

단일성분 흡착등온선으로부터 혼합물의 흡착평형 예측

조찬휘 · 이한주

연세대학교 공과대학 화학공학과
(1991년 7월 11일 접수, 1991년 10월 2일 채택)

The Prediction of Binary Gas Mixture Adsorption Equilibria from Single Component Adsorption Isotherm

Chanhwi Cho and Hanju Lee

Dept. of Chem. Eng., College of Eng., Yonsei Univ., Seoul, Korea
(Received 11 July 1991; accepted 2 October 1991)

요 약

제올라이트 5A(Davison C-625) 흡착제에 CO_2 , CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 의 단일성분 흡착데이터로부터 이들의 혼합물에 대한 흡착평형 데이터를 평가하였다. 단일성분 흡착데이터를 가장 잘 일치시켜 주는 매개변수들을 비선형회귀법으로 구하였으며 이 매개변수들을 이용하여 혼합물의 흡착평형 데이터를 예측한 결과 W-VSM이 가장 우월한 예측결과를 보였고 비이상성 혼합물에 대해서도 정성적으로 가장 잘 예측하였다. C_3H_8 - CO_2 는 323.15 K, 12.26 kPa에서 공비혼합물을 형성하였으며 CO_2 , CH_4 , C_2H_4 , C_3H_8 의 등량 흡착열은 각각 10.79 kcal/mol, 6.95 kcal/mol, 9.2 kcal/mol, 11.85 kcal/mol이었다.

Abstract—This study is to predict adsorption equilibrium data for their binary gas mixture systems from pure gas adsorption data of CO_2 , CH_4 , C_2H_6 and C_3H_8 on zeolite 5 A (Davison C-625). A nonlinear regression method and an optimization method were employed in the calculation of the parameters. The binary mixture adsorption data have been examined against values predicted by various models using regression parameters obtained from the single component isotherms. For these systems the W-VSM gave the best representation of the experimental data. C_3H_8 - CO_2 system formed an azeotropic mixture at 325.15 K and 12.26 kPa. Isotheric heat of adsorption for carbon dioxide, methane, ethane and propane were 10.79 kcal/mol, 6.95 kcal/mol, 9.2 kcal/mol, 11.85 kcal/mol, respectively.

1. 서 론

흡착분리공정의 응용을 위해서는 혼합물의 흡착평형 데이터가 필요하지만 실제공정에 맞는 데이터는 문헌상에 한정되어 있으며 실험이 복잡하고 많은 시간을 요한다. 따라서 최소한의 실험데이터로부터 다양한 조건하에서의 흡착데이터를 예측할 수 있는 방법, 특히 측정이 비교적 쉽고 정확한 단일 기체 흡착등온선으로

부터 실험에 의하지 않고 혼합기체 흡착데이터를 예측할 수 있는 방법의 개발이 상당한 관심을 끌어들였다[1].

하지만 기존 다성분계 흡착 모델식들은 어떤 특정 흡착제에 적용시킨 결과만을 가지고 각자 모델의 정확성과 일반성을 주장하고 있으나 아직까지 확실한 적용범위조차 규명되어 있지 않을 뿐더러 이들의 일반성을 평가하기에 적합한 혼합기체 데이터들도 충분하지 않다. 하지만 용액이론에 근거한 모델은 전개압 화학퍼텐셜

등과 같은 거시적 열역학 특성항으로 취급되므로 같은 온도와 압력에서의 각 단일 성분의 흡착평형 데이터로부터 혼합물의 흡착평형에 대한 거동을 예측하는데 가장 유용하리라 평가되고 있다[2].

따라서 본 연구에서는 일반화된 다성분계 흡착모델 개발의 일환으로 제올라이트 5A 흡착제(Davison C-625)에 대한 새로운 흡착평형 데이터의 제시와 LRC 및 용액이론에 근거한 모델들을 평가하고자 한다.

2. 이론적 배경

2-1. Langmuir 모델

Langmuir 및 Freundlich isotherm은 흡착평형 데이터를 예측하기 위해 오랜동안 사용되어 왔지만 이론적인 근거가 미약하여 정확한 예측이 어렵다. 따라서 Redlich와 Peterson[3]은 이 두 모델을 결합한 경험적인 모델식을 제시하였다. Langmuir-Freundlich 모델은 다음과 같으며

$$\frac{n}{n^\infty} = \frac{k P^{1/a}}{1 + k P^{1/a}} \quad (1)$$

m성분 혼합물계로 확장 적용하면

$$\frac{n_i}{n_i^\infty} = \frac{k_i P_i^{1/a_i}}{1 + \sum_{j=1}^m k_j P_j^{1/a_j}} \quad (2)$$

여기서 n 은 단위흡착제당 흡착된 몰 수, P 는 압력, n^∞ , k , a 는 매개변수이며 n/n^∞ 은 loading ratio라 하며 위의 (1), (2)식을 LRC(loading ratio correlation)이라 한다.

