



Wilson式によるガスの溶解度の相関

メタデータ	言語: jpn 出版者: 公開日: 2013-11-11 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 宮本, 皓生, 三島, 明, 末高, 透 メールアドレス: 所属:
URL	https://doi.org/10.24729/00008048

Wilson 式によるガスの溶解度の相関

Correlation of Gaseous Solubility into the Solvent by Wilson Equation

宮本 皓生* 三島 明 末高 透**
Teruo MIYAMOTO* Akira MISHIMA and Toru SUETAKA**

(昭和56年4月15日受理)

ABSTRACT

Wilson equation has been widely used as an excellent semi-theoretical one for estimating vapor-liquid equilibrium relationships in distillation. But, it has not been applied to be able to correlate the solubility of gas into the solvent, because the concentration of soluble gas is often very dilute in the solution and the gas is even above its critical temperature.

The activity coefficient of gaseous component is estimated by using the hypothetical vapor pressure, in place of using the vapor pressure of pure substance, which is defined by the reciprocal of the ideal solubility. Then, the solubility of gas into the solvent can be excellently predicted by Wilson equation. In most systems there are several pairs of Wilson parameter which locally minimize the least-square objective function, but the best optimal pair of parameter could be well selected by Rosenbrock method after researching a suitable initial value.

The systems which are used to correlate the solubility of gas into the solvent consist of 291 binary ones which were combination of 28 kinds of gas containing polar gas and 42 kinds of solvent containing water, alcohol and other polar solvent. The results of correlation were superior to previous methods and the overall average deviation from experimental values were only 3.7%.

1. 緒言

液体中へのガスの溶解度の相関については、従来多くの方法が提案されている^{18),31),32),34),44)}。しかし、いずれの方法においても各ガスに対して固有の定数等を多く用いることが必要とされ、さらに、臨界温度を越えているガス成分を溶液中において仮想液体として取り扱う必要もあるため、理論的に推算する研究が遅れている。現在まで提出されている多くの推算方法は、ヘンリーの法則が成り立つような溶解度の小さい系や、非極性分子同志の系に限られており、溶解度の大きい系、極性分子を含む系や多成分系についての研究は少ない現状である。

最近、蒸留では Wilson 式が蒸気・液平衡関係をよく表現できる優秀な半理論式として広く利用されているが、低濃度域だけに限られるガスの溶解度に対しては、その適用性の可否はまだ余り検討されていない。Prausnitz³³⁾らはヘンリー一定数をフガシチの代わりに用いて活量係数を計算し、Wilson 式⁴³⁾の一方の定数 Λ_{21} を零とすることによって、ガス成分を含む系の気液平衡関係の相関を行っているが、稀薄なガスの溶解度の推算にはよい結果を与えてはいない。本研

* 工業化学科 (Department of Industrial Chemistry)

** 大阪府立大学 工学部 環境化学教室 (Department of Environmental Chemistry, University of Osaka Prefecture)

究では理想溶解度の逆数をガス成分の仮想蒸気圧として、これを基準としたガス成分の活量係数を用いて Wilson 式でガスの溶解度の相関を行った。

2. 理論

2. 1. 基礎式

Wilson 式によれば、2成分系の活量係数は(1)および(2)式で表わされる。

$$\ln \gamma_1 = -\ln (x_1 + \Lambda_{12}x_2) + x_2 \left[\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21}x_1 + x_2} \right] \dots\dots\dots(1)$$

$$\ln \gamma_2 = -\ln (\Lambda_{21}x_1 + x_2) - x_1 \left[\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21}x_1 + x_2} \right] \dots\dots\dots(2)$$

ここで、 Λ_{12} 、 Λ_{21} は(3)および(4)式である。

$$\Lambda_{12} = \frac{v_2}{v_1} \exp \left[-\frac{\lambda_{12} - \lambda_{11}}{RT} \right] \dots\dots\dots(3)$$

$$\Lambda_{21} = \frac{v_1}{v_2} \exp \left[-\frac{\lambda_{12} - \lambda_{22}}{RT} \right] \dots\dots\dots(4)$$

