

# Glycerol-물 계에 대한 등압 기액평형의 측정과 상관관계

노 선 균 · 강 춘 형

전남대학교 공과대학 화학공학과  
(1997년 2월 11일 접수, 1997년 10월 13일 채택)

## Measurements and Correlations of Isobaric Vapor-Liquid Equilibrium for Glycerol-Water Systems

Seon-Gyun Rho and Choon-Hyoung Kang

Dept. of Chemical Engineering, Chonnam National University  
(Received February 11, 1997, Accepted October 13, 1997)

**요 약 :** 기상 재순환 평형조를 사용하여 대기압 이하의 여러 압력에서 glycerol-물 계에 대한 기-액 평형을 측정하였다. 이 연구에서 고려한 이성분계는 비등점 차이가 매우 큰 성분들로 구성되어 있다. 비등점의 차이가 큰 혼합물의 경우, 순수한 성분으로부터 유추할 수 있는 물리적 특성은 실제 혼합물의 특성과는 매우 다르므로 정확한 혼합물의 특성을 이해하지 않으면 안된다. 특히 비등점이 높은 성분의 액상농도가 증가하면 혼합물의 비등점이 급격하게 높아지는 현상이 일어난다. 그러므로 실제공정의 효율적 운전을 위해서는 비이상성 혼합물의 상평형에 관한 정보가 필수적이다. 측정된 기-액 평형 데이터는 UNIQUAC 모델을 이용하여 정확하게 상관관계 시킬 수 있었다. 또한, 데이터의 건전성을 확인하기 위하여 열역학적 건전성 테스트를 수행하였다.

**Abstract :** In this study, vapor-liquid equilibria of a binary system, which consists of glycerol and water, are measured using a vapor-recirculating modified Othmer still at various subatmospheric pressures. The constituent components of the binary system considered in this study exhibit a large difference in the boiling temperatures. Since it is generally observed that the properties of a mixture greatly differ from those of the pure components, the phase equilibrium characteristics of a mixture can not be predicted from the properties of the pure components. Furthermore, an abrupt increase in the boiling temperature occurs as the concentration of the higher boiling component exceeds a certain value. Therefore, it is essential to acquire realistic phase equilibrium data of the mixture for industrial applications. Using the UNIQUAC model, the experimental vapor-liquid equilibrium data are correlated with good accuracy. The thermodynamic consistency test is also performed to ensure soundness of the data.

### 1. 서 론

화학공정 내에 존재하는 혼합물은 대부분 비이상 용액이며, 증류탑이나 흡수탑과 같은 단위공정의 효율적인 운전을 위해서는 비이상성 혼합물의 기-액 평형에 관한 정보가 필수적이다. Glycerol은 흡습성이 매우 강하여 대부분 glycerol-물 계로 존재하며 심한 비이상성을 보이는 혼합물이다. Glycerol과 물은 비등점 차이가 매우 크며, 이 때문에 glycerol 수용액은 심한 비이상적인 기-액 평형의 거동을 보이므로 일정한 기상의 농도를 유지하기 위한 열역학적 조건의 설정이 어렵다.

한정된 범위의 glycerol 수용액에 대한 기-액 평형 data가 보고되어 있으나[1-3], 실제 응용을 위해서는 보다 넓은 범위에서의 정확한 data가 필요하다. 이를 위하여 본 연구에서는 기상을

재순환하는 개량된 Othmer still[3]을 사용하여 비등점 차이가 큰 glycerol과 물의 이성분계에 대한 기-액 평형을 750, 500, 250 및 100 mmHg에서 측정하였다. 또한 잘 알려진 열역학 모델을 이용하여 실험 데이터를 상관관계화하여 매개변수들을 결정하였으며, Clausius-Clapeyron식을 이용하여 열역학적인 건전성[3-7]을 확인하였다.

### 2. 이론적 배경

일정한 온도와 압력에서 기-액 평형의 관계식은 다음을 만족시킨다[4, 8].

$$\hat{f}_i^V = \hat{f}_i^L \quad (i = 1, 2, \dots, n) \quad (1)$$

압력이 높지 않은 경우에는 Poynting factor의 영향을 무시할 수 있으므로

$$y_i \phi_i P = x_i \gamma_i P_i^{sat} \quad (2)$$

저압에서 각 성분의 압축인자는 제 2 비리얼 계수만을 이용하여 나타내는 것이 일반적이며, 혼합물의 제 2 비리얼 계수는 다음과 같은 혼합 법칙으로 표현된다.

$$B = \sum_i \sum_j y_i y_j B_{ij} \quad (3)$$

식 (2)의  $\phi_i$ 는 다음과 같이 표시할 수 있다[5, 8-11].

$$\phi_i = \frac{\hat{\phi}_i}{\phi_i^{sat}} = \exp \left[ \frac{B_{ij}(P - P_i^{sat}) + \frac{1}{2} P \sum_j \sum_k y_j y_k (2\delta_{ij} - \delta_{jk})}{RT} \right] \quad (4)$$

여기서,  $B_{ij}$ 는  $i$ 와  $j$  성분간의 상호관계를 나타내는 제 2 비리얼 계수이며 온도만의 함수로 표현된다. 또  $\delta_{ij} = 2B_{ij} - B_{jj} - B_{ii}$ 이며,  $\delta_{jk} = 2B_{jk} - B_{jj} - B_{kk}$ 를 나타낸다. 본 연구의 glycerol과 물로 이루어진 이성분계의 경우에는 두 성분이 강력한 상호작용을 유발할 수 있는 수산기(-OH)를 포함하고 있다. 이로 인하여 동종 및 이종간의 수소결합 등의 가능성은 매우 높으며, 그 결과로 glycerol과 물로 구성된 이성분계에 대한 식 (4)의 값은 비극성 혼합물의 경우에 비하여 매우 비이상적인 값을 가질 것으로 기대된다. 그러므로 본 연구에서는 각 성분의 극성으로 인한 영향까지 고려한 Hayden과 O'connell의 방법[12]을 이용하여  $B_{ij}$ 를 계산하였다.

