

## 等温下の三成分系에 대한 相平衡

崔重邵 · 朴東源\* · 林鎭男

漢陽大學校 工科大学 化学工学科

\*東亞大學校 工科大学 化学工学科

(1984년 5월 18일 접수, 1984년 12월 10일 채택)

## Isothermal Phase Equilibria for the Ternary System (Methanol(1)-n-Hexane(2)-n-Heptane(3))

Joong So Choi, \*Dong Won Park, Jin Nam Rhim

*Department of Chemical Engineering, College of Engineering,  
Hanyang Univ. Seoul 133, Korea*

*\*Department of Chemical Engineering, College of Engineering,  
Dong-A Univ. Busan, Korea*

(Received 18 May 1984; accepted 10 December 1984)

### 要 約

20°C, 30°C, 40°C에서의 n-Hexane(2)-n-Heptane(3)系와 40°C에서의 n-Hexane(2)-Methanol(1)系の 完全混合 농도범위에 대하여는 溶液의 全組成에 따르는 全壓을 측정하였고, 20°C, 30°C에서의 Methanol(1)-n-Hexane(2)系와 20°C, 30°C, 40°C에서의 Methanol(1)-n-Heptane(3)系の 部分混合 농도범위에 대하여는 相互溶解度を 측정하였다.

이와같은 測定値로 부터 二成分系에 대한 液相의 NRTL 파라미터를 구하여 이를 三成分系の 液-液平衡을 예측하는데 사용하였다.

또한 예측된 三成分系の 液-液平衡値는 2.30% 以内의 偏倚로 實測値와 양호하게 일치하였다.

**Abstract**—The total pressures were measured for the total compositions range of the completely miscible binary system, n-hexane(2) - n - heptane(3) at the constant temperatures of 20°C, 30°C, 40°C, n - hexane(2) - methanol(1) at 40°C.

For the partially miscible composition range of binary systems, methanol(1) - n - hexane (2) at 20°C, 30°C and methanol(1) - n - heptane (3), at 20°C, 30°C, 40°C, the mutual solubilities were measured.

From these data, the binary NRTL parameters of the liquid phases were calculated and the NRTL model was extended to predict the ternary liquid-liquid equilibria system, and the predicted liquid-liquid equilibria showed good agreement with experimental data within the maximum error of 2.30%.

## 1. 緒 論

화학공업의 각종 分離工程에 있어서 溶媒抽出工程과 같은 部分混合系가 다루어지는 경우에 液相의 活動度係數를 精確하게 파악할 필요가 있다. 이를 위하여 液体混合물의 過剩 Gibbs free energy대 液組成的 關係로 표시하려는 Wohl등[1] 많은 研究者[2]~[4]의 연구가 많이 進行되어왔다. 이들이 유도한 식들이 完全混合液에 대해서는 잘 적용이 되나 部分混合液에 대해서는 적용이 되지않아 본 연구에서는 Renon과 Prausnitz[5]가 제시한 NRTL (Non-Random Two-Liquid) 식을 사용하여 파라미터를 결정함으로써 이 문제를 해결하였다.

본 연구에서는 三成分系인 Methanol(1)-n-Hexane(2)-n-Heptane(3)의 液-液平衡을 다루었다. 이를 위하여 20°C, 30°C, 40°C에서 세쌍의 二成分系の 液相 NRTL 파라미터를 결정하여 이를 三成分系の 液-液平衡에 확장시켰다.

이들 세쌍의 二成分系중에서 完全混合系(氣-液平衡)는 全壓를 측정하므로써 液相의 活動度係數 및 NRTL 파라미터를 구하였고, 部分混合系(液-液平衡)는 相互溶解度를 측정하여 液相의 活動度係數 및 NRTL 파라미터를 구하여 三成分系の 液-液平衡을 예측하는데 사용하였다.

## 2. 實驗裝置 및 方法

### 2-1. 實驗裝置

#### 2-1-1. 全壓測定裝置

等溫下에서 二成分系の 全壓를 측정하기 위하여 Fig. 1에 도시한 바와 같이 Smith-Menzies의 isoteniscope[6]를 개량하여 사용하였다.

