

## 多成分系에서의 氣液平衡

朴 鍾 澈\*

慶熙大學校 工科大学 化學工學科

## Vapor-Liquid Equilibria in Multicomponent Systems

Jong-Chul Park\*

Department of Chemical Engineering, Kyunghee University, Seoul, Korea

## Abstract

This article was intended to review the works of the vapor-liquid equilibria of the nonideal multicomponent systems. The various methods were reviewed to investigate the merit of each method by literature survey. Estimation of the activity coefficient to the multicomponent system has been attempted only by using the parameters estimated from the various binary component systems. These methods are classified into three categories; the thermodynamic approach, the molecular theory of the liquid phase and the other method. From the work of the various investigators it is apparent that Wilson's method is the best one in respect to the estimating accuracy and the broader fields of application. Some areas of application were also found for the NRTL and Wohl's methods.

## 1. 序 論

化學工學의 分離部門에서 가장 흔히 쓰이는 操作의 하나가 蒸溜이다. 蒸溜에 있어서 우리가 가장 問題로 삼는 것은 어떠한 分離가 蒸溜에 依해서 이루어지는가 與否를 決定한다는 것과 이를 蒸溜에 依해서 分離할 수 있다고 生覺하는 경우 어떠한 條件에서 分離를 하여야 하는가 하는 것이다. 그런 然後 이의 分離에 必要한 裝置는 어떠한 것을 使用해야 하는 것을 決定해야 할 것이다. 이에 對한 詳細한 方法은 이미 著者가 本報에 發表한 바 있다.<sup>1)</sup>

分離問題에 있어서도 2成分系의 分離는 簡單하며 2成分系以上인 3成分 및 그 以上の 多成分系에 이르면 工學的 計算에 依하는 方法이란 매우 複雜하거나 거의 不可能한 경우가 許多하다. 이러한 경우에는 우리는 實驗

에 依據하는 수밖에 없는데 實驗에 依하는 경우는 많은 經費와 오랜 時日이 所要하게 된다. 卽 過去에 있어서의 蒸溜의 實驗에 있어서는 pilot plant을 建設해서 이를 運轉하여 거기서 必要로 하는 工學的 data를 얻어야 했다. 蒸溜塔의 pilot plant는 化學工程에 있어서의 그밖의 旣 裝置에 比해서 高價이고 또한 裝置의 變更이 容易치 않다는 問題點을 內包하고 있다. 따라서 이러한 問題를 解決하기 위한 方法으로서 複雜하지 않는 低廉한 實驗室用裝置를 利用해서 段數 및 還流比의 變更을 容易하게 할 수 있는 方法을 考案해서 scale up할 수 있으면 經費나 時日面에서 커다란 差異를 가져올 것이다. 이와 同時에 우리는 蒸溜理論에 立脚한 計算에 依據해서 蒸溜塔의 必要한 段數 및 그밖의 要件을 決定하려 하는 경우 우리가 必要로하는 資料는 分離하려는 成分系(2成分, 3成分, 또는 多成分系)의 平衡에 關한 資料이다. 이것이 理想狀態에 屬하거나 同族에

\*教授

屬하는 paraffin系에 있어서는 計算이 可能하나 이것이 理想에서 벗어나는 경우에는 non-ideal system의 activity coefficient의 推定이 問題가 된다. 二成分系에 있어서는 推定法은 이미 本報<sup>2)</sup>에서 이를 總括해서 發表되었으므로 여기서는 單只 多成分系에 있어서는 推定에 對해서 現在까지 알려진 方法을 綜合해서 記述하기로 한다.

多成分系의 氣液平衡을 二成分系의 平衡에 있어서는 活動度係數를 表示하는 式의 parameter를 使用해서 計算하기 위한 方法으로는 二間 여러가지 方法이 文獻에 나와있다. 이러한 것 중에서 일찌기부터 알려진 方法으로서는 熱力學的 및 實驗에서 얻어진 關係를 利用한 Wohl<sup>3,4)</sup>, Van Laar, Scatchard-Hamer 및 Margules 式들이 있다. 最近에 와서 Wilson<sup>5)</sup>에 依할것 같으면 混合의 free energy 및 分子分布에 對한 假定을 함으로서 導入된 概念에 立脚해서 여러가지 論文이 發表되었다. 이러한 것으로서는 Homes와 Van Winkle<sup>6)</sup>, Hudson과 Van Winkle<sup>7)</sup>, Nagata와 Ohta<sup>8)</sup>, Heil<sup>9)</sup>, Renon과 Prausnitz<sup>10)</sup>, Larson과 Tassios<sup>11)</sup>, 그리고 Chien과 Null<sup>12)</sup> 등의 것이 參考가 될것이다. M. Yorizane 및 M. Nakamura<sup>13)</sup>에 依해서 高壓에서의 paraffin系의 多成分系氣液平衡의 計算과 特定한 系에 있어서는 溶媒에 溶解한 重合物(polymer solution)에 있어서는 多成分系氣液平衡 및 平衡值의 thermodynamic consistency test에 關해서 여러 參考文獻이 있다. 따라서 여기서는 多成分系氣液平衡의 推定에 있어서는 熱力學的 및 實驗에 根據를 둔 Wohl의 概念에 依하는것과 分子分布의 理論에 立脚한 Wilson以後의 것으로 大別해서 記述하기로 한다.