2-2. 빈자리 용액모델(VSM: Vacancy Solution Model)

기상과 흡착상을 빈자리(vacancy)라 불리는 가상적 용매내의 분자들의 용액이라 가정하며 여기서 빈자리란 흡착질 혹은 기상의 분자들이 채워질 수 있는 공간인 빈자리 실재물(vacancy entity)을 말한다.

Cochran[4]은 상태방정식, Gibbs 흡착등온식, 분할 표면의 병합을 통해 다음과 같은 순수성분의 흡착등온식과 기체혼합물의 평형관계식을 얻었다.

$$P = \left[\frac{n_i^\infty}{b_i} \cdot \frac{\theta}{1-\theta} \right] \left[\exp - \int \frac{d \ln r_i^s}{\theta} \right] \left[\lim_{\theta \rightarrow 0} \exp \left(\int \frac{d \ln r_i^s}{\theta} \right) \right] \quad (3)$$

$$\Phi_i Y_i P = \gamma_i^s X_i \frac{n_m}{n_m^\infty} \frac{n_i^\infty}{b_i} \left[\lim_{r_i^s \rightarrow 0} \frac{1}{r_i^s} \right] \exp \left[\frac{\pi \bar{a}_i}{RT} \right] \quad (4)$$

Table 1.

Wilson

$$\ln \gamma_k^s = 1 - \ln \left[\sum_{j=1}^n X_j^s \Lambda_{kj} \right] - \sum_{i=1}^n \left[\frac{X_i^s \Lambda_{ik}}{\sum_{j=1}^n X_j^s \Lambda_{ij}} \right]$$

$$P = \left[\frac{N_1^\infty}{b_1} \cdot \frac{\theta}{1-\theta} \right] \left[\Lambda_{1v} \cdot \frac{1 - (1 - \Lambda_{v1}) \cdot \theta}{\Lambda_{1v} + (1 - \Lambda_{1v}) \cdot \theta} \right]$$

$$\cdot \exp \left[- \frac{\Lambda_{v1}(1 - \Lambda_{v1}) \theta}{1 - (1 - \Lambda_{v1}) \theta} - \frac{(1 - \Lambda_{1v}) \theta}{\Lambda_{1v} + (1 - \Lambda_{1v}) \theta} \right]$$

$$\Phi_i Y_i P = \gamma_i^s X_i \frac{N_m}{N_m^\infty} \frac{N_i^\infty}{b_i} \exp(\Lambda_{vi} - 1) \exp \left[\frac{\pi \bar{a}_i}{RT} \right]$$

Cochran et al.(Based on Flory-Huggins approach)

$$\ln \gamma_i^s = 1 - \ln \left[\sum_{j=1}^n \frac{X_j^s}{\alpha_{ij} + 1} \right] - \left[1 - \sum_{j=1}^n \left(\frac{X_j^s}{\alpha_{ij} + 1} \right) \right]$$

$$P = \left[\frac{N_1^\infty}{b_1} \cdot \frac{\theta}{1-\theta} \right] \left[\exp \frac{\alpha_{1v}^2}{1 + \alpha_{1v} \theta} \right]$$

$$Y_i \Phi_i P = \gamma_i^s X_i \frac{N_m}{N_m^\infty} \frac{N_i^\infty}{b_i} \left[\frac{\exp(\alpha_{iv})}{1 + \alpha_{iv}} \right] \exp \left[\frac{\pi \bar{a}_i}{RT} \right]$$

$$\frac{\pi \bar{a}_i}{RT} = - \left[1 + \frac{n_m^\infty - n_i^\infty}{n_m} \right] \ln r_i^s X_i^s \quad (5)$$

(3)식의 우측 첫항은 Langmuir 흡착등온식이며 나머지는 흡착상의 비이상성을 보정하는 항으로 활동도 계수로서 계의 비이상성을 나타낸다. 또한 빈자리 용매는 가상적인 실재물들이기 때문에 활동도 계수에 의해 설명되어지는 비이상성은 실제로는 기체-고체 계에서만 농도의존성에 기인하며 흡착질-흡착질과 흡착질-흡착제간의 상호작용 등을 포함한다. 기체의 종류에 상관없이 다성분 흡착의 경우 (4)식은 일반적인 형태이며 임의의 선택된 활동도 계수식에 적용가능하고 fugacity계수를 1로 놓음으로써 생기는 오차는 흡착평형 데이터의 정확성과 비교하여 무시할 만하다.

Suwanayuen과 Danner[5,6]는 Wilson의 활동도계수식을, Cochran[4]은 Flory-Huggins의 활동도계수식을 VSM에 병합하여 다성분 모델식을 이끌었으며 그들의 순수성분 등온식과 혼합물의 평형식을 Table 1에 나타내었다.

