

Head Space Analysis를 이용한 저압하의 2성분계 기액평형 측정방법

박소진 · 이보성

충남대학교 공과대학 화학공학과
(1989년 11월 28일 접수, 1990년 5월 1일 채택)

A Method for the Determination of Binary Vapor-Liquid Equilibrium under Low Pressure by Using Head Space Analysis

S.J. Park and B.S. Rhee

Department of Chemical Engineering, College of Engineering,
Chungnam National University, Dae-jeon 305-764, Korea
(Received 28 November 1989; accepted 1 May 1990)

요 약

Head space analysis(HSA)법에 의한 이성분계 기액평형 측정방법을 개발하였다. 이 방법은 보정곡선을 필요치 않기 때문에 일반 HSA법보다 신속하고 정확하게 실험을 수행할 수 있으며, 이 방법에 따라 측정한 몇 2성분계의 기액평형조성을 동일조건하의 문헌치와 비교한 결과, 좋은 일치성을 보임을 확인하였다. 따라서 본 HSA용 기액평형 측정방법을 간단하고 정확한 등온 기액평형 측정방법으로 제시한다.

Abstract—The new calculation method, for the determination of binary vapor-liquid equilibrium(VLE) by HSA, is suggested in this work. It makes experiment more rapid and precise than ordinary HSA method, since it did not need calibration curve. Several binary VLE data were determined with this method and these data showed good agreement with the literature data at the same condition. Therefore the new calculation method discussed in this work could be used as a simple and accurate method for a measurement of isothermal VLE data.

1. 서 론

정확한 기액평형 data는 혼합물 특성을 규정지워주는 분자이론식의 적용과 증명에 있어서 또는 에너지 다 소비공정인 distillation 등에 의한 분리공정 분야에서 최적조건을 찾는 데 필수적인 요소가 된다[1-3].

오늘날 기액평형은 total pressure method로써 주로 측정이 되는데 이것은 기상 분석을 필요치 않고, 단지 액상조성과 system 온도와 total pressure만을 측정하면 된다는 장점을 갖기 때문이다. 그러나 이 방법 역시 시료물질을 반드시 탈 gas하여야 하며 휘발성 불순물을

제거해야 되고, system 온도를 정밀하게 유지해야 하는 등의 제약성을 가지며, 이들 제약성은 여전히 이 방법의 오차 유발요인으로 남아 있다[4, 5].

기액평형의 측정방법을 측정시료의 정체성 여부에 따라서는 dynamic method와 static method로 분류할 수 있으며, static method의 한 방법으로써 chromatographic column 밖에서의 평형에 기초를 둔 head space gas chromatography(H.S.G.C)에 의한 기액평형 측정은, 타 방법과 비교하여 충분한 정확도를 가짐과 동시에, 무엇보다도 신속하게 기액평형 data를 제시해 줄 수 있다는 장점을 갖는다[6-7]. 이것은 사용하는 시료

량이 2-20 ml 정도로써 dynamic method에 비해 상대적으로 시료량이 적고, 이와 비례해서 평형용기 또한 작아지는 관계로 빨리 평형에 도달시킬 수가 있기 때문이며, 시료처리중 탈 gas와 휘발성 불순물의 제거과정이 생략될 수 있고 분석 또한 크로마토그래피에 의해 연속적으로 자동분석할 수 있기 때문이다[8]. 실제로 H.S.G.C에 의한 기액평형 측정방법은, 목적하는 혼합물을 분리할 수 있는 크로마토그래피의 충전물질을 찾았다는 전제하에, 3-4일이면 전 농도범위의 기액평형 data를 얻을 수가 있다. 이 밖에도 H.S.G.C에 의한 기액평형 측정방법은 크로마토그래피의 분석능력과 함께 1% 이하의 낮은 조성영역에서도 직접 실험에 의한 측정이 가능하며 온도 또한 $\pm 0.01^\circ\text{C}$ 이내의 오차로 실험을 수행할 수가 있다는 장점을 갖는다[9-10].

한편, HSA에 의한 기액평형 측정법에 있어서도 역시 기상평형 조성분석을 위해 사전에 보정곡선을 필요로 하며, 이에따라 시간적인 손실과 구조적인 실험오차를 수반하게 된다[11-12].

본 연구에서는 이러한 일반적인 HSA에 의한 기액평형 측정방법의 불편함을 보완키 위해, 단순히 크로마토그래피에서 적분되어 나오는 크로마토그램의 면적 signal과 열역학적 관계 수식만으로부터 기액평형 data를 계산해낼 수 있는 방법을 개발하였[13], 이 방법을 몇 개의 2성분 유기혼합물에 적용시켜 이들의 기액평형 data를 측정하였으며, 이들 data를 문헌치[14-18]와 비교함으로써 그 타당성을 검토하였다.

2. 이 론

먼저 H.S.G.C를 이용하여 보정곡선없이 기액평형을 계산해내는 방법은 성분 i의 크로마토그램 peak 면적이 그 성분의 부분증기압에 비례한다는 것으로부터 시작된다[19].

