

감압하에서 1-propanol과 Bromochloromethane의 정압 기-액 평형

장희구 · 강춘형[†]

전남대학교 공과대학 응용화학공학과
(2010년 1월 27일 접수, 2010년 2월 25일 채택)

Isobaric Vapor-Liquid Equilibrium of 1-propanol and Bromochloromethane System at Subatmospheric Pressures

Hoi-Gu Jang and Choon-Hyoung Kang[†]

School of Applied Chemical Engineering, Chonnam National University, Gwangju 500-757, Korea
(Received January 27, 2010; Accepted February 25, 2010)

1-propanol과 bromochloromethane 혼합물은 공비점의 형성이나 큰 휘발성 차이 때문에 실제 증류탑이나 흡수탑 등의 단위 공정에서 효율적이고 경제적인 운전이 쉽지 않다. 이처럼 비이상성이 큰 혼합물을 효과적으로 다루기 위해서는 혼합물에 대한 기-액 평형 등의 열역학적인 정보가 필수적이다. 본 연구에서는 재순환 기-액 평형장치를 이용하여 일정 압력 하에서 30 kPa에서 70 kPa까지 1-propanol과 bromochloromethane 혼합물의 기-액 평형을 측정하였으며 얻어진 실험 데이터를 UNIQUAC과 NRTL 모델을 이용하여 상관하였고 과잉 Gibbs 에너지와 활동도 계수를 추산하였다. 또한 Gibbs/Duhem식에 근거한 열역학적 건전성 테스트를 수행하였고 진동 밀도계를 사용하여 이성분계의 과잉 몰부피를 측정하였으며 그 결과를 Redlich-Kister다항식으로 상관하였다.

A binary system of 1-propanol and bromochloromethane which exhibits an azeotropic point and a considerable nonideal phase behavior probably due to the large boiling point difference is not amenable in the actual chemical processes such as the distillation tower and absorber. Therefore, experimental data of phase behavior data of this mixture are indispensable in understanding the inherent thermodynamic characteristics for an efficient application of the system in the industrial processes. In this work, the isobaric vapor-liquid equilibrium of a binary mixture consisting of 1-propanol and bromochloromethane was measured by using a recirculating equilibrium cell at various pressures ranging from 30 to 70 kPa. The measured VLE data were correlated in a satisfactory manner by using the UNIQUAC and NRTL models along with the thermodynamic consistency test based on Gibbs/Duhem equation. In addition, the excess molar volume of the mixture was also measured by using a vibrating densitometer and correlated with a Redlich-Kister polynomial.

Keywords: isobaric VLE, 1-propanol, bromochloromethane, thermodynamic models, thermodynamic consistency test

1. 서 론

1-propanol (1-propyl alcohol)은 무색의 휘발성 액체로 2-propanol과 이성질체이다. 에틸렌의 hydrofomylation으로 생성된 propionaldehyde의 수소화에 의해 만들어지며 제조 산업, 합성수지, esters의 용매와 화학반응의 매개체로 광범위하게 사용되고 있다. Bromochloromethane (mehtylene chlorobromide)은 haloalkane계의 브롬화물로 독특한 냄새를 갖는 무색의 액체이다. 일반적인 유기용매와 잘 혼합되는 특징으로 소화제, 항공기, 휴대용 장치의 원료 및 살충제 제조의 중간체로 이용되고 있으며, 높은 활동도에 의해 haloalkane과 그 혼합물의 열역학적 연구에 대한 이론적, 산업적 관심이 증가하고 있다. 제조 방법은 dichloromethane에 브롬이나 브롬화수소를 이용한 할로젠 치환반응, 염화메틸의 기상 브롬화반응과 dichloromethane의 무기 브롬화물에

의한 액상치환반응 등이 있다[1]. 1-propanol과 bromochloromethane 혼합물은 공비 혼합물을 형성할 뿐 아니라 두성분의 휘발성 차이가 커서 실제 증류탑이나 화학공장의 설계와 경제적인 운전에 대한 한계성이 나타나고 있다. 특히, 혼합물의 열역학 물성이나 상평형 실험 데이터는 최적의 분리공정 설계와 그에 따른 경제성에 영향을 미치기 때문에 직접 실험을 통해 정확성 있는 자료를 수집하는 것이 중요하다. 또한 혼합물의 기-액 평형 데이터는 Gibbs 에너지 모델식이나 혼합규칙 등에 유용하게 사용되며 과잉 몰부피는 각 순수성분간의 물리·화학적 상호작용을 연구하는데 도움이 된다[2,3].

