

## 이산화탄소와 Anisole, Methyl Anisole 이성질체와의 고압 이성분계 상평형

박상도 · 김춘호 · 최청송\*

한국에너지기술연구소 에너지환경연구부

\*서강대학교 이공대학 화학공학과

(1991년 5월 8일 접수, 1991년 8월 31일 채택)

## High Pressure Binary Phase Equilibria of Anisole, Methylanisole Isomers with Carbon Dioxide

Sang-Do Park, Choon-Ho Kim and Cheong-Song Choi\*

*Energy & Environmental Research Department, Korea Institute of Energy & Resources*

*\*Department of Chemical Engineering, Sogang University*

(Received 8 May 1991; accepted 31 August 1991)

### 요 약

상온 상압에서 액상으로 존재하는 방향족 화합물중 anisole과 anisole에 methyl기를 ortho, meta, para 위치에 갖는 2-methylanisole, 3-methylanisole 및 4-methylanisole을 대상으로 이산화탄소와 각각 이성분계를 구성한 계에 대해 상태방정식으로 Peng-Robinson(P-R) 식과 perturbed-anisotropic-chain theory(PACT) 식을 이용, 평형상수인 K-factor를 이론적으로 구해 실험치와 비교 검토하여 본 계에 적용되는 이들 상태방정식의 특성을 고찰하였다.

**Abstract**—Anisole and methyl anisole isomers which containing methyl functional group on anisole at the ortho, meta, para position were chosen as one of the aromatic hydrocarbons and carbon dioxide was chosen as the other component. K-factors obtained by experiment were compared with predictions from the perturbed-anisotropic-chain theory(PACT) and the Peng-Robinson(P-R) equation of state. The characteristics of Peng-Robinson(P-R) equation of state and perturbed-anisotropic-chain theory(PACT) which are applied on these systems were investigated.

### 1. 서 론

1970년대 에너지 파동 이후 세계 각국에서는 에너지 절약의 일환으로 초임계 유체의 특성을 높이 평가하여 초임계유체추출 기술을 에너지 다소비 분리 공정에 적용하고자 하였다. 그러나 초임계유체 추출 기술을 실제 산업분야에 적용하고자 할 때 적용하고자 하는 계는 대부분이 다성분계로서 다성분계의 상거동 현상은 매우

복잡한 양상을 띄게 되어 다성분 추출계 설계시 많은 문제점을 야기시켜 왔다. 따라서 대부분의 연구자들은 다성분계를 구성하는 순수성분과 초임계 용매와의 이성분계 상평형 연구를 통하여 다성분계 해석에 접근하고자 하였다.

구체적으로 석탄 이용기술의 일환으로 널리 연구되는 석탄액화의 경우, 석탄의 구조는 방향족 탄화수소가 주 성분으로서 매우 복잡한 구조로 구성되어 있고 액화

공정의 실제 적용, 온도 압력이 초임계 상태를 나타내고 있는 등 다성분계인 석탄과 초임계 용매와의 상평형은 매우 복잡한 양상을 띄게 되어 용매와 석탄 그 자체와의 상거동 현상을 제대로 이해한다는 것은 매우 어려운 일로서 석탄액화공정 설계시 연구자들이 많은 어려움을 겪고 있다. 따라서 대부분의 연구자들은 석탄이나 석탄유도체들을 주로 구성하고 있는 방향족 화합물을 선정, 상평형 연구를 시도하고 있거나 석탄유도체가 아니더라도 석탄구조와 유사한 방향족 탄화수소들을 model coal compounds로 선정, 초임계 용매와 이성분계 상평형 연구를 시도하고 있다[1, 2]. 그러나 대부분의 연구가 천연가스와 오일 산업에 관련된 작은 분자량에 관해 주로 이루어지고 있고 분자구조가 큰 방향족 탄화수소에 대한 연구는 거의 이루어지지 않고 있는 실정이다.