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

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

식 (1), (2)는 크로마토그램의 peak 면적과 농도와의 비례관계를 나타낸 것으로, 여기서 첨자 "o"는 순수성분을 뜻한다. 한편 액상과 기상의 플가시티는 식 (3), (4)와 같이 정의되고 상평형에 있어 각 상의 플가시티는 서로 같아지므로 식 (5)와 같이 쓸 수 있다.

$$f_i^v = Y_i \phi_i P \quad (3)$$

$$f_i^l = X_i \gamma_i f_i^o \quad (4)$$

$$Y_i \phi_i P = X_i \gamma_i f_i^o \quad (5)$$

식 (5)에서 f_i^o 는 표준상태에서의 플가시티를 나타낸 것으로, 여기서는 system의 온도와 압력에서 순수물질 i에 대한 플가시티를 나타낸다. 이 f_i^o 와, 포화증기압(p_i^o)하의 순수물질 i의 플가시티 f_i^s 의 비(f_i^o/f_i^s)는 Gibbs 에너지로부터 exponential 항으로 하여 poynting correction 항을 이루며 이것을 식 (5)에 대입하면 일반적 기액평형식 (6)을 얻는다.

$$Y_i \phi_i P = X_i \gamma_i \phi_i^s p_i^o \exp \{V_i (P - p_i^o) / RT\} \quad (6)$$

일반적으로 낮은 압력하에서는 플가시티 계수 ϕ_i 와 ϕ_i^s 는 서로 상쇄가 되고 poynting correction 항은 1에 가까우므로, 식 (6)은 식 (7)로 간단히 할 수가 있다. 하지만 carboxylic acid와 같이 강한 dimerization을 갖는 화합물을 포함한 계에 있어서는 dimerization 평형 상수가 second virial coefficient와 연관되기 때문에 식 (7)의 적용은 불가능하다.

$$Y_i P = X_i \gamma_i p_i^o \quad (7)$$

성분 i의 활동도 계수 γ_i 는 virial equation으로부터 식 (1), (2)와 연결하여 식 (8)로 쓸 수 있고

$$\gamma_i = \frac{A_i}{X_i A_i^o} \frac{\exp \{ (2 \sum_j Y_j B_{ij} - B) \frac{P}{RT} \}}{\phi_i^o \exp \{ V_i (P - p_i^o) / RT \}} \quad (8)$$

식 (8) 역시 exponential 항은 실제 기체에 대한 항과 poynting correction 항을 포함하는 것이기 때문에, 사실상 20 ml 정도의 작은 평형용기내의 낮은 압력하에서는 1로 접근하게 되므로, 2성분계에 있어서의 활동도 계수의 비 (γ_1/γ_2)은 식 (9)로 간략화 할 수 있다.

$$\gamma_1/\gamma_2 = (X_2 A_1 A_2^o) / (X_1 A_2 A_1^o) \quad (9)$$

또한 Gibbs-Dubem 정리로부터 정온하의 열역학적 일치성 시험을 위한 Redlich-Kister의 식은 식 (10)과 같이 정리되고, 기액평형 data는 정확도의 필요조건을 갖추기 위해 이 식을 만족시킬 당위성을 가지므로 식 (9), (10)을 연결하면 식 (11)을 얻는다.

$$\int_0^1 \ln \left(\frac{\gamma_1}{\gamma_2} \right) dX_1 = 0 \quad (10)$$

$$\int_0^1 \ln \left(\frac{X_2 A_1}{X_1 A_2} \right) dX_1 = \ln \frac{A_1^o}{A_2^o} \quad (11)$$

Reference peak 면적비(A_1^o/A_2^o)는 따라서 처음 평형용기내에 주입하였던 혼합물의 액상조성 X_1^o 와, 적분 기로부터 적분되어 나온 크로마토그램의 Peak 면적 A_1 로부터 직접 계산해낼 수 있다. 여기서 $\ln(X_2 A_1 / X_1 A_2)$ 의 함수는 식 (12)의 다항식을 이용하여 spline 함수

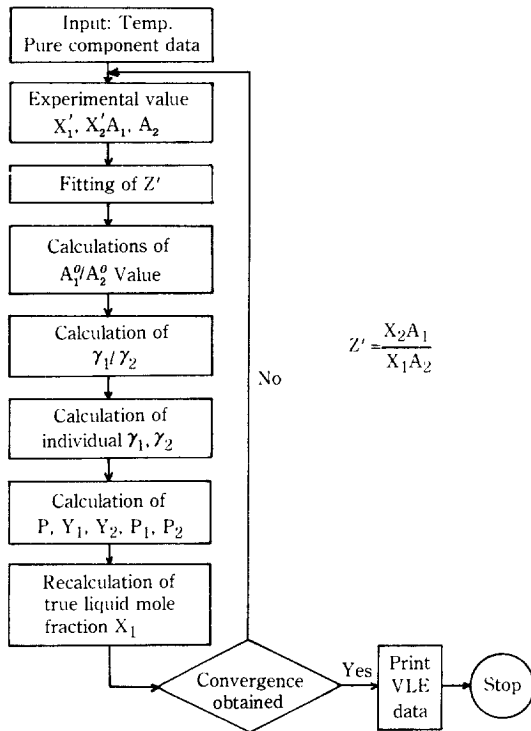


Fig. 1. Flow diagram for the calculation of liquid & vapor equilibrium concentration.

