

## 회합성 상태방정식을 이용한 Propionic Acid와 n-Hexane 이성분계의 기액 상평형에 관한 연구

이진엽 · 류정호 · 조정호\* · 박종기\*\* · 이태종†

경북대학교 화학공학과

702-701 대구시 북구 산격동 1370

\*동양대학교 시스템화학생명공학과

750-711 영주시 풍기읍 교촌동 1

\*\*한국에너지기술연구원

305-343 대전시 유성구 장동 72-1

(2002년 3월 6일 접수, 2003년 2월 11일 채택)

## Vapor-Liquid Equilibria for Propionic Acid+n-Hexane Using Association Equation of State

Jinyeup Lee, Jungho Ryu, Jungho Cho\*, Jongki Park\*\* and Taejong Lee†

Department of Chemical Engineering, Kyungpook National University, 1370, Sangyeok-dong, Buk-gu, Daegu 702-701, Korea

\*Department of Chemical Engineering, Dong Yang University, 1, Kyochon-dong, Punggi-eup, Youngju 750-711, Korea

\*\*Korea Institute of Energy Research, 71-2, Jang-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-343, Korea

(Received 6 March 2002; accepted 11 February 2003)

### 요 약

본 연구에서는 기상에서 이량체를 형성함으로써 회합하는 성질을 나타내는 Propionic Acid와 n-Hexane 이성분계 혼합물의 308.15 K와 323.15 K에서의 기액 상평형 자료를 측정하였다. Peng-Robinson(PR) 상태방정식을 도입한 Anderko의 Association Equation of State(AEOS)를 이용하여 순수한 Propionic Acid의 온도에 따른 증기압과 액체의 밀도를 잘 추산하도록 상태방정식의 매개변수 a와 b를 새로 구하였다. 그리고 Anderko가 제안한 AEOS에서 물리적 기여항에 포함된 van der Waals 혼합규칙에서 Panagiotopoulos가 제안한 조성에 의존적인 혼합규칙으로 변형함으로써 Aspen Plus 공정모사기에 내장되어 있는 액상은 Non-Random-Two-Liquid(NRTL) 모형식을 기상은 Hayden-O'Connel식을 이용하여 추산한 것보다는 더 우수한 결과를 나타내었다.

**Abstract** – Vapor-liquid equilibria data for propionic acid+n-hexane were measured at 308.15K and 323.15K. Interaction energy parameter, a and co-volume parameter b of Peng-Robinson(PR) equation of state incorporated in Association Equation of State(AEOS) proposed by Anderko were determined by regressing derived data of vapor pressures and liquid densities of pure propionic acid. By modifying van der Waals mixing rules in the physical contribution term of the AEOS to the composition dependent mixing rules proposed by Panagiotopoulos, we achieved a better thermophysical properties prediction than the two-model approach of Non-Random-Two-Liquid(NRTL) for a liquid phase and Hayden-O'Connel model for a vapor phase built in the Aspen Plus chemical process simulator.

Key words: Association, Dimer, Equation of State, Mixing Rules

### 1. 서 론

혼합물 중에서 원하는 성분을 얻어내기 위한 분리공정의 설계에 기액 상평형을 잘 추산할 수 있는 모형식의 올바른 선정도 필수적이다. 일반적으로 탄화수소 계열의 기액 상평형의 추산에는 상태방정식을 이용하

고 액상의 비이상성이 크고 비교적 저압에서는 활동도계수 모형식을 사용한다. 그러나, 카르복실산과 같이 기상에서 이량체를 형성하는 회합성 물질을 포함하는 계의 기액 상평형 추산에는 물리적인 상호작용만을 고려하는 상태방정식이나 활동도계수 모델식은 적당하지 않다.

본 연구에서는 회합하는 성질을 나타내는 propionic acid와 n-hexane 이성분계 혼합물의 308.15 K와 323.15 K에서 기액 상평형 실험을 순환식 평형 장치로 수행하였다. Anderko[1-3]는 압축인자를 물리적 기여항과 화학적 기여항으로 나누어 제안하였는데, 본 연구에서는 화학적 기

†To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: leetj@bh.kyungpook.ac.kr

여항은 Anderko가 제안한 식을 그대로 사용하였으며, 물리적 기여항은 Peng-Robinson[4] 상태방정식에서 기존의 van der Waals 혼합규칙을 Panagiotopoulos[5]가 제안한 조성에 의존적인 혼합규칙으로 변형하여 propionic acid와 n-hexane의 기액 상평형 추산을 개선하였다.