따라서 본 연구에서는, 석탄유도체의 주요 성분이 방향족 화합물이므로 상온 상압에서 액상으로 존재하는 방향족 화합물중 수지나 오일 함성에 주로 쓰이는 anisole과 anisole에 methyl 기를 ortho, meta, para 위치에 갖는 2-methylanisole, 3-methylanisole 및 4-methylanisole을 model coal compound로 선정하여 이산화탄소와 각 model coal compound로 구성된 이성분계에 대해 상태방정식을 이용해 열역학물성치를 이론적으로 예측하고자 기존의 상태방정식중 3차 상태방정식인 Peng-Robinson(P-R)과 섭동(perturbation) 이론의 perturbed-anisotropic-chain theory(PACT)를 사용하여 본 계에 대한 평형상수를 구해 실험치[3]와 비교 검토하는 등 본 계에 적용되는 상태방정식의 특성을 고찰하고자 하였다.

## 2. 상태방정식

본 연구에서는 3차 상태방정식인 Peng-Robinson(P-R) 식과 perturbed-anisotropic-chain theory(PACT) 등 2개의 상태방정식을 사용하여 본 연구에서 채택한 계내에서의 열역학적 특성을 예측하고자 하였다. 3차 상태방정식중 P-R 식을 사용한 이유는 일반적으로 P-R 식이 상평형 계산에 널리 사용되고 있으므로 비교를 위해 선정하였으며, PACT 식을 사용한 이유는 기존의 perturbed-hard-chain theory(PHCT)나 perturbed-soft-chain theory(PSCT) 식이 석탄이나 석탄유도체의 열역학적 특성을 예측하는데에는 그들이 함유하고 있는 극성(polar properties)때문에 예측값이 실험치와 많은 오차를 보이고 있어 이 식들이 구형 대칭 분자에만 적용되는 등 극히 제한적이었으나 PACT 식은 쌍극자 모멘트(dipole moment)나 사극자 모멘트(quadrupole moment)

같은 비등방성 상호작용에도 응용될 수 있도록 수정되어 있어 이 식을 본 연구에 사용하고자 하였다.

P-R 식은 본래의 van der Waals 경구항(hard-sphere term)을 갖고 있으나 인력항(attractive term)에 따라 서로 다른 온도와 밀도 의존도를 갖으며 식 (1)과 같이 표현된다.

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v^2 + 2vb - b^2} \quad (1)$$

식 (1)에서 임계점에서의 각 항들은 식 (2)와 (3)과 같이 표시되며 임계점이 아닌 다른 온도에서의 값들은 식 (4), (5), (6)과 같이 표시된다.

$$a(T_c) = 0.45724 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad (2)$$

$$b = 0.07780 \frac{RT_c}{P_c} \quad (3)$$

$$a(T) = a(T_c) \alpha(T, \omega) \quad (4)$$

$$\alpha(T, \omega) = [1 + K(1 - T_r^{1/2})]^2 \quad (5)$$

$$K = 0.37464 + 1.54226 \omega - 0.26992 \omega^2 \quad (6)$$

또한 식 (1)에서  $a$ 와  $b$ 에 대한 혼합법칙(mixing rule)은 Peng와 Robinson[4]에 의해 식 (7), (8)과 같이 주어진다.

$$b_m = \sum x_i b_i \quad (7)$$

$$a_m = \sum \sum x_i x_j (a_i a_j)^{1/2} (1 - K_{ij}) \quad (8)$$

여기에서  $K_{ij}$ 는 실험데이터로부터 결정되어지는 매개변수(binary interaction parameter)이다.

유체의 열역학 성질을 결정할 때 사용하는 섭동(perturbation) 이론은 van der Waals 개념의 연장으로 생각할 수 있으며 섭동 이론에서의 근본적인 가정은 분자간의 반발력에 의해 유체의 물리적 구조를 구하는 것으로 유체의 분자간 potential을 hard sphere potential의 섭동 이론으로 표현할 수 있다는 것이다. 이와 같은 섭동 이론과 고분자 열역학 이론을 근간으로 개발된 perturbed-hard-chain theory(PHCT)는 Beret과 Prausnitz[5]가 개발한 상태방정식으로서 이 PHCT 식은 산업계에서 널리 사용되어 왔으나 이 식을 극성(polar property)이 큰 물질과 그들의 혼합물에 있어서 열역학적 특성을 구하는데 사용하였을 경우 많은 오차가 발생하였다. 따라서 Vimalchand와 Donohue[6]는 이러한 문제점들을 극복하기 위해 극성 물질에도 적용할 수 있도록 PSCT[7]를 기반으로 Gubbins와 Twu[8]의 이론