一方、実際の各成分の活量係数は(5)式で計算される。

$$\phi_i \pi y_i = \gamma_i x_i f_i^{OL} \dots\dots\dots(5)$$

2. 2. Prausnitz らの方法³³⁾

気液平衡関係の相関において、臨界温度を越えるガス成分を含む場合、Prausnitz らはガスの溶解度から求めたヘンリー一定数をフガシチの代わりに用いて、(6)式でガス成分の活量係数を表わした。

$$\phi_1 \pi y_1 = \gamma_1^* x_1 H_1 \dots\dots\dots(6)$$

この活量係数は、ヘンリーの法則が厳密に成り立つ範囲では(7)式のようにフガシチ係数に相当する。この活量係数 γ_1^* はガス成分の濃度を小さくした時、(8)式のように 1 に近づく。

$$\gamma_1^* = \phi_1 \dots\dots\dots(7)$$

$$\gamma_1^* \rightarrow 1 \quad \text{as} \quad x_1 \rightarrow 0 \dots\dots\dots(8)$$

Prausnitz らは、この活量係数を用いて、Wilson 式でパラメータ Λ_{21} を零としてパラメータ Λ_{12} のみを含む(9)式でガス成分を含む気液平衡関係を表わすことを試みた。

$$\ln \gamma_1^* = \ln \Lambda_{1r} - \ln (x_1 + \Lambda_{12}x_2) - \frac{x_1}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} \dots\dots\dots(9)$$

ここに Λ_{1r} は定数であって、標準物質 r 中へのガスの溶解度の値から、(1)式で Λ_{21} を零とした時に求められる Λ_{12} の値である。 H_1, Λ_{1r} を決めるための標準物質としてはできる限り重い物質を選ぶのが良いと報告されている。

2. 3. 仮想蒸気圧を用いる相関方法

Prausnitz らの方法では、同じガスでも、溶媒の種類や温度、圧力等の測定条件によってヘン

り一定数 H_1 の値が著るしく異なるという欠点がある。しかし、(10)式のように理想溶解度¹⁵⁾の逆数を仮想蒸気圧と定義すれば、それはガスの性質によってのみ定まる値となる。

$$P_i^i = \frac{1}{x_i} \dots \dots \dots (10)$$

これをフガシチの代わりに用いると、(11)式で表わされる活量係数は、Prausnitz らのものとは反対に、(12)式のように変化するので、ガスの溶解度の相関を蒸気・液平衡関係と同様に扱うことができる。本研究では、この活量係数 γ_i を使かってガスの溶解度を Wilson 式で表わした。

$$\phi_1 \pi y_1 = \gamma_1 x_1 P_i^i \dots \dots \dots (11)$$

$$\gamma_i \rightarrow 1 \quad \text{as} \quad x_i \rightarrow 1 \dots \dots \dots (12)$$

フガシチ係数 ϕ_1 が1で、ガス分圧 πy_1 が1 atm の場合には、この活量係数 γ_i は(13)式に示すごとく、理想溶解度と実際の溶解度の比として表わされる。

$$\gamma_i = \frac{x_i^i}{x_i} \dots \dots \dots (13)$$

Gjaldbaek ら^{10),11),12),13),22)}はこの活量係数を用いて正則溶液論によって、非極性分子ガスの非極性溶媒およびアルコール中への溶解度を修正溶解度パラメータを使かって相関させている。

2. 4. 諸物性値の計算

仮想蒸気圧は Clausius-clapeyron の式によって沸点における蒸発潜熱の値³⁵⁾を使かって任意温度における値が求められる。25°Cにおける仮想蒸気圧を **Table 1**、に示した。ただし、炭酸ガスの仮想蒸気圧は沸点を-50°Cと仮定し、その温度での蒸発潜熱3460 kcal/kmole を用いて計算した。ヘリウムと水素の仮想蒸気圧は、沸点における蒸発潜熱が極端に小さいために、特に小さな値となる。

ガス成分の仮想的液体状態のフガシチは Mcketta ら^{23),32),44)}により、ガスの溶解度を正則溶液論によって相関する際に計算され、対応状態原理によって整理されている。しかし、それらの値はガスの溶解度の実測値から計算されたものであり、測定者による実測値のばらつきや溶媒の種類によってかなりの差が見られ、広く応用するには適しているとは言えない。そこで本研究では Mcketta らの値よりも少し大きな値となるが、仮想蒸気圧の値を用いて活量係数を計算した。

