

공비혼합물을 형성하는 삼성분계의 액-액 평형

강 춘 형

전남대학교 공과대학 화학공학과
(1994년 9월 5일 접수, 1995년 1월 9일 채택)

Liquid-Liquid Equilibria of Azeotropic Ternary Mixtures

Choon-Hyoung Kang

Dept. of Chem. Eng., Chonnam National University, 300 Yongbong-Dong, Kwangju 500-757, Korea
(Received 5 September 1994; accepted 9 January 1995)

요 약

Entrainer로써 각각 ethyl acetate, N-propyl acetate, N-butyl acetate를 포함하며 공비혼합물을 형성하는 물-초산-entrainer의 삼성분계에 대하여 25°C 와 40°C 에서 적정법과 cross-section method를 이용하여 용해도 곡선과 tie-line을 결정하였다. 또 이들 액-액 평형 실험결과들을 UNIQUAC model을 이용하여 잘 correlation할 수 있었고 물과 초산의 이성분계각의 UNIQUAC parameter들은 entrainer의 종류에는 별 영향이 없으나 상분리가 일어나는 온도에는 민감함을 보였다.

Abstract—For the azeotropic ternary systems which contain water, acetic acid, and either ethyl acetate, or N-propyl acetate, or N-butyl acetate as the entrainer, the binodal curves and the tie-lines are, respectively, determined using the titration method and the cross-section method at 25°C and 40°C. With the UNIQUAC model, these experimental equilibrium data are correlated with good accuracy. The UNIQUAC parameters for the binary pair of water and acetic acid are almost entrainer-independent. However those model parameters appear to be influenced by the temperature of phase separation to a considerable extent.

1. 서 론

화학공정 중의 액상 반응은 대부분 반응이 일어나는 조건을 원활히 하기 위하여 유기 용매를 사용한다. 이러한 용매의 사용은 생산되는 제품의 생산비에 직접적인 영향을 줄 뿐 아니라 외부로 배출되는 경우 심각한 환경오염을 초래할 수 있다. 그러므로 용매를 이용하는 화학공정에서는 용매를 회수하는 공정의 효과적 운전이 필요하다.

Polyester의 원료인 Terephthalic Acid(TA)공정에서는 초산(HOAc)을 p-xylene의 산화 반응에서의 용매로

사용하고 있으며 이 용매는 반응에서 생성되는 물과 혼합되어 회수된다[1]. 초산을 재사용하기 위하여서 초산과 물을 증류로써 분리한다. 여기서 분리된 초산은 산화반응에 순환되어 재사용되며 분리된 물은 외부로 방출된다. 만약에 방출되는 물속의 초산농도가 너무 높으면 공정에서의 초산 소모량이 증대되어 TA의 생산가 상승의 원인이 될 뿐만 아니라 환경 오염을 유발할 수 있다. 그러므로 폐수속의 초산 농도는 엄격하게 관리되어야 한다.

그러나 초산과 물의 혼합물을 전통적인 증류로써 분리하고자 할 때는 초산과 물의 비등점 차이와 비열이

Table 1. Physical properties of chemicals

Chemical	Density*	n_D^{20}	b.p., °C	r	q	Source	Purity**
HOAc	1.049	1.3718	118	2.23	2.04	Junsei	99.7
EtAc	0.898	1.3719	77	3.4786	3.116	Junsei	99.5
NPA	0.887	1.3844	101.6	4.153	3.656	Aldrich	99.0
NBA	0.8826	1.3951	125	4.8274	4.196	Junsei	99.0
water	0.997	1.3330	100	0.92	1.42		

*: in g/cm³ at 25°C

**: wt%

커서 필요한 증류탑의 높이와 heat duty가 커서 경제성이 없으므로 적당한 entrainer를 사용하여 혼합물의 비등점을 강하시켜서 보다 낮은 온도에서 물과 entrainer가 주성분인 공비혼합물과 초산을 분리시킨다[2,3]. 분리된 공비혼합물은 증류탑의 상부로 유출되고 비등점이 높은 초산은 탑의 하부로 배출되어 공정 중에 재사용한다. 탑의 상부로 빠져나온 공비혼합물은 냉각된 후 decanter에서 대부분 물로 구성된 물층과 주성분이 entrainer인 entrainer층으로 분리되어 물층은 외부로 배출되고 entrainer층은 탑의 상부로 유입되어 재사용한다. 만약에 decanter에서의 액-액 분리가 효과적으로 일어나지 않으면 초산과 entrainer가 유출되어 손실될 뿐만 아니라 이로 인한 환경오염이 초래될 수도 있다. 산업적으로는 N-propyl acetate(NPA)와 N-butyl acetate(NBA)를 entrainer로 사용하고 있으며 대부분의 entrainer와 초산의 손실은 이 decanter의 액-액 분리가 완벽하게 이루어지지 않기 때문이다. 그러나 문헌에는 한정된 실험결과만이 보고되어 있어 광범위한 평형 data를 필요로 하는 decanter의 최적 운전조건의 결정이 어렵다.

