

Static Method를 이용한 DMF, NMF 및 Diethyl Carbonate 포함계의 고액평형 측정

박소진[†] · 황태원

충남대학교 공과대학 화학공학과
305-764 대진시 유성구 궁동 220
(2002년 9월 27일 접수, 2003년 4월 10일 채택)

Solid-Liquid Equilibria for DMF, NMF and Diethyl Carbonate Containing Systems by using Static Method

So-Jin Park[†] and Tae-Won Hwang

Department of Chemical Engineering, College of Engineering, Chungnam National University,
220 Gungdong, Yuseong-gu, Daejeon 305-764, Korea
(Received 27 September 2002; accepted 10 April 2003)

요 약

용점 측정 장치로 자체 제작한 glass still을 이용하여 정적인 방법으로 dodecane+cyclohexanol, 1-dodecanol+N,N-dimethylformamide(DMF), p-xylene+DMF, 1-dodecanol+N-methylformamide(NMF), NMF+1-octanol, acetic acid+diethyl carbonate 및 hexadecane+diethyl carbonate 계에 대한 고액평형(SLE)을 측정하였다. 측정된 고액평형 데이터는 NRTL식에 의해 계산된 값과 비교하여 보았으며, diethyl carbonate 용점의 문헌상 오류를 확인하였다.

Abstract – Solid-Liquid Equilibrium(SLE) data were measured by the static method for the systems of dodecane+cyclohexanol, 1-dodecanol+N,N-dimethylformamide(DMF), p-xylene+DMF, 1-dodecanol+N-methylformamide(NMF), NMF+1-octanol, acetic acid+diethyl carbonate and hexadecane+diethyl carbonate with the self made melting point measuring apparatus. The measured SLE data were correlated with the NRTL equation, and we found that the literature value of melting point for diethyl carbonate is not correct.

Key words: Solid-Liquid Equilibrium, Static Method, Diethyl Carbonate, NRTL

1. 서 론

화학공업에서 분리정제 공정은 시설투자비와 운전비에서 50%-80% 이상을 차지하는 주요 공정이 되며, 이 공정의 기술여하에 따라서 의약품, 염료, 농약 등 고부가가치 정밀화학제품과 고순도 반도체원료 등 수많은 첨단 신소재 물품의 창출 역시 가능해 질 수 있다[1]. 열분리 공정(thermal separation process)은 산업현장에서 사용되는 분리공정 중 가장 확실하고 일반적인 방법으로 증류, 추출, 흡수, 흡착, 결정화 등 평형단에 기초한 물질전달을 이용하는 분리방법이다[2]. 이들 중 90% 가까이 화학공업 전반에서 사용되는 증류는 타 잠열에 비해 상대적으로 큰 기화 잠열을 이용하는 에너지 다소비 공정으로, 온도에 민감하거나 기화점이 비슷한 물질 또는 공비점 형성물질에는 사용상의 제약이 있다[3]. 따라서 에너지 절감공정으로 추출 및 결정화에 의한 분리 방법 등이 강구되어 왔으며, 고액평형(SLE; solid-liquid equilibria)을 이용하는 결정화는 증류공정보다 작은 용해잠열(기화잠열의 1/2-1/10)을 이용하기 때문에 큰

본적으로 에너지를 크게 절감 할 수 있는 공정이 된다[4].

그러나 현재까지 결정화에 의한 액상화합물 분리공정의 실용화는 몇몇의 식품공업에 국한되어 왔는데, 그 원인 중 하나는 혼합물에서의 열 효과에 대한 측정상의 어려움 등으로, 지금까지 결정화 공정개발의 근간이 되는 고체-액체상간의 용액에 관한 체계적이고 집중적인 연구가 부족했던 때문이다. 우리나라는 특히 산업구조가 에너지 다소비 공정으로 되어 있어 에너지 절감공정으로의 적극적인 방향 전환이 필요하며, 국내의 엔지니어링 회사들이 최근 본격적인 플랜트 수출을 위해 공정 설계 및 최적조건의 확립에 정확한 열물성 데이터의 필요성을 절감하는 시점에서, 다양한 혼합계의 고액평형에 관한 측정 및 예측은 이러한 요구에 부합하는 당면과제가 된다.