을 도입하여 perturbed-anisotropic-chain theory(PACT)를 개발하였다. PACT 식을 구체적으로 살펴볼 때 PACT 식은 PHCT 식의 square-well potential을 second order perturbation의 Lenard-Jones potential 항으로 바꾸었고 특히 중요한 것은 PHCT가 구형 대칭분자에만 적용될 수 있었던 것을 쌍극자나 사극자 같은 비등방성 상호작용에도 응용될 수 있도록 수정되어 있다는 점이다. PACT 식을 비등방성 분자에 적용키 위해 수정된 canonical 분배함수는 식 (9)와 같이 표시된다.

$$Q(N, V, T) = \frac{1}{N!} \left( \frac{V}{\Lambda} \right)^N \left( \frac{N_f}{v} \exp \frac{-\phi^{iso}}{2kT} \right)^{N_c} \left( \frac{V_f}{V} \exp \frac{-\phi^{ami}}{2kT} \right)^{N_c} \quad (9)$$

여기에서  $N$ 은 온도  $T$ , 부피  $V$ 에서의 분자수,  $\Lambda$ 는 드브로이 상수,  $k$ 는 볼츠만 상수이다.

Canonical 분배함수는 분자 병진(translational)운동이 분자 상호간의 인력이나 척력(repulsion)에 의해 지배받는 generalized van der Waals(GVDW) 이론에 기초한 것으로서 분자 척력항은 자유부피(free volume),  $V_f$ 의 항으로 쓰여지고 분자 인력항은 분자간의 위치에너지 함수,  $\phi/2$ 항으로 표시되어지고 쌍극자 모멘트나 사극자 모멘트에 의한 non-central force분자에 대한 분자간의 위치에너지 함수는 등방성이나 비등방성의 상호작용으로 표시된다. 반면에 분자 상호간의 거리에 의해 특징지워지는 isotropic pair potential은 unweighted 평균값으로 취해지며 분자 상호간의 상호작용  $\phi/2$ 는  $\phi^{iso}/2$ 과  $\phi^{ami}/2$ 의 합으로 표시된다.

또한 밀도에 크게 영향을 받는 회전이나 진동운동은 분자 상호간의 작용에 영향을 받는데 이와 같이 진동운동이나 회전운동에 기인되는 상태방정식에서의 오차를 보정하기 위해  $c(3c$ 는 총 밀도 자유의존도)를 정의하였으며  $3c$ 는 밀도 함수인 3개의 병진자유도와  $3c-3$ 의 회전 및 진동자유도를 합한 값이다.

한편 등방성 인력항  $\phi/2$ 는 Lenard-Jones 위치에너지 함수와 Gubbins와 Twu[8]의 이론으로부터 계산되어지고 등방성 쌍극자와 유도 쌍극자와의 상호작용은 분자에 대한 평균 분극성(polarizability) 값으로부터 계산된다. 또한 원래 비등방성 인력항  $\phi^{ami}/2$ 은 multipolar, anisotropic induction force, anisotropic dispersion force 등에 기인하는 potential이지만 본 연구에서는 대상물질들이 쌍극자 모멘트만 갖고 있으므로 쌍극자 모멘트만 작용하는 것으로 간주하였다. 한편 식 (9)의 분배함수는 식 (10)의 Hermholtz 자유에너지와 식 (11)의 압력의 항으로 관련되어지며 식 (9), (10), (11)들로부터 적절한 미분을 하여 최종 상태방정식을 구하면 식 (12)와

같이 나타내어진다.

$$A = -kT \ln Q \quad (10)$$

$$P = - \left( \frac{\partial A}{\partial V} \right)_{T, all n_j} \quad (11)$$

$$\frac{Pv}{RT} = 1 + c(z^{rep} + z^{iso} + z^{ami}) \quad (12)$$

여기에서  $z$ 는 압축인자(compressibility factor)이다.

