

## Benzene, Toluene, *p*-Xylene+Alcohol( $C_1$ - $C_4$ ) 혼합계의 기액평형과 과잉 몰부피 측정

박소진<sup>\*</sup> · 도미선

충남대학교 공과대학 화학공학과  
(1996년 1월 10일 접수, 1996년 10월 25일 채택)

### Measurement of the Vapor-liquid Equilibria and the Excess Molar Volumes of Benzene, Toluene and *p*-Xylene Mixtures with Alcohols( $C_1$ - $C_4$ )

So Jin Park<sup>\*</sup> and Mi Sun Doh

Department of Chemical Engineering, College of Engineering, Chungnam National University  
(Received 10 January 1996; accepted 25 October 1996)

#### 요 약

45 °C 등온에서 benzene+alcohol( $C_1$ - $C_4$ ) 혼합계와 60 °C 등온에서 toluene, *p*-xylene+alcohol( $C_1$ - $C_4$ ) 혼합계의 기액평형조성을 정적 측정방법의 일환인 head space gas chromatography(H.S.G.C)를 이용하여 측정하였다. 측정된 대부분의 이성분계 혼합물에서 최소공비점이 발견되었고, 실험을 통해 얻은 기액평형 데이터는 각각  $g^E$  모델식으로 그 상관관계를 알아보았다. 이와 함께 동일 혼합계의 과잉 몰부피를 25 °C 등온하에서 digital vibrating tube densitometer를 이용하여 측정하였으며, 실험으로 얻은 데이터는 5개의 매개변수를 사용한 Redlich-Kister 다항식을 이용하여 합치시켜 보았다.

**Abstract**—Isothermal vapor-liquid equilibria have been studied for binary mixtures of benzene+alcohol( $C_1$ - $C_4$ ) at 45 °C and toluene, *p*-xylene+alcohol( $C_1$ - $C_4$ ) at 60 °C by using head space gas chromatography(H.S.G.C), one of the static measuring methods. Most of the measured binary systems show minimum boiling azeotropes. These experimental VLE data were correlated with conventional  $g^E$  models. The excess molar volumes have been measured also for the same binary mixtures at 25 °C by using digital vibrating tube densitometer. The experimental data were fitted with 5-parameter Redlich-Kister equation.

**Key words** : VLE,  $V^E$ , Benzene, Toluene, *p*-Xylene

## 1. 서 론

순수 및 혼합물의 무한 희석시의 열역학 성질과 상평형 데이터는 분리공정 설계시 최적조건을 주어 많은 양의 에너지를 절감시키고, 학문적으로 분자 열역학의 규명과 용액 거동, 용액의 평가, 열역학 모델 연구 등에 사용이 되며 새로운 공정의 개념 확립에 필수적인 요소가 된다. 또한 순수 유체와 혼합물의 volumetric property는 동점도나 표면장력과 같은 유용한 thermophysical property와 연관이 되며 정압하의 열량적 측정값들을 등온하의 데이터로 바꾸는 데도 이용될 뿐만 아니라, 열역학 모델식의 interaction parameter의 결정에도 사용이 된다.

혼합물의 열역학적 성질은 혼합물을 구성하는 각 성분의 분자간력에 의존하며 이에 따라 전 농도 범위에서 측정된 과잉 몰부피는 혼합물 조성들 사이의 상호 작용을 이해하는데 도움이 되며 기액상 평형 데이터는 상태방정식이나  $g^E$  모델식, mixing rule 등의 전개에 필수적인 자료가 된다.

본 연구자들은 그동안 정적기액평형 측정방법의 일환인 head space gas chromatography(H.S.G.C)를 이용한 기액평형 측정방법을 개발하

여 그 정확성을 검토하고, 또한 과잉 몰 엔탈피와 부피( $h^E$ ,  $V^E$ ) 등 특히 유용한 열역학 과잉성질의 측정방법을 정리하여 이들 방법으로써 2성분계 및 3성분계의 기액평형 데이터와 열역학 성질을 체계적으로 측정 보고하여 왔다[1-4]. 본 고에서는 이러한 연구의 일환으로 석유화학공업에서 유기용매로 가장 널리 사용되며, 에탄올의 공비종류 등에 제3의 물질로 사용되는 등 그 사용처가 광범위한 benzene을 비롯하여 toluene, *p*-xylene 등의 방향족 탄화수소와  $C_1$ - $C_4$  알코올계의 기액평형 데이터를 측정 제시하였으며, 동일계에 대한 과잉 몰부피를 측정하였다.

기액평형 데이터는 Margules[5], van Laar[6], Wilson[7], NRTL[8], UNIQUAC[9] 등의 각  $g^E$  모델식에 의해 상관관계를 조사하였고, 과잉 몰부피 측정 데이터는 Redlich-Kister의 다항식[10]을 이용하여 그 상관관계를 알아보았다.

## 2. 이 론

### 2-1. 기액 평형

Kolb[11]는 실험을 통해 G.C의 크로마토그램 피크면적은 증기압

과 비례한다는 사실을 입증하였고, 활동도계수를 크로마토그램의 피크면적에 연결하면 식 (1)과 같이 나타낼 수 있다.

$$\gamma_i = \frac{A_i}{x_i A_i^0} \quad (1)$$

Gibbs-Duhem식으로부터 Redlich-Kister는 열역학적 일치성 시험을 위해 적분식[10]을 유도하였고, 기액평형 데이터가 이를 만족한다면 정확도의 필요조건을 갖추었다고 말할 수 있다. 이것을 식 (1)과 연결하면 2성분계에 있어 표준물질의 피크면적비  $\ln(A_i^0/A_j^0)$  값을 계산할 수 있고, 이를 이용해 활동도계수의 비인  $\gamma_i/\gamma_j$ 의 값을 구할 수 있으며, 식 (2)와 (3)을 이용하여 각각의 활동도계수를 구할 수 있다[1].

$$\ln \gamma_1 = \int_0^1 \ln(\gamma_1/\gamma_2) dx_1 + x_2 \ln(\gamma_1/\gamma_2) \quad (2)$$

$$\ln \gamma_2 = \int_0^1 \ln(\gamma_1/\gamma_2) dx_1 - x_1 \ln(\gamma_1/\gamma_2) \quad (3)$$

평형용기인 glass vial내에서 처음에 주입한 액상은 기상으로 휘발하여 상호간에 평형에 도달하게 되므로 기상으로 휘발된 양을 식 (4)의 SRK 상태방정식으로 계산하고, 초기의 값을 변화시키며 반복법에 의해 실제 액상농도를 계산하였다. SRK 상태방정식의 계산시 사용되는 임계온도, 임계압력 및 이심인자( $\omega$ , acentric factor) 등의 값은 문헌값과 Lee-Kesler[12] 방법으로 예측한 값을 이용하였다.

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2+hV} \quad (4)$$

여기서

$$a = \frac{0.42748 R^2 T_c^2}{P_c} [1 + f_\omega (1 - T_r^{1/2})^2]$$

$$f_\omega = 0.315 + 1.60 \omega - 0.166 \omega^2$$

$$b = \frac{0.08664 R T_c}{P_c}$$

## 2-2. 과잉부피

물당 과잉부피의 측정본 실험에서는 밀도를 측정하여 환산하는 방법을 취하였다. 밀도측정은 정확성 면에서 좀더 인정받고 있는 방법 중의 하나인 vibrator method를 사용하였다. 이 방법으로는 두 표준유체를 필요로 하며 본 실험에서는 건조공기와 물을 사용하였다.