Fig. 1에는 Hayden과 O'connell의 방법을 이용하여 계산된 제 2 비리얼 계수를 온도의 함수로 도시하였다. 온도가 높을수록 비이상성은 감소하여 제 2 비리얼 계수의 절대값이 감소하는 경향을 보인다. 이러한 현상은 온도가 높을수록 열적 에너지가 증가하게 되어, 화학적 특성으로 인한 결합의 세기가 상대적으로 작아지기 때문이다. 또한, 혼합물에 있어서 동종의 분자들 사이의 상호작용이 이종 분자간의 상호작용보다 훨씬 강함을 보여주고 있다. 그러나, Fig. 1에서 보는 바와 같이 온도가 높아짐에 따라 동종 분자간의 상호작용이 빠르게 감소하므로, 용액의 비이상성도 급격히 완화될 것이다.

Antoine 식으로 표시할 수 있는 glycerol의 포화 증기압은 한 정적인 온도 범위를 갖는다. 그러므로 보다 넓은 온도범위에서 포화 증기압을 잘 상관시키는 다음의 Riedel 식[8]을 이용하였다.

$$P_i^{sat} = \exp \left[ A - \frac{B}{T} + C \ln T + DT^E \right] \quad (5)$$

각 성분에 대한 상수 값은 Table 1에 수록하였다.

UNIQUAC 모델

액상 혼합물의 활동도 계수는 과잉 몰 Gibbs 에너지로부터 구할 수 있다.

$$RT \ln \gamma_i = \left[ \frac{\partial(nG^E)}{\partial n_i} \right]_{P, T, n_j} \quad (i \neq j) \quad (6)$$

여기서  $G^E$ 는 혼합물의 과잉 몰 Gibbs 에너지이다. Abrams와 Prausnitz[13]는 Guggenheim의 nonrandom 혼합물에 대한

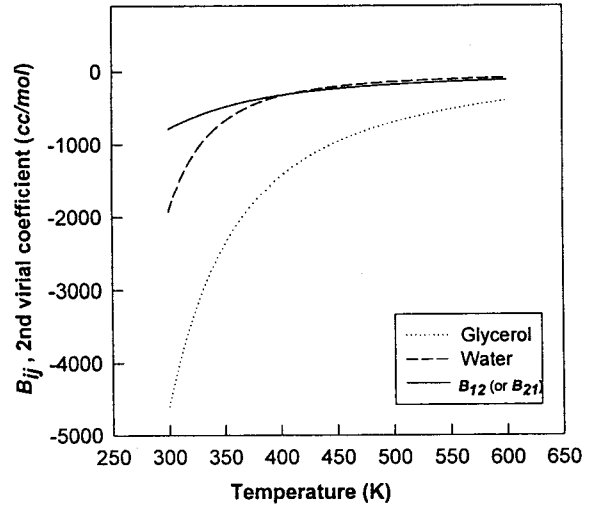


Fig. 1. Second virial coefficients of glycerol and water calculated using Hayden and O'connell's method.

Table 1. Coefficients of Riedel equation[8] for Glycerol and Water

Coefficient	Glycerol	Water
A	112.05	72.55
B	$-1.4376 \times 10^4$	$-7.2076 \times 10^5$
C	-11.871	-7.1385
D	$7.9537 \times 10^{-18}$	$4.046 \times 10^{-6}$
E	6.9	2.0

Quasi-chemical 이론을 분자의 크기가 다른 성분으로 구성된 혼합물에 적용하여  $G^E$ 에 대한 모델식 UNIQUAC을 제시하였다. 이성분계의 경우, UNIQUAC 모델의  $i$ 성분에 대한 활동도 계수는

$$\ln \gamma_i = \ln \frac{\phi_i^*}{x_i} + \left( \frac{z}{2} \right) q_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i^*} + l_i - \frac{\phi_i^*}{x_i} \sum_{j=1}^m x_j l_j - q_i' \ln \left( \sum_{j=1}^m \theta_j' \tau_{ij} \right) + q_i' - q_i' \sum_{j=1}^m \frac{\theta_j' \tau_{ij}}{\sum_{k=1}^m \theta_k' \tau_{kj}} \quad (7)$$

로 주어진다. 여기서  $l_i = \frac{z}{2}(r_i - q_i) - (r_i - 1)$ 이며

$$\theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_j q_j x_j}, \quad \theta_i' = \frac{q_i' x_i}{\sum_j q_j' x_j}, \quad \phi_i^* = \frac{r_i x_i}{\sum_j r_j x_j} \text{ 이다.}$$

이성분계의 경우, 상호작용을 나타내는 가변 매개변수는 다음과 같이 표시된다.

$$\tau_{12} = \exp \left( \frac{-\Delta U_{12}}{RT} \right) = \exp \left( \frac{-a_{12}}{T} \right) \quad (8)$$

$$\tau_{21} = \exp \left( \frac{-\Delta U_{21}}{RT} \right) = \exp \left( \frac{-a_{21}}{T} \right) \quad (9)$$

좌표수  $z$ 는 일반적으로 10의 값을 가진다[13]. 또, 부피와 표면적 매개변수는  $r_i = V_{wi} / V_{ws}$ ,  $q_i = A_{wi} / A_{ws}$ 로 표시되며, 여기서  $V_{wi}$ 와  $A_{wi}$ 는 van der Waals 부피와 면적이고,  $V_{ws}$ 와  $A_{ws}$ 는 표준격자인 methylene기의 van der Waals 부피와 면적이다.

상호작용을 나타내는  $a_{ij}$ 는 평형 데이터에서부터 추정하는 것이 일반적이며, 기본적으로 온도에 무관하다. 그러나, 혼합물의 조성이 균일한 정도는 단순히 분자의 크기나 모양, 또는 조성에 의해서만 결정 되는 것이 아니고, 위에서 열거한 분자의 성질 뿐만 아니라 서로 다른 종류의 분자간에 작용하는 힘도 혼합의 균일성에 영향을 미친다고 생각할 수 있다. 그러므로 상호작용 매개변수를 다시 entropy 영향과 enthalpy 영향으로 세분하여, 매개변수를 온도의 함수로 표시할 수도 있다[14].

$$a_{ij} = \alpha_{ij} + \beta_{ij}/T \tag{10}$$

여기서  $\alpha_{ij}$ 는 enthalpy 영향을 나타내며  $\beta_{ij}$ 는 entropy 영향을 표시한다. 온도가 높아짐에 따라 entropy 영향은 감소한다. 이러한 현상은 높은 온도에는 열적 에너지가 상호작용에 의하여 구속되는 분자 배열을 극복함에 따라 분자 상호간에 작용하는 힘은 더 이상 불균일한 혼합에 영향을 미치지 못하게 되는 일반적인 현상과 부합된다. 일정한 온도에서의 평형 데이터와는 달리 넓은 온도 범위의 평형 데이터를 상호 연관시키기 위해서는 UNIQUAC 매개변수에 충분한 온도 의존성을 고려하여야 한다.

