

《報文》 HWAHAK KONGHAK Vol. 18, No. 4, August, 1980, pp.273-284
(Journal of the Korean Institute of Chemical Engineers)

等温 및 定壓氣液平衡의 相關性

林 鎮 男 · 郭 鐵*

漢陽大學校 工科學 化學工學科

(접수 1980. 3. 31)

Relation between Isothermal and Isobaric Vapor-Liquid Equilibrium

J.N. Rhim · C. Kwak

*Department of Chemical Engineering,
College of Engineering, Hanyang University, Seoul 133, Korea*

(Received March 31, 1980)

요 약

1,2 Dichloroethane-n-Heptane, 1,2 Dichloroethane-n-Butanol 및 n-Heptane-n-Butanol 의 3 개 의 2 성분계에 대한 25°C, 35°C, 45°C, 55°C, 65°C, 75°C 에서 全蒸氣壓을 測定하였다. 測定한 壓力 데이터로부터 Redlich-Kister 式과 Wilson 式을 使用하여 平衡蒸氣의 組成을 구하였으며 이로부터 定壓氣液平衡值를 推算했다. One Parameter Wilson 式을 使用하여 1,2 Dichloroethane-n-Heptane-n-Butanol 의 3 성분계에 대한 定壓氣液平衡值를 推算했다.

Abstract

Isothermal vapor-liquid equilibria were measured for the binary systems, 1,2 dichloroethane-n-heptane, 1,2 dichloroethane-n-butanol, and n-heptane-n-butanol, at 25°C, 35°C, 45°C, 55°C, 65°C and 75°C using the total pressure method. Vapor compositions were obtained by the Wilson equation and the Redlich-Kister equation. For these binary systems, isobaric vapor-liquid equilibria were estimated by cross plotting isothermal vapor-liquid equilibria data which were obtained from the total pressure method. Also isobaric vapor-liquid equilibria in the ternary system of 1,2 dichloroethane-n-heptane-n-butanol were estimated from the results for the corresponding binary systems by using one parameter Wilson equation. The predicted data

* 경남대학 화학공학과

were found to be in a good agreement with experimental data.

1. 緒 論

蒸溜塔의 設計 및 運轉에 있어서 氣液平衡 데이터는 必須不可缺한 基本資料이다. 實際 化學工學에서는 2成分 그리고 3成分系가 취급될 때가 많으므로 이러한 多成分系의 平衡値를 얻는 문제는 중요하다. 본 研究에서는 3개의 2成分系와 한개의 3成分系의 氣液平衡値를 實驗 및 理論式에 의하여 計算하였다.

우선 氣液平衡値의 測定에 있어서는 定壓平衡値를 測定하려면 平衡에 도달되는 시간이 길다. 그러나 等溫에서 全壓을 測定하는 間接的인 방법중의 하나인 全壓法은 測定이 용이하다. 더구나 全壓法은 實測이 단시간에 이루어지는 實驗的인 利點이 있고 여기서 얻은 結果로부터 等溫氣液平衡値를 定壓氣液平衡値로 환산할 수 있다.^{1,2)}

따라서 본 研究에서는 2成分 溶液系인 1,2 dichloroethane-n-heptane, 1,2 dichloroethane-

n-butanol, n-heptane-n-butanol에 대하여 全蒸氣壓을 測定하고 Redlich-Kister 式과 Wilson 式的 各 parameter 및 蒸氣組成을 구하고 더욱이로부터 定壓氣液平衡値를 算出하였다.

또한 3成分 溶液系에 대하여도 one parameter wilson 式을 사용하여 定壓氣液平衡値를 구하고 實測値와 비교하였다.

2. 實驗裝置 및 方法

等溫下에서 既知濃度の 2成分系의 平衡蒸氣壓을 測定하기 위하여 改良된 Smith-Menzies의 isoteniscope³⁾를 사용하였다. 이 裝置는 약 30 ml 정도의 液體混合物를 넣는 圓筒形의 試料瓶과 平衡狀態를 感知하기 위한 balancing manometer와 全壓을 測定할 수 있는 水銀差壓計로 되어 있다. 試料는 特級試藥을 再蒸溜하여 처음 10%와 나중 10%를 除外한 중간부분을 사용하였고 이들 各 試料의 物性値^{4,5)}는 Table 1에 表示된

Table 1. Properties of materials

Material	Source	Density, 25°C		Refractive Index, 25°C	
		Measured	Literature (4, 5)	Measured	Literature (4, 5)
1, 2 Dichloroethane	Showa Chemicals reagent grade	1.2450	1.2453	1.4423	1.4425
n-Heptane	Showa Chemicals reagent grade	0.6972	0.6976	1.3854	1.3855
n-Butanol	Showa Chemicals reagent grade	0.8052	0.8057	1.3974	1.3973

바와 같다. 實驗은 2成分系의 任意組成의 混合物를 만들어 이를 脫氣하여 試料瓶에 넣고 恒溫槽의 一定溫度下에서 全蒸氣壓을 測定하였다. 2成分系 및 3成分系의 定壓氣液平衡値는 改良 othmer 平衡蒸溜裝置를 사용하여 測定하였으며 2成分系에 대한 分析은 屈折率計에 依하였고 3成分系에 대한 分析은 Gas Chromatography (充填物: PEG 1500)에 依하였다.

