

Naphthalene과 Biphenyl의 Benzene과 Cyclohexane에 대한 이성분계 포화용해도

최병혁 · 김지동

한국동력자원연구소
(1987년 2월 9일 접수, 1987년 5월 6일 채택)

Solubilities of Biphenyl and Naphthalene in Benzene and Cyclohexane

P.B. Choi and J.D. Kim

Korea Institute of Energy and Resources
(Received 9 February 1987; accepted 6 May 1987)

요 약

석탄유도화합물인 Benzene, Cyclohexane, Naphthalene, Biphenyl이 이루는 Benzene-Naphthalene, Benzene-Biphenyl, Cyclohexane-Naphthalene 그리고 Cyclohexane-Biphenyl의 이성분계의 포화용해도를 측정하고, 이들 이성분계들의 고-액 상평형도를 완성하였다. 이들 계의 포화용해도는 Scatchard-Hildebrand Regular Solution Theory로써 정확히 예측할 수 있음을 보였다.

Abstract—Solubilities of the coal derived solids naphthalene and biphenyl in the solvents benzene and cyclohexane were measured from the temperature near to the melting point of the solutes to that of the solvents, and then the solid-liquid phase diagrams were constructed from the experimental data. The solubilities were accurately predicted by estimating the activity coefficients in the solid solubility equations using the Scatchard-Hildebrand regular solution theory. For the benzene solutions which were close to an ideal solution, the accuracy could be achieved by using the physical properties of the pure components only. For the cyclohexane solutions which were highly non-ideal, however, binary parameter l_{ij} was needed to improve the accuracy of prediction. The eutectic points of the binary systems were also closely estimated by the method.

1. 서 론

방향족화합물의 상평형에 관한 자료는 석탄의 액화와 기화를 위한 공정설계에 중요하게 사용된다. 이들 화합물들 간의 상평형 자료를 얻기 위한 간편한 실험방법중의 하나는 이들이 이루는 이성분계의 포화용해도를 측정하는 것이다. 이 용해도 측정치를 이용하여 적합한 이론식을 찾아내고, 이 이론식을 이용하여 실험 Data가 없는 계에 대한 상평형 계산을 할 수 있다. 본 연구

에서는 석탄분해시 얻을 수 있는 대표적인 화합물인 Benzene, Cyclohexane, Naphthalene 그리고 Biphenyl을 택하여 이들 화합물들이 이루는 이성분계인 Benzene-Naphthalene, Benzene-Biphenyl, Cyclohexane-Naphthalene 그리고 Cyclohexane-Biphenyl에 대한 상온 이하의 온도에서의 포화용해도를 측정하였다. 이들중 Benzene-Naphthalene계는 Campbell[1]에 의하여 이미 용해도 측정치가 인용되었으므로 이 값들과 본 연구의 실험값과 비교함으로써

실험방법의 정확성을 확인하였다. 이 이외의 세 이성분계에 대하여는 상온 부근까지 용해도가 이미 측정되었으므로[6, 7, 14, 15, 16] 이들 문헌치와 본 연구의 실험값을 합하여 고-액 상평형도를 완성하였다. 또한 이들 용해도 측정치는 Scatchard-Hildebrand Regular Solution Theory를 사용하여 예측할 수 있음을 보였다.

2. 이 론

고체용질의 액체용매에 대한 포화용해도 X_i 는 Prausnitz 등[2]에 의하여 유도된 바와 같이 고체용질의 상전이값이 없을 경우 (1)식으로 표시할 수 있다.

$$-\ln X_i = \frac{\Delta S_i'}{R} \left(\frac{T_{m_i}}{T} - 1 \right) - \frac{\Delta C_{p_i}}{T} \left(\frac{T_{m_i}}{T} - 1 \right) + \frac{\Delta C_{p_i}}{R} \ln \frac{T_{m_i}}{T} + \ln \gamma_i \quad (1)$$

(1)식에서 i 는 용질성분을 나타낸다. 예를 들면 Benzene-Naphthalene의 이성분계에서 공용점 이상의 Naphthalene의 조성에서는 i 가 Naphthalene을 나타내나, 공용점 이하의 Naphthalene의 조성에서는 i 가 Benzene을 의미하게 되며 이때에는 X_i 가 용질 Benzene의 용매 Naphthalene에 대한 포화용해도를 나타내게 된다.