본 연구에서는 decanter의 효과적인 운전조건을 위하여 필요한 공비혼합물을 형성하는 물-초산-entrainer의 삼성분계에 대하여 25°C와 40°C에서의 실험적인 액-액 상평형 거동을 관찰하고 maximum likelihood principle에 충실한 목적함수를 이용하여 실험적인 상평형 거동을 가장 어울리도록 예측할 수 있는 UNIQUAC model의 parameter들을 결정하였다.

2. 실험

공비혼합물을 형성하는 삼성분계의 entrainer로는 ethyl acetate(EtAc), NPA, NBA를 더 이상의 정제없이 공급받은 대로 사용하였으며 물은 2차 증류하여 사용하였다. 실험에 사용된 시약들의 공급처와 물성치를 Table 1에 수록하였다.

2-1. 용해도 곡선 실험

각 삼성분계의 용해도 곡선은 Haad와 Edmister[6]와 같은 실험장치를 이용하여 적정법[4]으로 결정하였다. $\pm 0.1^\circ\text{C}$ 로 유지되는 항온조와 연결되어 순환되는 물로 jacket되도록 pyrex로 제작한 250 ml 정도의 평형 cell 내에 미리 조제된 성분비를 갖는 물과 entrainer의 혼합물을 일정량 넣은 후 눈금이 ± 0.02 ml인 microburet을 이용하여 초산을 천천히 떨어뜨려 두 상의 용액이 최초로 맑아지는 점에서의 조성을 구하였다. 다시 용액이 뿌여질 때까지 entrainer를 첨가한 후 용액이 맑아질 때까지 초산으로 적정하여 그 때의 조성을 구하는 실험을 반복하여 전체의 용해도 곡선을 결정하였다. 이때 자석식 교반기를 이용하여 충분히 교반하면서 적정하였다. 일정온도에서 각 삼성분계의 용해도 곡선은 적어도 30개이상의 적정점들을 연결하여 결정하였다.

2-2. Tie-line 실험

Tie-line을 결정하기 위하여 cross section method[5, 6]를 이용하였다. 서로 다른 3개의 물과 entrainer의 중량비를 갖는 용액을 만들고 여기에 일정량의 초산을 첨가하여 충분히 혼돈 후 $\pm 0.1^\circ\text{C}$ 의 범위에서 조절되는 항온조에서 24시간 방치하여 평형에 도달하도록 하여 분리된 두 상 중 한 상의 굴절율을 측정하여 전체 용액의 초산농도와 굴절율을 두 축으로 하는 그림을 그렸다. 한 tie-line선상에 있는 두 상의 조성은 물과 entrainer의 중량비율과 무관하므로 서로 다른 3개의 물과 entrainer의 중량비를 갖는 시료를 이용하여 얻은 두 상 중 동일한 상의 굴절율이 같은 점을 연결하면 한 tie-line 위에 위치하는 각 시료의 초산농도가 결정된다. 동일한 굴절율을 갖는 각 시료의 초산농도를 잇는 직선을 연장하여 용해도 곡선과 만나는 두 점이 바로 결정된 tie-line선상의 임의의 시료에 대한 평형에서의 두 상의 조성이 된다. 본 실험에서는 이렇게 결정된 tie-line을 직선으로 나타내고 위에서 결정된 용해도 곡선을 다항식으로 표시하여 두 선이 만나는 점을 해석적으로 구

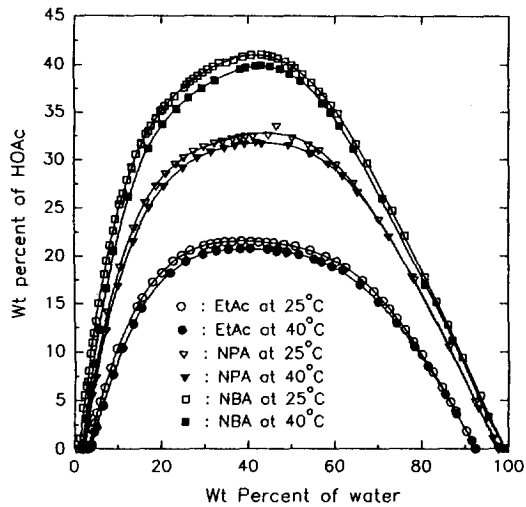


Fig. 1. Experimental binodal curves for water/HOAc/entrainer systems.

