼합물에 대하여 중래의 비극성혼합물에 적용하던 quadratic mixing rule보다 국소몰분율을 혼합법칙에 사용하는 것이 우수한 추산값을 나타내었다.

Abstract—The phase equilibria for the systems of carbon dioxide-organic substances which are quite unsymmetric mixtures at supercritical state, polar-polar mixtures and polar-nonpolar mixtures under moderate pressure are predicted by using Patel-Teja equation of state with two different mixing rules; One is the 1-fluid quadratic mixing rule by van der Waals, that is usually applied to nonpolar mixtures, and the other is the mixing rule based on Wilson's local mole composition model.

The predicted pressure and vapor composition by using the equation of state with local composition mixing rule are in better agreement with the observed data from literature, comparing with the quadratic mixing rule.

1. 서 론

초임계기체에 의한 물질의 분리는 열변성이고 난휘발성인 유기고분자물질의 분리조작에 많이 응용되고 있다. 이 물질들의 평형추출량의 실험적 방법은 물론, 열역학적인 모델을 이용한 평형추출량의 계산에 관한 이론적인 연구도 많이 발표되었다. 이와 같은 계산방법은 크게 두 가지로 구별된다. 첫째는 Pang과 Mclaughlin[1], Mackay와 Paulaitis[2], Kramer와

Thodos[3] 등과 같이 임계상태를 지난 고밀도 유체의 혼합물을 액상혼합물의 연장이라 가상하고 고체-액체 간의 평형관계[4]를 이용하는 계산방법이다. 이 계산방법에는 고압에서 혼합물 중의 활성도계수의 계산이 필연적으로 요구되나 그 계산은 매우 어렵고 복잡하다.

다른 방법으로 초임계상태의 유체혼합물을 기체의 연장으로 가정하고 기체-고체의 열역학적인 평형관계식을 사용하여 평형추출량을 추산하는 방법이다. 이 방법은 용매기체 중 추출물의 정확한 fugacity 계수를 계산

하여야 하며 보통 상태방정식을 이용하여 이것을 계산한다. 수많은 상태식이 이용되고 있으나 간편하면서도 비교적 정확한 van der Waals형의 3차식 상태식이 많이 사용된다. 혼합물에 대한 상태방정식을 사용할 때는 반드시 혼합법칙이 적용되어야 하고 비극성혼합물인 경우에는 일반적으로 van der Waals의 1-fluid mixing rule이 적용되나 강한 극성의 혼합물, 또는 분자의 크기가 극단적으로 달라서 미시적으로 보아 국소물농도가 다른 혼합물일 때는 1-fluid mixing rule의 가정은 심한 오차를 나타낸다. 최근에 비극성, 극성 또는 화합하는 성분을 포함하는 혼합물의 고압에서의 기액 평형을 서술하기 위하여 Kurihara 등[5]은 무한압력에서의 과잉자유에너지의 residual 부분과 순수에너지 parameter의 기하평균을 사용하는 혼합법칙을 제안하였다. 또한, Panagiotopoulos와 Reid[6], Leet[7]은 강한 극성 또는 비대칭성 혼합물에 농도의존의 혼합법칙을 적용하고 종래의 결점을 보완하기 위하여 온도의존성이 있는 상호작용계수를 사용하였다. 농도의존 및 국소물조성 모델을 이용한 혼합법칙은 강한 극성을 나타내는 혼합물의 상평형계산을 위하여 많은 연구결과[8-15]가 보고되어 있다. 그러나 이 연구들이 고압에서 상평형계산이 실제로 다른 방법보다 정확한 방법이라 하여도 혼합법에 혼합물의 밀도를 포함하는 경우에는 고차식의 상태방정식을 풀어야 하는 어려움이 있으며, 실험 data로부터 상호작용계수를 얻는 것이 아주 복잡하여 사용하기가 어렵다[13].