## 2. 이 론

Anderko는 회합을 통해서 이량체를 형성하는 카르복실산을 포함하는 계의 상평형을 추산하기 위해서 Lambert[6]가 제2비리알 계수를 물리적 기여항과 화학적 기여항의 합으로 나타낼 수 있다고 제안한 것에 근거하여 압축인자를 다음과 같이 표현하였다.

$$Z = Z^{ph} + Z^{ch} - 1 \quad (1)$$

식 (1)에서 물리적 기여항에 대한 압축인자  $Z^{ph}$ 는 Peng-Robinson 상태방정식을 사용하였고, 다음과 같이 표시된다.

$$Z^{ph} = \frac{v}{v-b} - \frac{a(T) \cdot v/RT}{v(v+b) + b(v-b)} \quad (2)$$

회합에 의해 단량체와 이량체가 형성된다고 가정하면 식 (1)에서 화학적 기여항의 압축인자  $Z^{ch}$ 는 다음과 같이 표현할 수 있다[7].

$$Z^{ch} = 1 - \frac{1}{2} X_A^* + \frac{v}{8KRT} \left( \sqrt{1 + \frac{8KRTX_A^*}{v}} - 1 \right) \quad (3)$$

여기에서,  $X_A^*$ 는 회합하는 성분의 겉보기 몰분율을 나타낸다. 식 (3)에서  $K$ 는 기상에서 평형상수로 온도의 함수이다[8, 9].

$$\log K = -10.843 + \frac{3.316}{T} \text{ [mmHg}^{-1}] \quad (4)$$

혼합물 중의  $i$ 성분의 휴게씨티계수를 구하기 위해서 다음 식을 이용한다.

$$\ln \hat{\phi}_i = - \int_{\infty}^v \left\{ \left[ \frac{\partial(n_0 Z)}{\partial n_i} \right]_{T, nV, n_{j \neq i}} - 1 \right\} \frac{dv}{v} - \ln Z \quad (5)$$

여기에서  $n_0$ 는 겉보기 몰수 즉, 회합을 고려하지 않았을 때의 총 몰수이다. 식 (1)의 양변에  $n_0$ 를 곱하면 다음을 얻는다.

$$n_0 Z = n_0 Z^{ph} + n_0 Z^{ch} - n_0 \quad (6)$$

위의 식 (6)을 회합하는 성분 A의 몰수  $n_A$ 로 편미분하면 다음을 얻는다.

$$\left[ \frac{\partial(n_0 Z)}{\partial n_A} \right]_{T, nV, n_{j \neq A}} = \left[ \frac{\partial(n_0 Z^{ph})}{\partial n_A} \right]_{T, nV, n_{j \neq A}} + \left[ \frac{\partial(n_0 Z^{ch})}{\partial n_A} \right]_{T, nV, n_{j \neq A}} - 1 \quad (7)$$

식 (7)을 식 (5)에 대입한 후 정리하면 다음을 얻는다.

$$\begin{aligned} \ln \hat{\phi}_A &= - \int_{\infty}^v \left\{ \left[ \frac{\partial(n_0 Z^{ph})}{\partial n_A} \right]_{T, nV, n_{j \neq A}} + \left[ \frac{\partial(n_0 Z^{ch})}{\partial n_A} \right]_{T, nV, n_{j \neq A}} - 2 \right\} \frac{dv}{v} - \ln Z \\ &= - \int_{\infty}^v \left\{ \left[ \frac{\partial(n_0 Z^{ph})}{\partial n_A} \right]_{T, nV, n_{j \neq A}} - 1 \right\} \frac{dv}{v} - \int_{\infty}^v \left\{ \left[ \frac{\partial(n_0 Z^{ch})}{\partial n_A} \right]_{T, nV, n_{j \neq A}} - 1 \right\} \frac{dv}{v} - \ln Z \end{aligned} \quad (8)$$

위의 식 (8)을 변형하면 다음을 얻는다.