순수성분 및 혼합물의 밀도가 측정되면 식 (5)를 이용하여 과잉 물부피를 계산할 수 있으며,  $\rho_m$ 은 혼합물의 밀도를 나타낸다.

$$V^E = \left( \frac{x_1 M_1 + x_2 M_2}{\rho_m} \right) - \frac{x_1 M_1}{\rho_1} - \frac{x_2 M_2}{\rho_2} \quad (5)$$

식 (6)은 과잉 물부피 실험값의 상관관계를 보기 위한 Redlich-Kister의 다항식[10]이며, 실험값과 Redlich-Kister 다항식을 이용하여 합치한 값과의 평균편차( $S_d$ )는 식 (7)을 이용하여 계산할 수 있다. 여기서  $N$ 은 실험 데이터의 수, 그리고  $n$ 은 Redlich-Kister 다항식의 매개변수의 수로써 본 실험에서는 5개의 매개변수를 이용하여 합치해 보았다.

$$V^E = x_1 x_2 \sum_{i=1}^n A_i (x_1 - x_2)^{i-1} \quad (6)$$

$$S_d = \left[ \frac{\sum_i (V_{calc,i}^E - V_{exp,i}^E)^2}{(N-n)} \right]^{1/2} \quad (7)$$

## 3. 실험

### 3-1. 실험장치

기액평형 실험에 사용된 장치는 Hewlett-Packard사의 HP 19395A head space sampler(H.S.S)와 5890 ser. II gas chromatography, 그리고 3394 integrator를 연결하여 사용하였다. 과잉물부피 데이터는 측정된 순수 및 혼합물의 밀도로부터 계산하였으며, 밀도측정에는 Anton PAAR사의 DMA 48 모델 digital vibrating tube densitometer를 사용하였다. 장치의 정확도는  $\pm 1 \times 10^{-4} \text{ g/cm}^3$ 이다.

### 3-2. 시 약

각 이성분계 기액평형과 과잉부피측정 실험에 사용한 시약은 모두 사용전에 molecular sieve 3 Å를 사용하여 drying하였으며, 처리 후의 순도는 G.C분석을 통해 모두 99.8 wt% 이상임을 확인하였다. 또한 densitometer를 이용하여 측정된 밀도는 문헌치와 비교하여 Table 1에 명시한 바와 같다. 밀도 측정에 사용한 기준물질로는 건조공기와 이온교환수를 두 번 증류한 이차 증류수를 사용하였다.

### 3-3. H.S.G.C의 분석조건

H.S.G.C에 의한 기상 평형시료 분석에 사용한 운반기체로는 초고순도의 He 기체를 사용했으며 검출기로는 TCD를 사용하였다. 각 이성분계 기액평형 측정에 따른 분석조건 및 측정온도는 Table 2에 나타내었다.

### 3-4. 실험방법

H.S.S내의 항온조 온도를 Table 2에 명시한 측정온도로 조절시킨 후 미리 계산한 조성비로 정확한 중량을 평량하여 약 3 ml의 혼합액을 만든다. 우선 휘발성이 낮은 성분을 먼저 glass vial에 주입한 후 teflon rubber septum과 알루미늄 마개를 이용하여 밀봉한 후 나머지 성분을 syringe를 이용하여 주입하므로써 혼합시료를 만들게 된다. Glass vial을 항온조에 넣고 2시간 이상 기다려 glass vial내에서 휘발

Table 1. Densities of the used chemicals in this study

Chemicals	$\rho(\text{g/cm}^3)$ at 25 °C	
	Lit. value	Present study
Benzene	0.8740 <sup>a</sup>	0.8735
Toluene	0.86219 <sup>b</sup>	0.8621
<i>p</i> -Xylene	0.85661 <sup>b</sup>	0.8567
Methanol	0.78637 <sup>c</sup>	0.7866
Ethanol	0.78500 <sup>d</sup>	0.7850
1-Propanol	0.79957 <sup>e</sup>	0.7994
2-Propanol	0.78126 <sup>c</sup>	0.7813
1-Butanol	0.8060 <sup>c</sup>	0.8056

a: Ref. 14, b: Ref. 15, c: Ref. 16, d: Ref. 17, e: Ref. 18.

Table 2. Experimental conditions of G.C and head space analysis

Condition of G.C	Column	FFAP(25 m × 0.2 mm × 0.3 μm) Polyethyleneglycole-TPA modified
	Detector	TCD
	Carrier gas	He
	Injector temp.	150 °C
	Detector temp.	200 °C
	Oven temp.	80 °C, 90 °C, 100 °C
Condition of headspace sampler	Bath temp.	45 °C, 60 °C
	Carrier gas	He

된 기상과 액상 사이에 상평형이 이루어지면 자동 시료채취기로 기상만이 채취되어 가스크로마토그래피에 의해 분석되게 된다. 각각의 혼합시료에 대하여 검출된 각 성분의 피크면적은 적분기에서 적분되고 이 값을 이용하여 기액평형 데이터를 계산한다.

Vibrating tube를 이용한 밀도측정은 기준물질의 진동주기와 밀도를 이용한 비교 측정법으로, 본 실험에서는 기준물질로 건조공기와 물을 선택하여 순수물질 및 혼합시료의 밀도를 측정하였다. 제조된 시료는 장치의 U-tube내에 공급되고, 온도 평형에 도달한 후의 진동주기를 측정하게 된다. 측정된 진동주기는 장치내에서 자동적으로 밀도값으로 환산되므로 그때의 밀도를 기록한다.

## 4. 결과 및 고찰

### 4-1. 기액평형

실험을 통해 얻어진 기액평형 데이터는 각각의  $g^E$  모델식들에 합

치해 보았고, 그때의 매개변수와 측정한 기액상 평형 조성 데이터는 Table 3-5에 명시하였다. 여기서 전압 P는 직접 측정한 값이 아닌, 열역학적 관계수식을 이용해 계산한 값이며,  $g^E$  모델 매개변수  $A_{ij}$ 는 다음과 같다[13].

$$\text{Wilson} : A_{ij} = (\lambda_{ij} - \lambda_{ii}) \text{ cal/mole}$$

$$\text{NRTL} : A_{ij} = (g_{ij} - g_{ji}) \text{ cal/mole}$$

$$\text{UNIQUAC} : A_{ij} = (u_{ij} - u_{ji}) \text{ cal/mole}$$

실험에 의해 얻어진 기상조성과,  $g^E$  모델 매개변수로써 재계산한 기상 평형조성간의 평균편차는  $\Delta Y(|Y_{exp} - Y_{calc}|)$ 로 표시하였는데, 대부분의 혼합계에서 0.5 % 정도의 오차로 좋은 상관관계를 보였으며 이를 Table 6에 나타내었다.