Takishima 등[16]은 에탄올추출을 위하여 Ethanol+물+이산화탄소계의 고압평형 데이터에 Wilson[17]의 국소물농도를 사용하여 실험결과를 잘 표현하였다. 본 연구에서도 비교적 간단하지만 밀도의존성이 없는 Wilson의 국소물농도를 이용한 혼합법칙을 사용하여 비극성+극성혼합물과 이산화탄소를 포함한 극단적인 비대칭성의 혼합물을 대상으로 평형관계를 계산하여 그 결과를 검토하였다.

2. 계산방법

국소물분율을 사용한 혼합법의 결과를 비교하기 위하여 상압에서 극성혼합물의 기액평형 계산과 초임계상태인 고압에서 기-고체 평형을 계산하였다. 평형상태에는 i 성분의 퓨가시티가 동일하므로

$$K_i = \phi_i^L / \phi_i^V \quad (1)$$

이다. 여기서 K_i 는 평형비, ϕ_i 는 각 상의 퓨가시티계

수로써 Patel-Teja[18]의 상태방정식(이하 P-T 식으로 생략함)을 사용하여 계산하였다. P-T 식은

$$P = RT / (v - b) - a / [v(v + b) + c(v - b)] \quad (2)$$

여기서

$$a = \Omega_a R^2 T_c^2 / P_c \alpha(T_r) \quad (3)$$

$$b = \Omega_b R T_c / P_c \quad (4)$$

$$c = \Omega_c R T_c / P_c \quad (5)$$

$$\Omega_a = 3Z_m^2 + 3(1 - 2Z_m)\Omega_b + \Omega_b^2 - 1 - 3Z_m \quad (6)$$

$$\Omega_b^3 + (2 - 3Z_m)\Omega_b^2 + 3Z_m^2\Omega_b - Z_m^3 = 0 \quad (7)$$

$$\Omega_c = 1 - 3Z_m \quad (8)$$

$$\alpha(T_r) = \{1 + F(1 - T_r^{1/2})\}^2 \quad (9)$$

Z_m , F 는 물질의 상수이며 원문[18]에서 인용하였고 그 값이 보고되지 않는 물질인 경우에는 참고문헌[18]의 일반화된 식을 사용하여 Z_m 과 F 를 계산하였다. Z_m 가 주어지면 [7]식에서 얻어진 3개의 근에서 최소의 양의 Ω_b 를 사용한다. 혼합물에 대해서 Wilson 모델[17]에 의한 다음의 혼합법이 사용되었다.

$$a_{mix} = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij} \quad (10)$$

$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} \quad (11)$$

$$b_{mix} = \sum_i x_i b_i \quad (12)$$

$$C_{mix} = \sum_i x_i C_i \quad (13)$$

여기서 국소물농도인 x_{ij} 는

$$x_{ij} = x_i \eta_{ij} / (\sum_k x_k \eta_{ik}) \quad (14)$$

$$\eta_{ij} = \exp(-U_{ij}/RT) \quad (15)$$

이다. (10)-(15)식을 이용하여 유도한 퓨가시티계수는 부록에 나타내었다.

P-T 식은 순수물질에 대한 상수(Z_m , F)가 탄화수소 및 일부 물질에 국한되어 있으나 부피에 대한 3차의 van der Waals형의 다른 방정식(예로써 Soave의 수정 Redlich-Kwong 식, Peng-Robinson 식)보다 물부피의 계산에는 월등히 우수한 결과를 나타낸다는 사실이 밝혀져 있다[16, 19].

계산절차는 다음과 같다:

- 1) U_{12} , U_{21} 의 초기값을 설정한다.
- 2) 각 실험데이터로부터 (2)식의 물부피를 계산한다.
- 3) (A-1)식에서 퓨가시티계수를 계산한다.
- 4) 기-액 평형데이터의 경우에는 계산된 압력과 실험값인 압력의 차의 항, 즉 $\sum_{i=1}^N |P_{calc} - P_{expt}| / P_{expt}$ 이

Table 1. Comparison of AAD% calculated by local composition with those by conventional quadratic mixing rule

