

# Benzene + aniline, benzene + nitrobenzene, *p*-xylene + cyclohexane계의 고액평형에 관한 연구

박 소 진<sup>†</sup> · 백 승 관

충남대학교 공과대학 화학공학과  
(1998년 5월 7일 접수, 1998년 8월 3일 채택)

## A Study on the Solid-liquid Equilibria for Benzene + aniline, Benzene + nitrobenzene, *p*-xylene + cyclohexane

So-Jin Park<sup>†</sup> and Seung-Kwan Paik

Department of Chemical Engineering, Chungnam National University, Taejeon 305-764, Korea  
(Received May 7, 1998; accepted August 3, 1998)

**요 약:** 본 실험에서는 대표적인 방향족 화합물이며 유기용매로 널리 이용됨에 따라 환경문제를 유발하는 벤젠을 포함한 방향족 유기혼합물에 대한 고액평형을 자체 제작한 장치로 정적방법에 의해 측정하였다. Benzene + *p*-xylene계와 1-dodecanol + cyclohexane계로써 실험방법의 정확성과 재현성을 확인하였으며, benzene + aniline, benzene + nitrobenzene, *p*-xylene + cyclohexane계의 새로운 고액평형데이터를 측정하고 수정된 UNIFAC(Dortmund)식의 의한 계산값과도 비교하였다.

**Abstract:** In this work, the solid-liquid equilibria (SLE) of some aromatic organic mixtures including benzene, widely used as an industrial solvent, were measured by static method using our own made experimental apparatus. The accuracy and reproducibility of apparatus were tested by comparing experimental results with literature values for 1-dodecanol + cyclohexane and benzene + *p*-xylene systems. The SLE for new binary systems of benzene + aniline, benzene + nitrobenzene, *p*-xylene + cyclohexane were measured afterwards and compared with the calculated values by modified UNIFAC(Dortmund) equation.

**Key words:** SLE, Modified UNIFAC, Crystallization, Aromatic Mixture, Van't Hoff Equation

### 1. 서 론

화학공업이 대부분 화학 변화를 중심으로 행하여지는 것은 명백하지만, 전체 공정중 화학변화가 차지하는 공정보다는 반응 전후의 원료 물질과 제품의 분리, 정제 처리 공정에 많은 시간과 노력을 요하며, 분리정제공정의 물리적 조작성 시설 투자비와 운전비에서 50~80% 이상을 차지하는 주요공정이 된다. 따라서 분리정제공정의 적정성 여부에 따라 고순도의 의약품, 염료, 농약 등 고부가가치 정밀화학제품과 고순도 반도체원료 등 수많은 첨단 신소재물품의 창출이 가능해진다[1].

열분리공정(thermal separation process)은 산업현장에서 분리공정중 가장 확실하고 일반적으로 사용이 되며, 이중에 증류공정에 의한 분리법은 액상 혼합물을 효과적으로 확실하게 분리할 수 있는 방법으로, 90% 가까운 화학공업 전반에서 사용하여 왔다. 하지만, 증류는 상대적으로 큰 기화잠열을 이용하는 에너지 다소비 공정이며 공비혼합물과 고비점 혼합물계의 경우의 분리에는 제약을 갖는다[2]. 따라서 에너지 절감공정으로 추출 및 결정화에 의한 분리방법이 강구되고 있으며, 결정화에 의한 분리는 증류에서 사용하는 기화잠열의 1/2~1/10 가량의 훨씬 적은 용융잠열을 이용하므로 에너지를 크게 절감할 수 있어 생산성의 향상을 가져올 수

다. 또한 공비점 혼합물이나 열에 의한 안정성이 문제를 내포하는 물질과 separation factor가 거의 1과 같아서 selective solvents에 의해 영향을 받지 않는 성분을 분리하기 위해 이용된다. 고액평형은 이러한 결정화 공정의 근간이 되며 석유 화학공업과 냉동, 액화기체의 수송등에 있어서 중요한 역할을 한다[3]. 그러나 국내의 경우 최근 결정화에 의한 분리법 연구가 활발히 이루어지고 있으나 그에 연관된 고액평형에 관한 연구는 아직 찾아보기가 힘들다.