3. 實驗結果 및 考察

1. 實驗데이터

1,2 dichloroeth (a·e)l-n-heptane, 1,2 dichloroethane(1)-n-butanol, n-heptane(1)-n-butanol의 3가지 2成分系의 全組成 範圍에 걸쳐 25°C, 35°C, 45°C, 55°C, 65°C, 75°C에서 全

Table 2. Experimental Data

system	x_1	P(mmHg)					
		25°C	35°C	45°C	55°C	65°C	75°C
1, 2 Dichloroethane (x_1)-n-Heptane	0.1009	81.5	120.0	174.5	252.5	364.0	492.0
	0.2051	94.0	137.0	201.0	290.0	417.5	559.0
	0.3066	98.5	145.5	214.5	310.5	444.0	595.5
	0.4060	102.5	151.5	223.0	322.5	458.5	614.0
	0.5015	104.0	154.5	227.0	330.5	466.5	626.0
	0.6028	104.5	156.0	230.0	336.0	470.0	632.5
	0.7037	104.5	156.0	230.0	337.5	471.0	634.0
	0.8019	103.0	153.5	225.5	333.0	465.5	627.0
	0.8988	98.5	146.0	216.0	323.0	450.5	611.5
	0.9506	93.0	138.5	207.5	309.0	431.5	596.5
1, 2 Dichloroethane (x_1)-n-Butanol	0.0961	34.5	51.5	76.0	104.0	180.0	252.5
	0.1940	46.5	71.5	104.0	142.5	242.0	333.5
	0.2961	55.0	83.0	123.0	172.0	284.5	391.5
	0.3937	60.5	92.0	137.0	194.0	313.0	433.5
	0.4904	64.0	99.0	148.5	211.0	334.5	464.0
	0.5944	67.5	105.5	157.5	227.5	354.5	493.5
	0.6852	69.5	110.0	165.5	241.5	368.5	516.0
	0.7729	72.0	115.0	174.0	254.0	383.0	535.5
	0.8394	74.0	118.0	178.0	263.0	391.5	549.5
	0.9235	77.0	122.0	186.5	274.0	400.5	567.0
n-Heptane(x_1) -n-Butanol	0.0918	29.0	48.5	81.5	132.5	203.5	287.5
	0.1888	37.0	63.5	103.0	163.5	251.5	353.5
	0.2943	42.0	70.5	114.5	177.5	275.0	390.0
	0.3851	44.0	74.0	119.0	183.5	286.0	407.0
	0.4811	45.0	76.0	121.5	187.0	293.0	416.0
	0.5811	45.6	76.8	122.5	189.5	296.0	422.0
	0.6758	45.6	77.0	122.7	191.0	296.5	424.0
	0.7625	45.7	77.0	123.0	192.0	295.5	426.0
	0.8332	45.6	77.0	122.5	191.0	295.0	426.0
	0.9193	45.5	76.5	121.0	189.0	294.0	418.0

蒸氣壓을 測定하여 Table 2에 나타내었고 改良 Othmer 平衡蒸裝置에서 행한 2成分系 및 3成分系의 定壓氣液 平衡데이터는 Table 3과 Table 4에 각각 나타나 있다.

2. 平衡蒸氣組成의 計算

各 溫度에 대하여 測定한 液組成蒸氣壓($x-p$) 데이터로부터 Barker의 漸近法⁶⁾을 이용하여 Redlich-Kister 式⁷⁾

$$I_{nr1} = Ax_2^2 - Bx_2^2(1-4x_1) + Cx_2^2(1-8x_1+12x_1^2) \quad (1)$$

$$I_{nr2} = Ax_1^2 + Bx_1^2(1-4x_2) + Cx_1^2(1-8x_2+12x_2^2) \quad (2)$$

과 氣相分子의 非理想性을 고려하여 Scatchard-Raymond⁸⁾가 제시한 活動度係數에 관한 式

$$I_{nr1} = I_n(P_{y1}/P_1^0 x_1) + [(\nu_1 - \beta_{11})(P_1^0 - P) + P\delta_{12}y_2^2]/RT \quad (3)$$

$$I_{nr2} = I_n(P_{y2}/P_2^0 x_2)$$

Table 3. Experimental Data for the Binary system at 760 mmHg

1, 2 Dichloroethane(1) -n-Heptane System			1, 2 Dichloroethane(1) -n-Butanol System			n-Heptane(1) -n-Butanol System		
x_1	Temp. (°C)	y_1	x_1	Temp. (°C)	y_1	x_1	Temp. (°C)	y_1
0.085	86.4	0.285	0.066	111.5	0.243	0.049	103.5	0.420
0.170	84.4	0.378	0.121	106.8	0.412	0.113	98.0	0.530
0.262	83.3	0.438	0.175	102.8	0.534	0.214	94.4	0.612
0.363	81.7	0.495	0.267	96.8	0.643	0.309	93.0	0.652
0.487	80.7	0.557	0.359	93.2	0.732	0.366	92.2	0.667
0.583	80.4	0.602	0.474	90.2	0.792	0.464	91.6	0.683
0.665	80.3	0.667	0.580	87.8	0.825	0.570	90.6	0.693
0.781	80.6	0.730	0.704	86.1	0.860	0.695	90.4	0.704
0.848	81.2	0.782	0.793	85.3	0.893	0.817	90.5	0.712
0.941	82.2	0.880	0.876	84.0	0.923	0.968	94.3	0.843

Table 4. Experimental Data for the 1, 2 Dichloroethane(1)-n-Heptane(2)-n-Butanol(3) System at 760 mmHg

x_1	x_2	y_1	y_2	temp. (°C)
0.1143	0.4401	0.1504	0.6507	87.9
0.2189	0.3953	0.2624	0.5941	85.8
0.3158	0.3390	0.3421	0.4732	84.5
0.4923	0.2512	0.5394	0.3609	83.3
0.6184	0.1884	0.6512	0.2673	82.8
0.6792	0.1550	0.7168	0.2097	82.6
0.6881	0.1528	0.7401	0.1970	82.5
0.7356	0.1307	0.7678	0.1902	82.5
0.8124	0.0912	0.8319	0.1264	82.6

+[($y_2 - \beta_{22}$)($P_2^0 - P$) + $P\delta_{12}y_1^2$]/ RT (4)
에서 Redlich-Kister 係數 A, B, C 와 平衡蒸氣의 組成을 구하였다.

各 成分에 대한 second virial 係數는 Prausnitz의 方法⁹⁾에 의하여 구했다. 또한 混合物의 cross virial 係數는 Battino의 方法¹⁰⁾에 의하여 구했다. 즉

$$\beta_{ij} = (\sqrt[3]{\beta_{ii}} + \sqrt[3]{\beta_{jj}})^3/8 \quad (5)$$

second virial 係數를 구하기 위하여 사용된 純成分의 物性値는 Sawyer¹¹⁾와 Prausnitz¹²⁾의 文献치를 사용했다. 計算에서 얻어진 平衡蒸氣組成을 Table 5에 표시하였다.