장치는 항온조 속에서  $\pm 0.5^\circ\text{C}$  범위내에서 恒溫을 유지시켰으며 사용한 試料의 物性值[7, 8]는 Table 1에 나타내었다.

#### 2-1-2. 相互溶解度 測定裝置

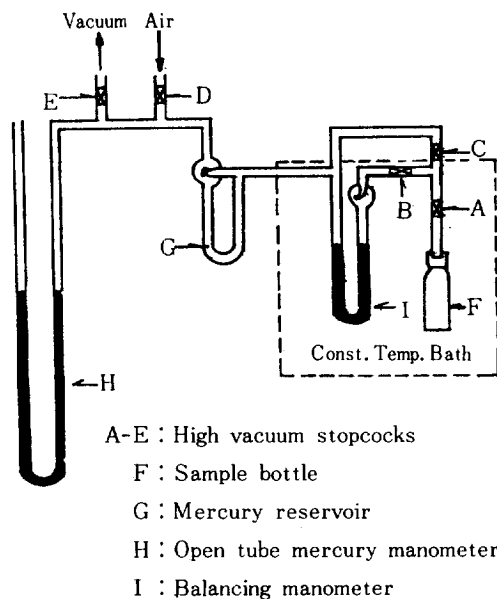


Fig. 1. The apparatus for vapor-liquid equilibria.

二成分系の 相互溶解度, 三成分系の 溶解度曲線, tie-line을 결정하기 위하여 Smith와 Bonner[9]의 Claud-Point Titrator를 사용하였으며, Fig. 2에 개략도를 나타내었다.

### 2-2. 實驗方法

#### 2-2-1. 全壓測定方法

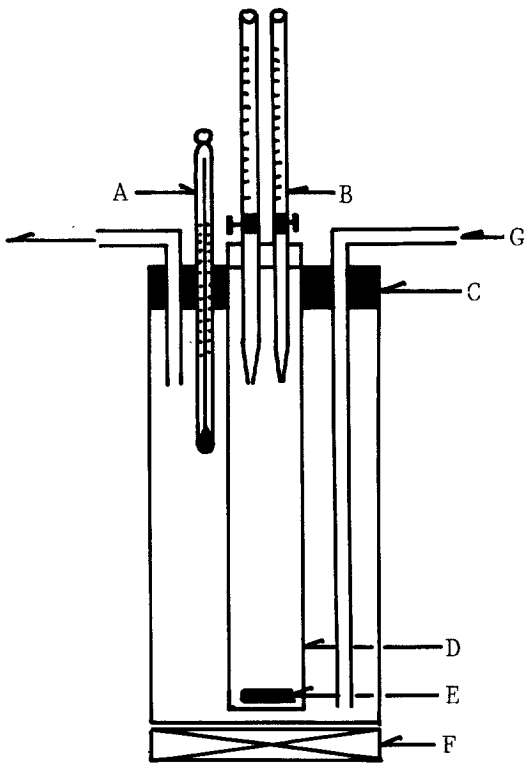
氣相으로 液이 蒸發하는 것을 무시하고 氣-液平衡相의 液相濃度を 既和의 濃도[13, 14]로 秤量하여 만든 二成分 溶液의 試料을 순수하게 하기 위하여 액체질소로  $10^{-3}\text{mmHg}$ 의 진공상태에서 탈기시킨다. Fig. 1에서 볼 수 있는 바와 같이 全裝置를 항온조에 넣어 항온을 유지시킨 후 發生된 二成分溶液의 증기가 平衡에 도달한 것을 平衡水銀壓力計로 감지하고 그 때의 全蒸氣壓을 카세토미터로 측정한다.

#### 2-2-2. 相互溶解度 測定方法

두 상으로 갈리는 領域에 대한 二成分系の 相互

Table 1. Physical property of materials used.

Material	company	$n_D^{20}$	Lit. value	B. P	Lit. value
n-Heptane	Merck. GR	1.3881	1.3878 (7)	98.4	98.4 (7)
n-Hexane	Merck. GR	1.3759	1.3740 (8)	68.3	68.7 (8)
Methanol	Merck. GR	1.3289	1.3287 (8)	64.6	64.7 (8)



- A : Thermometer  
B : Microburet  
C : Water jacket  
D : Sample bottle  
E : Magnetic stirring bar  
F : Magnetic stirrer  
G : Constant temperature water

Fig. 2. The cloud-point titrator for liquid-liquid equilibria.

