

Cyclohexane-Alkanol(C_1 - C_4)계의 기액평형에 관한 연구

오종혁 · 박소진[†] · 유승곤 · 이영길*

충남대학교 공과대학 화학공학과
*한국화학연구소

(1993년 11월 23일 접수, 1994년 6월 11일 채택)

A Study of Vapor-Liquid Equilibria for Systems of Cyclohexane-Alkanol(C_1 - C_4)

Jong Hyeog Oh, So Jin Park[†], Seung Kon Ryu and Young Gil Lee*

Dept. of Chemical Engineering, Chungnam Nat. Univ.

*Korea Research Institute of Chemical Technology

(Received 23 November 1993; accepted 11 June 1994)

요 약

60-75°C 사이의 등온하에서 Cyclohexane-Alkanol(C_1 - C_4)혼합계의 기액평형 조성을 정적 측정방법의 일환인 head space gas chromatography(H.S.G.C)를 이용하여 측정하였다. 측정된 모든 Cyclohexane-Alkanol(C_1 - C_4) 이성분계 혼합물에서 최소공비점이 발견되었고, 특히 Methanol-Cyclohexane계에서는 두 액상영역의 존재로 인한 minimum boiling heterogeneous azeotrope를 보였다. 실험을 통해 얻은 기액평형 데이터는 각각 g^E 모델식인 Margules, van Laar, Wilson, NRTL, UNIQUAC식 등으로 그 상관관계를 알아보았으며, 적분법 및 point-to-point test법에 의한 열역학적 일치성시험도 수행하였다.

Abstract—Isothermal vapor-liquid equilibria have been measured for binary mixtures of Cyclohexane-Alkanol(C_1 - C_4) between 60°C and 75°C by using head space gas chromatography(H.S.G.C), one of the static measuring methods. All the measured binary Cyclohexane-Alkanol systems have minimum boiling azeotrope, and in the Methanol-Cyclohexane system minimum boiling heterogeneous azeotrope was discovered because it has two liquid phase regions. These experimental VLE data were correlated with conventional g^E models; Margules, van Laar, Wilson, NRTL, UNIQUAC. And thermodynamic consistency is tested by the integral and point-to-point test.

1. 서 론

Alkane-Alkanol혼합계의 상평형 데이터는 연관된 혼합물의 분리공정 설계에 직접적으로 사용되는 필수자료가 될 뿐만 아니라 이론적으로도 적은 관능기를 갖는 구조적인 단순성 때문에 기액평형 데이터의 상관관계나 검증에 위한 새로운 이론식의 접근시 항상 기본 데이

타로 사용이 되며, 또한 수소결합이나 회합혼합물의 형성을 설명할 때에도 이용된다[1, 2].

따라서 n-Alkane-1-Alkanol계의 기액평형 데이터는 비교적 많은 편이나, Cycloalkane-1-Alkanol계의 데이터는 상대적으로 많지 않음에 따라 본 실험에서는 나이론6, 나이론66 등의 원료로 쓰이며, 플라스틱 공업 분야에서 용매로 쓰이는 등 다양한 용도로 사용되는[3] Cyclohe-

xane을 택하여 C₁-C₄ alcohol과의 혼합물인 Cyclohexane-Alkanol(C₁-C₄)계에 대한 등온 기액평형 데이터를 상태방정식 및 활동도계수 상관식의 연구자료로서, 또한 직접적으로는 이들 혼합액으로부터 분리회수를 위한 자료로서 측정, 제시하고자 한다.

기액평형 측정방법중 정적방법의 하나인 H.S.G.C에 의한 기액평형 측정은 신속한 기액평형의 측정, 적은 시료량에 의한 휘발성 불순물의 제거과정 생략, 크로마토그래피에 의한 연속적인 자동분석 및 정확도의 신뢰와 같은 장점때문에 널리 사용되고 있다[4, 5]. 그러나 이 방법 역시 기상평형조성 분석을 위해 사전에 보정곡선을 필요로 하며 이에따라 시간적인 손실과 구조적인 실험오차를 수반하게 된다[6]. 따라서 Park 등[6-8]은 일반적인 H.S.G.C에 의한 기액평형 측정방법의 불편함을 보완기 위해 단순히 크로마토그래피에서 적분되어 나오는 크로마토그램의 signal면적과 열역학적 관계수 식만으로부터 기액평형 데이터를 계산해 낼 수 있는 방법을 개발하였고, 그 타당성을 검증한 바 있다. 본 실험에서는 이 방법을 이용하여 Cyclohexane-Alkanol(C₁-C₄)혼합계의 기액평형 데이터를 측정하였으며 Margules[9], van Laar[10], Wilson[11], NRTL[12], UNIQUAC[13] 등의 각 g^E 모델에 의해 상관관계를 조사하였고, 적분법 및 point-to-point test에 의한 열역학적 일치성 시험도 수행하였다.

