

3 성분계 기액평형에 관한 연구 (Benzene(1)-n-Heptane(2)-Toluene(3) 계와 n-Hexane(1)-Ethanol(2)-Benzene(3) 계의 기액평형)

박준옥* · 남세종

*인하공업전문대학 공업화학과
인하대학교 공과대학 화학공학과
(1986년 3월 5일 접수, 1986년 6월 9일 채택)

A Study on Vapor-Liquid Equilibria for Ternary Systems

(Vapor-Liquid Equilibria of Benzene(1)-n-Heptane(2)-Toluene(3)
and n-Hexane(1)-Ethanol(2)-Benzene(3) Systems)

Jun Ok Park* and Se Jong Nam

*Department of Industrial Chemistry, Inha Tech. Junior College
Department of Chemical Engineering, Inha Univ.
(Received 5 March 1986; accepted 9 June 1986)

요 약

상압하에서 benzene(1)-n-heptane(2)-toluene(3)계와 n-hexane(1)-ethanol(2)-benzene(3) 계의 기액평형 조성을 Scatchard 평형증류기의 기액분리부분을 개량한 증류기로 측정하였다.

이들 3 성분계의 기액평형값을 Wilson식, NRTL식, UNIQUAC 식에 의하여 추정하여 비교하였고 각 식의 파라메타는 3 성분계의 2 성분쌍이 이루는 문헌의 기액평형값으로부터 구하였다. 이들 식에 의한 3 성분계 기액평형의 기상 조성의 추정값은 평균편차가 1.56~3.50% 범위내에서 NRTL식, Wilson식, UNIQUAC식 순으로 잘못았다.

Abstract—Vapor-liquid equilibrium compositions at the normal atmospheric pressure were measured for the benzene(1)-n-heptane(2)-toluene(3) system and also n-hexane(1)-ethanol(2)-benzene(3) system with the improved Scatchard equilibrium still.

These ternary vapor-liquid equilibrium compositions were compared with predicted values by the Wilson, NRTL and UNIQUAC equations. And parameters in those equations were obtained by using the binary vapor-liquid equilibrium compositions in the literature for binary pairs consisting of ternary systems.

The predicted vapor compositions of ternary vapor-liquid equilibria by those equations with only binary parameters were in good agreement with accuracy in mean deviation range of 1.56-3.50%(NRTL eq., 2.50%; Wilson eq., 2.52%; UNIQUAC eq., 2.57%).

1. 서 론

평형관계는 상접촉에 의한 물질 분리공정의 설계와 해석에 필수적인 것이며 2 성분계 기액평형은 기액계 뿐만 아니라 액액계 평형 해석에도 기초가 된다. 그런데 실제 분리하는 계들은 2 성분계보다는 오히려 다성분계가 일반적이기 때문에 2 성분계 평형으로부터 다성분계를 추정하려는 노력들이 이루어지고 있다. 따라서 3 성분계 기액평형을 실측하고 2 성분계 평형 데이터로부터 얻은 추정식의 파라메타를 이용하여 3 성분계 평형을 추정 비교한 연구가 많이 있다.

본 연구에서는 3 성분계 기액평형을 실측하고 이들 2 성분쌍이 이루는 2 성분계 평형 데이터로부터 구한 파라메타를 이용하여 3 성분계 기액평형을 추정하여 비교하였다.

기액평형추정은 기상의 퓨개시티는 순수 물질치로부터 만족하게 구할 수 있으므로 결국 액상 활동도계수를 정확히 추정하는 것이 관건이다. 액상 활동도계수를 추정하는 방법은 많이 제안되어 있으나 다성분계에 적용할 수 있는 식중에서 많은 계에 잘맞는 것으로 알려진 식은 Wilson식[1], NRTL식[2], UNIQUAC식[3], UNIFAC식[4] 등이다. 이 중 UNIFAC 식은 평형 데이터 없이 구성 성분들의 특성치만으로 평형을 추정할 수 있다는데 가치가 있으며 다른 세식에 비하여 추정 정도는 떨어지는 것으로 알려졌다.

본 연구에서는 소량의 시료로 단시간에 평형에 도달하는 것으로 잘 알려진 Scatchard 평형증류기의 기액분리부분을 개량한 증류기로 benzene(1)-n-heptane(2)-toluene(3)계와 n-hexane(1)-ethanol(2)-benzene(3)계의 기액평형을 실측하였다.

또한 Wilson, NRTL, UNIQUAC 식의 2 성분계 파라메타를 문헌의 2 성분계 기액평형값으로부터 구하여 3 성분계 기액평형값을 추정하여 측정값과 비교하였다.

2. 이 론

2-1. 기액평형방정식

기액평형방정식은 다음과 같다[5].

$$\phi_i y_i p = \gamma_i x_i f_i^{0,p0} \exp\left(\frac{V_i^L P}{RT}\right) \quad (1)$$

여기서 ϕ_i 는 i 성분의 퓨개시티계수, γ_i 는 액상 활동도계수, $f_i^{0,p0}$ 는 순수한 액체 i 성분의 증압력 기준상태의 퓨개시티, V_i^L 은 순수한 액체 i 성분의 포화 몰용적이다.

$f_i^{0,p0}$ 는 Pitzer table과 Prausnitz 방법[5, 6]을 사용하여 구하였다. ϕ_i 는 다음식에 의하여 구하였다.

$$\ln \phi_i = \frac{2.0}{V_{mix}} \left[\sum_{j=1}^N y_j B_{ij} \right] - \ln Z_{mix} \quad (2)$$

여기서 Z_{mix} 는 압축인자이다.

비리알계수(B_{ij})의 추산은 Pitzer와 Curl과 Prausnitz 방법[5]을 사용하였다.