氣液平衡値의 熱力學的 健全性을 Redlich-Kister의 方法으로 검토하였다. 즉 이들 데이터로부터 $I_n(r_1/r_2)$ 를 x_1 에 대하여 푸른트한 結果, 다음 式

$$\int_0^1 I_n(r_1/r_2) dx = 0 \quad (6)$$

의 關係를 잘 만족하고 있으므로 이들 데이터는 熱力學的으로 正確함을 알 수 있다. 面積의 計算은 Gauss의 4-point method에 의하였고 計算値는 Table 6에 표시하였다.

3. Wilson Parameter의 決定

氣液平衡에 널리 이용되고 있는 wilson 式

$$I_n r_1 = -I_n(x_1 + \lambda_{12}x_2) + x_2 \left(\frac{\lambda_{12}}{x_1 + \lambda_{12}x_2} - \frac{\lambda_{21}}{x_2 + \lambda_{21}x_1} \right) \quad (7)$$

$$I_n r_2 = -I_n(x_2 + \lambda_{21}x_1) - x_1 \left(\frac{\lambda_{12}}{x_1 + \lambda_{12}x_2} - \frac{\lambda_{21}}{x_2 + \lambda_{21}x_1} \right) \quad (8)$$

$$\lambda_{ij} = \frac{v_j^L}{v_i^L} \exp \left(-\frac{g_{ij} - g_{ii}}{RT} \right) \quad (9)$$

에서 目的函數를 $\Sigma(P_{exp} - P_{cal})_i$ 로 하고 最適法으로는 nonlinear regression method를 사용하였으며 蒸氣相의 非理想性을 考慮하여 Scatchard Raymond 式⁹⁾과 병행하여 parameter와 蒸氣組成을 구했다. 計算된 Wilson parameter를

Table 5. Calculated Values for the Binary Systems

temp. (°C)	1, 2 Dichloroethane(1) -n-heptane		1, 2 Dichloroethane(1) -n-butanol		n-heptane(1)-n-butanol	
	x_1	y_1	x_1	y_1	x_1	y_1
25	0.1009	0.4837	0.0961	0.8015	0.0918	0.7833
	0.2051	0.5804	0.1940	0.8932	0.1888	0.8669
	0.3046	0.6219	0.2961	0.9026	0.3851	0.8732
	0.4060	0.6337	0.3937	0.9088	0.4811	0.8793
	0.5015	0.6464	0.4904	0.9239	0.5811	0.8810
	0.6028	0.6587	0.5944	0.9309	0.6758	0.8869
	0.7037	0.6960	0.6852	0.9457	0.7625	0.8911
	0.8988	0.8571	0.8394	0.9585	0.8332	0.9040
	0.9506	0.9238	0.9235	0.9718	0.9193	0.9363
35	0.1009	0.4300	0.0961	0.7700	0.0918	0.7583
	0.2051	0.5445	0.1940	0.8315	0.1888	0.8219
	0.3046	0.5905	0.2961	0.8717	0.3851	0.8545
	0.4060	0.6119	0.3937	0.8891	0.4811	0.8592
	0.5015	0.6304	0.4904	0.9062	0.5811	0.8627
	0.6028	0.6508	0.5944	0.9197	0.6758	0.8632
	0.7037	0.6844	0.6852	0.9328	0.7625	0.8646
	0.8988	0.8307	0.8394	0.9468	0.8332	0.8712
	0.9506	0.9080	0.9235	0.9669	0.9193	0.9017
45	0.1009	0.3939	0.0961	0.6917	0.0918	0.7101
	0.2051	0.5165	0.1940	0.9718	0.1888	0.7930
	0.3046	0.5704	0.2961	0.8360	0.3851	0.8231
	0.4060	0.5993	0.3937	0.8602	0.4811	0.8285
	0.5015	0.6237	0.4904	0.8784	0.5811	0.8319
	0.6028	0.6474	0.5944	0.9309	0.6758	0.8339
	0.7037	0.6840	0.6852	0.9183	0.7625	0.8359
	0.8988	0.8116	0.8394	0.9466	0.8332	0.8485
	0.9506	0.8815	0.9235	0.9619	0.9193	0.8867
55	0.1009	0.3708	0.0961	0.5967	0.0918	0.6785
	0.2051	0.4888	0.1940	0.7294	0.1888	0.7516
	0.3046	0.5495	0.2961	0.7907	0.3851	0.7905
	0.4060	0.5936	0.3937	0.8281	0.4811	0.8023
	0.5015	0.6230	0.4904	0.8608	0.5811	0.8080
	0.6028	0.6431	0.5944	0.8873	0.6758	0.8095
	0.7037	0.6800	0.6852	0.9063	0.7625	0.8109
	0.8988	0.8102	0.8394	0.9393	0.8332	0.8237
	0.9506	0.8809	0.9235	0.9671	0.9193	0.8576
65	0.1009	0.3608	0.0961	0.5972	0.0918	0.6369
	0.2051	0.4795	0.1940	0.7203	0.1888	0.7183
	0.3046	0.5395	0.2961	0.7775	0.3851	0.7691
	0.4060	0.5729	0.3937	0.8127	0.4811	0.7815
	0.5015	0.6042	0.4904	0.8394	0.5811	0.7890

	0.6028	0.6412	0.5944	0.8608	0.6758	0.7899
	0.7037	0.6761	0.6852	0.8810	0.7625	0.7903
	0.8988	0.7948	0.8394	0.9138	0.8332	0.7903
	0.9506	0.8702	0.9235	0.9565	0.9193	0.8126
75	0.1009	0.3265	0.0961	0.5261	0.0918	0.5751
	0.2051	0.4491	0.1940	0.6661	0.1888	0.6723
	0.3046	0.5103	0.2961	0.7370	0.3851	0.7344
	0.4060	0.5548	0.3937	0.7796	0.4811	0.7546
	0.5015	0.5927	0.4904	0.8145	0.5811	0.7653
	0.6028	0.6377	0.5944	0.8431	0.6758	0.7705
	0.7037	0.6705	0.6852	0.8669	0.7625	0.7711
	0.8988	0.7535	0.8394	0.9149	0.8332	0.7775
	0.9506	0.8239	0.9235	0.9500	0.9193	0.8136