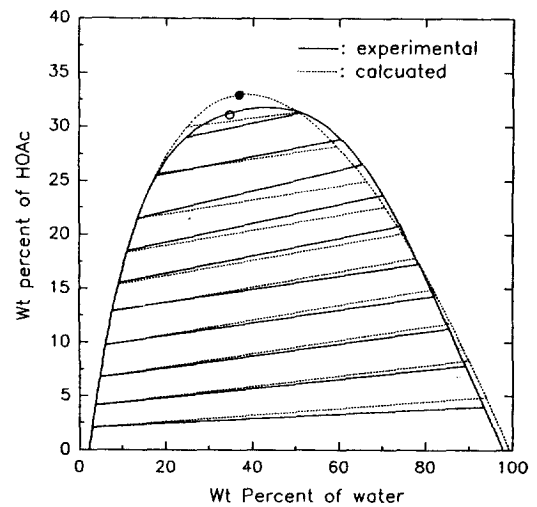


Fig. 3. Experimental and calculated binodal curves and tie-lines of water/HOAc/NPA system at 40°C. (circles are the estimated plait points)

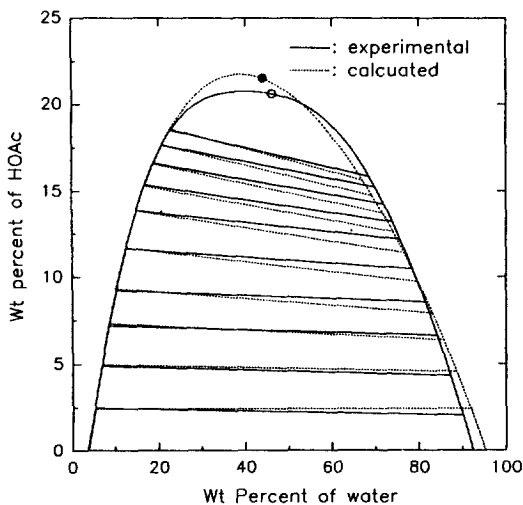


Fig. 2. Experimental and calculated binodal curves and tie-lines of water/HOAc/EtAc system at 40°C. (circles are the estimated plait points)

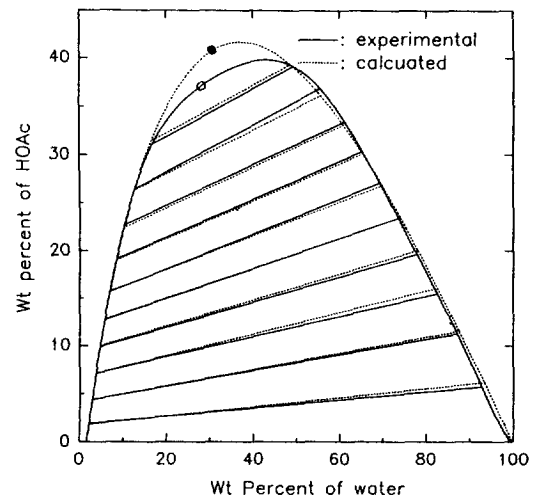


Fig. 4. Experimental and calculated binodal curves and tie-lines of water/HOAc/NBA system at 40°C. (circles are the estimated plait points)

함으로써 그림을 읽어 조성을 결정할 때 나타나는 오차의 여지를 줄였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1에는 25°C와 40°C에서 적정법을 이용하여 결정된 각각의 entrainer를 포함하는 삼성분계들의 용해도 곡선을 비교하여 나타내었으며 각 용해도 곡선은 최소한

30개 이상의 실험치를 이용하여 결정하였다. 또한 각 삼성분계에 대하여 cross-section method를 이용하여 결정한 tie-line의 평형조성을 Table 2에 정리하였으며 40°C에서의 각 삼성분계에 대한 tie-line과 용해도 곡선을 Fig. 2-4에 보였다. EtAc, NPA, NBA순으로, 온도가 낮을수록 상분리 영역이 넓어지며 tie-line은 임계점부근으로 접근할수록 기울기가 심해진다. NPA와 NBA의

Table 2. Experimental tie lines for water/HOAc/entrainer systems(wt%)