그리고 V_i^L 은 수정된 Rackett식[6]

$$V_i^L = RT_{ci} Z_{ri} / P_{ci} \quad (3)$$

에 의하여 구하여진다.

여기서 Z_{ri} 는 Rackett 파라메타이다.

2-2. 액상 활동도계수의 추산

Wilson 식은 Flory[7]와 Huggins[8]에 의하여 혼합엔탈피가 묽은 무열용액에 대하여 용적분율이 사용된 과잉자유에너지식중 용적분율 대신 국소용적분율로 치환하여 얻은 식이며 다음과 같다[1].

$$\ln \gamma_k = -\ln \left(\sum_j x_j A_{kj} \right) + 1 - \sum_i \frac{x_i A_{ik}}{\sum_j x_j A_{ij}} \quad (4)$$

여기서 $A_{ij} = \frac{V_j}{V_i} \exp[-(\lambda_{ij} - \lambda_{ii})/RT]$ 이고, $\lambda_{ii} = \lambda_{ji}$ 이지만 $A_{ij} \neq A_{ji}$ 이다.

이 Wilson 식의 경우에는 온도변화가 비교적 작을 때에 $\Delta \lambda (= \lambda_{ij} - \lambda_{ii})$ 를 Wilson 파라메타로 간주하지만 정압계에서 실용적으로 온도변화가 비교적 작은 경우에 온도에 관계없이 A_{ij} 는 일정하여 Wilson 파라메타로 취급한다[9]. 그래서 본 연구에서는 파라메타 결정법에서 초기치의 선정이 어때도 호한 관계로 Hirata 등[10]이 사용한 A_{ij} 를 Wilson 파라메타로 간주하여 그 차이점을 검토하였다.

그리고 NRTL식(Nonrandom Two-Liquid eq.)은 혼합의 nonrandomness를 고려하기 위하여 Wilson [1]이 사용한 국소몰분율을 수정도입하고 Scott [11]의 2액이론을 적용하여 얻은 과잉자유에너지식으로부터 다음과 같이 유도되었다[2].

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_{j=1}^N \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_{k=1}^N G_{ki} x_k} + \sum_{j=1}^N \frac{x_j G_{ji}}{\sum_{k=1}^N G_{kj} x_k} \left[\tau_{ji} - \frac{\sum_{k=1}^N x_k \tau_{kj} G_{kj}}{\sum_{k=1}^N G_{kj} x_k} \right] \quad (5)$$

여기서 $\tau_{ji} = (g_{ji} - g_{ii})/RT$, $G_{ji} = \exp(-\alpha_{ji} \tau_{ji})$

$\alpha_{ii} = \alpha_{ii}$, $g_{ii} = g_{ii}$, $G_{kk} = 1$, $\tau_{kk} = 0$ 이다.

또한 UNIQUAC 식 (Universal Quasi-Chemical eq.) 은 Wilson 식에 의한 국소조성 개념을 이용하여 Guggenheim [12]의 모델을 분자의 크기와 모양이 다른 혼합물에 적용할 수 있도록 확장하여 일반화한 식으로 다음과 같다 [3].

$$\ln \gamma_i = \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \left(\frac{z}{2} \right) q_i \ln \frac{\theta_i + l_i}{\phi_i} - \frac{\phi_i}{x_i} \sum_j x_j l_j - q_i \ln \left(\sum_j \theta_j \tau_{ji} \right) + q_i - q_i \sum_j \frac{\theta_j \tau_{ji}}{\sum_k \theta_k \tau_{kj}} \quad (6)$$

여기서 $\tau_{ji} = \exp - \{ (u_{ji} - u_{ii})/RT \}$, $\tau_{ii} = \tau_{jj} = 1$,

$$\theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_j q_j x_j}, \quad \phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_j r_j x_j}, \quad l_j = \left(\frac{z}{2} \right) (r_j - q_j) - (r_j - 1)$$

$$q_i = (A \cdot 10^{-9})/2.5, \quad r_i = V/15.7, \quad z = 10 \quad (6 \leq z \leq 12)$$

이들 각 식들에 대한 적용범위를 고찰하면 Wilson 식은 2 액상을 형성하는 용액에는 적용할 수 없고, Wilson 식, NRTL 식, UNIQUAC 식들은 극성이 강한 용액에도 잘 적용되며 세식 모두 2 성분계 데이터만으로 얻은 파라메타에 의하여 다 성분계를 추산할 수 있다.

3. 활동도계수 추정식중의 파라메타 결정법

기액평형계산에 있어서는 활동도계수식중의 파라메타 결정이 필요하고 이를 위하여는 여러가지 방법이 있겠으나 한 점의 실측치를 사용하는 방법보다 정도를 향상하기 위하여 많은 실측치 (x-y 데이터)를 사용하였다.

Wilson, NRTL, UNIQUAC 식들은 극히 복잡한 비선형이므로 계산에서 얻어진 파라메타가 다근 발생인 경우가 있다. 그리고 파라메타를 결정하는 방법으로 목적함수 (objective function = O.F.)는 다음 식으로 계산하였다.

$$O.F. = \sum_i^N (\gamma_{i, \text{expt.}} - \gamma_{i, \text{calc.}})^2 / N + \sum_{i=1}^N (\gamma_{2, \text{expt.}} - \gamma_{2, \text{calc.}})^2 / N \quad (7)$$

여기에 목적함수를 최소화하는 방법에는 여러가지 방법이 있겠으나 본 연구에는 정도가 아주 좋은 비선형최소자승법 [10, 13]을 응용하였다. 이 방법은 초기치가 근사치일 때 적용되는 방법이므로 적당한 초기치 선정이 과제라 하겠다. 즉 잘못된 초기치 선정은 수렴되지 않거나 다근 발생을 야기시킨다. 그래서 본 연구에서는 초기치를 이상용액의 2 성분계의 파라메타 (Wilson 식; $\Lambda_{12}=1$, $\Lambda_{21}=1$)를 사용하여 무한희석의 활동도계수로부터 결정하였고 이 초기치 결정은 Wilson 식에서 Hirata 등 [10]이 적당한 초기치 ($\Lambda_{12}=0.5$, $\Lambda_{21}=0.5$)를 선정한 것과 다른 관계로 파라메타 추정값이 다르다. 그 이유는 단순한 수학적인 관점에서 구하여진 파라메타와 용액론에 입각한 수학적 처리에 의하여 구하여진 파라메타와 차이점이고 여기서 파라메타는 분자간의 인력을 나타내므로 후자의 경우가 타당하다고 하겠다.