Table 6. Calculated Values of $\int_0^1 \ln(r_1/r_2) dx$ of the Binary Systems

system	temp. (°C)	$\int_0^1 \ln(r_1/r_2) dy$	
		Red-Kis	Wilson
1, 2 Dichloroethane-n-Heptane	25	-0.0180	0.0104
	35	0.0106	0.0021
	45	-0.0316	-0.0017
	55	-0.0130	0.0089
	65	-0.0052	-0.0326
	75	-0.0342	-0.0180
1, 2 Dichloroethane-n-Butanol	25	-0.0093	-0.0215
	35	-0.0215	-0.0034
	45	-0.0121	-0.0097
	55	0.0136	0.0239
	65	0.0134	0.0341
	75	0.0094	0.0201
n-Heptane-n-BUtanol	25	0.0086	0.0502
	35	0.0029	0.0353
	45	0.0038	0.0337
	55	0.0117	0.0032
	65	0.0253	0.0484
	75	0.0293	0.0437

Table 7 에, 그리고 計算된 蒸氣組成은 Fig. 1 ~3 에 표시하였다. ($g_{12}-g_{11}$)과 ($g_{12}-g_{22}$)의 값으로 부터 1,2 dichloroethane-n-heptane 分子相互間의 引力의 減少率이 n-heptane 分子相互間의 引力의 減少率보다 溫度가 上昇함에 따라 کم을 알 수 있고 1,2 dichloroethane-n-butanol

系에서는 溫度上昇에 따라 同種分子 사이의 異種分子 사이의 引力의 變化는 약간 減少하는 경향을 나타내었고 n-heptane 과 n-butanol 系에서는 이 관계가 약간 증가하는 경향을 나타내었다. 또한 앞서의 Redlich-Kister 式에서 計算된 증기조성의 값과 Wilson 式에서 計算된 값은 全

Table 7. Calculated Wilson Parameters for the Binary System

system $\frac{g_{12}-g_{11}}{g_{12}-g_{22}}$	25°C	35°C	45°C	55°C	65°C	75°C
1, 2 Dichloroethane-n-Heptane	1070.88 762.03	950.07 511.88	895.68 388.92	809.63 437.38	917.30 200.79	916.78 1.32
1, 2 Dichloroethane-n-Butanol	518.10 705.95	430.96 682.50	384.02 593.44	238.47 547.41	361.49 686.81	299.66 609.45
n-Heptane-n-Butanol	484.42 1657.67	528.02 1695.92	560.28 1661.49	635.74 1640.32	586.02 2015.38	500.36 1829.36

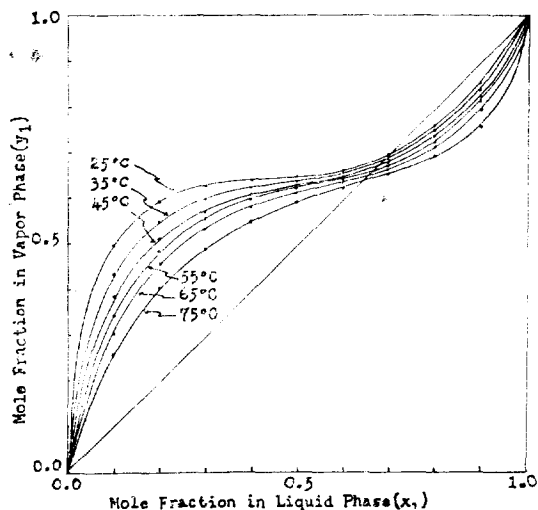


Fig. 1. Calculated Data for the 1,2 Dichloroethane (1)-n-Heptane System

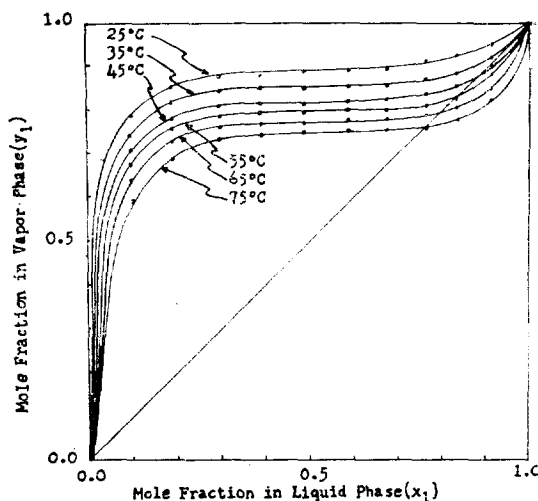


Fig. 3. Calculated Data for the n-Heptane(1)-n-Butanol System

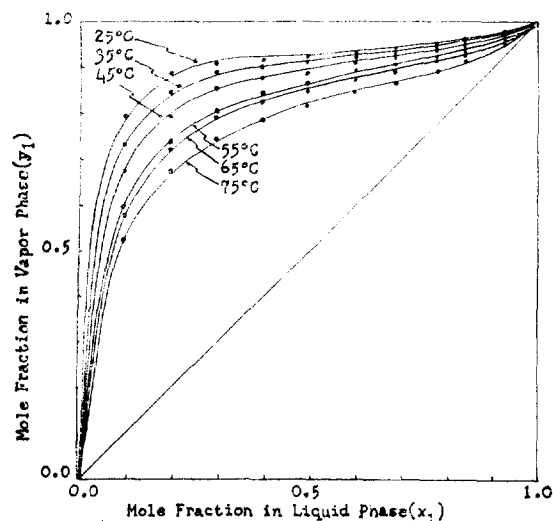


Fig. 2. Calculated Data for the 1,2 Dichloroethane (1)-n-Butanol System

系를 통해서 비교적 잘 일치함을 알 수 있었다.