2. 이 론

기액상간의 평형에서 일반적인 상평형식을 나타내면 다음과 같다.

$$y_i P = x_i \gamma_i P_i^s \exp\left[\frac{V_i(P - P_i^s)}{RT}\right] \quad (1)$$

낮은 압력이라면 (1)식의 exponential항의 poynting correction은 1에 접근하고, 양변의 퓨가시티 계수는 서로 상쇄되므로 (2)식의 간단한 기액상 평형식으로 고칠 수 있다.

$$y_i P = X_i \gamma_i P_i^s \quad (2)$$

Kolb는 실험[14]을 통해 G.C의 크로마토그램 피크면적이 증기압과 비례한다는 사실을 입증하였으며 식 (3)과 같이 쓸 때,

$$A_i = C_i P_i \quad (3)$$

크로마토그램의 피크면적에 연결하여 식 (4)와 같이 쓸 수 있다.

$$\gamma_i = \frac{A_i}{x_i A_i^s} \quad (4)$$

이성분계에서 각각의 활동도계수는 식 (5), (6)으로부터 구할 수 있고

$$\ln \gamma_1 = \int_0^1 \ln(\gamma_1/\gamma_2) dx_1 + x_2 \ln(\gamma_1/\gamma_2) \quad (5)$$

$$\ln \gamma_2 = \int_0^1 \ln(\gamma_1/\gamma_2) dx_1 - x_2 \ln(\gamma_1/\gamma_2) \quad (6)$$

각각의 활동도계수를 일반적인 기액평형식인 (2)에 대입하여 전압력 P를 구할 수 있으며, 이어서 기상 물분율 및 분압을 계산할 수 있다.

한편, glass vial내에서 처음에 주입한 액상은 기상으로 휘발하여 상호간에 평형에 도달하게 되며, 따라서 평형에 이루어진 후의 액상조성은 처음의 액상조성과 다르므로 기상으로 휘발된 만큼 빼주어 식 (7)과 같이 재계산하여야 한다.

$$x_i = \frac{n_i}{n_1 + n_2}, \quad n_i = \frac{V_i d_i}{M_i} - \frac{P_i V'}{RT} \quad (7)$$

Fig. 1은 이 방법의 흐름도를 나타내며 자세한 내용은 기 발표된 바[6]와 같다.

3. 실험

3-1. 실험장치

본 실험에 사용된 장치는 Hewlett-Packard사의 HP 19395A head space sampler(H.S.S)와 같은 회사의 5890 ser.II gas chromatography, 그리고 3394 integrator를 연결하여 사용하였다. Fig. 1의 흐름도에 따른 VLE 데이터의 계산과 g^E모델식에 의한 합치는 IBM PC를 이용하였다. 평형용기인 glass vial내에 정확한 양의 혼합액을 주입하기 위해서는 Denver Instrument사의 AA-200 microbalance를 이용하였다.

3-2. 시약

각 이성분계 기액평형 실험에 사용한 시약은 Aldrich, Merck 시판시약으로 모두 사용전에 molecular sieve 3 Å를 사용하여 drying하였으며 처리후의 순도는 G.C분석을 통해 모두 99.8-99.9% 정도를 보였으며 digital densitymeter를 이용하여 밀도로써 그 순도를 평가해 본 결과는 Table 1에 명시한 바와 같다.

3-3. 분석조건

H.S.G.C에 의한 기상 평형시료 분석에 사용한 carrier

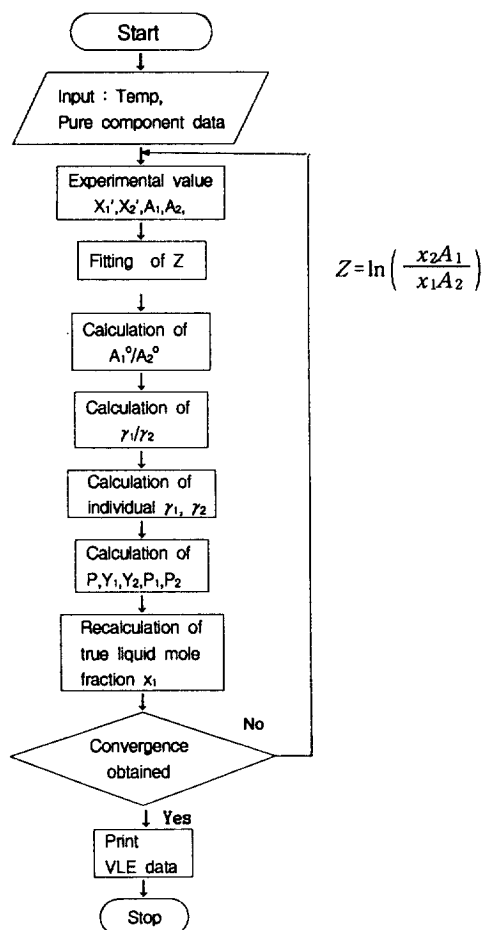


Fig. 1. Flow diagram for the calculation of liquid & vapor phase mole fraction.

gas로는 초고순도의 He 기체를 사용했으며 검출기로는 TCD를 사용하였다. 각 이성분계 기액평형 측정에 따른 분석조건 및 측정온도는 Table 2에 나타내었다.