$$\ln(\hat{\phi}_A Z) = \ln \hat{\phi}_A^{ph} + \ln \hat{\phi}_A^{ch} \quad (9)$$

위의 식 (9)로부터 화학적 기여항에 대한 휴게씨티계수를 유도해 본 결과 다음을 얻었다.

$$\ln \hat{\phi}_A^{ch} = \frac{1}{2} \left[ \ln \left( 2 \sqrt{1 + \frac{8KRTX_A^*}{v}} + 2 + \frac{8KRTX_A^*}{v} \right) - \ln 4 \right] \quad (10)$$

물리적 기여항에 대한 휴게씨티 계수 표현식은 Peng-Robinson 상태방정식을 사용하였고, 그 상태방정식의 표현식은 다음과 같다.

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v+b) + b(v-b)} \quad (11)$$

여기에서

$$a(T) = a(T_c) \cdot \alpha(T_r, \omega) \quad (12)$$

회합하지 않는 성분에 대해서는

$$a(T_c) = 0.45724 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad (13)$$

$$\alpha(T_r, \omega) = [1 + (0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2)(1 - T_r^{1/2})]^2 \quad (14)$$

$$b(T_c) = 0.07780 \frac{RT_c}{P_c} \quad (15)$$

회합하는 성분에 대해서는

$$X(1) = b(T_c) \quad (16)$$

$$X(2) = a(T_c) \quad (17)$$

$$\alpha(T_r, \omega) = [1 + X(3)(1 - T_r^{1/2})]^2 \quad (18)$$

이다. 여기에서  $X(1)$ ,  $X(2)$ 와  $X(3)$ 은 각각 회합하는 성분의 온도에 따른 실험적인 증기압과 액체의 밀도 데이터를 맞추기 위한 최적의 매개변수들이다. 또한 혼합물에 대해서는 다음과 같은 혼합규칙을 사용하였다.

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij} \quad (19)$$

$$b = \sum_i x_i b_i \quad (20)$$

위의 식 (19)에서  $i$ 와  $j$ 성분 사이의 에너지 매개변수  $a_{ij}$ 는 다음과 같이 두 가지로 표현하였다.

$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) \quad (21)$$

$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} [(1 - k_{ij}) + (k_{ij} - k_{ji}) x_i] \quad (22)$$

식 (21)은 van der Waals 혼합규칙이고 식 (22)는 Panagiotopoulos가 제안한 혼합 규칙이다. 여기에서,  $k_{ij}$ 와  $k_{ji}$ 는 이성분계 상호작용 매개변수이며 Panagiotopoulos 혼합 규칙의 경우에는  $k_{ij} \neq k_{ji}$ 이다. 아래의 식 (23)은 식 (21)을 이용해서 구한 물리적 기여항에 대한 휴게씨티 계수 표현식이고 식 (24)는 식 (22)를 이용해서 구한 물리적 기여항에 대한 휴게씨티 계수 표현식이다.

$$\ln \hat{\phi}_i = \frac{b_i}{b} (Z-1) - \ln \frac{P(v-b)}{RT} + \frac{a}{2\sqrt{2}bRT} \left( \frac{2\bar{a}_i}{a} - \frac{b_i}{b} \right) \ln \frac{v + (1-\sqrt{2})b}{v + (1+\sqrt{2})b} \quad (23)$$

$$\ln \hat{\phi}_i = \frac{b_i}{b} (Z-1) - \ln \frac{P(v-b)}{RT}$$

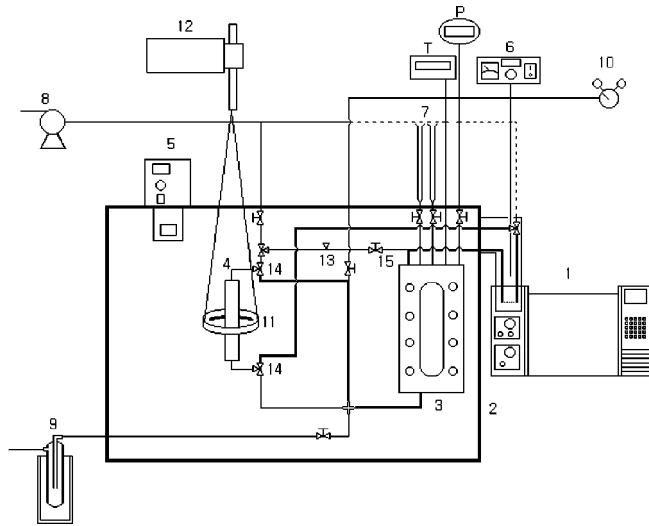


Fig. 1. Schematic diagram of vapor-liquid equilibria(VLE) experimental apparatus.