## 2. 熱力學的 概念에 依하는 方法

이 方法은 前述한 바와 같이 Wohl 및 Van Laar 등에 依해서 體系를 이루게된 方法이다.

多成分系에 있어서는 全壓은

$$P = \sum_{i=1}^n \frac{\gamma_i x_i f_i^0}{\phi_i} \quad (1)$$

으로 表示되며, 또 液相의 純成分  $i$ 의 fugacity  $f_i^0$ 은

$$f_i^0 = P_i^s \phi_i^s \exp \left[ \frac{v_i^L (P - P_i^s)}{RT} \right] \quad (2)$$

$$\log \gamma_1 = \frac{x_2^2 A_{12} \left( \frac{A_{21}}{A_{12}} \right)^2 + x_3^2 A_{13} \left( \frac{A_{31}}{A_{13}} \right)^2 + x_2 x_3 \left( \frac{A_{21}}{A_{12}} \right) \left( \frac{A_{31}}{A_{13}} \right) \left[ A_{12} + A_{13} - A_{32} \left( \frac{A_{13}}{A_{31}} \right) \right]}{\left[ X_1 + X_2 \left( \frac{A_{21}}{A_{12}} \right) + X_3 \left( \frac{A_{31}}{A_{13}} \right) \right]^2} \quad (7)$$

따라서 混合物의 氣液相平衡의 熱力學的式은

$$\gamma_i \phi_i P = \gamma_i x_i P_i^s \phi_i^s \exp \left[ \frac{v_i^L (P - P_i^s)}{RT} \right] \quad (3)$$

이 式은 氣液平衡에서 液相과 氣相이 다같이 理想이 아닌 경우의 關係式이다. 氣相은 理想으로 假定할 것 같으면 式은 簡單해진다. 그러나 大略의 경우 液相에 있어서 理想狀態에서 벗어나는 程度를 알아야 할 경우가 많고 따라서 언제나 液相의 活動度係數  $\gamma$ 의 推定이 問題가 되는 경우가 많다. 이 係數의 推定을 위하여 여러가지의 式이 發表되었으며 이들 式들이 各各 그 式自體가 지닌 特性性 卽 이들 式이 適用되는 範圍가 다르다는 理由로서 그러한 範圍內에서의 有用性을 가지고 있다. 이러한 것으로서는 Wohl(1946)에 依해서 二成分系의 活動度係數를 計算하는데 使用된 恒數를 利用함으로서 多成分系의 活動度係數를 計算할 수 있는 式을 그 當時에 있어서 適用시킬 수 있는 範圍內에서의 一般式을 發表했다. 後에 Benedict<sup>15)</sup>에 依해서 얻어진 式은

$$\log \gamma_1 = A_{12} x_2^2 + A_{13} x_3^2 + x_2 x_3 (A_{12} + A_{13} - A_{23}) \quad (4)$$

$$\log \gamma_2 = A_{12} x_1^2 + A_{23} x_3^2 + x_1 x_3 (A_{12} + A_{23} - A_{13}) \quad (5)$$

$$\log \gamma_3 = A_{13} x_1^2 + A_{23} x_2^2 + x_1 x_2 (A_{13} + A_{23} - A_{12}) \quad (6)$$

여기서 이들의 恒數는

$A_{12}$  :  $x_1 \rightarrow 0$  또는  $x_2 \rightarrow 1$  일때  $\log \gamma_1$ 의 限界

$x_2 \rightarrow 0$  또는  $x_1 \rightarrow 1$  "  $\log \gamma_2$ 의 "

$A_{13}$  :  $x_1 \rightarrow 0$  또는  $x_3 \rightarrow 1$  "  $\log \gamma_1$ 의 "

$x_3 \rightarrow 0$  또는  $x_1 \rightarrow 1$  "  $\log \gamma_3$ 의 "

$A_{23}$  :  $x_2 \rightarrow 0$  또는  $x_3 \rightarrow 1$  "  $\log \gamma_2$ 의 "

$x_3 \rightarrow 0$  또는  $x_2 \rightarrow 1$  "  $\log \gamma_3$ 의 "

$\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3$ 의 3成分系의 各成分의 活動度係數計算에는 各 2成分系에서의 活動度係數推定에 使用한 式에 들어 있는 恒數(parameter)를 使用해서 式이 이루어졌으며 決코 새로운 恒數가 들어있지 않음으로 2成分系의 實驗值만으로서 3成分系의 活動度係數를 推定할 수 있게된다.

이와 同一하게 Van Laar에 依해서 얻어진 Van Laar의 式은 다음과 같다.