3-4. 실험방법

H.S.S.내의 항온조의 온도를 Table 2에 명시한 온도로 조절시킨 후 미리 계산한 조성비에 맞게 정확한 중량을 평량하여 약 3 ml의 혼합액을 만든다. 우선 휘발성이 낮은 성분을 먼저 glass vial에 주입한 후 teflon rubber septum과 Al.cap을 이용하여 밀봉한 후 나머지 성분을 syringe를 이용하여 주입하므로써 혼합시료를 만들게 된다.

Glass vial을 항온조에 넣고 2시간 이상 기다려 glass vial내에서 휘발된 기상과 액상사이에서 상평형이 이루어지면 자동시료채취기로 기상만이 채취되어 가스크로마

Table 1. Densities of used chemicals in experiments

Chemicals	$\rho(\text{g/cm}^3)$ at 25°C	
	lit. value	present study
Cyclohexane	0.77388 ^a	0.77385
Methanol	0.78640 ^b	0.78645
Ethanol	0.78500 ^c	0.78503
1-Propanol	0.79957 ^c	0.79948
2-Propanol	0.78082 ^c	0.78101
1-Butanol	0.8060 ^d	0.80584

a : Reference 15, b : Reference 16, c : Reference 17, d : Reference 18

Table 2. Experimental conditions of G.C and head space sampler

Condition	Column	FFAP(25 m×0.2 mm×0.3 μm) Polyethylene-glycole-TPA modified
	Detector	TCD
	Carrier gas	He
	Injector temp.	200°C
	Detector temp.	250°C
	Oven temp.	80°C
Condition of headspace sampler	Bath temp.	60°C, 70°C, 75°C
	Carrier gas	He

Table 3. Antoine constants for each chemicals(lit.[15] value)

Chemicals	A	B	C
Cyclohexane	6.85146	1206.470	223.136
Methanol	8.08097	1582.271	239.726
Ethanol	8.11220	1592.864	226.184
1-Propanol	8.37895	1788.020	227.438
2-Propanol	8.87829	2010.330	252.636
1-Butanol	7.83800	1558.190	196.881

토그래피에 의해 분석되게 된다. 각각의 혼합시료에 대하여 검출된 각 성분의 피크면적은 적분기에서 적분되고 이 값을 이용하여 Fig. 1에 따라 기액평형 데이터를 계산한다.

4. 결과 및 고찰

측정온도에 따른 증기압 데이터 계산에 사용된 Antoine 상수는 문헌치[15]를 사용하였으며, 각각에 사용된 Antoine 상수는 Table 3과 같다.

실험을 통해 얻어진 기액평형 데이터는 각각의 g^E

Table 4. Experimental VLE data of the system Methanol-Cyclohexane at 60°C

Constants	A ₁₂	A ₂₁	Alpha	Mean deviation Δy
Margules	2.4506	2.1655		0.0242
Van Laar	2.4707	2.1625		0.0236
Wilson	2150.4238	470.8916		0.0135
NRTL	1100.9271	1364.0502	0.4456	0.0109
UNIQUAC	-55.6071	2328.7720		0.0115
Experimental data				
P(MMHG)	X ₁	Y ₁	γ_1	γ_2
498.2522	.0078	.2231	22.6141	1.0020
521.5954	.0136	.2594	15.6857	1.0058
568.8066	.0182	.3243	16.0394	1.0054
613.1360	.0292	.3762	12.4864	1.0118
626.8076	.0351	.3910	11.0190	1.0160
639.0512	.0414	.4039	9.8281	1.0206
661.6884	.0463	.4267	9.6272	1.0216
674.6769	.0548	.4391	8.5341	1.0282
800.6145	.0981	.5427	6.9889	1.0427
861.2158	.1504	.5825	5.2624	1.0869
889.3437	.2081	.6013	4.0552	1.1500
884.0088	.2484	.5973	3.3545	1.2164
888.3129	.3021	.6011	2.7885	1.3042
892.9487	.3504	.6055	2.4351	1.3927
891.4596	.3991	.6037	2.1275	1.5102
889.6097	.4490	.6010	1.8788	1.6545
892.2900	.5008	.6066	1.7056	1.8057
892.7318	.5566	.6084	1.5397	2.0250
894.0429	.6001	.6189	1.4549	2.1882
894.6024	.6680	.6238	1.3182	2.6035
897.2951	.7017	.6130	1.2369	2.9897
894.3726	.7517	.6192	1.1625	3.5224
885.8839	.8012	.6337	1.1056	4.1918
866.4515	.8506	.6622	1.0644	5.0306
838.1102	.9005	.6978	1.0248	6.5383
766.9607	.9495	.7919	1.0093	8.1156
759.8399	.9567	.8015	1.0046	8.9354
745.9706	.9635	.8204	1.0023	9.4232
724.1712	.9712	.8513	1.0016	9.6123
706.5819	.9774	.8776	1.0010	9.8468
686.0300	.9853	.9094	.9991	10.8639
660.6729	.9921	.9511	.9994	10.4871

