

Para Toluenesulfonic Acid 수용액에서 Isobutylene의 용해에 대한 열역학적 분석

이규종* · 김종득 · 이윤용**

한국과학기술원 화학공학과

**한국과학기술원 촉매·분리 연구실

(1986년 6월 18일 접수, 1986년 8월 25일 채택)

Thermodynamic Analysis on the Solubilization of Isobutylene in Aqueous Solutions of p-Toluenesulfonic Acid

K. J. Lee*, J. - D. Kim and Y. Y. Lee**

*Department of Chemical Engineering, Korea Advanced
Institute of Science and Technology*

****Catalysis and Separation Process Lab., KAIST**

(Received 18 June 1986; accepted 25 August 1986)

요 약

p-toluenesulfonic acid 수용액에 대한 isobutylene의 용해도를 넓은 범위의 산 농도하에서 측정하고, 물과 산의 혼합용액을 하나의 가상 성분(pseudocomponent)으로 하여 겉보기 용해도에 의한 활동도계수를 산출하여 열역학적 분석을 하였다. 상압, 33°C 근처에서 산의 농도, 압력, 그리고 온도의 증가에 따라서 isobutylene의 용해도가 천천히 증가하였으나, 40wt% 이상에서는 큰 폭으로 증가하였다. 이러한 현상은 액상에서 화학적 결합에 의한 복합체의 형성에 기인한다고 보아 평형 계산에 화학적 모델을 도입하여 계산하였다. 이 가상이성분계(pseudobinary)에 대하여 복합체 모델을 같이 사용할 경우, van Laar 모델, Redlich-Kister 3 parameter 모델로 실험자료를 잘 묘사할 수 있었다.

Abstract—The solubilities of isobutylene in the aqueous solutions of p-toluenesulfonic acid have been experimentally determined over wide ranges of acid concentrations, and a method for analyzing the apparent solubilities in terms of the activity coefficients in the pseudocomponents of water-acid mixtures is presented. Near 33°C and 1 atm, the solubilities steadily increased according to the increase of the concentration of acid, pressure, and temperature, while beyond 40 wt%, significant amounts of isobutylene solubilized, in fact, by the acid-catalyzed hydration mechanism forming an intermediate complex. In the equilibrium calculations, van Laar 1-parameter model and Redlich-Kister 3-parameter model, were incorporated with the simplified chemical theory for the pseudobinary systems of isobutylene and pseudocomponent, and the solubility increase was attributed to the chemical complexation.

*현주소: 국방과학 연구소

1. 서 론

C₄ 유분으로부터 isobutylene을 회수하는 방법으로 산에 의한 추출법, 흡착분리법, 이온교환법등이 있고 [1, 2], 최근 p-toluenesulfonic acid를 사용하는 액상흡수 추출법이 소개되었다 [3]. 그러나, p-toluenesulfonic acid 수용액의 물리화학적 성질, isobutylene의 용해도등 기본적인 기술자료가 전무하며, 특히 흡수와 탈착 회수공정의 설계와 모사에 기본적인 p-toluenesulfonic acid 수용액에 대한 isobutylene의 용해도는 보고된 바 없다. 또한 이 isobutylene의 용해도는 흡수 추출공정 혹은 탈착회수공정에 따라서 가압하에서 혹은 진공하에서의 자료가 필요하며, 산용액과의 접촉에 의한 화학평형이 수반되기 때문에 용존상태에 대한 정확한 자료가 없어 이에 대한 열역학적 분석을 못하고 있다.

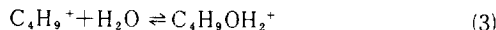
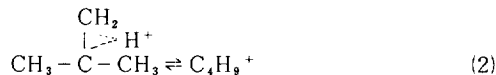
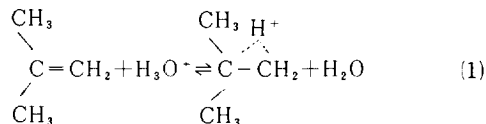
p-toluenesulfonic acid 수용액중에서 isobutylene의 흡수기구에 대한 객관적 자료가 연구된 바 없지만, 20~40% 황산용액에서 isobutylene의 흡수기구로서 olefin계의 ester화 혹은 alkylsulfuric acid화 반응기구로부터 유추하여 제안된 액상 산촉매 하에서의 에스테르 반응기구가 있으나 [4, 5] 객관적 자료가 미흡하며, 대부분의 실험 자료가 짧은 시간내에서 일어나는 흡수기구에 대한 연구이기 때문에 [6] 평형용해도와 열역학적 설명에는 부적합하며 용액내에서의 복합현상을 이해하는데는 어려움이 있다.