Entra- iner	Entrainer layer			Water layer			Entra- iner	Entrainer layer			Water layer		
	Water	HOAc	Entrainer	Water	HOAc	Entrainer		Water	HOAc	Entrainer	Water	HOAc	Entrainer
EtAc	T=25°C							4.19	6.91	88.90	85.51	11.23	3.26
	3.57	0.91	95.51	91.37	0.91	7.71		4.82	8.47	86.71	83.75	12.87	3.38
	4.04	1.80	94.15	90.29	1.80	7.91		5.47	10.00	84.53	82.00	14.47	3.53
	4.54	2.69	92.76	89.13	2.69	8.18		6.09	11.38	82.53	80.31	15.98	3.70
	5.06	3.58	91.37	88.05	3.58	8.37		6.92	13.09	79.99	78.65	17.44	3.91
	5.60	4.46	89.94	86.97	4.46	8.57		7.66	14.51	77.83	77.12	18.73	4.15
	6.17	5.35	88.48	85.89	5.35	8.76		8.54	16.09	75.38	75.16	20.34	4.51
	6.75	6.24	87.01	84.73	6.24	9.03		9.44	17.58	72.98	73.22	21.84	4.95
	7.33	7.12	85.55	83.64	7.12	9.23		10.02	18.45	71.53	71.82	22.87	5.31
	8.05	8.01	83.94	82.49	8.01	9.50		11.62	20.66	67.73	68.98	24.81	6.21
	8.95	9.22	81.83	81.05	9.11	9.84		13.01	22.31	64.68	66.93	26.08	6.99
	10.25	10.83	78.91	78.81	10.70	10.49		14.28	23.63	62.09	63.93	27.73	8.34
	11.23	11.83	76.94	77.51	11.59	10.91		16.14	25.30	58.57	61.03	29.09	9.89
	12.31	12.96	74.73	75.85	12.63	11.52		18.43	26.96	54.61	57.28	30.48	12.24
	13.39	13.90	72.71	74.55	13.41	12.04		21.92	28.85	49.23	53.99	31.40	14.61
	14.66	14.97	70.37	73.25	14.17	12.58		NPA T=40°C					
	16.25	16.08	67.68	71.01	15.35	13.64		2.54	1.09	96.37	95.62	1.96	2.42
	17.76	17.04	65.19	69.28	16.16	14.57		2.88	2.07	95.05	93.29	4.00	2.70
	19.28	17.90	62.82	67.26	17.04	15.70		3.27	3.15	93.58	91.30	5.81	2.89
	20.87	18.66	60.48	65.24	17.82	16.94		3.62	4.10	92.28	89.09	7.85	3.06
	21.81	19.06	59.13	64.23	18.17	17.60		4.12	5.40	90.49	87.28	9.54	3.18
EtAc	T=40°C							4.66	6.75	88.59	85.40	11.28	3.32
	5.21	2.46	92.34	90.15	2.04	7.81		5.25	8.16	86.59	83.86	12.70	3.44
	5.95	3.56	90.49	88.90	3.06	8.03		5.97	9.77	84.25	82.08	14.31	3.61
	6.81	4.89	88.30	87.34	4.32	8.34		6.74	11.37	81.90	80.55	15.66	3.79
	7.44	5.80	86.76	86.14	5.19	8.66		7.53	12.92	79.54	78.63	17.32	4.05
	8.49	7.17	84.34	84.21	6.64	9.16		8.31	14.33	77.36	76.75	18.87	4.38
	9.16	8.08	82.76	82.95	7.51	9.54		9.00	15.52	75.48	74.25	20.83	4.92
	10.10	9.22	80.68	81.47	8.54	10.00		9.84	16.85	73.31	72.24	22.30	5.46
	11.23	10.48	78.29	79.74	9.64	10.62		10.97	18.49	70.53	70.23	23.67	6.10
	12.37	11.65	75.98	78.49	10.48	11.03		12.11	19.98	67.91	67.86	25.15	6.99
	12.77	12.07	75.15	77.98	10.82	11.21		13.36	21.43	65.21	65.35	26.55	8.10
	14.80	13.86	71.35	75.67	12.19	12.14		15.66	23.70	60.64	63.16	27.62	9.22
	16.13	14.88	68.99	74.89	12.68	12.43		17.91	25.48	56.61	60.18	28.88	10.95
	16.75	15.38	67.87	73.93	13.21	12.83		20.86	27.30	51.84	56.09	30.20	13.71
	17.85	16.08	66.07	73.00	13.63	13.37		24.83	29.05	46.13	51.11	31.25	17.64
	18.79	16.63	64.58	72.00	14.26	13.75		NBA T=25°C					
	19.73	17.13	63.15	71.29	14.62	14.09		1.31	1.28	97.41	94.56	4.85	0.59
	20.74	17.66	61.60	70.04	15.23	14.74		1.69	2.89	95.42	91.12	7.89	0.99
	21.37	17.93	60.71	69.73	15.36	14.91		2.13	4.47	93.40	87.94	10.97	1.10
	22.78	18.49	58.73	68.63	15.87	15.50		2.38	5.48	92.14	85.91	12.73	1.36
	24.42	19.06	56.52	67.77	16.25	15.98		2.82	6.82	90.36	84.12	14.61	1.27
NPA	T=25°C							3.26	8.43	88.31	81.31	17.20	1.49
	2.10	1.03	96.87	95.83	1.69	2.48		3.70	9.95	96.35	78.81	19.46	1.73
	2.55	2.38	95.07	93.68	3.62	2.70		4.13	11.19	84.67	77.31	21.04	1.65
	2.90	3.40	93.70	91.80	5.35	2.85		4.76	13.03	82.21	75.50	22.62	1.88
	3.27	4.45	92.28	89.64	7.36	3.00		5.45	14.83	79.72	72.37	25.47	2.16
	3.71	5.64	90.65	87.43	9.43	3.14		6.32	17.09	76.59	69.25	28.21	2.54