4. 실험장치 및 방법

4-1. 실험장치

본 실험에 사용된 장치는 지금까지 제안된 평형 증류장치중 간단하며 정밀한 결과를 얻을 수 있는 Scatchard 평형증류기 [14]를 개량한 것이며 그 형태는 Fig. 1과 같다. 이 장치는 Cottrell pump의 플래시 부분에 캡을 씌워 기액혼합물이 점선방향으로 분사되어 온도계 삽입부를 나선으로 회전하면서 접촉하도록 하고 또 이 기액혼합물이 회전, 충돌, 꺾이도록 하였다. 그래서 평형 온도가 정확히 측정되고 비발동반이 방지되도록 하였다. 그리고 이 실험장치는 2 성분계 실험에서 Lee 등 [15]에 의하여 신뢰성이 있음이 검토된 바 있다.

4-2. 실험방법

개량형 Scatchard 평형증류기에 의하여 온도가 일정하고 조성의 변화가 없는 점을 평형점으로 하였다. 그리고 사용된 시료의 물성치 [16]는 Table 1에 나타내었고 분석에는 GC (일본 Shimadzu 제, GC-R1A)가 사용되었다. 이 GC에 사용된 충전물은 benzene(1)-n-heptane(2)-toluene(3)계에는 squalane을 썼고, n-hexane(1)-ethanol(2)-benzene(3)계에는 PEG 20M을 썼다.

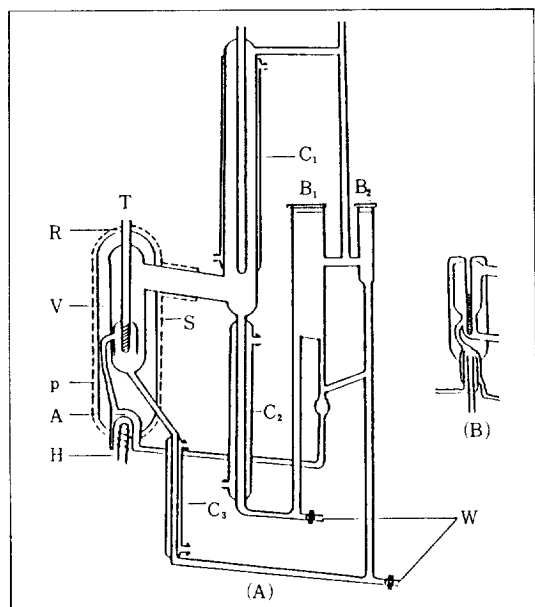


Fig. 1. (A) Experimental apparatus.
(improved Scatchard still)
A=boiling flask; B₁, B₂=sampling openings;
C₁, C₂, C₃=coolers; H=heater; P=Cottrell
pump; S=vapor-liquid seperating chamber;
T=thermometer well; R=insulator; V=vacuum;
W=sample withdrawing.
(B) Schematic diagram of vapor-liquid se-
parator in Scatchard still.

5. 결과 및 고찰

개량형 Scatchard 평형증류기를 사용하여 상압에서 실측데이터가 보고된 바 없는 benzene(1)-n-heptane(2)-toluene(3)계와 n-hexane(1)-ethanol(2)-benzene(3)계에 대하여 기액평형을 실측하였다.

2 성분계 테이터만으로 3 성분계를 추정하기 위하여 3 성분이 이루는 2 성분쌍들에 대한 기액평형 실측치는 문헌치 [10]를 사용하였다. 각 2 성분계에 대한 활동도계수는 기액평형방정식으로부터 산출하였으며 활동도계수식의 파라메타들은 비선형최소자승법(10, 13)에 의하여 결정되었고 그 파라메타들은 Table 2에 나타내었다. 이들 파라메타를 사용하여 2 성분계의 기상 조성을 추정한 결과를 Table 3에 나타낸 것과 같이 평균편차는 NRTL식은 0.59%, Wilson식은 0.62%, UNIQUAC식은 0.69%순으로 양호한 추정 결과를 나타내었다. 또 3 성분계에서 형성되는 2 성분계의 파라메타만으로 3 성분계들을 추정한 결과를 Table 4에 나타내었다. 표에 나타낸 것과 같이 기상 조성에 대한 평균편차는 NRTL식은 2.50%, Wilson식은 2.52%, UNIQUAC식은 2.57%순으로 실용적인 결과를 나타

Table 1. Physical properties of material used.

Material	Company	Boiling point, °C		Refractive index, n_D^{25}	
		Expt.	Lit.	Expt.	Lit.
Benzene	Junsei. GR (Japan)	80.00	80.08 (16)	1.49893	1.49810 (16)
n-Heptane	Junsei. GR (Japan)	98.00	98.40 (16)	1.38620	1.38517 (16)
Toluene	Junsei. GR (Japan)	110.10	110.62 (16)	1.49477	1.49450 (16)
n-Hexane	Junsei. GR (Japan)	69.00	68.95 (16)	1.37253	1.37230 (16)
Ethanol	Merck. GR (Germany)	78.00	78.30 (16)	1.35973	1.35950 (16)

Table 2. Estimates for parameters of Wilson eq., NRTL eq. and UNIQUAC eq..