로써 합치하였고 적분은 simpson 법을 이용하였다.

$$\ln (X_2 A_1 / X_1 A_2) = a_j + b_j X + c_j X^2 + d_j X^3 \quad (12)$$

$$j = 1, 2, \dots, n-1$$

식 (11)로 얻어진 (A_1^0/A_2^0) 값을 다시 식 (9)에 대입하면 활동도 계수의 비 (γ_1/γ_2) 의 값을 구할 수 있다. 한편 2성분계에 대한 과잉 Gibbs 에너지는 식 (13)으로 표시되며

$$\frac{G^E}{RT} = X_1 \ln \gamma_1 + X_2 \ln \gamma_2 \quad (13)$$

식 (13)을 정은 정압하에 미분하면 식 (14)를 얻는다.

$$\frac{d(G^E/RT)}{dX_1} = \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} \quad (14)$$

식 (14)는 다시 X_1 에 대해 적분하고 정리하면 식 (15)로 쓸 수 있으며

$$\frac{G^E}{RT} = \int_0^{X_1} \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} dX_1 \quad (15)$$

식 (13)과 식 (15)를 연결하면, 식 (16), (17)을 얻고

Table 1. Chemicals used in experiment

Chemical	Wt% by GLC	Supplier
Acetonitrile	99.9%	Riedel de Haen
Benzene	99.8%	Riedel de Haen
Ethanol	99.9%	Merck
n-Heptane	99.8%	Riedel de Haen
Methylacetate	99.8%	Riedel de Haen
Oxazole	99.9%	Riedel de Haen

이들 식으로부터 개개의 활동도 계수를 구할 수 있다.

$$\ln \gamma_1 = \int_0^{X_1} \ln \left(\frac{\gamma_1}{\gamma_2} \right) dX_1 + X_2 \ln \left(\frac{\gamma_1}{\gamma_2} \right) \quad (16)$$

$$\ln \gamma_2 = \int_0^{X_1} \ln \left(\frac{\gamma_1}{\gamma_2} \right) dX_1 - X_1 \ln \left(\frac{\gamma_1}{\gamma_2} \right) \quad (17)$$

개개의 활동도 계수가 구해지면 식 (7)로써 각 성분의 분압을 구할 수 있으며 이어서 기상 평형조성을 구할 수 있다. 한편 액상의 농도는 평형용기내에서 평형에 이르는 동안 식 (18)의 초기 물분율 X_1' 로부터 평형에 도달했을 때의 물분율 X_1 으로 변하게 되므로 식 (19)의 X_1 값에 변화에 없을 때까지 Fig. 1의 flow diagram에 따른 반복법에 의해 계산해낼 수가 있다.

$$X_1' = \frac{V_1 D_1 / M_1}{V_1 D_1 / M_1 + V_2 D_2 / M_2} \quad (18)$$

$$X_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2}, \quad n_1 = \frac{V_1 D_1}{M_1} - \frac{P_1 V'}{RT} \quad (19)$$

$V' = \text{volume of head space}$

3. 실험

3-1. 실험장치

본 등은 기액평형 실험에는 Perkin-Elmer model F45 head space analyzer에 동사의 recorder 56과 SIP-1 integrator를 함께 연결하여 사용하였다. 적분된 면적을 토대로 UNIVAC computer를 이용하여 VLE data를 계산하였고, glass vial(평형용기)내에 정확한 양의 혼합액을 주입시키기 위하여 Metrohm사 model E 535 motor driven piston burette를 사용하였다.

3-2. 시약

각 2성분계 기액평형 실험에 사용한 시약은 시판시약으로써 각 시약은 Perkin Elmer, F22 가스크로마토그래피로 분석하여 그 결과를 Table 1에 명시하였다. 한편 H_2O 는 이온교환수를 두번 증류한 bidistilled wa-

Table 2. Analysis conditions of each binary mixture

System	Condition	System temp.	Stationary phase
Ethanol-n.heptane	Isothermal	30 °C	Porapak Q 1.0m
Acetonitrile-water	Isothermal	50 °C	Porapak N 1.5m
Methanol-water	Isothermal	50 °C	Porapak Q 1.0m
Oxazole-acetonitrile	Isothermal	50 °C	Porapak N 1.5m
Oxazole-water	Isothermal	50 °C	Porapak N 1.5m
Methylacetate-benzene	Isothermal	60 °C	Porapak Q 1.0m

ter를 사용하였다.

3-3. 분석조건

Head space의 분석에 있어서 carrier gas로는 He을 사용하였고 검출기는 TCD를 사용하였으며, 등온 기액 평형 실험에 따른 system 온도와 가스크로마토그래피의 고정상은 Table 2에 명시한 바와 같다.