Table 2. Continued

Entra- iner	Entrainer layer			Water layer		
	Water	HOAc	Entrainer	Water	HOAc	Entrainer
	7.01	18.86	74.13	67.12	29.95	2.93
	7.95	20.62	71.43	64.69	32.00	3.31
	8.64	22.24	69.12	62.94	33.17	3.90
	9.33	23.44	67.23	60.69	34.86	4.46
	10.40	25.35	64.25	59.25	35.76	5.00
	11.65	27.08	61.27	56.56	37.22	6.22
	12.71	28.66	58.63	53.66	38.57	7.77
	16.28	32.45	51.27	49.53	40.00	10.47
	18.66	34.25	47.08	45.46	40.79	13.76
NBA	T=40°C					
	1.85	0.83	97.32	92.45	3.14	1.41
	2.16	1.92	95.92	92.88	5.72	1.40
	2.54	3.12	94.34	89.87	8.65	1.47
	2.88	4.36	92.76	87.23	11.27	1.51
	3.32	5.77	90.91	84.55	13.80	1.64
	3.76	7.09	89.15	82.61	15.51	1.88
	4.32	8.48	87.20	80.26	17.62	2.12
	4.76	9.89	85.35	77.97	19.65	2.38
	5.26	11.32	83.42	75.78	21.57	2.65
	5.79	12.73	81.48	73.59	23.41	3.00
	6.32	14.18	79.50	71.59	25.18	3.24
	7.01	15.74	77.25	69.27	27.10	3.63
	7.76	17.54	74.69	67.14	28.90	3.96
	8.52	19.16	72.32	65.34	30.35	4.31
	9.46	21.00	69.54	63.09	32.04	4.87
	10.27	22.70	67.03	61.15	33.45	5.40
	11.52	24.65	63.82	58.71	35.01	6.28
	12.65	26.38	60.97	55.51	36.85	7.63
	14.97	29.27	55.76	51.66	38.43	9.91
	16.78	31.06	52.16	49.25	39.15	11.60

경우에는 온도의 영향이 작으나 EtAc의 경우에는 온도가 높을수록 tie-line은 더욱 asymmetric해짐을 보이고 있다.

실험결과와 건전성을 확인하기 위하여 Hand[7], Othmer-Tobias[8], Ishida[9]의 상관관계식들을 이용하여 실험치를 correlation하고 상관계수들을 결정하였다.

$$\text{Hand} : \log(w_{31}/w_{11}) = M \log(w_{32}/w_{22}) + N \quad (1)$$

$$\begin{aligned} \text{Othmer-Tobias} : \log[(1-w_{11})/w_{11}] \\ = M \log[(1-w_{22})/w_{22}] + N \end{aligned} \quad (2)$$

$$\begin{aligned} \text{Ishida} : \log(w_{31}w_{12}/w_{32}w_{11}) \\ = M \log(w_{21}w_{12}/w_{22}w_{11}) + N \end{aligned} \quad (3)$$

여기서 w_{ij} 는 j상에서의 i성분의 중량 분율을 나타낸다.

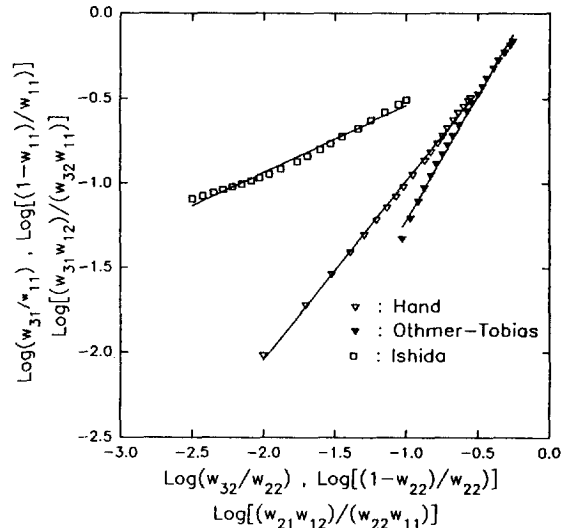


Fig. 5. Correlations of experimental tie-lines for water/HOAc/NBA system at 25°C.

하첨자 i는 entrainer, 물, 초산의 경우를 각각 1, 2, 3으로 표시하고 entrainer층은 $j=1$ 로, 물층은 $j=2$ 로 나타낸다. Fig. 5는 25°C에서의 물-초산-NBA계의 실험적 평형조성을 위의 상관 관계식에 적용한 예시이다. 이 삼성분계의 경우 30°C에서의 실험결과는 Hand식이나 Othmer-Tobias식을 적용하여 기울기가 다른 두 개의 직선으로 나타내었으나[10], 본 연구에서는 실험결과를 실험의 전범위에서 한 개의 직선으로 잘 나타낼 수 있었다. 그밖의 계에 대한 상관 계수들과 각 상관 관계식에 의한 적합의 정확도를 Table 3에 나타내었다. 적합의 정확도는 index of determination(R)으로 판정하였으며 R값은 다음과 같이 계산되는 값이다[11].

$$R = \frac{\sum_k [g(x_k) - \hat{y}]^2}{\sum_k [y_k - \hat{y}]^2} \quad (4)$$

여기서 $\hat{y} = 1/m \sum_k y_k$ 이고 m은 적합에 사용된 실험치의 숫자이며 y_k 는 실험조건 x_k 에서의 실험치이고 $g(x_k)$ 는 주어진 실험조건 x_k 에서 적합된 상관 관계식에 의해서 계산된 값이다. 따라서 R값이 1에 접근할수록 적합의 정확도가 증가함을 나타낸다. Table 3에 나타난 결과로부터 실험결과가 위의 상관식들로 잘 적합됨을 알 수 있다.