System	Temp. Range (K)	Press. Range (Bar)	No. of Data	Parameter		AAD %* of Pressure(P), y				Data Source
				U ₁₂	U ₂₁	Local	Quad.	Local	Quad.	
Methanol(1)- Benzene(2)	328.0	0.62/0.83	9	-526.4	461.7	0.4	8.5	1.2	20.5	(20)
Ethanol(1)- Benzene(2)	313.0	0.19/0.28	11	-529.5	8803.0	0.8	5.5	2.7	15.6	(20)
	341.2- 348.2	1.013	10	-604.5	5945.0	1.7	3.4	3.2	8.1	(20)
Hexane(1)- Ethanol(2)	328.0	0.46/0.80	17	-19.0	-581.9	1.1	16.0	10.5	13.1	(20)
Benzene(1)- n-Butanol(2)	318.0	0.15/0.30	9	110.3	9790.0	2.0	3.3	2.3	2.4	(20)
	298.0	0.07/0.12	5	-10.4	1066.5	1.2	2.3	1.1	1.9	(20)
Decane(1)- 1-Butanol(2)	373.0	0.37/0.52	19	84.5	-302.1	1.5	8.7	13.6	19.7	(20)
Ethanol(1)- n-Propanol(2)	343.0	0.38/0.70	9	-82.3	270.0	0.6	1.0	1.2	1.7	(20)
Ethanol(1)- n-Butanol(2)	354.0	1.013	9	-25.5	16.5	0.9	1.0	1.0	1.0	(20)
	380.8									
Ethanol(1)- 1-Pentanol(2)	353.5- 405.6	1.013	10	-56.2	-8.3	2.9	3.7	3.6	4.7	(20)
n-Hexane(1)- n-Heptane(2)	323.2	0.2/0.5	7	77.2	-42.2	1.6	1.6	1.5	1.2	(20)
Ethylene(1)- 1-Butene(2)	273.2	2.2/38.4	9	58.3	-20.4	2.4	3.3	2.2	1.6	(21)
	283.2	5.3/48.4	10	-28.1	52.2	1.9	1.9	0.9	0.9	(21)
Methane(1)- n-Decane(2)	542.8	30.5/126.7	4	55.0	-670.0	0.5	—	4.7	—	(22)
CO ₂ (1)- Propane(2)	253.2	3.3/18.3	10	-139.1	381.9	1.4	2.0	4.2	3.9	(20)
	294.3	10.3/58.6	15	-188.8	528.4	0.5	0.7	2.0	2.0	(20)
CO ₂ (1)- Propylene(2)	253.2	4.6/17.9	8	-44.4	257.8	0.7	2.5	3.9	2.4	(20)
CO ₂ (1)- n-Butane(2)	273.2	2.4/31.9	13	-106.9	260.0	1.9	2.4	0.6	1.1	(20)
CO ₂ (1)- 1-Butene(2)	273.2	3.1/31.9	11	-50.5	155.2	1.3	1.4	1.0	0.9	(20)
CO ₂ (1)- n-Pentane(2)	277.7	5.7/37.5	5	-95.0	210.7	0.8	3.7	0.4	0.5	(24)
	311.0	8.5/73.8	7	-112.6	239.2	2.3	2.7	0.6	0.8	(24)
CO ₂ (1)- n-Decane(2)	462.6	19.6/51.4	4	-22.5	132.3	0.6	0.7	0.9	0.9	(23)
	543.0	19.6/51.7	4	17.6	228.2	0.4	0.7	4.9	5.8	(23)

*: AAD% = |Expl.-Cald. / Expl. × 100 / No. of Data

최소가 되는 U_{12} , U_{21} 을 직접 탐색법으로 구한다. 기-고체의 초임계 상평형계산에서는 고상의 조성은 순수하고 활성도계수는 1.0이라 가정한 문헌[25]과 같은 방법으로 $\sum_{i=1}^N |y_i^{cald} - y_i^{expl}| / y_i^{expl}$ 이 최소가 되는 U_{12} , U_{21} 을 직접 탐색법으로 구한다.