본 연구에서는 기-액 평형 장치를 이용하여 1-propanol과 bromochloromethane 혼합물의 기-액 평형을 30, 50, 70 kPa에서 측정하였으며, 기-액 평형 데이터는 UNIQUAC과 NRTL 등의 모델식을 통해 상관시켰으며 과잉 Gibbs 에너지와 활동도 계수의 값을 계산하고 Gibbs/Duhem 식에 근거한 열역학적 건전성 테스트를 통해 실험 데이터의 건전성을 확인하였다. 또한 진동밀도계를 사용하여 혼합물의 과

[†] 교신저자(e-mail: chkang@chonnam.ac.kr)

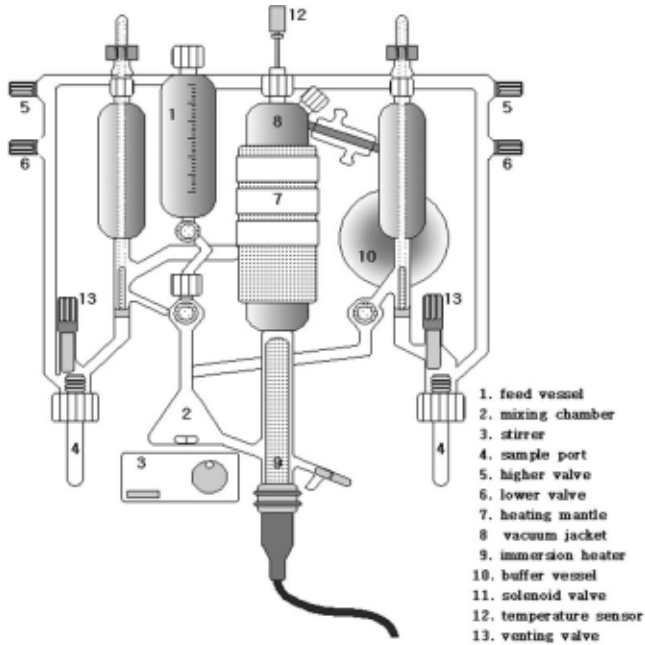


Figure 1. Schematic diagram of vapor-liquid equilibrium (VLE-100).

잉 몰부피를 측정하였고 그 결과를 Redlich-Kister 다항식을 이용하여 적합하였다. 1-propanol과 bromochloromethane 혼합물의 경우 신체와 접촉할 경우 위험하므로 주의가 필요하며, 감압 하에서 실험이 진행되므로 정확한 실험결과를 얻기 위해서는 평형상태의 시료를 채취할 때는 세심한 주의가 필요하다.

2. 실험

2.1. 실험장치

기-액 평형에 사용된 장치(VLE-100, ILLUDUST, GERMANY)는 혼합물이 재순환하면서 평형을 이루는 원리를 이용하여 대기압 이하에서 기상과 액상의 시료를 빠르고 정확하게 채취할 수 있도록 설계되었으며 그 개략도를 Figure 1에 나타내었다. 장치 안에 설치된 전열기를 통해 혼합조 내 액체 혼합물의 일부분이 가열되어 Cottrell pump에 의해 상승하게 되고 급격한 상변화 과정을 통해 기상과 액상은 각각의 냉각기를 통해 응축되어 분리공간으로 이동한다. 별도로 이동한 액상과 응축된 기상은 다시 혼합조로 재순환되어 균일하게 섞이게 된다. 이 같은 순환이 일어나면서 혼합물이 정상상태에 도달하게 되면 기상과 액상의 시료를 채취하여 분석한다.

기-액 평형 장치에는 열손실을 줄이기 위해 가열 맨틀 주위에 보호막이 설치되고 온도조절기가 부착되어 온도를 쉽게 설정할 수 있다. 이 조절기는 VLE-100의 제어기 내부에 통합되어 있으며 정확한 실험결과를 얻기 위해서 보호막의 온도는 증기의 온도보다 약간 높도록 유지되어야 한다. 혼합물의 원활한 환류를 위하여 혼합조 내에 투입하는 혼합물의 부피를 전열기보다 2~3 cm 정도 높은 지점까지 주입하였고, 장치에 무리가 가지 않도록 전열기의 열공급을 서서히 증가시키면서 평형상태에 도달하도록 하였다. 온도 센서(Pt-100)에 연결된 디지털 온도 표시기(ILUDEST VLE2, Germany)와 압력감지기(MIC-Z 07 AS, KELLER)의 측정 오차는 각각 ± 0.01 °C와 ± 0.1 mbar이다.