Fig. 1은 용이한 비교를 위해 알코올을 제2성분으로 선택했을 때의 기액평형조성을 동시에 도시한 결과이다. Benzene(1)+alcohol(2), toluene(1)+alcohol(2) 그리고 p-xylene(1)+alcohol(2) 혼합계의 각각

Table 3. Experimental VLE data for the systems of benzene with alcohols at 45 °C

P(mmHg)	X <sub>1</sub>	Y <sub>1</sub>	P(mmHg)	X <sub>1</sub>	Y <sub>1</sub>	P(mmHg)	X <sub>1</sub>	Y <sub>1</sub>	P(mmHg)	X <sub>1</sub>	Y <sub>1</sub>
methanol(1)+benzene											
235.29	.0031	.0498	359.33	.0640	.4041	419.67	.4724	.5459	369.84	.9173	.8068
239.52	.0038	.0678	372.55	.0862	.4296	420.40	.5537	.5583	365.60	.9294	.8229
261.60	.0098	.1507	376.28	.0998	.4368	419.45	.6302	.5852	358.34	.9449	.8501
289.13	.0200	.2382	387.68	.1247	.4588	415.68	.7020	.6144	348.67	.9607	.8868
307.97	.0269	.2891	397.31	.1538	.4773	412.64	.7237	.6338	341.84	.9725	.9141
314.70	.0305	.3059	408.10	.2298	.4994	409.33	.7600	.6531	333.01	.9846	.9468
340.86	.0509	.3660	413.97	.3605	.5167	389.16	.8679	.7331	325.29	.9902	.9855
ethanol(1)+benzene											
247.37	.0158	.1060	295.31	.1486	.2992	299.36	.5198	.4095	251.12	.8516	.6068
265.68	.0359	.1799	299.68	.2216	.3238	299.67	.5288	.4073	231.78	.8998	.6861
270.96	.0449	.2001	300.87	.2490	.3331	292.48	.6158	.4446	223.97	.9193	.7209
278.17	.0594	.2273	302.32	.3150	.3508	289.65	.6504	.4581	222.79	.9303	.7262
282.40	.0747	.2433	302.61	.3559	.3614	284.79	.7100	.4768	206.38	.9604	.7978
284.02	.0963	.2501	302.24	.4192	.3759	272.15	.7500	.5265	186.26	.9748	.9122
287.66	.1077	.2657	301.48	.4500	.3869	264.52	.8103	.5564	180.18	.9900	.9542
benzene(1)+1-propanol											
75.99	.0144	.1493	178.79	.2476	.6984	226.11	.6453	.8232	234.56	.9298	.9089
85.16	.0265	.2506	191.52	.3141	.7306	230.32	.7089	.8400	233.31	.9533	.9249
116.26	.0713	.4747	206.29	.4157	.7664	231.56	.7360	.8460	232.45	.9609	.9335
127.27	.0972	.5288	208.12	.4504	.7711	234.18	.8084	.8631	230.63	.9738	.9504
129.35	.1006	.5381	216.86	.5220	.7946	235.04	.8496	.8741	227.41	.9896	.9768
162.07	.1569	.6528	217.49	.5352	.7964	235.39	.8991	.8913			
171.78	.2204	.6796	224.67	.6144	.8182	235.05	.9195	.9001			
benzene(1)+2-propanol											
144.53	.0154	.0910	206.03	.1505	.4319	263.68	.5198	.6658	264.61	.8498	.7734
158.81	.0351	.1891	218.77	.1927	.4837	262.91	.5240	.6610	257.59	.9188	.8202
162.64	.0443	.2128	234.63	.2508	.5432	265.00	.6150	.6890	255.50	.9293	.8322
170.53	.0602	.2594	240.67	.2926	.5654	266.38	.6505	.7055	249.40	.9533	.8658
179.46	.0741	.3073	249.10	.3505	.5973	267.02	.7040	.7193	247.49	.9606	.8759
184.21	.0877	.3310	249.84	.3804	.6003	266.99	.7500	.7353	239.74	.9755	.9170
189.53	.1065	.3571	256.70	.4496	.6337	266.26	.7946	.7543	233.31	.9886	.9517
benzene(1)+1-butanol											
34.96	.0147	.2956	134.01	.2540	.8509	194.61	.6012	.9252	218.89	.9138	.9635
45.03	.0314	.4616	143.40	.2957	.8651	197.42	.6492	.9285	220.03	.9297	.9675
50.68	.0447	.5262	158.62	.3513	.8850	204.29	.6983	.9368	221.04	.9467	.9719
60.08	.0643	.6076	164.24	.3983	.8917	206.90	.7495	.9402	221.79	.9578	.9759
66.21	.0740	.6482	173.95	.4490	.9029	210.34	.8008	.9456	222.81	.9745	.9832
83.01	.1002	.7283	183.53	.5081	.9133	214.65	.8492	.9534	223.71	.9889	.9920
114.32	.1798	.8153	187.87	.5484	.9179	218.22	.9007	.9615			