3. 실험

3-1. 흡착제 및 흡착질

본 실험에 사용한 흡착제는 W. R. Grace사(Davison Chemical Devision)의 성형품 Binderless 5A인 C-625

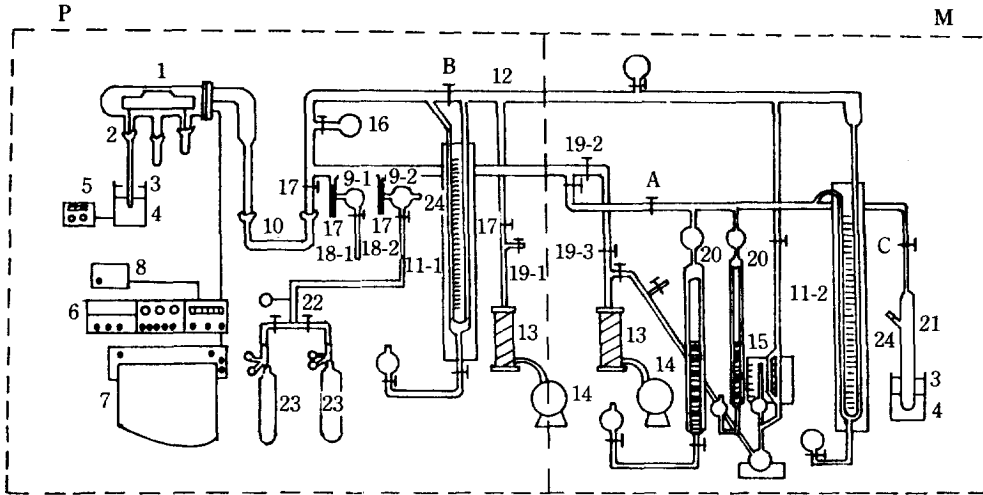


Fig. 1. Schematic diagram of adsorption experiment system.

- | | | |
|-------------------------------|----------------------------|--------------------------------------|
| 1. Cahn electro-micro-balance | 9. Gas storage cell | 17. Needle valve |
| 2. Hangdown tube | 10. Ball joint | 18. Gas from adsorbate gas cylinders |
| 3. Electric furnace | 11. Mercury manometer | 19. Vacuum valve |
| 4. Constant temperature bath | 12. Vacuum header | 20. Gas buret |
| 5. Temperature controller | 13. Oil diffusion pump | 21. Sample cell |
| 6. Cahn balance console | 14. Mechanical vacuum pump | 22. Mixing chamber |
| 7. Automatic recorder | 15. McLeod vacuum gauge | 23. Storage bottle for pure gas |
| 8. Sample positioner | 16. Adsorbate storage cell | 24. Sample port |

이며 흡착질로는 순도 99.7% 이상의 Matheson사 C.P.급 CO_2 , CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 이다.

3-2. 흡착실험장치

본 실험에 사용한 실험장치는 Fig. 1과 같다. 흡착제의 중량변화는 Cahn 2000 electro-balance(Cahn-instruments inc.)을 이용하여 측정하였고 혼합물의 조성변화는 BET장치에 시료 채취구를 통해서 G.C.로 분석하였다.

장치내의 진공은 rotary vacuum pump와 diffusion pump를 사용하였고 McLeod gauge를 통하여 진공도를 측정하였다. 또한 장치내로 주입되는 흡착질의 압력을 측정하기 위해서 수은 마노미터를 설치하였고 흡착과 정중에 등온조건을 유지하기 위하여 직경이 작고 열전도성이 좋은 hangdown tube를 항온조내에 설치하였다.

3-3. 흡착실험방법

3-3-1. 단일기체

흡착제 제올라이트 5A 시료는 1.3×10^{-4} kPa의 진공도와 350°C 에서 20시간 정도 가열하여 활성화시켰으며 매번 흡착실험할 때마다 1.3×10^{-4} kPa 이하 350°C 에서 약 8시간 동안 재활성화시켜 반복 사용하였다.

흡착실험은 0°C , 30°C , 50°C 에서 0-101.3 kPa 사이의 압력으로 needle valve를 통하여 흡착장치내로 주입시켜 흡착제의 중량변화를 기록하였다. 흡착과정에 등온조건을 유지하기 위하여 흡착제의 양은 19-23 mg 정도의 적은 양을 사용하였다.

3-3-2. 혼합기체

활성화 과정과 재활성화 과정은 단일기체 경우와 동일하며 같은 온도, 같은 압력에서 혼합물의 성분비를 달리하여 용량법(volumetric method)으로 혼합물의 흡착평형 데이터를 얻었다. 흡착전과 흡착후의 조성변화는 G.C.(Shimadzu-7A)로 분석하였다.