- |                                    |                           |
|------------------------------------|---------------------------|
| 1. Gas chromatography              | 9. Trap                   |
| 2. Constant temperature water bath | 10. Cylinder regulator    |
| 3. Equilibrium cell                | 11. Magnet                |
| 4. Magnetic pump                   | 12. Pumping motor         |
| 5. Immersion circulator            | 13. Liquid sampling point |
| 6. Temperature controller          | 14. 3-Way valve           |
| 7. Sample input cylinder           | 15. 2-Way valve           |
| 8. Vacuum pump                     |                           |

$$\begin{aligned}
 & \left[ \frac{\sum_j x_j (a_{ij} + a_{ji}) - \sum_j \sum_k x_j^2 x_k (k_{jk} - k_{kj}) \sqrt{a_j a_k} + x_i \sum_j (k_{ij} - k_{ji}) \sqrt{a_i a_j}}{a} - \frac{b_i}{b} \right] \\
 & \frac{a}{2\sqrt{2}bRT} \ln \frac{v+b(1-\sqrt{2})}{v+b(1+\sqrt{2})} \quad (24)
 \end{aligned}$$

### 3. 실험

본 실험의 시료는 상용특급 시약으로써 Fluka사의 n-Hexane(순도 99.5%이상)과 藥理化學의 propionic acid(순도 99.5%이상)를 사용하였다. 한편, 기액평형 장치는 외부 펌프를 직접 제작하여 사용하였으며 전체적인 실험 장치를 Fig. 1[10]에 나타냈다. 308.15 K와 323.15 K의 일정 온도에서 기액 평형을 측정하기 위해 순환식 항온기가 장착된 항온 수조를 사용하였다. 외부펌프는 자석을 이용하여 외부에서 왕복 운동을 함으로써 실린더 내의 자석 피스톤의 상하 운동에 의해 기상과 액상을 순환시키는 방법으로, 직접 제작한 자석 펌프를 사용하였다. 기상과 액상 순환은 3-Way 밸브를 사용하여 제어하였다. 평형셀은 스테인레스 스틸로 제작된 Jerguson사의 제품을 사용하였으며, 평형셀의 내부 부피는 170 mL이다. 셀 한쪽 면은 투명 창으로 만들어 시료의 순환 상태, 혼합 상태 그리고 상 분리 현상 등을 육안으로 관찰할 수 있다.

본 실험은 평형셀을 기준으로 계의 외부와 내부의 온도는 K-type의 온도계를 사용하여 각각 측정하였고 표시(display) 기능과 조절(controlling)이 동시에 가능한 한영 전자사의 모델 DX-4를 사용하였다. 압력 측정은 Druck사의 PTX-621 모델을 사용하였다. 압력 표시는 Cole-Palmer사의 P-94785 모델을 사용하고 분석장치는 영인 M600D 가스크로마토그래피를 사용하고 검출기는 불꽃이온화검출기(FID)를 사용하였다.

기상의 시료를 채취하기 위해 자동 활성 표본 밸브를 가스크로마토그래피에 연결하였다. 이때 기상표본추출회로(sampling loop) 안에서 응

Table 1. Experimental VLE data for propionic acid(1)/n-hexane(2) mixture at 308.15 K

Temp.	x	y	P[bar]
308.15 K	0.000	0.000	0.3061
	0.056	0.023	0.2985
	0.158	0.013	0.2903
	0.196	0.014	0.2820
	0.268	0.025	0.2765
	0.376	0.031	0.2682
	0.469	0.045	0.2592
	0.612	0.058	0.2365
	0.673	0.068	0.2172
	0.731	0.069	0.2117
	0.786	0.080	0.1820
	0.896	0.112	0.1241
	0.924	0.139	0.0951
	1.000	1.000	0.0186