Table 4. Experimental VLE data for the systems of toluene with alcohols at 60 °C

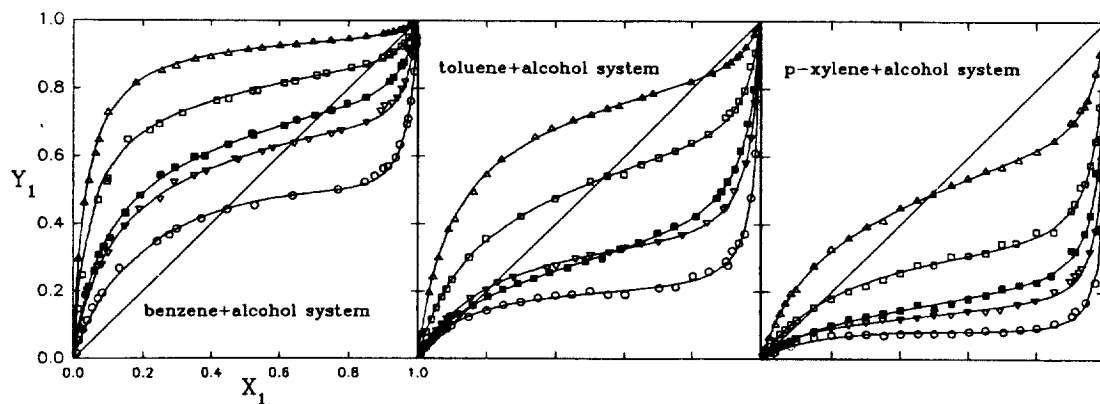
P(mmHg)	X <sub>1</sub>	Y <sub>1</sub>	P(mmHg)	X <sub>1</sub>	Y <sub>1</sub>	P(mmHg)	X <sub>1</sub>	Y <sub>1</sub>	P(mmHg)	X <sub>1</sub>	Y <sub>1</sub>
methanol(1)+toluene											
225.52	.0143	.3895	490.66	.1490	.7396	602.45	.5534	.8091	635.50	.9003	.9020
285.00	.0271	.5222	512.82	.1974	.7539	605.40	.5995	.8122	635.40	.9153	.9109
361.24	.0444	.6288	565.81	.2486	.7858	611.09	.6498	.8197	634.84	.9300	.9208
386.57	.0618	.6551	573.73	.2981	.7901	618.92	.7005	.8319	633.67	.9449	.9316
410.31	.0807	.6776	604.29	.3989	.8089	623.53	.7504	.8412	631.40	.9595	.9474
468.23	.0923	.7226	605.33	.4477	.8094	629.18	.7994	.8571	628.40	.9752	.9651
449.92	.0997	.7095	591.43	.4997	.7984	633.40	.8500	.8762	624.43	.9899	.9845
ethanol(1)+toluene											
180.96	.0155	.2403	333.78	.2291	.6309	370.71	.5987	.7227	370.31	.9147	.8799
207.36	.0274	.3440	345.22	.2996	.6513	372.01	.6251	.7288	368.18	.9298	.8964
231.67	.0419	.4192	348.42	.3505	.6576	375.85	.7217	.7573	365.47	.9453	.9167
264.53	.0758	.5008	352.85	.3995	.6676	376.39	.7670	.7727	363.26	.9574	.9324
287.53	.0992	.5482	359.35	.4433	.6833	376.42	.7997	.7951	359.56	.9747	.9572
290.82	.1063	.5545	362.13	.4983	.6909	375.45	.8453	.8203	355.51	.9906	.9826
312.40	.1550	.5940	365.32	.5422	.7016	371.16	.9048	.8725			
1-propanol(1)+toluene											
151.99	.0153	.0936	189.74	.1500	.3332	201.35	.4997	.4740	165.04	.9298	.8167
157.59	.0297	.1334	193.47	.2006	.3587	199.24	.6005	.5245	161.10	.9444	.8489
168.49	.0454	.2050	196.38	.2507	.3828	195.16	.6995	.5763	157.01	.9594	.8838
173.65	.0618	.2357	198.43	.2990	.4035	187.13	.8013	.6441	152.67	.9749	.9218
177.89	.0738	.2607	199.85	.3501	.4235	180.08	.8495	.6991	147.56	.9903	.9688
179.62	.0887	.2708	201.39	.4011	.4529	171.55	.8991	.7647			
181.70	.1004	.2835	201.53	.4502	.4573	167.90	.9150	.7937			
2-propanol(1)+toluene											
171.42	.0194	.2005	302.18	.2525	.6058	358.55	.6634	.7613	360.98	.9449	.9287
193.30	.0375	.3015	310.70	.3023	.6253	361.15	.7080	.7767	359.74	.9577	.9417
214.74	.0575	.3818	323.17	.3587	.6546	363.26	.7518	.7946	358.34	.9686	.9541
232.49	.0743	.4375	331.09	.4121	.6740	364.71	.7961	.8156	356.37	.9803	.9705
245.44	.0949	.4736	342.20	.4649	.7023	365.47	.8390	.8420	354.29	.9917	.9870
256.87	.1142	.5033	345.14	.5145	.7104	364.97	.8809	.8682			
264.84	.1262	.5227	351.17	.5660	.7299	363.06	.9209	.9038			
288.92	.1875	.5767	354.76	.6174	.7435	362.18	.9333	.9148			
toluene(1)+1-butanol											
63.46	.0100	.0733	109.20	.2010	.5461	143.33	.5838	.7502	147.52	.9310	.8930
71.58	.0333	.1961	116.38	.2437	.5911	146.04	.6518	.7741	147.01	.9404	.9013
75.20	.0450	.2429	127.95	.3409	.6573	147.17	.6836	.7859	145.53	.9578	.9229
80.07	.0613	.2997	132.56	.3882	.6828	149.28	.7966	.8213	142.67	.9817	.9606
88.40	.0907	.3831	136.74	.4504	.7066	149.37	.8592	.8459	141.21	.9906	.9790
91.87	.1104	.4139	139.40	.5021	.7231	148.70	.8999	.8691			
101.72	.1644	.4937	142.22	.5495	.7420	148.29	.9129	.8785			

Table 5. Experimental VLE data for the systems of *p*-xylene with alcohols at 60 °C

P(mmHg)	X <sub>1</sub>	Y <sub>1</sub>	P(mmHg)	X <sub>1</sub>	Y <sub>1</sub>	P(mmHg)	X <sub>1</sub>	Y <sub>1</sub>	P(mmHg)	X <sub>1</sub>	Y <sub>1</sub>
methanol(1)+ <i>p</i> -xylene											
131.85	.0134	.6131	503.89	.2463	.9102	557.36	.5991	.9242	582.98	.9149	.9510
218.88	.0292	.7705	535.39	.2956	.9175	567.70	.6474	.9283	585.37	.9296	.9568
287.81	.0582	.8279	515.48	.3488	.9125	562.90	.6992	.9260	595.29	.9602	.9797
334.20	.0875	.8540	533.42	.3973	.9175	567.40	.7495	.9287	603.98	.9746	.9909
366.37	.0973	.8683	557.39	.4484	.9239	566.80	.7993	.9283			
433.18	.1468	.8913	553.19	.4988	.9227	572.56	.8499	.9347			
485.20	.1979	.9056	555.17	.5469	.9234	581.13	.8996	.9472			
ethanol(1)+ <i>p</i> -xylene											
94.76	.0140	.4618	258.28	.2037	.8224	322.44	.6002	.8802	351.14	.9303	.9530
131.08	.0294	.6160	272.80	.2546	.8353	323.30	.6520	.8813	352.33	.9451	.9606
155.18	.0456	.6789	291.63	.3067	.8510	329.33	.7010	.8903	353.68	.9594	.9703
180.34	.0694	.7273	299.36	.3491	.8571	333.07	.7496	.8967	354.77	.9747	.9794
187.04	.0762	.7381	297.25	.4017	.8553	337.98	.8010	.9073	354.02	.9952	.9917
192.92	.0895	.7471	308.66	.4491	.8657	343.76	.8496	.9218			

Table 5. Continued

P(mmHg)	X <sub>1</sub>	Y <sub>1</sub>	P(mmHg)	X <sub>1</sub>	Y <sub>1</sub>	P(mmHg)	X <sub>1</sub>	Y <sub>1</sub>	P(mmHg)	X <sub>1</sub>	Y <sub>1</sub>
205.22	.1029	.7644	310.53	.5008	.8675	347.70	.8998	.9377			
231.98	.1486	.7962	317.41	.5496	.8747	350.11	.9150	.9480			
1-propanol(1)+ <i>p</i> -xylene											
67.62	.0170	.2489	122.11	.1994	.6201	144.27	.6001	.7431	148.50	.9303	.9116
77.43	.0276	.3511	129.31	.2587	.6527	146.31	.6500	.7633	147.97	.9454	.9251
86.02	.0433	.4219	129.94	.3007	.6557	147.93	.7000	.7829	147.05	.9609	.9464
93.86	.0589	.4760	135.49	.3493	.6827	148.82	.7495	.7982	146.37	.9738	.9617
95.47	.0729	.4862	137.28	.3994	.6913	149.58	.8003	.8213	145.24	.9896	.9837
103.87	.0890	.5352	137.47	.4494	.6928	149.76	.8498	.8464			
107.74	.0989	.5553	141.56	.5003	.7190	149.29	.8991	.8842			
121.89	.1499	.6193	141.60	.5488	.7192	148.94	.9158	.8976			
2-propanol(1)+ <i>p</i> -xylene											
77.85	.0143	.3443	195.93	.1984	.7693	239.40	.5486	.8365	274.03	.8999	.9371
90.98	.0282	.4438	201.19	.2490	.7777	247.54	.5995	.8530	275.67	.9155	.9466
115.92	.0433	.5714	207.11	.2990	.7875	252.02	.6499	.8622	276.63	.9293	.9527
130.67	.0593	.6239	219.43	.3484	.8072	256.58	.7000	.8730	278.88	.9599	.9709
149.84	.0878	.6775	227.49	.3990	.8196	259.53	.7497	.8812	279.91	.9753	.9812
148.74	.0989	.6747	236.09	.4490	.8329	265.20	.8001	.8998	280.83	.9904	.9924
183.45	.1577	.7488	245.75	.4988	.8474	270.33	.8497	.9183			
1-butanol(1)+ <i>p</i> -xylene											
56.28	.0162	.0961	73.67	.1993	.3821	76.99	.6004	.5506	66.37	.9303	.8346
59.27	.0290	.1513	75.08	.2513	.4088	76.34	.6501	.5891	64.98	.9451	.8655
64.07	.0519	.2308	75.99	.3012	.4291	75.92	.6983	.6067	63.61	.9585	.8971
65.27	.0601	.2492	76.36	.3489	.4401	74.78	.7506	.6415	61.98	.9762	.9361
65.95	.0737	.2597	76.87	.4012	.4621	73.55	.8008	.6730	60.57	.9896	.9704
68.43	.0910	.2974	77.17	.4489	.4824	71.26	.8496	.7242			
68.39	.1010	.2967	77.33	.5043	.5097	68.22	.8996	.7946			
71.77	.1496	.3516	77.29	.5497	.5265	67.66	.9148	.8069			