4. 실험결과 및 고찰

4-1. 단일기체 흡착평형

단일기체 흡착등온선은 실험데이터에 의해서 결정될 수 있는 매개변수들을 포함하고 있는데 이들은 혼합물의 흡착평형 데이터를 예측하기 위해 필요하며 IMSL(International Mathematical and Statistical Library)에 수록된 ZXSSQ 방법에 의한 비선형회귀법(nonlinear regression)을 사용하여 각 순수성분 데이터를 가장 잘

Table 2. Parameters of the LRC model for gases of 5A zeolite

Adsorbate	Temp. (K)	n_1^∞ (mmol/g)	k_1 (mmol/g·kPa)	a_1	ARD(%)
CO ₂	273.15	4.413	0.940	1.640	5.4
	303.15	4.335	0.550	1.722	0.7
	323.15	4.015	0.277	1.518	3.7
CH ₄	273.15	8.336	1.88E-2	1.738	4.0
	303.15	6.152	1.03E-2	1.467	5.7
	323.15	2.308	9.28E-3	1.201	6.6
C ₂ H ₆	273.15	3.645	0.337	2.340	1.3
	303.15	4.441	0.128	2.185	4.6
	323.15	4.103	8.82E-2	1.951	5.1
C ₃ H ₈	273.15	2.064	4.662	1.201	9.1
	303.15	1.940	1.068	1.618	3.8
	323.15	1.753	0.805	1.643	1.8

Average Relative Deviation(ARD)

$$= \frac{100}{N} \sum_{j=1}^N \text{abs} \left[\frac{V_{exp} - V_{pred}}{V_{exp}} \right]$$

Table 3. Parameters of the FH-VSM for pure gases on 5A zeolite

Adsorbate	Temp. (K)	N_1^∞ (mmol/g)	b_1 (mmol/g·kPa)	α_{1e}	ARD(%)
CO ₂	273.15	4.475	3.34E2	9.833	12.0
	303.15	4.105	3.297E1	7.096	8.5
	323.15	3.859	7.832	5.944	8.3
CH ₄	273.15	7.607	0.120	3.642	6.7
	303.15	7.052	3.80E-2	2.936	4.8
	323.15	5.019	1.61E-2	2.613	4.5
C ₂ H ₆	273.15	2.816	7.472E1	5.963	6.7
	303.15	2.777	3.665	2.437	4.8
	323.15	2.748	1.285	1.304	5.6
C ₃ H ₈	273.15	2.452	6.35E3	10.501	10.1
	303.15	2.090	1.97E3	9.734	9.3
	323.15	1.746	4.62E2	8.161	6.7

Average Relative Deviation(ARD)

$$= \frac{100}{N} \sum_{j=1}^N \text{abs} \left[\frac{V_{exp} - V_{pred}}{V_{exp}} \right]$$

일치시켜주는 값으로 취하였으며 이렇게 구한 LRC, FH-VSM, W-VSM의 매개변수값들은 Table 2-4에 수록하였고 이들 매개변수값들과 모델식을 이용하여 도식한 결과를 Fig. 2, 3에 나타내었다. LRC 모델이 VSM보다는 식의 간략성으로 실험데이터에 더욱 잘 일치시킬 수 있었으며 프로판 및 이산화탄소의 경우 FH-VSM은 낮은 압력범위에서 일치가 잘 안되었다. 이론적으로 한계흡착량 n_1^∞ 은 일정해야 하지만 Table 3, 4를 보면 온도가 높아짐에 따라 한계흡착량값이 낮아짐을 알 수 있는데 이는 본 실험데이터의 측정압력범위가 넓지 못하기 때문으로 생각된다. 또한 각 모델식들의 매개변수들은 압력이 0으로 접근할 때의 값인 Henry's con-

stant k_1 , b_1 를 재외하고는 온도의존성에 대한 일반성이 없었다. ln P 대 1/T의 도식으로부터 구한 이산화탄소, 메탄, 에탄, 프로판의 등량흡착열(isosteric heat of adsorption)은 각각 10.79 kcal/mol, 6.95 kcal/mol, 9.2 kcal/mol, 11.85 kcal/mol이었으며 이산화탄소[8], 프로판[9]의 경우는 문헌상에 제시되어 있는 값 11.5 kcal/mol, 11.9 kcal/mol과 비슷함을 알 수 있다. 프로판은 5A zeolite에 낮은 압력범위에서 포화에 도달하였다.