용해도 곡선과 tie-line의 실험값으로부터 Treybal 등[12]이 제시한 방법으로 Othmer/Tobias의 상관 관계식을 이용하여 각 삼성분계의 임계점들을 구하였다. 결

Table 3. Correlation results of LLE data for water/HOAc/entrainer systems

Entrainer		Ethyl acetate		N-propyl acetate		N-butyl acetate	
Temp. °C		25	40	25	40	25	40
Hand Eq.	M	1.05951	1.09026	1.16010	1.22324	0.136023	1.32244
	N	0.07146	0.16630	-0.01536	0.00622	-0.10461	-0.13268
	R	0.99944	0.99635	0.99624	0.99634	0.99919	0.99928
Othmer-Tobias Eq.	M	1.48062	1.47773	1.19704	1.19319	1.4690	1.17161
	N	0.25507	0.34391	0.07647	0.06976	0.00447	-0.09639
	R	0.99743	0.99923	0.99743	0.99660	0.97729	0.99722
Ishida Eq.	M	0.39669	0.41930	1.82187	1.69083	0.65637	0.66879
	N	-0.14413	-0.08293	0.19375	0.07692	-0.02339	-0.00879
	R	0.99284	0.99167	0.99442	0.99854	0.99840	0.99978

Table 4. Estimated plait points using various methods for water/HOAc/entrainer systems (wt%)

Entrainer	T, °C	Othmer/Tobias			UNIQUAC		
		Water	Entrainer	HOAc	Water	Entrainer	HOAc
EtAc	25	41.76	36.79	21.45	41.5	35.6	22.9
	40	46.01	33.38	20.61	44.0	34.5	21.5
NPA	25	33.55	34.54	31.91	36.2	29.8	34.0
	40	34.53	34.38	31.09	36.8	30.3	32.9
NBA	25	28.64	32.73	38.63	30.4	28.1	41.5
	40	28.11	34.78	37.11	30.5	28.7	40.8

Table 5. Estimated UNIQUAC parameters for water(1)/HOAc(2)/entrainer(3) systems, K

Entrainer	T, °C	a ₁₂	a ₂₁	a ₁₃	a ₃₁	a ₂₃	a ₃₂	RMSD
EtAc	25	-129.37	-353.68	106.77	358.97	-113.42	-548.33	0.1658
	40	-268.89	-380.41	143.08	308.39	-84.738	-810.91	0.2514
NPA	25	415.68	-390.56	231.26	341.43	-85.691	-102.57	0.1822
	40	379.27	-413.78	240.98	322.79	-81.947	-149.06	0.2220
NBA	25	631.65	-420.08	327.20	388.26	-100.32	6.6952	0.2180
	40	229.23	-406.27	252.79	353.69	-325.38	247.32	0.1420

정된 임계점의 조성은 Table 4에 수록하였고 Fig. 2-4에서는 UNIQUAC 모델을 이용하여 결정한 임계점과 비교하였다. 이 때 사용한 UNIQUAC parameter들은 뒤에서 설명할 parameter추산 방법에 의하여 결정된 값들이며 이들은 Table 5에 수록되어 있다.

임의의 n개의 성분을 포함하는 계의 액-액 평형은

$$\gamma_i x_i' = \gamma_i'' x_i'', \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (5)$$

로 표시되며 γ_i' 는 i성분의 I상에서의 활동도 계수이고 x_i'' 는 II상에서의 i성분의 몰분율을 나타낸다. 활동도 계수에 대한 여러 가지 열역학적인 model들이 제시되어 있으며 이들의 유용성은 일반적으로 실험적 결과를 묘사하는 정확도를 기준으로 판단한다. 본 연구에서는 잘 알려져 있는 UNIQUAC model[13]을 사용하여 액-액

평형 실험치들을 correlation하여 parameter들을 추산하였다. 본 연구에서 사용한 성분들의 분자구조 상수들의 값을 Table 1에 수록하였다.