Fig. 1. VLE compositions for the binary systems of benzene(1)+alcohol(2) at 45 °C and toluene(1), *p*-xylene(1) with alcohols(2) at 60 °C.

○: methanol, ▽: ethanol, □: 1-propanol, ■: 2-propanol, △: 1-butanol

의 기액평형조성을 비교해 본 결과 알코올의 탄소수가 증가할수록 공비점이 성분 1의 조성이 농후한 지역으로 이동해 가고 있음을 알 수 있다. Benzene+1-butanol, *p*-xylene+methanol, *p*-xylene+2-propanol 혼합계에서는 공비점이 발견되지 않았다. Fig. 2는 모든 혼합계에 대한 P-X-Y 도표로서 benzene+1-butanol, *p*-xylene+methanol계는 비교적 큰 기액상 조성의 편차에 따라 비점곡선과 조점곡선 사이의 넓은 기액상의 혼합 영역을 보인다. Fig. 1, 2에서 실선은 Table 6-8의 가장 잘 합치된  $g^E$  모델에 의해 계산된 값을 나타낸다.

#### 4-2. 과잉 몰부피

Table 9-11에는 25 °C에서 측정된 모든 혼합계의 밀도로부터 식 (5)를 이용하여 계산한 몰당 과잉부피의 실험값들을 나타내었다.

Table 12에는 실험에 의해 구한 과잉 몰부피값을 식 (6)의 Redlich-Kister 다항식에 상관시켜 얻은 5개의 매개변수값과, 그 매개변수값을 식 (5)에 대입하여 재계산했을 때의 과잉 몰부피값과 실험값과의 표준편차  $S_d$ 를 명시하였다. 과잉 몰부피값들은 방향족 화합물의 증가에 따라서 음에서 양으로의 편차값을 보이고 있으며, 각 이성분계에 대한 실험값과 Redlich-Kister의 다항식에 의한 계산값과의 평균편차는 모두 평균 1% 정도의 적은 편차로 일치하였다. Fig. 3은 전 혼합물에 대해 알코올을 이성분으로 한 몰당 과잉부피를 도시해 본 결과이다. 각 그림에 있어 실선은 5개의 매개변수를 사용하여 Redlich-Kister 다항식에 의해 계산된 과잉 몰부피값을 나타낸다. Fig. 3에서, 같은 탄소수를 갖는 alkan-2-ol과의 혼합물이 alkan-1-ol과의 혼합물보다 더 큰 과잉 몰부피값을 갖는데, 이는 가지달린 형

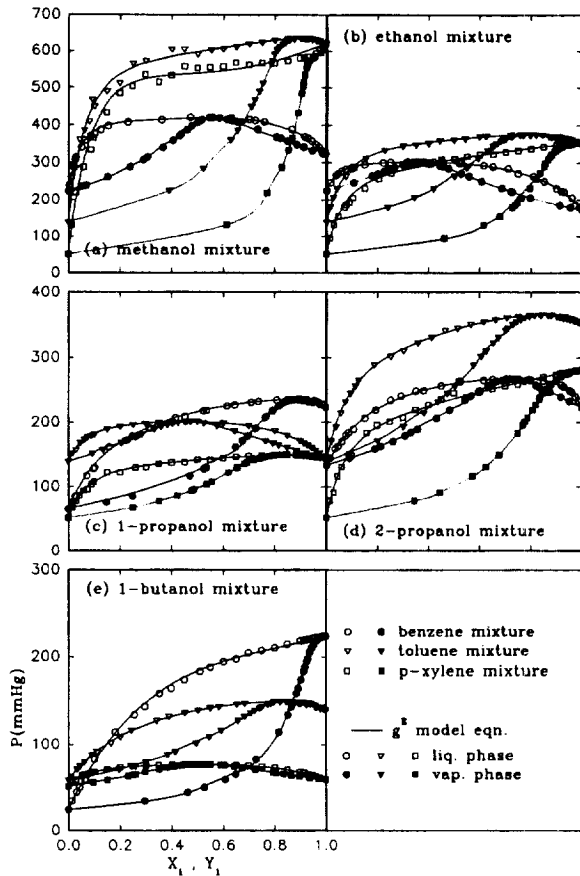


Fig. 2. Total pressures for systems of benzene(1)+alcohols(2) at 45 °C and toluene(1), *p*-xylene(1) with alcohols at 60 °C.

Table 6. Fitted  $g^E$  model parameters and mean deviations of vapor phase mole fraction for the benzene mixtures at 45 °C

System	$g^E$ model	$A_{12}$	$A_{21}$	$\alpha$	$\Delta Y$
Methanol(1) +benzene	Margules	2.2779	1.4290		0.0201
	van Laar	2.3999	1.4818		0.0149
	Wilson	1904.6139	-27.0595		0.0042
	NRTL	631.0246	1320.1942	0.5295	0.0051
	UNIQUAC	-166.2907	1318.4472		0.0075
Ethanol(1) +benzene	Margules	2.0211	1.2924		0.0176
	van Laar	2.1416	1.3296		0.0143
	Wilson	1522.2561	94.7676		0.0077
	NRTL	574.7738	1217.0915	0.5919	0.0076
	UNIQUAC	-163.1798	854.6976		0.0118
Benzene(1) +1-propanol	Margules	1.2715	1.7912		0.0103
	van Laar	1.2859	1.8637		0.0093
	Wilson	245.2564	1128.5710		0.0062
	NRTL	1063.3327	602.8413	0.6704	0.0050
	UNIQUAC	481.6251	-48.8614		0.0086
Benzene(1) +2-propanol	Margules	1.2441	1.7524		0.0128
	van Laar	1.2598	1.8242		0.0106
	Wilson	239.9855	1098.5999		0.0058
	NRTL	1040.9464	563.6176	0.6709	0.0044
	UNIQUAC	477.6902	53.2727		0.0095
Benzene(1) +1-butanol	Margules	1.0136	1.6726		0.0060
	van Laar	1.0560	1.7883		0.0050
	Wilson	204.8909	1043.1158		0.0040
	NRTL	1023.0565	452.0631	0.7230	0.0048
	UNIQUAC	397.3496	-57.0614		0.0049