본 연구에서는 짧은 시간내에 얻어진 흡수자료가 갖는 문제점을 보완하고 용액내의 현상을 열역학적으로 분석이 가능하도록 장시간의 평형자료를 실험적으로 측정하여 제시하고 그 용해현상을 이해하기 위하여 열역학적 분석을 하였다.

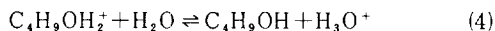
2. 이 론

2-1. 용액내에서의 평형기구

물은 농도의 산용액에 불포화 탄화수소가 용해할 때, Taft등 [4, 5]은 carbonium이온의 생성을 율속 단계로 하는 반응기구를 제시하였는데 이를 바탕으로 isobutylene이 p-toluenesulfonic acid 수용액에서의 가상적 반응기구를 세워보면



그리고



이며 여기서 율속 단계인 (2)식을 제외하고 다른 단계에서는 빨리 평형에 도달하며, 산의 농도가 강하면 빨리 탈수되어 t-butanol이 생성된다.

이러한 용해현상에 대한 물리화학적 변화를 요약하여 정리하면 Fig. 1과 같다. 액중에 용해된 isobutylene은 H₃O⁺ 혹은 p-toluenesulfonic acid와 반응하여 ester 혹은 t-butanol을 생성하며, 이 생성물은 다시 isobutylene의 용해에 영향을 끼치지 된다.

2-2. 용액이론과 이성분계 용해도 계산

전항에서 설명한 복합된 현상을 정량적으로 설명하기는 쉽지 않으며, Setchnow의 관계식이나 다항전개형으로 정리하기도 하나 [6] 산의 적용농도의

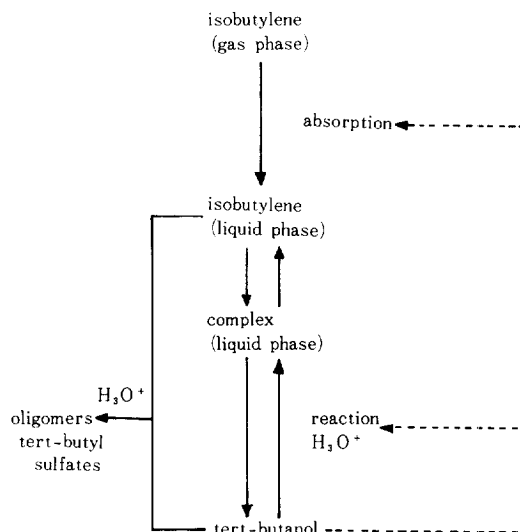
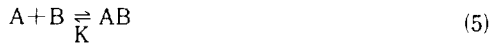


Fig. 1. Absorption scheme proposed.

범위가 제한되고 매개변수의 수가 증가하여 용액내의 물리적 현상을 파악하기 힘들다. 따라서, 이러한 경우 간결한 모델의 설정이 필요하며 t-butanol 이 생기지 않는다면 Fig. 1의 전과정을 용속단계를 중심으로 복합체의 형성과정으로 간략화할 수 있으며, 액상에서는



로 묘사되며, 여기서 화학평형상수 K는

$$K = \frac{a_{AB}}{a_A a_B} \quad (6)$$

이다. 여기서 a_A , a_B 그리고 a_{AB} 는 각각 A, B, AB 성분의 활동도이다. 최초 주입시의 총 물량을 성분 A가 N_1 몰, B가 N_2 몰, 그리고 평형상태에서의 A-B 복합체가 N_{AB} 몰이라면 평형상태에서의 물분울 Z는

$$Z_A = \frac{N_1 - N_{AB}}{N_1 + N_2 - N_{AB}} \quad (7)$$

$$Z_B = \frac{N_2 - N_{AB}}{N_1 + N_2 - N_{AB}} \quad (8)$$

그리고

$$Z_{AB} = \frac{N_{AB}}{N_1 + N_2 - N_{AB}} \quad (9)$$

이다.