Interaction parameter는 이성분계짜의 특성 energy a_{ij} 와 온도의 함수로 표시된다.

$$\tau_{ij} = \exp\left(-\frac{a_{ij}}{T}\right) \quad (6)$$

이성분계짜에 대한 특성 energy a_{ij} 를 매개변수로 하여 잘 알려져 있는 UNIQUAC model을 이용하여 위의 액-액 평형 실험결과들을 correlation하였다. 액-액 평형 실험의 correlation은 용해도 곡선뿐만 아니라 tie-line들도 동시에 correlation해야 하기 때문에 조심스럽게 행하여야 한다. 이를 위하여 Sørensen[14]이 제시한

목적함수를 변형하여 사용하였으며 이 목적함수의 값을 최소화하는 parameter를 최적 parameter로 정하였다. 이용한 목적함수는

$$F(p) = \sum_{k=1}^N \min_i \sum_j^3 \sum_k^2 (x_{ijk}^{exp} - x_{ijk}^{pred})^2 + Q \sum_j^3 p_j^2 \quad (7)$$

이고 i, j, k는 차례로 성분, 상, 실험 data의 일련번호를 나타내며 p_j 는 추산된 이성분계의 특성 energy a_{ij} 를 표시하고 Q는 $\sum p_j^2$ 항이 우변의 첫째항에 최소한의 영향을 미치도록 결정된 임의의 값이다. 식 (6)에서 보는 바와 같이 parameter a_{ij} 가 커지면 τ_{ij} 는 아주 작아지므로 UNIQUAC model의 잔류성질 부분의 영향이 없어지게 된다. 우변의 둘째 항은 a_{ij} 가 너무 커져 가짜 해나 다중해를 얻게 되는 경우를 방지하기 위한 항이다. 본 연구에서는 Q값은 10^{-10} 에 고정하여 사용하였다. 우변의 첫째항은 tie-line의 실험치를 parameter 추산과정에서 예측되는 tie-line 중에서 가장 잘 어울리는 예측치와 비교하는 의미이다. 이 목적함수는 모든 측정치가 random error를 포함하고 있으므로 모든 측정치를 같은 기준에서 예측치와 비교하여야 한다는 maximum likelihood principle에 충실한 함수이다[15]. 목적함수의 최소화는 Nelder-Mead 방법[15]과 Marquart-Levenberg 방법[16]을 번갈아 사용하여 수행하였다.

각각의 entrainer를 포함하는 삼성분계의 실험결과를 UNIQUAC model을 이용하여 correlation한 결과를 Table 5에 나타내었으며 correlation결과의 정확도는

$$RMSD = 100 \left[\frac{\sum_{k=1}^N \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^2 (x_{ijk}^{exp} - x_{ijk}^{pred})^2 / 6n}{2} \right]^{1/2} \quad (10)$$

로 계산하였다. Fig. 2-4에는 40°C에서의 각 삼성분계에 대하여 실험결과와 추산된 parameter를 이용하여 계산된 용해도 곡선과 tie-line들이 비교되어 있다. 본 보고에서는 보이지 않았지만 25°C의 삼성분계에 대하여서도 비슷한 결과를 보였다. 위의 결과들에서 보는 바와 같이 UNIQUAC model을 이용하여 entrainer-물-초산의 삼성분계의 액-액 평형을 잘 나타낼 수 있었다.

그러나 tie-line들의 실험값만을 correlation하여 결정된 UNIQUAC parameter를 이용하여 용해도 곡선을 예측하면 임계점 부근에서는 실험결과보다 넓은 상분리 영역이 예측되고 UNIQUAC model로 결정한 임계점은 실험적인 용해도 곡선위에 위치하지 않는다. 일반적으로 열역학 model을 이용하여 임계점에서 비교적 멀리 떨어져 있는 tie-line들만을 correlation하는 경우에는 임계점 부근에서의 상분리 영역을 정확하게 예측할 수 없다. 임계점 부근에서의 용해도 곡선 예측 능력을 향상시키기 위하여 실험적인 임계점 조성의 정보를 tie-

Table 6. Comparisons of various correlation results

Entrainer	T, °C	RMSD ¹⁾	RMSD ²⁾	RMSD ³⁾
EtAc	25	0.1658	0.2142	0.3734
	40	0.2514	0.2778	0.4069
NPA	25	0.1822	0.1976	0.2890
	40	0.2220	0.2490	0.3283
NBA	25	0.2180	0.2671	0.5798
	40	0.1420	0.1600	0.4844

RMSD¹⁾: results when all systems are separately correlated.

RMSD²⁾: results when three systems of a specific temperature are simultaneously correlated.

RMSD³⁾: results when all systems are simultaneously correlated.

line과 함께 correlation에 이용하기도 한다[18].

본 연구에서 고려한 각각의 삼성분계들은 공히 물과 초산의 이성분계쪽을 포함하고 있으며 UNIQUAC model은 순수 성분의 분자구조와 관련된 특성치들과 계를 이루고 있는 성분들의 조합으로 구성된 이성분계쪽들의 특성 energy만으로 결정된다는 점을 고려하면 각 온도에서의 3개의 삼성분계는 물과 초산의 이성분계쪽에 대한 특성 energy를 공유할 수 있을 것이다[19]. 이러한 생각으로 일정온도에서의 EtAc, NPA, NBA를 각각의 entrainer로 갖는 3개의 삼성분계들의 실험결과를 동시에 correlation하여 parameter를 추산하였다. 각 온도에서 추산된 parameter들을 이용한 correlation의 정확도를 각각의 삼성분계를 별도로 correlation한 경우의 결과와 Table 6에서 비교하였다. 이들의 결과로부터 3개의 삼성분계를 동시에 correlation하여 물과 초산의 쪽에 대한 공동의 parameter값들을 이용하는 경우 정확도는 약간 감소하나 비교적 좋은 결과를 보인다. 이로부터 물과 초산의 이성분계쪽의 상호작용이 삼성분계에 포함되어 있는 entrainer의 종류에 따라 거의 영향을 받지 않음을 알 수 있다.