### 3. 실험

#### 3.1. 실험장치

기-액 평형을 측정하기 위해 개선된 Othmer 기상 재순환 장치를 사용하였으며, 그 개략도를 Fig. 2에 나타내었다. 압력은 평형조와 시료 채취구, 그리고 응축기 모두에 걸쳐 일정하게 유지하였다. 압력차로 인한 평형조의 파손을 방지하기 위해 용량이 5 liter인 삼각 플라스크를 사용하였다. 또, 이물질 등으로 인한 펌프 훼손을 방지하기 위해 surge 탱크를 설치하였다. 시료 주입은 Fig. 2의 온도계 1을 분리하여 주입하고, 시료 채취는 평형조와 연결된 각각의 밸브를 통하여 이루어졌다.

Pyrex로 제작된 평형조 내의 부피는 약 150 ml 정도이다. 평형조는 외부에 자켓을 두어 silicon oil로 채웠으며 자켓과 평형조는 각각 별개의 가열코일을 이용하여 가열하였다. 평형조와 자켓의 온도는 디지털 thermistor 온도계(HAN YOUNG AT3)를 이용하여 측정하였다. 또한 가열 도중 평형조의 단열을 유지하기 위하여 자켓 온도를 평형조 온도보다 1~2°C 높게 조절하였다. 정확한 액상과 기상의 시료 채취를 위하여 시료 채취구는 냉각수로 응축하였다.

평형조 내부 압력이 상압보다 낮으므로 시료 채취구를 분리하는 순간 평형조 내부의 평형상태가 깨지거나 시료가 밖으로 나오지 않기 때문에, 계로부터 시료 채취구를 고립시킬 수 있도록 밸브를 잠근 뒤, 시료 채취구 내부의 압력을 깨뜨리는 순으로 시료를 채취하였다. 평형조 내부의 압력은 진공계(ASHCROFT type 1082)를 사용하여 측정하였으며, 이에 대한 실험오차 범위는

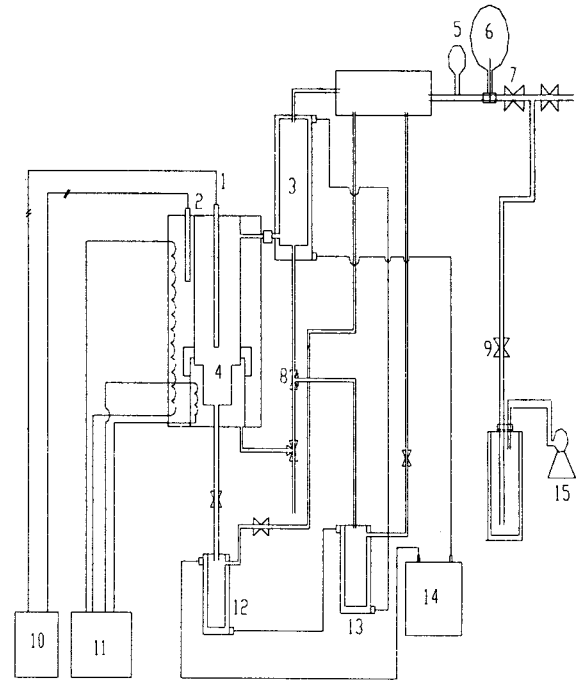


Fig. 2. Schematic diagram of vapor-liquid equilibrium apparatus.

- |                       |                            |
|-----------------------|----------------------------|
| 1, 2 : RTD            | 9 : Valve                  |
| 3 : Condenser         | 10 : Temperature indicator |
| 4 : Equilibrium still | 11 : Heater                |
| 5 : Vacuum gauge      | 12, 13: Sample port        |
| 6 : Buffer            | 14 : Thermistor            |
| 7 : Needle valve      | 15 : Vacuum pump           |
| 8 : 3-way valve       |                            |

는 ±0.025 in. Hg이다. 내부 압력은 Fig. 2의 7로 표시된 니들 밸브를 이용하여 일정하게 유지하였다.

#### 3.2. 실험방법

초기에 평형조 내부에 약 130 ml의 시료를 넣고, 진공펌프를 이용하여 일정한 압력으로 유지하면서 천천히 가열하였다. 평형조 내부의 압력은 Fig. 2의 7로 표시된 니들 밸브를 이용하여 일정하게 유지한다. 비등점 차이가 매우 큰 혼합물의 경우에는 높은 온도에서 비등점이 큰 물질의 농도 증가에 따른 급격한 혼합물의 비등상승으로 overflow가 발생할 수 있으므로, 평형온도 근처에서는 매우 조심스럽게 다루어야 한다. 이때 평형조 내 온도는 Cottrell 펌프 출구로부터 thermowell 외벽에 플래시되는 시료의 순간온도를 측정한다. 평형조 내의 온도가 상승함에 따라 과열된 액체가 평형조 내의 모세관으로된 Cottrell 펌프를 통하여 플래시되면서 기-액평형을 이룬다. 이때 평형조 내의 기체는 응축기로 이동하며 응축된 기체는 중력에 의해 다시 액체 시료와 합류돼 전체조성을 유지한다. 정상상태에 도달하게 되면 더 이상 온도는 변화하지 않으며, 충분한 시간 동안 온도가 변하지 않으면 평형상태로 간주하고 다음과 같은 방법으로 기상과 액상의 시료를 채취하였다. 기상 시료 채취구와 연결된 3-way 밸브를 시료채취구의 방향으로 바꾸어 응축된 기상을 채취한 다음 다시 잠그고, 신속히 액상 시료 채취구와 연결된 stop 밸브를 사용하여 액상의 시료를 채취한 후 다시 잠근다.