System (1) - (2)	Wilson parameters		NRTL parameters		UNIQUAC parameters	
	Λ_{12}	Λ_{21}	$g_{21} - g_{11}$	$g_{12} - g_{22}$	$U_{21} - U_{11}$	$U_{12} - U_{22}$
benzene-n-heptane	1.42415	0.39724	-409.97	825.27	208.38	-115.49
benzene-toluene	1.27491	0.75613	-471.55	601.07	-24.47	34.01
n-heptane-toluene	0.72266	1.02530	354.12	-121.21	-3.61	43.82
n-hexane-ethanol	0.24405	0.10597	1002.57	1323.76	-95.30	964.79
n-hexane-benzen	0.48480	1.21402	657.12	-275.93	87.25	-8.62
ethanol-benzene	0.19953	0.48239	995.33	529.65	619.26	-30.03

Table 3. Mean deviations of experimental and calculated vapor compositions in binary systems at 1 atm.

System(1)-(2)	Wilson eq.	NRTL eq.	UNIQUAC eq.
	Δy	Δy	Δy
benzene-n-heptane	0.0024	0.0022	0.0027
benzene-toluene	0.0030	0.0041	0.0034
n-heptane-toluene	0.0020	0.0019	0.0027
n-hexane-ethanol	0.0069	0.0056	0.0132
n-hexane-benzene	0.0038	0.0042	0.0037
ethanol-benzene	0.0192	0.0176	0.0159

$$\Delta y = \sum |y_{calc.} - y_{obs.}| / \text{Data points}$$

Table 4. Mean deviations of experimental and calculated vapor compositions in ternary systems at 1 atm.

System(1)-(2)-(3)	Wilson eq.	NRTL eq.	UNIQUAC eq.
	Δy	Δy	Δy
benzene-n-heptane-toluene	0.0156	0.0157	0.0163
n-hexane-ethanol-benzene	0.0348	0.0343	0.0350

$$\Delta y = \sum |y_{calc.} - y_{obs.}| / \text{Data points}$$

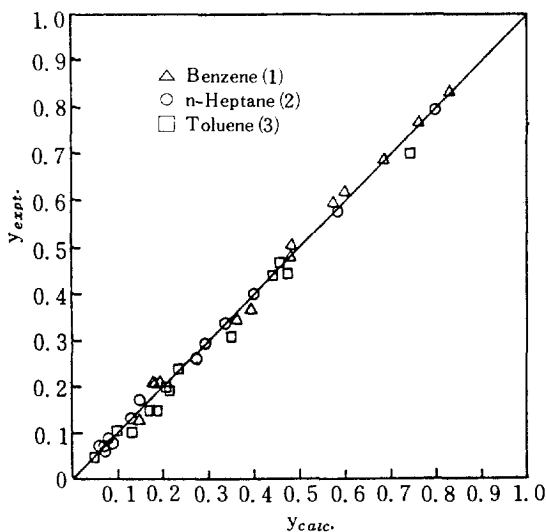


Fig. 2. Comparison of experimental and calculated vapor compositions for benzene(1)-n-heptane(2)-toluene(3) at 1 atm by Wilson equation.

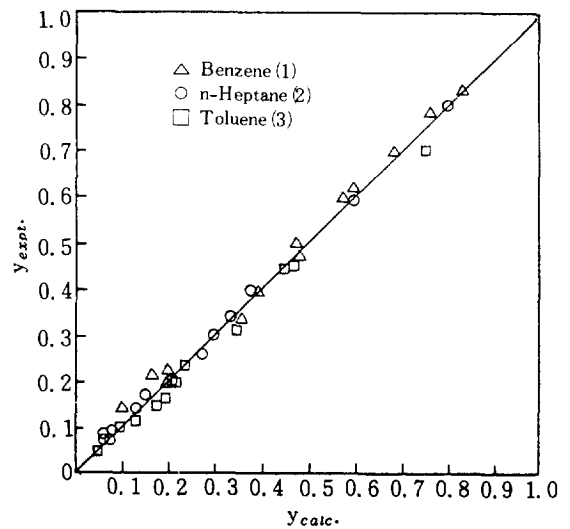


Fig. 3. Comparison of experimental and calculated vapor compositions for benzene(1)-n-heptane(2)-toluene(3) at 1 atm by NRTL equation.

내었고, 또한 이들에 대한 결과들을 benzene(1)-n-heptane(2)-toluene(3)계에 대하여 Fig. 2~4와 NRTL 식의 경우에 대하여 Table 5~6에 나타내었다.

그리고 Wilson식에서 Hirata등[10]이 본 연구에 사용된 2 성분계의 전 계들에 대한 기상조성의 추

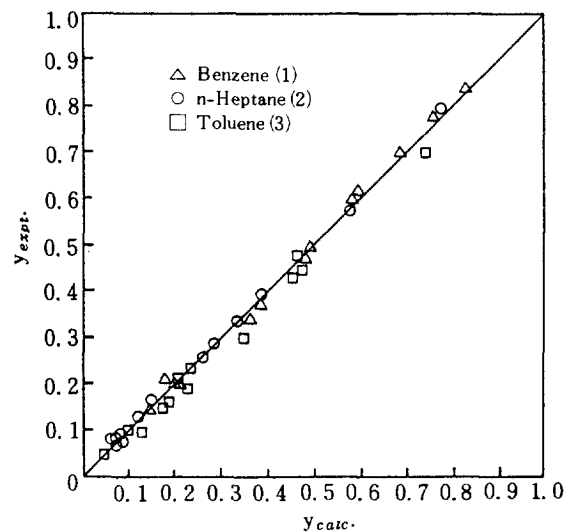


Fig. 4. Comparison of experimental and calculated vapor compositions for benzene(1)-n-heptane(2)-toluene(3) at 1 atm by UNIQUAC equation.