이 식으로부터 同一하게  $\gamma_2$  및  $\gamma_3$ 에 對한 式을 얻기 위해서는 式(7)에 있는 各變數 및 恒數의 subscripts 1, 2, 3을 "rotation" 原則에 依해서  $\gamma_2$ 의 式에서는  $\gamma_1$ 의 1을 2로, 2를 3으로, 3을 1로 바꾸었고,  $\gamma_3$ 의 式에서는 同一하게 1을 3, 2를 1, 3을 2로 바꾸어 놓았다. 이들의 式에서도 二成分系에서 使用된 恒數만을 使用해서 三成分系의 式을 얻었다. 卽 1-2의 二成分系에서는

$$A_{12} \text{는 } x_1 \rightarrow 0, x_2 \rightarrow 1 \text{일때 } \log \gamma_1 \text{의 限界}$$

$$A_{21} \text{은 } x_2 \rightarrow 0, x_1 \rightarrow 1 \text{일때 } \log \gamma_2 \text{의 限界}$$

1-3의 二成分系에서

$$A_{13} \text{은 } x_1 \rightarrow 0, x_3 \rightarrow 1 \text{일때 } \log \gamma_1 \text{의 限界}$$

$$A_{31} \text{은 } x_3 \rightarrow 0, x_1 \rightarrow 1 \text{일때 } \log \gamma_3 \text{의 限界}$$

2-3의 二成分系에서

$$A_{23} \text{은 } x_2 \rightarrow 0, x_3 \rightarrow 1 \text{일때 } \log \gamma_2 \text{의 限界}$$

$$A_{32} \text{는 } x_3 \rightarrow 0, x_2 \rightarrow 1 \text{일때 } \log \gamma_3 \text{의 限界}$$

로서 求해진다.

또 이들의 恒數사이에는

$$\frac{A_{32}}{A_{23}} = \left( \frac{A_{31}}{A_{13}} \right) \left( \frac{A_{12}}{A_{21}} \right) \text{의 關係가 成立된다.}$$

지금까지의 경우는 二成分系를 表示하는 式의 恒數만을 利用해서 多成分系의 活性度係數를 表示했으나, 이를 一般化하고 또 適用範圍를 넓히기 위해서 多成分系 相平衡의 實驗에서 얻어지는 實驗値를 利用한 恒數를 導入해서 얻어진 實驗式으로서 다음과 같은 것이었다.

$$\begin{aligned} \log \gamma_1 = & x_2^2 \left[ A_{12} + 2x_1 \left( A_{21} \frac{q_1}{q_2} - A_{12} \right) \right] \\ & + x_3^2 \left[ A_{13} + 2x_1 \left( A_{31} \frac{q_1}{q_3} - A_{13} \right) \right] \\ & + x_2 x_3 \left[ A_{21} \frac{q_1}{q_2} + A_{13} - A_{32} \frac{q_1}{q_3} \right. \\ & \quad \left. + 2x_1 \left( A_{31} \frac{q_1}{q_3} - A_{13} \right) \right] \\ & + 2x_3 \left[ A_{32} \frac{q_1}{q_2} - A_{23} \frac{q_1}{q_3} - C(1-2x_1) \right] \quad (8) \end{aligned}$$

여기에 있어서의  $\gamma_2$ ,  $\gamma_3$ 는 역시 rotational principle에 依해서 全體式의 1을 2, 2을 3, 3을 1로 各各 代置함으로써 얻어진다. 이 一般式의 "q 分率(fraction)"에 다음과 같은 關係를 代入하면 이 一般式 하나로서 지금까지 發表된 여러가지 式으로 改寫될 수 있다는 것을 알 수 있다.

$$\frac{q_1}{q_2} = \frac{V_1}{V_2}, \quad \frac{q_1}{q_3} = \frac{V_1}{V_3}$$

의 關係를 代入함으로써 three suffix Scatchard-Hamer 式이 되고

$$\frac{q_1}{q_2} = \frac{A_{12}}{A_{21}}, \quad \frac{q_1}{q_3} = \frac{A_{13}}{A_{31}}$$

의 關係를 代入함으로써 three suffix Van Laar 式이 된다.

또

$$\frac{q_1}{q_2} = \frac{q_1}{q_3} = 1$$

의 關係를 代入함으로써 three suffix Margules 式이 된다.

이 式에서의 C의 값을 定하기 위해서는 最少限 하나의 正確한 3成分系平衡値를 實驗에 依해서 求하거나 그밖의 方法에 依하여 알고 있어야 한다. 이러한 實驗値가 없는 경우에는 C는 다음의 式에 依해서 推定할 수 있다.<sup>16)</sup>

$$C = \frac{1}{2} \left[ (A_{21} - A_{12}) + (A_{13} - A_{31}) + (A_{32} - A_{23}) \right] \quad (9)$$

以上的 여러式들은 實驗値에 잘드러 맞게하기 위해서 必要로 하는대로 많은 項과 恒數(parameter)를 式中에 導入하여서 表示하였다.