Dolezalek의 이상용액의 개념을 이용하여 (6)식에서 N_{AB} 를 구할 수 있고, 이를 (7), (8), (9)식에 대입하여 N_{AB} 를 소거하면 평형계의 물분울 Z를 초기 몰 수 N_1 , N_2 그리고 평형상수 K에 관한 식으로 얻게 된다[7]. 초기성분의 농도, $x_1 = N_1 / (N_1 + N_2)$, $x_2 = N_2 / (N_1 + N_2)$ 를 이용하여 활동도계수를 계산하면

$$\gamma_1^c = \frac{a_A}{x_1} = \frac{kx_1 - 2 + 2(1 - kx_1x_2)^{1/2}}{kx_1^2} \quad (10)$$

그리고

$$\gamma_2^c = \frac{a_B}{x_2} = \frac{kx_2 - 2 + 2(1 - kx_1x_2)^{1/2}}{kx_2^2} \quad (11)$$

이 되며, 여기서 $k=4K/(1+K)$ 이므로 k의 범위는 0 ~ 4의 값을 갖는다. 이때 몰당 과잉 자유에너지 (g^E)를

$$g^E = g_{chem}^E + g_{phys}^E \quad (12)$$

로 하면 활동도계수 γ_1 과 γ_2 를 화학적인 영향과 물리적인 영향에 의한 항으로 분리된다. 즉 (12)식에 따라

$$\gamma_1 = \gamma_1^c \gamma_1^p \quad (13)$$

와

$$\gamma_2 = \gamma_2^c \gamma_2^p \quad (14)$$

로 표기할 수 있고 위의 (13), (14)식의 γ_1^c 와 γ_2^c 는 (10), (11)식에 의하여 계산되며 γ_1^p 와 γ_2^p 는 1, 2 성분의 물리적인 힘에 의한 활동도계수이므로 잘 알려진 용액모델들[7]을 사용하여 계산할 수 있다.

기-액 공존시의 평형계산은 각 상에서의 퓨가시터를 같게 두어 계산하며, 이 때 총 압력이 증기압에 비하여 크게 다르지 않다면 퓨가시터계수의 값을 $\hat{\phi}_i / \phi_i \cong 1$ 로 둘 수 있다. 따라서

$$Py_i = \gamma_i x_i P_i^{sat} \quad (15)$$

가 되므로 [7] (13), (14)식에 의하여 (15)식의 평형농도를 계산하게 된다. 실온에서 p-toluenesulfonic acid는 결정이며 기준점을 정하기 힘들기 때문에 p-toluenesulfonic acid의 액상혼합물을 성분 1로 하는 가상성분(pseudocomponent)을 이용하면 편리하다. 기준상태로서 가상성분을 이용하면 이 농도에서의 증기압을 이용하며 (10), (11)식 혹은 (13), (14)식을 이용한다.

계산시에 물리적 모델로서 van Laar의 1 parameter 모델과 Redlich-Kister의 3 parameter 모델 [8]을 사용하였고 powell의 방법 [9]을 이용하여 각 매개변수를 최적화하여 구하였다.

3. 실험방법

3-1. 시료

p-toluenesulfonic acid와 isobutylene은 동경화성사의 제품을 정제하지 않고 사용하였으며, 모두 99.0% 이상의 순도를 갖고 있었고 사용된 증류수는 실험실에서 재증류하여 사용하였다. 이 증류수에 p-toluenesulfonic acid의 결정을 용해하여 흡수용 시료를 제조하였다.

3-2. 실험장치 및 측정방법

최고 3기압에서 기체의 용해도를 측정할 수 있는 장치를 Fig. 2와 같이 설치하였다. Fig. 2에서 a는 평형장치로서 pyrex로 된 68.4 cc의 용기이며 내부에 2 cm 길이의 magnetic bar를 넣고 가열판 u로 회전시켜 잘 혼합되도록 하였다. 또 3mm ϕ 의 콕크 v를 통하여 낮은 압력에서 시료의 채취가

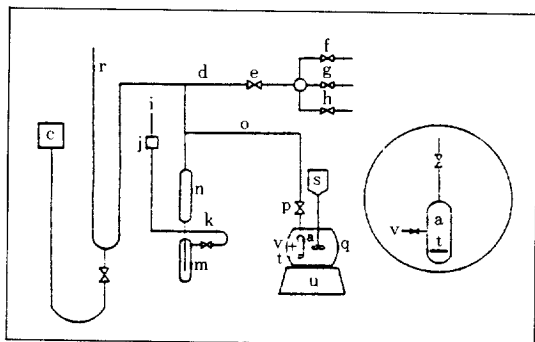


Fig. 2. Experimental set-up.