따라서 본 고에서는 용매의 체계적 연구의 일환으로, 화학공업의 대상이 대부분 상온에서 액상화합물인 것에 비추어 주로 높은 비점과 극성으로 해서 대표적인 유기용매로 사용되는 N,N-dimethylformamide(DMF) 및 N-methylformamide(NMF)와 diethylcarbonate 혼합물에 대하여 자체 제작한 용점 측정 장치로써 dodecane+cyclohexanol, 1-dodecanol+DMF, p-xylene+DMF, 1-dodecanol+NMF, NMF+1-octanol, acetic acid+diethyl carbonate 및 hexadecane+diethylcarbonate 계의 새로운 고액평형을 측

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: sjpark@cnu.ac.kr

정하였으며, 이 과정에서 그 동안 diethyl carbonate 용점의 문헌값이 잘못 되었음을 확인하고 새로운 용점 값을 제시하였다. 또한 측정 한 실험 값은 NRTL식에 의한 계산값과 상호 비교하여 그 상관관계를 논하였다.

2. 이 론

2성분계의 고액상평형 형태는 단순 공용계(simple eutectic system), 부분 공용계(partial solid solution system) 및 완전 공용계(complete solid solution system)로 이루어지며, 모든 동결분리공정(freeze separation process)은 평형에 있는 고상과 액상에서의 성분농도의 차이를 이용한다. Fig. 1과 같이 point A에 있는 용액이 냉각됨에 따라서 고체결정이 액상에서 나타나기 시작하는 온도 B에 도달하게 되며, 대개 용액에 있는 한 성분만이 순수하게 결정화되고, 공정상 하나의 이론단수의 조작을 가능하게 한다. 평형에서는 각 상에서 각각의 성분 퓨게시티 f_i 가 같기 때문에, 고체내에 액체가 존재하지 않는다면 순수고체용질 i에 대해서는 식 (1)과 같이 된다.

$$f_i^S(T, P) = f_i^L(T, P, x_i) = x_i \gamma_i(T, P, x_i) f_i^L(T, P) \quad (1)$$

여기서 f_i^S , f_i^L 은 각각 고체, 액체 순수 성분의 퓨게시티이며, f_i^L 은 부분성질로서 액상의 퓨게시티를 나타낸다. 고체상은 순수한 용질이라고 가정하였으며 액상의 조성은 대단히 적은 양의 고체가 생겨도 크게 변화되지 않는다고 가정하였다. 한편 고체와 액체의 퓨게시티의 비는 용융 Gibbs 자유 에너지와 다음과 같은 관계가 성립하므로

$$\frac{\Delta G_i^{fus}(T, P)}{RT} = \frac{G_i^L(T, P) - G_i^S(T, P)}{RT} = \ln \frac{f_i^L(T, P)}{f_i^S(T, P)} \quad (2)$$

식 (1)과 식 (2)로부터 $\ln x_i \gamma_i$ 는 식 (3)과 같이 표현할 수 있다.

$$\ln x_i \gamma_i = -\ln \frac{f_i^L(T, P)}{f_i^S(T, P)} = -\frac{\Delta G_i^{fus}(T, P)}{RT} \quad (3)$$

용융시의 Gibbs 자유에너지를 용융과정의 엔탈피 변화($\Delta H_i^{fus}(T)$)와 엔트로피 변화($\Delta S_i^{fus}(T)$)로 연결하면 식 (4)와 같이 되며

$$\begin{aligned} \Delta G_i^{fus}(T) &= \Delta H_i^{fus}(T) - T \Delta S_i^{fus}(T) \\ &= \Delta H_i^{fus}(T_{m_i}) \left[1 - \frac{T}{T_{m_i}} \right] + \int_{T_{m_i}}^T \Delta C_{p_i} dT - T \int_{T_{m_i}}^T \frac{\Delta C_{p_i}}{T} dT \end{aligned}$$