상간 평형 연구에 있어 상전이와 용액 현상은 주목할 만한 열효과를 동반하기 때문에, 열효과의 측정에 의해 상의 거동에 관한 정보를 얻을 수 있으며, 고액평형(Solid-liquid equilibria; SLE)을 측정하는 방법으로는 일반적으로 냉각 또는 가열곡선법과 열분석기를 사용하는 방법 등이 주로 이용된다[4]. 가열 및 냉각곡선법은 시간에 따른 시료의 온도변화를 도시하여 주로 순수물의 융점을 측정하는 방법이다. 일반적으로 과열되는 것보다 과냉되기가 쉬우므로, 냉각곡선법이 측정시간을 줄일 수 있는 반면 실험상의 오차를 유발할 수도 있어, 등온 정적방법에 의해 상의 변화를 관찰함으로써 혼합물계의 정확한 고액평형의 온도를 찾을 수 있다. 따라서 본고에서는 일차적으로 자체 제작한 장치로서 benzene + *p*-xylene, 1-dodecanol + cyclohexane계의 고액평형을 냉각곡선법과 평형온도에서의 등온 정적측정방법을 이용하여 측정 후, 문헌값과 비교, 분석하여 실험장치의 재현성과 측정방법의 타당성을 확인하였으며, 산업용 용매로 대부분의 화학공업에서 분리 및 정제문제가 대두되는 대표적 방향족 혼합물계인 benzene + aniline, benzene + nitrobenzene,

<sup>†</sup> 주 저자 (e-mail: sjpark@hombat.chungnam.ac.kr)

*p*-xylene + cyclohexane계의 새로운 고액평형을 측정, 제시하였다. 또한 단순공용혼합물인 경우에 group contribution법으로 계산되는 활동도 계수를 이용하여 고액평형을 예측할 수도 있으므로[5] 수정된 UNIFAC(modified UNIFAC ; Dortmund)식에 의해 계산한 값과 실험값을 상호 비교하여 보았다.

## 2. 이론적 고찰

고-액상간의 평형에서 각 상의 화학포텐셜은 같으므로

$$\mu_i^L(T, P, x) = \mu_i^S(T, P, z) \quad (1)$$

식 (1)에서의 화학포텐셜은 순수성분 *i*의 화학포텐셜과 혼합물에서의 성분 *i*의 효과의 결합으로 다시 쓸 수가 있다.

$$\mu_i^L(T, P, x) = \mu_i^{OL} + RT \ln(x_i \gamma_i) \quad (2)$$

$$\mu_i^S(T, P, z) = \mu_i^{OS} + RT \ln(z_i \gamma_i^S) \quad (3)$$

여기에서  $\mu_i^{OL}$ 와  $\mu_i^{OS}$ 는 액상과 고상에서 순수성분의 화학포텐셜이며, 순수한 액상과 고상이 물리적으로는 혼합물계의 조건에서 존재하지 않더라도 계 (2), (3) 식을 (1) 식에 대입하면 (4) 식을 얻을 수 있다.

$$\mu_i^{OL} + RT \ln(x_i \gamma_i) = \mu_i^{OS} + RT \ln(z_i \gamma_i^S) \quad (4)$$

정리하면,

$$\frac{\mu_i^{OL} - \mu_i^{OS}}{RT} = \ln \left( \frac{z_i \gamma_i^S}{x_i \gamma_i} \right) \quad (5)$$

액상과 고상에서의 화학포텐셜은 각각 식 (6), (7)로 표현되며 이들의 차는 식 (8)과 같이 표현된다.

$$d\mu_i^{OL} = -S_i^{OL} dT + V_i^{OL} dP \quad (6)$$

$$d\mu_i^{OS} = -S_i^{OS} dT + V_i^{OS} dP \quad (7)$$

$$d(\Delta\mu_i^O) = -\Delta S_i^O dT + \Delta V_i^O dP \quad (8)$$

$\Delta S_i^O = \frac{\Delta h_i^O}{T}$  이고 고-액상간 부피변화는 무시할 만큼 작다고 가정하면, 고-액간의 화학포텐셜 변화량은 식 (9)와 같이 쓸 수 있다. 임의의 온도 *T*에서 용융온도  $T_{mi}$ 까지 성분 *i*의 용융에 따른 몰당 엔탈피변화  $\Delta h_i^O$ 는 식 (10)과 같으며  $\Delta h_{mi}^O$ 는 용융잠열이다.

$$d(\Delta\mu_i^O) = -\frac{\Delta h_i^O}{T} dT \quad (9)$$

$$\Delta h_i^O = \Delta h_{mi}^O + \Delta C_{pi}^O (T - T_{mi}) \quad (10)$$

열용량변화  $\Delta C_{pi}^O$ 가 무시할 만큼 작다고 가정하여, 식 (10)을 식 (9)에 대입하고  $RT$ 로 나눈 후, 식 (5)와 연결하여 융점  $T_{mi}$ 에서 *T*까지 적분하면 식 (13)을 얻을 수 있다.