PACT 식 사용에 있어서 hard chain에 기인되는 척력은 외부밀도의존자유도(external density-dependent degrees of freedom),  $c$ 를 사용하여 분자의 회전운동과 진동운동을 포함하여 계산하였고 경구분자(hard sphere molecule)에 대해서는 Carnahan-Starling[9] 식을 사용하였다. Attractive Lenard-Jones 등방성 상호작용(isotropic interaction)항은 Barker와 Henderson[10]으로부터 구해진다.

### 3. 결과 및 고찰

상태방정식을 이용하여 상평형을 계산하기 위해서는 상태방정식만으로 완전하게 상평형 자료를 예측할 수 있으면 좋으나 대부분의 상태방정식들은 순수성분의 물성치만 갖고 선정된 계의 열역학 물성치를 예측하기에 불충분하므로 실험 자료를 회귀분석(regression)하여 매개변수[adjustable binary interaction parameter( $K_{ij}$ )]를 도입해 상평형값을 계산한다. 상태방정식으로 적용하고자 하는 계를 예측하기 위해서는 대상계가 여러 물질들로 구성된 혼합물일 경우, 혼합물을 구성하는 순수물질의 물성치만으로  $K_{ij}$ 를 예측할 수 있거나, 실험적인 매개변수( $K_{ij}$ )를 도입하지 않고도 계산이 가능해야 하지만 현 단계에서는 넓은 조건하에서 모든 계에 대해  $K_{ij}$  값을 취하지 않거나 순수물질의 물성치만으로 예측 가능한 모델이나 상태방정식은 아직은 존재하지 않는 실정이다. 구체적으로 본 연구에서 채택한 상태방정식을 살펴볼 때 P-R 식의 경우는 일반적으로 액-액 상평형을 잘 나타내지 못할 뿐 아니라 아주 압축성이 큰 부분의 용해도를 작게 예측하고 고압에서의 용해도는 크게 예측하곤 한다. 이는 3차 상태방정식들이 분자상호간에 작용하는 힘들을 van der Waals 힘에만 의해 기술하므로 구성분자의 크기, 구조, 극성이 아주 다른 경우에는 적용상의 문제가 있어 본 연구에서는 P-R 식 사용시 비교적 큰 값의  $K_{ij}$  값을 사용하여 상평형을 계산하고자 하였고 PACT의 경우는 일반적으로 극성이나 고분자 물질들간의 상평형을 잘 예측할 수 있는 것으로 알려져 있고 Vimalchand 등[11]의 경우에서도 벤젠-

**Table 1. Physical properties and pure components parameters of anisole, 2-methylanisole, 3-methylanisole and 4-methylanisole**

Compound	$T_c(K)$	$P_c(bar)$	$\omega$	$T^*$	$v^*$	$c$	Dipole moment(Debye)
Anisole	427.15	40.26	0.4821	393.5	0.07058	1.8379	1.18
2-methylanisole	444.15	35.14	0.4763	397.3	0.07951	2.1091	1.00
3-methylanisole	448.65	35.14	0.5080	397.5	0.07951	2.1091	1.08
4-methylanisole	447.15	35.14	0.4975	397.3	0.07951	2.1091	1.18

**Table 2. Interaction parameter and average deviation(AAD)**

System	Temp (K)	Peng-Robinson			PACT		
		Interaction parameter	AAD(%)		Interaction parameter	AAD(%)	
			K(1)	K(2)		K(1)	K(2)
CO <sub>2</sub> - Anisole	333	0.010	8.75	64.12	0	5.28	16.59
	363	0.034	3.03	48.50	0	4.45	14.36
	393	0.041	3.32	39.51	0	4.39	11.37
CO <sub>2</sub> - 2-methylanisole	333	0.065	3.50	50.04	0	7.88	39.89
	363	0.059	4.33	45.25	0	2.46	34.19
	393	0.063	4.37	25.18	0	2.97	20.86
CO <sub>2</sub> - 3-methylanisole	333	0.036	3.17	70.76	0	5.65	67.71
	363	0.034	4.17	42.16	0	4.05	41.02
	393	0.045	1.99	36.16	0	1.89	20.39
CO <sub>2</sub> - 4-methylanisole	333	0.036	4.22	63.67	0	3.86	24.82
	363	0.044	2.87	48.60	0	2.16	37.23
	393	0.048	2.34	28.45	0	2.45	19.85