気相におけるガス成分のフガシチ係数は(14)式で計算した。

Table 1. Hypothetical vapor pressure of gases at 25°C

Gas	[atm]	Gas	[atm]	Gas	[atm]	Gas	[atm]
He	10.3	C ₃ H ₈	9.0	Cl ₂	7.7	NH ₃	9.9
Ne	1585	C ₃ H ₆	11.0	Br ₂	0.28	H ₂ S	20.5
Ar	576	C ₂ H ₂	83.7	CH ₃ NH ₂	3.4	HCl	45.3
N ₂	616	N ₂ O	60.5	H ₂	145	C ₂ F ₆	31.5
O ₂	570	NO	3263	CH ₄	247	C ₄ F ₈	3.0
CO	638	HBr	23.6	C ₂ H ₆	39.4	CClF ₃	32.1
CO ₂	7.2	SO ₂	3.8	C ₂ H ₄	63.3	C ₄ H ₁₀	2.2

$$\ln \phi_1 = \frac{2}{V} \sum_j y_j B_{1j} - \ln Z \dots\dots\dots(14)$$

ビリアル係数 B_{1j} は O'Connell ら³⁰⁾の方法より求めた。1 atm 付近の溶解度を相関させるには $\phi_1 = 1$ としても(14)式による値との間に余り大きな差はなかった。

溶液中におけるガス成分の液体状態の分子容は Lyckman ら²⁴⁾の方法、(15)式による偏分子容を用いた。

$$\frac{\bar{v}_1 P_{c1}}{RT_{c1}} = -9.526 \left(\frac{TP_{c1}}{C_2 T_{c1}} \right)^2 + 2.977 \left(\frac{TP_{c1}}{C_2 T_{c1}} \right) + 0.0858 \dots\dots\dots(15)$$

2. 5. Wilson パラメータの決定方法

仮想蒸気圧を用いて計算したガス成分の活量係数は0.04から1500まで、非常に広範囲に変化する。同一の系においても温度変化によって活量係数の対数が正から負へ、あるいは、負から正へと大きく変化する場合もある。

同一の系で多くの実測値がある場合には、活量係数の2成分による比の対数の実測値と Wilson 式による計算値の差の2乗を目的関数 Φ_C として(16)式で表わし、この目的関数を最小にする Wilson パラメータを非線型最小2乗法により決定した。

$$\Phi_C = \sum_{i=1}^N \left(\ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} |_{obs} - \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} |_{cal} \right)^2 \dots\dots\dots(16)$$

Wilson 式による蒸気・液平衡関係では、活量係数の対数が負の領域に存在する系を除いて、ほとんどの系で目的関数の値は単峰性であった²⁶⁾が、ガス溶解度の場合には、活量係数が正の場合にも2つの極小点が見られた。一般に極小点はパラメータ $\lambda_{12} - \lambda_{22}$ の値が -200 付近 (L型) と 3000 以上 (R型) に存在する。R型の極値は帯状の谷となって横たわっているため、極値として探索しにくく、かつ、一般にはL型の極値がクレータ状で、目的関数の値が最小になる場合が多いので、L型の極値を最適なパラメータとして決定した。系によってはR型の極値の方が小さくなったり、R型とL型の極値が一致して単峰となるものも存在する。

最適なパラメータを決定する際、L型の極値に収束させるために、Mesh 法を用いて予め適当

Table 2. Predicted results for acetylene-water system at 1 atm. partial pressure of gas.

t [°C]	P _i [atm]	$\lambda_{12} - \lambda_{11} = 2505.2$		$\lambda_{12} - \lambda_{22} = -207.3$		Λ_{12}	Λ_{21}
		$x_{1,obs}$	$x_{1,cals}$	$\gamma_{1,obs}$	$\gamma_{1,cals}$		
0	43.3	0.001394	0.001419	16.57	16.28	0.00469	3.091
5	49.9	0.001201	0.001199	16.69	16.73	0.00509	3.074
10	57.1	0.001057	0.001039	16.55	16.85	0.00551	3.057
15	65.2	0.000929	0.000917	16.51	16.73	0.00594	3.041
20	74.0	0.000820	0.000820	16.47	16.47	0.00640	3.025
25	83.7	0.000746	0.000742	16.01	16.11	0.00687	3.009
30	94.3	0.000689	0.000676	15.39	15.69	0.00736	2.994
35	105.8	0.000625	0.000621	15.12	15.23	0.00788	2.978
40	118.2	0.000578	0.000573	14.64	14.76	0.00840	2.963
45	131.7	0.000530	0.000531	14.33	14.29	0.00895	2.948
50	146.2	0.000498	0.000495	13.72	13.83	0.00952	2.933