5) U_{12} , U_{21} 을 수정하여 step 2)에 되돌려 반복 계산하고 최적의 U_{12} , U_{21} 을 얻는다. 그 결과를 Table

1, 2에 나타내었다.

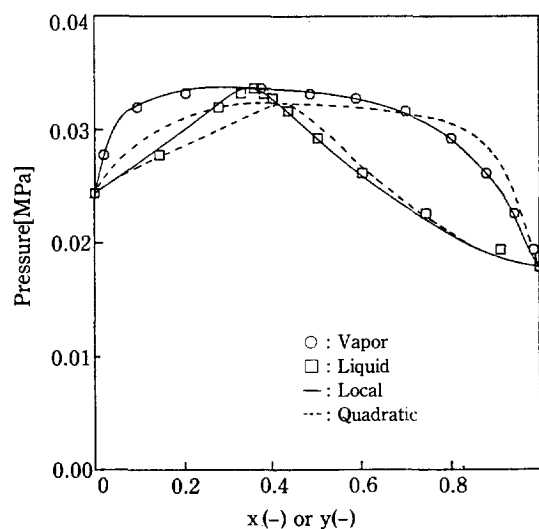
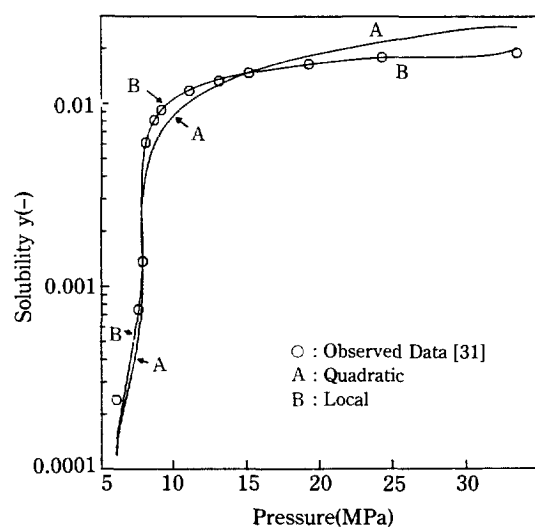
1-fluid의 quadratic mixing rule을 적용할 때도 위와 동일한 절차에 따라 한 개의 interaction parameter의 최적치를 얻었으나 Table 1, 2에는 표시하지 않았다.

평형계산에 필요한 각 물질의 물성치는 Table 1, 2의 평형데이터 문헌에서 인용하였고 그 문헌에 물성치

Table 2. Comparison of AAD% calculated by local composition with those by quadratic mixing rule for supercritical systems

System	Temp. Range (K)	Press. Range (MPa)	No. of Data	Parameter		AAD%* of Press.		Data Source
				U_{12}	U_{21}	Local	Quad.	
CO ₂ (1)-	328.0	12.0/28.0	5	-520.0	40.0	3.6	9.8	(25)
Benzoic	338.0	12.0/28.0	5	-82.6	50.0	1.7	2.3	(25)
Acid(2)	308.0	12.0/28.0	5	-992.3	68.4	14.4	17.5	(26)
	328.0	10.1/36.3	9	-517.9	33.0	11.2	22.5	(27)
	343.0	11.1/36.4	6	-258.1	10.0	4.6	21.0	(27)
	308.0	7.0/17.8	6	362.4	98.8	23.5	24.9	(28)
CO ₂ (1)-1,10-	323.0	13.8/30.6	6	-776.0	196.2	7.6	9.4	(29)
Decandiol(2)	328.0	13.4/30.7	6	-1026.0	195.1	12.6	14.6	(29)
CO ₂ (1)-Phthalic	308.0	12.0/35.0	5	120.1	-100.0	34.3	33.8	(26)
Anhydride(2)								
CO ₂ (1)-	309.0	7.9/23.4	9	-1213.0	168.8	20.0	30.0	(30)
Phenol(2)	303.0	6.0/16.8	11	632.9	580.0	11.9	25.8	(28)
	309.0	6.0/16.8	12	605.5	480.0	11.5	20.5	(28)
CO ₂ (1)-	308.0	6.0/33.4	12	-221.5	120.0	9.5	21.6	(31)
Naphthalene(2)	318.0	6.3/31.4	10	-408.3	148.5	10.4	23.8	(31)
	328.0	7.7/32.4	10	-253.9	153.8	8.4	27.0	(31)
CO ₂ (1)-	323.0	10.4/41.5	6	-420.9	139.8	19.9	23.8	(32)
Phenanthrene(2)	338.0	12.0/28.0	5	-1616.4	96.9	9.6	18.1	(25)
CO ₂ (1)-	318.6	15.4/44.8	8	-347.8	98.0	4.5	13.7	(33)
Biphenyl(2)	322.6	15.6/47.5	8	-247.7	105.8	5.1	13.3	(33)
	328.4	11.1/49.0	8	-90.3	167.2	8.4	28.2	(33)
CO ₂ (1)-	308.0	10.4/27.7	5	-7461.5	170.0	15.7	22.0	(34)
Anthracene(2)	343.0	11.8/41.5	9	-9433.0	180.8	11.8	12.5	(32)