$$d(\Delta h_i^O) = -\frac{\Delta h_{mi}^O}{RT} dT \quad (11)$$

$$\frac{d\mu_i^O}{RT} = -\frac{\Delta h_{mi}^O}{R} \left( \frac{1}{T_{mi}} - \frac{1}{T} \right) \quad (12)$$

$$x_i = \frac{z_i \gamma_i^S}{\gamma_i} \left\{ \exp \left[ \frac{\Delta h_{mi}^O}{R} \left( \frac{1}{T_{mi}} - \frac{1}{T} \right) \right] \right\} \quad (13)$$

완전 불용의 고체상에서는  $z_i \gamma_i^S = 1$ 이므로 결국, 단순공용계를 형성하는 2성분 혼합물에 대한 SLE에 대한 Van't Hoff관계식 (14)를 얻게 된다[6].

$$x_i = \frac{1}{\gamma_i} \left\{ \exp \left[ \frac{\Delta h_{mi}^O}{R} \left( \frac{1}{T_{mi}} - \frac{1}{T} \right) \right] \right\} \quad (14)$$

따라서 식 (14)을 이용하여 단순공용 혼합물계에 대한 고액평형 온도를 계산할 수 있는데, 이때 활동도계수는 group contribution법에 의해 구할 수 있어, 임의의 조성에 대해 고액평형 온도를 예측할 수 있는 요인이 된다. 본고에서는 UNIFAC(Dortmund)식에 의해 활동도계수를 구하였는데 개념적으로 UNIFAC 식은 Derr와 Deal의 ASOG 식을 따르며, UNIFAC(Dortmund)에서는 combinatorial 활동도 계수계산을 위해 크기가 다른 화합물을 다루는 것이 가능하도록 원래의 UNIFAC모델에서 약간의 수정을 가하여 식 (15)의 실험식을 도입하였다[7].

$$\ln \gamma_i^S = 1 - \Phi_i - \ln \Phi_i - 5q_i \left( 1 - \frac{\Phi_i}{\theta_i} + \ln \frac{\Phi_i}{\theta_i} \right) \quad (15)$$

$$\Phi_i = \frac{r_i^{\frac{3}{4}}}{\sum_j x_j r_j^{\frac{3}{4}}} \quad (16)$$

$$\theta_i = \frac{r_i}{\sum_j x_j r_j} \quad (17)$$

이 식에서  $x_j$ 는 성분 *j*의 몰분율이며 식 (16), (17)에서 합은 성분 *i*를 포함한 전체 성분에 대한 것이다. 한편, residual 활동도계수 계산을 위해서 원래의 UNIFAC식을 사용하지만 van der Waals성질만이 온도 의존 매개변수가 온도 함수로서의 실제 거동을 더 잘 기술하도록 Gmehling[7] 등에 의해 소개된 다음과 같은 식을 사용하였다.

$$\psi_{nm} = \exp \left( -\frac{a_{nm} + b_{nm} T + c_{nm} T^2}{T} \right) \quad (18)$$

## 3. 실험

### 3.1. 실험 장치

Figure 1의 장치는 순수화합물 및 혼합물계의 융점을 결정하여 고액평형을 측정하기 위해 자체 제작한 것으로, 고액평형 측정 cell은 가장 안쪽의 시료가 들어가는 약 100 cm<sup>3</sup>의 용적을 갖는 평형 cell과, 항온조와 연결되어 항온조의 매체로써 냉각 또는 가열을 할 수 있는 부분 및 외부와의 단열을 위한 진공 cell등 3중관으로 구성된다. 정확한융점을 측정키위해  $\pm 0.01$  °C의 정확도를 갖는 NAMAS TI100-250-1D 백금 저항온도계를 평형 cell 내에 장착하여 사용하였으며, F250 multimeter를 통하여 P.C를 연결하여 상변화에 따른 온도변화를 쉽게 관찰할 수 있게 하였다.

### 3.2. 시약

실험에 사용한 시약은 Aldrich와 Merck사의 시판 시약으로 모두 처리 전 순도는 99.5 wt % 이상이였으며, molecular sieve 3A를 이용하여 건조한 후에 사용하였다. Table 1에는 Van't Hoff식에 의한 고액평형 계산을 위해 필요한 순수물의 물성을 나타내었다.

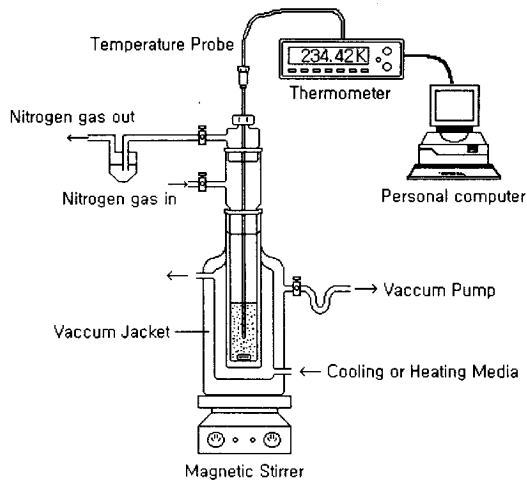


Figure 1. Schematic diagram for solid-liquid equilibrium measurement apparatus.