溶解度는 시료를 넣은 시료병을 恒温槽에 넣어 완전히 교반한 후 시료가 平衡에 도달할때까지 2 - 3 시간 방치하여 두 相으로 갈린 후 micro syringe를 이용하여 각 相에서 정확하게 5  $\mu$ l를 채취하여 gas chromatograph에 의하여 분석하였다.

또한 三成分系의 溶解度曲線은 Othmer, Trueger 등[10]이 제시한 방법을 응용하여 구하였다.

한편, tie-line은 Methanol(1)-n-Heptane(3)의 等量液에 n-Hexane(2)의 量을 증가시켜가며 위의 二成分系와 마찬가지로 방법으로 분석하였다.

이상에서 쓰인 gas chromatograph의 조건은 充

填物은 Apiezon L, detector 온도 80 $^{\circ}$ C, carrier gas H<sub>2</sub>였다.

### 3. 實驗結果 및 考察

#### 3 - 1. 二成分系 氣-液平衡의 Parameter 決定

二成分系의 氣液平衡에 대해서는 20 $^{\circ}$ C, 30 $^{\circ}$ C, 40 $^{\circ}$ C에서 完全混合系 n-Hexane(2)-n-Heptane(3)와 40 $^{\circ}$ C에서 完全混合系가 되는 n-Hexane(2)-Methanol(1)에 대하여 液組成에 따르는 全蒸氣壓을 측정하여 NRTL 파라미터를 결정하였다.

계산방법은 非線形方程式을 線形化시켜 최적화시키는 Newton-Raphson 方法, 즉 全壓實驗値와 計算値의 차이로 부터 주어지는 目的函數  $\sum_{i=1}^N |P_{exp} - P_{cal}|$  을 최소화시키는 방법을 사용하였다.

계산에 사용된 식은 Renon과 Prausnitz [5]가 제시한 多成分系의 NRTL 식

$$\tau_{ji} = \frac{(g_{ji} - g_{ii})}{RT}, (g_{ji} = g_{ij}) \quad (1)$$

$$G_{ji} = \exp(-\alpha_{ji} \tau_{ji}), (\alpha_{ji} = \alpha_{ij}) \quad (2)$$

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_{j=1}^m \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_{l=1}^m G_{il} x_l} + \sum_{j=1}^m \frac{x_j G_{ij}}{\sum_{l=1}^m G_{il} x_l} - \frac{\sum_{r=1}^m x_r \tau_{rj} G_{rj}}{\sum_{l=1}^m G_{il} x_l} \quad (3)$$

을 二成分系의 식으로 고친 식과 氣相의 압력이 1 atm 이하에서는 理相氣體로 가정할 수 있는 다음식을 병행하여 사용하였다.

$$P_{cal} = \gamma_1 x_1 P_1^* + \gamma_2 x_2 P_2^* \quad (4)$$

$\alpha_{ji}$  값은 문헌[5]의 값을 인용사용하였고 순성분의 포화증기압은 실험값을 사용하였다.

계산에 사용된 실험치는 Table 2에, 계산된 NRTL 파라미터는 Table 4에 표시하였다.

#### 3 - 2. 二成分系 液-液平衡의 Parameter 決定

二成分 液-液平衡의 NRTL 파라미터는 Renon과 Prausnitz [12]가 고정한  $\alpha$  값에 대하여, 상호용해도로부터 파라미터를 계산하여 도식한 도표로부터 간단하게 구할 수가 있다.

이는 다성분계의 NRTL 식 (1)~(3)와 液-液平衡은 압력의 영향을 받지 않는다는 가정 [11] 하에 다

Table 2. The total pressures for completely miscible binary systems.