4-2. 혼합물의 흡착평형

단일성분 흡착데이터로부터 얻은 매개변수들만을 사용하여 각 모델에 의한 2성분계 혼합기체 흡착에 대한

Table 4. Parameters of the W-VSM for pure gases on 5A zeolite

Adsorbate	Temp. (K)	N_1^∞ (mmol/g)	b_1 (mmol/g·kPa)	Λ_{1e}	Λ_{e1}	ARD(%)
CO ₂	273.15	5.047	4.113E1	4.130	2.535	2.4
	303.15	5.066	5.735	8.804	1.295	1.8
	323.15	5.129	1.866	6.870	1.503	1.5
CH ₄	273.15	7.609	0.120	0.215	4.644	9.7
	303.15	6.057	3.80E-2	0.254	3.932	12.8
	323.15	5.021	1.61E-2	0.276	3.630	4.5
C ₂ H ₆	273.15	3.020	1.778E1	1.446	3.878	1.7
	303.15	2.777	3.665	0.185	5.395	4.8
	323.15	2.749	1.247	0.258	4.677	5.6
C ₃ H ₈	273.15	2.795	9.769E3	4.185	7.698	2.0
	303.15	2.315	1.866E3	2.615	7.068	4.3
	323.15	2.288	2.970E2	8.338	5.434	8.4

$$\text{Average Relative Deviation(ARD)} = \frac{100}{N} \sum_{j=1}^N \text{abs} \left[\frac{V_{exp} - V_{pred}}{V_{exp}} \right]$$

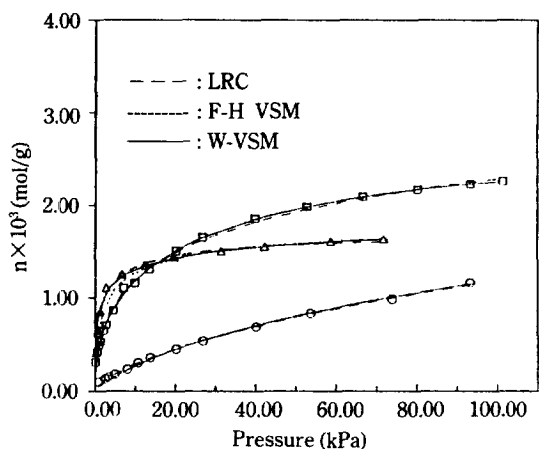


Fig. 2. Experimental and predicted single component adsorption isotherms on 5A zeolite: $\text{CH}_4(\circ)$, $\text{C}_2\text{H}_6(\square)$ at 303.15 K and $\text{C}_3\text{H}_8(\triangle)$ at 323.15 K.

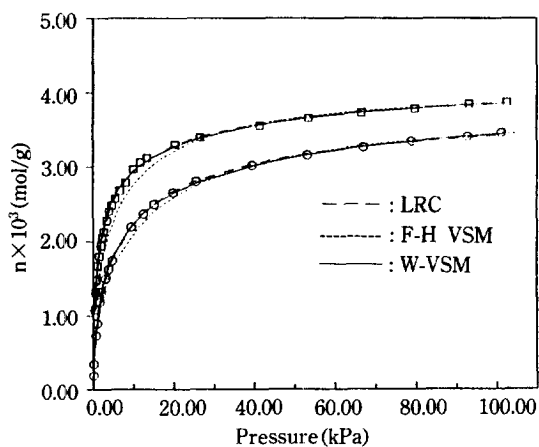


Fig. 3. Experimental and predicted adsorption isotherms for carbon dioxide on 5A zeolite at 303.15 K(\circ) and 323.15 K(\square).

예측 결과를 Fig. 4-12에 나타내었다. LRC 모델은 식의 간략성으로 실제 설계 및 simulation에 많이 사용되고 있지만 VSM보다는 좀 뒤떨어지는 예측 결과를 보이며 이론적인 근거가 미약하다는 결점이 있다.

FH-VSM은 W-VSM의 매개변수인 Λ_{12} 와 Λ_{21} 의 값을 1로 단순화시켜 유도된 모델식이지만 Table 4에서 보듯이 일반성이 없으며 또한 혼합물의 흡착평형 데이터를 정확하게 예측하기 위해서는 단일성분으로부터 정확한 매개변수를 얻는 것이 중요한데 낮은 압력에서 흡착량이 상당히 많은 경우 즉, knee band를 형성하는 흡착등온선의 경우 regression이 잘 안되었다. 따라서 단일성분으로부터 부정확한 매개변수들이 얻어졌기 때문에 특히

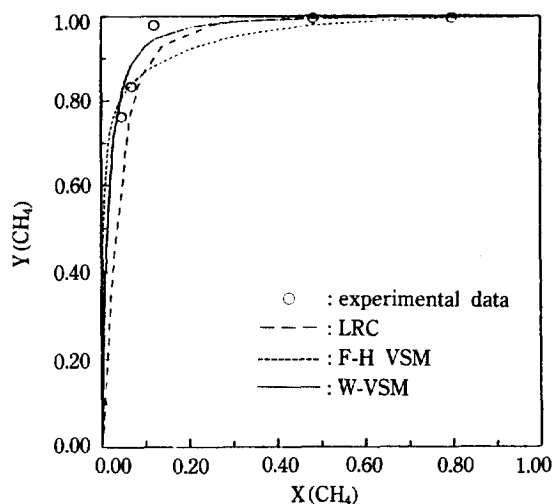


Fig. 4. Predictions of adsorption equilibrium phase diagram for $\text{CH}_4\text{-CO}_2$ mixtures on 5A zeolite at 303.15 K and 25.73 kPa.