*: see the foot note of Table 1.

**Fig. 1. Comparison of solubilities calculated by 1-fluid mixing rule with those by local composition model for CO₂-Naphthalene system at 308K.****Fig. 2. Comparison of pressure and vapor composition calculated by 1-fluid mixing rule with those by local composition model for Ethanol(1)-Benzene(2) system at 313.2K.**

가 없는 경우에는 문헌[35-37]의 값을 사용하였다. 물성치가 아직 보고되지 않은 물질은 Ambrose[37]의 방법으로 추산하였다.

3. 결 과

식 (14), (15)와 같은 국소물분율을 이용하고 혼합법칙인 (10)-(13)식을 사용하여 극성혼합물, 극성-비극성, 비극성혼합물 및 이산화탄소-탄화수소계의 기액 평형을 계산한 압력, 기상조성의 AAD%(Table 1의 foot note 참조)와 1-fluid의 quadratic mixing rule을 사용할 때 계산된 결과를 비교한 것이 Table 1이다. 국소물분율을 이용한 결과가 거의 모든 2성분계에 대하여 훨씬 우수하다는 것을 Table 1에서 알 수 있다. Table 2에는 초임계상태에 있는 이산화탄소-난회발성 유기물질인 비대칭성의 혼합물계에 국소물분율을 도입한 혼합법칙을 사용하면 계산된 압력의 AAD%가 quadratic mixing rule 보다 작은 값을 나타내었다.

Fig. 1은 Ethanol-Benzene의 정온 기액 평형의 실험값[20]과 국소물분율을 도입한 혼합법칙을 사용하여 계산한 결과가 잘 일치하며 종래의 quadratic mixing rule을 적용한 경우보다 좋은 추산결과를 나타내는 예를 들었다. 초임계상태에 있는 CO₂-Naphthalene 계에서 Naphthalene의 용해도의 실험값[31]과 계산값을 Fig. 2에 나타내었다. 이 경우도 Fig. 1의 경우와 마찬가지로 국소물분율을 사용한 추산방법이 훨씬 더 실험값과 잘 일치함을 나타낸다.

4. 결 론

임계상태를 벗어난 비대칭성 혼합물의 평형추출량을 보다 정확히 추산하기 위하여 Wilson 형의 국소물분율의 모델을 사용하면 1-fluid의 quadratic mixing rule을 사용할 때보다 실험값에 가까운 계산결과를 얻을 수 있음을 Table 2에 나타내었다. 또한, 이산화탄소-탄화수소와 같은 비대칭성의 중간압력 범위에 있는 기액 평형값 및 극성혼합물, 극성-비극성혼합물, 비극성혼합물의 기액 평형값을 국소물분율을 이용한 혼합법칙을 사용하면 실험값에 가까운 계산결과를 얻을 수 있음을 Table 1에 나타내었다.