Glass vial내의 head space에는 증발된 각 성분 외에도 공기가 함께 공존하기 때문에 검출된 크로마토그램에는 시료의 봉우리와 함께 공기봉우리가 공존하나, 분석시에는 이 공기봉우리를 제외하고 환산할 수

Table 3. Antoine constants for each chemicals (basis:mbar)

Chemical	A	B	C
Acetonitrile (C ₂ H ₃ N)	7.464763	1482.290	250.523
Benzene (C ₆ H ₆)	7.004775	1196.760	219.161
Ethanol (C ₂ H ₅ OH)*	8.237105	1592.864	226.184
Methanol (CH ₃ OH)	8.205873	1582.271	239.726
Methylacetate (C ₃ H ₆ O ₂)	7.190145	1157.630	219.726
n. Heptane (C ₇ H ₁₆)*	7.018765	1264.370	216.640
Oxazole (C ₃ H ₃ NO)	7.114959	1173.613	216.119
Water (H ₂ O)	8.217504	1743.837	234.634

*Literature value

있으며 액상에 용해되는 공기의 양은 적은 용해도로 하여 무시할 수 있다.

3-4. 실험

실험은 head space analyzer의 항온조 온도를 Table 2에 명시한 system 온도로 조절시킨 다음, 미리 정한 volume 비로, 정확히 4 ml의 혼합액을 mortar burette으로써 채취하여 24 ml 용량의 glass vial에 주입하고 밀봉시킨다. 이렇게 만들어진 각 glass vial들을 항온조에 넣고, 3시간 이상 기다려, glass vial내에서 휘발된 기상과 액상 상호간에 평형에 도달하면, 자동 시료 채취기로 기상만이 채취되어 가스크로마토그래피에 의해 분석되게 된다.

Table 4. Comparison of the VLE data with the calculated value of the system Ethanol-n.Heptane

		A ₁₂		A ₂₁		a ₁₂	
Margules		2.6153		2.0718			
Van Laar		2.7339		2.0514			
Wilson		2316.8963		422.9376			
NRTL		1101.3813		1534.9774		0.4634	

EXP. data		Margules		Van Laar		Wilson		NRTL	
X ₁	Y ₁	Y ₁	ΔY	Y ₁	ΔY	Y ₁	ΔY	Y ₁	ΔY
.10	.5060	.5238	.0178	.5338	.0278	.5169	.0109	.5310	.0250
.20	.5358	.5801	.0443	.5784	.0426	.5330	.0028	.5362	.0004
.30	.5455	.5774	.0319	.5700	.0245	.5386	.0069	.5347	.0108
.40	.5513	.5588	.0075	.5497	.0014	.5430	.0083	.5393	.0120
.50	.5568	.5391	.0177	.5313	.0255	.5480	.0088	.5485	.0083
.60	.5638	.5274	.0364	.5226	.0412	.5554	.0084	.5604	.0034
.70	.5752	.5329	.0423	.5318	.0434	.5679	.0073	.5750	.0002
.80	.5978	.5704	.0274	.5726	.0252	.5929	.0049	.5973	.0005
.90	.6585	.6770	.0185	.6810	.0225	.6584	.0001	.6550	.0035
.95	.7417	.7895	.0478	.7929	.0512	.7452	.0035	.7387	.0030
Mean deviation		.0292		.0305		.0062		.0067	
Max. deviation		.0478		.0512		.0109		.0250	

Table 5. Comparison of the VLE data with the calculated value of the system Acetonitrile-Water

	A_{12}		A_{21}		α_{12}	
Margules	2.3250		1.7460			
Van Laar	2.3864		1.7693			
Wilson	609.3806		1507.4655			
NRTL	776.4673		1199.9010		0.4424	

EXP. data		Margules		Van Laar		Wilson		NRTL	
X_1	Y_1	Y_1	ΔY	Y_1	ΔY	Y_1	ΔY	Y_1	ΔY
.0087	.2080	.1911	.0169	.1999	.0081	.2504	.0424	.2278	.0198
.0269	.4244	.4013	.0231	.4123	.0121	.4582	.0338	.4417	.0173
.0568	.5687	.5521	.0166	.5597	.0090	.5765	.0078	.5744	.0057
.1556	.6822	.6879	.0057	.6874	.0052	.6700	.0122	.6783	.0039
.2749	.7021	.7126	.0105	.7090	.0069	.6963	.0058	.6991	.0030
.4449	.7119	.7072	.0047	.7049	.0070	.7137	.0018	.7094	.0025
.6610	.7303	.7173	.0130	.7188	.0115	.7393	.0090	.7338	.0035
.8095	.7726	.7733	.0007	.7747	.0021	.7786	.0060	.7777	.0051
.9309	.8746	.8852	.0106	.8845	.0099	.8652	.0094	.8711	.0035
.9578	.9144	.9239	.0095	.9230	.0086	.9036	.0108	.9099	.0045
Mean deviation		.0111		.0080		.0139		.0069	
Max. deviation		.0231		.0121		.0424		.0198	

각각의 혼합시료에 대하여 가스크로마토그래피에 의해 검출된 각 성분의 봉우리 면적은 적분기에 의해 적분되어, 그 값은 Fig. 1의 flow diagram에 따라 기액 평형 data를 계산하는 정보가 된다.