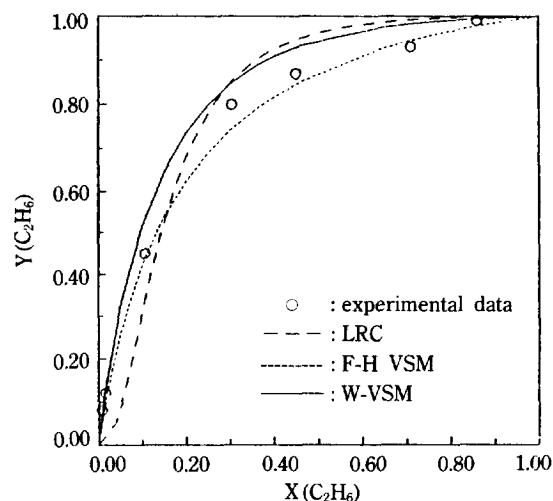


Fig. 5. Predictions of adsorption equilibrium phase diagram for $\text{C}_2\text{H}_6\text{-CO}_2$ mixtures on 5A zeolite at 303.15 K and 35.99 kPa.

부정확한 Henry's constant로 인해 Fig. 7-9를 보면 흡착상의 조성에 따른 혼합물의 흡착량 예측값들은 실험값에서 상당히 벗어남을 알 수 있다.

W-VSM의 경우는 흡착분자들의 상호작용 영향을 무시한 즉, $\Lambda_{12} = \Lambda_{21} = 1$ 인 결과들이며 대체로 가장 좋은 결과를 보이고 있다. Fig. 4를 보면 $\text{C}_3\text{H}_8\text{-CO}_2$ 계는 323.15 K, 12.26 kPa에서 공비 혼합물을 형성하고 있으며 W-VSM만이 정성적, 정량적으로 가장 잘 예측하고 있다. 하지만 이는 혼합물의 본 실험데이터가 낮은 표면점유

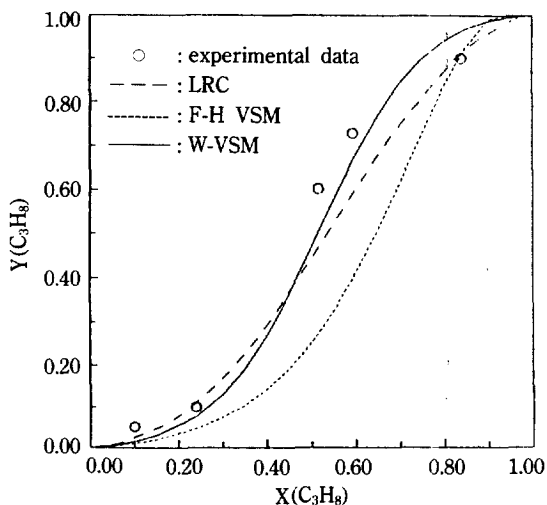


Fig. 6. Predictions of adsorption equilibrium phase diagram for C_3H_8 - CO_2 mixtures on 5A zeolite at 323.15 K and 12.26 kPa.

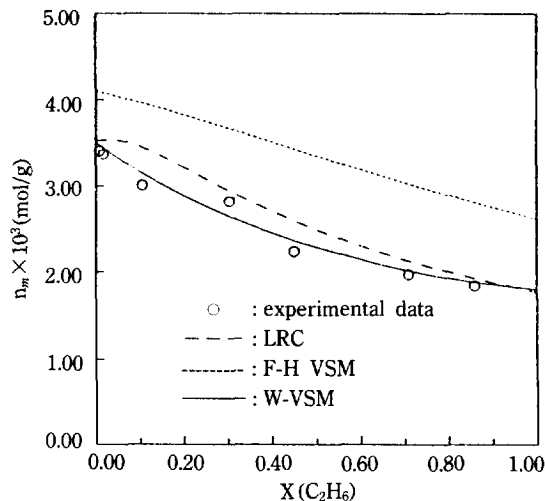


Fig. 8. Experimental and predicted total amount of C_2H_6 - CO_2 adsorbed on 5A zeolite at 303.15 K and 35.99 kPa.