System	Temp.	n-Hexane $x_2$ (mole %)	Pexp. (mmHg)	n-Hexane $x_2$ (mole %)	Pexp. (mmHg)
n-Hexane (2)- n-Heptane (3)	20°C	0.0000	35.1		
		0.1000	43.5	0.6000	86.8
		0.2000	54.2	0.7000	96.5
		0.3000	60.1	0.8000	104.1
		0.4000	68.8	0.9000	114.2
		0.5000	79.0	1.0000	124.0
	30°C	0.0000	58.2		
		0.1000	72.0	0.6000	135.0
		0.2000	85.8	0.7000	150.4
		0.3000	96.1	0.8000	162.8
		0.4000	111.1	0.9000	173.8
		0.5000	123.3	1.0000	186.1
	40°C	0.0000	91.5		
		0.1000	111.2	0.6000	204.2
		0.2000	129.2	0.7000	223.5
		0.3000	147.8	0.8000	241.5
		0.4000	165.7	0.9000	261.3
		0.5000	186.0	1.0000	276.4
n-Hexane (2)- Methanol (1)	40°C	0.0000	264.7	0.5000	513.8
		0.0400	458.5	0.6000	512.6
		0.0800	513.1	0.7171	511.4
		0.1000	513.2	0.8000	506.3
		0.2000	514.3	0.9000	502.2
		0.3000	515.4	0.9600	474.5
		0.4000	514.1	1.0000	276.4

음 식

$$\gamma_i^E x_i^E = \gamma_i^R x_i^R \quad (5)$$

$$\sum x_i^E = 1 \quad (6)$$

$$\sum x_i^R = 1 \quad (7)$$

제한조건,  $x_1^R/x_2^E \leq 1, x_1^R/x_3^E \leq 1$ 을 二成分系로 고쳐 연립계산하여  $\alpha$  값에 따라 다 음과 같은 결과식을 얻은 관계도이다.

$$S = \frac{1}{2} (\tau_{H1} + \tau_{H2}) \quad (8)$$

$$D = \frac{1}{2} (\tau_{H1} - \tau_{H2}) \quad (9)$$

본 연구에서는 Renon과 Prausnitz[5]가 같은 종류의 混合物의 化学的 性質에 따라 분류한  $\alpha$  값을 선정하여 Methanol(1)-n-Hexane(2), Methanol(1) - n-

Heptane(3)系에 대한 相互溶解度를 반복 측정하여 실험치의 절대오차를 최대한 줄였고, 이를 이용하여 二成分 液-液平衡의 NRTL 파라미터 [15, 16]를 결정하였다.

이에 필요한 실험 데이터는 Table 3에, 계산된 NRTL 파라미터는 Table 4에 표시하였으며, 液組成은 물분율로 환산하여 사용하였다.

### 3 - 3. 三成分系의 液-液平衡

三成分系 Methanol(1)-n-Hexane(2)-n-Heptane(3)의 液-液平衡 液組成을 계산하기 위하여, 完全混合系는 氣-液平衡의 二成分 파라미터, 部分混合系

Table 3. The experimental mutual solubilities data of partially miscible binary systems.

Comp. Temp.	Raffinate phase		Extract phase		Raffinate phase		Extract phase	
	Weight % (× 100)		Weight % (× 100)		Weight % (× 100)		Weight % (× 100)	
	Methanol (1)- n-Hexane (2)		Methanol (1)- n-Hexane (2)		Methanol (1)- n-Heptane (3)		Methanol (1)- n-Heptane (3)	
20°C	9.24	90.76	59.06	40.94	5.52	94.48	74.53	25.47
30°C	21.20	78.80	40.44	59.56	6.49	95.31	70.02	29.98
40°C	miscible system				11.10	88.90	63.08	36.92

Table 4. The NRTL parameters for vapor-liquid and liquid-liquid equilibria.

Comp. Temp.	Methanol (1)-n-Hexane (2)			Methanol (1)-n-Heptane (3)			n-Hexane (2)-n-Heptane (3)		
	$\tau_{12}$	$\tau_{21}$	$\alpha_{12}$	$\tau_{13}$	$\tau_{31}$	$\alpha_{13}$	$\tau_{23}$	$\tau_{32}$	$\alpha_{23}$
20°C	1.28	1.38	0.20	1.15	1.95	0.20	1.08	-0.81	0.30
30°C	0.99	1.39	0.20	1.12	1.82	0.20	0.62	-0.50	0.30
40°C	2.63	2.68	0.47	0.74	1.94	0.20	0.82	-0.66	0.30

는 液-液平衡의 二成分 파라미터를 식(3)을 사용하여 확장시켰다.