Table 5. Experimental VLE data of the system Ethanol-Cyclohexane at 70°C

Constants	A ₁₂	A ₂₁	Alpha	Mean deviation Δy
Margules	2.2018	1.4855		0.0140
Van Laar	2.2899	1.5266		0.0104
Wilson	1848.4332	128.5737		0.0069
NRTL	587.7370	1295.2144	0.4621	0.0056
UNIQUAC	-296.2671	2414.4753		0.0074
Experimental data				
P(MMHG)	X ₁	Y ₁	γ_1	γ_2
592.8287	.0069	.0876	13.7984	1.0009
624.1733	.0152	.1381	10.4485	1.0039
654.8517	.0232	.1837	9.5534	1.0057
667.8507	.0291	.2021	8.5414	1.0087
696.9466	.0370	.2411	8.3842	1.0093
711.5700	.0431	.2596	7.9089	1.0118
713.5427	.0450	.2620	7.6683	1.0132
734.5867	.0560	.2879	6.9594	1.0184
795.4928	.1016	.3579	5.1664	1.0449
828.8639	.1566	.3963	3.8682	1.0903
837.8131	.2019	.4077	3.1200	1.1426
847.0015	.2590	.4222	2.5459	1.2137
852.6121	.2999	.4331	2.2706	1.2688
856.5966	.3506	.4431	1.9965	1.3498
858.5433	.4126	.4507	1.7294	1.4754
858.4370	.4472	.4498	1.5921	1.5702
857.5517	.4993	.4635	1.4678	1.6887
856.2739	.5567	.4698	1.3325	1.8820
851.0021	.6085	.4841	1.2486	2.0604
845.7449	.6497	.4952	1.1888	2.2395
831.7069	.7024	.5196	1.1344	2.4678
813.2278	.7498	.5489	1.0979	2.6939
796.5155	.8019	.5722	1.0479	3.1617
760.9440	.8494	.6204	1.0248	3.5249
697.8056	.9055	.7054	1.0024	3.9967
627.7260	.9549	.8321	1.0086	4.2992
632.0963	.9591	.8244	1.0018	4.9862
621.8885	.9638	.8420	1.0018	4.9838
596.6099	.9751	.8883	1.0022	4.9225
590.1098	.9776	.9009	1.0028	4.7985
575.8392	.9864	.9293	1.0003	5.5130
562.4233	.9919	.9567	1.0003	5.5355
545.2346	.9989	.9936	1.0001	5.8100

모델식들에 합치해 보았고, 그 때의 parameter와 측정된 기액상 평형 조성 데이터를 Table 4-8에 명시하였다. 여기서 전압 P 및 활동도계수 γ 는 직접 측정된 값이 아닌, 이론에 명시한 바와 같은 열역학적 관계수식을 이용해 계산한 값이며, parameter A_{ij} 는 다음과 같다 [19].