4. 2成分 定壓氣液平衡値의 推算

定壓氣液平衡値의 推算은 Rhim 등^{1,2)}이 提示한 方法에 依하여 求하였다. 즉 Fig. 4와 같이 平圖트하여 일정 組成下에서 全蒸氣壓과 溫度와 의 關係¹³⁾를

$$\ln P = \alpha + \beta \left(\frac{1}{T} \right) + \gamma \left(\frac{1}{T} \right)^2 \quad (10)$$

와 같이 보고 여기서 얻어진 일반식으로부터 그림에 표시한 바와 같은 임의로 設定된 壓力 P' 에 해당하는 各組成에 따르는 沸點 T_a, T_b, T_c, \dots 등을 얻을 수 있다. 즉 그림에서 가령 a 點일 경우 液의 組成과 全壓下의 그 液의 沸點(T_a)등을 알 수 있으므로 (1)번지 (4)式을 이용하여 蒸氣

Table 8. Calculated Values for the 1,2 Dichloroethane-n-Heptane System

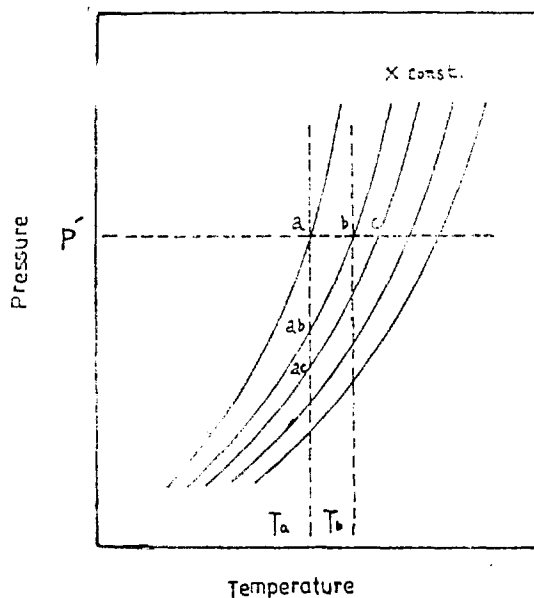
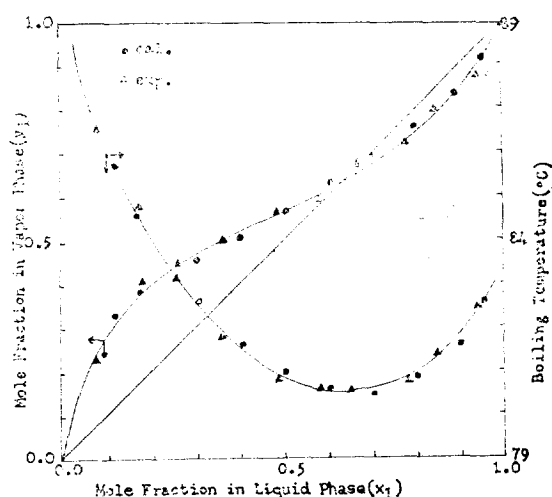
pressure (mmHg)	x_1	temp. (°K)	y_1	r_1	r_2
350	0.1009	335.1	0.3735	3.5088	1.0326
	0.2051	333.4	0.4679	2.3001	1.1149
	0.3066	331.6	0.5040	1.7746	1.2229
	0.4060	330.6	0.5437	1.5012	1.3457
	0.5015	330.0	0.5883	1.3432	1.4800
	0.6028	329.7	0.6391	1.2289	1.6555
	0.7037	329.6	0.7041	1.1415	1.9049
	0.8019	330.0	0.7771	1.0721	2.2988
	0.8988	331.0	0.8585	1.0218	2.9940
	0.9506	332.1	0.9219	1.0056	3.5878
450	0.1009	342.5	0.3588	3.3403	1.0332
	0.2051	341.0	0.4506	2.1793	1.1160
	0.3060	339.0	0.4873	1.6876	1.2223
	0.4060	338.0	0.5309	1.4384	1.3389
	0.5015	337.4	0.5801	1.2995	1.4605
	0.6028	337.1	0.6371	1.2016	1.6121
	0.7037	337.0	0.7002	1.1267	1.8221
	0.8019	337.4	0.7692	1.0659	2.1528
	0.8988	338.3	0.8516	1.0203	2.7425
	0.9506	339.3	0.9174	1.0053	3.2511
600	0.1009	351.4	0.3427	3.1636	1.0339
	0.2051	350.0	0.4318	2.0537	1.1173
	0.3066	347.9	0.4692	1.5977	1.2215
	0.4060	346.9	0.5172	1.3741	1.3307
	0.5015	346.3	0.5715	1.2551	1.4379
	0.6028	346.0	0.6352	1.1742	1.5640
	0.7037	345.9	0.6956	1.1123	1.7344
	0.8019	346.2	0.7602	1.0600	2.0054
	0.8988	347.0	0.8421	1.0190	2.5011
	0.9506	348.0	0.9103	1.0050	2.9374
760	0.1009	359.0	0.3301	3.0302	1.0345
	0.2051	357.8	0.4171	1.9595	1.1184
	0.3066	355.6	0.4552	1.5309	1.2205
	0.4060	354.6	0.5066	1.3268	1.3235
	0.5015	354.0	0.5650	1.2229	1.4192
	0.6028	353.6	0.6341	1.1548	1.5257
	0.7037	353.5	0.6916	1.1024	1.6674
	0.8019	353.9	0.7515	1.0563	1.8982
	0.8988	354.6	0.8237	1.0182	2.3351
	0.9506	355.5	0.9027	1.0049	2.7285