三成分系가 液-液平衡을 이루게 되면 Fig. 3~ Fig. 5에서 보는 바와 같이 原料(feed points)의 각 성분의 전체몰수  $Z_i$ 는 抽出相(extract phase)의 각 성분의 전체몰수  $Z_i^E$ 와 抽殘相(Raffinate phase)의 각 성분의 전체몰수  $Z_i^R$ 로 갈리게 된다.

이런 점으로 미루어 液-液平衡에서는 다음과 같은 관계식이 얻어진다.

$$Z_i^E + Z_i^R = Z_i \quad (10)$$

$$x_i^E \gamma_i^E = x_i^R \gamma_i^R \quad (11)$$

$$x_i^E = \frac{Z_i^E}{\sum Z_i^E} \quad (12)$$

$$x_i^R = \frac{Z_i^R}{\sum Z_i^R} \quad (13)$$

$i=1, 2, \dots, N$  단  $\gamma_i^E, \gamma_i^R$ 은 (3)식에서 계산된다.

그러므로 식(10)~(13)은  $2N$ 개의 식이 되어  $2N$ 개

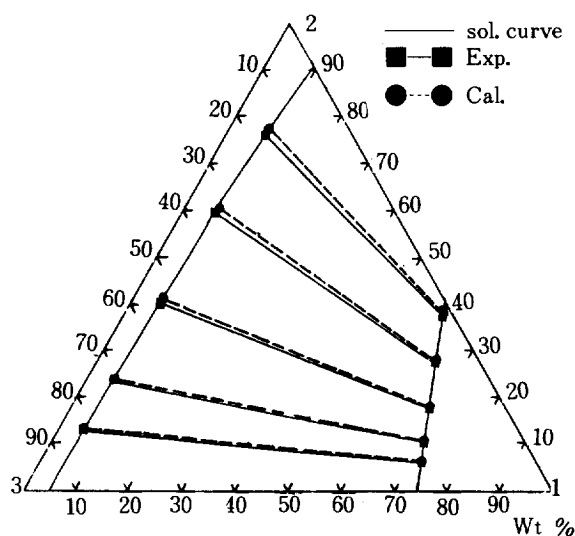


Fig. 3. Liquid-liquid equilibria for methanol(1)-n-hexane(2)-n-heptane(3) at 20°C.

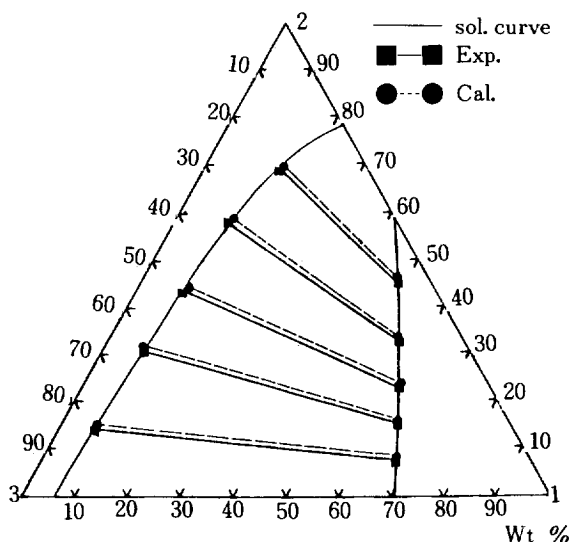


Fig. 4. Liquid-liquid equilibria for methanol(1)-n-hexane(2)-n-heptane(3) at 30°C.

Table 5. The experimental mutual solubilities for methanol(1) - n-Hexane(2) - n-Heptane(3).