(1)식 우변의 세항을 다항식으로 전개하면

$$\frac{\Delta C_{p_i}}{R} \ln \frac{T_{m_i}}{T} = \frac{\Delta C_{p_i}}{R} \left(\frac{T_{m_i}}{T} - 1 \right) - \frac{1}{2} \frac{\Delta C_{p_i}}{R} \left(\frac{T_{m_i}}{T} - 1 \right)^2 + \frac{1}{3} \frac{\Delta C_{p_i}}{R} \left(\frac{T_{m_i}}{T} - 1 \right)^3 + \dots \quad (2)$$

이 되며, (1)과 (2)식을 합하여 (3)식을 얻는다.

$$-\ln X_i = \frac{\Delta S_i'}{R} \left(\frac{T_{m_i}}{T} - 1 \right) - \frac{1}{2} \frac{\Delta C_{p_i}}{R} \left(\frac{T_{m_i}}{T} - 1 \right)^2 + \frac{1}{3} \frac{\Delta C_{p_i}}{R} \left(\frac{T_{m_i}}{T} - 1 \right)^3 + \dots + \ln \gamma_i \quad (3)$$

(3)식에서 용액의 온도 T 가 용질의 용융점인 T_{m_i} 보다 그리 낮지 않을 경우 T_{m_i}/T 는 1과 큰 차이가 없어 (3)식의 우변의 이차항 이상은 무시할 수 있으며, 이 경우 (3)식은 다음과 같이 간략화할 수 있다.

$$-\ln X_i = \frac{\Delta S_i'}{R} \left(\frac{T_{m_i}}{T} - 1 \right) + \ln \gamma_i \quad (4)$$

(1)과 (4)식에서 $\gamma_i = 1$ 일 경우는 이상용해도를 나타내게 된다. 그러므로 용질의 이상용해도는 순수한 용질의 물리적 성질인 $\Delta S_i'$, ΔC_{p_i} 그리고 T_{m_i} 만의 함수이다. 활동도계수 γ_i 는 Scatchard-Hildebrand Regular Solution Equation으로 구할 수 있다. 비극성물질

이 이루는 2성분계에서 용질의 용해도의 예측을 위하여 Scatchard-Hildebrand Regular Solution Theory를 사용할 수 있다는 사실이 Preston 등[3]과 Choi와 McLaughlin[4]에 의하여 발표되었다. 이 경우 γ_i 는 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$RT \ln \gamma_i = V_i^l \phi_j^2 [(\delta_i - \delta_j)^2 + 2l_{ij} \delta_i \delta_j] \quad (5)$$

(5)식에서 성분 i 는 용질을 나타내며, j 는 용매를 나타낸다. 또한 δ_i 는 성분 i 의 Solubility Parameter, l_{ij} 는 성분 ij 의 Binary Parameter, 그리고 ϕ_j 는 성분 j 의 용적분율을 각각 나타낸다. δ_i 와 ϕ_j 는 (6)과 (7)식으로 표현되며 순수성분의 물리적인 성질만으로 계산할 수 있으나 l_{ij} 는 실험치를 fitting하기 위한 경험치이다.

$$\delta_i = (\Delta E_i^v / V_i^l)^{1/2} \quad (6)$$

$$\phi_j = X_j V_j^l / (X_i V_i^l + X_j V_j^l) \quad (7)$$

(6)과 (7)식에서 ΔE_i^v , V_i^l 은 각각 i 성분의 액상으로 부터의 기화 내부에너지의 변화와 액체상의 몰부피를 나타낸다. 그러므로 $l_{ij} = 0$ 인 경우에는 i 성분의 용해도 X_i 는 (1), (4) 및 (5)식에 의하여 순수물질의 물리적 성질만으로 계산할 수 있다.