- a; absorption cell b; straight cock to mercury
 c; mercury reservoir reservoir
 d; connecting tube e; leak protecting cock
 f; connector to isobutylene storage
 g; connector to nitrogen h; connector to vacuum pump
 i; pressurizing air j; oil reservoir
 k; pressure transmitting oil
 l; cock m; mercury-oil separator
 n; gas cylinder o; teflon tube
 p; isolating cock q; constant temperature vessel
 r; manometer s; thermostat
 t; magnetic bar u; hot plate
 v; sampler.

가능하도록 하고 항온장치로 온도를 조절하였다. 용해된 기체의 부피를 기체부피 측정장치 n, 수은 저장조 m을 이용하여 측정하였으며, 이때 2m 높이의 압력계 및 수은 조절장치 r, c를 이용한다. 기체시료는 f를 통하여 주입하며, g와 b는 각각 진공 펌프와 질소공급선이다.

적당한 농도의 p-toluenesulfonic acid의 수용액을 만들어 보관하고 반응기 a를 깨끗이 세척하고 건조한 다음 항온조 g가 일정한 온도를 유지하면 콕크 f, g를 잠그고 h, e를 열어 장치를 진공으로 하고 g, h를 잠근 후 f를 통하여 isobutylene을 공급한다. 반응기에 부착된 v를 통하여 p-toluenesulfonic acid 수용액 3cc를 공급하고 평형에 도달할 때까지 잘 저어 주면서 마노미터의 변화를 감지하면서 평형압력의 조절을 위하여 기체 부피측정장치의 수은 수준을 조정한다. 계가 평형에 도달하기까지는 약 24시간의 긴 시간이 소요되었다[10]. 평형에 도달하면 압력 및 기체의 부피를 기록하고, 약 3cc의 기체시료를 채취하여 porapak P 혹은 Q로 충전된 가스크로마토그래프로 분석하였다. 이 때 column의 온도는 80°C, 99.9%의 helium 기체를 30cc/min의 유속하에서 사용하였다.

4. 결과 및 고찰

5~50% p-toluenesulfonic acid 수용액에 약 1기압 전후에서 30~60°C 온도에서 isobutylene의 용해량을 측정하였다. 이 때의 온도, 압력, 분압, 용해도, 농도 및 활동도 계수가 30%의 경우에 Table 1에 예시되어 있다.

반응기 내부에서의 평형압력의 변화는 산의 농도가 진하면 평형상태로의 도달시간이 대단히 느려 그 변화가 감지하기 힘들게 되면 평형으로 보고 data로 취하였다[10]. 실험자료의 분석은 가스크로마토그래프에 의한 분석과 분압 측정에 의한 방법을 병행하였으며, Fig. 3에 의하면 저압에서는 이 두 방법에 의하여 얻어진 값이 비교적 일치하였으나 산의 농도가 진한 경우 그 차이가 크게 나타났다.

4-1. Isobutylene의 용해도

4-1-1. 산 농도의 영향

일정한 압력과 33°C에서 isobutylene의 용해도를 p-

Table 1. Solubility data of isobutylene in 30% PTSA solution.

\ :	P (tot) mmHg	P ₂ mmHg	Sol. × 10 ³ mol/cc	y ₂	x ₂	γ ₂
* :	258.0	222.0	0.612	0.8603	0.0131	5.8878
** :	258.0	222.0	0.678	0.8603	0.0145	5.3193
* :	383.0	347.0	1.182	0.9059	0.0250	4.8223
** :	383.0	347.0	1.104	0.9059	0.0234	5.1521
* :	414.0	378.0	1.114	0.9130	0.0236	5.5648
** :	414.0	378.0	1.211	0.9130	0.0256	5.1390
* :	491.0	455.0	1.406	0.9266	0.0296	5.3406
** :	491.0	455.0	1.509	0.9266	0.0317	4.9868
* :	659.0	623.0	2.207	0.9453	0.0457	4.7363
** :	659.0	623.0	2.359	0.9453	0.0487	4.4445
* :	758.0	722.0	2.952	0.9525	0.0602	4.1669
** :	758.0	722.0	3.146	0.9525	0.0639	3.9256
* :	762.0	726.0	3.077	0.9527	0.0626	4.0293
** :	762.0	726.0	3.203	0.9527	0.0650	3.8805
* :	777.0	741.0	3.527	0.9536	0.0711	3.6209
** :	777.0	741.0	3.715	0.9536	0.0746	3.4510