Table 1. Experimental and Literature Values of Densities of Pure Components[4]

Substance	T (K)	Density (g/cm^3)	
		Exptl	Lit
1-propanol	293.15	0.8091	0.8034
Bromochloromethane	293.15	1.9313	1.9344

2.2. 실험방법

실험은 혼합조에는 bromochloromethane을 채우고 1-propanol을 공급관에 주입하는 것으로부터 시작된다. 공급관의 밸브를 열어 1-propanol을 서서히 주입하고 자석식 교반기의 교반 속도를 알맞게 조절하여 혼합물을 교반하면서 진공펌프(RZ 2, VACUUBRAND)를 이용하여 압력을 일정하게 유지한다. 전열기를 작동시켜 열공급을 서서히 증가시키면서 혼합물이 비등점에 도달하도록 온도를 지속적으로 상승시킨다. 혼합물의 기상의 온도가 먼저 상승하게 되고 일정온도 이상이 되면 액상의 온도도 상승하게 된다. 기상과 액상의 온도가 같아지게 되면 평형조의 온도가 일정하게 유지되는 정상상태에 도달하게 되며 이 상태가 30 min 이상 지속되면 평형상태로 간주하여 혼합조로 재순환되는 액상과 응축된 기상의 시료를 채취구의 채취셀을 통해 신속하게 채취한다.

실험은 진공펌프를 이용하여 압력을 30, 50, 70 kPa으로 고정시키고 각 압력에 대한 혼합물의 농도를 변화시켜가며 수행하였다. 실험 간 오류를 최소화하기 위하여 기-액 평형 장치에 충분한 평형시간을 주어 반복실험을 하였으며, 혼합물과 순수 성분에 대한 과잉 몰부피는 진동밀도계를 사용하여 20 °C에서 측정하였다.

2.3. 실험물질 및 분석방법

기-액 평형 측정에 사용된 1-propanol은 YAKURI PURE CHEMICALS CO., LTD.의 순도 99.5% 제품을 사용하였고, bromochloromethane은 SIGMA-ALDRICH Inc.의 순도 99.5% 제품을 사용하였다. 채취한 시료의 밀도는 Anton PAAR사의 DMA48밀도계($\pm 1 \times 10^{-4}$ g/cm^3)를 이용하여 20 °C에서 측정하였으며 Table 1에 문헌값[4]과 비교하여 나타내었다. 실험결과분석에 이용할 1-propanol과 bromochloromethane의 몰분율과 밀도의 상관관계를 5차 다항식으로 나타낸 결과를 Figure 2에 도시하였다. 1-propanol과 bromochloromethane의 질량은 SHIMADZU사의 LIBROR AEG-200G (± 0.1 g)를 사용하여 측정하였고 분석할 시료를 제조할 때 wt%를 mol%로 환산하여 사용하였다.

2.4. 이론

온도와 압력이 일정한 다성분계 기-액 평형의 관계식은 다음과 같이 나타낼 수 있으며

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

이에 따른 활동도 계수를 다음의 식을 통해 표시할 수 있다.

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

대기압보다 낮은 압력에서 Poynting factor는 1에 가까워져 그 영향이 무시될 수 있다. 이 경우, Φ_i 에 대한 식은 다음과 같다.

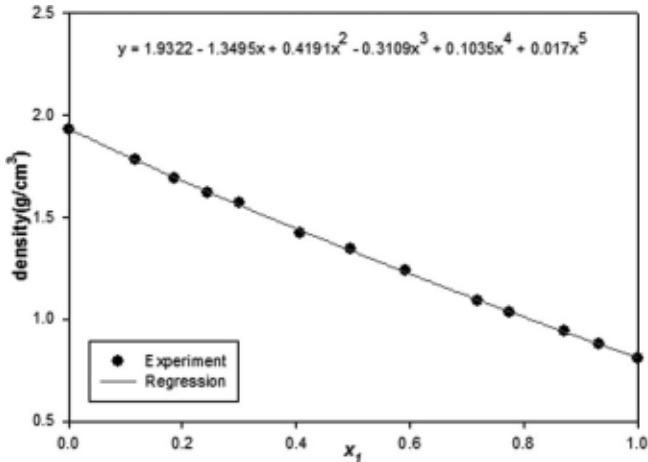


Figure 2. Calibration curve of density vs 1-propanol mole fraction at 20 °C.