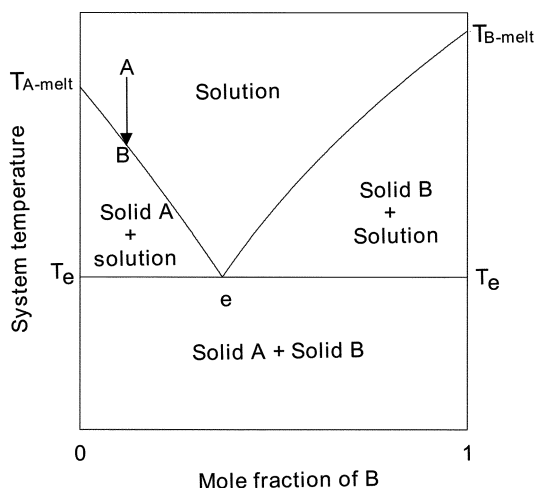


Fig. 1. Typical solid-liquid phase diagram of one eutectic mixture.

$$= RT \ln \left[\frac{f_i^L(T, P)}{f_i^S(T, P)} \right] \quad (4)$$

식 (3)과 식 (4)로부터 식 (5)와 같이 나타낼 수 있다

$$\ln x_i \gamma_i = -\frac{\Delta H_i^{fus}(T_{m_i})}{RT} \left[1 - \frac{T}{T_{m_i}} \right] - \frac{1}{RT} \int_{T_{m_i}}^T \Delta C_{p_i} dT + \frac{1}{R} \int_{T_{m_i}}^T \frac{\Delta C_{p_i}}{T} dT \quad (5)$$

식 (5)는 고체와 액체의 자유에너지(퓨게시티)에 대한 Poynting 압력보정 항들만을 무시한 것이며, 만일 용융시 열용량 변화, ΔC_{p_i} 또한 무시할 정도로 작다고 가정하면 식 (6)과 같이 간략화되고

$$\ln x_i \gamma_i = -\frac{\Delta H_i^{fus}(T_{m_i})}{RT} \left[1 - \frac{T}{T_{m_i}} \right] \quad (6)$$

다시 몰 분율 x_i 에 대해 정리하면 식 (7)의 Van't Hoff식으로 된다.

$$x_i = \frac{1}{\gamma_i} \left\{ \exp \left[\frac{\Delta H_i^{fus}(T_{m_i})}{R} \left(\frac{1}{T_{m_i}} - \frac{1}{T} \right) \right] \right\} \quad (7)$$

따라서 식 (7)을 이용하여 고액평형 조성값을 구할 수 있으며, 계산 값을 얻기 위해서는 각 순수화합물에 대한 정확한 물성을 필요로 한다 [5,6]. 실험 데이터의 상관에는 세 개의 매개변수를 갖는 NRTL식을 이용하였다[7,8].

3. 실험

3-1. 시약

실험에 사용한 시약은 Aldrich, Merck사의 시판 시약으로 분자체 (3Å, Fluka)로 건조 후 GC로 분석한 wt% 순도와 시료의 성질 중 Van't Hoff 식에 의한 고액평형 조성 계산을 위해 필요한 순수물의 물성을 Table 1에 나타내었다. Table 1에서 H_i^{fus} 은 물질의 용융잠열로 단위는 kJ/mol, T_m 은 물질의 융점으로 단위는 절대온도(K), M.W.는 분자량을 나타낸다[9].