* : from partial pressure

** : from gas chromatographic analysis

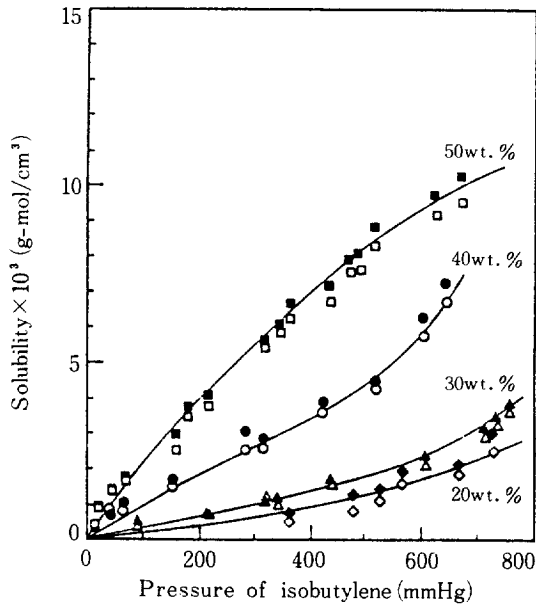


Fig. 3. Solubilities of the isobutylene in the solutions of p-toluene sulfonic acid at 33 °C.

The filled symbols indicate that the data were taken from the G.C. analysis and the open symbols from partial pressure measurements.

toluenesulfonic acid의 조성을 변화시켜가면서 관찰하였다. Fig. 4는 압력이 760, 480 및 250mmHg에서의 용해도를 예시하였는데 일반적으로 산의 농도가 증가하면 isobutylene의 용해도가 증가됨을 나타내고 있다. 저압에서 비교적 완만하게 증가하는 것과는 달리 높은 압력에서는 더욱 크게 증가하였다. 이러한 용해도의 증가는 (1), (2)식과 같이 용액중의 isobutylene과 산용액에서의 proton과의 π -복합체를 형성하기 때문이다(6). 이 복합체는 용해되어 있는 isobutylene과 평형상태를 유지하며 용해된 isobutylene의 퓨가시티를 감소시켜 isobutylene의 용해된 총량을 증가시킨다. 또한 그 증가폭은 저농도에서보다 고농도에서 크게 나타나고 있는데 이는 (3)식에서 제시된 가수분해가 촉진되어 t-butanol이 생성되기 때문이며, 실제로 가스크로마토그래프 분석시 상당량의 t-butanol이 관찰되었다.

4-1-2. 압력의 영향

Isobutylene의 용해도는 계의 압력에 따라 크게 좌우되며 (Fig. 4) 산의 농도가 묽은 경우보다 진한

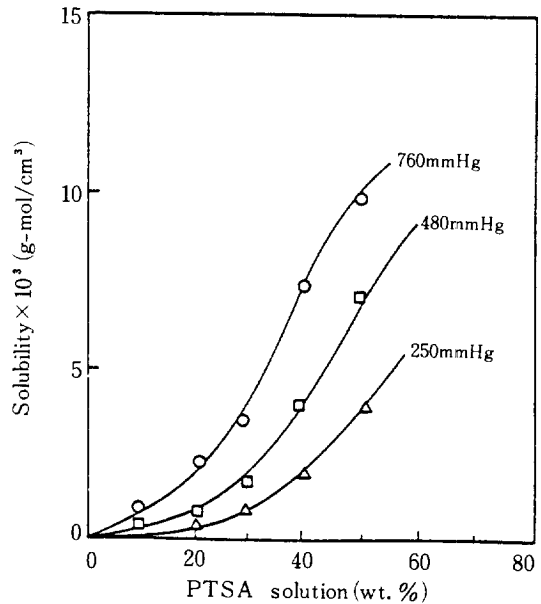


Fig. 4. Solubilities of isobutylene in the aqueous solutions of p-toluene sulfonic acid at 33 °C and at 250mmHg, 480mmHg and 760mmHg.

경우가 더 큰 폭으로 변화하였다. 이러한 현상은 순수한 물리적인 흡수보다는 압력에 의하여 영향을 받는 전환기구에 의하여 화학반응이 더 잘 일어난 결과로 생각된다.

4-1-3. 온도의 영향

Fig. 5에는 10%, 20%의 산용액에서 isobutylene의 용해도를 표시하였는데 Arrhenius형 그림에서 겹보기 활성화에너지는 온도가 증가함에 따라 증가하였는데 이는 온도가 높아질수록 복합체가 불안정하게 되어 isobutylene의 퓨가시티가 상대적으로 증가하기 때문이다. 보통기체의 용해도는 온도에 따라 감소하는데(7) 측정온도 범위에서 증가하는 것은 이 범위에서는 화학결합에 의한 복합체 혹은 t-butanol의 생성이 기체의 용해기구를 지배하고 있기 때문이다.