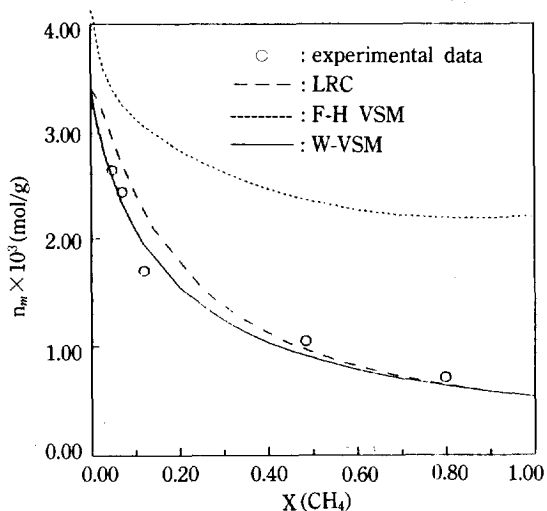


Fig. 7. Experimental and predicted total amount of CH_4 - CO_2 adsorbed on 5A zeolite at 303.15 K and 25.73 kPa.

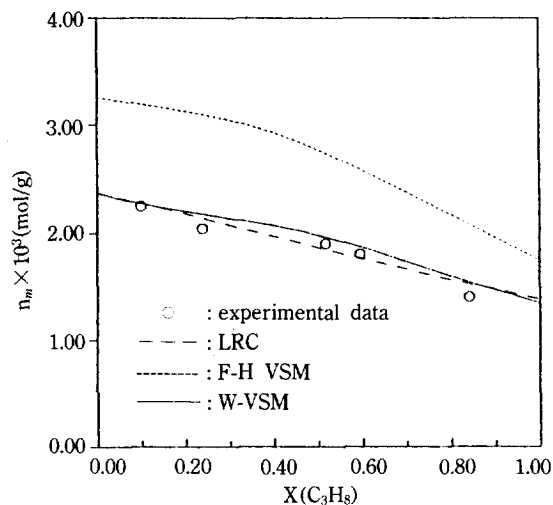


Fig. 9. Experimental and predicted total amount of C_3H_8 - CO_2 adsorbed on 5A zeolite at 323.15 K and 12.26 kPa.

율에서의 값들이기 때문이며 높은 표면점유율을 가지는 혼합물계의 경우는 흡착된 분자들사이의 상호작용은 무시될 수 없으며 즉, Λ_{12} , Λ_{21} 을 고려해 주어야 하는데 결과적으로 단일성분 흡착데이터만으로는 정확한 예측을 하기가 어렵다. 결국 흡착데이터의 정확한 예측을 위해서는 흡착상의 비이상성을 보다 정확하게 고려할 수 있도록 기존모델들의 개선이 요구되는데 LRC 모델의 경우는 이론적인 근거가 미약하기 때문에 모델자체의

개선이 어려우며 FH-VSM의 경우는 단일성분 데이터로부터 보다 정확한 매개변수들을 얻기 위한 수치해석적 접근방법이 선행되어야 하는 반면 W-VSM의 경우는 흡착된 분자들끼리의 상호작용 및 매개변수들의 온도의존성을 보다 정확하게 고려해 줄 수 있는 방법이 개발된다면 일반성있는 다성분 흡착모델식이 될 여지가 있을 것으로 사려된다.

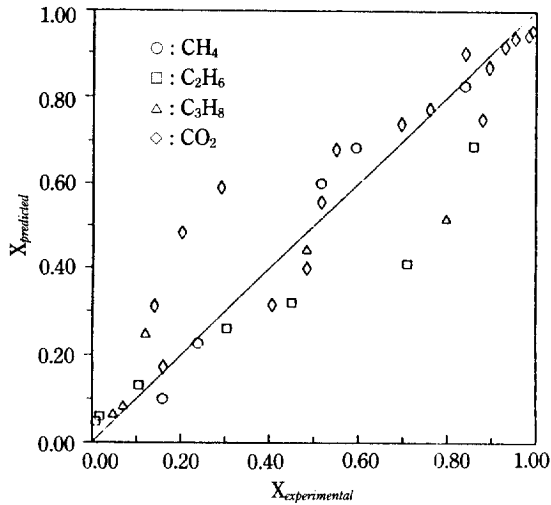


Fig. 10. Prediction of adsorbed phase mole fractions for several mixtures adsorbed on zeolite 5A with LRC.

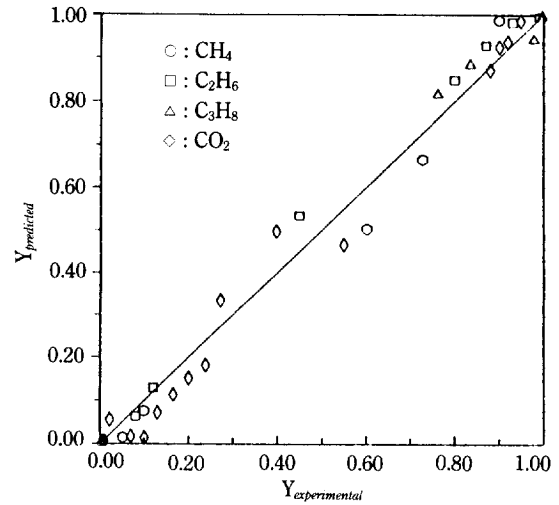


Fig. 12. Prediction of gas phase mole fractions for several mixtures adsorbed on zeolite 5A with W-VSM.