Comp. Temp.	n-Hptane phase Weight % (× 100)			Methanol phase Weight % (× 100)		
	Methanol	n-Hexane	n-Heptane	Methanol	n-Hexane	n-Heptane
20°C	5.01	11.18	83.71	72.92	4.91	22.17
	5.09	21.24	73.67	71.57	7.44	20.99
	5.73	26.83	57.44	70.01	11.65	18.34
	5.86	35.01	59.13	67.91	16.95	15.14
	6.35	44.88	48.77	60.23	20.03	12.74
	6.92	53.77	39.31	65.60	23.39	11.01
	7.12	65.92	26.96	63.31	29.37	7.32
	8.51	78.38	13.31	61.73	34.24	4.03
30°C	6.83	17.21	75.96	66.30	8.52	25.18
	7.30	26.62	66.08	62.73	16.67	20.60
	8.39	39.81	51.80	58.63	24.69	16.68
	9.32	46.44	44.24	54.54	32.82	12.64
	10.92	56.64	32.44	51.63	38.33	10.04
	12.22	63.51	24.27	49.62	41.80	8.58
	15.06	71.31	13.63	47.67	46.42	5.91
	17.84	75.04	7.12	45.14	51.18	3.68
40°C	11.46	20.48	68.06			
	12.08	25.83	62.09			
	14.32	37.36	48.32			
	15.06	43.57	41.37			
	22.44	43.92	33.64			
	25.08	50.04	24.88			
	28.14	18.83	23.03			
	22.44	13.92	33.64			
	46.32	27.20	26.48			
	56.28	13.94	29.78			

의 미지수 ( $x_i^E, x_i^R, Z_i^E, Z_i^R$ )를 주어진  $Z_i$  값에 대하여 시행오차법 (trial and error) 으로 구하였다.

계산에 사용된 일반식은 三成分系の 식으로 고쳐 충당되었으며, 溶解度曲線 데이터는 Table 5에,  $Z_i$  값 및 tie-line 데이터는 Table 6에 각각 나타내었으며, 液-液平衡 데이터 및 계산치의 비교선도, 溶解度曲線은 Fig. 3 ~ Fig. 5에 각각 나타내었으며, 液相의 조성은 물분율로 고쳐서 사용하였다.

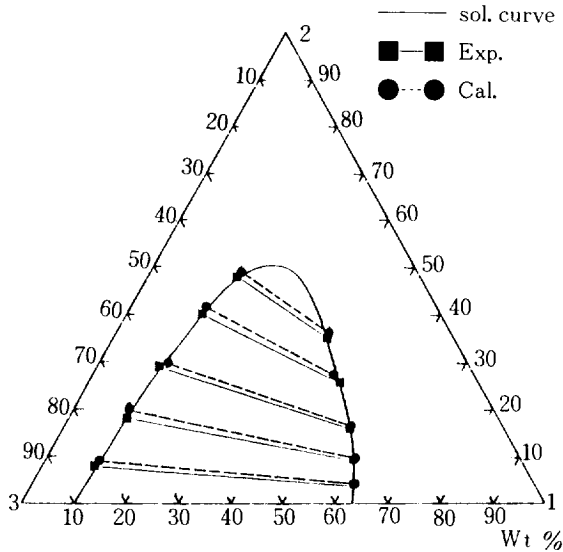
#### 4. 結 論

等温下에서 두쌍의 部分混合系를 포함한 三成分系の 液-液平衡을 예측하는데는 二成分系에 대한 液相의 NRTL 파라미터만으로 충분함을 알았다.

즉 完全混合系는 全壓으로 부터 구한 氣-液平衡의 NRTL 파라미터를, 部分混合系는 相互溶解度로부터 구한 液-液平衡의 NRTL 파라미터를 三成分系の NRTL 식에 확장시켜 충당하였는바 三成分系の 液-液平衡에 대한 實測値와 計算値는 2.30% 이내의 偏倚로 양호하게 일치하는 결과를 얻었다.