Table 5. Ternary vapor-liquid equilibrium data for benzene(1)-n-heptane(2)-toluene(3) at 1 atm by NRTL equation.

No	Liquid Compn.			Obsd. Vapor Compn.			Calcd. Vapor Compn.			Obsd. Activity Coeff.			Calcd. Activity Coeff.			Temp., °K
	x_1	x_2	x_3	y_1	y_2	y_3	y_1	y_2	y_3	γ_1	γ_2	γ_3	γ_1	γ_2	γ_3	
1	0.083	0.051	0.866	0.212	0.091	0.697	0.1696	0.0803	0.7501	1.299	1.496	0.933	1.010	1.311	1.000	378.15
2	0.085	0.129	0.786	0.197	0.171	0.632	0.1672	0.1838	0.6490	1.223	1.156	0.973	1.019	1.248	1.005	376.65
3	0.089	0.182	0.729	0.207	0.264	0.529	0.1714	0.2439	0.5847	1.281	1.323	0.923	1.026	1.211	1.011	374.95
4	0.103	0.283	0.614	0.206	0.342	0.452	0.1910	0.3396	0.4695	1.153	1.157	0.987	1.045	1.151	1.026	373.15
5	0.105	0.390	0.505	0.220	0.438	0.342	0.1920	0.4300	0.3780	1.261	1.126	0.955	1.070	1.102	1.049	371.45
6	0.114	0.499	0.387	0.232	0.507	0.261	0.2060	0.5090	0.2850	1.267	1.056	0.989	1.101	1.064	1.079	370.15
7	0.111	0.610	0.279	0.219	0.582	0.199	0.2020	0.5908	0.2073	1.232	0.994	1.050	1.137	1.035	1.117	370.05
8	0.123	0.744	0.133	0.243	0.659	0.098	0.2249	0.6761	0.0990	1.297	0.974	1.150	1.187	1.013	1.171	368.15
9	0.195	0.055	0.750	0.325	0.087	0.588	0.3545	0.0768	0.5687	0.925	1.456	1.005	1.012	1.320	1.000	374.65
10	0.209	0.119	0.672	0.345	0.173	0.482	0.3647	0.1512	0.4841	0.956	1.400	0.967	1.020	1.265	1.003	372.95
11	0.220	0.196	0.584	0.358	0.257	0.385	0.3713	0.2265	0.4021	0.998	1.342	0.949	1.032	1.208	1.010	370.75
12	0.232	0.291	0.477	0.372	0.333	0.295	0.3801	0.3041	0.3158	1.025	1.224	0.934	1.051	1.150	1.026	369.15
13	0.240	0.393	0.367	0.373	0.401	0.226	0.3869	0.3762	0.2369	1.048	1.155	0.989	1.077	1.101	1.049	367.15
14	0.245	0.500	0.255	0.384	0.462	0.154	0.3924	0.4446	0.1629	1.085	1.076	1.001	1.109	1.062	1.080	366.15
15	0.256	0.612	0.132	0.404	0.518	0.078	0.4084	0.5078	0.0838	1.126	1.018	1.014	1.148	1.032	1.119	365.05
16	0.282	0.060	0.658	0.475	0.086	0.439	0.4713	0.0767	0.4519	1.024	1.455	0.951	1.014	1.325	0.999	371.05
17	0.297	0.127	0.576	0.499	0.165	0.336	0.4766	0.1473	0.3761	1.060	1.371	0.868	1.022	1.265	1.002	369.65
18	0.310	0.209	0.481	0.505	0.234	0.261	0.4813	0.2191	0.2997	1.098	1.268	0.871	1.036	1.203	1.010	367.15
19	0.318	0.307	0.375	0.504	0.299	0.197	0.4826	0.2916	0.2258	1.127	1.168	0.897	1.057	1.143	1.027	365.15
20	0.329	0.415	0.256	0.508	0.359	0.133	0.4906	0.3590	0.1505	1.135	1.074	0.922	1.086	1.091	1.053	363.95
21	0.339	0.528	0.133	0.519	0.414	0.067	0.5019	0.4211	0.0771	1.183	1.027	0.946	1.123	1.051	1.089	362.15
22	0.379	0.062	0.559	0.608	0.079	0.313	0.5801	0.0727	0.3472	1.055	1.407	0.875	1.014	1.335	0.998	368.05
23	0.379	0.132	0.489	0.611	0.149	0.240	0.5658	0.1417	0.2925	1.119	1.320	0.815	1.023	1.268	1.001	366.05
24	0.421	0.217	0.362	0.575	0.202	0.223	0.5935	0.2048	0.2017	1.004	1.156	1.092	1.038	1.203	1.009	363.95
25	0.438	0.316	0.246	0.622	0.265	0.113	0.6004	0.2678	0.1318	1.097	1.098	0.863	1.060	1.140	1.027	362.15
26	0.447	0.425	0.128	0.623	0.316	0.061	0.6047	0.3281	0.0671	1.123	1.018	0.939	1.092	1.086	1.054	360.65
27	0.493	0.063	0.444	0.703	0.074	0.223	0.6855	0.0674	0.2471	1.036	1.443	0.880	1.013	1.350	0.996	364.35
28	0.510	0.137	0.353	0.704	0.138	0.158	0.6817	0.1316	0.1867	1.043	1.289	0.819	1.023	1.276	0.999	362.95
29	0.533	0.224	0.243	0.705	0.193	0.102	0.6860	0.1919	0.1221	1.056	1.170	0.819	1.038	1.204	1.008	360.95
30	0.555	0.321	0.124	0.702	0.243	0.055	0.6938	0.2464	0.0598	1.063	1.085	0.917	1.061	1.140	1.026	359.15
31	0.596	0.065	0.339	0.778	0.071	0.151	0.7634	0.0645	0.1721	1.031	1.466	0.858	1.012	1.365	0.997	361.35
32	0.623	0.142	0.235	0.779	0.131	0.090	0.7626	0.1250	0.1123	1.048	1.319	0.789	1.021	1.285	0.999	359.25
33	0.647	0.231	0.122	0.771	0.181	0.048	0.7637	0.1808	0.0555	1.045	1.176	0.854	1.037	1.207	1.008	357.65
34	0.706	0.067	0.227	0.840	0.069	0.091	0.8326	0.0619	0.1055	1.014	1.500	0.842	1.009	1.385	0.999	358.65
35	0.740	0.145	0.115	0.843	0.120	0.037	0.8316	0.1182	0.0502	1.028	1.281	0.722	1.018	1.300	1.001	356.65
36	0.819	0.069	0.112	0.902	0.062	0.036	0.8921	0.0599	0.0480	1.009	1.413	0.733	1.006	1.413	1.004	356.15
37	0.913	0.034	0.053	0.952	0.030	0.018	0.9481	0.0300	0.0219	0.986	1.436	0.804	1.002	1.503	1.016	355.05
38	0.077	0.861	0.062	0.139	0.811	0.050	0.1500	0.8001	0.0499	1.133	0.987	1.196	1.229	1.003	1.222	369.85
39	0.039	0.025	0.936	0.076	0.040	0.884	0.0847	0.0427	0.8726	0.920	1.239	1.004	1.007	1.329	1.000	381.25