아세톤계나 아세톤-펜탄계에 PACT, P-R 및 PHCT 상태방정식을 모두  $K_{ij}$  값을 사용하지 않고 각각 적용하여 보았으나 P-R의 경우는 실험치와 상당한 오차를 보이고 있고 PHCT의 경우도 PACT의 경우보다는 상당한 차이를 보이며 실험치를 제대로 예측하지 못하고 있음이 확인되었다. 또한 김 등[12]도 이산화탄소와 benzene, toluene 및 xylene의 이성분계를 P-R, UNIFAC 및 PACT의 상태방정식을 사용, 실험치를 예측하였으나 P-R, UNIFAC보다 PACT의 경우가 상당히 작은  $K_{ij}$ 를 사용하여도 실험치를 잘 예측하는 등 PACT를 사용할 경우  $K_{ij}$  값을 거의 zero에 가까운 값을 사용하거나 zero로 사용하여도 선정된 계의 열역학 물성치를 잘 나타내고 있는 것으로 나타났다. 따라서 본 연구에서도 상태방정식을 사용하는 궁극적인 이유가 실험값 없이 선정된 계의 열역학 물성치를 잘 예측하는 것이므로 극성 물질에 적합하게 개발된 PACT의 경우는  $K_{ij}$  도입 없이 순수성분이 물성치만으로 상평형을 계산하여 P-R 식의 경우와 비교하고자 하였다.

한편 P-R 상태방정식에 사용될 순수성분의 물성치는  $T_c$ ,  $P_c$ ,  $\omega$  값인데 본 실험에서 선정한 anisole, 2-methylanisole, 3-methylanisole 및 4-methylanisole의  $T_c$ ,  $P_c$ ,  $\omega$  값이 발표되어 있지 않아  $T_c$ ,  $P_c$  값은 Joback[13]의

group contribution 방법을 사용하여 Table 1과 같이 구하였고  $\omega$  값은 암축인자[14]식으로부터 구하여 사용하였으며  $K_{ij}$  값은 최적 상평형값을 구하기 위해 실험 데이터로부터 회귀분석(regression)하여 Table 2와 같이 온도별로 다른 값을 적용하였다. 또한 PACT 상태방정식을 사용하기 위해서는 3개의 characteristic parameter 즉, external density dependent degrees of freedom ;  $c$ , characteristic(soft core) volume per mole ;  $v^*$ , characteristic 온도 ;  $T^*$  값이 필요하다. 원래 이러한 값은 순수성분의 실험자료인 증기압과 밀도 데이터값으로부터 얻어져야 하나 anisole, 2-methylanisole, 3-methylanisole 및 4-methylanisole의 이러한 실험값들이 알려져 있지 않아 Walsh 등[15]에 의한 group contribution 방법으로 구하여 Table 1에 나타내었으며 쌍극자 모멘트(dipole moment) 자료는 Freeman[16]으로부터 얻을 수 있었다. 따라서 PACT 상태방정식을 사용한 계산에서도 각 순수성분의 3개의 매개변수(parameter)  $T^*$ ,  $v^*$ ,  $c$  만 주어지면 혼합물의 물성을 계산할 때  $K_{ij}$ 만을 결정하여 계산하면 되나 앞에서 언급한 대로 본 연구에서는 PACT의 경우,  $K_{ij}=0$ 으로 놓고 PACT 상태방정식을 사용하였다.