3-2. 실험장치

Fig. 2는 자체 제작한 융점측정 장치의 개략도로써 물질의 빙점 혹은 융점을 측정 할 수 있다. 이 장치는 측정시료가 들어가는 약 300 cm³의 용적을 갖는 평형조를 포함하여, 외부와의 단열을 위하여 진공상태로 유지되는 최외각의 vacuum cell 및 system의 온도를 조절하기 위하여 항온조와 연결되어 있는, 냉각 및 가열 매체의 순환을 위한 cell 등 3중관으로 되어 있다.

융점 및 빙점측정을 위해 사용한 온도측정장치는 NAMAS사의 T100-250-1D Platinum Resistance Thermometer로써, 측정 오차 범위는 -50-250 °C 사이에서는 ±0.01 °C, -70 °C 까지는 ±0.02 °C 그리고 250 °C 이상에서는 ±0.06 °C를 넘지 않는다. 또한 정확한 빙점온도의 측정을 위

Table 1. Purity and Properties of used organic compounds [9]

Substance	M.W.	% purity	H_i^{fus} (kJ/mol)	T_m (K)
Dodecane	170.34	99.7	36.5566	263.59
Cyclohexanol	100.16	99.8	1.7547	297.58
1-dodecanol	186.32	99.7	31.3794	296.95
p-xylene	106.17	99.8	16.7934	286.08
1-octanol	130.23	99.9	23.6894	258.35
N,N-dimethylformamide	73.101	99.7	16.1428	209.85
N-methylformamide	59.07	99.7	14.2902	268.92
Acetic acid	60.05	99.8	11.5271	289.82
Hexadecane	226.45	99.7	53.3576	291.31
Diethyl carbonate	118.13	99.9	-	198.71 ^(a)

a: new experimental data of this work

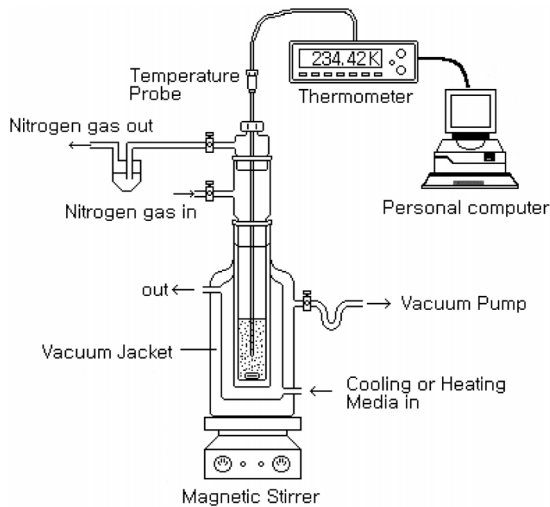


Fig. 2. Schematic diagram of SLE measuring system.

해 시간에 따른 온도의 변화를 모델 F250 Precision read out box를 통하여 컴퓨터와 연결하여 기록함으로써, 상변화에 따른 온도변화를 실시간으로 쉽게 관찰할 수 있게 하였다.