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

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

$$\text{UNIQUAC} : A_{ij} = (u_{ij} - u_{ji}) \text{ cal/mole}$$

실험에 의해 얻어진 기상조성과, g^E 모델식들에 대해 합치한 결과로 얻은 parameter로써 계산한 기상 평형

Table 6. Experimental VLE data of the system Cyclohexane-1-Propanol at 75°C

Constants	A ₁₂	A ₂₁	Alpha	Mean deviation Δy
Margules	1.1297	1.8888		0.0120
Van Laar	1.1851	2.0181		0.0083
Wilson	29.0211	1572.6593		0.0053
NRTL	1214.4130	443.5480	0.5667	0.0048
UNIQUAC	2290.5601	-416.0610		0.0057
Experimental data				
P(MMHG)	X1	Y1	ϕ_1	γ_2
311.1537	.0072	.0642	4.3416	1.0008
321.9155	.0140	.1000	3.6146	1.0027
337.7257	.0208	.1488	3.7801	1.0018
363.4070	.0392	.2204	3.2028	1.0062
373.9020	.0418	.2468	3.4637	1.0029
390.5197	.0510	.2852	3.4211	1.0038
395.4167	.0584	.2961	3.1416	1.0088
444.7981	.1002	.3962	2.7559	1.0186
507.8009	.1474	.4968	2.6837	1.0227
554.4582	.1995	.5581	2.4312	1.0446
592.5087	.2630	.6042	2.1337	1.0858
621.0107	.2995	.6368	2.0698	1.0987
656.5838	.3636	.6752	1.9111	1.1438
671.6633	.4043	.6915	1.8011	1.1868
689.2895	.4541	.7115	1.6931	1.2431
704.0761	.4981	.7289	1.6153	1.2977
706.7279	.5475	.7323	1.4818	1.4269
712.4937	.6000	.7422	1.3817	1.5670
719.2605	.6468	.7565	1.3188	1.6924
725.3165	.6959	.7723	1.2619	1.8533
725.6659	.7509	.7731	1.1712	2.2558
724.4585	.8159	.7928	1.1035	2.7826
721.2434	.8503	.8193	1.0894	2.9713
718.5919	.8992	.8306	1.0407	4.1179
696.5196	.9516	.8811	1.0111	5.8320
692.8904	.9565	.8888	1.0093	6.0472
687.8436	.9648	.8991	1.0049	6.7266
679.9064	.9717	.9152	1.0039	6.9546
675.9505	.9780	.9229	1.0000	8.0737
661.7373	.9854	.9509	1.0010	7.6035
652.1438	.9919	.9706	1.0004	8.1016
640.2749	.9988	.9952	1.0002	8.3866

Table 7. Experimental VLE data of the system Cyclohexane-2-Propanol at 75°C

Constants	A ₁₂	A ₂₁	Alpha	Mean deviation Δy
Margules	1.1698	1.8306		0.0086
Van Laar	1.2146	1.9215		0.0053
Wilson	78.7185	1449.0350		0.0035
NRTL	1114.7322	392.7961	0.5062	0.0034
UNIQUAC	2175.1870	-405.0809		0.0032
Experimental data				
P(MMHG)	X1	Y1	γ_1	γ_2
565.1588	.0065	.0282	3.8537	1.0004
576.4808	.0139	.0534	3.4777	1.0014
589.5299	.0212	.0816	3.5679	1.0009
600.2782	.0284	.1039	3.4394	1.0018
609.6120	.0355	.1230	3.3097	1.0031
620.6489	.0448	.1451	3.1546	1.0051
628.9243	.0509	.1614	3.1281	1.0055
638.4796	.0568	.1797	3.1683	1.0048
692.0386	.1017	.2732	2.9136	1.0133
729.2792	.1500	.3352	2.5547	1.0321
770.4055	.1986	.4009	2.4376	1.0423
803.1693	.2511	.4510	2.2612	1.0655
826.7878	.3013	.4882	2.1004	1.0959
846.8047	.3571	.5218	1.9399	1.1397
855.7371	.4014	.5391	1.8018	1.1923
865.2066	.4492	.5609	1.6933	1.2484
869.4692	.4984	.5735	1.5683	1.3380
872.2585	.5535	.5878	1.4523	1.4570
872.9098	.6016	.5994	1.3635	1.5882
871.8100	.6510	.6147	1.2905	1.7417
868.6183	.7036	.6303	1.2197	1.9608
863.2896	.7494	.6464	1.1672	2.2047
854.7961	.8003	.6647	1.1130	2.5971
838.5604	.8490	.6935	1.0738	3.0800
815.7866	.9000	.7265	1.0324	4.0369
764.9115	.9498	.7998	1.0097	5.5217
746.1116	.9640	.8255	1.0016	6.5496
722.9731	.9704	.8590	1.0033	6.2284
687.9172	.9848	.9138	1.0007	7.0432
666.4966	.9917	.9493	1.0001	7.4005
641.2831	.9990	.9938	1.0001	7.4850

조성간의 평균편차는 $\Delta Y(|Y_{exp} - Y_{calc}|)$ 로 표시하였는데 전 혼합물계에서 1%이내의 오차로 좋은 상관관계를 보였으며, 그 중에 Cyclohexane-2-Propanol 혼합계에서는 UNIQUAC식에 가장 작은 오차를 보였으며 다른 모든 system에서는 NRTL식에 가장 작은 오차로 합쳐되었다.