이론치와 실험치를 비교하기 위해 실험치[3]와 이론

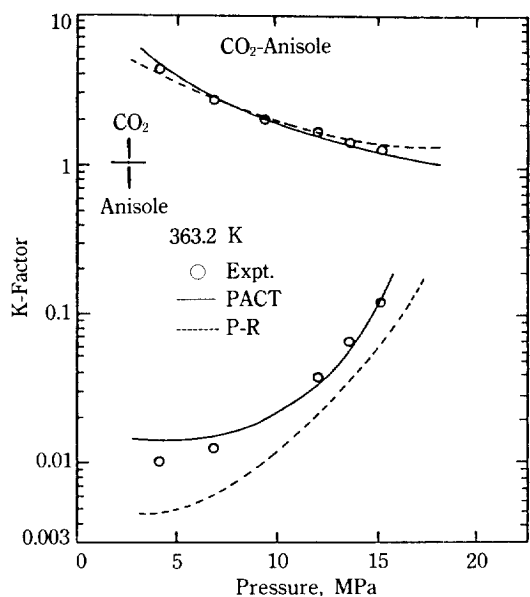


Fig. 1. Comparison of experimental and predicted K-factors for carbon dioxide and anisole in carbon dioxide and anisole systems at temperature of 363 K.

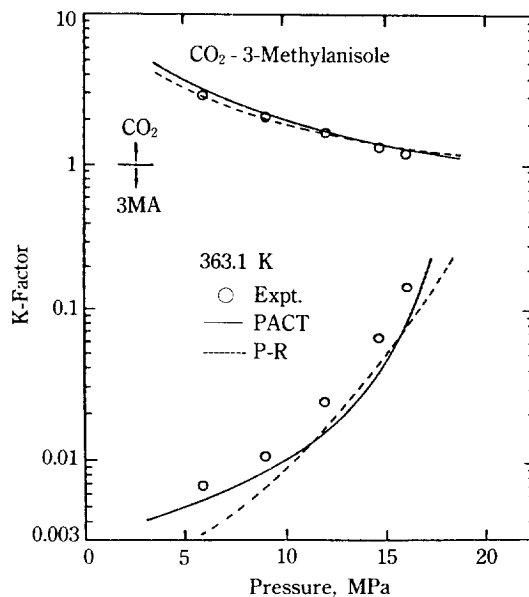


Fig. 3. Comparison of experimental and predicted K-factors for carbon dioxide and 3-methylanisole in carbon dioxide and 3-methylanisole systems at temperature of 363 K.

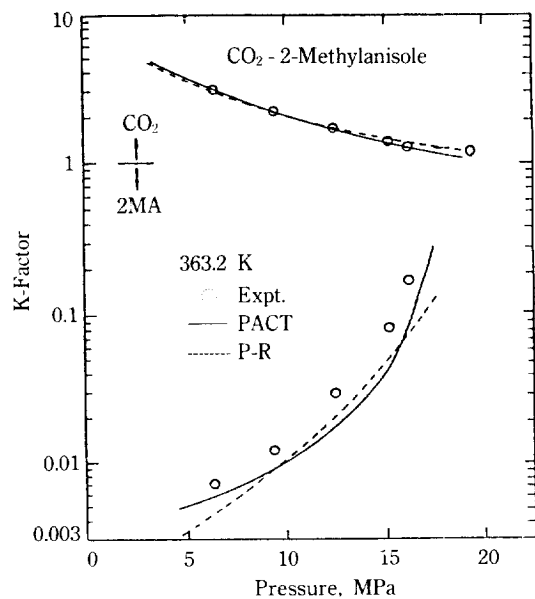


Fig. 2. Comparison of experimental and predicted K-factors for carbon dioxide and 2-methylanisole in carbon dioxide and 2-methylanisole systems at temperature of 363 K.