Table 7. Fitted  $g^E$  model parameters and mean deviations of vapor phase mole fraction for the toluene mixtures at 60 °C

System	$g^E$ model	$A_{12}$	$A_{21}$	$\alpha$	$\Delta Y$
Methanol(1) +toluene	Margules	2.1215	1.7796		0.0127
	van Laar	2.1488	1.7805		0.0120
	Wilson	1800.1657	126.8911		0.0055
	NRTL	843.0221	1144.7264	0.5018	0.0060
	UNIQUAC	-118.8052	1236.3930		0.0077
Ethanol(1) +toluene	Margules	1.9486	1.4418		0.0103
	van Laar	2.0083	1.4560		0.0089
	Wilson	1533.0364	96.4425		0.0025
	NRTL	631.6577	1117.8393	0.5562	0.0035
	UNIQUAC	-183.7096	891.1496		0.0067
1-Propanol(1) +toluene	Margules	1.7316	1.1630		0.0102
	van Laar	1.8152	1.1842		0.0084
	Wilson	1293.4508	65.4622		0.0048
	NRTL	521.1065	1046.9380	0.6671	0.0044
	UNIQUAC	-198.8457	685.2193		0.0073
2-Propanol(1) +toluene	Margules	1.5646	1.2884		0.0081
	van Laar	1.5884	1.2900		0.0075
	Wilson	1196.9468	34.3936		0.0044
	NRTL	624.9071	874.7375	0.7042	0.0035
	UNIQUAC	-175.7098	729.8432		0.0062
Toluene(1) +1-butanol	Margules	1.0497	1.5667		0.0083
	van Laar	1.0699	1.6505		0.0067
	Wilson	130.9889	1069.8698		0.0041
	NRTL	961.3960	481.6904	0.7452	0.0033
	UNIQUAC	490.0701	145.5801		0.0062

Table 8. Fitted  $g^E$  model parameters and mean deviations of vapor phase mole fraction for the *p*-xylene mixtures at 60 °C

System	$g^E$ model	$A_{12}$	$A_{21}$	$\alpha$	$\Delta Y$
Methanol(1) + <i>p</i> -xylene	Margules	2.1024	2.1792		0.0074
	van Laar	2.0993	2.1824		0.0074
	Wilson	1809.3734	418.1889		0.0032
	NRTL	1111.9748	1046.0754	0.4574	0.0034
	UNIQUAC	-58.0595	1198.8796		0.0050
Ethanol(1) + <i>p</i> -xylene	Margules	1.9342	1.7396		0.0110
	van Laar	1.9491	1.7350		0.0108
	Wilson	1483.1543	252.1146		0.0063
	NRTL	926.1568	1101.6303	0.5787	0.0056
	UNIQUAC	-145.7686	849.3374		0.0095
1-Propanol(1) + <i>p</i> -xylene	Margules	1.8528	1.3618		0.0116
	van Laar	1.9124	1.3755		0.0099
	Wilson	1395.0981	112.4804		0.0055
	NRTL	634.6780	1081.2449	0.6121	0.0057
	UNIQUAC	-206.3472	737.7539		0.0087
2-Propanol(1) + <i>p</i> -xylene	Margules	1.7380	1.3946		0.0088
	van Laar	1.7701	1.3992		0.0083
	Wilson	1242.8385	168.0385		0.0056
	NRTL	656.9724	976.3548	0.6287	0.0055
	UNIQUAC	-172.9820	655.7052		0.0076
1-Butanol(1) + <i>p</i> -xylene	Margules	1.6602	1.1244		0.0111
	van Laar	1.7384	1.1468		0.0088
	Wilson	1207.2008	81.4211		0.0053
	NRTL	519.8393	1010.0692	0.7041	0.0045
	UNIQUAC	-207.7309	599.1691		0.0079

태와 직선형의 이성질체 사이의 분자구조 차이에 기인되는 것으로 생각된다.

Table 9. Excess molar volumes for benzene mixtures at 25 °C

$X_1$	$V^E(\text{cm}^3/\text{mol})$	$X_1$	$V^E$	$X_1$	$V^E$	$X_1$	$V^E$	$X_1$	$V^E$
Methanol(1)+benzene		Ethanol(1)+benzene		Benzene(1)+1-propanol		Benzene(1)+2-propanol		Benzene(1)+1-butanol	
.0031	-.0126	.0159	.0174	.0149	-.0088	.0155	-.0038	.0160	-.0049
.0051	-.0102	.0368	.0441	.0262	-.0187	.0352	-.0025	.0307	-.0196
.0119	.0030	.0464	.0468	.0449	-.0162	.0457	-.0116	.0522	-.0060
.0219	.0029	.0595	.0478	.0600	-.0353	.0599	.0087	.0612	-.0058
.0273	.0112	.0742	.0687	.0713	-.0286	.0751	.0094	.0760	.0029
.0325	.0102	.0985	.0782	.0912	-.0285	.0881	.0155	.0911	.0034
.0513	.0125	.1007	.0746	.1008	-.0268	.1010	.0103	.1008	.0078
.0636	.0112	.1508	.0856	.1591	-.0180	.1498	.0345	.1788	.0403
.0880	.0165	.2487	.0789	.2007	-.0051	.1928	.0631	.2034	.0449
.1018	.0163	.3145	.0882	.2487	.0037	.2511	.1282	.2535	.0721
.1280	.0188	.3501	.0751	.3013	.0216	.2899	.1418	.2932	.0785
.1534	.0212	.4142	.0437	.3533	.0375	.3508	.1853	.3544	.1128
.2324	.0225	.4559	.0303	.3859	.0486	.3804	.2192	.3997	.1401
.2691	.0276	.5196	.0176	.4502	.0646	.4496	.2242	.4510	.1462
.3612	.0198	.5280	.0244	.4998	.0831	.5025	.2563	.5080	.1634
.4735	.0029	.6154	-.0069	.5349	.0898	.5263	.2853	.5491	.1838
.5535	.0054	.6513	-.0156	.5996	.1150	.6141	.2994	.6005	.2046
.6315	-.0083	.7089	-.0223	.6436	.1158	.6511	.2977	.6482	.1886
.7040	-.0038	.7503	-.0206	.7003	.1391	.7048	.2976	.6998	.1913
.7245	-.0079	.8100	-.0341	.7346	.1238	.7489	.2682	.7506	.1899
.7596	-.0069	.8495	-.0323	.8129	.1199	.7951	.2513	.8019	.1926
.8679	-.0103	.9009	-.0315	.8550	.1065	.8489	.2227	.8493	.1582
.9001	-.0158	.9192	-.0278	.8985	.0988	.9027	.1665	.9032	.1094
.9177	-.0110	.9304	-.0267	.9149	.0737	.9145	.1530	.9144	.0970
.9296	-.0107	.9580	-.0202	.9298	.0387	.9308	.1357	.9297	.0931
.9448	-.0098	.9595	-.0196	.9526	.0532	.9523	.1092	.9448	.0770
.9601	-.0095	.9750	-.0131	.9588	.0326	.9578	.0931	.9577	.0667
.9715	-.0042	.9899	-.0038	.9748	.0229	.9739	.0628	.9749	.0457
.9850	-.0060			.9905	.0005	.9886	.0193	.9893	.0051