Table 1. Properties of Organic Compounds which is Used in this Experiment

substances	$H_m(\text{cal/g})$	$T_m(\text{K})$	M
Benzene	30.100	5.533	78.11
<i>p</i> -Xylene	38.526	13.263	106.17
Aniline	27.090	-6.300	93.13
Nitrobenzene	22.520	5.850	123.11
Cyclohexane	7.5690	6.670	84.16

$H_m$ 은 물질의 용융잠열,  $T_m$ 은 물질의 융점이며, M은 분자량을 나타낸다[8].

### 3.3. 실험 방법

먼저 진공펌프로써 평형 cell내를 고진공 상태로 하여 실험장치를 외부와 단열 시킨다음 항온조를 예상되는 빙점이하의 온도로 일정하게 유지시킨 후에 평형 cell의 외부 잭으로 순환시킨다. 정확한 조성의 혼합시료를  $\pm 0.01$  mg의 정확도로 평량하여 약 30 cc 정도를 평형 cell에 넣은 후 질소가스를 유입시켜 시료가 증기화되는 것을 최소화 하며 서서히 교반을 시켜준다. 시간의 경과에 따라서 평형 cell안의 혼합시료의 온도가 상변이를 거쳐 항온조의 온도까지 떨어지게 되며, 시간에 따른 이때의 온도 변화를 도시하여 고액평형온도를 결정한다. 액체 상태의 시료는 과냉된 다음, 고상으로의 변화가 일어날때 잠열을 내놓기 때문에 순간적으로 계의 온도는 상승하는 변화를 보이며, 과냉각 후의 최고 상승온도를 용액의 빙점으로 생각하였다[9,10].

이러한 냉각법에 의한 빙점 측정은 순수물에서는 정확한 빙점의 온도를 제공할수 있지만 혼합물의 경우 한 성분이 계속 액상으로 존재하여 현열효과로 인한 정확한 고액평형온도를 얻기가 쉽지 않다. 따라서 본 실험에서는 냉각법에 의해 일차 고액평형온도로 결정하고 등온조건하에서 정적방법에 의한 실험을 통해 혼합물의 정확한 고액평형 온도를 검토하였다. 정적방법에 의한 측정은 평형 cell에 주입된 시료를 액체질소를 이용하여 결정상태로 만든 후 일차적으로 항온조의 온도를 냉각법에 의해 측정된 빙점으로 유지하고 미세하게 온도를 변화시켜 고정시키며 평형 cell에서 결정이 모

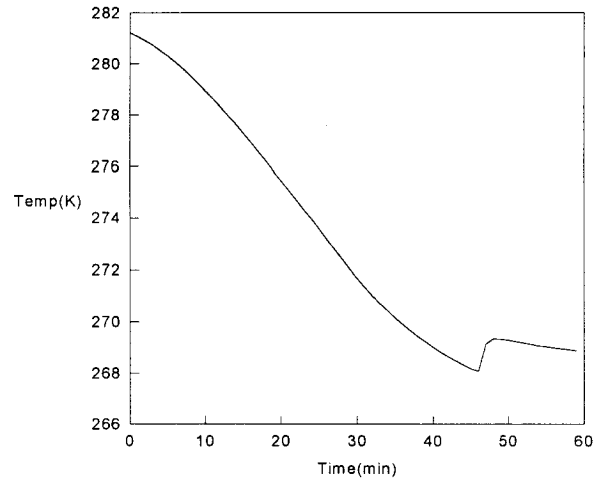


Figure 2. Typical cooling curve for benzene + *p*-xylene system at 0.3596 mole fraction of benzene.

두 없어져 투명해지는 온도를 측정하여 이를 정확한 혼합물의 고액 평형온도로 간주하였다[11].

## 4. 결과 및 고찰

### 4.1. 냉각법에 의한 빙점결정

Figure 2는 benzene의 몰분율이 0.3596인 benzene + *p*-xylene계의 시간에 따른 온도변화를 도시한 것으로 전형적인 냉각곡선의 예를 보여준다. 액체상태의 시료는 과냉각되는 경향을 보인 후 결정이 생기면서 열역류 (heat arrest)현상을 보인 이후 도달한 최고 온도를 빙점으로 생각하였다. 이러한 열역류는 과냉각된 용액이 어는 순간 잠열을 발생하기 때문이며 만약 외부 온도가 빙점에 정확히 맞추어졌다면 이러한 열역류는 나타나지 않고, 결정이 생성될 동안 계는 얼마동안 일정한 온도를 유지하게 된다. 따라서 실험시 정확한 빙점을 얻기 위해서는 시료의 열역류를 최소화 시키는 것이 요구되며[12], 정적방법에 의한 측정이 하나의 방법이 된다.