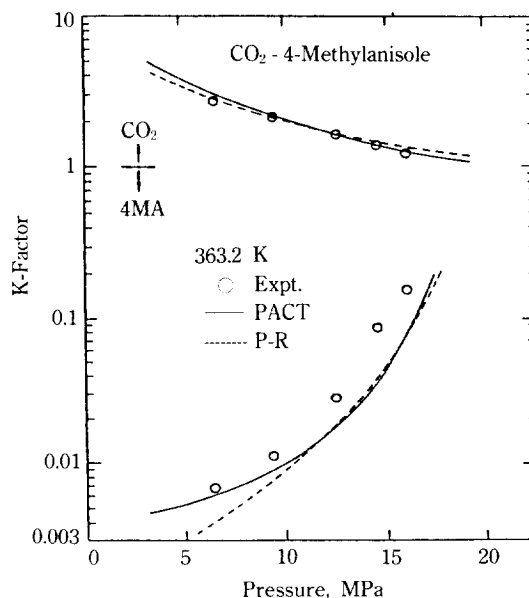


Fig. 4. Comparison of experimental and predicted K-factors for carbon dioxide and 4-methylanisole in carbon dioxide and 4-methylanisole systems at temperature of 363 K.

치의 K 값을 구하여 Fig. 1-4에 나타내었다. Fig. 1-4에서 보듯이 온도 363 K의 경우, PACT에 의해 예측된 값이

P-R 식에 의해 예측된 값보다 실험데이터와 잘 맞고 있음을 알 수 있었으며 평형상수인  $K(1)$ ,  $K(2)$ 의 값을 볼 때 P-R 식이나 PACT 공히 이산화탄소의 K-factor [ $K(1)$ ] 값이 대상물질인 anisole이나 methylanisole 이성질체와의 K-factor [ $K(2)$ ] 값보다 잘 맞고 있음을 나타내고 있다. 또한 average absolute deviation(AAD)를 볼 때, PACT의 경우 Table 2와 같이 363 K에서  $K(1)$  값의 AAD는 2.46%,  $K(2)$ 의 AAD는 34.19%의 차이를 보이고 있다.  $K(2)$  값만 비교하였을 때 PACT 식이 P-R 식보다 작은 AAD 값을 보이고 있어 잘 맞는다고 할 수 있는데 이는 실험치의 경향을 무시한 수치상의 값이 아니라 그림에도 나타나 있듯이 저압이나 고압에서 실험치 경향과 아주 잘 일치하는 현상임을 알 수 있다. 또한 Table 2에 나타나 있듯이 저온보다는 고온에서 P-R 식이나 PACT 모두 실험치를 더 잘 예측한다고 볼 수 있다. 특히 PACT의 경우  $K_{ij}$  값 없이 K-factor 값을 예측한 점을 감안할 때  $K_{ij}$ 를 사용한 P-R 식보다 PACT 식이 상당히 본 계를 더 잘 예측한다고 할 수 있다. 이는 분자구조 특성 즉 극성(polar-property)를 갖는 비등방성 분자구조의 영향 등이 잘 고려된 PACT의 경우는 Vimalchand 등[6]이나 김 등[12]의 연구결과에서와 같이  $K_{ij}$  값이 아주 작거나 영(zero)일 때도 잘 맞는다고 보고한 경우와 일치되는 현상이라 하겠다. 이와 같은 현상은 333, 393 K에서도 같은 경향을 나타내고 있다. 한편 그림상의 특징을 살펴볼 때  $K(1)$ 의 경우 실험치와 상태방정식에 의한 예측치는 약 3-5% 차이를 나타내고 있을 정도로 PACT나 P-R 구분없이 잘 맞고 있다.  $K(2)$ 의 경우에는 대부분 이론치가 실험치보다 작은 값을 보이고 있으나 이산화탄소-anisole 계 경우에는 낮은 압력에서 PACT에 의한 예측치는 실험치보다 큰 값을 예측하고 있음을 알 수 있다. 이상의 결과를 종합해 볼 때  $K_{ij}$ 는 실험데이터로부터 추산되는 것이므로 본 연구에서 채택한 계의 경우, 실험데이터가 없어도 계의 열역학적 물성치를 잘 예측할 수 있는 PACT를 사용하는 것이 매우 유용하다고 판단할 수 있다.

