

## Head Space Analysis에 의한 Oxazole-Acetonitrile, Oxazole-Water, Acetonitrile-Water계의 Vapor-Liquid Equilibrium에 관한 연구

박소진·최병혁\*·이보성

충남대학교 공과대학 화학공학과

\* 한국동력자원연구소 산업연구실

(1987년 5월 4일 접수, 1987년 9월 10일 채택)

## Vapor-Liquid Equilibria of Oxazole-Acetonitrile, Oxazole-Water, and Acetonitrile-Water Systems by Head Space Analysis

So-Jin Park, Byong-Hyock Choi\* and Bo-Sung Rhee

Dept. of Chem. Eng., College of Engineering, Chung Nam National University

\* Korea Institute of Energy and Resources

(Received 4 May 1987; accepted 10 September 1987)

### 요 약

50°C 정온하에 oxazole-acetonitrile, oxazole-water, acetonitrile-water계의 기액평형 실험을 head space gas chromatography (H. S. G. C.)에 의한 static method로 수행하였다. 각 2성분계 혼합물중 acetonitrile-water계는 최소공비점을 가지며, 그 외의 혼합물에서는 공비점이 발견되지 않았다.

본 연구에서는 기액평형 데이터 계산에 있어서 새로운 algorithm을 개발하여 종래의 head space analysis에서 행하는 보정곡선을 생략함으로써 실험을 신속히 수행할 수 있었으며, 이 algorithm에 의한 기액평형 데이터는 기 발표된 acetonitrile-water계를 문헌치와 비교함으로써 그 정확성을 증명할 수 있었고, 각 기액평형 데이터는 열역학적으로도 일치하여 계산의 정확성도 확인할 수 있었다.

따라서 본 연구에서 개발한 head space analysis에 따른 기액평형 계산 algorithm과 oxazole-acetonitrile, oxazole-water 기액평형 데이터를 분리조작을 위한 기초 데이터로 제시한다.

**Abstract**—Isothermal vapor-liquid equilibria have been determined for oxazole-acetonitrile, oxazole-water, acetonitrile-water at 50°C using head space gas chromatography (H.S.G.C) as static method. The algorithm of computation is newly made and used in this study. This makes experiment more simply and rapidly.

The system acetonitrile-water forms a minimum b.p azeotrope, while the other two systems did not have the azeotrope. To testify the new algorithm, which used in this study we compared the VLE data of system acetonitrile-water with the literature data, and the thermodynamic consistency test was also carried out.

The result of both attempt were very good. Therefore new data of the vapor-liquid equilibria for the system oxazole-acetonitrile, oxazole-water are reliable, and also with sufficient reliability the new computation algorithm in this study is suggestible.

## 1. 서 론

정확한 기액평형 데이터를 얻는 방법은 아직까지도 열역학 분야나 물질종류 분야에서 큰 문제점으로 제시되고 있다.

한편 지난 10년간 chromatographic column 밖에서의 상평형에 대한 휘발성분의 gas chromatography (G.C)에 의한 분석은 널리 발전 사용되어 왔다[1-5]. 일반적으로 분석되는 물질은 응축상인 액체나 증기가 되지만, 평형기상이 직접 분석되는 예도 있는데, 이와 같은 방법을 equilibrium vapor의 분석 혹은 기상분석(Head Space Analysis)[6]이라 하고 이것은 equilibrium condition에서 부터 유도된다.

Static method인 head space analysis는 동온 상태에서 실험을 수행하며, dynamic method나 다른 여러 static method에 비해 빠른 시간내에 실험을 정확히 수행할 수 있다는 장점을 갖고 있다[7-10].

본 실험에서는 acrylonitrile 제조시 부산물로 생성되는 oxazole, acetonitrile 등을 water로 부터 분리[11]하여, acetonitrile과 oxazole을 순수하게 분리제 조합과 동시에 이들 유기물을 water로 부터 분리함으로써 공해문제에도 일익을 기하고자, 이들 혼합물의 기액평형 데이터를 측정하는데 목적을 두고, oxazole-acetonitrile, oxazole-water, acetonitrile-water계의 기액평형 측정을 head space analysis 방법에 의해 수행하였다. 또한 head space analysis에 있어서 보정곡선을 그리지 않고 기액평형 데이터를 직접 계산해 내는 새로운 algorithm을 채택하여 실험을 보다 간편하고 신속하게 하였다.

한편 측정된 기액평형 데이터는 Margules[12, 13], Van Laar[14], Wilson[15], NRTL[16] parameter를 구하는데 사용하였으며, 이들로 부터 다시 계산한 기액평형 데이터와 실험 데이터를 상호 비교하여 그 적용성 여부를 판단하였다. 또 각 혼합물에 대한 기액평형 데이터의 신뢰성 검토를 위해 먼저 acetonitrile-water계의 실험치와 문헌치[17]를 비교하여 실험 데이터의 정확성을 평가하였고, 이로써 oxazole-acetonitrile, oxazole-water계의 새로운 2성분계 혼합물의 기액평형 데이터의 정확성도 간접 평가하였다. Redlich-Kister에 의한 열역학적 일치성 시험[18] 또한 수행하여 측정된 기액평형 데이터의 신뢰성과 본 algorithm에 따른 계산의 정확성을 검토하였다.