4. 결과 및 고찰

본 연구에서 개발한 HSA 용 2성분계 기액평형 측정방법의 검토를 위해, 이 방법으로써, 몇 2성분계의 기액평형조성을 측정하였으며, 이 실험값을 같은 조건에서 측정된 문헌값과 비교함으로써 타당성을 논하였다. 기액평형 계산에는 증기압 data가 필요하게 되며 온도에 따른 증기압은 antoine constant를 이용하여 계산할 수 있다. 실험에 사용한 각 성분의 antoine constant는 실험값과 문헌값[20]을 병행 사용하였으며 그 값은 Table 3에 명시한 바와 같다.

Table 4-9는 본 방법에 따라 HSA법으로 측정한 기액평형 실험 data의 신빙성 여부를 보기 위해서, Dortmund Data Bank에서 각 문헌치를 colleration하여 얻은 model parameter[20]로써, 실험값과 같은 액상조성에서 재계산한 기상 조성의 평형조성과 실험값을 비교한 도표이다.

도표에서와 같이 기상의 평형조성 비교에 있어 ethanol-n. heptane 계의 경우만이 Margules, Van Laar 식에

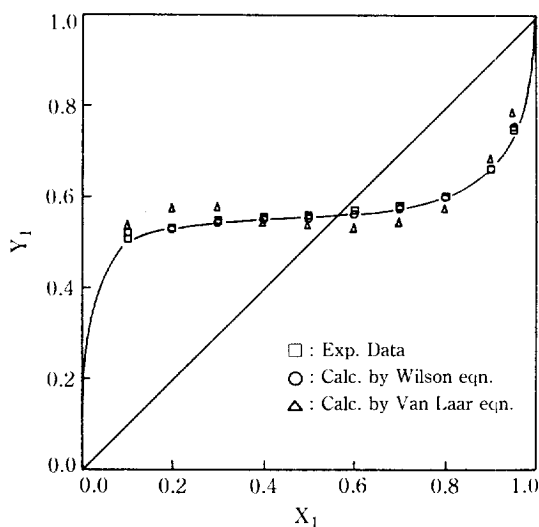


Fig. 2. Comparison of the experimental VLE composition with the value of Ronc & Ratcliff for the system Ethanol-n. Heptane at 30°C.

의한 기상 평형조성에서 3% 정도 차이가 나쁜(문헌값을 Margules, Van Laar식에 의해 합치시킨 값의 평균오차 역시 3% 정도 [20]), 각 2성분계에서 각각의 식들에 대한 계산값과의 오차는 $\pm 1\%$ 내외로 잘 일치함을 볼 수 있다.

Table 6. Comparison of the VLE data with the calculated value of the system Methanol-Water

		A_{12}		A_{21}		α_{12}	
Margules		0.6506		0.5204			
Van Laar		0.6528		0.5284			
Wilson		-164.9777		590.1947			
NRTL		-17.4597		437.0782		0.3006	

EXP. data		Margules		Van Laar		Wilson		NRTL	
X_1	Y_1	Y_1	ΔY	Y_1	ΔY	Y_1	ΔY	Y_1	ΔY
.0033	.0283	.0277	.0006	.0277	.0006	.0278	.0005	.0277	.0006
.0066	.0551	.0537	.0014	.0538	.0013	.0541	.0010	.0538	.0013
.0111	.0889	.0870	.0019	.0871	.0018	.0874	.0015	.0871	.0018
.0225	.1645	.1610	.0035	.1612	.0033	.1616	.0029	.1612	.0033
.0343	.2296	.2253	.0043	.2254	.0042	.2258	.0038	.2255	.0041
.0464	.2863	.2812	.0051	.2812	.0051	.2815	.0048	.2813	.0050
.0717	.3804	.3740	.0064	.3739	.0065	.3739	.0065	.3739	.0065
.1579	.5668	.5610	.0058	.5604	.0064	.5598	.0070	.5605	.0063
.1907	.6097	.6051	.0046	.6046	.0051	.6038	.0059	.6046	.0051
.2259	.6464	.6437	.0027	.6432	.0032	.6424	.0040	.6432	.0032
.2637	.6786	.6780	.0006	.6775	.0011	.6768	.0018	.6775	.0011
.2837	.6934	.6938	.0004	.6935	.0001	.6927	.0007	.6934	.0000
.3260	.7211	.7235	.0024	.7233	.0022	.7227	.0016	.7232	.0021
.3485	.7342	.7376	.0034	.7374	.0032	.7369	.0027	.7374	.0032
.3964	.7595	.7645	.0050	.7645	.0050	.7642	.0047	.7645	.0050
.4484	.7842	.7903	.0061	.7905	.0063	.7903	.0061	.7904	.0062
.5053	.8093	.8157	.0064	.8160	.0067	.8160	.0067	.8160	.0067
.5677	.8357	.8413	.0056	.8416	.0059	.8417	.0060	.8416	.0059
.6365	.8638	.8676	.0038	.8680	.0042	.8682	.0044	.8680	.0042
.7127	.8941	.8957	.0016	.8959	.0018	.8962	.0021	.8959	.0018
.7976	.9268	.9244	.0024	.9246	.0022	.9247	.0021	.9246	.0022
.8437	.9440	.9428	.0012	.9428	.0012	.9430	.0010	.9428	.0012
.8927	.9619	.9605	.0014	.9605	.0014	.9605	.0014	.9605	.0014
.9447	.9805	.9795	.0010	.9794	.0011	.9795	.0010	.9794	.0011
.9664	.9882	.9875	.0007	.9874	.0008	.9875	.0007	.9875	.0007
.9830	.9940	.9937	.0003	.9936	.0004	.9936	.0004	.9936	.0004
Mean deviation			.0030		.0031		.0031		.0031
Max. deviation			.0064		.0067		.0070		.0067