Table 2. Experimental VLE data for propionic acid(1)/n-hexane(2) mixture at 323.15 K

Temp.	x	y	P[bar]
323.15 K	0.000	0.000	0.5399
	0.047	0.006	0.5337
	0.076	0.020	0.5157
	0.177	0.034	0.5075
	0.221	0.034	0.4909
	0.284	0.045	0.4799
	0.359	0.053	0.4647
	0.442	0.051	0.4482
	0.614	0.071	0.4027
	0.658	0.076	0.3765
	0.799	0.094	0.2916
	0.917	0.153	0.1868
	1.000	1.000	0.0221

축이 생길 경우, 실제 기상 조성고 실험 자료의 조성이 달라질 수 있으므로, 이를 방지하기 위해 자동활성표본밸브를 단열하고, 항온 수조에서 G.C까지의 기상순환 선(line)도 온도 조절기로 항온을 유지하여 기상 응축을 방지하였다. 액상 분석은 마이크로 주사기(syringe)를 이용하여 가스 크로마토그래피로 분석하였다.

### 4. 결과 및 고찰

Propionic acid와 n-hexane 이성분계의 기액 상평형 자료를 308.15 K와 323.15 K에서 측정하였으며 그 결과를 Table 1과 2에 각각 나타내었다. 회합하는 성분인 propionic acid에 대해 순수성분의 증기압과 액상의 밀도를 추산하기 위한 Peng-Robinson 상태방정식의 매개변수들인 식 (16), (17)과 (18)의 최적 매개변수들을 얻기 위해서 다음과 같은 목적함수를 사용하였다. 여기서 사용한 증기압 데이터는 Aspen plus에 내장된 7개의 매개 변수를 가지는 Antoine 식으로 구한 것이고 액상의 밀도는 Aspen plus에 있는 수정된 Rackett 식으로부터 구하였다.

$$\text{목적함수} = \sum_{j=1}^N \left| \frac{P_j^{exp} - P_j^{cal}}{P_j^{exp}} \right| + \sum_{j=1}^N \left| \frac{\rho_{L,j}^{exp} - \rho_{L,j}^{cal}}{\rho_{L,j}^{exp}} \right| \quad (25)$$

또한 propionic acid와 n-hexane의 이성분계 기액 상평형 자료를 추산 하는데 있어서 이성분계 상호작용 매개변수를 결정하기 위한 목적함수는 다음과 같이 사용하였다.

Table 3. Parameters for regression of propionic acid vapor pressures and liquid volumes

Parameters	Values
X(1)	59.606
X(2)	1.1203×10 <sup>7</sup>
X(3)	0.91401
AAD(%) of P <sup>a</sup>	0.13
AAD(%) of ρ <sub>L</sub> <sup>b</sup>	0.98

$${}^a\text{AAD}(\%) \text{ of } P = \left( \frac{100}{N} \right) \sum_j \left| \frac{P_j(\text{exp}) - P_j(\text{cal})}{P_j(\text{exp})} \right|$$

$${}^b\text{AAD}(\%) \text{ of } \rho_L = \left( \frac{100}{N} \right) \sum_j \left| \frac{\rho_{L,j}(\text{exp}) - \rho_{L,j}(\text{cal})}{\rho_{L,j}(\text{exp})} \right|$$

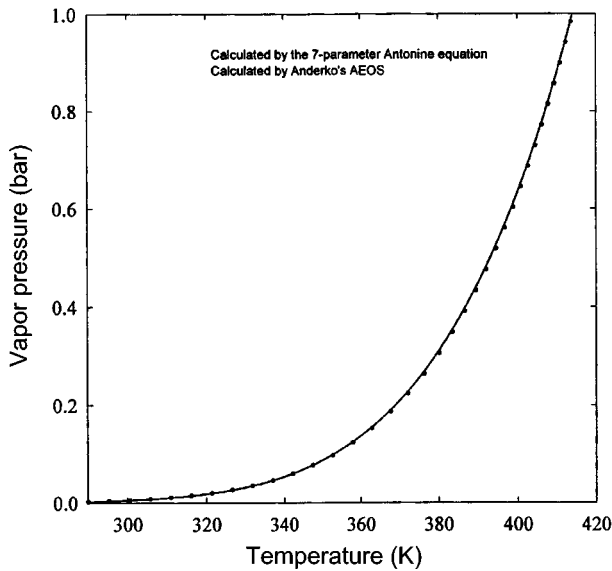


Fig. 2. Vapor pressure of propionic acid.