Naphthalene이나 Biphenyl과 같은 고체용질은 용융점까지는 액상이 존재치 않으므로 ΔE_i^v 와 V_i^l 은 실제로 존재치 않으며, 이런 이유로 이러한 물질의 δ_i 는 실험값으로 부터 역산한다. Choi와 McLaughlin[4]은 이런 경우에 Floating Datum Point 방법을 사용하여 δ_i 를 구할 수 있음을 보였다. 일반적인 δ_i 의 값은 기준온도를 298 K로 하고 있는 반면 Floating Datum Point 방법은 기준온도를 고체용질의 용융점으로 하며, 이 온도에서는 용액내의 모든 성분이 액상으로 존재하여 δ_i 의 값을 순수물질의 물리적 성질만으로 구할 수 있게 된다. 기준온도를 임의의 온도로 정할 수 있는

Table 1. Physical properties of benzene, cyclohexane, naphthalene and biphenyl.

	T_m/K	ΔH^f	ΔS^f	ΔC_p
		Cal/g-mol	Cal/g-mol/k	Cal/g-mol/k
Benzene	278.5(a)	2358 (a)	8.47	—
Cyclohexane	279.5(a)	640 (a)	2.29	—
Naphthalene	353.3(b)	4356 (b)	12.33	2.126(b)
Biphenyl	341.3(c)	4460 (c)	13.06	8.664(c)

a. Reference 8

b. Reference 9

c. Reference 10

Table 2. V_i^l and δ_i at the melting points of naphthalene and biphenyl.

	Solute		Benzene		Cyclohexane	
	δ_i (Cal/cc) ^{1/2}	V_i^l (CC/mol)	δ_i (Cal/CC) ^{1/2}	V_i^l (CC/mol)	δ_i (Cal/CC) ^{1/2}	V_i^l (CC/mol)
Naphthalene	9.610(a)	130.86(b)	8.287(d)	95.96(e)	7.430(d)	116.89(e)
Biphenyl	9.434(a)	155.56(c)	8.442(d)	94.57(e)	7.562(d)	114.82(e)

a. Heat of vaporization was calculated by the Clausius-Clapeyron equation using the Antoine equation constants given by Reid et al. (5).

b. Reference 11.

c. Reference 9.

d. Reference 12.

e. Reference 13.

이유는 Reid 등[5]이 지적한 바와 같이 (5)식의 우변이 Scatchard-Hildebrand Regular Solution의 가정 ($S^E = 0$ 및 $V^E = 0$)에 의하여 온도와는 무관해지기 때문이다. (1), (4) 및 (5)식에 필요한 순수성분의 물리적 성질인 T_m , Δh_f , ΔS_f , ΔC_p 값을 Table 1에, 그리고 δ_i 및 V_i^l 의 값을 Table 2에 각각 보였다.

3. 실험방법

용해도의 측정은 Choi와 McLaughlin[4]이 사용한 방법과 유사하며, 항온조에는 -10°C 까지 용해도 측정이 가능하도록 냉동기를 부착하였다. 용해도는 유리 Ampoule에 봉입된 조성을 아는 혼합물에서 마지막 고체가 녹는 점을 관찰하여 그때의 온도를 기록함으로써 구하였다. 유리 Ampoule은 완전한 혼합이 이루어 질 수 있도록 0.25 rps(15 rpm)의 속도로 회전시켰으며 항온조의 온도는 20분간에 0.1 K의 속도로 승온시켰다. 온도는 0.1 K의 눈금을 가진 온도계로 측정하였으며 이 온도계는 물의 빙점과 비점을 정확히 지시하는 것을 확인하였다.

본 실험에서 사용한 시료는 Aldrich 회사 제품으로서 Benzene과 Cyclohexane은 Spectrophotometric Grade를 사용하였으며, Naphthalene과 Biphenyl은 용융점을 측정한 결과 각각 352.8 K와 341.4 K였으며 더이상 정제치 않고 사용하였다.