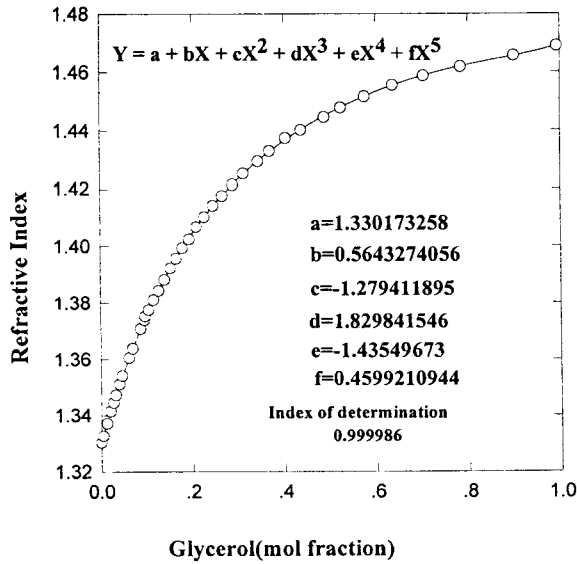


Fig. 3. Refractive Index vs. mol fraction of glycerol at 25°C.

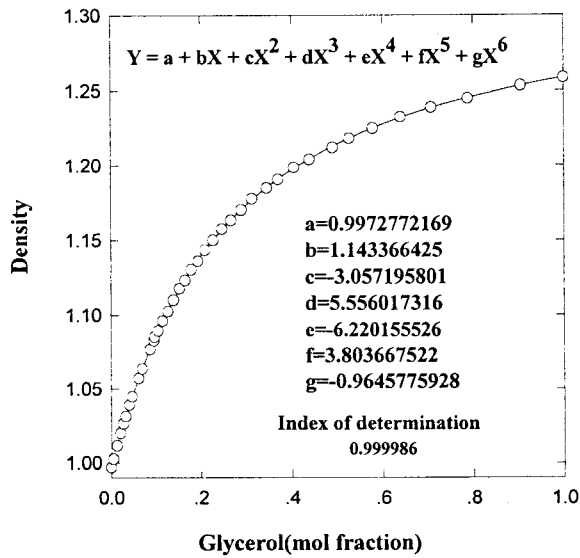


Fig. 4. Density vs. mol fraction of glycerol at 25°C.

또, 평형조 내부의 압력이 상압보다 낮으므로 시료 채취구를 계로부터 분리하기 위해 진공 공급선을 완전히 잠그고, 채취된 시료를 옮겨야 한다.

실험은 glycerol의 농도를 조금씩 높여 가면서 반복실험을 행하였다. 냉각수의 온도는 약 5°C를 유지하여 순환 시켰으며, 온도의 측정에는 저항 온도계(Pt 100Ω)를 사용하였다.

### 3.3. 분석방법

시료는 굴절률과 밀도를 측정하여 분석하였다[16, 17]. 이를 위하여 표준 시료의 굴절률과 밀도의 상관관계를 구하여 각각 Fig. 3과 4에 나타내었다. 표준시료에 사용된 glycerol은 순도 99.9%의 SIGMA제품이고 물은 실험실에서 제조한 2차 증류수를 사용하였다. 측정된 glycerol과 물의 밀도는 문헌에 보고된 결과와 일치하여 더 이상 정제과정 없이 사용하였다.

Table 2. Vapor-Liquid Equilibrium Data of Glycerol(1)-Water(2) System at 750 mmHg

T(K)	experimental		parameter 2		parameter 4	
	$x_1^{exp}$	$y_1^{exp}$	$x_1^{cal}$	$y_1^{cal}$	$x_1^{cal}$	$y_1^{cal}$
376.55	0.0850	0.0038	0.138	0.0000	0.119	0.0000
377.35	0.1063	0.0038	0.161	0.0000	0.142	0.0000
378.55	0.1319	0.0035	0.193	0.0000	0.174	0.0001
378.75	0.1620	0.0037	0.198	0.0000	0.179	0.0001
379.75	0.1732	0.0040	0.221	0.0000	0.204	0.0001
381.25	0.2033	0.0035	0.250	0.0001	0.239	0.0001
383.35	0.2288	0.0038	0.292	0.0001	0.285	0.0001
384.35	0.2705	0.0038	0.309	0.0001	0.305	0.0001
385.65	0.3113	0.0038	0.330	0.0001	0.330	0.0002
393.85	0.4362	0.0039	0.441	0.0003	0.463	0.0004
399.25	0.5246	0.0026	0.500	0.0005	0.531	0.0007
404.35	0.6162	0.0037	0.550	0.0009	0.585	0.0011
416.65	0.6738	0.0026	0.650	0.0023	0.686	0.0026
429.15	0.7504	--	0.731	0.0053	0.758	0.0057
440.95	0.8439	0.0038	0.792	0.0106	0.808	0.0111
472.95	0.8898	0.0467	0.900	0.0503	0.892	0.0500
502.15	0.9274	0.1587	0.952	0.1609	0.937	0.1574

Glycerol과 물의 무게는 OHAUS사의 GT210 digital balance를 사용하여 측정하였으며 사용한 굴절계는 Abbe type(Fisher)이며 밀도계는 PAAR(DMA48)을 사용하여 측정하였다.

## 4. 결과 및 고찰

### 4.1. 실험 결과

본 실험에서는 비등점 차이가 큰 glycerol과 물의 이성분계기-액 평형을 기상 채순환 장치를 사용하여, 대기압 이하의 여러 압력(750, 500, 250 및 100 mmHg)에 대한 실험을 행하였다. 그 결과는 Table 2~5에 수록하였으며, Fig. 5~8에는 각 압력하에서의 기-액평형을  $T_{xy}$ 도표로 도시하였다. 압력에 관계없이 glycerol의 농도가 60 mol% 이상으로 증가함에 따라 비등점의 온도는 매우 급격하게 상승하는 결과를 보인다. 이것은 glycerol과 물 모두 수소결합과 같은 강한 결합을 유발할 수 있는 수산기를 포함하고 있어서 매우 비이상적인 거동을 보이며, 실험에서 나타난 급격한 기상의 조성 변화도 여기에 기인하는 것으로 생각된다. 즉, 비교적 낮은 온도에서는 동종간 혹은 이종간의 결합이 광범위하게 이루어져 비이상성이 강하게 나타나지만, 온도가 상승함에 따라 이러한 강한 결합력은 열적 에너지의 증가로 극복되어 비교적 빠르게 기체의 거동이 이상기체의 거동에 접근함을 알 수 있다. 한편, 활동도 계수에 있어서도 entropic effect가 급격하게 감소하고 enthalpic effect는 증가하기 때문으로 생각된다. 또한, 압력이 감소할수록 비등점의 온도는 낮아지며, 순수한 성분 사이의 비등점 차이는 작어진다. 그러나 전체적인  $T_{xy}$ 곡선의 모양은 압력과 관계없이 비슷한 경향을 나타낸다.