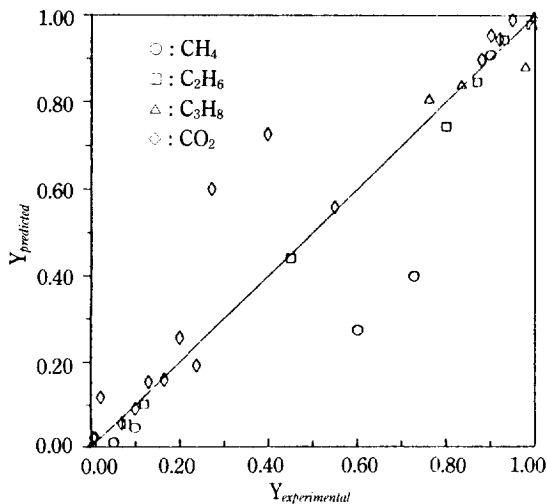


Fig. 11. Prediction of gas phase mole fractions for several mixtures adsorbed on zeolite 5A with FH-VSM.

5. 결 론

5A zeolite에 이산화탄소, 메탄, 에탄, 프로판의 순수 기체 흡착데이터로부터 이들의 혼합물계의 흡착평형을 예측한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 프로판-이산화탄소 계는 323.15 K, 12.26 kPa에서 공비혼합물을 형성하였다.

(2) Flory-Huggins 활동도계수식 보다는 Wilson의 활동도계수식을 병합한 빈자리용액모델이 우월한 예측

결과를 보였고 비이상성 혼합물에 대해서도 정성적으로 가장 잘 예측 가능하였다.

(3) Davison 5A zeolite에 대한 이산화탄소, 메탄, 에탄, 프로판의 등량흡착열은 각각 10.79 kcal/mol, 6.95 kcal/mol, 9.2 kcal/mol, 11.85 kcal/mol이었다.

감 사

본 연구 수행에 지원을 해준 연세대학교에 감사드립니다.

NOMENCLATURE

- \bar{a}_i : partial molar area
- A : surface area of adsorbent [cm^2/g]
- b_i : Henry's law constant of i [$\text{mmol/g} \cdot \text{kPa}$]
- k : constant in eq. (1) [$\text{mmol/g} \cdot \text{kPa}$]
- n : amount adsorbed [mmol/g]
- $n_i^{s, \infty}$: maximum number of moles of i in surface phase [mmol/g]
- n_m^s : total number of moles of mixture in surface phase [mmol/g]
- $n_m^{s, \infty}$: maximum total number of moles of mixture in surface phase [mmol/g]
- P : pressure of gas phase [kPa]
- q_{st} : isosteric heat of adsorption at infinite dilution [kcal/mol]
- R : universal gas constant [kcal/mol K]

T	: temperature of adsorption system [K]
x_i	: mole fraction of i in vacancy-free adsorbed phase
x_i^s	: mole fraction of i in adsorbed vacancy solution
y_i	: mole fraction of i in vacancy-free vapor phase
α_{ij}	: interaction parameter in adsorbed phase
γ_i^s	: activity coefficient of i in adsorbed phase vacancy solution
θ	: fractional coverage
$\Lambda_{ij}, \Lambda_{ij}$: Wilson's parameter for interaction between i and j
π	: surface spreading or osmotic pressure [N/m]

REFERENCES

1. Bal, K. K.: *Ind. Eng. Chem. Process Res. Dev.*, **23**, 711(1984).
2. Danner, R. P.: "Fundamentals of Adsorption", New York, Engineering Foundation, p. 335(1984).
3. Redlich and Peterson: *J. of Phys. Chemistry*, **63**, 1024 (1959).
4. Cochran, T. W., Kabel, R. L. and Danner, R. P.: *AIChE J.*, **31**, 268(1985).
5. Suwanayuen, S. and Danner, R. P.: *AIChE J.*, **26**, 68(1980).
6. Suwanayuen, S. and Danner, R. P.: *AIChE J.*, **26**, 76(1980).
7. Ruthven, D. M.: *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **19**, 27 (1980).
8. Barrer, R. M.: *Trans. Faraday Soc.*, **61**, 948(1965).
9. Orrin, K. Crosser: *J. Chem. Eng. Data*, **25**, 339(1980).