본 실험의 정확성을 판정키 위하여 이미 공용점을 포함한 농도 범위에서 용해도가 발표된 Benzene-Naphthalene 이성분계에 대하여 Campbell[1], McLaughlin과 Zainal[6], 그리고 Choi 등[7]의 Data와 본 실험에서 측정된 Data를 Fig. 1에 비교하였다. 그림에서 보는 바와 같이 네 실험의 측정값은 매우 잘

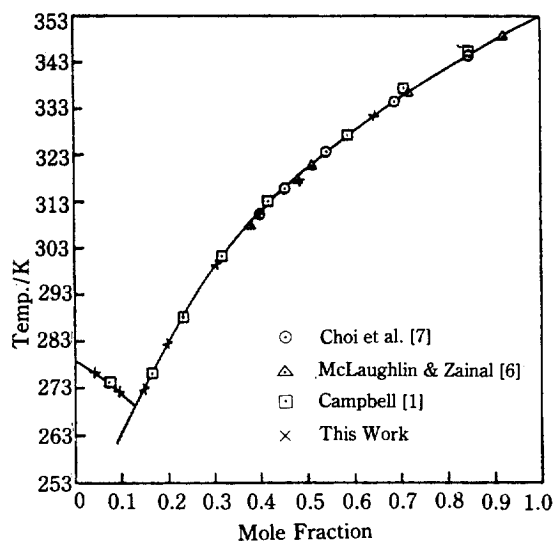


Fig. 1. Solubility of naphthalene in benzene.

일치하고 있어 본 연구의 실험방법이 다른 연구자들의 실험방법의 정확성과 동일함을 알 수 있었다.

4. 결과 및 고찰

4-1. 고-액 상평형도

본 연구의 용해도 측정값을 Table 3의 Column 1과 2에 수록하였다. Benzene-Biphenyl의 이성분계에 대하여는 고체의 용융점에서 상온 부근까지의 용해도 문헌값인 Warner와 Svirbely[14], McLaughlin과 Zainal[6], 그리고 Choi 등[7]의 측정값과 합하여 고-액 상평형도를 Fig. 2에 완성하였다. Cyclohexane-Naphthalene의 이성분계에 대하여는 McLaughlin과 Zainal[15], Heric과 Yeh[16], 그리고 Choi 등[17]

Table 3. Comparison of the experimental solubilities with the calculated values.