近間에 와서 Adler 및 Pigford<sup>17)</sup>에 依할 것 같으면 1953년의 修正된 Wohl의 式을 使用해서 22種의 3成分系에 對해서 이식의 適合度를 檢討하였다.

$$\begin{aligned} \log \gamma_1 = & x_2^2 [A_{12} + 2x_1(A_{21} - A_{12} - D_{12}) + 3x_1^2 D_{12}] \\ & + x_3^2 [A_{13} + 2x_1(A_{31} - A_{13} - D_{13}) + 3x_1^2 D_{13}] \\ & + x_2 x_3 [1/2(A_{21} + A_{12} + A_{31} + A_{13} - A_{23} - A_{32}) \\ & + x_1(A_{21} - A_{12} + A_{31} - A_{13}) + (x_2 - x_3)(A_{23} - A_{32}) \\ & + 3x_2 x_3 D_{23} - (1-2x_1)C^*] \quad (10) \end{aligned}$$

이 式에서는 C 恒數代身에 C\*라는 恒數를 使用하였다. 이의 利點은 어느成分을 1, 2 및 3으로 한다면지라도 無關하다는 것이다. Four suffix 型을 使用했을때 C\*는 調査한 範圍에 있어서 거의 0이며 그밖의 경우에 있어서도 0에 가깝다는 것을 알았다. 또 極히 非理想溶液에 對해서도 three suffix 型이 잘 드러맞지 않는 경우에는 four suffix 型이 滿足한 結果를 준다고 했다. 또 二成分系恒數 A는 溫度에 對해서 影響을 받으나 A와 絕對溫度 T의 積은 大略一定한 값을 갖인다는 것을 알게 되었다.

$$A \times T = \text{const} \quad (11)$$

### 3. 分子分布의 理論에 依하는 方法

이러한 熱力學의 概念에서 出發된 여러式과 더불어 適用範圍를 넓히고 適用의 正確度を 높이기 위해서 Wilson<sup>9)</sup>에 依한 液相의 非理想性을 混合 energy와 分布에 對한 理論으로 出發한 式들이 提示되었다. Wilson에 依할것 같으면 液體混合物의 nonrandomness을 加算하기 위해서 Athermal 溶液에 對한 Flory-Huggins의 表現法에 依한 overall volume fraction 代身에 local volume fraction 개념을 導入해서 過剩 Gibbs energy에 對한 式을 얻었다.

여기서의 두 假定은

1. 混合의 free energy는 Flory-Huggins式과 같은 關係로서 表示된다.

$$\bar{G}_M/RT = \sum_i x_i \ln \zeta_i \quad (12)$$

2. 中央分子를 둘러싼 分子의 分布는 다음式으로 表示된다.

$$\frac{x_{21}}{x_{31}} = \frac{x_1}{x_3} \frac{e^{-g_{21}/RT}}{e^{-g_{31}/RT}} \quad (13)$$

따라서 混合의 excess free energy는

$$g^E/RT = -\sum_j x_j \cdot \ln(1 - \sum_i x_i \cdot A_{ji}) \quad (14)$$

이며, 이式에서 活動度係數  $\gamma_1$  및  $\gamma_2$ 는 各各

$$\ln \gamma_1 = -\ln(1 - A_{21}x_2) + x_2 \left[ \frac{x_2 A_{12}}{1 - A_{12}x_1} - \frac{x_1 A_{21}}{1 - A_{21}x_2} \right] \quad (15)$$

$$\ln \gamma_2 = -\ln(1 - A_{12}x_1) + x_1 \left[ \frac{x_2 A_{12}}{1 - A_{12}x_1} - \frac{x_1 A_{21}}{1 - A_{21}x_2} \right] \quad (16)$$

로 表示되었다.

이 式을 使用함으로서의 利點은 計算하는 恒數(parameter)의 數를 줄였다는것과 二成分系의 實驗值만으로서 多成分系의 正確한 推定 및 이들 恒數를 利用해서 適用範圍를 넓혔다는데 있다고 하겠다.

Renon 및 Prausnitz에 依할것 같으면<sup>10)</sup> 二成分系에 있어서의 混合物의 nonrandomness을 加算하기 위해서 local mole 分率  $x_{21}$  및  $x_{11}$  사이의 關係를 다음과 같이 表示했으며

$$\frac{x_{21}}{x_{11}} = \frac{x_2}{x_1} \frac{\exp(-\alpha_{12} g_{21}/RT)}{\exp(-\alpha_{12} g_{11}/RT)} \quad (17)$$

여기서  $\alpha_{12}$ 는 混合物의 nonrandomness을 表示하는 恒數이다. 1과 2를 바꾸어쓰면

$$\frac{x_{12}}{x_{22}} = \frac{x_1}{x_2} \frac{\exp(-\alpha_{12} g_{12}/RT)}{\exp(-\alpha_{12} g_{22}/RT)} \quad (18)$$

가 되고 local mole 分率사이에는

$$x_{21} + x_{11} = 1 \quad (19)$$

$$x_{12} + x_{22} = 1 \quad \text{이 된다.} \quad (20)$$

이들式 (17) (18) (19) 및 (20)으로부터 各各의 local mole 分率은

$$x_{21} = \frac{x_2 \exp(-\alpha_{12}(g_{21}-g_{11})/RT)}{x_1 + x_2 \exp(-\alpha_{12}(g_{21}-g_{11})/RT)} \quad (21)$$

또

$$x_{12} = \frac{x_1 \exp(-\alpha_{12}(g_{12}-g_{22})/RT)}{x_2 + x_1 \exp(-\alpha_{12}(g_{12}-g_{22})/RT)} \quad (22)$$

이 된다.