Table 2. Coefficients of Antoine Equation for 1-propanol and Bromochloromethane[5]

	1-propanol	Bromochloromethane
A	7.8477	6.496
B	1499.21	942.267
C	204.64	192.267

$$\Phi_i = \frac{\phi_i}{\phi_i^{sat}} = \exp \left[\frac{B_{ij}(P - P_i^{sat}) + \frac{1}{2} P \sum_j \sum_k y_j y_k (2\delta_{ji} - \delta_{jk})}{RT} \right] \quad (3)$$

$\delta_{ji} = 2B_{ji} - B_{jj} - B_{ii}$, $\delta_{jk} = 2B_{jk} - B_{jj} - B_{kk}$ 를 나타내고 낮은 압력의 혼합물인 경우에는 식 (3)의 값을 1로 간주할 수도 있다. 만약 각 성분의 압축인자를 제 2비리얼 계수만을 이용하여 나타낼 수 있고 혼합물의 제 2비리얼 계수가 다음의 혼합 규칙을 따른다면,

$$B = \sum_i \sum_j y_i y_j B_{ij} \quad (4)$$

B_{ij} 는 i 와 j 성분의 상호관계를 나타내는 제 2비리얼 계수이며 온도만의 함수로 표시된다.

순수 성분의 증기압(P_i^{sat})은 일반적으로 Antoine 식을 사용하여 성분 i 에 대한 Antoine 상수와 온도에 관한 식으로 나타낼 수 있다.

$$\log P_i^{sat}(mmHg) = A_i - \frac{B_i}{t + C_i} \quad (5)$$

1-propanol과 bromochloromethane의 Antoine 상수 A, B, C는 Table 2에 수록하였다[5-7].

3. 결과 및 고찰

3.1. 정압 기-액 평형

재순환 기-액 평형장치(VLE-100)를 이용하여 얻은 30, 50, 70 kPa에서 1-propanol과 bromochloromethane 혼합물의 기-액 평형 시료들 진동밀도계를 통해 분석하였다. 측정된 기-액 평형 데이터는 UNIQUAC

Table 3. Experimental VLE Data for 1-propanol (1)/bromochloromethane (2) System at Various Pressures

T (K)	x_1	y_1	T (K)	x_1	y_1
<u>70 kPa</u>					
330.35	0	0	338.95	0.7491	0.3057
329.15	0.0461	0.0446	341.45	0.8018	0.3601
328.85	0.0975	0.0729	345.25	0.8634	0.4546
329.15	0.1469	0.0899	348.15	0.8903	0.5364
329.35	0.2092	0.1065	350.45	0.9226	0.6251
329.95	0.3494	0.1307	353.35	0.9437	0.7220
330.55	0.4445	0.1451	355.95	0.9688	0.8163
331.45	0.5239	0.1641	357.75	0.9839	0.896
333.65	0.6085	0.1984	360.15	1	1
336.15	0.6682	0.2427			
<u>50 kPa</u>					
321.05	0	0	328.85	0.7152	0.2549
320.15	0.0452	0.0431	332.65	0.791	0.3300
319.75	0.1067	0.0691	336.05	0.8358	0.3984
320.35	0.1648	0.1056	338.62	0.8737	0.4769
321.05	0.2523	0.1142	343.25	0.9182	0.6302
321.75	0.3539	0.1296	347.15	0.9592	0.7725
323.05	0.4747	0.1494	349.95	0.9778	0.8883
325.25	0.5985	0.2005	352.15	1	1
<u>30 kPa</u>					
308.25	0	0	318.35	0.7718	0.2493
307.35	0.0458	0.0449	320.75	0.8079	0.3048
306.95	0.1385	0.0773	324.45	0.8496	0.3945
307.95	0.1932	0.0828	328.25	0.8837	0.5148
308.45	0.2652	0.0965	331.45	0.9144	0.6075
309.15	0.3469	0.1065	335.55	0.9546	0.7625
312.05	0.5775	0.1544	337.85	0.9811	0.8491
315.25	0.6867	0.1953	340.75	1	1

과 NRTL 모델을 이용하여 상관관계를 나타내었다. 각각의 압력조건에서 측정된 1-propanol과 bromochloromethane 혼합물의 기-액 평형 데이터는 Table 3에 나타내었고, 실험 데이터를 UNQUAC과 NRTL 모델로 상관관계한 결과를 Figure 3에 나타내었다.