		Evaluation of Activity Coefficients					
	Exp.	Ideal Solution		S-H Eq., * $l_{12}=0$		S-H Eq., * $l_{12}\neq 0$	
T/K	X ₂	X ₂	$\Delta/\%$	X ₂	$\Delta/\%$	X ₂	$\Delta/\%$
Benzene-Naphthalene							
275.8	0.0433	0.0408	5.8	0.0419	3.2	0.0404	4.4
272.1	0.0992	0.0954	3.8	0.1001	0.9	0.1024	3.2
272.7	0.1456	0.1662	14.1	0.1258	13.6	0.1438	1.2
282.6	0.1926	0.2179	13.1	0.1728	10.2	0.1932	0.3
299.8	0.3079	0.3356	8.9	0.2956	7.2	0.3106	0.8
309.2	0.3931	0.4168	6.0	0.3719	5.3	0.3947	0.4
317.6	0.4775	0.5010	4.9	0.4642	3.7	0.4826	1.1
331.3	0.6470	0.6638	1.6	0.6450	0.3	0.6541	1.1
Average			7.2		5.5		1.5
$l_{12}= -0.00529$							
Benzene-Biphenyl							
277.4	0.0171	0.0168	1.7	0.0169	1.1	0.0168	1.7
274.3	0.0644	0.0631	2.0	0.0648	0.6	0.0640	0.6
269.0	0.1473	0.1397	5.2	0.1470	0.2	0.1433	2.7
273.9	0.2020	0.2223	10.1	0.1923	4.8	0.2029	0.4
286.5	0.2871	0.3053	6.3	0.2759	3.9	0.2865	0.2
303.7	0.4419	0.4571	3.4	0.4351	1.5	0.4430	0.2
311.2	0.5276	0.5398	2.3	0.5231	0.8	0.5291	0.2
Average			4.4		1.8		0.8
$l_{12}= -0.00214$							
Cyclohexane-Naphthalene							
276.8	0.0112	0.112	0	0.0113	0.8	0.0114	1.8
274.2	0.0224	0.0220	1.8	0.0226	0.8	0.0227	1.3
270.0	0.0469	0.0397	15.4	0.0424	9.6	0.0458	2.3
280.0	0.0695	0.2033	192.5	0.0785	12.9	0.0732	5.3
291.7	0.1137	0.2754	142.2	0.1213	6.6	0.1143	0.4
304.6	0.1946	0.3754	92.9	0.2001	2.8	0.1896	2.5
315.4	0.3128	0.4778	52.7	0.3065	2.0	0.2996	4.2
325.2	0.4641	0.5872	26.5	0.4533	2.3	0.4500	3.0
Average			65.5		4.7		2.6
$l_{12}= 0.00242$							
Cyclohexane-Biphenyl							
272.2	0.0095	0.0095	0	0.0096	1.0	0.0097	2.1
273.4	0.0262	0.0254	3.1	0.0263	0.4	0.0270	3.0
270.3	0.0414	0.0385	7.0	0.0406	1.9	0.0425	2.6
276.8	0.0683	0.2396	250.7	0.1057	54.7	0.0706	3.4
283.3	0.0925	0.2822	205.1	0.1338	44.6	0.0927	0.2
299.9	0.2130	0.4193	96.8	0.2571	20.7	0.2020	5.1
311.9	0.3866	0.5481	41.8	0.4495	16.2	0.3741	3.2
321.3	0.5783	0.6696	15.8	0.6118	6.3	0.5728	0.9
Average			77.5		18.2		2.5
$l_{12}= 0.0121$							

* Scatchard-Hildebrand Regular Solution Equation

의 측정값과 합하여 Fig. 3에 고-액 상평형도를 완성하였다. Cyclohexane-Biphenyl계에 대하여는 Mc-

Laughlin과 Zainal[15], 그리고 Choi 등[17]의 측정값과 합하여 Fig. 4에 고-액 상평형도를 완성하였다.

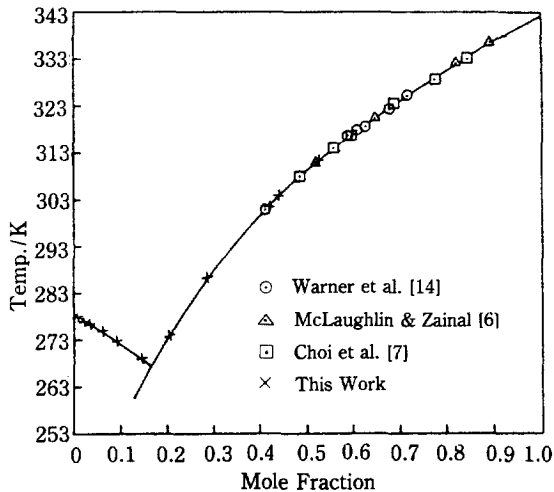


Fig. 2. Solubility of biphenyl in benzene.

4-2. 포화용해도의 예측

Table 3의 Column 3에는 이상용액을 가정하였을 때의 각 이성분계의 포화용해도 계산값 X_2 를 보였으며, Column 4에는 이 예측값과 실험값의 오차 Δ 를 보였다. 오차 Δ 는 (8)식으로 계산하였다.

$$\Delta = \left| \frac{(X_2)_{exp.} - (X_2)_{calc.}}{(X_2)_{exp.}} \right| \times 100 \quad (8)$$

포화용해도 계산시 공융점보다 고체용질의 조성이 큰 영역에서는 (1)식을 사용하여 X_2 를 계산하였다. 공융점보다 고체용질의 조성이 작은 경우에는 T_{m_i}/T 가 1에 가까우므로 (4)식으로 X_1 을 계산하였다. Table 3