な初期値を探索した。クレータが時折、急峻なために、Newton-Raphson 法では極小値に到達しないこともあるので、直接探索法の Rosenbrock 法で最適なパラメータを決定した。

3. 相関結果とその考察

相関結果の一例としてアセチレン-水系^{28),31),37)}について、溶解度、仮想蒸気圧、活量係数、 Λ_{12} および Λ_{21} の温度による変化状態をTable 2に示した。溶解度の実測値と Wilson 式による計算値とはかなり良く一致している。実測値の活量係数は、途中で極大値を示しているが、Wilson式はこれをもよく表現している。

Fig. 1にはエチレン-トルエン系の溶解度の圧力変化および温度変化の実測値と計算値の比較を示した。14個の実測値から得られたパラメータによって計算した結果を実線で示している。両端の温度 -20°C 、 25°C においては多少の偏倚が見られるものの、実測値と計算値はかなりよく一致している。

Table 3に相関結果の一例を示した。Table 中にはデータ数、温度範囲、ガスの溶解度の範囲、活量係数の範囲、パラメータの値および(17)式で表わす偏差を示した。

$$\sum_{i=1}^N [|(x_{1,obs} - x_{1,calc})| / x_{1,obs}] / N \dots\dots\dots (17)$$

系によっては溶解度や活量係数が大幅に変化しているものの、計算値は実測値とよく一致している。

しかし、広い温度範囲でかつ活量係数が著しい極大値を示す系の場合、系全体を一組のパ

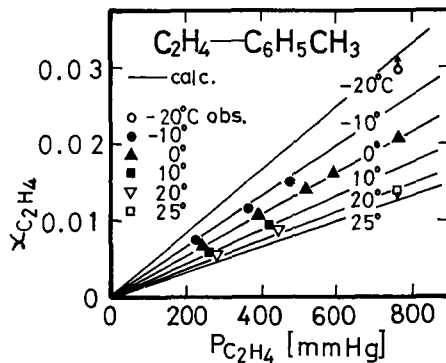


Fig. 1. The comparison of calculated with observed solubility in the ethylene-toluene system.

Table 3. Predicted results by 4-parameter method.

system	temp. data	temp. [°C]	4-parameter constant				deviation [%]		
			a	b	c	d	4-para.	2-para.	literature
H ₂ -H ₂ O	14	0~100	6425	13.22	-823	-1.95	1.23	—	25, 28, 38
NO-H ₂ O	17	0~100	1101	10.29	184	-8.12	0.70	7.32	28, 31
Ar-C ₆ H ₆	11	13~40	677	-6.09	-243	1.71	0.49	6.05	8, 20, 21, 27, 28, 32
O ₂ -CH ₃ COOCH ₃	14	-78~40	737	-1.51	-322	-3.95	0.17	24	16, 28
N ₂ -CH ₃ COCH ₃	10	-78~40	837	-5.83	-169	2.11	0.33	20	16, 19

ラメータで表現することが困難な場合もある。この場合、パラメータを予め、温度の一次関数として(18)式および(19)式のように変化させて、4パラメータとし、この定数 a, b, c および d を(16)式の目的関数を最小にするように Rosenbrock 法で決定した。

$$\lambda_{12} - \lambda_{11} = a + b (T - 298.16) \dots\dots\dots(18)$$

$$\lambda_{12} - \lambda_{22} = c + d (T - 298.16) \dots\dots\dots(19)$$

その例を **Table 4** に示したが、計算値と実測値は良好に一致するようになった。すべての系について、この4パラメータ法で相関させると、当然相関精度はよくなるものの、計算時間および多峰性の存在のため、特に広い温度範囲の溶解度を相関する場合以外は、実用的でない。また定圧系蒸気・液平衡関係100系についても4パラメータ法で相関させたが、高压系でかつ温度範囲の広い系では相関精度は著るしく良くなったが、常圧系では2パラメータで充分である。

Table 5 に、本研究に使用した主なガスについての計算結果を示した。偏差は温度範囲やデータの個数によっても多少変化するが、それらを合わせた平均値として示している。ヘリウムお