3-3. 실험방법

실험 순서는 먼저 진공펌프를 작동시켜 vacuum cell안의 공기를 제거하여 외부와의 단열을 위해 진공상태로 만든 다음 항온조의 온도를 실험하고자 하는 조성의 빙점을 측정하기 위해서는 빙점이하의 온도로 그리고 융점측정을 위해서는 예상되는 융점 이상의 온도로 맞추어 고정시켜 놓는다. 본 실험은 일차적으로 혼합물의 빙점을 측정하여 항온조의 온도를 설정한 후 정적방법으로 융점을 측정하는 방법을 택하였다. 즉, 시료의 조성을 성분 1의 전체조성 범위에서 몰분율을 대략 0.05 간격으로 변화시키면서 측정하였으며, 공용점이라 예상되는 부근에서는 그 간격을 줄여서 정확한 공용점을 찾고자 하였다. 실험방법은 시료의 조성을 정확히 측정하여 평형 cell에 넣은 후 서서히 magnetic bar로 실험이 끝날 때까지 교반을 한다. 시간이 지남에 따라 온도가 떨어지게 되는데 thermocouple에 연결된 computer의 프로그램에 의해 과냉각 후 온도변화 모양으로 빙점을 예측하여 항온조의 온도를 일차 설정하였다. 즉 액체 상태의 시료가 과냉각되면, 고상으로의 변화가 일어날 때 잠열을 내놓기 때문에 순간적으로 계의 온도는 상승하는 변화를 보이며, 과냉각 후의 최고 상승온도를 용액의 빙점으로 생각하였다. 이 점이 결정되면 항온조의 온도를 이 온도에 맞춘 후 혼합물 시료가 담긴 평형 cell을 액체 질소에 살짝 담가 시료를 고체 결정으로 만든 다음 고액평형장치에 넣고, 온도의 변화를 살피는 방법으로 측정을 수행하였다. 이때 혼합물 시료의 마지막 고체 결정이 녹는 순간의 온도를 혼합물의 융점이라 생각하여, 이 온도를 혼합물 조성에 따른 고액평형온도로 결정하였다[10].

4. 결과 및 고찰

고액평형을 측정하기 위해 자체 제작한 장치의 재현성과 실험방법의 타당성을 확인하기 위해 1-dodecanol+cyclohexane과 benzene+p-xylene 계에 대해서 냉각곡선 및 정적방법에 의해 융점을 측정하고, 그 후 문헌값을 이용해 측정된 값과 비교해 보았다[11]. 1-dodecanol+cyclohexane 계의 경우 공용점은 1-dodecanol 조성(x_1) 0.8852에서 273.42 K로 측정되었고, Benzene-pxylene의 경우 benzene 조성(x_1) 0.6160에서 253.73 K로 측정되었으며, 문헌값과의 평균편차는 각각 0.47 K와 0.87 K로 비교

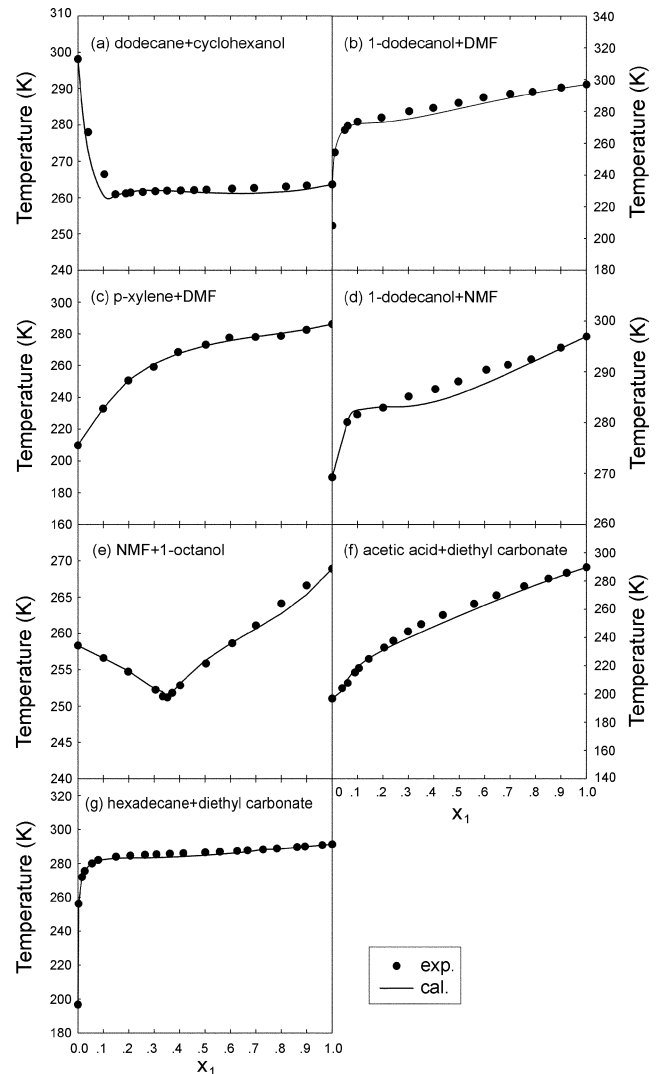


Fig. 3. SLE diagram for measured 7 binary systems.