1-propanol의 농도가 10 mol% 정도에서 공비점이 나타나고 시료의 1-propanol 분율이 높아짐에 따라 평형 기상의 농도는 완만하게 증가하는 반면, 평형 액상 조성의 기울기는 60 mol% 지점부터 급격히 증가하였다. Bromochloromethane에 1-propanol이 혼합되게 되면 물질 간의 비이상성으로 인해 비등점이 낮아지면서 공비점이 형성되지만 1-propanol의 농도가 증가함에 따라 안정한 상태가 되어 온도가 증가한다. 압력이 낮아지면서 1-propanol의 낮은 농도에서 공비점이 형성되었으나, Txy 곡선의 모양은 거의 비슷한 형태를 나타내었다.

3.2. 상관관계

기-액 평형 실험데이터를 UNIQUAC과 NRTL 등의 열역학 모델식으로 상관관계 시켜 결정된 매개변수 A_{ij} 는 Table 4에 나타내었고, 다음 식으로 구할 수 있다[8,9].

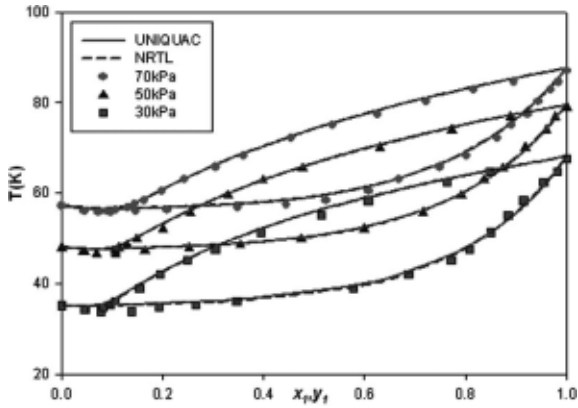


Figure 3. Txy diagram of 1-propanol (1)/bromochloromethane (2) at various pressures.

Table 4. Binary Parameter of 1-propanol and Bromochloromethane Systems

Component	j = 1	j = 2	α_{12}
UNIQUAC			
i = 1	0	0.2102	
i = 2	-1.0503	0	
NRTL			
i = 1	0	-70.2999	0.300
i = 2	716.7985	0	

Table 5. Physical Properties of 1-propanol and Bromochloromethane[6]

	1-propanol	Bromochloromethane
T_c (K)	536.8	557.0
P_c (bar)	51.7	64.7
Dipole moment (debye)	1.679	1.661
w	0.623	0.206

Table 6. Volume and Surface Area Parameters of 1-propanol and Bromochloromethane[6]

	1-propanol	Bromochloromethane
Molecular weight	60.10	129.38
r	3.2499	2.4146
q	3.128	2.096

$$A_{ij} = (u_{ij} - u_{ii}) \text{ J/mol} \quad (\text{UNIQUAC}) \quad (6)$$

$$A_{ij} = (g_{ij} - g_{ii}) \text{ J/mol} \quad (\text{NRTL}) \quad (7)$$

UNIQUAC과 NRTL 모델식으로 상관관계하기 위한 순수한 성분의 물리적 성질을 Table 5와 6에 나타내었다[10]. 매개변수가 결정되면 모델식을 이용하여 활동도 계수를 계산할 수 있고, 그와 더불어 기-액 평형 실험데이터의 액체의 조성 과 측정 한 평형 온도를 이용하여 다음 식을 반복적으로 풀어 기체의 조성을 얻을 수 있다[6].

Table 7. RMSE and AAD in Liquid and vapor Mole Fraction as Obtained from NRTL and UNIQUAC Models of 1-propanol/Bromochloromethane Systems at Various Pressures

model	P (kPa)	1-propanol		bromochloromethane	
		RMSE	AAD	RMSE	AAD
Vapor phase					
UNIQUAC	30	0.0318	0.0194	0.0298	0.0169
	50	0.0165	0.0120	0.0154	0.0105
	70	0.0109	0.0093	0.0103	0.0083
NRTL	30	0.0314	0.0186	0.0293	0.0163
	50	0.0151	0.0109	0.0141	0.0096
	70	0.0118	0.0107	0.0112	0.0096
Liquid phase					
UNIQUAC	30	0.0002	0.0001	0.0002	0.0001
	50	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001
	70	0.0003	0.0002	0.0003	0.0002
NRTL	30	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001
	50	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001
	70	0.0003	0.0002	0.0003	0.0002

$$y_i = \frac{\gamma_i x_i P_i^{sat}}{\Phi_i P} \quad (8)$$

측정된 기-액 평형 데이터는 잔류항을 최소화하는 목적함수를 이용하여 maximum likelihood 방법으로 상관관계하여 모델식의 매개변수들을 결정하였다[11].

$$Q = \sum_{i=1}^N \left[\left(\frac{T_{e,i} - T_{m,i}}{\sigma_{T,i}} \right)^2 + \sum_{j=1}^{NC-1} \left[\left(\frac{x_{e,i,j} - x_{m,i,j}}{\sigma_{x,i,j}} \right)^2 + \left(\frac{y_{e,i,j} - y_{m,i,j}}{\sigma_{y,i,j}} \right)^2 \right] \right] \quad (9)$$

여기서 하첨자 e는 계산값, m은 측정값을 나타낸다. σ , T, x, y는 차례로 표준편차, 온도, 액상의 조성, 기상 조성을 나타내고 N는 데이터의 개수, NC는 성분의 수이다.