Fig. 2는 내삽의 용이성을 위해 각 이성분계에 대한 기액상 평형조성을 도시한 X-Y조성 도표로서 Methanol-Cyclohexane 혼합계의 경우에는 Methanol조성 약 0.62 정도에서 공비점을 보였으며, Ethanol-Cyclohexane 혼합계는 Ethanol조성 0.45, 그리고 Cyclohexane과 -1-Propanol, -2-Propanol, -1-Butanol 혼합계의 경우에는 각각 Cyclohexane 조성 0.75, 0.60, 0.94부근에서 공비

Table 8. Experimental VLE data of the system Cyclohexane-1-Butanol at 75°C

Constants	A_{12}		A_{21}		Alpha	Mean deviation Δy			
Margules	1.0533		1.6307			0.0109			
Van Laar	1.0124		1.7847			0.0093			
Wilson	49.3439		1307.2781			0.0081			
NRTL	1110.5642		417.7179		0.69629	0.0076			
UNIQUAC	652.7263		− 219.3599			0.0091			
Experimental data					Experimental data				
P(MMHG)	X1	Y1	γ_1	γ_2	P(MMHG)	X1	Y1	γ_1	γ_2
141.0414	.0072	.0947	2.8942	.9988	556.8967	.4996	.8538	1.4919	1.2639
163.6498	.0174	.2284	3.3707	.9980	583.6477	.5554	.8703	1.4337	1.3222
161.8139	.0198	.2188	2.8106	1.0014	584.8262	.5944	.8711	1.3435	1.4439
181.6319	.0294	.3128	3.0287	.9988	595.6792	.6528	.8791	1.2577	1.6103
197.0504	.0372	.3718	3.0868	.9984	603.5392	.6997	.8859	1.1979	1.7813
193.5862	.0418	.3592	2.6068	1.0054	626.0846	.7570	.9061	1.1748	1.8794
203.5382	.0480	.3947	2.6263	1.0049	629.6926	.8000	.9098	1.1226	2.2060
223.2118	.0558	.4551	2.8551	1.0004	639.2405	.8483	.9224	1.0897	2.5388
272.4591	.1006	.5676	2.4100	1.0171	641.6713	.8990	.9274	1.0377	3.5833
352.6298	.1511	.6869	2.5138	1.0099	643.0972	.9445	.9435	1.0071	5.0858
378.0411	.1907	.7142	2.2195	1.0369	642.7631	.9566	.9514	1.0021	5.6007
409.9109	.2438	.7454	1.9647	1.0718	642.2389	.9644	.9568	.9988	6.0600
444.7779	.3027	.7758	1.7870	1.1108	641.5332	.9713	.9619	.9959	6.6175
469.8598	.3498	.7959	1.6759	1.1454	640.3857	.9780	.9676	.9933	7.3169
524.5116	.4088	.8339	1.6770	1.1448	638.0485	.9849	.9799	.9952	6.5846
544.0817	.4508	.8458	1.6004	1.1866	636.5603	.9924	.9917	.9971	5.4492

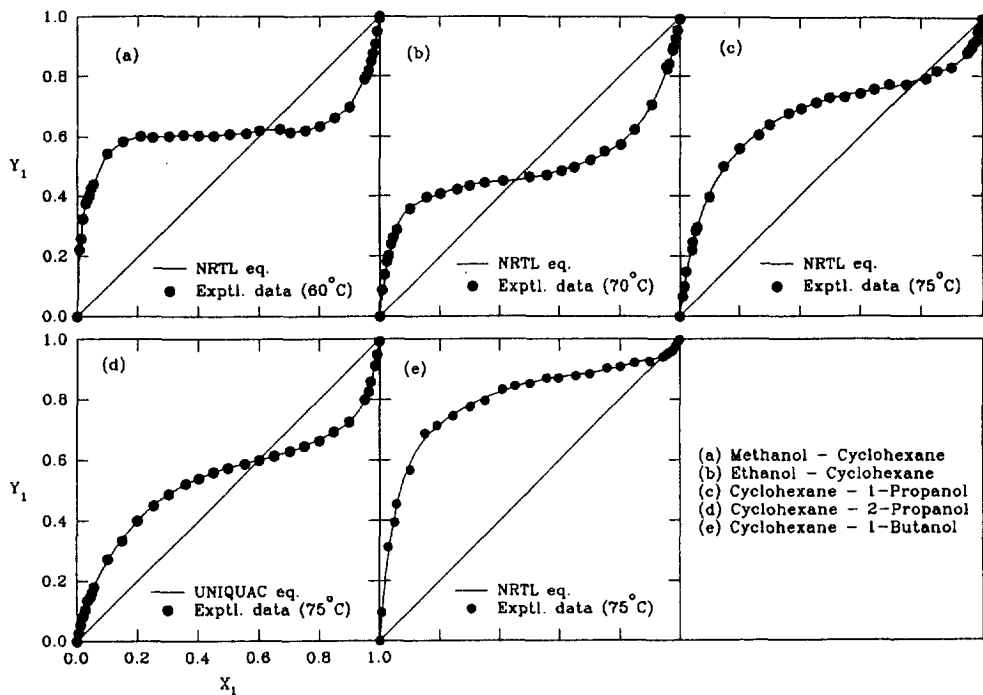


Fig. 2. X-Y diagrams for systems of Cyclohexane mixtures.