적 잘 일치함을 확인할 수 있었다.

따라서 동일한 방법으로 dodecane+cyclohexanol, 1-dodecanol+DMF, p-xylene+DMF, 1-dodecanol+NMF, NMF+1-octanol, acetic acid+diethyl carbonate 및 hexadecane+diethyl carbonate 계 등의 융점을 측정하여 Table 2에 나타내었으며, Fig. 3은 이를 측정값을 성분 1의 전 농도범위에 따른 혼합물의 고액평형 도표로 나타낸 것이다.

Fig. 3(a)는 dodecane+cyclohexanol 혼합계의 고액평형 측정결과를 도시한 것이다. 이 계는 단순공용계로써 전 농도범위에 걸친 고액평형온도의 실험값과 NRTL식으로 계산된 평형온도의 평균 편차는 1.15 K로 비교적 작은 편차로 상관되었으며, 공용점은 dodecane 조성(x_1) 0.1482에서 260.92 K를 나타내었다. 1-dodecanol+DMF 계의 고액평형 측정 결과는 Fig. 3(b)에서 도시한 것과 같이 공용점이 존재하지 않았으며, 실험값과 NRTL식에 계산된 값의 평균 편차는 1.85 K를 나타내었다. P-xylene+DMF 계와 1-dodecanol+NMF 계의 고액평형 측정 결과도 Fig. 3(c)와 Fig. 3(d)에 도시한 것과 같이 모두 공용점이 존재하지 않았으며, 실험값과 NRTL식에 계산된 값과의 평균편차는 각각 0.68 K와 1.12 K를 나타내었다.

NMF+1-octanol 계의 고액평형 측정 결과는 Fig. 3(e)에 도시하였으며, NMF 조성(x_1) 0.3520에서 공용점이 존재하였고, 이때의 평균온도는 251.19 K이었다. 실험값과 NRTL식에 의해 계산된 값과의 평균 편차는