용액이 냉각됨에 따라서 고체 결정이 액상에서 나타나기 시작하며 대개는 용액에 있는 오직 한 성분만 이 결정화되며, 그 결정은 순수하다. 한 성분의 결정이 형성됨에 따라서 용액에서 남아있는 성분 농도는 감소되며 이것은 남아있는 용액의 결정화 온도를 약간 떨어지게 한다. 온도가 떨어짐에 따라서 결정상의로의 전환이 더 많이 진행되며 이성분계 혼합물에서는 두 성분이 동시에 결정화되는 점에 도달하게 되는데 이 온도와 조성이 공융점 (eutectic point)이며 혼합물은 더 이상의 조성으로 분리될 수 없다. 고액 상평형도는 대상 물질계에 따라 그 형태가 서로 다르지만 단순 공융계 (simple eutectic system), 부분 공융계 (partial solid solution system) 및 완전 공융계 (complete solid solution system)로 나누며 가장 일반적인 단순공융계의 경우 과냉각 현상을 방지할 경우 응고선과 용해선은 서로 일치한다[13].

### 4.2. 장치의 재현성실험 및 새로운 모델계에 적용

고액평형을 측정하기 위해 자체 제작한 장치의 재현성과 실험방법의 타당성을 확인하기 위해서 1-dodecanol + cyclohexane계 및 benzene + *p*-xylene계에 대한 냉각곡선 및 등온 정적방법에 의한 측정값을 문헌값과 비교해 보았으며, 후자의 경우에는 가열곡선법에 의한 측정값과도 비교하여 보았다[14,15]. 이 혼합물계에서 냉각곡선법과 등온 정적방법에 의한 실험결과는 의미있는 차이를 보이

**Table 2.** The Measured SLE Data for 1-dodecanol + cyclohexane and Benzene + *p*-xylene Systems with Literature Values

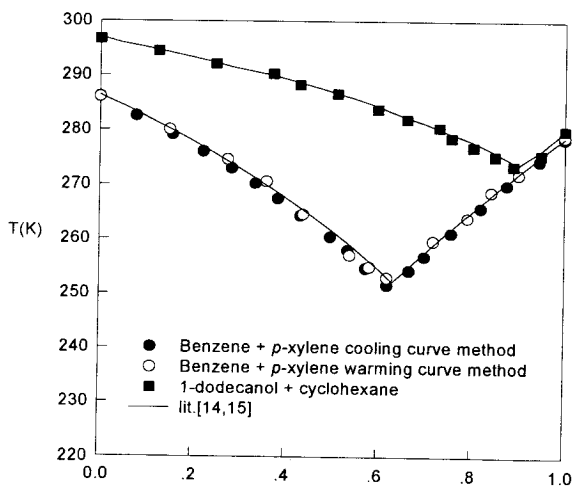
1-dodecanol(1) + cyclohexane(2)			benzene(1) + <i>p</i> -xylene(2)					
$x_1$	Temp(K)	lit.	cooling curve method			warming curve method		
			$x_1$	Temp(K)	lit.	$x_1$	Temp(K)	lit.
0.0000	296.62	297.00	0.0000	286.04	286.39	0.0000	286.01	286.39
0.1249	294.42	294.72	0.0781	282.55	283.49	0.1502	280.06	280.10
0.2491	292.11	292.63	0.1569	279.10	279.77	0.2761	274.62	274.77
0.3727	290.27	290.09	0.2237	276.03	273.32	0.3596	270.59	269.29
0.4299	288.23	288.76	0.3355	270.20	270.61	0.4384	264.56	264.86
0.5106	286.62	286.71	0.3847	267.45	267.90	0.5394	257.04	258.88
0.5976	283.78	284.28	0.4330	264.33	265.17	0.5814	254.88	256.30
0.6608	281.97	282.37	0.4976	260.40	261.40	0.6197	252.95	253.89
0.7302	280.45	280.13	0.5350	257.99	259.15	0.7185	259.65	259.07
0.7562	278.51	279.25	0.5744	254.67	256.73	0.7920	263.94	264.54
0.8030	276.85	277.62	0.6202	251.59	253.86	0.8427	268.74	268.16
0.8900	273.46	273.02	0.6671	254.26	255.08	0.9017	271.96	272.21
0.9496	275.46	276.69	0.6997	256.80	257.63	1.0000	278.85	278.66
1.0000	280.00	280.00	0.7568	261.09	261.96			
			0.8205	265.77	266.59			
			0.8767	269.96	270.51			
			0.9463	274.45	275.15			
			1.0000	278.45	278.66			