Table 9. Calculated Values for the 1,2 Dichloroethane-n-Butanol System

pressure (mmHg)	x_1	temp. (°K)	y_1	r_1	r_2
350	0.0961	358.1	0.4683	2.1395	1.0081
	0.1940	350.0	0.6598	1.9370	1.0391
	0.2961	345.1	0.7494	1.6937	1.0981
	0.3937	342.2	0.7995	1.4998	1.1804
	0.4904	340.2	0.8358	1.3487	1.2925
	0.5944	338.5	0.8646	1.2234	1.4607
	0.6852	337.2	0.8870	1.1386	1.6688
	0.7729	336.1	0.9070	1.0756	1.9573
	0.8394	335.4	0.9280	1.0396	2.2652
	0.9235	334.5	0.9599	1.0096	2.8366
450	0.0961	365.7	0.4283	1.9969	1.0063
	0.1940	357.4	0.6269	1.8628	1.0332
	0.2961	352.3	0.7248	1.6584	1.0867
	0.3937	349.4	0.7813	1.4816	1.1635
	0.4904	347.3	0.8220	1.3387	1.2698
	0.5944	345.5	0.8529	1.2172	1.4313
	0.6852	342.2	0.8766	1.1344	1.6312
	0.7729	343.1	0.8991	1.0728	1.9062
	0.8394	342.3	0.9210	1.0379	2.1964
	0.9235	341.4	0.9555	1.0092	2.7246
600	0.0961	374.8	0.3830	1.8308	1.0039
	0.1940	366.4	0.5880	1.7744	1.0254
	0.2961	361.0	0.6959	1.6175	1.0718
	0.3937	357.9	0.7605	1.4626	1.1413
	0.4904	355.8	0.8066	1.3296	1.2400
	0.5944	353.9	0.8401	1.2127	1.3930
	0.6852	352.6	0.8649	1.1316	1.5840
	0.7729	351.4	0.8898	1.0711	1.8459
	0.8394	350.7	0.9122	1.0369	2.1206
	0.9235	349.8	0.9490	1.0088	2.6136
760	0.0961	382.7	0.3469	1.6942	1.0017
	0.1940	374.1	0.5554	1.6997	1.0181
	0.2961	368.5	0.6718	1.5839	1.0581
	0.3937	365.3	0.7436	1.4488	1.1207
	0.4904	363.1	0.7947	1.3248	1.2123
	0.5944	361.2	0.8304	1.2117	1.3578
	0.6852	359.8	0.8560	1.1315	1.5418
	0.7729	358.6	0.8822	1.0711	1.7956
	0.8394	357.8	0.9045	1.0368	2.0623
	0.9235	357.0	0.9426	1.0088	2.5390

Table 10. Calculated Values for the n-Heptane-n-Butanol System

pressure (mmHg)	x_1	temp. (°K)	y_1	r_1	r_2
350	0.0918	352.2	0.5898	5.4669	1.0246
	0.1888	347.1	0.6867	3.6728	1.0925
	0.2943	344.8	0.7201	2.6812	1.2073
	0.3851	343.8	0.7384	2.1758	1.3445
	0.4811	343.2	0.7536	1.8123	1.5465
	0.5811	342.9	0.7627	1.5361	1.8666
	0.6758	342.8	0.7676	1.3347	2.3709
	0.7625	342.7	0.7706	1.1901	3.1856
	0.8332	342.8	0.7793	1.0995	4.3626
	0.9193	343.1	0.8112	1.0255	7.1918
450	0.0918	358.8	0.5668	5.4466	1.0252
	0.1888	353.8	0.6625	3.6407	1.0939
	0.2943	351.4	0.6965	2.6586	1.2087
	0.3851	350.4	0.7166	2.1627	1.3443
	0.4811	349.8	0.7340	1.8072	1.5427
	0.5811	349.5	0.7445	1.5360	1.8563
	0.6758	349.4	0.7503	1.3365	2.3520
	0.7625	349.3	0.7533	1.1921	3.1583
	0.8332	349.3	0.7614	1.1009	4.3325
	0.9193	349.7	0.7925	1.0259	7.1860
600	0.0918	366.6	0.5403	5.4209	1.0260
	0.1888	361.7	0.6337	3.5992	1.0958
	0.2943	359.2	0.6681	2.6293	1.2106
	0.3851	358.2	0.6903	2.1458	1.3443
	0.4811	357.6	0.7104	1.8005	1.5378
	0.5811	357.3	0.7229	1.5359	1.8430
	0.6758	357.1	0.7297	1.3390	2.3277
	0.7625	357.0	0.7327	1.1947	3.1233
	0.8332	357.1	0.7401	1.1027	4.2941
	0.9193	357.5	0.7701	1.0265	7.1803
760	0.0918	373.3	0.5185	5.3972	1.0267
	0.1888	368.5	0.6091	3.5604	1.0976
	0.2943	366.0	0.6436	2.6016	1.2125
	0.3851	364.9	0.6675	2.1295	1.3444
	0.4811	364.3	0.6899	1.7938	1.5334
	0.5811	363.9	0.7042	1.5354	1.8308
	0.6758	363.8	0.7121	1.3411	2.3052
	0.7625	363.7	0.7152	1.1971	3.0904
	0.8332	363.7	0.7220	1.1044	4.2569
	0.9193	364.2	0.7511	1.0271	7.1692


Fig. 4. Illustration of method for calculation

Fig 5. Calculated and Experimental Data for the 1,2 Dichloroethane(1)-n-Heptane System at 760 mmHg

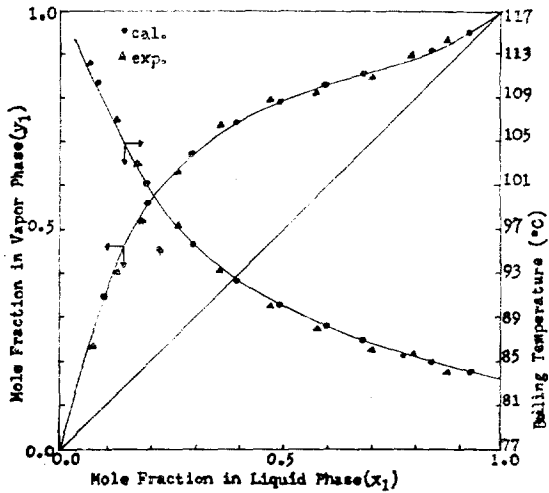


Fig. 6. Calculated and Experimental Data for the 1,2 Dichloroethane(1)-n-Butanol System at 760 mmHg