Table 2. Measured and calculated SLE data of experimental binary systems

x_1	$T_{exp}(\text{K})$	$T_{cal}(\text{K})$	x_1	$T_{exp}(\text{K})$	$T_{cal}(\text{K})$
dodecane(1)+cyclohexanol(2)					
0.0000	298.15	298.15	0.4043	261.96	261.70
0.0406	278.00	272.89	0.4577	262.04	261.51
0.1039	266.42	260.28	0.5051	262.16	261.36
0.1482	260.92	260.55	0.6059	262.45	261.16
0.1888	261.15	261.42	0.6928	262.63	261.18
0.2071	261.37	261.64	0.8181	263.02	261.66
0.2555	261.52	261.93	0.9002	263.31	262.31
0.3040	261.74	261.97	1.0000	263.61	263.59
0.3513	261.89	261.87			
$T_{mean} \text{ dev.}^a$			1.15 K		
1-dodecanol(1)+DMF(2)					
0.000	208.10	208.10	0.3976	282.27	278.26
0.0097	254.13	253.86	0.4971	285.44	281.69
0.0497	268.32	269.74	0.5955	288.84	285.12
0.0613	270.90	270.83	0.7004	290.98	288.61
0.1002	273.52	272.28	0.7880	292.20	291.32
0.1941	276.14	273.14	0.9013	294.93	294.50
0.3030	280.18	275.36	1.0000	296.95	296.95
$T_{mean} \text{ dev.}^a$			1.85 K		
p-xylene(1)+DMF(2)					
0.0000	209.85	209.85	0.5953	277.63	275.59
0.0988	232.92	232.89	0.6982	278.00	278.17
0.1981	250.63	250.65	0.7985	278.67	280.35
0.2980	259.12	260.96	0.8991	282.53	282.75
0.3941	268.47	267.51	1.0000	286.08	286.08
0.5027	273.10	272.55			
$T_{mean} \text{ dev.}^a$			0.68 K		
1-dodecanol(1)+NMF(2)					
0.0000	269.25	269.25	0.4963	288.10	285.57
0.0589	280.11	279.85	0.6065	290.39	287.76
0.0988	281.60	282.48	0.6911	291.39	289.65
0.2005	282.95	283.14	0.7827	292.48	291.79
0.3008	285.15	283.22	0.8993	294.75	294.57
0.4058	286.60	284.16	1.0000	296.95	296.95
$T_{mean} \text{ dev.}^a$			1.12 K		
NMF(1)+1-octanol(2)					
0.0000	258.35	258.35	0.4018	252.85	253.13
0.1004	256.62	256.60	0.5034	255.85	256.36
0.1977	254.73	254.86	0.6068	258.66	258.76
0.3050	252.25	252.32	0.6999	261.11	260.63
0.3340	251.35	251.99	0.8001	264.11	262.74
0.3520	251.19	251.00	0.8994	266.60	265.34
0.3710	251.82	251.87	1.0000	268.92	268.92
$T_{mean} \text{ dev.}^a$			0.36 K		
acetic acid(1)+diethyl carbonate(2)					
0.0000	196.71	196.71	0.3494	249.39	243.69
0.0391	204.14	202.24	0.4351	255.98	250.41
0.0610	207.82	210.45	0.5578	263.87	259.74
0.0900	215.26	217.32	0.6459	269.85	266.22
0.1050	218.31	219.96	0.7547	276.31	273.91
0.1437	224.85	225.29	0.8504	281.69	280.36
0.2045	232.93	231.57	0.9227	285.81	285.03
0.2404	237.71	234.77	1.0000	289.82	289.82
0.2983	244.31	239.59			
$T_{mean} \text{ dev.}^a$			2.43 K		

Table 2. continued

x_1	$T_{exp}(K)$	$T_{cal}(K)$	x_1	$T_{exp}(K)$	$T_{cal}(K)$
hexadecane(1)+diethyl carbonate(2)					
0.0000	196.71	196.71	0.4148	286.02	284.02
0.002.6	256.21	256.21	0.5007	286.55	284.83
0.0168	272.02	272.27	0.5588	286.93	285.48
0.0272	275.53	275.99	0.6263	287.43	286.30
0.0558	279.98	280.44	0.6675	287.76	286.83
0.0799	282.01	281.91	0.7278	288.27	288.27
0.1502	283.90	283.10	0.7832	288.81	288.38
0.2059	284.59	283.20	0.8628	289.63	289.47
0.2641	285.06	283.26	0.8933	289.95	289.88
0.3087	285.35	283.39	0.9613	290.80	290.80
0.3617	285.68	283.65	1.0000	291.31	291.31
$T_{mean} dev.^a$			0.78 K		

$$a: \frac{\sum [T_{exp} - T_{cal}]}{n}$$

0.36 K로 작은 편차로 잘 일치함을 보였다.

Acetic acid+diethyl carbonate, hexadecane+diethyl carbonate 계의 고액평형 측정 결과는 Fig. 3(f)과 Fig. 3(g)에 각각 도시하였다. Diethylcarbonate 포함 두 이성분계에서 공용점은 존재하지 않았으며, 실험값과 NRTL식에 의해 계산된 값과의 평균 편차는 각각 2.43 K, 0.78 K로 Acetic acid와의 혼합계의 상관은 다소 큰 편차를 보였으나, hexadecane과의 혼합계는 비교적 적은 오차로 잘 상관됨을 알 수 있었다. 이 융점 측정 실험에서 DMF, NMF, 1-dodecanol, p-xylene, 1-octanol, acetic acid and hexadecane에 대해 측정 한 순수성분의 융점은 문헌값과 잘 일치 하였으나, diethyl carbonate의 경우 순수성분의 융점값이 230.15 K(−43 °C)로 전하고 있는 반면 [12, 13] 실험값은 198.49K(−76.44 °C)로 측정되어 문헌값의 오류를 확인할 수 있었다.