## 2. 이론적 설명

본 연구에서 도입한 head space analysis에 의한 기액평형 측정이론은 크로마토그램과 열역학적 관계수식으로 부터 유도된다. H. S. G. C.에 의해 검출되어 나오는 성분  $i$ 의 크로마토그램 봉우리 면적은 그 성분의 증기압에 비례하며 식 (1), (2)로 쓸 수 있다.

$$A_i = C_i p_i \quad (1)$$

$$A_i^0 = C_i p_i^0 \quad (2)$$

식 (2)에서  $A_i^0$ 와  $p_i^0$ 는 reference 상태에서의 성분  $i$ 에 대한 크로마토그램의 면적과 증기압으로 여기서는 순수성분  $i$ 의 면적 및 증기압을 나타낸다. 낮은 압력에서 퓨가시기는 압력과 동일시 되므로  $f_i/f_i^0 = p_i/p_i^0$ 로 쓸 수 있으며 따라서 성분  $i$ 의 활동도계수는 식 (3), (4)로 표현할 수 있다.

$$\gamma_i = p_i / (X_i p_i^0) \quad (3)$$

$$\gamma_i = A_i / (X_i A_i^0) \quad (4)$$

2성분계에 대한 활동도계수의 비  $\frac{\gamma_1}{\gamma_2}$  은 식 (4)로 부터 식 (5)로 된다.

$$(\gamma_1/\gamma_2) = (X_2 A_1 A_2^0) / (X_1 A_2 A_1^0) \quad (5)$$

한편, Gibbs-Duhem식은 정온상태일 때 Redlich-Kister의 열역학적 일치성 시험을 위한 식 (6)으로 표시되고, 정온상태의 기액평형 데이터는 이 식을 만족하여 정확성의 필요조건을 갖추게 된다.

$$\int_0^1 \ln(\gamma_1/\gamma_2) dX_1 = 0 \quad (6)$$

따라서 식 (5), (6)을 연결시켜 식 (7)을 얻으며, 식 (7)의 좌항은 순수 실험 데이터로 부터 합치시킬 수 있다.

$$\int_0^1 \ln \frac{X_2 A_1}{X_1 A_2} dX_1 = \ln(A_1^0/A_2^0) \\ z' = \ln \frac{X_2 A_1}{X_1 A_2} = Z' \quad (7)$$

식 (7)로 부터 얻어진 reference signal의 면적비  $A_1^0/A_2^0$ 를 다시 식 (5)에 대입하여  $\frac{\gamma_1}{\gamma_2}$  값을 구할 수 있으며, 이  $\frac{\gamma_1}{\gamma_2}$ 의 값을 식 (8), (9)와 연결하여 개개의 활동도계수를 산출할 수 있다.

$$\ln \gamma_1 = \int_0^{X_1} \ln(\gamma_1/\gamma_2) dX_1 + X_2 \ln(\gamma_1/\gamma_2) \quad (8)$$

$$\ln \gamma_2 = \int_0^{X_1} \ln(\gamma_1/\gamma_2) dX_1 - X_1 \ln(\gamma_1/\gamma_2) \quad (9)$$

개개의 활동도계수가 구해지면 일반 기액평형 식인, 식 (10)에 의거 전압력  $P$ 를 구할 수 있으며, 이어서 기상 몰 분율 및 분압을 계산해 낼 수 있다.

$$Y_i P = X_i \gamma_i P_i \quad (10)$$

한편, head space analysis에서는 밀폐된 glass vial 내에서, 액상과 그로부터 휘발된 기상이 서로 평형을 이루므로, glass vial 내에 주입한 처음의 액상농도는 평형에 이르는 동안 서서히 감소하게 된다. 따라서 평형이 이루어진 후의 액상조성은 처음의 액상조성으로 부터 기상으로 휘발된 만큼을 빼줄 필요가 있으며 이것은 Fig. 2의 flow diagram에 따라 계산해 낼 수 있다.

### 3. 실험

#### 3-1. 시료

실험에 사용한 시약은 G.C와 Karl-Fischer titrator로써 분석하였으며 그 결과는 다음과 같다.

##### 1) Oxazole

주문생산된 Riedel de Haen제 oxazole을 molecular sieve 5A로 단순 탈수시킨 후 분석한 것으로 oxazole>99.9%, water<0.05%의 용액.

##### 2) Acetonitrile

시판용 Riedel de Haen제 acetonitrile로 G.C 분석한 결과 순도 약 99.9%의 acetonitrile.

##### 3) Water

이온교환수를 다시 두번 증류한 bidistilled water.

#### 3-2. 실험장치

실험에는 서독 Überlingen 소재 Perkin-Elmer Bodensee Werk제품 F45 head space analyzer를 사용하였다. F45 head space analyzer는 동사의 F22 G.C에 electropneumatic sampling system을 갖춘 것으로서 F22 G.C는 two channel을 갖춘 일반적인 G.C이다.

Fig. 1은 head space analysis 방법을 schematic diagram으로 나타낸 것으로 F의 항온조는 aluminum block으로 이루어졌으며 내부에 회전테이블이 내장되어 있고, 온도를 25°C에서 150°C까지  $\pm 0.1^\circ\text{C}$ 의 정확도로써 항온 시킬 수 있으며 30개의 glass vial을 수용할 수 있다. 하나의 glass vial의 용량은 24 ml로 여기에 각 순수물질과 임의의 계산된 혼합물을 정확히 4

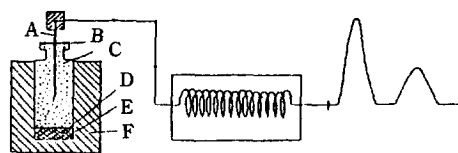


Fig. 1. Schematic diagram of head-space analysis.