Table 7. Comparison of the VLE data with the calculated value of the system Oxazole- Acetonitrile

		A_{12}		A_{21}		α_{12}	
Wilson		-302.5830		599.3940			
NRTL		542.4240		-240.9960		0.294	

EXP. data		Wilson		NRTL	
X_1	Y_1	Y_1	ΔY	Y_1	ΔY
.0208	.0363	.0384	.0021	.0400	.0037
.0631	.1054	.1111	.0057	.1150	.0096
.1279	.2014	.2105	.0091	.2161	.0147
.3093	.4228	.4322	.0094	.4359	.0131

.4790	.5858	.5904	.0046	.5895	.0037
.6601	.7325	.7308	.0017	.7266	.0059
.8251	.8582	.8512	.0070	.8477	.0105
.9112	.9259	.9188	.0071	.9171	.0088
.9701	.9744	.9708	.0036	.9703	.0041
.9820	.9845	.9821	.0024	.9819	.0026
Mean deviation			.0053		.0077
Max. deviation			.0094		.0147

Table 8. Comparison of the VLE data with the calculated value of the system Oxazole-water

		A_{12}	A_{21}	α_{12}
Wilson		491.769	1110.987	
NRTL		82.046	1254.985	0.291

EXP. data		Wilson	ΔY	NRTL	ΔY
X_1	Y_1				
.0072	.2270	.2298	.0028	.1847	.0423
.0224	.4417	.4400	.0017	.3919	.0498
.0477	.5708	.5700	.0008	.5438	.0270
.1331	.6732	.6827	.0095	.6883	.0151
.2400	.7104	.7216	.0112	.7294	.0190
.4002	.7506	.7553	.0047	.7549	.0043
.6186	.8078	.8055	.0023	.8011	.0067
.7794	.8660	.8607	.0053	.8609	.0051
.9179	.9381	.9348	.0033	.9385	.0004
.9496	.9596	.9575	.0121	.9607	.0011
Mean deviation			.0054		.0171
Max. deviation			.0121		.0498

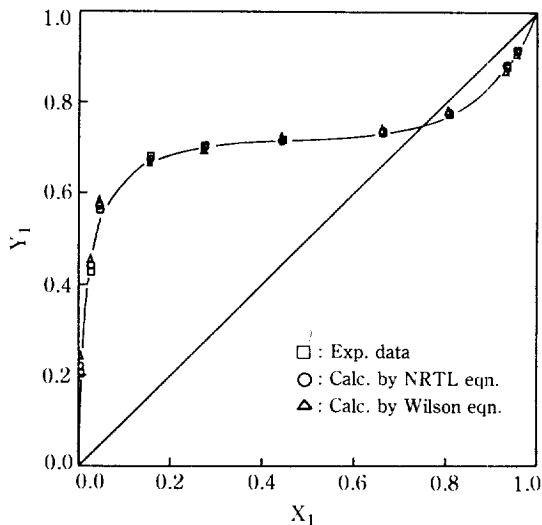


Fig. 3. Comparison of the experimental VLE composition with the value of Wilson & Patel for the system Acetonitrile-Water at 50°C.

Table 9. Comparison of the VLE data with the calculated value of the system Methylacetate-Benzene

		A_{12}	A_{21}	α_{12}
Margules		0.3064	0.6261	
Van Laar		0.3541	0.6736	
Wilson		-106.7273	583.8663	
NRTL		828.5082	-336.0688	0.3096