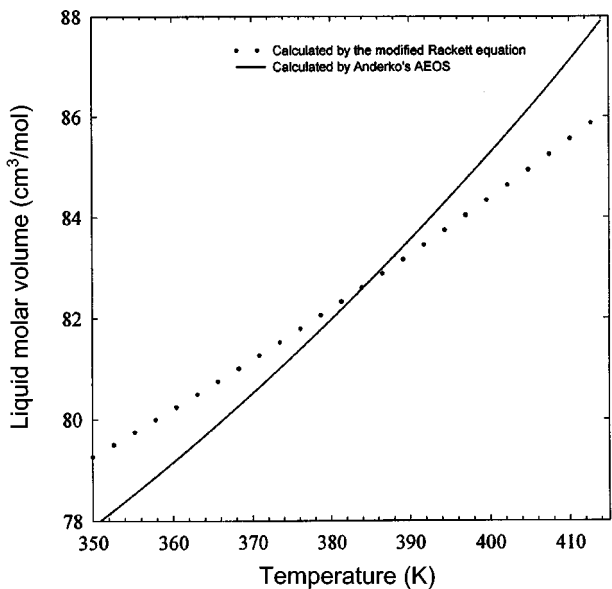


Fig. 3. Liquid molar volume of propionic acid.

$$\text{목적함수} = \sum_{j=1}^N \left| \frac{P_j^{\text{exp}} - P_j^{\text{cal}}}{P_j^{\text{exp}}} \right| \quad (26)$$

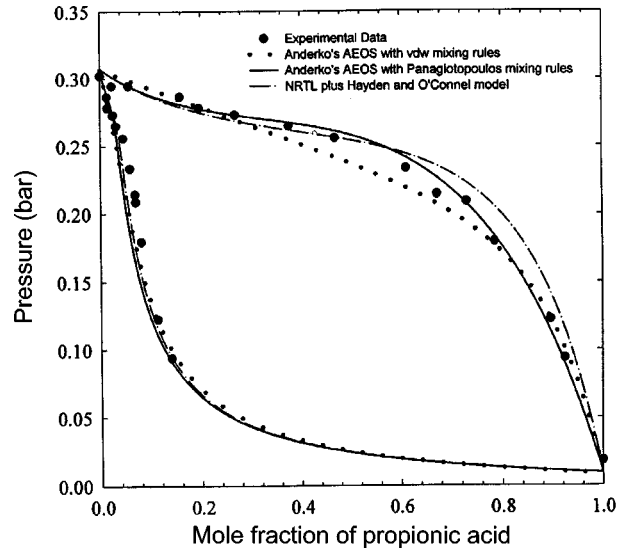


Fig. 4. P-x, y diagram for propionic acid and n-hexane mixture at 308.15 K.

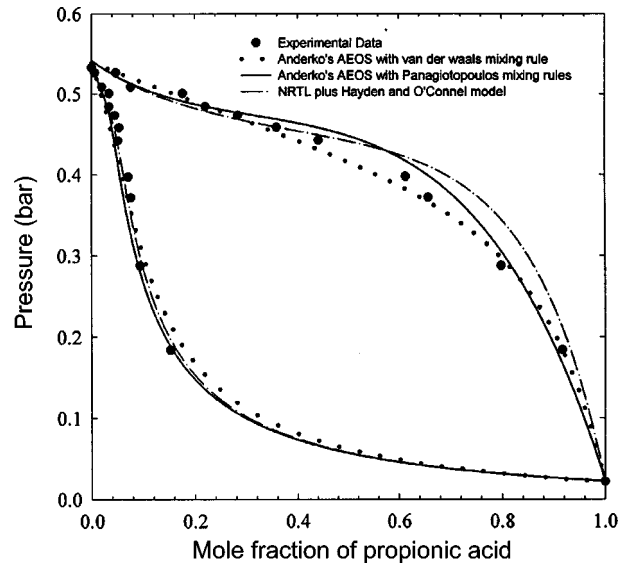


Fig. 5. P-x, y diagram for propionic acid and n-hexane mixture at 323.15 K.