A; Injection needle B; Rubber septum with Aluminium cap C; Vapor phase D; Sample mixture E; Glass vial F; Thermostat

ml씩 채취하여 넣고, 즉시 teflon 층과 butyl rubber 층으로 구성된 rubber septum과 aluminum cap으로 봉입한 다음 항온조 내에 넣고 평형이 이루어지게 한다. Glass vial에 정확한 양을 넣기 위해, Metrohm 사 모델 dosimat E535 motor 뷰렛을 사용하였으며 정확도는  $\pm 0.005 \text{ ml}$  이었다.

한편 glass vial 내에서 평형에 이루어진 각 혼합물은 electropneumatic sampling system에 의해 자동적으로 기상만이 채취되어 G.C로 보내지고, detector에 의해 검출된 각 크로마토그램의 면적은 Hewlett & Packard model HP 3392A 적분기로 적분되었다.

##### (3) 분석

예비실험에 의해 본 실험의 기상 분석에는 porapak N 1.5m steel column을 사용하였으며, 검출은 thermal conductivity detector(T.C.D)를 사용하였고 그 밖의 head space 분석조건은 Table 1과 같다.

##### (4) 실험방법

Oxazole-acetonitrile, oxazole-water, acetonitrile-water계에 대한 기액평형 실험은, 먼저 dosimat motor 뷰렛으로써 미리 정한 용량비로 각 10개씩의 정확한 4 ml의 순수한 시료 및 혼합물 시료를 glass vial 내에 주입한 후 밀봉하였다.

밀봉된 sample vial은 teflon과 butyl rubber로 된 rubber septum에 액상이 젖지 않게끔 조심스럽게 흔들어 혼합시킨 다음, 50°C로 항온 유지된 항온조에 넣

Table 1. The condition of the head space analysis.

G.C parameter	Temp. (°C)	Headspace parameter	Time
oven temp.	170	injection time	2 sec.
injection port temp.	200	analysis time	7 min.
detector temp.	210	after run	1 min.
needle temp.	200		

고 2시간 이상 기다려 glass vial 내에서 휘발된 기체와 액체가 서로 평형을 이루게 한다. 평형에 도달된 기상은 electro-pneumatic sampling system에 의해 자동 채취하여 G.C에 의해 분석하였다.

#### 4. 결과 및 고찰

##### 4-1. 증기압 측정

먼저 기액평형 데이터 계산을 위한 Antoine 상수는 oxazole의 경우 recirculating still을 사용하여 약 -20°C~60°C 사이에서 dynamic method에 따라 측정된 증기압으로부터, 식 (11)의 Antoine equation에 의해 계산하였으며, acetonitrile과 water의 Antoine 상수는 측정없이 문헌치를 사용하였다[19].

$$\log p = A - B / (t + C) \quad (11)$$

Table 2에는 각 성분의 Antoine 상수를 명시하였다.

**Table 2. Antoine constants of each chemicals.**  
(P: mbar)

Chemicals	A	B	C
Oxazole (C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> NO)	7.114959	1173.613	216.119
Acetonitrile (C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> N)	7.464763	1482.290	250.523
Water (H <sub>2</sub> O)	8.196213	1730.630	233.426

##### 4-2. Head Space Analysis에 의한 Oxazole-Acetonitrile, Oxazole-Water, Acetonitrile-Water 2 성분계의 기액평형

Head space analysis에 의한 기액평형 측정에 있어, 먼저 F45 head space analyzer는 methanol-water계에 대하여 재현성을 시험한 결과  $\pm 0.5\%$  이내의 오차로 일치함을 확인하였으며, H. S. G. C에 의해 검출된 각 성분의 크로마토그램으로부터 본 연구에서는 보정곡선 없이 기액상의 평형조성 및 기액평형 데이터를 Fig. 2의 algorithm에 따라 계산하였다.

Table 3, 4, 5에는 oxazole-acetonitrile, oxazole-water, acetonitrile-water계의 기액평형 측정 데이터와 Margules, Van Laar, Wilson, NRTL식의 fitted parameter를 표시하였다. Parameter의 합치는 non-linear least square 방법을 사용하여 식 (12)의 목적 함수와 연결하여 수행하였다.

$$O.F = [(\Delta G^E/RT)_{exp.} - (\Delta G^E/RT)_{calc.}] \quad (12)$$

또 실험치와 이들 모델에 의해 계산된 기상의 물 분율을 비교하여 평균편차를 함께 표시하였으며 이때 Wilson, NRTL 식에서의 parameter  $A_{ij}$ 는 다음과 같다.

$$\text{Wilson : } A_{ij} = (\lambda_{ij} - \lambda_{ii}) \text{ in cal/mole}$$

$$\text{NRTL : } A_{ij} = (g_{ij} - g_{jj}) \text{ in cal/mole}$$

**Table 3. The experimental data and fitted parameters for the system oxazole-acetonitrile at 50°C.**

Constant	A12	A21	$\alpha$ 12	Mean deviation in Y	
Margules	0.1626	0.2886	0.300	0.0004	
NRTL	141.1898	-94.2636		0.0087	
Van Laar	0.1753	0.3049		0.0002	
Wilson	-437.7246	669.5750		0.0002	
Experimental data					
X <sub>1</sub>	Y <sub>1</sub>	$\gamma_1$	$\gamma_2$	P(mbar)	$\Delta G^E(\text{cal/mole}^\circ\text{K})$
0.02088	0.03623	1.18514	1.00060	346.165	2.31
0.06317	0.10531	1.17406	1.00046	356.932	6.79
0.12799	0.20164	1.15893	1.00183	373.830	13.14
0.30936	0.42430	1.11935	1.01195	413.628	27.66
0.47907	0.58688	1.07763	1.03370	445.833	35.38
0.66011	0.73408	1.04005	1.08842	474.001	35.14
0.82514	0.85784	1.01267	1.17797	493.678	25.06
0.91130	0.92446	1.00330	1.25289	501.251	14.77
0.97014	0.97358	1.00037	1.31197	505.213	5.43
0.98205	0.98399	1.00013	1.32430	505.887	3.32