EXP. data		Margules		Van Laar		Wilson		NRTL	
X_1	Y_1	Y_1	ΔY	Y_1	ΔY	Y_1	ΔY	Y_1	ΔY
.0071	.0209	.0205	.0004	.0215	.0006	.0236	.0027	.0212	.0032
.0118	.0344	.0338	.0006	.0353	.0009	.0386	.0042	.0349	.0005
.0235	.0668	.0659	.0009	.0683	.0015	.0744	.0076	.0677	.0009
.0471	.1263	.1264	.0001	.1298	.0035	.1400	.0137	.1289	.0026
.0708	.1797	.1821	.0024	.1855	.0058	.1982	.0185	.1845	.0048
.1184	.2720	.2804	.0084	.2824	.0104	.2969	.0249	.2817	.0097
.1664	.3493	.3640	.0147	.3639	.0146	.3779	.0286	.3637	.0144
.2147	.4156	.4353	.0197	.4334	.0178	.4455	.0299	.4338	.0182
.2390	.4455	.4672	.0217	.4646	.0191	.4755	.0300	.4651	.0196
.3614	.5715	.5964	.0249	.5925	.0210	.5966	.0251	.5936	.0221
.4358	.6342	.6562	.0220	.6533	.0191	.6535	.0193	.6543	.0201
.5108	.6907	.7072	.0165	.7058	.0151	.7029	.0122	.7064	.0157
.5864	.7429	.7522	.0093	.7524	.0095	.7472	.0043	.7525	.0096
.6627	.7921	.7936	.0015	.7951	.0030	.7886	.0035	.7948	.0027
.7395	.8396	.8339	.0057	.8359	.0037	.8291	.0105	.8353	.0043
.7911	.8709	.8615	.0094	.8631	.0078	.8568	.0141	.8626	.0083
.8429	.9023	.8905	.0118	.8915	.0108	.8861	.0162	.8911	.0112
.8950	.9342	.9223	.0119	.9222	.0120	.9184	.0158	.9222	.0120
.9212	.9502	.9396	.0106	.9391	.0111	.9361	.0141	.9392	.0110

.9474	.9666	.9581	.0085	.9574	.0092	.9554	.0112	.9576	.0090
.9842	.9898	.9867	.0031	.9862	.0036	.9856	.0041	.9863	.0035
.9949	.9966	.9956	.0010	.9954	.0012	.9952	.0014	.9955	.0011
Mean deviation			.0093		.0092		.0142		.0091
Max. deviation			.0249		.0210		.0300		.0221

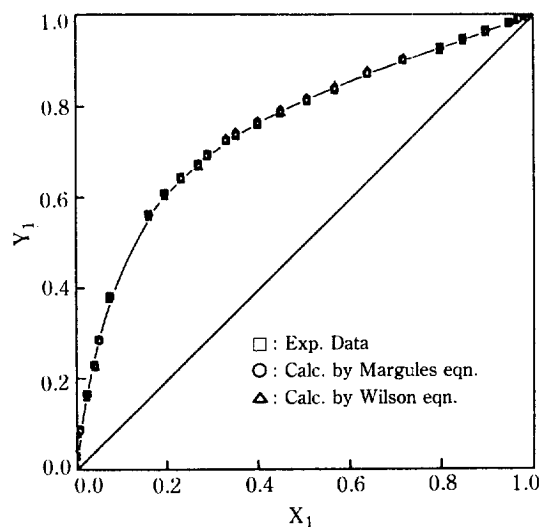


Fig. 4. Comparison of the experimental VLE composition with the value of Glashan & Williamson for the system Methanol-Water at 50°C.

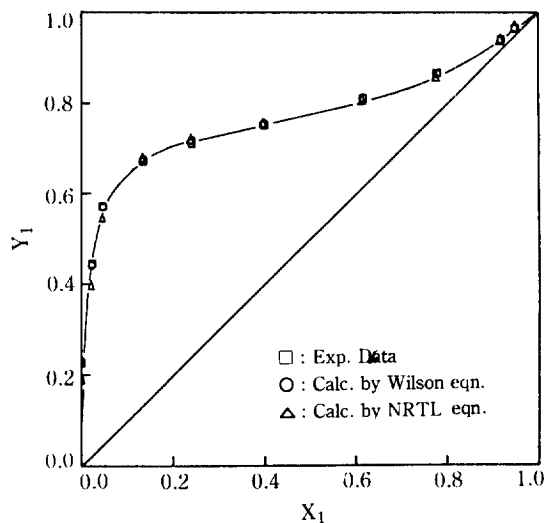


Fig. 6. Comparison of the experimental VLE composition with the value of Park & Rhee for the system Oxazole-Water at 50°C.

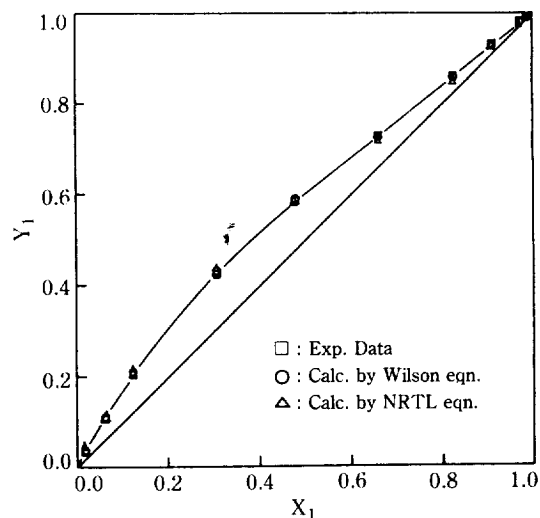


Fig. 5. Comparison of the experimental VLE composition with the value of Park & Rhee for the system Oxazole-Acetonitrile at 50°C.