4-2. 열역학적 분석

Isobutylene의 용해도를 열역학적으로 분석하기 위하여 물분율로 바꾸어 주면 편리하다. 용매로서 p-toluenesulfonic acid수용액을 하나의 물질로 가정하고 (pseudocomponent) 물수를 Ni 이라고 하고 반응

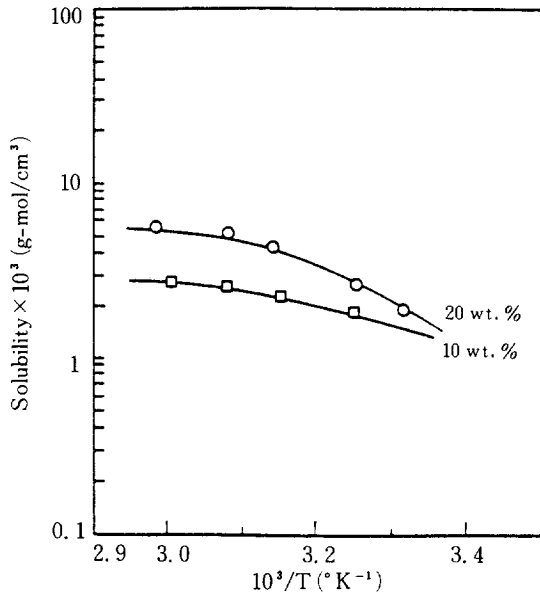


Fig. 5. Effect of temperature on solubilities in 10 and 20 wt % solutions of p-toluene sulfonic acid at 760mmHg.

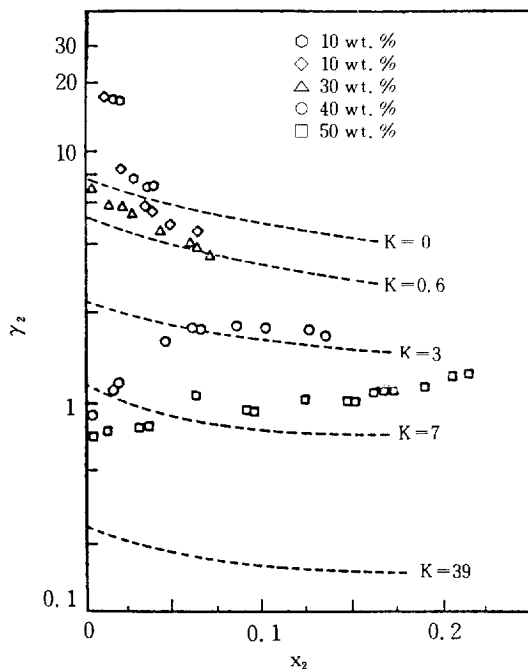


Fig. 6. Activity coefficients of isobutylene in the pseudobinary mixtures.

The lines are calculated from the equation (14) incorporating with van Laar 1-parameter model.

물의 액상에 흡수된 isobutylene의 겉보기 몰수가 N_2 라면 물분율은 $x_2 = N_2 / (N_1 + N_2)$ 로 isobutylene의 겉보기 혹은 총 몰수에 대한 분율이 된다. 그리고, P_2^{sat} 는 3.78atm을 사용하였고 (15)식을 이용하여 활동도계수 γ_2 를 계산하면 Table 1에 표기된 바와 같다. γ_2 의 값은 모델에 의하여 (14)식으로부터 계산되며 화학적, 물리적 모델로부터 추산된다. (15)식에 의하여 구해진 실험치가 각 농도에 따라 도시하면 Fig. 6과 같다. Fig. 6에서 isobutylene의 액상에서의 농도가 증가할수록 산의 농도가 낮으면 활동도계수는 감소하고 높은 농도에서는 (50%) 활동도계수가 증가하고 있으며 40%의 경우는 활동도계수가 증가하다가 감소하고 있음을 나타내고 있다. 이러한 현상은 화학적 모델인 (11)식이 단조증가만을 설명할 수 있고, 반면에 모든 물리적 모델이 단조감소현상만을 제시하고 있기 때문에 화학적 혹은 물리적 모델만으로는 실험자료를 만족스럽게 설명할 수 없다는 것을 암시하고 있다.