Table 4. Predicted results for gas-liquid system at 1 atm. partial pressure of gas.

system		number of data	temp. (°C)	solubility (mole fraction)	activity coefficient	parameter		dev. [%]	
gas	liquid					$\lambda_{12}-\lambda_{11}$	$\lambda_{12}-\lambda_{22}$	literature	
Ne	H ₂ O	12	0~74	7.6~9.5×10 ⁻⁶	69 ~ 78	5154	-1083	2.46	21, 25, 28
Ar	H ₂ O	31	0~80	1.5~4.3×10 ⁻⁵	51 ~ 78	5321	-826	3.45	1,4,5,6,21,25,28,38
H ₂ S	H ₂ O	16	0~100	6.7~37 ×10 ⁻⁴	15 ~ 27	2400	-63	3.35	28
HBr	H ₂ O	8	0~100	2.2~3.4×10 ⁻¹	0.04~0.32	-3062	-2601	1.57	28
C ₂ H ₆	C ₆ H ₁₄	6	0~30	2.9~4.6×10 ⁻²	0.80~0.95	102	-219	5.51	14, 41
C ₃ H ₈	C ₁₀ H ₃₈	6	35~150	2.6~12.5×10 ⁻²	0.46~0.69	41	-242	6.63	36
He	C ₆ H ₆	8	15~41	6.5~9.5×10 ⁻⁵	1020 ~1490	5847	-953	1.45	8, 21, 28
He	c-C ₆ H ₁₂	8	15~42	1.1~1.5×10 ⁻⁴	644 ~ 920	5521	-985	0.92	7, 8, 21, 28
SO ₂	c-C ₆ H ₁₂	10	0~80	4.4~43 ×10 ⁻²	1.25~1.53	689	-460	4.41	16
SO ₂	CCl ₄	7	10~40	4.5~12.1×10 ⁻²	3.6 ~ 4.0	544	1307	3.82	16, 17
H ₂	C ₂ H ₅ OC ₂ H ₅	10	-81~25	3.2~6.3×10 ⁻⁴	11 ~ 26	2375	-811	2.90	11, 16, 28
H ₂	CH ₃ OH	7	0~50	1.2~1.6×10 ⁻⁴	42 ~ 56	3851	-910	0.45	28
CO ₂	CH ₃ OH	12	0~50	4.4~11.5×10 ⁻³	20 ~ 22	2142	-98	4.53	3, 28, 37, 39
C ₂ H ₂	CH ₃ COOCH ₃	9	0~40	4.5~11.6×10 ⁻²	0.19~0.20	-505	-550	0.12	16
C ₃ H ₆	i-C ₄ H ₉ OH	6	0~40	6.4~19 ×10 ⁻²	0.94~1.0	989	-698	2.86	2

Table 5. Average deviation of mainly used gases in this study.

gas	number of system	average dev. [%]	gas	number of system	average dev. [%]
helium	19	1.9	acetylene	8	3.3
neon	19	5.3	ethylene	11	5.6
argon	21	5.3	propane	7	3.1
nitrogen	20	5.2	propylene	7	2.6
oxygen	14	6.7	dinitrogen monoxide	12	3.3
carbon monoxide	15	4.1	difluoro, dichloromethane	6	1.8
carbon dioxide	28	1.8	sulfur dioxide	11	3.4
hydrogen	23	1.5	hydrogen sulfide	8	3.9
methane	15	3.8	hydrogen chloride	8	4.6
ethane	16	3.7	chlorine	7	3.0
			other gas (8)	16	4.0
			total (28)	291	3.7

よび水素に対しては特に相関精度はすぐれていた。また極性で溶解度の大きい炭酸ガスおよびフロン12についても相関精度はすぐれていたが、酸素、窒素及びアルゴンは、溶解度が小さいためと、温度範囲の広いデータが多いために比較的大きな偏差となっている。全体として、ガス28種の291個の系に対して平均偏差はわずかに3.7%であった。

Table 6 に本研究に使用した溶媒42種のうち主な溶媒に対する計算結果を示した。アニリンおよびペンタールでは、データ数が少ないため、特にすぐれた結果となっている。アルコール、水等、従来の方法では相関させにくい溶媒に対しても Wilson 式は良好にガスの溶解度を相関させることができた。