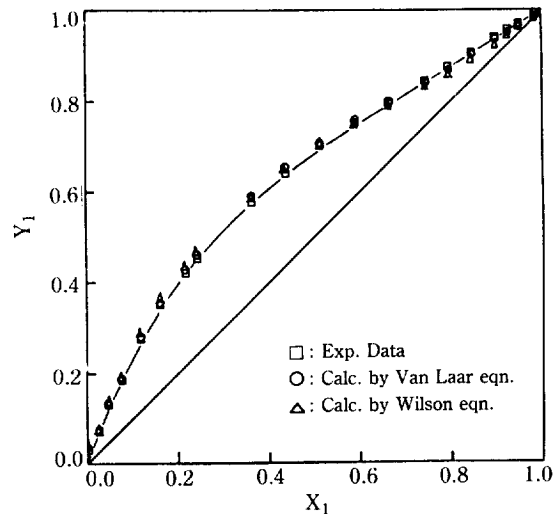


Fig. 7. Comparison of the experimental VLE composition with the value of Schmidt for the system Methylacetate-Benzene at 60°C.

Fig. 2-7은 Interpolation의 편이를 위해 각 2성분계의 기액평형조성을 도식한 것으로, 각 system에 대하여, 실험치와 함께 가장 적은 오차와 가장 큰 오차로 합치된 data를 각각 "o", "△"로 표시하였다.

한편 Redlich & Kister 방법[21]에 의한 열역학적 일치성 시험결과는 모두 1% 내외의 오차로 잘 일치함으로써, HSA로써 측정하고 본 방법에 따라 행해진, 기액평형 data의 계산이 정확히 수행되어졌음을 입증하여 준다.

5. 결 론

HSA 법에 의한 저압하의 2성분계 기액평형 측정실험을 더욱 신속정확하게 수행시켜주는 방법을 개발하여, 기측정된 몇 2성분계에 적용시켜 각각의 기액평형조성을 비교 검토하였으며, 그 결과 1% 내외의 적은 오차로 일치함을 확인하였다. 따라서, 본 연구에서 제시한 HSA용 기액평형 측정방법을 저압하의 2성분계 기액평형측정을 위한 신속 정확한 새로운 형태의 방법으로 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^o	: peak area of chromatogram for pure component i
A_{12}, A_{21}	: parameter used in Margules, Van Laar, NRTL, Wilson equation
B, B_{ij}, B_{ji}	: second virial coefficient
C_1	: calibration constant
D_i	: density of component i
f_i^l	: liquid phase fugacity
f_i^v	: vapor phase fugacity
G^E	: molar excess Gibbs energy
M_i	: molecular weight of component i
P	: total pressure
P_i	: vapor pressure of component i
p_i^o	: vapor pressure of pure component i
R	: universal gas constant
T	: absolute temperature
V_i	: molar volume of pure liquid component i
X_i	: liquid phase mole fraction of component i
Y_i	: vapor phase mole fraction of component i

Greek Letters

α_{ij}	: nonrandomness parameter in the NRTL
---------------	---------------------------------------

equation

γ_i	: activity coefficient of component i
Φ_i	: fugacity coefficient of component i

REFERENCES

1. Malanowski, S.: *Fluid Phase Equilibria*, 8 (1982).
2. Bravo, J.L., et al.: Annual Report 1988, Separation Research Program Center for Energy Studies, Univ. of Texas at Austin (1988).
3. Park, S.J. and Gmehling, J.: *J. Chem. Eng. Data*, 34 (1989).
4. Nagata, I. and Ohta, T.: *J. Chem. Eng. of Japan*, 5, 3 (1972).
5. Walas and Stanley, M.: "Phase Equilibria in Chemical Engineering", Butterworth Publishers (1985).
6. Kolb, B.: *Cz Chemie Technik*, 2 (1972).
7. Hachenberg, H. and Schmidt, A.P.: "Gas Chromatographic Head Space Analysis", Heyden, London (1977).
8. Ioffe, B.V., et al.: "Head Space Analysis & Related Methods in Gas Chromatography", John Wiley & Sons (1984).
9. Schmidt, A.P.: *Chem. Ing. Tech.*, 50 (1978).
10. Hussam, A. and Carr, P.W.: *Anal. Chem.*, 57 (1985).
11. Park, S.J. and Choi, B.H.: *Energy R&D*, 9, 3 (1987).
12. Park, S.J., Choi, B.H. and Rhee, B.S.: *HWAHAK KONGHAK*, 25, 5 (1987).
13. Park, S.J., Choi, B.H. and Rhee, B.S.: The First Korea-Japan Symposium on Separation Technology, Kyungju (1987).
14. Ronc, M. and Ratcliff, G.R.: *Can. J. Chem. Eng.*, 54, 326 (1976).
15. Wilson, S.R., et al.: *J. Chem. Eng. Data*, 24, 2 (1979).
16. Glashan, M.L. and Williamson, A.G.: *J. Chem. Eng. Data*, 21, 196 (1976).
17. Park, S.J.: Thesis, Chungnam National University, Dae-Jeon (1987).
18. Schmidt, G.C.: *Z. Phys. Chem.*, 121, 221 (1926).
19. Kolb, B.: *J. Chromatography*, 122 (1976).
20. Gmehling, J., Onken, U. and Arlt, W.: "Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection", DECHEMA (1981).
21. Redlich, O. and Kister, A.T.: *Ind. Eng. Chem.*, 40, 341 (1948).