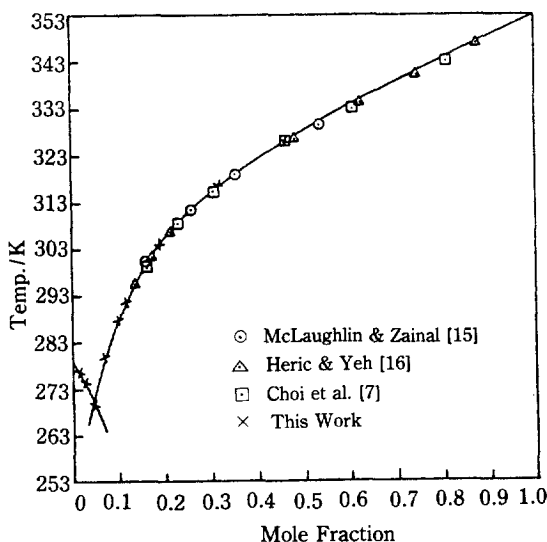


Fig. 3. Solubility of naphthalene in cyclohexane.

에서 알 수 있는 바와 같이 Benzene-Naphthalene, Benzene-Biphenyl계는 Δ 가 10% 미만으로서 비교적 이상용액에 가까운 반면 Cyclohexane-Naphthalene, Cyclohexane-Biphenyl계는 Δ 가 60% 이상으로서 비이상성이 상당히 강하다.

Table 3의 Column 5와 6에는 활동도계수 γ_1 과 γ_2 를 $I_2=0$ 을 가정하여 (5)식으로 계산한 경우의 용해도 X_2 와 Δ 를 보였다. 이 경우 Benzene-Biphenyl계는 오차가 이상용액을 가정했을 경우보다 더 감소하지 않는 반면, 다른 계의 용해도 예측값의 정확도는 증가하였다. 특히 Benzene-Naphthalene, Benzene-Biphenyl, 그리고 Cyclohexane-Naphthalene계의 경우는 예측치의 오차가 평균 5% 미만으로서 273K 부근을 제외하고는 순수한 단일성분의 물리적인 성질만으로도 포화용해도를 비교적 정확하게 계산할 수 있음을 알 수 있다. 또한 Naphthalene과 Biphenyl의 용해도 계산치는 용액의 온도가 기준점인 이들 성분의 용융점에서 멀어질수록 그 정확도가 낮아짐을 알 수 있다. 이는 이들 용액들이 Scatchard-Hildebrand Regular Solution Theory의 가정인 $S^E=0$ 을 정확히 따르지 않기 때문이며, 이로 인하여 기준온도인 Naphthalene 및 Biphenyl의 용융점으로 부터 용액의 온도가 멀어질수록 오차는 증가하게 된다.

Table 3의 Column 7과 8에는 용해도 예측값의 오차 Δ 를 최소화하는 I_2 의 값을 사용하여 (5)식으로 γ_1 를 계산한 경우의 X_2 와 Δ 를 보이고 있다. 이때에는 Benzene용액의 경우 평균오차가 2% 미만이며 Cyclohexane용액의 경우 5% 미만으로서 상당히 정확

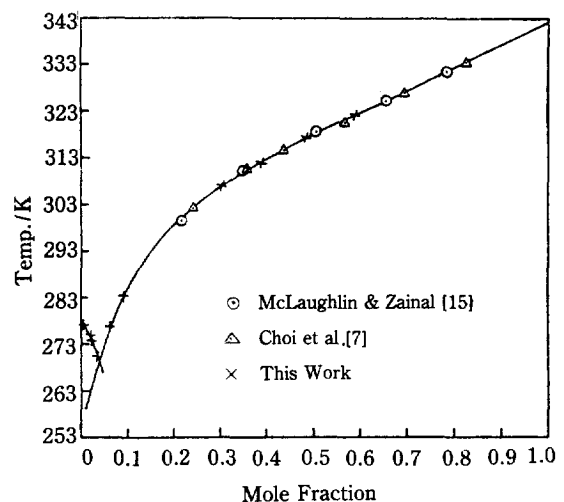


Fig. 4. Solubility of biphenyl in cyclohexane.