Table 10. Excess molar volumes for toluene mixtures at 25 °C

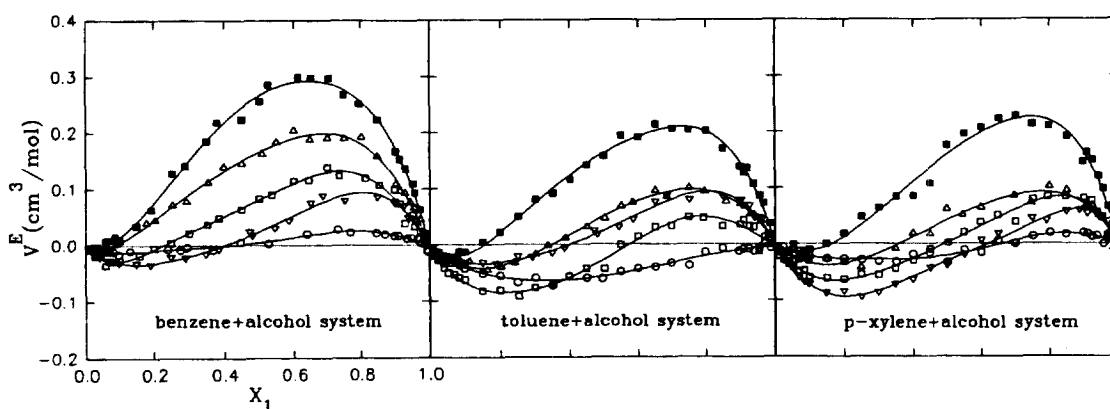
$X_1$	$V^E(\text{cm}^3/\text{mol})$	$X_1$	$V^E$	$X_1$	$V^E$	$X_1$	$V^E$	$X_1$	$V^E$
Methanol(1)+toluene		Ethanol(1)+toluene		1-Propanol(1)+toluene		2-Propanol(1)+toluene		Toluene(1)+1-butanol	
.0125	-.0078	.0159	.0174	.0138	-.0015	.0138	.0365	.0095	-.0205
.0306	.0003	.0368	.0441	.0292	.0126	.0325	.0727	.0308	-.0219
.0460	-.0076	.0464	.0468	.0449	-.0131	.0440	.0865	.0450	-.0310
.0605	-.0129	.0595	.0478	.0612	.0305	.0627	.1082	.0601	.0336
.0752	-.0082	.0742	.0687	.0740	.0320	.0803	.1360	.0761	-.0306
.0911	-.0093	.0985	.0782	.0893	.0428	.0912	.1279	.0912	-.0348
.1042	-.0123	.1007	.0746	.0993	.0346	.0995	.1384	.1124	.0294
.1502	-.0073	.1508	.0856	.1502	.0318	.1495	.1699	.1644	.0450
.2018	-.0148	.2487	.0789	.2066	.0465	.1995	.2015	.2024	-.0395
.2488	-.0382	.3145	.0882	.2496	.0481	.2502	.2041	.2410	-.0319
.3007	-.0336	.3501	.0751	.3018	.0322	.2994	.2057	.3013	.0169
.3490	-.0406	.4142	.0437	.3501	.0306	.3493	.2131	.3371	-.0020
.3992	-.0433	.4559	.0303	.3993	.0137	.3999	.1902	.3870	.0118
.4498	-.0489	.5196	.0176	.4501	-.0011	.4499	.1935	.4506	.0315
.5043	-.0608	.5280	.0244	.4985	-.0437	.5003	.1571	.5022	.0461
.5502	-.0595	.6154	.0069	.5502	.0429	.5493	.1419	.5504	.0683
.6005	-.0565	.6513	-.0156	.6008	-.0571	.5993	.1154	.5840	.0749
.6494	-.0727	.7089	-.0223	.6493	-.0693	.6497	.0910	.6498	.0957
.6996	-.0591	.7503	-.0206	.6998	-.0770	.7004	.0801	.6836	.0848
.7499	-.0673	.8100	-.0341	.7481	.0917	.7492	.0501	.7505	.1004
.8003	-.0546	.8495	-.0323	.7994	-.0809	.8004	.0223	.7957	.0942
.8501	-.0510	.9009	-.0315	.8501	-.0822	.8499	.0039	.8593	.0759
.8998	-.0427	.9192	-.0278	.9000	-.0623	.9005	-.0130	.9004	.0722
.9145	-.0368	.9304	-.0267	.9153	-.0586	.9157	-.0128	.9136	.0673
.9297	-.0287	.9580	-.0202	.9290	-.0533	.9299	-.0226	.9295	.0540
.9442	-.0261	.9595	-.0196	.9452	-.0505	.9447	-.0214	.9395	.0530
.9601	-.0205	.9750	-.0131	.9582	-.0415	.9587	-.0333	.9597	.0405
.9752	-.0144	.9899	-.0038	.9746	-.0248	.9756	-.0285	.9818	.0142
.9899	.0072			.9900	-.0197	.9900	-.0181	.9895	-.0015

Table 11. Fitted parameters by Redlich-Kister eq. and mean deviations( $S_d$ )

System	$A_1$	$A_2$	$A_3$	$A_4$	$A_5$	$S_d(\text{cm}^3/\text{mol})$
Methanol(1)+benzene	0.0193	-0.1548	0.1544	-0.0811	-0.2172	0.0044
Ethanol(1)+benzene	0.0972	-0.5448	0.3007	0.3130	-0.0957	0.0053
Benzene(1)+1-propanol	0.3246	0.6060	0.3335	0.2457	-0.5969	0.0071
Benzene(1)+2-propanol	1.0709	0.7465	-0.2492	0.5226	0.3875	0.0086
Benzene(1)+1-butanol	0.6649	0.5888	0.1965	0.3323	-0.2442	0.0074
Methanol(1)+toluene	-0.2264	-0.1757	0.0117	-0.0489	-0.1242	0.0047
Ethanol(1)+toluene	-0.2393	-0.5753	0.1447	-0.2407	-0.1432	0.0041
1-Propanol(1)+toluene	0.1070	0.3358	0.9980	0.1909	-0.3902	0.0074
2-Propanol(1)+toluene	0.6508	-0.6796	0.1520	-0.7139	-0.0970	0.0088
Toluene(1)+1-butanol	0.1981	0.6229	-0.0698	0.2103	0.0414	0.0060
Methanol(1)+ <i>p</i> -xylene	-0.0855	0.1766	0.2249	0.1365	-0.2317	0.0049
Ethanol(1)+ <i>p</i> -xylene	-0.1267	0.5282	-0.2259	0.6044	0.4985	0.0066
1-Propanol(1)+ <i>p</i> -xylene	0.0051	0.5813	0.0976	0.5145	0.0841	0.0072
2-Propanol(1)+ <i>p</i> -xylene	0.6373	0.8904	0.1544	0.5161	0.2254	0.0137
1-Butanol(1)+ <i>p</i> -xylene	0.1664	0.5796	-0.0282	0.2241	0.1323	0.0108

Table 12. The calculated activity coefficients and partial molar excess volumes at infinite dilution