4. 結 言

ガスの理想溶解度に対する仮想蒸気圧を基準にしてガス成分の活量係数を計算し、Wilson 式により、ガスの溶解度を相関させた。パラメータを決定するための目的関数は一般に多峰性を示すので、適当な範囲内の初期値を Mesh 法で探索し、Rosenbrock 法で最適なパラメータを決定した。特に広い温度範囲の溶解度に対しては、パラメータを温度変化させた4パラメータを用いることによって相関精度を上げることができる。

極性ガスを含めてガス28種・水・アルコール等極性溶媒を含めて溶媒42種の組み合わせからなる291個の2成分系の計算値と実測値の平均偏差はわずかに3.7%にすぎなかった。従って、本相関法を用いれば、従来の方法より高精度でガスの溶解度を相関することができる。

Table 6. Average deviation of mainly used liquids in this study.

number of system	average dev. [%]	solvent	number of system	average dev. [%]	
hexane	7	3.8	anilhne	6	0.8
heptane	13	3.4	water	23	2.7
octane	8	5.0	methanol	16	2.8
i-octane	11	3.4	ethanol	16	3.0
octadecane	5	5.5	pentanol	6	0.5
cyclohexane	13	3.7	cyclohexanol	5	2.1
carbon disulfide	5	3.5	ethylether	8	5.0
carbon tetrachloride	17	5.0	methylacetate	10	5.4
bezene	17	5.1	acetic acid	7	2.2
toluene	12	4.2	chloroform	8	3.3
chlorobenzene	13	5.0	acetone	14	3.9
			other solvent (22)	51	3.5
		total	(44)	291	3.7

Nomenclature

a, b, c, d	=constants of 4 parameter method	[—]
B	=virial coefficient	[cm ³ /g-mole]
C_2	=cohesive energy density of the solvent	[cal/cc]
f	=fugacity	[atm]
H	=Henry constant	[atm]
ΔH^v	=latent heat of vaporization	[cal/g-mole]
N	=number of data	[—]
P	=pressure	[atm]
P_c	=critical pressure	[atm]
R	=gas constant	[cal/g-mole ^o K]
T	=temperature	[°K]
T_b	=boiling temperature	[°K]
T_c	=critical temperature	[°K]
\bar{v}	=partial molar volume of gas in liquid	[cc/g-mole]
v	=molar volume	[cc/g-mole]
x	=mole fraction of liquid phase	[—]
y	=mole fraction of gaseous phase	[—]
Z	=compressibility factor	[—]
γ	=activity coefficient	[—]
Λ_{12}	=Wilson parameter	[—]
Λ_{21}	=Wilson parameter	[—]
Λ_{1r}	=Wilson parameter of gas in the chosen reference solvent	[—]
$\lambda_{ij}-\lambda_{ii}$	=Wilson parameter	[cal/g-mole]
π	=total pressure	[atm]
ϕ_i	=fugacity coefficient	[—]
Φ_G	=objective function	[—]

<Subscript>

1,2	=component
cal	=calculated
obs	=observed
i, j	=component
r	=reference solvent