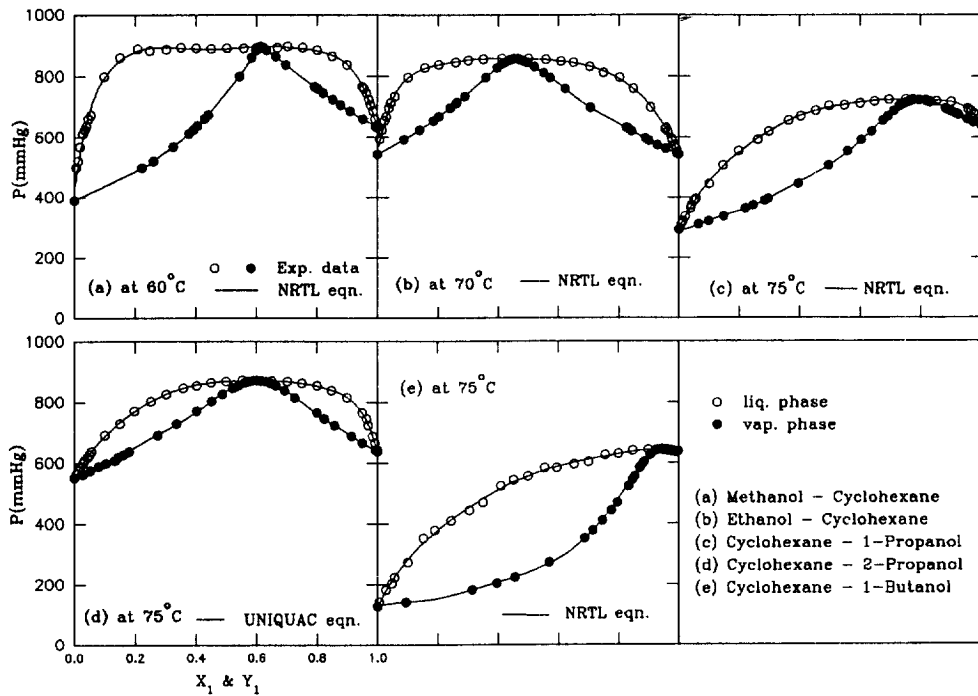


Fig. 3. Total pressure for systems of Cyclohexane mixtures.

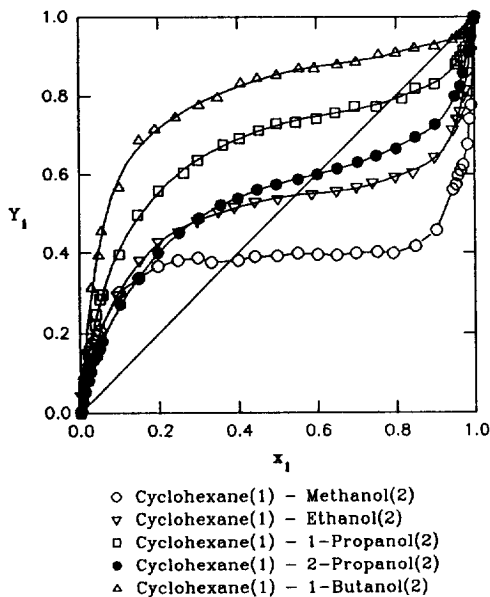


Fig. 4. Comparison of X-Y diagram for Cyclohexane-Alkanol systems.

점을 보였다. 그리고 Fig. 3에는 실험한 혼합계의 P-X-Y 도표를 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이 실험한 전 이성분계에서 최소공비점을 보였고, 특히, Methanol-

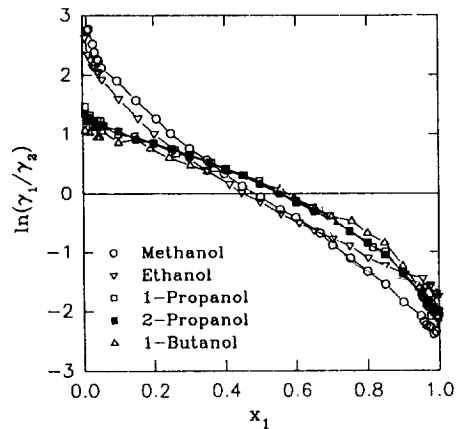


Fig. 5. Integral thermodynamic consistency test for the system of Cyclohexane with Alkanol.

Cyclohexane혼합계는 불용영역으로 인한 minimum boiling heterogeneous azeotrope를 보였다. Fig. 4는 Methanol, Ethanol과 Cyclohexane혼합계까지도 Cyclohexane을 제(1)성분으로 선택했을 때의 Cyclohexane (1)-Alkanol(2) 혼합계의 X-Y 조성을 비교해 본 것으로 Alkanol의 탄소수가 증가할수록 공비점이 조성 (1)이 농후한 지역으로 이동해 가고 있음을 알 수 있다.