각 압력에 대한 실험 데이터를 UNIQUAC과 NRTL 모델식으로 적합한 결과를 Figure 3에 실험결과와 함께 나타내었다[12]. Table 7에서는 UNIQUAC과 NRTL 모델식을 이용하여 적합시킨 결과를 다음의 식 (10)과 (11)로 정의되는 Root Mean Square Error (RMSE)와 Average Absolute Deviation (AAD)로 나타내었다[13].

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^{NC-1} (x_{e,i} - x_{m,i})^2} \quad (10)$$

$$ADD = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{NC-1} |x_{e,i} - x_{m,i}| \quad (11)$$

1-propanol과 bromochloromethane의 이성분계에서 RMSE는 기상에서 0.0103~0.0318, 액상에서 0.0001~0.0002 값을 나타냈고, AAD는 기상에서 0.0083~0.00194, 액상에서 0.0001~0.0003을 보였다. UNIQUAC과 NRTL 모델식으로 적합한 결과는 거의 차이가 없었으며, 전반적으로 0.03 이하의 값을 보이고 기상보다 액상에서 더 낮은 값이 나타났다. 결과적으로 1-propanol과 bromochloromethane의 혼합

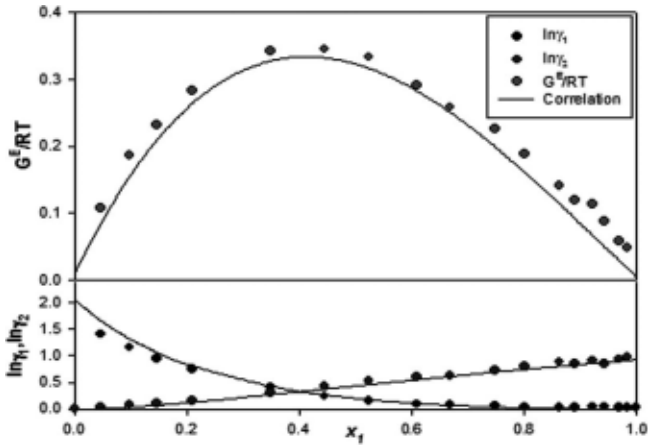


Figure 4. Excess Gibbs Energy and activity coefficient of 1-propanol (1)/bromochloromethane (2) at 70 kPa.

물에 대한 기-액 평형 데이터는 만족할 만한 수준의 정확성을 나타냄을 알 수 있었다.

3.3. 열역학적 건전성

Gibbs/Duhem 식을 이용한 건전성 확인을 위한 식은 다음의 과정을 통해 유도할 수 있다. 우선 다음의 식에 실험값의 과잉 Gibbs 에너지 식을 나타내었다.

$$\left(\frac{G^E}{RT}\right)^* = x_1 \ln \gamma_1^* + x_2 \ln \gamma_2^* \tag{12}$$

식 (12)를 미분하면

$$\begin{aligned} \frac{d(G^E/RT)^*}{dx_1} &= x_1 \frac{d \ln \gamma_1^*}{dx_1} + \ln \gamma_1^* + x_2 \frac{d \ln \gamma_2^*}{dx_1} - \ln \gamma_2^* \\ &= \ln \frac{\gamma_1^*}{\gamma_2^*} + x_1 \frac{d \ln \gamma_1^*}{dx_1} + x_2 \frac{d \ln \gamma_2^*}{dx_1} \end{aligned} \tag{13}$$

위의 식과 계산한 값과의 차이를 나타내면

$$\begin{aligned} \frac{d(G^E/RT)}{dx_1} - \frac{d(G^E/RT)^*}{dx_1} \\ = \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} - \ln \frac{\gamma_1^*}{\gamma_2^*} - \left(x_1 \frac{d \ln \gamma_1^*}{dx_1} + x_2 \frac{d \ln \gamma_2^*}{dx_1}\right) \end{aligned} \tag{14}$$