Table 3에는 위의 최적화 과정을 통해서 결정된 X(1), X(2)와 X(3)을 나타내었으며 이 결과를 이용해서 얻은 propionic acid의 추산치와 실험적인 증기압과 액체의 밀도를 비교한 결과는 Fig. 2와 3에 각각 나타내었다. 증기압의 추산의 AAD(%)가 0.13%로 만족할 만한 결과를 얻었으며, 액체의 몰당 부피의 추산에 있어서는 AAD(%)가 0.98%로 액상의 밀도 추산에 있어서는 만족할 만한 추산결과를 나타내었다. 또한 propionic acid와 n-hexane 이성분계의 308.15 K와 323.15 K에서 측정된 이성분계 기액 상평형 자료를 Anderko의 AEOS에서 물리적 기여항을 van der Waals 혼합규칙을 이용하여 추산한 결과와 Panagiotopoulos가 제안한 조성에 의존적인 2개의 매개변수를 갖는 혼합규칙을 사용해서 기액 상평형을 추산한 결과 및 범용성 화학공정모사기에 내장되어 있는 액상의 활동도계수는 NRTL[11] 모형식을 기상의 휴게씨티계수는 Hayden-O'Connell[12]식을 이용하여 추산한 결과를 Fig. 4와 Fig. 5에 각각 나타내었다. Table 4에는 서로 다른 혼합규칙을 사용하여 구한 최적의 이성분계 상호 매개변수값과 이 값들을 사용하여 압력에 대한 추산 결과를 AAD(%)로 나타내었다. van der Waals 혼합규칙을 이용해서 추산한 결과로 308.15 K에서는 AAD(%)가 6.67%를, 323.15 K에서는

**Table 4. Binary interaction parameters and AAD(%) of P**

Models	T/K	$k_{12}$	$A_{12}$	$k_{21}$	$A_{21}$	$\alpha_{12}$	${}^c$ AAD(%)
AEOS with van der Waals mixing rules	308.15	0.032407	-	-	-	-	6.67
	323.15	0.033757	-	-	-	-	3.26
AEOS with Panagiotopoulos mixing rules	308.15	0.029293	-	0.032754	-	-	5.64
	323.15	0.026166	-	0.034638	-	-	1.54
NRTL+Hayden-O'Connel model	308.15	-	112.38	-	555.01	0.30	9.30
	323.15	-	284.94	-	673.93	0.30	4.58

$${}^c$$
AAD(%) =  $\left(\frac{100}{N}\right) \sum_j \frac{|P_j(\text{exp}) - P_j(\text{cal})|}{P_j(\text{exp})}$

3.26%를 나타낸 반면 Panagiotopoulos 혼합규칙을 이용해서 추산한 결과는 AAD(%)가 308.15 K에서는 5.64%를 323.15 K에서는 1.54%를 보임으로써 좀 더 개선된 기액 상평형 추산결과를 나타내었을 뿐만 아니라 기본적으로 two-model이고 액상에서 이성분계 상호작용 매개변수가 3개로서 Panagiotopoulos 혼합규칙보다 1개 더 많은 NRTL+Hayden-O'Connel식을 이용해서 추산한 결과인 308.15 K에서 AAD(%)가 9.30%, 323.15 K에서 4.58%보다 우수한 결과를 나타내었다.

## 5. 결 론

본 연구에서는 propionic acid와 n-hexane의 이성분계 기액 상평형 자료를 308.15 K와 323.15 K에서 각각 측정하였다. Anderko의 AEOS에서 물리적 기여항의 압축인자 표현식을 van der Waals 혼합규칙에서 Panagiotopoulos 혼합규칙으로 변형함으로써 기존의 모델식보다 우수한 상평형 추산결과를 얻을 수 있었고, 범용성 화학공정 모사기에 내장되어 있는 기상과 액상에 대해 각각 다른 모델을 사용하여 기액 상평형을 추산한 값보다 더 우수한 결과를 나타내었다.

## 감 사

이 논문은 2002년도 경북대학교의 연구비에 의하여 연구되었으며, 이에 감사드립니다.