Appendix

$$\ln \phi_i = \ln \{v/(v - b_{mix})\} + b_i/(v - b_{mix}) - \ln Z_i$$

$$\begin{aligned} &+ 1/RT \{1/s \cdot 1/n (\partial n^2 a_{mix}/\partial n_i) \\ &- a_{mix}/s^2 \{(\partial nq/\partial n_i) - (\partial nr/\partial n_i)\} \} \\ &\times \ln \{(v - q)/(v - r)\} - a_{mix}/sRT \\ &\{[1/(v - q)] (\partial nq/\partial n_i) - [1/(v - r)] \\ &(\partial nr/\partial n_i)\} \end{aligned} \quad (A-1)$$

where,

$$Z = Pv/RT \quad (A-2)$$

$$q = -(b_{mix} + c_{mix} - s)/2 \quad (A-3)$$

$$r = -(b_{mix} + c_{mix} + s)/2 \quad (A-4)$$

$$s = \{(b_{mix} + c_{mix})^2 + 4b_{mix}c_{mix}\}^{1/2} \quad (A-5)$$

$$(\partial nq/\partial n_i) = -0.5 \{b_i + c_i - (\partial ns/\partial n_i)\} \quad (A-6)$$

$$(\partial nr/\partial n_i) = -0.5 \{b_i + c_i + (\partial ns/\partial n_i)\} \quad (A-7)$$

$$\begin{aligned} (\partial ns/\partial n_i) = 1/s \{ &(b_{mix} + c_{mix})(b_i + c_i) + 2b_{mix}c_i \\ &+ 2b_i c_{mix} \} \end{aligned} \quad (A-8)$$

For i-j binary system,

$$\begin{aligned} 1/n (\partial n^2 a_{mix}/\partial n_i) = &[x_i + x_{ii} + (2x_{iu}x_{ju})/x_i]x_{iu}a_{ii} \\ &+ (x_i x_{ju} + x_j x_{iu} + x_{ii}^2 + x_{jj}u_{ij})a_{ij} + (x_j - x_{jj}u_{ij})x_{jj}a_{jj} \end{aligned} \quad (A-9)$$

For j component, change the subscript i to j and j to i in Eq. (A-9)

NOMENCLATURE

a	: model parameter defined by Eq.(3)
b	: model parameter defined by Eq.(4)
c	: model parameter defined by Eq.(5)
F	: constant in Patel-Teja equation of state
K	: equilibrium ratio (= y/x)
P	: pressure
P _c	: critical pressure
q, r, s	: defined by (A-3), (A-4) and (A-5)
T	: temperature
T _c	: critical temperature
T _r	: reduced temperature
U _{ij}	: binary parameter for i-j mixture
v	: molar volume
x, y	: mole fraction in liquid and vapor phase
Z	: compressibility factor
Z _m	: parameter in Patel-Teja equation

Greek Letters

α	: defined by Eq.(9)
ϕ	: fugacity coefficient
η_{ij}	: defined by Eq.(15)

$\Omega_a, \Omega_b, \Omega_c$: defined by Eq.(6),(7) and (8)