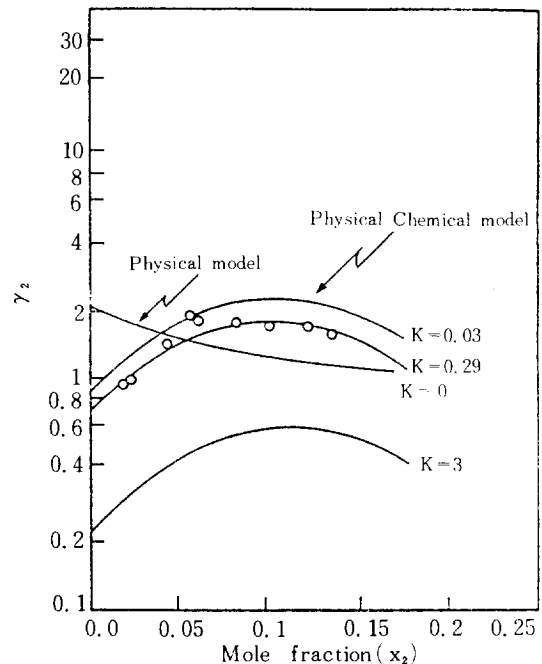


Fig. 7. Activity coefficients of isobutylene in the pseudobinary mixtures of 40 wt % solution of p-toluene sulfonic acid.

The lines are calculated from the equation (14) incorporating with Redlich-Kister 3-parameter model.

Fig. 6 에는 물리적인 모델로서 van Laar의 1 parameter 모델을 사용하고 (14)식을 이용하여 K를 0 ~ 39로 변화시키면서 계산한 결과를 점선으로 나타내었다. $K=0$ 이면 순수한 물리적 모델을 사용한 경우와 같고 K의 값이 증가하면 γ_2 의 값이 감소하고 있음을 보여 주고 있어 실험적인 경향과 일치하고 있음을 알 수 있다. 즉 p-toluenesulfonic acid의 농도와 K 값은 나란히 증가하고 있어 산의 농도의 증가는 곧 복합체의 농도를 증가시키는 것을 의미한다. 이러한 현상은 가장 간단한 물리적 모델인 van Laar 모델과 화학적 모델로서도 용액의 일반적인 거동을 모사할 수 있음을 나타내고 있다. 그러나 van Laar 모델이 갖고 있는 한계성을 벗어나지 못하며 따라서 이 물리적 모델의 개선에 의하여 좀 더 만족스런 결과를 얻을 수 있다는 것을 알 수 있다. 실제로 40%의 경우 γ_2 는 x_2 의 증가와 더불어 증가하다가 감소하는 경향을 갖고 있는데 Fig. 7에서와 같이 단순히 감소하는 형태의 물리적인 모델($K=0$, Redlich-Kister 3 parameter 모델)에 대하여 K의

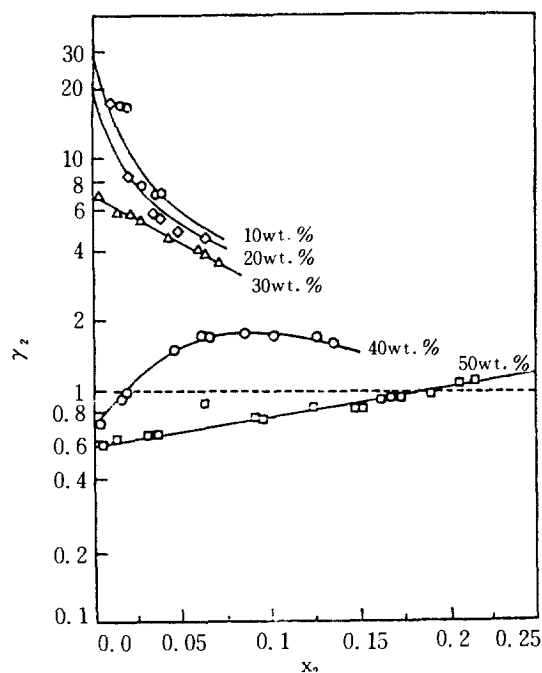


Fig. 8. The activity coefficients of isobutylene in the pseudobinary systems.

The best fittings were obtained with the use of the equation (14) incorporating with the Redlich-Kister 3-parameter model.