<Superscript>

*	=unsymmetric convention
i	=ideal
L	=liquid
OL	=hypothetical liquid

References

- 1) Ashton J. T., R. A. Darve, K. W. Miller, E. B. Smith and B. J. Stickings : J. Chem. Soc. A, 1793 (1968)
- 2) Barton J. R. and C. C. Hsu : Chem. Eng. Sci. **27**, 1315, (1972)
- 3) Begley J. W., H. J. R. Maget and B. Williams : J. Chem. Eng. Data **10**, 4 (1965)
- 4) Ben-Naim A. and S. Baer : Trans. Faraday Soc. **60**, 1736 (1964)
- 5) Ben-Naim A. and G. Moran : *ibid* **61**, 821 (1965)
- 6) Ben-Naim A. : J. Phys. Chem. **69**, 3240 (1965)
- 7) Chang E. T., N. A. Gokcen and J. M. Poston : J. Phys. Chem. **72**, 638 (1968)
- 8) Clever H. L., R. Battino, J. H. Saylor and P. M. Gross : *ibid* **61**, 1078 (1957)
- 9) Dymond J. H. : *ibid* **71**, 1829 (1967)
- 10) Gjaldbaek J. C. : Acta. Chemie Scandinavica **6**, 623 (1952)
- 11) Gjaldbaek J. C. : *ibid* **7**, 537 (1953)
- 12) Gjaldbaek J. C. and E. K. Andersen : *ibid* **8**, 1398 (1954)
- 13) Gjaldbaek J. C. and H. Niemann : *ibid* **12**, 611 (1958)
- 14) Hayduk W. and S. C. Cheng : Can. J. Chem. Eng. **48**, 93 (1970)
- 15) Hildebrand J. H. and R. L. Scott : "The Solubility of Nonelectrolytes", 3 ed, Reinhold, New York (1950)
- 16) Horiuthi J. : Sci. Paper Inst. Phys. Chem. Rev. Tokyo **17**, 125 (1931)
- 17) Katayama T., Y. Maeuchi, Y. Ikuuchi and K. Shizukuishi : Reprints for 1 Autumn Meeting of The Soc. of Chem. Eng. Japan B101, Osaka (1967)
- 18) Katayama T., T. Mori and T. Nitta : Kagaku Kogaku **31**, 559 (1967)
- 19) Kretshmer C. B., J. Nowakowska and R. Wiebe : Ind. Eng. Chem. **38**, 506 (1946)
- 20) Lachowicz S. K. and K. E. Weale : J. Chem. Eng. Data Series **3**, 162 (1958)
- 21) Lannung A. : J. Am. Chem. Soc. **52**, 68 (1930)
- 22) Lannung A. and J. C. Gjaldbaek : Acta. Chemie Scandinavica **14**, 1124 (1960)
- 23) Loeffler C. E. and J. J. Mcketta : A. I. Ch. E. Journal **12**, 813 (1966)
- 24) Lyckman E., C. A. Eckert and J. M. Prausnitz : Chem. Eng. Sci. **20**, 685, 703 (1965)
- 25) Miller K. W. and J. H. Hildebrand : J. Am. Chem. Soc. **90**, 3001 (1968)
- 26) Miyahara A. and K. Kitamura : Kagaku Kogaku **37**, 1015, 1049 (1973)
- 27) Ng W. Y. and J. Walkley : J. Phys. Chem. **73**, 2274 (1969)
- 28) Nippon Kagakukai, ed : "Kagaku Benran", 3 ed Maruzen, Tokyo (1964)
- 29) O'Connell J. P. and J. M. Prausnitz : Ind. Eng. Chem. Fundamentals **3**, 347 (1964)
- 30) O'Connell J. P. and J. M. Prausnitz : Ind. Eng. Chem. Process Design and Deverop. **6**, 245 (1967)
- 31) Pierrotti R. A. : J. Phys. Chem. **67**, 1840 (1963), **69**, 281 (1965)
- 32) Prausnitz J. M. and F. H. Shair : A. I. Ch. E. Journal **7**, 682 (1961)
- 33) Prausnitz J. M., C. A. Eckert, R. V. Orye and J. P. O'Connell : "Computer Calculation for Multicomponent Vapor-Liquid Equilibria", Prentice-Hall, N. J. (1967)
- 34) Preston G. T. and J. M. Prausnitz : Ind. Eng. Chem. Fundamentals **10**, 389 (1971)

- 35) Reid G. T. and T. K. Sherwood : "The Properties of Gases and Liquids", 3ed McGraw-Hill, New York (1976)
- 36) Sai Ng, H. G. Harris and J. M. Prausnitz : J. Chem. Eng. Data **14**, 482 (1969)
- 37) Seidell A. and W. F. Linke : "Solubilities of Inorganic and Metal Organic Compounds", 4 ed Van Nostrand, New York (1958)
- 38) Shoor S. K., R. D. Walker and K. E. Gubbins, Jr : J. Phys. Chem. **73**, 312 (1969)
- 39) Tokunaga J., T. Nitta and T. Katayama : Kagaku Kogaku **33**, 775 (1969)
- 40) Waters J. A., G. A. Mortimer and H. E. Clements : J. Chem. Eng. Data **15**, 174 (1970)
- 41) Waters J. A. and G. A. Mortimer : *ibid* **17**, 156 (1972)
- 42) Wilhelm E. and R. Battino : Chem. Review **73**, 1 (1973)
- 43) Wilson G. M. : J. Am. Chem. Soc. **86**, 127 (1964)
- 44) Yen L. C. and J. J. Mcketta, Jr : A. I. Ch. E. Journal **8**, 501 (1962)