**Table 3.** The Van der Waals Properties for Mod. UNIFAC (Dortmund) Equation

main group	sub group	R	Q
3 ACH	9 ACH	0.3760	0.4321
4 ACCH2	11 ACCH3	0.9100	0.9490
17 ACNH2	36 ACNH2	1.1849	0.8067
27 ACNO2	57 ACNO2	0.4656	0.3589
42 cy-CH2	78 cy-CH2	0.7136	0.8635

**Table 4.** Group Interaction Parameters for Calculation of Activity Coefficients by Mod. UNIFAC(Dortmund)

i	j	$a_{ij}$	$b_{ij}$	$c_{ij}$
3	4	139.2	-0.65	0.00E+00
3	17	1044.7	-1.7112	0.00E+00
3	27	746.9	0	0.00E+00
3	42	33.34	-0.4849	0.00E+00
4	17	4000	-16.68	2.11E-02
4	27	-2345	12.29	0.00E+00
4	42	147.38	-0.4889	0.00E+00
17	27	3770	1.686	0.00E+00
17	42	1186	-2.281	-1.34E-03
27	42	1804	0.6361	0.00E+00
4	3	-45.33	0.4223	0.00E+00
17	3	154.39	1.2458	0.00E+00
27	3	36.45	0	0.00E+00
42	3	84.418	0.4046	0.00E+00
17	4	3969	8.497	-5.95E-03
27	4	1567	-2.678	0.00E+00
42	4	-62.534	0.1798	0.00E+00
27	17	1.655	-1.164	0.00E+00
42	17	1851	-4.476	5.58E-03
42	27	2500	-3.814	0.00E+00

**Figure 3.** SLE phase diagram for 1-dodecanol + cyclohexane and benzene + *p*-xylene system.

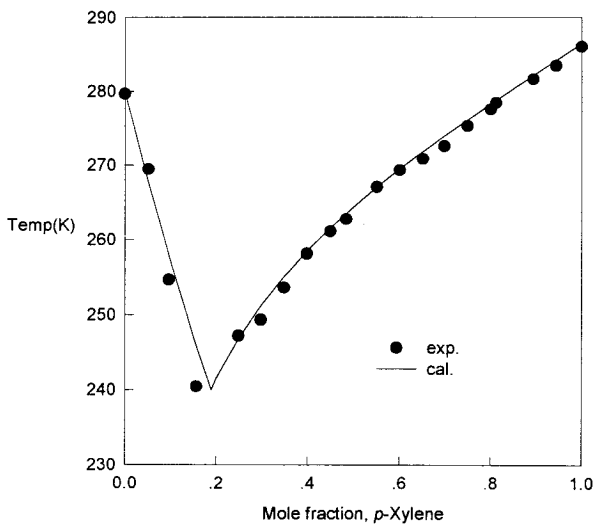
지 않았으며, 1-dodecanol + cyclohexane계의 경우 고액평형온도 평균편차는 0.47 K이었고, benzene + *p*-xylene계 역시 문헌값과의 평균편차는 0.83 K, 가열곡선법의 결과와도 0.1 K 정도의 편차로

잘 일치함을 확인함으로써 본 실험장치와 측정법의 타당성을 확신할 수 있었다. Table 2에는 등온정적방법에 의한 이들의 고액평형온도 측정값을 비교의 편이를 위해 같은 조성에서 계산된 문헌값과 함께 나타내었다.

위와 같은 측정방법을 토대로 하여 cyclohexane + *p*-xylene, aniline + benzene 및 benzene + nitrobenzene계에 대한 새로운 고액평형을 측정하였으며, 이를 UNIFAC(Dortmund)에 의해 계산된 값과 함께 Table 3과 Figure 3에 나타내었다. Table 4, 5에는 각각 UNIFAC(Dortmund)에 의한 활동도 계수 계산시 필요한 van