**Table 4. The experimental data and fitted parameters for the system oxazole-water at 50°C.**

Constant	A12	A21	$\alpha$ 12	Mean deviation in Y	
Margules	1.9811	1.1087	0.300	0.0244	
NRTL	84.8904	1231.8859		0.0193	
Van Laar	2.1426	1.1751		0.0146	
Wilson	-248.3516	1843.7889		0.0018	
Experimental data					
X <sub>1</sub>	Y <sub>1</sub>	$\gamma_1$	$\gamma_2$	P(mbar)	$\Delta G^E$ (cal/mole °K)
0.00718	0.23442	10.29110	1.00106	159.791	11.42
0.02243	0.44595	8.54877	1.00368	217.921	33.21
0.04769	0.57664	6.42896	1.01410	274.229	65.55
0.13307	0.67243	3.48872	1.07440	349.906	146.71
0.23995	0.70968	2.23283	1.18768	382.620	207.70
0.40023	0.74995	1.53750	1.40891	415.859	242.57
0.61863	0.80718	1.16890	1.86549	454.037	214.68
0.77940	0.86555	1.05153	2.37681	479.893	147.78
0.91791	0.93854	1.00874	3.04212	500.010	63.77
0.94959	0.95862	1.00182	3.35506	502.957	40.29

**Table 5. The experimental data and fitted parameters for the system acetonitrile-water at 50°C.**

Constant	A12	A 21	$\alpha$ 12	Mean Deviation in Y	
Margules	2.3002	1.8326		0.0115	
NRTL	767.2103	1092.2656	0.40	0.0055	
Van Laar	2.3319	1.8462		0.0093	
Wilson	-69.4165	2148.5023		0.0129	
Experimental data					
X <sub>1</sub>	Y <sub>1</sub>	$\gamma_1$	$\gamma_2$	P(mbar)	$\Delta G^E$ (cal/mole °K)
0.00865	0.20412	10.62321	1.00018	153.324	13.24
0.02687	0.42538	9.70082	1.00184	208.783	40.36
0.05677	0.57130	8.07671	1.00999	273.454	82.17
0.15563	0.67988	4.50228	1.08184	351.146	193.00
0.27489	0.70169	2.76507	1.23388	369.075	277.37
0.44493	0.71177	1.76278	1.58428	375.443	325.95
0.66099	0.73060	1.23646	2.46135	381.147	286.15
0.80956	0.77039	1.06261	3.72767	380.460	192.46
0.93089	0.87757	1.01154	5.26303	365.589	80.55
0.95780	0.91364	1.00420	5.96500	358.686	50.97

또 기상 물 분율의 평균편차는  $\Delta Y = |Y_{exp} - Y_{calc}|$ 의 평균치를 취했다.

Table 3의 oxazole-acetonitrile계의 기액평형 데이터를 볼 때, 실험 데이터와 이론식에 따른 기상평형 조성간의 편차는 모두 1% 이내로 모든 식에 잘 적용이 되며, 특히 Van Laar식과 Wilson식에 의해 적은 평균편차를 보이고 있다. 또 혼합물의 비이상성의 척도가 되는 활동도계수와 과잉 Gibbs free energy는 적은

값을 가지므로, oxazole-acetonitrile계의 혼합물이 이상 용액에 가까울 것이라는 것을 예측할 수 있다.

Fig. 3은 이 혼합물의 기액평형 조성 도표이다. 기액상의 물 분율은 이 혼합물이 적은 비이상성을 나타내므로, 큰 차이를 보이지 않으며 oxazole의 액상조성( $X_1$ )이 1에 가까운 부분에서는 기액상의 물 분율이 같아지므로 상호분리를 위해서는 압력 등의 조건을 달리 해 줄 필요가 있다. 실선은 실험치와 가장 적은 평균편

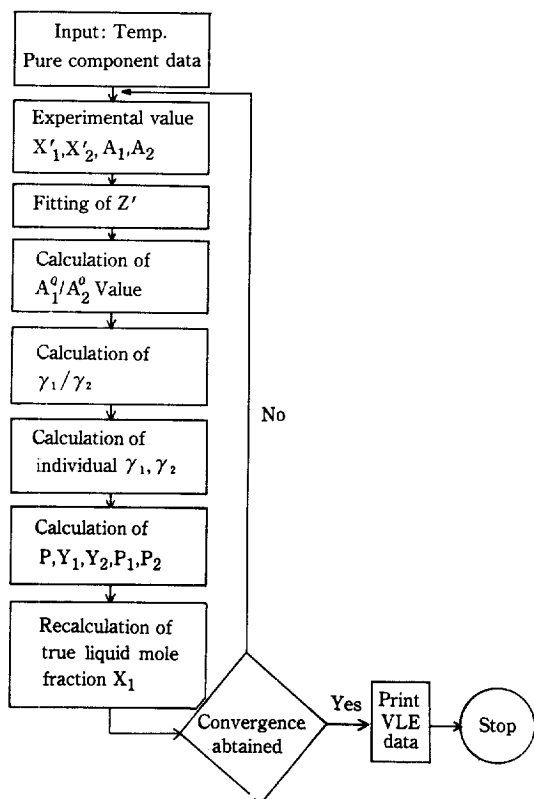


Fig. 2. Flow diagram for the calculation of liquid & vapor phase mole fraction.