한 포화용해도를 예측할 수 있음을 알 수 있다.

4-3. 공용점의 예측

이성분계의 공용점은 두 성분의 포화용해도의 합이 1이 되는 점을 계산함으로써 예측할 수 있다. 예를 들자면 (1)과 (4)식은 성분 1(Benzene, Cyclohexane)과 성분 2(Naphthalene, Biphenyl)에 대하여 (9)와 (10)식으로 바꾸어 쓸 수 있다.

$$-\ln X_2 = \frac{\Delta S_2'}{R} \left(\frac{T_{m2}}{T} - 1 \right) - \frac{\Delta C p_2}{R} \left(\frac{T_{m2}}{T} - 1 \right) + \frac{\Delta C p_2}{R} \ln \frac{T_{m2}}{T} + \ln \gamma_2 \quad (9)$$

$$-\ln X_1 = \frac{\Delta S_1'}{R} \left(\frac{T_{m1}}{T} - 1 \right) + \ln \gamma_1 \quad (10)$$

(9)와 (10)식의 X_1 및 X_2 는 (11)식을 만족해야 한다.

$$X_1 + X_2 = 1 \quad (11)$$

(9), (10), (11)식으로 ① Ideal Solution, ② Scatchard-Hildebrand Equation에서 $l_{12}=0$, ③ Scatchard-Hildebrand Equation에서 l_{12} 를 사용하여 계산한 세가지 경우의 공용점을 용해도 실험값을 외삽하여 구한 공용점과 Table 4에 비교하였다. 이 Table에서 알 수 있는 바와 같이 이상용액에 가까운 Benzene-Naphthalene과 Benzene-Biphenyl계는 이상용액을 가정한 경우에도 비교적 정확히 공용점을 예측할 수 있으나 Scatchard-Hildebrand Equation을 사용함으로써 그 정확도는 더욱 증가하였다. 그러나 비이상성이 큰 Cyclohexane-Naphthalene, Cyclohexane-Benzene계는 이상용액을 가정한 경우 공용점의 예측이 대단히 부정확했으며 Scatchard-Hildebrand Regular Solution Equation을 사용함으로써 정확도가 크게 증가함을 알 수 있다. 또한 Binary Parameter l_{12} 를 사

용한 경우 $l_{12}=0$ 를 가정하였을 때보다 정확도는 더욱 증가함을 알 수 있다.

5. 결 론

본 연구에서는 석탄유도화합물들인 Naphthalene과 Biphenyl이 Benzene 및 Cyclohexane과 이루는 이성분계에 대한 포화용해도를 측정하였으며, 이들 측정값을 Scatchard-Hildebrand Regular Solution Theory를 이용하여 해석하였다. 본 연구 결과를 요약하면 다음과 같다.

1. Benzene-Naphthalene, Benzene-Biphenyl, Cyclohexane-Naphthalene, Cyclohexane-Biphenyl의 네 이성분계의 포화용해도를 상온 이하의 온도에서도 측정하였으며, 위의 세 이성분계에 대하여는 상온 부근까지 측정된 문헌값과 합하여 고-액 상평형도를 새로이 완성하였다.

2. Benzene-Naphthalene, Benzene-Biphenyl, Cyclohexane-Naphthalene의 세 이성분계의 포화용해도는 Scatchard-Hildebrand Regular Solution Equation과 Floating Datum Point 방법으로 비교적 정확히 예측할 수 있었다. Cyclohexane-Biphenyl계는 Binary Parameter l_{12} 를 0으로 가정한 경우 정확도는 충분치 못하였으나 l_{12} 의 값을 사용한 경우 포화용해도를 정확히 예측할 수 있었다. 또한 이들 네 이성분계의 공용점은 Scatchard-Hildebrand Regular Solution Equation을 사용함으로써 정확히 예측할 수 있었으며, 이 경우 용해도 실험치를 대입하여 얻은 l_{12} 값을 사용하였을 때 $l_{12}=0$ 으로 가정하였을 때보다 정확도는 높았다.