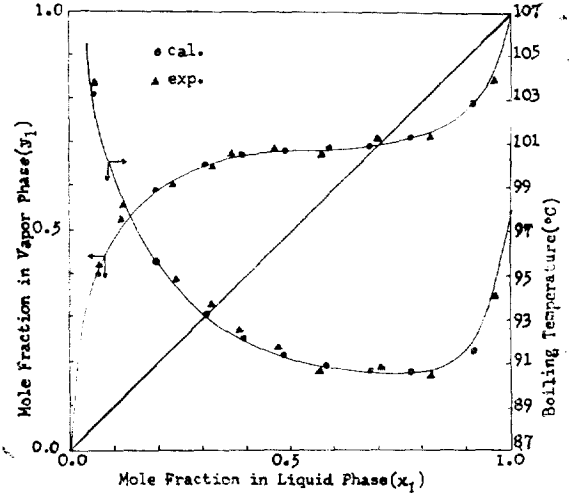


Fig. 7. Calculated and Experimental Data for the n-Heptane(1)-n-Butanol System at 760 mm Hg

組成 y 를 계산할 수 있다. 여기서는 1,2 dichloroethane-n-heptane, 1,2 dichloroethane-n-butanol, n-heptane-n-butanol 인 3개의 2 성분계에 대하여 $P'=350$ mmHg, 450 mmHg, 600 mmHg, 760 mmHg, 인 4개의 경우를 취하여 그定壓氣液平衡値를 계산했다. 計算結果를 Table 8~10에 표시하였으며 計算된 氣液平衡値의 正確性を 檢査하기 위하여 同一한 系에 대하여 760 mmHg의 定壓下에서 改良 Othmer 平衡蒸溜裝置에 의한 實驗値(Table 3)와 比較하였으며 이들은 Fig. 5~7에 푸룻트한 결과 대체로 잘一致함을 볼 수 있다. 이와 전주어 볼 때 $P'=350$ mmHg, 450 mmHg, 600 mmHg에 대한 計算値도 實驗値와 잘一致될 것으로 기대된다. 3개의 2 성분계에 대하여 1,2 dichloroethane-n-

heptane系와 n-heptane-n-butanol系는 共沸混合物을 형성함을 알 수 있었다.

5. 3成分定壓氣液平衡値의 計算

One parameter wilson式을 3成分系에 적용하여 氣相의 組成을 구하였다. Tassios¹⁴⁾에 의하면 wilson parameter에서 同分子間 相互作用 에너지 g_{ii} 값을 Hildebrand의 regular solution theory¹⁵⁾에 있어서 cohesive energy에 근거하여 混合溶液의 溫度 T 에서 i 성분의 蒸發潛熱로 간주하여 i 성분의 物性値로부터 구한다. 그러므로 2成分系에서는 g_{12} 한개의 parameter, 3成分系에서는 g_{12}, g_{13}, g_{23} 의 3개의 parameter로써 活動度係數를 정의할 수 있게 된다. 즉

$$\ln r_1 = -\ln(x_1 + aG_1x_2 + cG_2x_3) + 1 - \left[\frac{x_1}{x_1 + aG_1x_2 + cG_2x_3} + \frac{bG_1x_2}{x_2 + bG_1x_1 + eG_3x_3} + \frac{aG_2x_3}{x_3 + dG_2x_1 + fG_3x_2} \right] \quad (11)$$

$$\ln r_2 = -\ln(x_2 + bG_1x_1 + eG_3x_3) + 1 - \left[\frac{x_2}{x_2 + bG_1x_1 + eG_3x_3} + \frac{aG_1x_1}{x_1 + aG_1x_2 + cG_2x_3} + \frac{fG_3x_3}{x_3 + dG_2x_1 + fG_3x_2} \right] \quad (12)$$

$$\ln r_3 = -\ln(x_3 + dG_2x_1 + fG_3x_2) + 1 - \left[\frac{x_3}{x_3 + dG_2x_1 + fG_3x_2} + \frac{eG_3x_3}{x_2 + bG_1x_1 + eG_3x_3} + \frac{cG_2x_1}{x_1 + aG_1x_2 + cG_2x_3} \right] \quad (13)$$

여기서

$$a = \frac{v_2^L}{v_1^L} \exp(g_{11}/RT), \quad b = \frac{v_2^L}{v_1^L} \exp(g_{22}/RT), \quad c = \frac{v_3^L}{v_1^L} \exp(g_{11}/RT),$$

Table 11. Calculated Data for the 1,2 Dichloroethane(1)-n-Heptane(2)-n-Butanol(3) System at 760 mmHg

x_1	x_2	y_1	y_2	y_3	r_1	r_2	r_3	temp. (°K)
0.1500	0.4250	0.1810	0.6222	0.2138	1.0667	2.0291	1.6068	360.5
0.2500	0.3750	0.2872	0.5345	0.1721	1.0799	2.0903	1.5892	358.6
0.3500	0.3250	0.3875	0.4594	0.1381	1.0820	2.1556	1.5560	357.3
0.4500	0.2750	0.4871	0.3884	0.1150	1.0857	2.2109	1.5276	356.5
0.5500	0.2250	0.5851	0.3192	0.0873	1.0848	2.2584	1.5102	355.9
0.6500	0.1750	0.6813	0.2502	0.0676	1.0780	2.2950	1.5224	355.7
0.7500	0.1250	0.7746	0.1801	0.0509	1.0639	2.3169	1.6083	355.6
0.8000	0.1000	0.8199	0.1446	0.0435	1.0538	2.3207	1.7143	355.7
0.8500	0.0750	0.8638	0.1087	0.0366	1.0414	2.3188	1.9159	355.8
0.9500	0.0250	0.9472	0.0363	0.0226	1.0112	2.2957	3.4896	356.1

$$d = \frac{v_1^L}{v_3^L} \exp(g_{33}/RT), \quad e = \frac{v_3^L}{v_2^L} \exp(g_{22}/RT), \quad f = \frac{v_2^L}{v_3^L} \exp(g_{33}/RT)$$

$$G_1 = \exp(-g_{12}/RT), \quad G_2 = \exp(-g_{13}/RT), \quad G_3 = \exp(-g_{23}/RT),$$