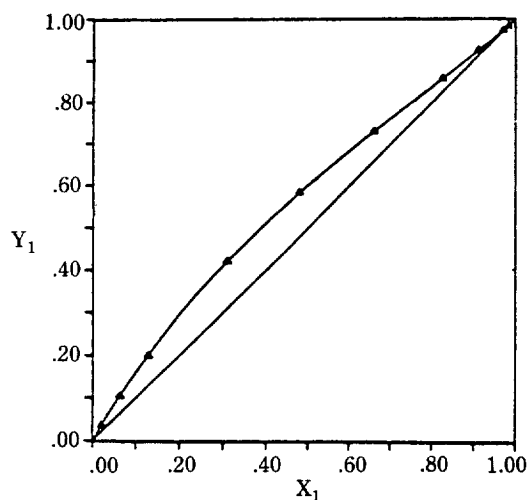


Fig. 3. X,Y diagram for the system oxazole-acetonitrile at 50°C.

▲: Experimental Data  
—: Calculated by Wilson

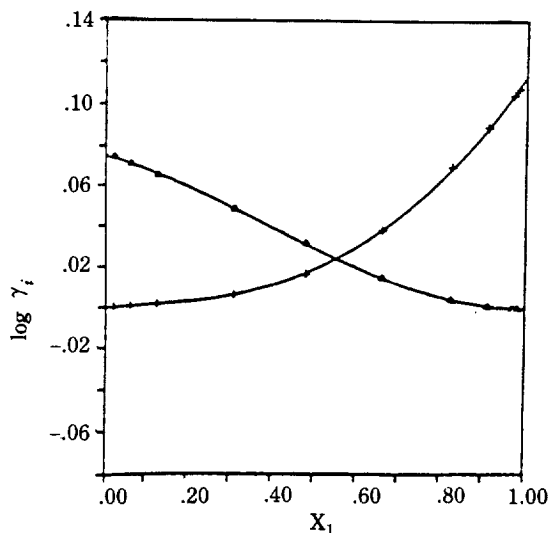


Fig. 4. Activity coefficient in system oxazole-acetonitrile at 50°C.

+ , ▲: Experimental Data  
—: Calculated by Wilson

차를 보인 Wilson식에 의해 작도한 것이다.

Fig. 4와 5는 oxazole-acetonitrile계에 대한 대수 활동도계수 및 분압과 전압을 oxazole의 액상 조성에 대해 작도한 것으로, 두 성분의 비슷한 화학구조로 인한 적은 활동도계수에 따라 Fig. 5의 분압과 전압도 점선으로 표시된 Raoult's Law에서 크게 벗어나지 않음을 확인할 수 있다.

한편 oxazole-acetonitrile계의 기액평형 데이터는 Redlich-Kister의 적분법에 의한 열역학적 일치성 시험결과, 편차 편차는 무게 비교로써  $D=0.81\%$ 를 나타내어 좋은 열역학적 일치성을 보임으로써 본 algorithm에 따른 계산의 정확성을 보여준다.

Table 4는 oxazole-water계에 대한 50°C 정온하에서의 기액평형 데이터이다. 각 이론식의 parameter에 의해 계산한 기상평형 조성과 실험치와의 평균편차는 Wilson식을 제외하고는 각 식에서 모두 oxazole 초기 액상 물 분율(0-0.1)에서 큰 편차를 보였으나, 그 이후에서는 1% 미만의 오차를 보였다. 이것은 oxazole과 water의 비교적 큰 비점차로 인해, 초기 액상의 oxazole 농도가 희박한 영역에서는 기액간의 조성차가 크기 때문인 것으로 생각할 수 있다.

Oxazole-water계의 기액평형 실험 데이터와 각 식에서의 기상조성 평균차는 Table 4와 같이 Margules,

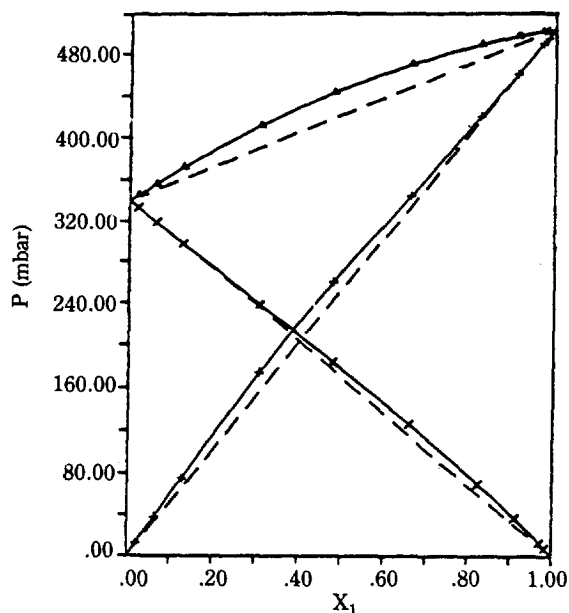


Fig. 5. Pressure diagram in system oxazole-acetonitrile at 50°C.

▲: Total Pressure  
+ : Partial Pressure of Oxazole  
× : Partial Pressure of Acetonitrile  
- : Calculated by Wilson

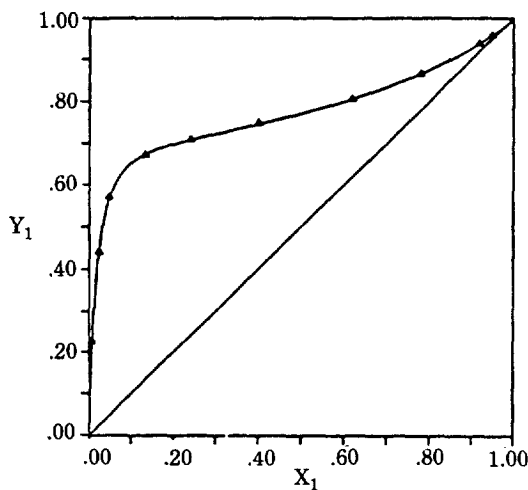


Fig. 6. X,Y diagram for the system oxazole-water at 50°C.