式 (21) 및 (22)을 Scott의 two liquid說에 適用시키면 二成分系의 molar excess Gibbs energy는 residual Gibbs energy의 두 變化의 和로된다. 卽  $x_1$  分子를 純液體의 cell 1에서 溶液의 cell 1로 移轉했을 때의 residual Gibbs energy ( $g^{(1)} - g^{(1)}_{pure}$ )  $x_1$ 와  $x_2$  分子를 純液體의 cell 2에서 溶液의 cell 2로 移轉시켰을 때의 residual Gibbs energy ( $g^{(2)} - g^{(2)}_{pure}$ )  $x_2$ 의 和가 된다. 따라서

$$g^E = x_1(g^{(1)} - g^{(1)}_{pure}) + x_2(g^{(2)} - g^{(2)}_{pure}) \quad (23)$$

이 式에서

$$g^E = x_1 x_{21}(g_{21} - g_{11}) + x_2 x_{12}(g_{12} - g_{22}) \quad (24)$$

라는 關係式을 얻었다. 이 式 (24)을 式 (21) (22)와 더불어 NRTL(nonrandom, two-liquid)式이라 한다. NRTL의 活動度係數式은 (24)式을 微分함으로서

$$\ln \gamma_1 = x_2^2 \left( \tau_{21} \frac{\exp(-2\alpha_{12} \tau_{21})}{[x_1 + x_2 \exp(-\alpha_{12} \tau_{21})]^2} + \tau_{12} \frac{\exp(-\alpha_{12} \tau_{12})}{[x_2 + x_1 \exp(-\alpha_{12} \tau_{12})]^2} \right) \quad (25)$$

$$\ln \gamma_2 = x_1^2 \left( \tau_{12} \frac{\exp(-2\alpha_{12} \tau_{12})}{[x_2 + x_1 \exp(-\alpha_{12} \tau_{12})]^2} + \tau_{21} \frac{\exp(-\alpha_{12} \tau_{21})}{[x_1 + x_2 \exp(-\alpha_{12} \tau_{21})]^2} \right) \quad (26)$$

이며, 따라서

$$\tau_{12} = (g_{12} - g_{22})/RT \quad (27)$$

$$\tau_{21} = (g_{21} - g_{11})/RT \quad (28)$$

$$g_{12} = g_{21} \quad (29)$$

이러한 關係를 多成分系에 適用시키기 위해서 이를

두가지 分子사이의 free energy 와 分布에 對한 概念을 以上의 3, 4 등 分子사이의 경우에 擴張시켰다.

二成分系의 式에 있어서의 恒數를 使用해서 多成分系에 있어서의 活動度係數를 計算하는 式으로 適用시키기 위해서는 새로운 假設을 必要로 하지 않는다. 卽 二成分系에 있어서의 local composition 에 關한 式을 그대로 3, 4 成分系에 適用시킬 수 있게된다. 多成分系에 있어서  $x_{ji}$ 는 分子  $i$  隣傍에 있어서의 分子  $j$ 의 local mole 分率을,  $x_{ki}$ 는 分子  $i$  隣傍에 있어서의 分子  $k$ 의 local mole 分率을 各各 表示한다. 따라서

$$\frac{x_{ji}}{x_{ki}} = \frac{x_j}{x_k} \frac{\exp(-\alpha_{ij} g_{ji}/RT)}{\exp(-\alpha_{ik} g_{ki}/RT)} \quad (30)$$

여기서  $g_{ji}$  및  $g_{ki}$ 는  $j-i$  및  $k-i$ 의 두 分子間에 있어서의 interaction energy 를 表示한다. 여기서  $\alpha$ 는 混合溶液에 있어서의 混合의 nonrandomness 를 補完해 주기 위해서 導入된 恒數이다. 따라서 excess Gibbs energy 는 다음과 같이 表示된다.

$$g^E/RT = -l \sum_{i=1}^N x_i \ln \left( \sum_{j=1}^N G_{ji} x_j \right) + m \sum_{i=1}^N x_i \times \frac{\sum_{j=1}^N J_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_{k=1}^N G_{ki} x_k} \quad (31)$$

여기서  $N$ 는 系의 成分數이고

$$\tau_{ji} = (g_{ji} - g_{ii})/RT \quad (32)$$

$$G_{ji} = \rho_{ji} \exp(-\alpha_{ji} \tau_{ji}) \quad (33)$$

여기서 活動度係數는

$$\ln \gamma_i = l \left( 1 - \ln \sum_{j=1}^N x_j G_{ji} - \sum_{j=1}^N \frac{x_j G_{ij}}{\sum_{k=1}^N G_{kj} x_k} \right) + m \left( \frac{\sum_{j=1}^N J_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_{k=1}^N G_{ki} x_k} + \sum_{j=1}^N \frac{x_j G_{ij}}{\sum_{k=1}^N G_{kj} x_k} \left( \tau_{ij} - \frac{\sum_{k=1}^N x_k \tau_{ik} G_{ik}}{\sum_{k=1}^N G_{ki} x_k} \right) \right) \quad (34)$$