Table 4. Comparison of the experimental eutectic points with the calculated values.

	Evaluation of Activity Coefficients							
	Experimental		Ideal Solution		S-H Eq., * $l_{12}=0$		S-H Eq., * $l_{12} \neq 0$	
	T / K	X_2	T / K	X_2	T / K	X_2	T / K	X_2
Benzene-Naphthalene	269.5	0.1280	268.5	0.1471	271.0	0.1168	269.9 ($l_{12} = -0.00529$)	0.1320
Benzene-Biphenyl	267.9	0.1610	266.1	0.1807	268.0	0.1616	267.6 ($l_{12} = -0.00214$)	0.1695
Cyclohexane-Naphthalene	269.9	0.0400	256.0	0.1006	268.0	0.0514	268.7 ($l_{12} = 0.00242$)	0.0485
Cyclohexane-Biphenyl	270.0	0.0440	251.7	0.1207	263.8	0.0728	268.7 ($l_{12} = 0.0121$)	0.0520

* Scatchard-Hildebrand Regular Solution Equation

NOMENCLATURE

- ΔC_p : molar specific heat difference of liquid and solid states
 ΔE : molar internal energy change
 Δh : molar enthalpy change
 l_{12} : binary parameter for the binary system of components 1 and 2
 R : gas constant
 S_i : molar entropy of component i
 T : solution temperature
 T_m : melting temperature
 V_i : molar volume of component i
 X_i : mole fraction of component i

Greek Letters

- γ_i : activity coefficient of component i
 δ_i : solubility parameter of component i
 ϕ_i : volume fraction of component i

Subscripts

- calc. : calculated
 exp. : experimental
 i : component i
 j : component j
 1 : component 1
 2 : component 2

Superscripts

- E : excess
 f : fusion
 l : liquid
 v : vaporization

REFERENCES

1. Campbell, A.N.: *Can. J. Res.*, 19, sec. B, 143 (1941).
2. Prausnitz, J.M., Lichtenthaler, R.N. and de Azevedo, E.G.: "Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria," 2nd ed., Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J. (1986).
3. Preston, G.T., Funk, E.W. and Prausnitz, J.M.: *J. Phys. Chem.*, **75**, 2345 (1971).
4. Choi, P.B. and McLaughlin, E.: *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **22**, 46 (1983).
5. Reid, R.C., Prausnitz, J.M. and Sherwood, T.K.: "The Properties of Gases and Liquids," 3rd ed., McGraw-Hill, New York, N.Y. (1977).
6. McLaughlin, E. and Zainal, H.A.: *J. Chem. soc.*, 863, March (1959).
7. Choi, P.B., Williams, C.P., Buehrind, K.G. and McLaughlin, E.: *J. Chem. Eng. Data*, **30**, 403 (1985).
8. Dean, J.A.: "Lang's Handbook of Chemistry," 12th ed., McGraw-Hill, New York N.Y. (1979).
9. Timmermans, J.: "Physico-Chemical Constants of Pure Organic Compounds, Vol. I & II", Elsevier, New York, N.Y. (1950 & 1965).
10. Spaght, M.E., Thomas, S.B. and Parks, G.S.: *J. Phys. Chem.*, **36**, 882 (1932).
11. Weast, R.C.: "CRC Handbook of Chemistry and Physics," CRC Press Inc., Boca Raton, Florida (1979).
12. API Technical Data Book, API, New York, N.Y. (1968).
13. NGPSA Data Book, NGPSA, Oklahoma (1972).
14. Warner, R.C.S. and Svrbely, V.J.: *J. Chem. Phys.*, **21**, 590 (1934).
15. McLaughlin, E. and Zainal, H.A.: *J. Chem. Soc.*, 3854, Oct. (1960).
16. Heric, E.L. and Yeh, K.N.: *J. Chem. Eng. Data*, **15**, 13 (1970).

1. Campbell, A.N.: *Can. J. Res.*, 19, sec. B, 143