$$\Delta y_1 = 0.01806 \quad \Delta y_2 = 0.00943 \quad \Delta y_3 = 0.01954 \quad \Delta y_4 = 0.01568 \quad \Delta y = \sum |y_{calc} - y_{obs}| / \text{Data points}$$

$$\text{NRTL parameters : } g_{21} - g_{11} = -409.97 \quad g_{31} - g_{11} = -471.55 \quad g_{32} - g_{22} = 354.12$$

$$g_{12} - g_{22} = 825.27 \quad g_{13} - g_{33} = 601.07 \quad g_{23} - g_{33} = -121.21$$

Table 6. Ternary vapor-liquid equilibrium data for n-hexane(1)-ethanol(2)-benzene(3) at 1atm by NRTL equation.

No.	Liquid Compn.			Obsd. Vapor Compn.			Calcd. Vapor Compn.			Obsd. Activity Coeff.			Calcd. Activity Coeff.			Temp., °K
	x_1	x_2	x_3	y_1	y_2	y_3	y_1	y_2	y_3	γ_1	γ_2	γ_3	γ_1	γ_2	γ_3	
1	0.038	0.118	0.844	0.070	0.296	0.634	0.0677	0.2840	0.6483	1.724	3.549	1.071	1.691	3.951	1.038	343.15
2	0.032	0.298	0.670	0.076	0.414	0.509	0.0671	0.3607	0.5722	2.433	2.246	1.181	2.071	2.139	1.215	340.25
3	0.022	0.449	0.529	0.025	0.456	0.518	0.0570	0.3949	0.5481	1.211	1.669	1.541	2.603	1.548	1.469	339.85
4	0.020	0.548	0.432	0.070	0.467	0.463	0.0617	0.4175	0.5208	3.646	1.395	1.665	3.063	1.334	1.700	340.05
5	0.019	0.625	0.356	0.074	0.498	0.428	0.0678	0.4405	0.4916	3.983	1.274	1.828	3.524	1.218	1.931	340.65
6	0.031	0.704	0.265	0.081	0.568	0.351	0.1242	0.4599	0.4159	2.493	1.180	1.851	3.999	1.132	2.224	342.95
7	0.022	0.832	0.146	0.082	0.666	0.252	0.1302	0.5486	0.3212	3.351	1.118	2.286	5.444	1.042	2.900	344.25
8	0.018	0.916	0.066	0.075	0.775	0.150	0.1440	0.6618	0.1942	3.515	1.058	2.709	6.834	1.011	3.538	347.05
9	0.082	0.115	0.803	0.126	0.328	0.546	0.1337	0.2714	0.5948	1.501	4.354	1.021	1.587	4.072	1.040	341.45
10	0.077	0.280	0.643	0.150	0.385	0.465	0.1387	0.3464	0.5149	1.702	1.779	0.942	1.875	2.245	1.191	345.65
11	0.052	0.456	0.492	0.124	0.431	0.445	0.1270	0.3769	0.4961	2.609	1.674	1.500	2.497	1.537	1.486	338.15
12	0.053	0.591	0.356	0.153	0.469	0.378	0.1597	0.4010	0.4392	3.171	1.413	1.750	3.112	1.270	1.829	338.15
13	0.061	0.675	0.264	0.210	0.481	0.308	0.2090	0.4182	0.3729	3.619	1.196	1.819	3.572	1.166	2.115	339.65
14	0.046	0.799	0.155	0.248	0.521	0.231	0.2223	0.4821	0.2956	5.549	1.061	2.242	4.807	1.063	2.710	340.45
15	0.032	0.896	0.072	0.242	0.631	0.127	0.2223	0.5883	0.1893	7.305	1.051	2.443	6.335	1.018	3.392	342.65
16	0.161	0.138	0.702	0.261	0.311	0.428	0.2265	0.2760	0.4975	1.700	3.742	0.965	1.472	3.798	1.067	339.65
17	0.126	0.337	0.536	0.262	0.370	0.367	0.2230	0.3346	0.4424	2.332	2.015	1.163	1.897	1.979	1.285	337.35
18	0.136	0.474	0.390	0.289	0.390	0.321	0.2778	0.3469	0.3753	2.441	1.560	1.426	2.254	1.519	1.542	336.65
19	0.149	0.572	0.279	0.314	0.420	0.265	0.3392	0.3551	0.3058	2.434	1.399	1.635	2.582	1.326	1.800	336.65
20	0.075	0.777	0.148	0.279	0.536	0.185	0.3075	0.4405	0.2520	3.896	1.163	1.925	4.304	1.082	2.590	339.65