이 式 (34)을 多成分系의 一般式이라고 할수 있다. 이 一般式에서  $l, m, \rho_{ij}$  및  $\alpha_{ij}$ 에 適當한 값을 代入함으로써 多成分系에 對한 Wilson, Heil 및 NRTL 式을 얻을 수

表 1 恒數  $l, m, \rho_{ij}$  및  $\alpha_{ij}$ 의 값

式	$l$	$m$	$\rho_{ij}$	$\alpha_{ij}$
Wilson	0	1	$v_i/v_j$	1
Heil	1	1	$v_i/v_j$	1
NRTL	1	0	1	$\alpha_{ij}$

있다. 各已式에 있어서의 이들 恒數의 값을 綜合해서 表 1로 하였다. 여기서 Asselineau 및 Renon에 依하면  $g_{ji} - g_{ij}$  및  $\alpha_{ij}$ 는 溫도의 函數로서 表示된다고 했으나 Marrina 및 Tassios에 依할것 같으면  $\alpha = -1$ 을 使用함으로써 가장 誤差가 적은 값을 얻었다고 했다.

Nagata 는 이들의 式의 適用性에 對해서 比較檢討하기 위하여 155 種의 2 成分系에 對해서 Wilson, NRTL 및 Heil 式의 恒數(parameters)을 決定하였다. 이렇게 하여서 얻어진 恒數를 使用해서 78 種의 多成分系에 對한 氣液組成을 推定해서 이들의 推定에 있어서의 正確度를 氣相의 非理想性까지 加算해서 比較檢討하였다.

#### 4. 그밖의 方法

熱力學의 概念에 依하는 方法과 分子分布 또는 配置의 理論에 依하는 前記 두 方法을 綜合해서 모든 경우에 對해서 使用할 수 있고 또 推定值의 正確度를 높일 수 있는 一般式을 얻으려는 努力의 一端으로서 Chien 및 Null<sup>(12)</sup>에 依해서 試圖된 方法의 大概를 略述하면 다음과 같다.

混合의 excess Gibbs free energy 을 다음과 같이 表示할 수 있다면

$$Q = \frac{g^E}{RT} = \frac{1}{2} \sum_i x_i \frac{(\sum_j A_{ji} x_j)(\sum_j W_{ji} x_j)}{(\sum_j U_{ji} x_j)(\sum_j S_{ji} x_j)} \quad (35)$$

따라서 活動度係數는 이 式을 微分한 다음의 式으로 쓸수있다.

$$\ln \gamma_k = Q + \frac{\partial Q}{\partial x_k} - \sum_j x_j \frac{\partial Q}{\partial x_j} \quad (36)$$

여기서

$$\frac{\partial Q}{\partial x_k} = \frac{1}{2} \left\{ \frac{(\sum_j A_{jk} x_j)(\sum_j W_{jk} x_j)}{(\sum_j U_{jk} x_j)(\sum_j S_{jk} x_j)} + \sum_i x_i \frac{(\sum_j A_{ji} x_j)(\sum_j W_{ji} x_j)}{(\sum_j U_{ji} x_j)(\sum_j S_{ji} x_j)} \left[ \frac{A_{ki}}{\sum_j A_{ji} x_j} + \frac{W_{ki}}{\sum_j W_{ji} x_j} - \frac{S_{ki}}{\sum_j S_{ji} x_j} - \frac{U_{ki}}{\sum_j U_{ji} x_j} \right] \right\} \quad (37)$$

同一하게

$$\sum_m x_m \frac{\partial Q}{\partial x_m} = \frac{1}{2} \left\{ \sum_m x_m \frac{(\sum_j A_{jm} x_j)(\sum_j W_{jm} x_j)}{(\sum_j U_{jm} x_j)(\sum_j S_{jm} x_j)} \right.$$

$$\begin{aligned}
& + \sum_i x_i \frac{(\sum_j A_{ji}x_j)(\sum_j W_{ji}x_j)}{(\sum_j S_{ji}x_j)(\sum_j U_{ji}x_j)} \left\{ \frac{\sum_j A_{ji}x_j}{\sum_j A_{ji}x_j} \right. \\
& \left. + \frac{\sum_j W_{ji}x_j}{\sum_j W_{ji}x_j} - \frac{\sum_j S_{ji}x_j}{\sum_j S_{ji}x_j} - \frac{\sum_j U_{ji}x_j}{\sum_j U_{ji}x_j} \right\} \\
& = \frac{1}{2} \left\{ 2Q + \sum_i x_i \frac{(\sum_j A_{ji}x_j)(\sum_j W_{ji}x_j)}{(\sum_j S_{ji}x_j)(\sum_j U_{ji}x_j)} (1+1-1-1) \right\} \\
& = Q
\end{aligned} \quad (38)$$