5. 결 론

정적방법의 하나인 융점 측정법으로 dodecane+cyclohexanol, 1-dodecanol+DMF, p-xylene+DMF, 1-dodecanol+NMF, NMF+1-octanol, acetic acid+diethyl carbonate 및 hexadecane+diethyl carbonate 계의 새로운 고액평형을 측정하였다. 문헌치와 비교를 통해 장치와 측정방법의 타당성을 확인하였으며, NRTL식에 의해 계산된 융점과 실험값의 평균편차도 acetic acid+diethylcarbonate 계를 제외하고는 모두 1 K 정도의 오차로 잘 상관되었다. 특히 순수물의 융점 측정결과 diethyl carbonate의 융점은 그 동안 문헌에 알려진 230.15 K와는 달리 198.71 K임을 확인하였다.

감 사

이 논문은 과학재단 국제공동연구비 지원의 일부에 의해 연구되었으며, 이에 감사드립니다.

사용기호

ΔC_{pi}	: heat capacity change for component [i]
f_i	: fugacity for component [i]
ΔG_i^{fus}	: gibbs free energy of fusion for component [i]
ΔH_i^{fus}	: fusion enthalpy for component [i]
P	: pressure
R	: universal gas constant
T	: temperature

- T_{m_i} : melting point of component [i]
 ΔS_i^{fus} : fusion entropy for component [i]
 x_i : mole fraction for component [i]
 γ_i : activity coefficient of species i in solution

참고문헌

1. Wankat, P. C., "Equilibrium-Staged Separation in Chemical Engineering," Elsevier(1988).
2. Sattler, K. and Feindt, H. J., "Thermal Separation Processes," CCNY, New York(1994).
3. Heist, J. A., Chemical Engineering, **5**, 72(1979).
4. Heist, J. A., "Freeze Crystallization," Chemical Engineering, May 7th (1979).
5. Domańska, U., "Measurement and Correlation of the Solubility of 1-alkanol (C_{14} , C_{16}), in n-alkanes (C_7 - C_{16})," *Fluid Phase Equilibria* **114**, 175-188(1996).
6. Sandler, S. I., "Chemical and Engineering Thermodynamics," 3th edition, John Wiley & Sons, Inc.,(1997).
7. Smith, J. M. van Ness, H. C. and Abbott, M. M., "Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics," 5th edition, McGraw-Hill International editions(1996).
8. John, M. prausnitz, Rüdiger N. Lichthenthaler, Edmundo Gomes de Azeedo, "Molecular Thermodynamics of Fluid-phase Equilibria," 3th edition, Prausnitz Lichtenthaler Azevedo(1998).
9. Robery, H. Perry and Don Green, *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, 6th ed., Published by McGraw-Hill, Inc(1984).
10. Paik, S. K., "A Study on Solid-liquid Equilibria for Benzene+aniline, Benzene+nitro Benzene, p-xylene+cyclohexanol," *Korean J. Ind. & Eng. Chemistry*, **9(6)**, 864-869(1998).
11. Gmehling, J., Fischer, K., Menke, J., Rarey, J., Weinert, J. and Krafczyk, J., "Dortmund Data Bank (DDB) Overview," DDB Data Directory(2001).
12. Hand Book of Chemistry and Physics, 68th edition, CRC PRESS (1987).
13. THE MERCK INDEX, 10th edition, MERCK & CO., INC(1983).