Table 2. Chemical equilibrium constant K and constants of Redlich-Kister model.

$$\ln \gamma_2 = x_1^2 (a + b(1 - 4x_2) + c(1 - 8x_2 + 12x_2^2))$$

wt. % acid	K	a	b	c	range
10	0.02	0.07	0.93	1.67	$x_2 < 0.1$
20	0.03	16.03	-35.41	22.19	$x_2 < 0.1$
30	0.05	-3.73	11.60	-6.05	$x_2 < 0.1$
35	0.14	-4.08	11.33	-6.26	$x_2 < 0.1$
40	0.29	-3.85	13.28	-9.66	$x_2 < 0.2$
50	0.38	0.74	-1.42	0.62	$x_2 < 0.25$

변화를 고려해 본 결과 그 경향을 재현할 수 있었고 $K=0.29$ 일 때 만족스런 값들을 얻었다.

이러한 결과를 이용하여 물리적인 현상은 Redlich-Kister 3 parameter를 기초로 하고, 화학평형이론에 입각한 (14)식을 이용하여 활동도계수를 추산하면 Fig. 8과 같고, 이 때의 각 Redlich-Kister parameter들을 Table 2에 제시하였다. 각 농도에서 a, b, c의 값이 각각 다르게 나타났는데 이는 pseudo-component를 사용하였기 때문이다. Table 2에서 30, 40% 용액의 경우 K값을 제외하고 a, b, c의 값이 비슷함을 보여주고 있지만 Fig. 8을 보면 30, 40%에서 변화의 모양이 유사하지 않음을 보여주고 있는데 이는 K값의 변화가 대단히 중요함을 암시하고 있다.

40%와 50%용액의 경우 활동도계수 γ_2 가 1보다 적게 나타났는데 이는 K값이 0.29, 0.38 등으로 화학결합에 의한 복합체현상을 뚜렷이 보여주고 있기 때문이다. x_2 의 값이 증가하면 용해된 isobutylene과 복합체간의 상호작용의 영향이 증가하고 γ_2 의 값이 양의 편차를 갖게 된다.

5. 결 론

p-toluenesulfonic acid 수용액에 의한 isobutylene의 회수공정에서 흡수용해현상을 반응흡수 모델로 이해하고 실험자료로부터 열역학적 분석을 하였다.

실험적으로 측정된 isobutylene의 용해도는 농도, 압력 그리고 온도가 증가함에 따라서 증가하였고, 산의 농도가 40~50%에서 큰 폭으로 증가하였다.

30~50%의 산 농도에서 isobutylene의 활동도계수들은 화학반응에 의한 용해현상의 특징을 뚜렷이 나타내었고, isobutylene의 복합체 형성에 의한 반응효과를 고려하여 활동도계수를 계산하였다.

실험치를 용액모델로 분석하여 본 결과 화학평형상수 K의 영향이 대단히 중요함을 알았고 이 효과를 고려하여 Redlich-Kister 3 parameter 모델을 사용한 결과 실험자료를 잘 묘사할 수 있었다.

NOMENCLATURE

a_i	: Activity of i component
a, b, c	: Redlich-Kister parameters
g^E	: Molar excess Gibbs free energy
K	: Chemical equilibrium constant
k	: defined by $K/(1+K)$
N_i	: Number of moles of i component
P	: Total pressure, atm
P_i	: Partial pressure of i component, atm
T	: Temperature $^{\circ}\text{K}$
x_i	: Mole fraction of i component in liquid phase
y_i	: Mole fraction of i component in vapor phase
Z_i	: True mole fraction of i component
γ_i	: Activity coefficient of i component

$\hat{\phi}_i$: Fugacity coefficient of i component in mixture

REFERENCES

1. Gehlawat, J.K. and Sharma, M.M.: *Chem. Eng. Sci.*, **23**, 1173 (1968).
2. Popovic, M. and Decker, W.D.: *Chem. Eng. Sci.*, **30**, 913 (1975).
3. 엄성진 : 대한민국 특허 81-331; "C₄ 유분으로부터 isobutylene 분리에 관한 연구", KAIST 연구보고서 BSE 591-1928-6 (1983).
4. Purlee, E.L. and Taft, R.W.: *Chem. Rev.*, **78**, 5807 (1956).
5. Taft, R.W.: *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 5372 (1952).
6. Deckwer, W.D.: *J. Chem. Eng., Data*, **21**, 176 (1976).
7. Prausnitz, J.M., Lichtenthaler, R.N. and de Azevedo, E.G.: "Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria," 2nd ed., Chapt 7-8, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J., (1986).
8. Redlich, O. and Kister, A.T.: *I & EC* **40**, 345 (1948).
9. Powell, M.J.D.: *Computer J.*, **3**, 303 (1964).
10. 이규종 : KAIST 석사논문 (1986).