또한 앞서 구한 2 성분계의 Wilson parameter를 사용하여 一定溫度下에서 各 組成에 따른 全壓을 다음식에 의하여 구하고

$$P = r_1 x_1 p_1^0 + r_2 x_2 p_2^0 + r_3 x_3 p_3^0 \quad (14)$$

一定組成下에서 全壓과 溫度와의 關係를

$$\ln P = \alpha' + \beta' \left(\frac{1}{T} \right) + \gamma' \left(\frac{1}{T} \right)^2 \quad (15)$$

과 같이 놓고 α' , β' , γ' 를 구하고 각 조성에 대하여 Fig 4와 같이 푸룻트하고 任意의 壓力(760 mmHg)에 해당하는 沸點의 溫度를 式에서 계산한다. 또한 그림에서 기상의 조성을 구하기 위하여 종축에 나란한 수직선을 그으면 그 교점에서 全壓을 구할 수 있다. 따라서 등온에서 3 성분계의 기상의 조성을 구하는 문제에 귀결된다.

기상의 組成을 구하기 위하여 假想點의 全壓들로부터 one parameter wilson 식을 사용하여 目的函數 $\Sigma(P_{\text{exp}} - P_{\text{cal}})_i$ 를 nonlinear regression method에 의하여 처리했다. 計算結果는 Table 11에 표시했다.

또한 760 mmHg 하의 3 성분계의 othmer 氣液平衡裝置에 의한 實驗値와 위의 計算値를 Fig. 8에 푸룻트하였다. 약간의 오차가 있으나 거의 만족하였으며 本實驗條件에서 3成分共沸物을 形成함을 알 수 있었다.

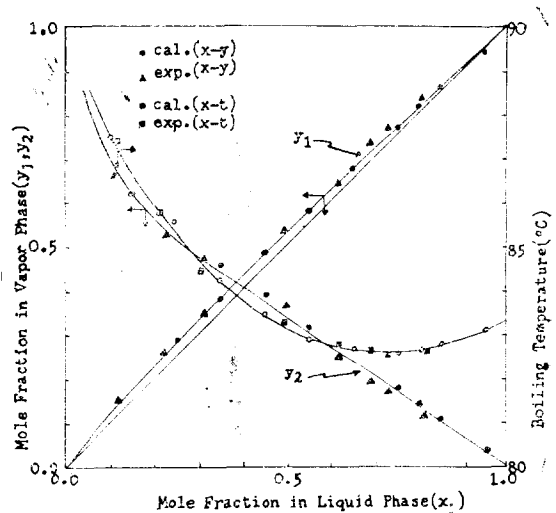


Fig. 8. Calculated and Experimental Data for the Ternary System: 1,2 Dichloroethane(1)-n-Heptane(2)-n-Butanol(3) ($x_2=x_3$) at 760 mmHg

4. 結 論

1,2 dichloroethane-n-heptane, 1,2 dichloroethane-n-butanol 그리고 n-heptane-n-butanol 系의 3 가지 2 성분계의 全蒸氣壓으로부터 Red-

lich-Ksiter 式과 Wilson 式을 사용하여 等溫에
서의 平衡蒸氣의 組成을 구하였으며 이것으로부터
定壓氣液平衡值를 推算했다.

또한 2 성분계 全壓實測值로부터 One Para-
meter Wilson 式을 사용하여 3 성분계의 定壓
氣液平衡值를 推算했으며 또한 이상의 계산결과
치에 대한 妥當性을 확인하였다.

사용 기호

- x mole fraction in liquid phase(-)
 y mole fraction in vapor phase(-)
 p total pressure(mmHg)
 T absolute temperature($^{\circ}$ K)
 t temperature($^{\circ}$ C)
 λ_{ij} , λ_{ji} Wilson parameter(-)
 $g_{ij}-g_{ii}$ Wilson parameter(cal/g-mole)
 β_{ii} second virial coefficients of pure compo-
 nent i (cc/g-mole)
 β_{ij} cross virial coefficients of binary mixtures
 (cc/g-mole)
 α , β , γ , α' , β' , γ' constants
 g_{12} , g_{23} , g_{13} parameters in one parameter
 Wilson equation(cal/g-mole)
 γ_i activity coefficient of i component
 R gas constant
 P_i^0 vapor pressure of pure components i (mm
 Hg)
 v_i molal volume of liquid i (cc/g-mole)
 δ_{12} $2\beta_{12}-\beta_{11}-\beta_{22}$

Subscript

- i : i component
 j : j component

인용 문헌

1. 임 진남, 박 성진, 이 학오, 화학공학, **12**
(1974), 179.
2. 임 진남, 박 성진, 화학공학, **13**(1975),
147.
3. Silva, R.S.F., J. of Chem. Eng. Data, **15**
(1970), 421.
4. Heil Bron, "Dictionary of Organic Com-
pounds," Oxford, New York, 1953.
5. Timmermans, J., "Physicochemical Con-
stants of pure Organic Compounds," El-
sevier, New York, 1950.
6. Barker, J.A., Austra. J. of Chem., **6**
(1953), 207.
7. Redlich, O.A.T., Kister, Ind. Eng. Chem.,
40(1948), 345.
8. Scartchard, G., Raymond, G.L.J. of Amer.
Chem. Soci., **60**(1938), 1278.
9. Prausnitz, J.M., O'connell, J.P., I.E.C.
Process Desg. Develop., **6**(1967), 245.
10. Battino, R., J. of Phys. Chem. **70**(1966),
3048.
11. Sawyer, S.K., "Experimental Electro-
chemistry for Chemist," John Wiley Sons.
New York, 1974, p.205.
12. Prausnitz, J.M., R.V. Orye and S.A. Ec-
kert, "Computer calculations for Multic-
omponent Vapor-Liquid Equilibria," Eng-
lewood Cliffs, N.J., 1967.
13. Maurice, R., D.C. Mink, J. of Chem. Eng.
Data **18**(1973), 41.
14. Tassios, D.P., A.I.Ch.E.J. **17**(1971), 1367.
15. Prausnitz, J.M., "Molecular Thermodyna-
mics of Liquid Phase Equilibria," Eng-
lewood Cliffs, N.J., 1969.