### 4.2. 기-액 평형 데이터의 상관관계

일정한 압력하에서 액체의 조성에 따른 비등점의 계산은

Table 3. Vapor-Liquid Equilibrium Data of Glycerol(1)-Water(2) System at 500 mmHg

T(K)	experimental		parameter 2		parameter 4	
	$x_1^{exp}$	$y_1^{exp}$	$x_1^{cal}$	$y_1^{cal}$	$x_1^{cal}$	$y_1^{cal}$
362.75	0.000	0.0000	0.037	0.0000	0.035	0.0000
364.65	0.100	0.0000	0.106	0.0000	0.099	0.0000
367.05	0.163	0.0000	0.176	0.0000	0.166	0.0000
369.25	0.243	0.0010	0.228	0.0000	0.219	0.0000
374.25	0.312	0.0000	0.324	0.0001	0.319	0.0001
376.35	0.353	0.0000	0.358	0.0001	0.355	0.0001
377.45	0.397	0.0005	0.375	0.0001	0.373	0.0002
385.75	0.486	0.0000	0.486	0.0004	0.491	0.0004
388.35	0.503	0.0005	0.516	0.0005	0.523	0.0005
396.55	0.595	0.0010	0.600	0.0010	0.609	0.0010
406.55	0.660	0.0025	0.684	0.0022	0.692	0.0022
416.15	0.749	0.0035	0.749	0.0042	0.754	0.0043
420.45	0.801	0.0030	0.774	0.0056	0.778	0.0056
432.85	0.844	0.0110	0.832	0.0114	0.833	0.0115
437.35	0.867	0.0125	0.850	0.0147	0.849	0.0146
445.55	0.880	0.0525	0.877	0.0225	0.875	0.0225
466.95	0.902	0.0410	0.927	0.0613	0.879	0.0241

Table 4. Vapor-Liquid Equilibrium Data of Glycerol(1)-Water(2) System at 250 mmHg

T(K)	experimental		parameter 2		parameter 4	
	$x_1^{exp}$	$y_1^{exp}$	$x_1^{cal}$	$y_1^{cal}$	$x_1^{cal}$	$y_1^{cal}$
345.85	0.000	0.000	0.054	0.0000	0.550	0.0000
346.15	0.041	0.000	0.067	0.0000	0.069	0.0000
347.45	0.073	0.000	0.121	0.0000	0.126	0.0000
347.65	0.098	0.000	0.128	0.0000	0.034	0.0000
349.55	0.117	0.000	0.189	0.0000	0.200	0.0000
351.85	0.171	0.000	0.247	0.0000	0.262	0.0000
352.95	0.244	0.003	0.271	0.0000	0.288	0.0000
354.65	0.278	0.003	0.305	0.0000	0.324	0.0000
356.05	0.312	0.000	0.330	0.0000	0.351	0.0001
356.65	0.315	0.004	0.340	0.0000	0.362	0.0001
357.95	0.389	0.010	0.362	0.0000	0.385	0.0001
361.05	0.368	0.006	0.408	0.0001	0.446	0.0001
364.65	0.485	0.000	0.456	0.0001	0.483	0.0002
365.25	0.500	0.008	0.464	0.0001	0.490	0.0002
365.85	0.494	0.001	0.471	0.0001	0.498	0.0002
367.35	0.538	0.001	0.489	0.0002	0.526	0.0002
370.85	0.505	0.000	0.527	0.0003	0.554	0.0003
373.75	0.660	0.001	0.557	0.0003	0.583	0.0004
374.65	0.585	0.001	0.566	0.0004	0.592	0.0004
377.55	0.640	0.000	0.594	0.0005	0.618	0.0006
394.75	0.776	0.005	0.726	0.0022	0.739	0.0023
403.45	0.739	0.011	0.777	0.0041	0.783	0.0042
416.05	0.848	0.007	0.838	0.0095	0.834	0.0093
422.65	0.854	0.010	0.863	0.0140	0.856	0.0138
431.45	0.874	0.020	0.891	0.0230	0.881	0.0226
450.15	0.912	0.036	0.935	0.0610	0.921	0.0582

Table 5. Vapor-Liquid Equilibrium Data of Glycerol(1)-Water(2) System at 100 mmHg

T(K)	experimental		parameter 2		parameter 4	
	$x_1^{exp}$	$y_1^{exp}$	$x_1^{cal}$	$y_1^{cal}$	$x_1^{cal}$	$y_1^{cal}$
323.55	0.000	0.000	--	--	--	--
325.35	0.018	0.000	0.028	0.0000	0.250	0.0000
325.75	0.069	0.001	0.040	0.0000	0.036	0.0000
326.55	0.110	0.000	0.063	0.0000	0.055	0.0000
328.75	0.121	0.000	0.117	0.0000	0.104	0.0000
329.25	0.145	0.000	0.129	0.0000	0.114	0.0000
330.05	0.169	0.003	0.146	0.0000	0.131	0.0000
330.75	0.206	0.0025	0.161	0.0000	0.145	0.0000
332.85	0.244	0.000	0.204	0.0000	0.188	0.0000
333.65	0.272	0.002	0.220	0.0000	0.204	0.0000
336.05	0.328	0.000	0.265	0.0000	0.252	0.0000
342.75	0.373	0.000	0.381	0.0000	0.379	0.0000
346.15	0.398	0.001	0.434	0.0001	0.437	0.0001
355.35	0.535	0.001	0.562	0.0002	0.573	0.0003
363.35	0.618	0.001	0.654	0.0006	0.667	0.0006
365.35	0.674	0.003	0.675	0.0007	0.687	0.0007
384.55	0.854	0.029	0.821	0.0034	0.826	0.0034
398.55	0.854	0.030	0.884	0.0091	0.886	0.0092
426.05	0.954	0.035	0.950	0.0465	0.948	0.0464

-- : Below boiling temperature

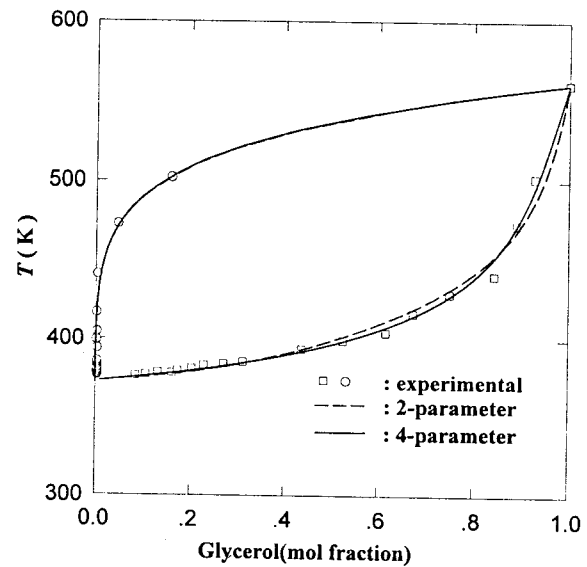


Fig. 5.  $T_{xy}$  diagram of glycerol-water system at 750mmHg.