따라서

$$\ln \gamma_i = \frac{\partial Q}{\partial x_i} \quad (39)$$

故로 多成分系에 適用되는 一般화된 活動度係數의 式은

$$\begin{aligned}
\ln \gamma_i = \frac{1}{2} & \left\{ \frac{(\sum_j A_{ji}x_j)(\sum_j W_{ji}x_j)}{(\sum_j S_{ji}x_j)(\sum_j U_{ji}x_j)} \right. \\
& + \sum_i x_i \frac{(\sum_j A_{ji}x_j)(\sum_j W_{ji}x_j)}{(\sum_j S_{ji}x_j)(\sum_j U_{ji}x_j)} \left\{ \frac{A_{ii}}{\sum_j A_{ji}x_j} \right. \\
& \left. \left. + \frac{W_{ii}}{\sum_j W_{ji}x_j} - \frac{S_{ii}}{\sum_j S_{ji}x_j} - \frac{U_{ii}}{\sum_j U_{ji}x_j} \right\} \right\} \quad (40)
\end{aligned}$$

이 式의 實用性에 對해서는 이 報文<sup>12)</sup>에 나와있는 10 種의 3成分系에 對한 比較檢討의 結果를 볼 것 같으면 特別한 경우에 있어서는 이 式의 適用으로 正確度を 높였으나 全般的으로 이 式을 使用함으로써 正確도가 높아진대거나 適用範圍가 넓어졌다고 할수는 없을 것 같다. 그리고보면 이 式이 多成分系의 氣液平衡을 어느 程度推定할 수 있나 하는데 對해서는 보다 廣範圍한 系에 對한 比較檢討가 있어야겠다.

## 5. 結 論

지금까지의 여러 式을 綜合檢討해 보았을 때 多成分系의 氣液平衡值推定에 있어서는 아직도 Margules 形式의 Wohl의 式과 Wilson의 式이 그 나름대로 必要性에 따라서 利用되고 있으며 實用性的 面에 있어서는 만 式에 比해서 클 것 같다.

最近의 Adler 및 Pigford<sup>17)</sup>에 依해서 22系의 實驗值를 利用하여 三成分系의 氣液平衡值 計算에 Wohl의 式을 適用시켰을 때의 結果가 報告되어 있고, Nagata<sup>18)</sup>에 依한 방대한 文獻에서 얻은 實驗值(155種의 二成分系)을 使用해서 많은 多成分系(78種의 三成分 및 4成分系)의 氣液平衡值의 推定을 하여 比較檢討하여서 이러한 面에서의 우리의 疑問을 풀어줄 수 있는 하나의 指

針이라 하겠다.

이러한 結果를 比較檢討해 보았을 때 우리가 使用할 수 있는 式은 各己 그 適用範圍가 조금씩 다르다고는 할수 있으며 그러한 適用範圍에서 各式의 正確도는 만 式에 比해서 높다고 할 수 있겠다.

그러나 現在까지 發表된 式中에서 가장 適用範圍가 넓고 正確도가 높고 또 parameter가 적다는 點에서는 Wilson의 式이 가장 좋은 것 같고, NRTL 式은 Wilson의 式에 못지않을 程度의 使用價値를 지니고 있으며, Heil의 式은 parameter의 數가 많아지는 反面 正確度の 增加는 期할 수 없는 것 같다.

그 밖의 式에 있어서는 各 parameter 및 恒數의 推定이 上記二方式보다는 複雜한 뿐더러 parameter 및 恒數의 數가 많아짐에 따라서 利用面에 있어서 그만큼 번거로워 진다는 短點이 있다.

그러나 이러한 方法은 어디까지나 二成分系에서 使用한 parameter를 利用해서 多成分系에서의 平衡關係를 推定하기위한 方法이고 보면 三成分 또는 그以上の 多成分系에 있어서는 多成分系를 構成하는 各成分으로 이루어진 許多한 二成分系의 氣液平衡의 實驗值가 있어야만이 이러한 多成分系의 氣液平衡을 推定할 수 있는 方法을 利用할 수 있게 된다. 따라서 二成分系의 實驗值가 없거나 또는 parameter의 값은 모르는 경우에 있어서는 이 方法의 利用은 不可能하게 된다.

따라서 우리는 보다 直接的인 方法 卽 實驗值를 全히 必要치 않는 方法이나 또는 보다 더 簡便한 方法의 模索이 있어야 하겠다.