δ 를 실험값과 계산값의 차이로 나타내어 정리하게 되면 다음의 식으로 나타낼 수 있다.

$$\frac{d\delta(G^E/RT)}{dx_1} = \delta \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} - \left(x_1 \frac{d \ln \gamma_1^*}{dx_1} + x_2 \frac{d \ln \gamma_2^*}{dx_1}\right) \tag{15}$$

$\frac{G^E}{RT}$ 의 편차가 0 주위에 분포하도록 만들면 $d\delta(G^E/RT)/dx_1$ 의 값은 0이 되므로 식 (15)를 정리하면 다음의 식을 얻을 수 있다.

$$\delta \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} = \left(x_1 \frac{d \ln \gamma_1^*}{dx_1} + x_2 \frac{d \ln \gamma_2^*}{dx_1}\right) \tag{16}$$

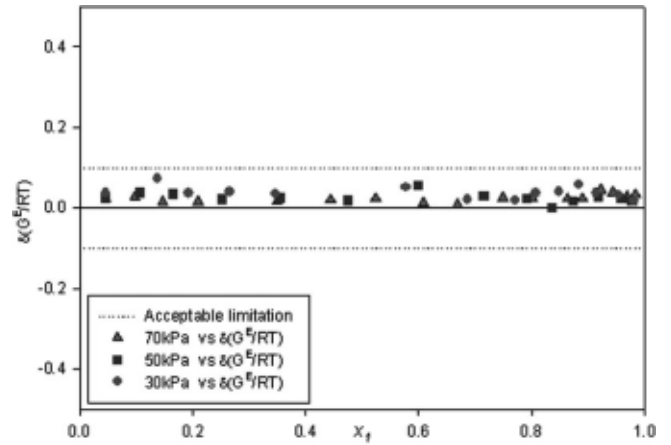


Figure 5. Consistency test of data for 1-propanol (1)/bromochloromethane (2) at various pressures.

Table 8. The Redlich-Kister Coefficients

System	A ₁	A ₂	A ₃	A ₄	A ₅
1-propanol + Bromochloromethane	1.2201	0.4309	0.1440	-0.0167	0.0811

1-propanol과 bromochloromethane 혼합물의 과잉 Gibbs 에너지와 활동도 계수의 값을 Figure 4에 계산값과 함께 나타내었으며[16], 식 (15)와 (16)의 좌변에 각각 1-propanol의 몰분율에 대한 결과를 Figure 5에 도시하였다. 열역학적 건전성 판별 기준에 있어 Gibbs/Duhem 식의 잔류항 $\delta\left(\frac{G^E}{RT}\right)$ 값이 ± 0.1 이내에 분포하는 것을 통해 실험 데이터에 대한 건전성을 확인할 수 있었다[4,14].

3.4. 과잉 몰부피

과잉몰부피(V^E)는 다음의 식을 이용하여 계산할 수 있다.

$$V^E \text{ (cm}^3\text{/mol)} = \frac{x_1 M_1 + x_2 M_2}{\rho} - \frac{x_1 M_1}{\rho_1} - \frac{x_2 M_2}{\rho_2} \tag{17}$$

여기서 ρ_i 는 순수한 물질의 밀도, ρ 는 측정된 시료의 밀도, x_i 는 몰분율, M_i 는 분자량을 나타낸다. 또한 과잉몰부피의 실험값을 식 (18)의 Redlich-Kister 다항식[15]를 이용하여 적합할 수 있다.

$$V_{calc}^E \text{ (cm}^3\text{/mol)} = x_1 x_2 \sum_{i=1}^k A_i (x_1 - x_2)^{i-1} \tag{18}$$

실험값으로 구한 과잉몰부피를 Redlich-Kister 다항식을 이용하여 상관관계한 결과 정해진 계수 A_i 를 Table 8에 정리하였고, Figure 6에 실험값과 다항식의 적합성을 도시하였다[16]. 몰분율 95 mol% 이하에서는 양의 값을 나타내고 50 mol%에서 가장 큰 값을 보였다. 그러나 95 mol% 이상의 영역에서는 음의 값을 나타내며, 이는 순수한 1-propanol에 bromochloromethane이 첨가될 때 물리적인 상호작용에 의한 비이상성이 나타남을 의미한다.