Subscripts

i,j,k : properties of components i,j and k
mix : mixture

REFERENCES

- Pang, T.-H. and Mclaughlin, E.: *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **24**, 1027 (1985).
- Mackay, M.C. and Paulaitis, M.E.: *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **18**, 149 (1979).
- Kramer, A. and Thodos, G.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **27**, 1506 (1988).
- Prausnitz, J.M., Lichtenthaler, R.N., and Azevedo, E.G.: "Molecular Thermodynamics of Fluid-phase Equilibrium", 2nd Ed., Prentice-Hall Inc., Englewood Cliffs, N.J. (1986).
- Kurihara, K., Tochigi, K., and Kojima, K.: *J. Chem. Eng. Japan*, **20**, 227 (1987).
- Panagiotopoulos, A.Z. and Reid, R.C.: "Equation of State-Theory and Applications", Edited by K.C. Chao and R.L. Robinson, ACS Symp. Ser., 300, Am. Chem. Soc., Washington D.C. (1986).
- Leet, W.A.: Ph.D. dissertation, Perdue Univ., W. Lafayette, IN (1986).
- Ludecke, D. and Prausnitz, J.M.: *Fluid Phase Equil.*, **23**, 1 (1985).
- Larsen, E.R. and Prausnitz, J.M.: *AIChE J.*, **30**, 732 (1984).
- Heyen, G.: "2nd World Congress of Chem. Eng. Proceedings", Montreal Canada, Vol. 5, 41 (1981).
- Mollerup, J.: *Fluid Phase Equil.*, **7**, 121 (1981).
- Whiting, W.B. and Prausnitz, J.M.: *Fluid Phase Equil.*, **9**, 119 (1982).
- Lee, R.-J.: Ph. D. Dissertation, Perdue Univ. W. Lafayette, IN (1988).
- Zheng, X.-Y., Wu, G.-W., and Zhang, N.-W.: *J. Chem. Eng. Japan*, **21**, 323 (1988).
- Wu, G.-W., Zhang, N.-W., and Zheng, X.-Y.: *ibid.*, **21**, 25 (1988).
- Takishima, S., Saiki, K., Arai, K., and Saito, S.: *ibid.*, **19**, 48 (1986).
- Wilson, G.M.: *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 127 (1964).
- Patel, N.C. and Teja, A.S.: *Chem. Eng. Sci.*, **37**, 463 (1982).
- Georgeton, G.K.: Ph. D. Dissertation, Georgia Institute of Technology, Atlanta (1987).
- Hirata, M., Ohe, S., and Nagahama, K.: "Computer Aided Data Book of Vapor-Liquid Equilibria", Kodansha, Tokyo (1975).
- Bae, H.K., Nagahama, K., and Hirata, M.: *J. Chem. Eng. Japan*, **14**, 1 (1981).
- Sebastian, H.M., Simnick, J.J., Lin, H.-M., and Chao, K.-C.: *J. Chem. Eng. Data*, **24**, 147 (1979).
- Sebastian, H.M., Simnick, J.J., Lin, H.-M., and Chao, K.-C.: *ibid.*, **25**, 138 (1980).
- Besserer, G.J. and Robinson, D.B.: *ibid.*, **18**, 416 (1973).
- Kurnik, R.T., Holla, S.J., and Reid, R.C.: *ibid.*, **26**, 48 (1981).
- Dobbs, J.M., Wong, J.-M., Lahiere, R.J., and Johnston, K.P.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **26**, 56 (1987).
- Schmitt, W.J. and Reid R.C.: *J. Chem. Eng. Data*, **31**, 204 (1986).
- 배효광, 박재효, 이승엽, 이철희: 연구보고(영남대학교 공업기술연구소), **15**, 51 (1987).
- Pennisi, K.J. and Chimowitz, E.H.: *J. Chem. Eng. Data*, **31**, 285 (1986).
- Van Leer, R.A. and Paulaitis, M.E.: *ibid.*, **25**, 257 (1980).
- Tsekhanskaya, Yu.V., Iomtev, M.B., and Mushinka, E.V.: *Russ. J. Phys. Chem.*, **38**, 1173 (1964).
- Johnston, K.P., Ziger, D.H., and Eckert, C.A.: *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **21**, 191 (1982).
- McHugh, M. and Paulaitis, M.E.: *J. Chem. Eng. Data*, **25**, 326 (1980).
- Kosal, E. and Holder, G.D.: *ibid.*, **32**, 148 (1987).
- Reid, R.C., Prausnitz, J.M., and Poling, B.E.: "The Properties of Gases and Liquids", 4th Ed. McGraw-Hill (1987).
- Ambrose, D.: NPL Report Chem., 107, Feb. (1980).
- Ambrose, D.: NPL Report Chem., 92, Sept. (1978).