일반적으로 UNIQUAC parameter는 온도의 함수로 알려져 있다[20]. 이 사실을 확인하기 위하여 온도가 25°C와 40°C의 모든 삼성분계를 동시에 correlation하였으며 결과는 Table 6에서 다른 결과들과 비교하였다. 만약 UNIQUAC parameter들이 온도에 무관하다면 최소한 같은 온도의 삼성분계들을 동시에 correlation한 결과와 비교될 수 있을 정도의 정확도를 보여야 할 것이다. 그러나 Table 6에서 보는 바와 같이 다른 온도의 삼성분계 평형 실험치를 동시에 correlation하는 경우 정확도가 상당히 감소함을 알 수 있다. 이것으로부터 UNIQUAC parameter가 온도에 의존한다는 사실을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

EtAc, NPA, 혹은 NBA를 물-초산-entrainer계의 entrainer로 사용하는 경우 25°C와 40°C에서 각 삼성분계의 용해도 곡선과 액-액 평형조성을 적정법과 cross-section method를 이용하여 결정하였다. EtAc, NPA, NBA순으로, 온도가 낮을수록 상이 분리되는 영역이 넓어졌으며 역시 같은 순으로 tie-line의 기울기도 asymmetric해졌다. 또 NPA와 NBA의 경우에는 tie-line의 기울기는 상분리가 일어나는 온도에 따라 거의 영향이 없었으나 EtAc의 경우에는 온도가 높을수록 기울기가 심하였다.

삼성분계의 액-액 평형 실험결과를 UNIQUAC model을 이용하여 correlation하여 열역학 model의 parameter들을 추산하였고 이들을 이용하여 용해도 곡선과 tie-line을 계산하였다. Maximum likelihood principle에 충실한 목적함수를 이용하여 열역학 model의 parameter를 추산하는 경우 이들 삼성분계의 액-액 평형 실험치들을 잘 나타낼 수 있었다. 또 초산-물의 이성분계쪽의 UNIQUAC parameter들은 entrainer종류에는 별로 영향이 없었으나 상분리가 일어나는 온도에 민감함을 보였다.

감 사

이 논문은 1992년도 전남대학교 학술연구비에 의하여 연구되었음.

참고문헌

1. Ravens, D. A. S.: *Trans. Farad. Soc.*, **55**, 1768(1959).
2. Ewell, R. H., Harrison, J. M. and Berg, L.: *Ind. Eng. Chem.*, **36**, 871(1944).
3. Othmer, D. F.: *Chem. Eng. Prog.*, **59**, 67(1963).
4. Othmer, D. F., White, R. E. and Trueger, E.: *Ind. Eng. Chem.*, **33**, 1240(1941).
5. Radecki, A., Kaczmarek, B. and Grzybowski, J.: *J. Chem. Eng. Data*, **20**, 163(1975).
6. Haddad, P. O. and Edmister, W. C.: *J. Chem. Eng. Data*, **17**, 275(1972).
7. Hand, D. B.: *J. Phys. Chem.*, **34**, 1961(1930).
8. Othmer, D. F. and Tobias, P. E.: *Ind. Eng. Chem.*, **34**, 690(1942).
9. Ishida, K.: *Bull. Chem. Soc. Japan*, **33**, 693(1960).
10. Hirata, M. and Hirose, Y.: *化學工學*, **27**, 407(1963).
11. Maron, J. M.: "Numerical Analysis", Macmillan Publishing, New York, NY(1982).
12. Treybal, R. E., Weber, L. D. and Daley, J. F.: *Ind. Eng. Chem.*, **38**, 817(1946).
13. Abrams, D. S. and Prausnitz, J. M.: *AIChE J.*, **21**, 116(1975).
14. Sørensen, J. M.: Ph.D. Dissertation, Institute for Kemiteknik, Lyngby, Denmark(1980).
15. Anderson, T. F., Abrams, D. S. and Grens, E. A.: *AIChE J.*, **24**, 20(1978).
16. Nelder, J. A. and Mead, R.: *The Computer Journal*, **7**, 308(1964).
17. Marquardt, D.: *SIAM J. Appl. Mathematics*, **11**, 431(1963).
18. de Pablo, J. J. and Prausnitz, J. M.: *AIChE J.*, **34**, 1595(1989).
19. Anderson, T. F. and Prausnitz, J. M.: *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **17**, 552(1978).
20. Skold-Jørgensen, S., Rasmussen, P. and Frendenslund, A. A.: *Chem. Eng. Sci.*, **35**, 2389(1980).