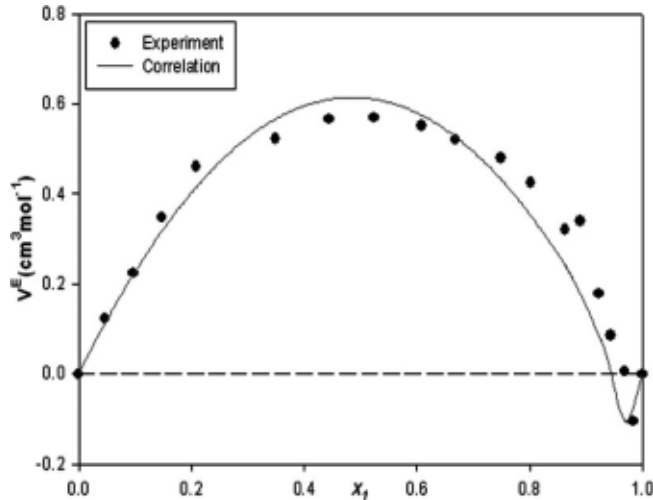


Figure 6. Excess molar volume of 1-propanol (1)/bromochloromethane (2) at 20 °C.

4. 결 론

30, 50, 70 kPa의 압력에서 재순환 기-액 평형장치를 이용하여 공비점이 존재하는 1-propanol과 bromochloromethane 혼합물의 기-액 평형을 측정하였다. 측정된 실험 데이터는 UNIQUAC과 NRTL 모델식을 통해 상관관계하여 모델식의 매개변수 값을 제시하였으며, 과잉 Gibbs 에너지와 활동도 계수에 대한 실험 데이터와의 적합성 확인 결과 만족할만한 수준의 정확도를 확인할 수 있었다. 기상에서의 RMSE의 값은 0.0103~0.0318이었으며, 액상에서 RMSE 값은 0.0001~0.0003으로 잘 적합 됨을 알 수 있었다. 또한 진동밀도계를 사용하여 20 °C에서 혼합물의 과잉몰부피의 결과값을 Redlich-Kister 다항식으로 상관관계하고 그 계수를 정할 수 있었고, Gibbs/Duhem 식을 근거한 열역학적 건전성 테스트를 수행한 결과 $\delta\left(\frac{G^E}{RT}\right)$ 값이 ± 0.1 이내 분포하는 것을 통해 기-액 평형 실험 데이터의 건전성을 확인할 수 있었다.

참 고 문 헌

1. M. Grayson, Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 3rd ed., Wiley, New York (1978).
2. S. J. Park and M. S. Doh, *HWAHAK KONGHAK*, **35**, 46 (1997).
3. M. Artal, J. M. Embid, S. Otin, and I. Velasco, *Fluid Phase Equilibria*, **154**, 223 (1999).
4. V. Gil-Hernandez, P. Garaia-Gimenez, S. Otin, M. Artal, and I. Velasco, *J. Chem. Thermodynamics*, **37**, 7 (2005).
5. J. A. Dean, LANGE'S Handbook of CHEMISTRY, 5th ed., McGraw-Hill, INC (1997).
6. B. Ramsauer, R. Neueder, and W. Kunz, *Fluid Phase Equilibria*, **272**, 84 (2008).
7. J. M. Smith, H. C. Van Ness, and M. M. Abbott, Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics, 5th ed., McGraw-Hill, INC (1996).
8. H.-D. Kim, I.-C. Hwang, and S.-J. Park, *Fluid Phase Equilib.*, **274**, 73 (2008).
9. A. Villares, M. Haro, S. Martin, M. C. Lopez, and C. Lafuente, *Fluid Phase Equilib.*, **225**, 77 (2004).
10. P. Gnanakumari, P. Venkatesu, C. T. Hsieh, M. V. Prabhakara Rao, M. J. Lee, and H. M. Lin, *J. Chem. Thermodynamics*, **41**, 184-188 (2009).
11. R. C. Reid, J. M. Prausnitz, and B. E. Poling, The Properties of Gases and Liquids, 4th ed., McGraw-Hill, New York (1987).
12. G. Ovejero, M. Dolores Romero, E. Diez, T. Lopes, and I. Diaz, *J. Chem. Thermodynamics*, **40**, 1617 (2008).
13. I. Ashour and S. I. Abu-Eishah, *J. Chem. Eng. Data*, **54**, 1717 (2006).
14. O. Redlich and A. T. Kister, *Ind. Eng. Chem.*, **40**, 345 (1948).
15. S. J. Park, K. J. Han, and Y. Y. Choi, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **15**, 791 (2004).
16. L. Lepori and E. Mateoli, *Fluid Phase Equilib.*, **134**, 113 (1997).
17. N. A. Darwish and A. A. Al-Khateib, *Fluid Phase Equilib.*, **132**, 215 (1997).