Table 5. The Measured SLE Data for Benzene + nitrobenzene, Benzene + aniline and *p*-xylene + cyclohexane Systems

nitrobenzene(1) + benzene(2)				cyclohexane(1) + <i>p</i> -xylene(2)				aniline(1) + benzene(2)			
Experiment		mod.UNIFAC		Experiment		mod.UNIFAC		Experiment		mod.UNIFAC	
$x_i$	T(K)	$x_i$	T(K)	$x_i$	T(K)	$x_i$	T(K)	$x_i$	T(K)	$x_i$	T(K)
0.0000	277.92	0.0000	277.92	0.0000	279.67	0.0000	279.67	0.0000	266.11	0.0000	266.11
0.0460	275.05	0.0500	275.14	0.0520	269.46	0.0500	267.98	0.0467	264.12	0.0500	263.35
0.1000	272.08	0.1000	272.32	0.0970	254.71	0.1000	257.17	0.0950	261.09	0.1000	260.64
0.1520	269.45	0.1500	269.46	0.1573	240.43	0.1500	247.07	0.1520	257.42	0.1500	257.98
0.1990	267.02	0.2000	266.54	0.2496	247.23	0.1900	239.98	0.3527	247.32	0.2000	255.36
0.2320	264.77	0.2500	263.56	0.2984	249.35	0.2000	241.20	0.4000	249.15	0.2500	252.77
0.2990	260.65	0.3000	260.50	0.3488	253.65	0.2500	246.58	0.4500	252.43	0.3000	250.20
0.3540	256.59	0.3500	257.35	0.3987	258.14	0.3000	251.05	0.5004	256.32	0.3500	247.64
0.4000	253.64	0.4000	254.07	0.4498	261.15	0.3500	254.89	0.5525	258.92	0.3900	245.58
0.4480	250.70	0.4500	250.65	0.4840	262.76	0.4000	258.27	0.6003	261.02	0.4000	245.40
0.5490	244.98	0.5000	247.05	0.5510	267.10	0.4500	261.31	0.6495	262.71	0.4500	249.29
0.6503	252.08	0.5200	245.69	0.6010	269.35	0.5000	264.09	0.6990	265.15	0.5000	252.71
0.6987	255.49	0.5500	248.12	0.6510	270.85	0.5500	266.68	0.7500	267.03	0.5500	255.75
0.7496	260.65	0.6000	251.97	0.6980	272.57	0.6000	269.12	0.8000	268.24	0.6000	258.50
0.7990	263.96	0.6500	255.59	0.7490	275.29	0.6500	271.43	0.8480	270.73	0.6500	261.01
0.8503	267.49	0.7000	259.05	0.8000	277.56	0.7000	273.66	0.9040	273.67	0.7000	263.37
0.9003	270.35	0.7500	262.36	0.8120	278.44	0.7500	275.82	0.9330	273.96	0.7500	265.63
0.9440	274.18	0.8000	265.57	0.8940	281.68	0.8000	277.92	1.0000	278.17	0.8000	267.86
1.0000	278.17	0.8500	268.71	0.9440	283.49	0.8500	279.98			0.8500	270.13
		0.9000	271.83	1.0000	286.02	0.9000	282.02			0.9000	272.53
		0.9500	274.96			0.9500	284.03			0.9500	275.16
		1.0000	278.17			1.0000	286.02			1.0000	278.17

Figure 4. SLE phase diagram for *p*-xylene + cyclohexane system.

der Waals 성질들과 주 그룹의 상호작용 매개변수를 나타내었다.

이들 실험결과에 대한 고액평형 상태를 Figure 4, 5에 나타내었으며, 실험결과 수정된 UNIFAC(Dortmund)에 의한 계산값과의 공용점을 비교하여 Table 6에 나타내었다. 그림에서와 같이 이들 추정계는 모두 단순 공용계를 나타내었으며, 실험결과 UNIFAC

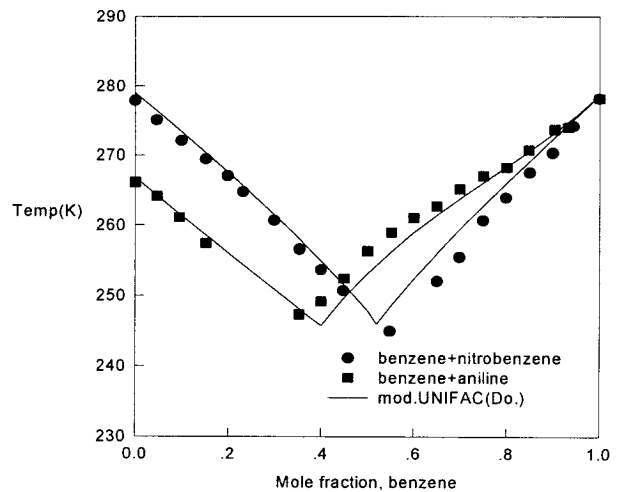


Figure 5. SLE phase diagram for benzene + nitrobenzene and benzene + aniline systems.

(Dortmund)에 의한 계산값과의 공용점의 편차는 cyclohexane + *p*-xylene, aniline + benzene 및 benzene + nitrobenzene계에서 각각 0.46 K, 1.92 K, 0.71 K로 비교적 잘 상관됨을 확인하였다.