21	0.290	0.137	0.573	0.348	0.310	0.342	0.3393	0.2683	0.3925	1.234	3.640	0.918	1.304	3.982	1.100	340.35
22	0.293	0.121	0.587	0.366	0.303	0.331	0.3423	0.2561	0.4016	1.385	4.478	0.938	1.286	4.335	1.090	337.95
23	0.223	0.367	0.410	0.350	0.355	0.295	0.3440	0.3197	0.3363	1.862	1.915	1.288	1.762	1.900	1.365	335.65
24	0.215	0.481	0.303	0.366	0.351	0.283	0.3838	0.3306	0.2856	2.040	1.464	1.683	2.074	1.532	1.595	335.35
25	0.209	0.613	0.178	0.466	0.364	0.170	0.4518	0.3460	0.2022	2.657	1.180	1.689	2.562	1.286	1.964	335.65
26	0.155	0.761	0.084	0.468	0.439	0.093	0.4866	0.3866	0.1269	3.486	1.104	1.874	3.633	1.115	2.550	336.65
27	0.400	0.107	0.492	0.422	0.300	0.279	0.4202	0.2445	0.3353	1.235	5.401	0.995	1.188	4.891	1.121	336.15
28	0.312	0.369	0.319	0.433	0.349	0.218	0.4290	0.3111	0.2598	1.706	1.963	1.254	1.636	1.944	1.412	334.65
29	0.262	0.550	0.188	0.497	0.348	0.155	0.4771	0.3299	0.1930	2.371	1.344	1.530	2.194	1.409	1.806	334.15
30	0.291	0.625	0.084	0.557	0.363	0.080	0.5677	0.3359	0.0964	2.413	1.245	1.772	2.414	1.305	2.076	333.95
31	0.538	0.153	0.309	0.488	0.275	0.237	0.5143	0.2722	0.2134	1.100	3.631	1.388	1.157	4.175	1.217	335.15
32	0.456	0.344	0.199	0.534	0.325	0.141	0.5374	0.3031	0.1595	1.501	2.075	1.350	1.459	2.157	1.453	333.35
33	0.647	0.141	0.212	0.576	0.281	0.143	0.5825	0.2697	0.1478	1.134	4.300	1.271	1.112	4.640	1.260	333.65
34	0.633	0.182	0.185	0.579	0.286	0.135	0.5860	0.2828	0.1312	1.164	3.403	1.377	1.155	3.842	1.298	333.65
35	0.599	0.323	0.078	0.635	0.308	0.057	0.6367	0.3007	0.0626	1.408	2.190	1.420	1.359	2.382	1.508	332.35
36	0.762	0.159	0.079	0.658	0.275	0.067	0.6627	0.2809	0.0564	1.118	3.816	1.626	1.108	4.467	1.338	333.15
37	0.932	0.034	0.033	0.792	0.176	0.032	0.8093	0.1644	0.0262	1.012	10.043	1.656	1.007	10.622	1.334	335.85
38	0.013	0.959	0.028	0.056	0.865	0.079	0.1254	0.7740	0.1006	3.509	1.039	3.153	7.829	1.003	3.957	349.15
39	0.016	0.056	0.928	0.031	0.209	0.761	0.0308	0.2056	0.7636	1.527	4.244	1.002	1.659	5.216	1.009	348.15

$\Delta y_1 = 0.01778$ $\Delta y_2 = 0.04414$ $\Delta y_3 = 0.04089$ $\Delta y_1 = 0.03427$ $\Delta y = \sum |y_{calc.} - y_{obs.}| / \text{Data points}$
 NRTL parameters : $g_{11} - g_{11} = 1002.57$ $g_{11} - g_{11} = 657.12$ $g_{12} - g_{12} = 995.33$
 $g_{12} - g_{12} = 1323.76$ $g_{12} - g_{12} = -275.93$ $g_{12} - g_{12} = 529.65$

정결과는 평균편차가 0.81%이고 본 연구에서는 0.62%로 다소 좋은 추정결과를 나타내었고 NRTL 식, UNIQUAC식에 대하여는 기존 연구들의 파라메타 추정법과 추정값, 기액평형방정식의 적용법, 편차계산법, 계의 조건(온도, 압력, 조성)등이 본 연구와 다르므로 검토할 수 없으므로 Wilson 식에서 사용한 기액평형추정법을 NRTL 식과 UNIQUAC식에 적용하여 이 세식들을 검토한 것이며 또한 3 성분계들에 대하여는 Wilson식, NRTL식, UNIQUAC식에 의한 기상조성이 추정되지 않은 계들을 선택하여 비교 검토한 것이다.

6. 결 론

1. 소량의 시료로 단시간에 평형에 도달하는 것으로 잘 알려진 Scatchard 평형증류기의 기액분리 부분을 개량한 증류기로 상압에서 benzene(1)-n-heptane(2)-toluene(3)계와 n-hexane(1)-ethanol(2)-benzene(3)계의 기액평형을 실험하였다.