▲: Experimental Data  
- : Calculated by Wilson

Van Laar, NRTL식 모두 1% 이상의 평균편차를 보였으나 Wilson식에서는 특히 적은 평균편차를 보이며 근접함을 확인할 수 있어 이 혼합물에 대하여는 Wilson식이 잘 적용됨을 알 수 있다.

Fig. 6은 oxazole-water의 기액평형 조성 도표이다. 두 성분의 비점차로 인해 oxazole 농도가 희박한 초기 액상농도 영역에서 급격히 휘발되어 기액상 조성의 큰 편차를 보이지만, oxazole 농도가 농후한 부분에서는 기액상의 조성이 거의 같아지므로 역시 다른 조건하에서 분리조작을 행할 필요가 있다. 실선으로 표시된 것은 실험치와 가장 적은 편차를 보인 Wilson식에 의해 작도한 것이다.

Fig. 7은 oxazole-water계의 혼합물의 대수 활동도계수를 oxazole 액상 조성에 대해 작도한 것으로, oxazole의 활동도계수가 water의 그것보다 상대적으로 큰 값을 보임을 알 수 있으며, 전체적으로도 큰 활동도계수를 가지므로 이 혼합물이 비이상성 혼합물임을 알 수 있다.

Fig. 8은 이 혼합물의 분압 및 전압을 oxazole 액상 조성에 대해 작도한 것으로, 큰 활동도계수로 부터 예견한 바와 같이 분압 및 전압곡선은 점선으로 표시된 Raoult's Law로 부터 크게 벗어남을 볼 수 있다.

Oxazole-water계의 기액평형 데이터도 Redlich-Kister의 적분법에 의해 열역학적 일치성을 검토하였으

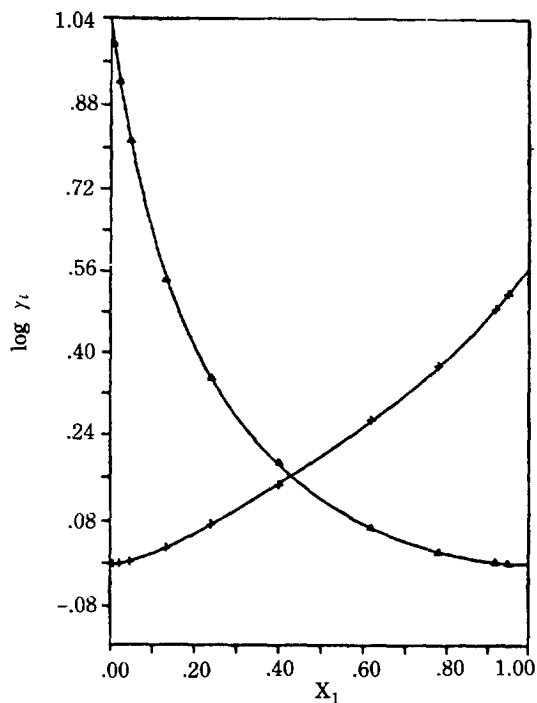


Fig. 7. Activity-coefficient in system oxazole-water at 50°C.

+▲: Experimental Data  
- : Calculated by Wilson

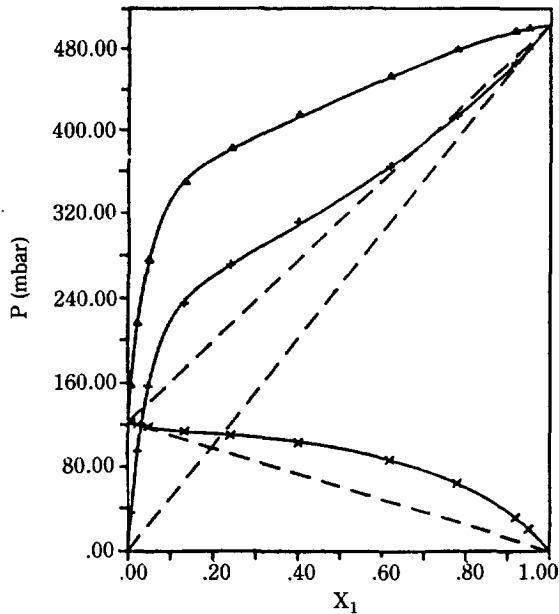


Fig. 8. Pressure diagram in system oxazole-water at 50°C.

▲: Total Pressure  
+: Partial pressure of Oxazole  
×: Partial Pressure of Water  
-: Calculated by Wilson

며 X축을 중심으로 한 상하 면적편차는  $D=0.07\%$ 로 좋은 일치성을 보였다.

한편 acetonitrile-water계에 대한 기액평형 데이터는 언급한 바와 같이 문헌치와 비교하여 열역학적 일치성 시험과 함께 head space analysis에 의한 본 연구의 신뢰성을 검토하는 또 하나의 척도로 삼았다. 즉 50°C 등온에서 acetonitrile-water계의 기액평형 데이터를 측정한 Wilson & Van Ness의 결과와 본 실험치를 비교하여 보았다.