#### 4. 결 론

Peng-Robinson 식과 PACT 식을 사용하여 예측한 K-factor와 실험치로부터 계산된 K-factor와의 비교에서 매개변수[adjustable binary interaction parameter( $K_{ij}$ )] 값 없이도 PACT가 Peng-Robinson 식보다 잘 맞았으며 anisole이나 methylanisole 이성질체와의 K-factor [ $K(2)$ ] 값보다는 이산화탄소의 K-factor [ $K(1)$ ] 값이 이론치와 실험치가 잘 맞았다. 이는 예상된 결과로 PACT 식에서는 P-R 식을 포함한 일반적인 상태방정식들이

무시하고 있는 회전 진동운동에 관한 영향을 고려하여 주었고 더불어 극성의 영향을 고려한 항을 첨가함으로써 매개변수[adjustable binary interaction parameter( $K_{ij}$ )] 값 없이도 열역학 성질을 잘 예측할 수 있었다. 따라서 실험데이터가 없어도  $K_{ij}$  값을 적절하게 예측할 수 있는 PACT 식이 본 연구에서 채택한 계에는 유용한 상태방정식이라 하겠다.

#### NOMENCLATURE

A	: Helmholtz energy
c	: external density-dependent degrees of freedom
k	: Boltzmann's constant
K	: equilibrium constant
$K_{ij}$	: adjustable binary interaction parameter
N	: number of molecules
P	: pressure [MPa]
$P_c$	: critical pressure [MPa]
Q	: canonical partition function
T	: temperature [K]
$T^*$	: characteristic temperature
$T_c$	: critical temperature
$T_r$	: reducing temperature
R	: ideal gas constant
v	: volume [cm <sup>3</sup> ]
$v^*$	: characteristic(soft core) volume per mole [cm <sup>3</sup> /mole]
$V_f$	: free volume [cm <sup>3</sup> ]
z	: compressibility factor
$\omega$	: acentric factor
$\Lambda$	: de Broglie's constant
$\phi$	: potential field

#### Superscripts

rep	: repulsion
iso	: isotropic
ani	: anisotropic

#### REFERENCES

1. Sebastian, H. M., Nagashwar, W. D., Lin, H. M. and Chao, K. C.: *J. Chem. Eng. Data*, **25**, 145(1980).
2. Morris, W. O. and Donohue, M. D.: *J. Chem. Eng. Data*, **30**, 259(1985).
3. Park, S. D., Kim, C. H. and Choi, C. S.: *J. Chem. Eng. Data*, **36**(1), 80(1991).

4. Peng, D. and Robinson, D. B.: *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **15**, 59(1976).
5. Beret, S. and Prausnitz, J. M.: *AIChE J.*, **21**, 1123 (1975).
6. Vimalchand, P. and Donohue, M. D.: *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **24**, 246(1985).
7. Morris, W. O. : Master Thesis, The Johns Hopkins Univ., Baltimore, U. S. A.(1984).
8. Gubbins, K. E. and Twu, C. H.: *Chem. Eng. Sci.*, **33**, 863(1978).
9. Carnahan, N. F. and Starling, K. E.: *AIChE J.*, **18**, 1184(1972).
10. Barker, J. A. and Henderson, D.: *J. Chem. Phys.*, **47**, 474(1967).
11. Vimalchand, P., Celmins, I. and Donohue, M. D.: *AIChE J.*, **32**, 1735(1986).
12. Kim, C. H., Vimalchand, P. and Donohue, M. D.: *Fluid Phase Equilibria*, **31**, 299(1986).
13. Joback, K. M.: M. S. Thesis, Massachusetts Institute of Technology, Mass., U. S. A.(1984).
14. Reid, R. C., Prausnitz, J. M. and Poling, B. E.: "The Properties of Gases & Liquids", Fourth Edition, McGraw-Hill Book Company, New York, NY(1987).
15. Walsh, J. M., Jin, G. and Donohue, M. D.: "Thermodynamics of Short Chain Compounds", Submitted to *Fluid Phase Equilibria*(1990).
16. Freeman, W. H.: "Tables of Experimental Dipole Moments", Mcclean, Audrey Lester, San Fransisco (1963).