아직까지도 上記한 方法에 依한다 하더라도 우리는 三成分系가 大部分이고, 그 以上の 多成分系(4, 5 또는 6 以上) 및 보다 複雜해서 多成分의 azeotrope을 形成하는 경우와 같이 分離가 困難한 경우에 對해서는 아직 모르는 것이 많다. 이러한 경우에 對해서는 아직 理論的인 開拓이 이루어지지 않아서 理論的인 考察이란 거의 不可能하다. 이 밖에 壓力의 影響(眞空中에서 高壓에 이르기까지), polymer solution과 같은 경우에 있어서는 보다 많은 研究가 이루어져야겠다. 이러한 것은 近間에와서 利用度가 높아진 monomer 및 polymer의 蒸溜에 있어서는 여러가지 問題를 解決해주는 데 도움이 될 것이다. 또 蒸溜過程에 있어서 特別 溫度가 높은 部分(reboiler나 蒸溜塔에서의 stripping 部分)에서 일어날 수 있는 化學反應(分解, 重合, 附加反應等)이 蒸溜操作自體나 또 蒸溜해서 얻어진 製品의 質이나 純度等에 미치는 影響에 對해서는 若干의 文獻은 除外하고는 工學的인 開拓이 이루어지지 않았다고 할 수 있다.

## 使用記録

$A$ : 活動度係數推定恒數(parameter)  
 $C$ : Wohl 式에 使用된 三成分系의 恒數  
 $C^*$ : 修正式 Wohl 式에 使用된 三成分系의 恒數  
 $D$ : Four Suffix Wohl 式에 使用된 二成分系恒數  
 $f$ : 液相의 純成分 fugacity  
 $g_{21}$ : 分子 2 와 1 사이에 作用하는 interaction energy  
 $G_{ji}$ : NRTL 式에서 定義된 恒數  
 $g^E$ : 混合의 excess Gibbs free energy  
 $G_M$ : 混合의 Gibbs free energy  
 $l, m$ : Wilson (NRTL 및 Heil)의 一般式의 恒數(0 또는 1)  
 $N$ : 成分의 數  
 $P$ : 系의 壓力  
 $P$ : 系의 全壓  
 $P_i^S$ : 純粹物質  $i$  가 주어진 溫度에서의 飽和蒸氣壓  
 $Q$ : 恒數,  $g^E/RT$   
 $R$ : 氣體恒數  
 $S, U, W$ : Chien 의 活動度係數式에 使用된 恒數  
 $T$ : 絕對溫度  
 $v$ : 混合物의 容積 mol 分率  
 $x$ : 液相의 mol 分率  
 $x_1$ : 成分 1 의 mol 分率  
 $x_{21}$ : 1 의 分子周圍에 있는 2 의 分子의 local mol 分率  
 $x_{ij}$ :  $j$  의 分子周圍에 있는  $i$  의 分子의 local mol 分率

## Greek Letters

$\alpha_{ij}$ : NRTL 式에서 2 成分  $i$  및  $j$  사이의 interactions 을 나타내는 nonrandomness constant  
 $\tau$ : 活動度係數  
 $\xi$ : 各成分의 local volume 分率  
 $\xi_{ij}$ : 分子  $j$  의 直接隣傍에 있어서의 分子  $i$  의 local volume 分率  
 $\phi$ : 氣相에서의 fugacity coefficient  
 $\phi_i^S$ : 系溫度와  $P_i^S$  에 있어서 純粹飽和成分  $i$  의 fugacity 係數

## Subscripts

1, 2, 3...: 混合物中の 成分

$i, j, \dots$ : "

## 參考文獻

1. 朴鍾澈, 韓國化學工學會誌 6 3(1968)
2. 林鎮男, 韓國化學工學會誌 12 4(1974)
3. K. Wohl, *Trans. Am. Inst. Chem. Engrs.* **42** 215(1946)
4. K. Wohl, *Chem. Eng. Progr.* **49** 218(1953)
5. G. M. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.* **86** 127(1964)
6. M. T. Holmes and M. Van Winkle, *Ind. Eng. Chem.* **62** 21(1970)
7. J. W. Hudson and M. Van Winkle, *Ind. Eng. Chem. Process Design & Develop.* **9** 466(1970)
8. T. Nagata and T. Ohta, *Kagaku Kogaku* **33** 263(1969)
9. J. F. Heil and J. M. Prausnitz, *AIChE J.* **12** 678 (1966)
10. H. M. Renon and J. M. Prausnitz, *AIChE J.* **14** 135(1968)
11. C. P. Larson and D. P. Tassios, *Ind. Eng. Chem. Process Design & Develop.* **11** 35(1972)
12. H. Y. Chien and H. R. Null, *AIChEJ.* **18** 1177 (1972)
13. M. Yorizane and M. NaKamura, *J. of Chem. Eng. of Japan* **4** 10(1971)
14. I. Nagata, *J. of Chem. Eng. of Japan* **7** 59 (1974)
15. M. Benedict, C. A. Johnson, E. Solomon and L. C. Rubin, *Trans. Am. Inst. Chem. Engrs.*, **41** 371(1945)
16. A. P. Colburn, "Azeotropic and Extractive Distillation," paper presented at the Am. Soc. Eng. Educ. Summer School, Madison, Wis., 1948.
17. S. B. Adler, L. Friend and R. L. Pigford, *J. Am. Inst. of Chem. Engrs.*, **12** 4(1966)
18. I. Nagata, *J. of Chem. Eng. of Japan*, **6** 18 (1973)