Table 5는 acetonitrile-water계의 기액평형 데이터로 NRTL식에 의한 기상평형 조성과 실험치가 0.55%의 평균편차로써 가장 근접함을 보여주며, 활동도계수와 과잉 Gibbs free energy가 큰 값을 보임으로 비이상혼합물임을 알 수 있다.

Fig. 9는 acetonitrile-water계의 기액평형 조성을 작도한 것으로 Wilson & Van Ness에 의한 결과와 0.5% 미만의 편차로써 정확히 일치함을 보이며, 실선으로 표시된 NRTL식에 의해서도 편차 없이 일치함을 보여준다. 또 acetonitrile의 액상 조성이 약 0.75에서 minimum azeotrope를 가짐을 확인할 수 있다.

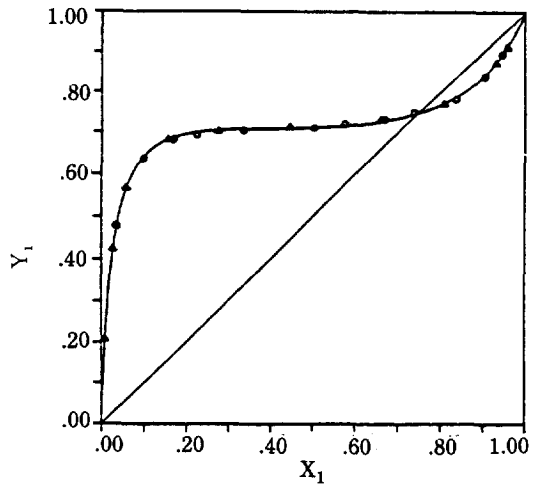


Fig. 9. X-Y diagram of system acetonitrile-water at 50°C.

▲: Experimental Data  
○: Data by Wilson & Van Ness  
-: Calculated by NRTL

Fig. 10은 acetonitrile과 water의 대수 활동도계수를 acetonitrile 액상 조성에 대하여 작도한 것이며 액상농도 약 0.44에서 서로 교차되어 대칭형에 가까운 곡선을 이룬다.

Fig. 11은 acetonitrile-water계의 혼합물의 전압 및 분압을 acetonitrile의 액상 조성에 대하여 작도한

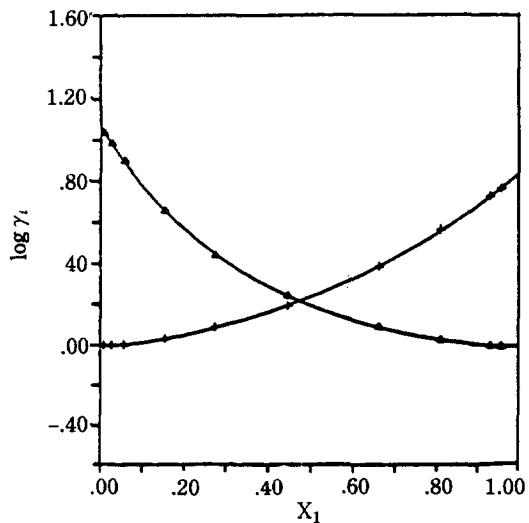


Fig. 10. Activity coefficient in system acetonitrile-water at 50°C.

+ , ▲: Experimental Data  
-: Calculated by NRTL



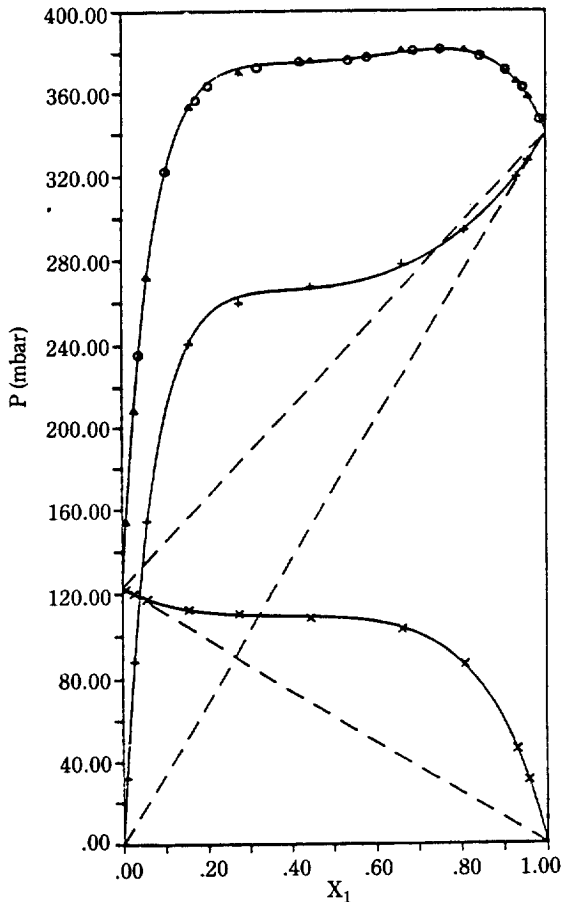


Fig. 11. Pressure diagram in system acetonitrile-water at 50°C.

- △ : Experimental total pressure.  
 ○ : Total pressure by Wilson & Van Ness.  
 + : Partial pressure of Acetonitrile.  
 × : Partial pressure of Water.  
 - : Calculated by NRTL.

것으로 큰 활동도계수로써 예견된 바와 같이 Raoult's Law에서 크게 벗어난 비이상 특성을 보인다. "o"로 표시된 것은 Wilson & Van Ness에 의한 전압을 나타내며, 실험치와 잘 일치함을 보인다.