Fig. 5에 보였듯이 Redlich-Kister의 적분방법[20]을 통한 열역학적 일치성 시험에서 각 이성분계의 경우 모두 1% 이내의 오차를 보임으로 미루어 본 방법에 의해 행해진 기액평형 데이터의 계산방법이 정확히 수행되어 졌음을 알 수 있었고, Fredenslund가 수정한 point-to-point test[21]에 의한 열역학적 일치성 시험결과도 모든 point에서 1% 이내의 오차로 일치함에 따라, H.S.G.C를 사용하여 측정 제시한 Cyclohexane-Alkanol 이성분계 데이터가 정확도의 필요조건을 만족하였으며, 이들 데이터의 신빙성을 확인할 수 있었다.

5. 결 론

Cyclohexane-Alkanol혼합계의 기액평형을 H.S.G.C를 이용하여 측정하였다. 각 혼합계를 g^E 모델식들에 합치시켜 각 식들에 사용된 parameter를 구하였으며, 이들 parameter로 재계산된 값은 측정값과 1% 이내의 오차로 좋은 상관관계를 보임을 알았다. 모든 Cyclohexane-Alkanol(C_1-C_4)혼합계에서 최소 공비점을 발견하였으며, 특히 Methanol-Cyclohexane혼합계에서는 불용영역으로 인한 minimum boiling heterogeneous azeotrope를 보였다. Redlich-Kister의 적분방법과 Fredenslund의 point-to-point test에 의한 열역학적 일치성 시험결과 1% 이내의 오차로 잘 일치함을 확인하였다.

사용기호

A, B, C: constants of 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, Wilson, NRTL, UNIQUAC equations
 C_1 : calibration constant
 g_{ij} : interaction parameter in NRTL equation
 P : total pressure
 P_i : vapor pressure of component i
 P_i^o : vapor pressure of pure component i
 R : gas constant
 T : absolute temperature
 u_{ij} : interaction parameter in UNIQUAC equation
 V_i : molar volume of pure liquid component i
 V' : volume of head space
 x_i : liquid phase mole fraction of component i
 y_i : vapor phase mole fraction of component i

그리스 문자

α : nonrandomness parameter in NRTL equation
 γ_i : activity coefficient of component i
 ϕ_i : fugacity coefficient of component i
 λ_{ij} : interaction parameter in Wilson equation

참고문헌

- Ormanoudis, C., Dakos, C. and Panayiotou, C.: *J. Chem. Eng. Data*, **36**, 1(1991).
- Subhash, C. A. and Jean-Pierre, E. G. et al.: *J. Chem. Eng. Data*, **20**, 2(1975).
- Foster, D. S.: "Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis", John Wiley and Sons(1979).
- Schmidt, A. P.: *Ind. Eng. Chem.*, 50(1978).
- Hussam, A. and Carr, P. W.: *Anal. Chem.*, 57(1985).
- Park, S. J., Choi, B. H. and Rhee, B. S.: *HWAHAK-KONGHAK*, **25**, 5(1987).
- Park, S. J. and Choi, B. H.: *Energy R&D*, **9**, 3(1987).
- Park, S. J. and Rhee B. S.: *HWAHAK KONGHAK*, **28**, 4(1990).
- Margules, M. S.: *S.-B. Akad. Wiss. Wien, Math.-Naturwiss.* KI, II, **104**, 1234(1895).
- Van Laar, J. J.: *Z. Phys. Chem.*, **72**, 723(1910).
- Wilson, G. M.: *J. Amer. Chem. Soc.*, **86**, 127(1964).
- Renon, H. and Prausnitz, J. M.: *AIChE J.*, **14**, 135(1968).
- Abrams, D. S. and Prausnitz, J. M.: *AIChE J.*, **21**, 116(1975).
- Kolb, B.: *J. Chromatography*, 122(1976).
- Arimoto, A., Ogawa, H. and Murakami, S.: *Thermochimica Acta*, **163**, 191(1990).
- Riddick, J. A. and Bunger, E. B.: "Organic Solvents. Physical Properties and Methods of Purification", Wiley-Interscience, New York, 4th edn. 1986.
- Pettenati, C., Alessi, P., Fermeglia, M. and Kikic, I.: *Thermochimica Acta*, **162**, 203(1990).
- Dean, J. A.: "Handbook of Organic Chemistry", Donnelly & Sons Co., 1987.
- Gmehling, J., Onken, U. and Arlt, W.: "Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection", DECHEMA(1981).
- Redlich, O. and Kister, A. T.: *Ind. Eng. Chem.*, **40**, 345(1948).
- Fredenslund, A., Jones, R. L. and Prausnitz, J. M.: *AIChE J.*, **21**, 1086(1975).