## 사용기호

$a(T_c)$	: energy parameter in Peng-Robinson equation at critical temperature [bar · cc <sup>2</sup> · K <sup>2</sup> /mol <sup>2</sup> ]
$a_{ij}$	: energy parameter between component i and j [bar · cc <sup>2</sup> · K <sup>2</sup> /mol <sup>2</sup> ]
$A_{12}, A_{21}$	: binary interaction parameters for NRTL model
$b_i$	: co-volume parameter for component i [cc · K/mol]
K	: dimerization constant of propionic acid [mmHg <sup>-1</sup> ]
$k_{ij}$	: binary interaction parameter in van der Waals mixing rule
$k_{ji}$	: binary interaction parameter in Panagiotopoulos mixing rule
$n_0$	: apparent number of moles
P	: pressure [bar]
$P_c$	: critical pressure [bar]
$P_j^{cal}$	: j'th calculated bubble pressure (or vapor pressure) [bar]
$P_j^{exp}$	: j'th experimental bubble pressure (or vapor pressure) [bar]
R	: gas constant [bar · cc/mol]
T	: absolute temperature [K]
$T_c$	: critical temperature [K]
$X_A^*$	: apparent mole fraction of component A
X(1), X(2), X(3)	: regression parameters
Z	: compressibility factor

$Z^{ph}$	: compressibility factor for physical contribution term
$Z^{ch}$	: compressibility factor for chemical contribution term

## 그리스 문자

$\alpha_{12}$	: binary interaction parameter for NRTL model
$\alpha(T, \omega)$	: alpha function
$\rho_{j,L}^{exp}$	: j'th experimental liquid density of propionic acid [cm <sup>3</sup> /gmol]
$\rho_{j,L}^{cal}$	: j'th calculated liquid density of propionic acid [cm <sup>3</sup> /gmol]
$\hat{\phi}_A$	: fugacity coefficient of component A in a mixture
$\hat{\phi}_A^{ch}$	: fugacity coefficient of component A in a mixture for chemical contribution term
$\hat{\phi}_A^{ph}$	: fugacity coefficient of component A in a mixture for physical contribution term
$\hat{\phi}_i$	: fugacity coefficient of component i in a mixture

## 참고문헌

- Anderko, A., "Association and Semiempirical Equation of State," *J. Chem. Soc. Farad. Trans.*, **86**, 2823(1990).
- Anderko, A., "Phase Equilibria in Aqueous Systems From an Equation of State Based on the Chemical Approach," *Fluid Phase Equilib.*, **65**, 89-110(1991).
- Anderko, A. and Lencka, M., "Modeling Phase Equilibria in Mixtures Containing Hydrogen Fluoride and Halocarbons," *AIChE J.*, **39**(3), 533-538(1993).
- Peng, D. Y. and Robinson, D. B., "A New Two-Constant Equation of State," *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **15**, 59-64(1976).
- Panagiotopoulos, A. Z., Ph. D. Dissertation, M.I.T. University, U.S. (1985).
- Lambert, J. D., "Association in Polar Vapours and Binary Vapor Mixtures," *Disc. Faraday. Soc.*, **15**, 226-233(1953).
- Anderko, A., "A Simple Equation of State Incorporating Association," *Fluid Phase Equilib.*, **45**, 39-67(1989).
- Wisniak, J. and Tamir, A., "Association Effects in Propionic Acid Systems," *Chem. Eng. Data.*, **21**(1), 168-170(1976).
- Schuberth, V. H., "Das Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichtsverhalte des Systems n-Propionsäure/n-Heptan bei 50°C," *Z. Phys. Chemie, Leipzig.*, **262**(5,S), 945(1981).
- Hong, S. H., Lee, J. Y. and Lee, T. J., "A Study for Association of Acetic Acid with n-Heptane Based on the Chemical Theory," *J. of the Korean Institute of Gas.*, **3**(3), 34(1999).
- Abrams, D. S. and Prausnitz, J. M., *AIChE J.*, **21**, 116(1975).
- Hayden, J. G. and O'Connel, J. P., "A Generalized Method for Predicting Second Virial Coefficients," *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **14**(3), 209-216(1975).