이들 실험결과에 대한 고액평형 상태도 및 데이터들은 각각 Figure 3, 4, 5, 6과 Table 3, 4, 5, 6에 나타내었다.

**Table 6.** The Comparison of Measured and Calculated Eutectic Points for Benzene + nitrobenzene, Benzene + aniline and *p*-xylene + cyclohexane System

	Experiment		mod.UNIFAC	
	Mole fraction	Temp (K)	Mole fraction	Temp (K)
benzene + nitrobenzene	0.55	244.98	0.52	245.69
benzene + aniline	0.35	247.32	0.40	245.40
<i>p</i> -xylene + cyclohexane	0.16	240.43	0.19	239.97

## 5. 결 론

자체 제작한 3중 초자기구로 구성된 고액평형 실험장치의 재현성 및 냉각곡선법과 등온적정법에 의한 간편한 고액평형 측정 방법의 정확성을 확인하였다. Cyclohexane + *p*-xylene, aniline + benzene 및 benzene + nitrobenzene 혼합계에 대한 고액평형 측정결과, 모든 계는 단순 공용 혼합물을 형성함을 확인하였고, UNIFAC(Dortmund)에 의한 계산값과 실험값의 고액평형온도의 평균편차는 전 농도범위에서 benzene + nitrobenzene계는 0.91 K, benzene + aniline계는 1.41 K, *p*-xylene + cyclohexane계는 0.81 K로 비교적 잘 상관됨을 확인하였다.

## 감 사

이 논문은 1997년 한국학술진흥재단의 공모과제 연구비에 의하여 연구되었으며, 지원에 감사드립니다.

## 사 용 기 호

$a_{nm}, b_{nm}, c_{nm}$	: Group interaction parameter
$\Delta C_{p,i}$	: Heat capacity change for pure component i
G	: Gibb's free energy
h	: Enthalpy
P	: Pressure
$q_i$	: Surface area for component i
$Q_k$	: Area parameter
$r_i$	: Van der Waals volume for component i
R	: Gas constant
$R_k$	: Group volume
S	: Entropy
T	: Temperature
$T_{mi}$	: Melting point of component i
V	: Volume
x	: mole fraction
z	: Coordination number

## 그리스 문자

$\mu$	: Chemical potential
$\mu_i^a$	: Chemical potential for component i in a phase
$\mu_i^b$	: Chemical potential for component i in b phase
$\gamma$	: Activity coefficient
$\gamma_i^R$	: Residual activity coefficient of component i
$\gamma_i^C$	: Combinatorial activity coefficient of component i
$\phi_i$	: Area fraction for component i
$\theta_i$	: Segment fraction for component i
I	: Group residual activity coefficient
$\Gamma_k$	: Group residual activity coefficient in group k
$\psi$	: Interaction parameter
$\nu_k^{(i)}$	: The number of kgroup in component i

## 참 고 문 헌

1. P. C. Wankat, "Equilibrium-staged separations, separations in chemical engineering", Elsevier, (1988).
2. K. Sattler and H. J. Feindt, "Thermal separation processes", CCNY, New York, (1994).
3. G. Wellinghoff and K. Wintermantel, *Int. Chem. Res. Eng.*, **34**, 17(1994).
4. S. M. Walas, "Phase equilibria in chemical engineering", Butterworth Pub. (1995).
5. F. Robert, C. S. Muir and C. Howat, *Chemical Engineering*, **22**, 89(1982).
6. W. S. Douglas and F. D. Michael, *Chemical Engineering Science*, **50**, 1679(1995).
7. J. Gmehling, J. Lee and M. Schiller, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **32**, 178(1993).
8. R. H. Perry and D. Green, "Perry's chemical engineers' Hand book", 6th edition, McGraw-Hill, (1993).
9. K. Ochi, Y. Kato and T. Saito, The fourth Japanese-Korea symposium on separation Technology, 23(1997).
10. K. Ochi, T. Saito and K. Kojima, *J. Chem. Eng. Data*, **38**, 292(1993).
11. M. J. Lee and P. C. Chi, *J. Chem. Eng. Data*, **41**, 361(1996).
12. R. D. Cordray, L. R. Kaplan, P. M. Woyciesjes and T. F. Kozak, *Fluid, Phase Equilibria*, **117**, 146(1996).
13. 이철호, 김광주, 화학공업과 기술, **9**, 3(1991).
14. J. Gmehling, "Personal communication".
15. J. R. Goates, J. B. Ott, J. F. Moellmer and D. W. Farrell, *J. Chem. Thermodynamics*, **11**, 709(1979).