**Table 6. The experimental tie-line data for methanol(1)-n-hexane(2)-n-heptane(3).**

Comp. Temp.	Feedpoints Weight % (× 100)			n-Heptane phase Weight % (× 100)			Methanol phase Weight % (× 100)		
	Methanol	n-Hexane	n-Heptane	Methanol	n-Hexane	n-Heptane	Methanol	n-Hexane	n-Heptane
20°C	30.00	10.40	59.60	5.34	13.02	81.64	72.22	6.28	21.50
	30.00	18.74	51.26	5.44	23.58	70.98	70.50	10.02	19.48
	30.00	31.82	38.18	6.25	40.53	53.22	68.11	17.28	13.61
	30.00	47.14	22.86	7.25	59.30	33.45	64.20	28.67	7.13
	30.00	60.66	9.34	8.64	75.48	15.88	60.33	38.02	1.65
30°C	30.00	12.45	57.55	7.20	14.30	78.50	67.11	7.33	25.56
	30.00	25.50	44.50	8.42	30.64	60.94	63.18	15.42	21.40
	30.00	36.15	33.85	8.96	44.00	47.04	59.94	22.90	17.16
	30.00	48.22	21.78	11.42	57.36	31.22	55.08	33.00	11.92
	30.00	59.40	10.60	14.21	69.17	16.62	48.32	46.28	5.40
40°C	30.00	7.53	62.47	10.67	7.91	81.42	61.42	4.20	34.38
	30.00	15.65	54.35	10.99	18.26	70.75	58.85	9.48	31.67
	30.00	24.60	45.40	13.11	28.55	58.34	54.45	16.36	29.19
	30.00	35.00	35.00	15.15	40.10	44.75	47.02	26.18	26.80
	30.00	42.28	27.72	18.50	47.38	34.12	39.08	36.42	24.50



**Fig. 5. Liquid-liquid equilibria for methanol(1)-n-hexane(2)-n-heptane(3) at 40°C.**

## NOMENCLATURE

$g_{ji} - g_{ii}$  : binary NRTL parameter

$\tau_{ji}$  : binary NRTL parameter

$G_{ji}$  : binary NRTL parameter

$\alpha_{ji}$  : non-randomness constant for binary  $ji$  interactions

$x_i, x_i^F, x_i^R$  : liquid mole fraction of component  $i$

$\gamma_i, \gamma_i^F, \gamma_i^R$  : activity coefficient of component  $i$

$S, D$  : values read in chart

$Z_i$  : all moles of component  $i$  in feed

$Z_i^F, Z_i^R$  : all moles of component  $i$  in splitting phase

$P_i^0$  : saturated vapor pressure of component  $i$

$R$  : gas constant

$P_{exp}, P_{cal}$  : total pressures

$T$  : absolute temperature

$N$  : number of data

$m$  : numbers of components

## Superscript

E : extract phase in splitting phase  
 R : raffinate phase in splitting phase  
 O : pure component state

### Subscript

*ij* : Molecule species

## REFERENCES

1. Wohl, K.: Chem. Eng. Progr., **49**, 218(1953).
2. Holmes, M.J. and Winkle, M.V.: Ind. Eng. Chem., **62**, 21 (1970).
3. Wilson, G.M.: J. of Am. Chem. Soc., **86**, 127 (1964).
4. Heil, J.F. and Prausnitz, J.F.: AIChE J., **12**, 678 (1966).
5. Renon, H. and Prausnitz, J.M.: AIChE J., **14**, 135 (1968).
6. Silva, R.S.F.: J. of Chem. Eng. Data, **15**, 21 (1970).
7. "Handbook of Chemistry and Physics." 50th ed., Chemical Rubber, Cleveland, Ohio 321 (1969).
8. "Kirk Othmer Encyclopedia of Chemical Technology," 2nd ed., Vol. 8, p 42; Vol. 11. p 1; Vol. 13. p 370, Interscience, New York. NY (1965).
9. Smith, T.E. and Bonner, R.F.: Ind. Eng. Chem., **42** (5), 896 (1950).
10. Othmer, F., White, R.E. and Trueger, E.: Ind. Eng. Chem., **33** (10), 1240 (1941).
11. Prausnitz, J., Anderson, T., Grens, E., Eckert, C., Hsieh, R. Hi. and O'Connell J.: "Computer Calculations for Multicomponent Vapor-Liquid and Liquid-Liquid Equilibria," Englewood Cliffs, N.J. 61 (1980).
12. Renon, H. and Prausnitz, J.M.: I & EC. Pro. Des. Dev., **8**, 413 (1969).
13. Minh, D.C. and Ruel, M.: J. of Chem. Eng. Data. **18**, 41 (1973).
14. Tripathi, R.P. and Asselinueau, L.: J. of Chem. Eng. Data, **20**, 33 (1975).
15. Renon, H. and Prausnitz, J.M.: I & EC. Pro Des. Dev., **7**, 220 (1968).
16. Landauer, A. and Lichtenthaler, R.N.: Prausnitz J.M., J. of Chem. Eng. Data, **25**, 154 (1980).