Fig. 9와 같은 일반적인 방법을 이용하여 수행하였다. 매개변수  $\tau_{ij}$ 는 평형 데이터로부터 추산하므로 다음의 목적 함수를 설정하고 이 목적 함수의 값을 최소로 하는 매개변수를 구하였다[12].

$$F(\tau) = 100 \times \sum_{i=1}^N \left[ \frac{(T_i^{exp} - T_i^{cal})}{N} \right]^2 \quad (11)$$

여기서 상첨자  $exp$ 는 실험에 의해서 결정된 평형 온도를 나

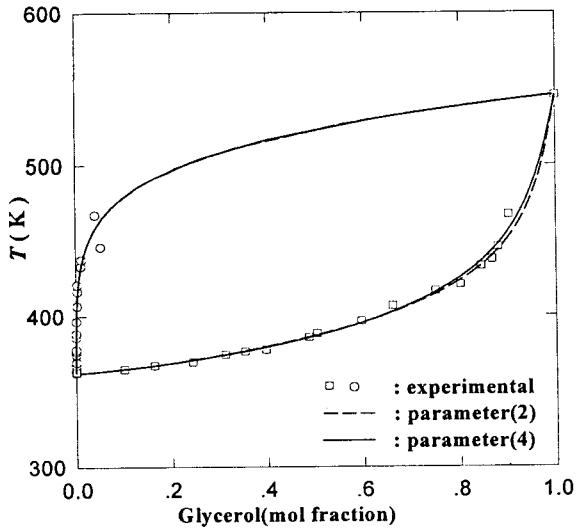


Fig. 6.  $T_{xy}$  diagram of glycerol-water system at 500mmHg.

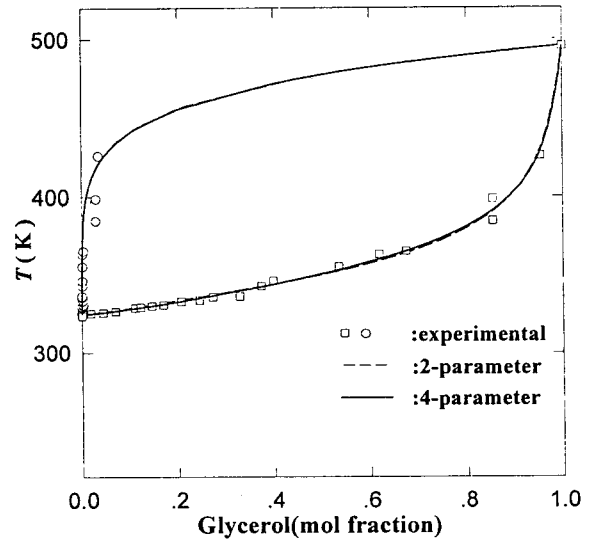


Fig. 8.  $T_{xy}$  diagram of glycerol-water system at 100mmHg.

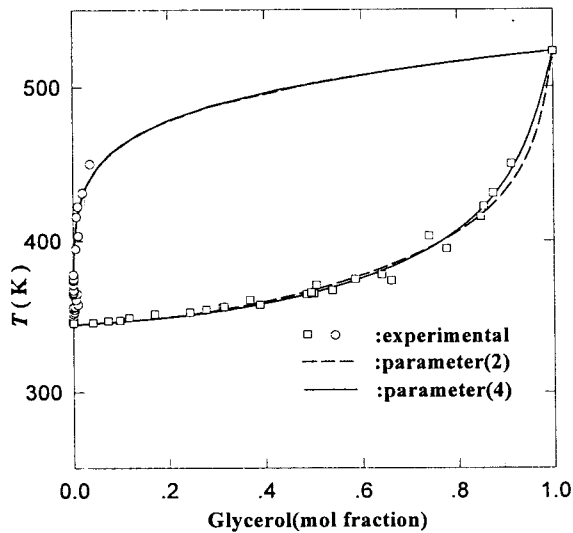


Fig. 7.  $T_{xy}$  diagram of glycerol-water system at 250mmHg.

타내며 상점자  $cal$ 은 목적 함수  $F(\tau)$ 를 최소화하는 과정의  $\tau$  값을 이용하여 Fig. 9의 과정으로 계산된 평형 온도를 의미한다. 또 하첨자  $i$ 는 일정한 압력에서 액체 조성이 다른 일련의 실험 중  $i$ 번째 실험을 나타내며  $N$ 은 주어진 압력에서 행한 실험의 전체 횟수를 표시한다. 목적 함수의 지수  $\tau$ 는 매개변수를 나타내는 벡터를 표시한다. 본 연구에서는 목적 함수를 최소화하기 위하여 simplex 방법 중 안정성이 뛰어난 Nelder-Mead 방법을 사용하였다[18].

이 기-액평형 데이터의 상관관계에서는 액체의 조성 과 측정 한 평형 온도만을 이용하였으며, 일단 활동도 계수의 매개변수가 정해지면 기체의 조성은 다음 식을 반복적으로 풀어 얻을 수 있다.