Acetonitrile-water계의 기액평형 데이터 역시 Redlich-Kister의 적분법에 의해 열역학적 일치성 시험을 수행하였으며 그 결과 면적편차 D는 1.17%로 역시 좋은 일치성을 보임을 확인하였다.

## 5. 결 론

본 연구에서는 oxazole-acetonitrile-water의 상호

분리를 위한 기초 데이터로써 측정 제시한 oxazole-acetonitrile, oxazole-water, acetonitrile-water계의 기액평형 데이터로부터 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Head space analysis에 의한 50°C 정온에서의 각 2성분계의 기액평형 측정 결과, oxazole-acetonitrile은 이상 혼합물에 가까웠으며 oxazole-water, acetonitrile-water계는 큰 비이상성을 보였다. Acetonitrile-water계에서는 acetonitrile 조성이 약 0.75 (약 381.5 mbar)에서 최소 공비점을 갖고 oxazole-acetonitrile, oxazole-water계에서는 공비점은 발견되지 않았다.

2. Head space analysis에 의한 각 2성분계의 기액평형 데이터는 Redlich-Kister의 열역학적 신뢰도 검사 결과 면적 비교로써 1% 내외의 편차를 보여 상당히 신뢰성 있는 결과로 판정되었으며, 이들 데이터를 Margules, Van Laar, Wilson, NRTL식에 의해 검토한 결과 oxazole-acetonitrile계와 oxazole-water계에 대해서는 Wilson식이, acetonitrile-water계에 대해서는 NRTL식이 가장 잘 적용됨을 확인하였다.

3. Head space analysis에 의한 기액평형 측정치 본 연구에서 도입했던 기액상평형 조성 계산 algorithm은 보정곡선을 생략함에 따라 일반 head space analysis보다 정확도를 보강함과 동시에 시간을 단축시킬 수 있다. 이 방법은, 각계의 기액평형 데이터가 열역학적으로 일치하여 본 algorithm에 따른 계산의 정확성을 입증할 수 있었으며, acetonitrile-water계의 경우 문헌치와도 정확한 일치를 보임으로 그 신뢰성을 확인할 수 있었다. 따라서 이 방법으로 측정된 oxazole-acetonitrile, oxazole-water의 기액평형 데이터를 이들 분리조작을 위한 기초 데이터로 제시할 수 있다.

## NOMENCLATURE

- A, B, C : Constants of the Antoine equation  
 $A_i$  : Peak area of chromatogram for component i in solution  
 $A_i^0$  : Peak area of chromatogram for pure component i  
 $A_{ij}$  : Parameter used in Margules, Van Laar, NRTL, Wilson equation  
 $C_1$  : Calibration constant  
 D : Deviation of area in thermodynamic Consistency test

- $\Delta G^E$  : Excess Gibbs free energy (cal / mole $^{\circ}$ K)  
 $g_{ij}$  : Interaction parameter in the NRTL equation  
 $P$  : Total pressure  
 $P_i$  : Partial pressure of component i  
 $p$  : Vapor pressure  
 $p_i$  : Vapor pressure of component i  
 $p_i^o$  : Vapor pressure of pure component i  
 $R$  : Gas constant  
 $T$  : Absolute temperature ( $^{\circ}$ K)  
 $t$  : Temperature ( $^{\circ}$ C)  
 $X_i$  : Liquid phase mole fraction of component i  
 $Y_i$  : Vapor phase mole fraction of component i  
 $\alpha_{ij}$  : Nonrandomness parameter in the NRTL equation  
 $\gamma_i$  : Activity coefficient of component i in the liquid phase  
 $\lambda_{ij}$  : Interaction parameter in the Wilson equation

## REFERENCES

- Kolb, B.: "Physicochemical applications for Head Space Gas Chromatography", Perkin Elmer Co., Überlingen (1979).
- Kolb, B.: *J. of Chromatography*, 122 (1976).
- Schmidt, A.P.: *Verfahrenstechnik*, **8**, 12 (1974).
- Kolb, B.: *CZ-Chemie Technik*, **1**, 2 (1972).
- Weidrich, U. and Gmehling, J.: *Chem. Eng. Data*, **30**, 95 (1985).
- Hachenberg, H. and Schmidt, A.P.: "Gaschromatographic Head Space Analysis", Heyden, London (1977).
- Ioffe, B.V. and Vitenberg, A.G.: "Head Space Analysis and related methods in Gas Chromatography", John Wiley & Sons (1983).
- Hachenberg, H.: "Angewandte Chromatographie", Perkin Elmer Co, Überlingen (1973).
- Hussam, A. and Peter, W., et al.: *J. Anal. Eng. Data*, 57 (1985).
- Schmidt, A.P.: *Ind. Eng. Chem.*, 50 (1978).
- Blackford, D.S. and York, R.: *J. Chem. Eng. Data*, **10**, 4 (1965).
- Margules and Sitzungsber, M.: *Akad. Wiss., Wien*, **104**, 1243 (1895).
- Carlson and Colburn, A.P.: *Ind. Eng. Chem.*, 34 (1942).
- Van Laar.: *J. Z. Phys. Chem.*, **72**, 723 (1910).
- Wilson, G.M.: *J. Am. Chem.*, **14**, 135 (1964).
- Renon, H. and Prausnitz J.M.: *AIChE*, **14**, 135 (1968).
- Wilson, S.R. and Van Ness, H.C.: *J. Chem. Eng. Data*, **24**, 130 (1979).
- Redlich, O. and Kister, A.T.: *Ind. Eng. Chem.*, **40**, 341 (1948).
- Gmehling J., Onken, U. and Arlt, W.: "Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection", DECHEMA (1981).