2. 이 3 성분 기액평형을 추정하기 위하여 이 계의 2 성분쌍이 이루는 기액평형은 문헌치를 이용하여 Wilson식, NRTL식, UNIQUAC식의 2-파라메타를 결정하였다. 파라메타 결정에는 비선형최소자승법을 응용하여 순조롭게 수렴하였고 이들 파라메타에 의하여 2 성분계 기상 조성을 추정한 결과 평균편차가 0.19~1.92% 범위내에서 NRTL식, Wilson식, UNIQUAC식 순으로 3 식 모두 실험치와 잘 일치하였다.

3. 기액평형추정의 공학적 가치는 궁극적으로 순수한 물질로부터 다성분계의 기액평형을 추정하는데 있으므로 3 성분계에서 3 성분계 특유의 파라메타에 의하지 않고 3 성분계에서 형성되는 2 성분계의 파라메타만으로 3 성분계의 기상 조성을 추정한 결과가 평균편차 1.56~3.50% 범위내에서 NRTL식, Wilson식, UNIQUAC식 순으로 실용적인 결과를 얻었으므로 Wilson의 국소조성의 개념을 사용한 이 세식들은 3 성분계 이상의 다성분계 기액평형의 추정에도 2 성분계의 파라메타만으로 실용적인 결과를 얻을 수 있다는 가능성을 보여준다.

감 사

본 연구를 수행할 수 있도록 편의를 제공하여 준

인하대학교와 인하공업전문대학 전산소에 사의를 표한다.

NOMENCLATURE

A	: van der Waals area defined by eq.(6), (cm ³ /molecule)
B	: Second virial coefficient, (cm ³ /g-mol)
f ^{o(p^o)}	: Fugacity in zero pressure reference state, (atm)
Δg	: NRTL binary interaction parameter, (cal/g-mol)
G	: Coefficient defined by eq.(5), (-)
l	: Constant defined by eq.(6), (-)
N	: Number of data points, (-)
P	: Total pressure, (atm)
P _c	: Critical pressure, (bar)
q	: Pure component area parameter, (-)
r	: Pure component volume parameter, (-)
R	: Gas constant defined by eq.(1), (atm·cm ³ /g-mol·°K)
R	: Gas constant defined by eq.(3), (bar·cm ³ /g-mol·°K)
R	: Gas constant defined by eq.(4), eq.(5) and eq.(6), (cal/g-mol·°K)
T	: Absolute temperature, (°K)
T _c	: Critical temperature, (°K)
Δu	: UNIQUAC binary interaction parameter, (cal/g-mol)
V	: Liquid molar volume defined by eq.(4), (cm ³ /g-mol)
V	: van der Waals volume defined by eq.(6), (cm ³ /molecule)
V ^L	: Saturated liquid molar volume, (cm ³ /g-mol)
V _{mix}	: Vapor molar volume, (cm ³ /g-mol)
x	: Liquid-phase mole fraction, (-)
y	: Vapor-phase mole fraction, (-)
z	: Lattice coordinate number, (-)
Z _{mix}	: Compressibility factor, (-)
Z _r	: Rackett parameter, (-)

Greek letters

α : Nonrandomness constant in NRTL eq., (-)

- γ : Activity coefficient, (—)
 θ : Average area fraction, (—)
 $\Delta\lambda$: Wilson binary interaction parameter,
 (cal/g-mol)
 Λ : Wilson binary interaction parameter, (—)
 τ : Coefficient defined by eq.(5), (—)
 τ : Coefficient defined by eq.(6), (—)
 ϕ : Fugacity coefficient defined by eq.(1), (—)
 ϕ : Average segment fraction defined by eq.
 (6), (—)

Subscripts

- 1, 2, 3 = Components
 i, j, k, l = Components
 mix = mixture

REFERENCES

1. Wilson, G.M. : *J. Amer. Chem. Soc.*, **86**, 127 (1964).
2. Renon, H. and Prausnitz, J.M. : *AIChE J.*, **14**, 135 (1968).
3. Abrams, D.S. and Prausnitz, J.M. : *AIChE J.*, **21**, 116 (1975).
4. Fredenslund, A., Jones, R.L. and Prausnitz, J. M. : *AIChE J.*, **21**, 1086 (1975).
5. Prausnitz, J.M., Eckert, C.A., Orye, R.V. and O'connell, J.P. : "Computer Calculations for Multicomponent Vapor-Liquid Equilibria", Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, N.J. (1967).
6. Prausnitz, J.M., Anderson, T.F., Grens, E.A., Eckert, C.A., Hsieh, R. and O'connell, J.P. : "Computer Calculations for Multicomponent Vapor-Liquid and Liquid-Liquid Equilibria", Prentice-Hall, Inc., Englewood cliffs, N.J. (1980).
7. Flory, P.J. : *J. Chem. Phys.*, **10**, 51 (1942).
8. Huggins, M.L. and Ann, N.Y. : *Acad. Soc.*, **43**, 1 (1942).
9. Nagahama, N., Suzuki, I. and Hirata, M. : *J. Chem. Eng. Japan*, **4**, 1 (1971).
10. Hirata, M., Ohe, S. and Nagahama, K. : "Computer Aided Data Book of Vapor-Liquid Equilibria", Elsevier, Amsterdam, (1975).
11. Scott, R.L. : *J. Chem. Phys.*, **25**, 193 (1956).
12. Guggenheim, E.A. : "Mixtures", Clarendon Press, Oxford (1952).
13. Wylie, C.R. : "Advanced Engineering Mathematics", McGraw-Hill comp. (1951).
14. Scatchard, G. and Ticknor, L.B. : *J. Amer. Chem. Soc.*, **74**, 3724 (1952).
15. Lee, B.H. : Master Dissertation, Inha Univ., Inchon, Korea (1978).
16. Timmermans, J. : "Physico-Chemical Constants of Pure Organic Compounds", New York, N.Y., Elsevier (1950).