$$y_i = \frac{\gamma_i x_i P_i^{sat}}{\phi_i P} \tag{12}$$

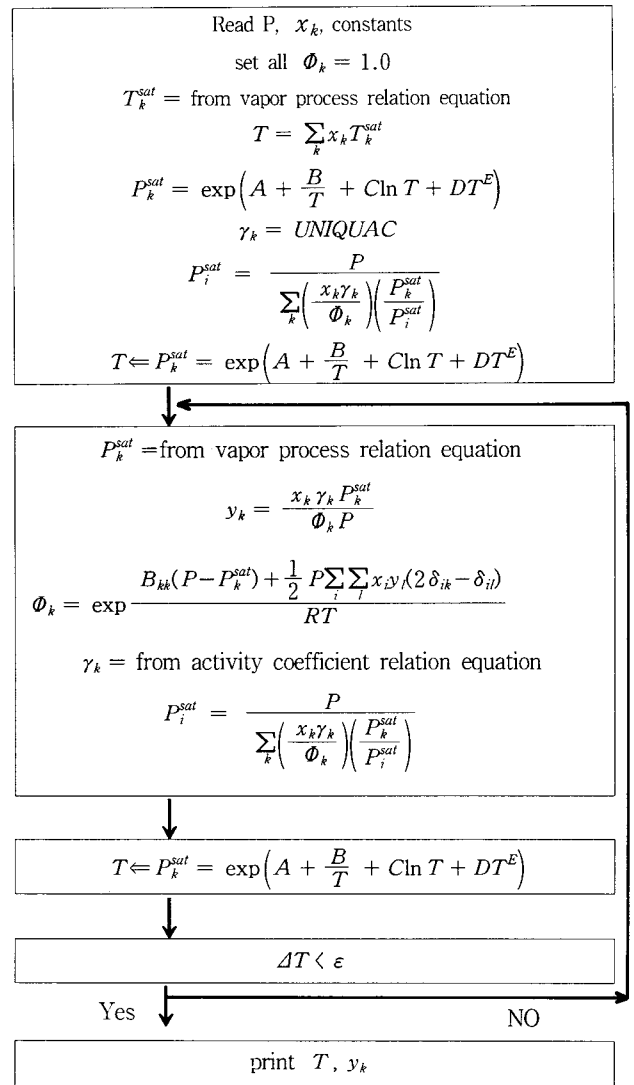


Fig. 9. Flow diagram for Bubble  $T$  calculation.

위에서 서술한 방법을 이용하여 각 압력에서의 기-액 평형 데이터를 UNIQUAC 모델[13]을 이용하여 상관시켰으며, 그 결과는 Fig. 5~8에 실험 결과[4, 5, 12]와 비교되어 나타나 있다. 그림 중 실선으로 표시된 선들은 실험 결과를 2개의 UNIQUAC 매개변수를 이용하여 상관시킨 결과이며, 점선은 매개변수의 온도 의존성을 고려하여 4개의 매개변수를 이용하여 상관시킨 결과이다. 상관의 결과를 이용하여 계산한  $T_{xy}$  관계를 Table 2~5에서 실험 결과와 비교하였다. 또, Table 6과 7에는 매개변수의 온도 의존성에 따른 상관관계의 결과에서 얻은 매개변수의 값들과 최종 목적함수의 값들을 수록하였다.

전체적으로 온도 의존성에 관계없이 일정 압력하에서 glycerol 과 물의 이성분계 기-액평형을 UNIQUAC 모델을 이용하여 잘 묘사할 수 있었으며, 온도의존성을 고려한 경우에 750, 500, 250 mmHg에서는 향상된 결과를 보였으나 100 mmHg인 경우에는 거의 같은 수준의 정확도의 상관관계를 나타내었다. 그 이유는 압력 조절장치는 한정적인 정확도를 가지고 있으며, 압력의 변화량이 같더라도 전체 압력이 낮은 경우에는 평형온도의 변화 폭이 훨씬 크므로 낮은 압력에서의 기-액 평형 데이터는 높은 압력의 경우보다 정확도가 떨어지기 때문이다.

4.3. 열역학적 건전성 테스트

본 실험에서 구한 실험 데이터들은 건전성을 판별하기 위해 Clausius-Clapeyron식을 사용하였다. 건전성 판별방법들 중 하나인 Gibbs-Duhem방정식으로부터 Redlich와 Kister는 다음과 같은 간단한 방법을 제시하였다[4, 8].

$$\int_0^1 \log \frac{\gamma_1}{\gamma_2} dx_1 = 0 \tag{13}$$

그러나 실험으로부터 구할 수 있는 기상의 조성은 비이상적 일 경우 측정이 매우 힘들고 신뢰도 또한 낮아진다. 특히 본 실험의 경우에 있어서 아주 작은 기상의 농도변화가 큰 온도변화를 유발함을 관찰할 수 있었다. 그러므로 기상의 조성을 사용하지 않고 건전성을 판별할 수 있는 방법이 필요하다. 저압에서는 액상의 부피가 기상에 비해 무시할 만하고 여기에 더하여 이상 기체와 농도에 무관한 물 증발열을 가정하면 일정한 액상의 농도에서 기상의 압력과 온도는 다음의 Clausius-Clapeyron 식으로 나타낼 수 있다[4, 8].

$$\frac{d \ln P}{d(1/T)} = - \frac{\Delta H^{VL}}{R} \tag{14}$$

즉, 식 (14)에서 볼 수 있듯이 열역학적으로 건전한 데이터들은  $\ln P$  대  $1/T$ 가 모두 직선으로 표시할 수 있어야 하며, 각각의 조성에 대해 거의 일정한 기울기를 가져야 한다. Fig. 10에는 본 연구의 실험 데이터를 이용한  $\ln P$  대  $1/T$ 의 결과를 문헌값[5]과 비교하여 나타내었으며, 일정 농도에 대한 식 (14)의 기울기를 Table 8에 수록하였다.

Fig. 10과 Table 8에서 보는 바와 같이 본 연구에서 얻은 실험의 결과들은 모든 농도에서 직선으로 나타낼 수 있었으며, 거의 일정한 기울기를 보였다. 이로써 본 연구 결과의 열역학적인 건전성을 확인할 수 있었다.