System	$\gamma_{1,ext}^{CO}$	$(\gamma_{1,ext}^{CO})_{model}$	$\gamma_{2,ext}^{CO}$	$(\gamma_{2,ext}^{CO})_{model}$	$\bar{V}_1^{E,CO}(\text{cm}^3/\text{mol})$	$\bar{V}_2^{E,CO}(\text{cm}^3/\text{mol})$
Methanol(1)+benzene	14.1516	(14.7960 N)	5.7578	(5.6591)	0.1922	-0.2795
Ethanol(1)+benzene	11.3731	(11.2695 W)	3.9957	(4.1945)	1.1599	-0.5556
Benzene(1)+1-propanol	2.8042	(4.3571 N)	8.6481	(8.7691)	-0.7904	0.9129
Benzene(1)+2-propanol	3.7953	(3.7646 W)	8.7138	(7.3804)	-0.0599	2.4782
Benzene(1)+1-butanol	3.3675	(3.0319 W)	6.8149	(6.9021)	-0.3040	1.5383
Methanol(1)+toluene	10.9790	(11.0560 N)	7.2295	(7.4030)	-0.1377	-0.5869
Ethanol(1)+toluene	8.7433	(9.4113 W)	4.9282	(4.7836)	0.5782	-1.0539
1-Propanol(1)+toluene	8.4459	(7.1339 W)	3.4226	(3.4884)	0.5699	0.8597
2-Propanol(1)+toluene	5.8302	(6.1040 N)	4.0702	(4.3406)	2.0994	-0.6876
Toluene(1)+1-butanol	3.4991	(3.0558 W)	5.5243	(5.8126)	-0.6635	1.0029
Methanol(1)+ <i>p</i> -xylene	11.4700	(12.6723 W)	9.7529	(8.3583)	-0.4064	0.2218
Ethanol(1)+ <i>p</i> -xylene	9.9447	(9.6649 N)	13.6609	(7.4800)	0.9868	1.2785
1-Propanol(1)+ <i>p</i> -xylene	6.7845	(6.7694 V)	4.6262	(3.9569)	-0.9091	1.2825
2-Propanol(1)+ <i>p</i> -xylene	8.3791	(7.5539 N)	4.4191	(4.9590)	-0.3894	2.4237
1-Butanol(1)+ <i>p</i> -xylene	6.1590	(6.4829 W)	3.4759	(3.3325)	-0.5332	1.0743

Fig. 3. Excess molar volumes for systems of benzene(1), toluene(1) and *p*-xylene(1) with alcohols(2) at 25 °C.

○: methanol, □: ethanol, △: 1-propanol, ■: 2-propanol, ▽: 1-butanol

## 5. 결 론

Benzene, toluene, *p*-xylene과 알코올( $C_1$ - $C_4$ ) 혼합계의 기액평형을 H.S.G.C를 이용하여 측정하였다. 각 혼합계를  $g^E$  모델식들에 합치시켜 모든 혼합계에서 좋은 상관관계를 보임을 확인하였으며, benzene+

1-butanol, *p*-xylene+methanol, *p*-xylene+2-propanol 혼합계를 제외한 모든 혼합계에서 공비점을 발견하였다. 동일 이성분계에 대한 과잉 물부피 측정값은 알코올을 (2)성분으로 할 때 혼합물의 과잉 물부피 값이 이상성으로부터 음에서 양으로 조성에 따라 변화하였으며, Redlich-Kister의 다항식에 의한 상관관계를 살펴본 결과 각 혼합계

에 대해 1% 정도의 과잉 몰부피 편차로써 잘 합치되었다.

$\rho$  : density [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ]

## 감 사

이 연구는 충남대학교와 KM & E의 도움으로 이루어진 결과의 일부이며, 연구자들은 이에 감사드립니다.

## 사용기호

- $A_i$  : peak area of chromatogram for component i in solution  
 $A_i^o$  : peak area of chromatogram for pure component i  
 $A_{12}, A_{21}$ : parameter used in the Margules, van Laar, Wilson, NRTL, UNIQUAC equations  
 $g_{ij}$  : interaction parameter in the NRTL equation  
 $P$  : total pressure  
 $P_i^o$  : vapor pressure of pure component i  
 $u_{ij}$  : interaction parameter in the UNIQUAC equation  
 $x_i$  : liquid phase mole fraction of component i  
 $y_i$  : vapor phase mole fraction of component i  
 $A_i$  :  $i^{\text{th}}$  parameter of the Redlich-Kister equation  
 $M$  : molecular weight [ $\text{g}/\text{mol}$ ]  
 $n$  : number of fitted parameter for the Redlich-Kister equation  
 $N$  : number of experimental data  
 $S_d$  : standard deviation between calc.  $V^E$  and exp.  $V^E$  [ $\text{cm}^3/\text{mol}$ ]  
 $t$  : temperature [ $^{\circ}\text{C}$ ]  
 $V^E$  : excess molar volume [ $\text{cm}^3/\text{mol}$ ]  
 $x_i$  : mole fraction of component i

## 그리스 문자

- $\alpha$  : nonrandomness parameter in the NRTL equation  
 $\gamma_i$  : activity coefficient of component i  
 $\lambda_{ij}$  : interaction parameter in the Wilson equation

## 참고문헌

1. Park, S. J. and Rhee, B. S.: *HWAHAK KONGHAK*, **28**, 4(1990).
2. Oh, J. H., Park, S. J., Doh, M. S. and Rho, J. S.: *HWAHAK KONGHAK*, **32**, 4(1994).
3. Park, S.-J., Fischer, K. and Gmehling, J.: *J. Chem. Eng. Data*, **39**, 859(1994).
4. Park, S.-J. and Lee, T.-J.: *KJChE*, **12**, 1(1995).
5. Margules, M. S.: *S. -B. Akad. Wiss. Wien, math.-naturwiss. Kl, II*, **104**, 1234(1895).
6. Van Laar, J. J.: *Z. Phys. Chem.*, **72**, 723(1910).
7. Wilson, G. M.: *J. Amer. Chem. Soc.*, **86**, 127(1964).
8. Renon, H. and Prausnitz, J. M.: *AIChE J.*, **14**, 135(1968).
9. Abrans, D. S. and Prausnitz, J. M.: *AIChE J.*, **21**, 116(1975).
10. Redlich, O. and Kister, A. T.: *Ind. Eng. Chem.*, **40**, 345(1948).
11. Kolb, B.: *J. Chromatography*, **122**, 533(1976).
12. Reid, R. C., Prausnitz, J. M. and Poling, B. E.: "The Properties of Gases & Liquids", 4th ed., McGraw-Hill(1987).
13. Gmehling, J., Onken, U. and Arlt, W.: "Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection", DECHEMA(1981).
14. Nagata, I.: *J. Chem. Eng. Data*, **7**, 360(1962).
15. Riddick, J. A., Bunger, W. B. and Sakano, T. H.: "Organic Solvents. Techniques of Chemistry", 4th ed., Wiley Interscience, New York, **2**(1986).
16. Riddick, J. A. and Bunger, E. B.: "Organic Solvents. Physical Properties and Methods of Purification", Wiley-Interscience, New York, 4th ed.(1986).
17. Pettenati, C., Alessi, P., Fermeglia, M. and Kikic, I.: *Thermochimica Acta*, **162**, 203(1990).
18. Dean, J. A.: "Handbook of Organic Chemistry", Donnelly & Sons Co.(1987).