Table 6. Correlation Results using the 2-parameter Verson of UNIQUAC

P(mmHg)	$a_{12}$	$a_{21}$	Residue*
750	573.45	-537.28	139.470
500	85.255	-324.82	87.793
250	343.26	-471.39	87.067
100	-278.98	-130.09	63.736

\* calculated by eqn.(11)

Table 7. Correlation Results using the 4-parameter Verson of UNIQUAC

P(mmHg)	$\alpha_{12}$	$\alpha_{21}$	$\beta_{12}$	$\beta_{21}$	Residue*
750	1330.60	-1552.40	-5.4000E+5	5.4000E+5	86.923
500	513.35	-769.75	-2.0291E+5	2.0370E+5	84.002
250	983.81	-1090.10	-2.5049E+5	2.4986E+5	69.68
100	335.37	-724.81	-2.0164E+5	2.0380E+5	67.248

\*calculated by eqn.(11)

Table 8. Results of Thermodynamic Consistency Test

Concentration (mol %)	Slope $\times 10^{-4}$	
	Experiment	Literature[5]
0.0	-	-0.498
0.2	-0.545	-0.529
0.4	-0.574	-
0.51	-	-0.565
0.6	-0.592	-
0.8	-0.575	-

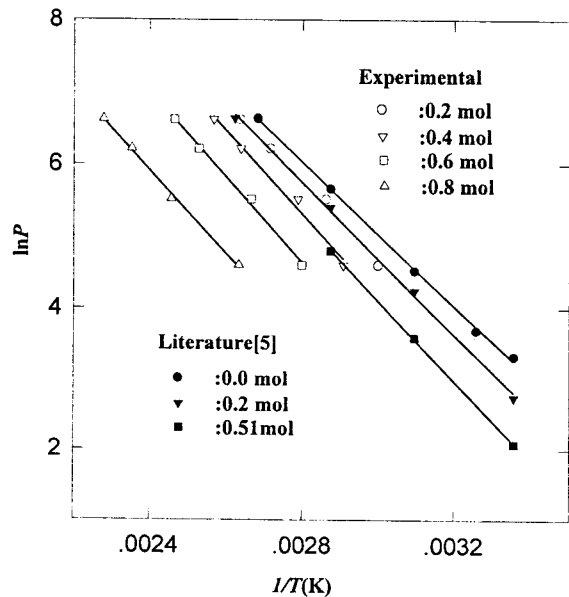


Fig. 10.  $\ln P$  vs.  $1/T$  diagram.

## 5. 결 론

기상 재순환 평형조를 이용하여 전체 압력이 750, 500, 250, 100 mmHg인 경우 비등점의 차이가 큰 glycerol-물의 이성분계에 대한 기-액평형을 측정하였다. Glycerol의 액상농도가 60 mol% 이상 증가함에 따라 비등점의 온도는 압력에 관계없이 급격하게 상승하였다. 기상도 마찬가지로 압력에 관계없이 온도가 급격하게 상승하였다. 이는 온도가 증가함에 따라 기체의 비이상성이 급격하게 감소하기 때문으로 생각된다.

UNIQUAC 모델을 이용하여 750, 500, 250, 100 mmHg에서 각 압력에서의 기-액 평형을 잘 적용할 수 있었다. UNIQUAC 매개변수에 온도의존성을 고려하여 실험 데이터를 상관관계시켰을 경우가 100 mmHg를 제외한 각 압력에서 온도 의존성을 고려한 경우보다 정확한 결과를 보였으나, 그 차이는 별로 크지 않았다. 100 mmHg에서 UNIQUAC 매개변수가 더 좋은 결과를 얻은 것은 실험의 불확실성 때문으로 생각된다.

기-액평형 실험 결과는 일정한 조성에 대하여,  $\ln P$ 와  $1/T$  관계가 거의 직선으로 표시되어 실험 결과의 열역학적인 건전성을 확인할 수 있었다.

## Nomenclature

$T$	: Temperature
$P$	: Pressure
$f$	: Fugacity
$R$	: Gas constant
$x$	: Liquid phase mole fraction
$y$	: Vapor phase mole fraction
$B_{ij}$	: Cross second virial coefficient
$B_{ii}$	: Pure component virial coefficient
$G^E$	: Excess Gibbs energy
$q$	: Pure component area parameter
$r$	: Pure component volume parameter
$z$	: Coordination number
$a_{ij}$	: UNIQUAC parameter

## Greek letters

$\alpha, \beta$	: UNIQUAC parameter
$\gamma$	: Activity coefficient
$\phi$	: Vapor phase fugacity coefficient

## Superscripts

$sat$	: Saturated
$V$	: Vapor
$L$	: Liquid
$E$	: Excess

$cal$	: Calculation
$exp$	: Experiment

## Subscripts

$i$	: Component $i$
$j$	: Component $j$

## 참 고 문 헌

1. Jean-Pierre Monfort, *J. Chem. Eng. Data*, **28**, 24(1983).
2. J. M. Resa, T. Quintana and E. Cepeda, *J. Chem. Eng. Data*, **39**, 98(1994).
3. Eduard Hala, Jiri Pick, Vojtech Fried and Otakar Vilim, "Vapor-Liquid Equilibrium", 2nd ed, Pergamon Press (1967).
4. J. M. Prausnitz, R. N. Lichtenthaler and E. G. Azevedo, "Molecular Thermodynamics of fluid-phase Equilibria", Prentice-Hall, Englewood cliffs, N. J., (1986).
5. J. Grmehling, U. Onken and J. R. Rarey-Nies, "Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection Vol. I, Part 1b", DECHEMA. (1988).
6. David H. T. Chen and A. Ralph Thompson, *J. Chem. Eng. Data*, **15**, 471(1970),
7. O. Redlich and A.T. Kister, *Ind. Eng. Chem.* **40**, 345(1948).
8. J. M. Smith and H. C. Van Ness, "Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics", McGraw-Hill, N. Y., (1988).
9. J. M. Prausnitz, T. F. Anderson and E. A. Grens, C. A. Eckert, R. Hsieh, J. P. O'Connell, "Computer calculation for Multicomponent Vapor-Liquid and Liquid-Liquid Equilibria", Prentice-Hall, Englewood cliffs, N.J., (1980).
10. D. W. McCann and R. P. Danner, *Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev.*, **23**, 529(1984).
11. H. Renon and J. M. Prausnitz, *AIChE J.*, **14**, 135(1968).
12. J. G. Hayden and J. P. O'Connell, *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*, **14**, 209(1975).
13. D. S. Abrams and J. M. Prausnitz, *AIChE J.*, **21**, 116(1975).
14. S. Kemeny and J. Manczinger, *Chem. Eng. Sci.*, **33**, 71(1978).
15. Chau-Chyun Chen, H. I. Britt, J. F. Boston and L. B. Evans, *AIChE J.*, **28**, 588(1982).
16. L. F. Hoyt, *Ind. Eng. Chem.*, **26**, 329(1934).
17. E. Cepeda, C. Gonzalez and J. M. Resa, *J. Chem. Eng. Data*, **34**, 270(1989).
18. J. A. Nelder, and R. Mead, *The Computer Journal*, **7**, 308(1964).
19. H. C. Van Ness, S. M. Byer and R. E. Gibbs, *AIChE J.*, **19**, 238(1973).