

## MTBE를 포함한 이성분계의 무한희석 활동도계수 및 기액평형

이주동 · 이태종<sup>†</sup> · 박소진<sup>\*</sup>

경북대학교 공과대학 화학공학과

<sup>\*</sup>충남대학교 공과대학 화학공학과

(1994년 8월 8일 접수, 1995년 5월 19일 채택)

## Infinite Dilution Activity Coefficients and Vapor-Liquid Equilibria for the Binary Systems Containing MTBE

Ju-Dong Lee, Tae-Jong Lee<sup>†</sup> and So-Jin Park<sup>\*</sup>

*Department of Chemical Engineering, Kyungpook National University*

*<sup>\*</sup>Department of Chemical Engineering, Chungnam National University*

(Received 8 August 1994; accepted 19 May 1995)

### 요 약

45°C에서 MTBE + methanol, MTBE + n-heptane, MTBE + 2,2,4-trimethylpentane의 각 이성분계에 대한 무한희석 활동도계수 및 증은 기액평형 데이터를 head space gas chromatography(H.S.G.C)를 이용해서 측정하였다. 무한희석 활동도계수로부터 예측된 기액평형 값은 측정된 값과 잘 부합됨을 고찰하였다. 기액평형 데이터들은 과잉 Gibbs 에너지 모델에 합치시켜서 그 상관관계를 알아보았으며, Redlich-Kister의 적분법에 의한 열역학적 일치성 시험도 수행하였다.

**Abstract**—Infinite dilution activity coefficient and isothermal vapor-liquid equilibrium data have been measured for the binary MTBE + methanol, MTBE + n-heptane, MTBE + 2,2,4-trimethylpentane systems at 45°C using head space gas chromatography(H.S.G.C). The vapor-liquid equilibria estimated with infinite dilution activity coefficient are in good agreement measured values. These equilibrium data were correlated with the excess Gibbs energy model, and the thermodynamic consistency test was also carried out by the Redlich-Kister equation.

### 1. 서 론

대부분의 산업공정에 있어 분리공정의 설계에는 전형적으로 다성분계의 상평형 데이터를 요구하나, 다성분계의 평형 데이터를 실측하는데는 기술적, 경제적 어려움이 따른다. 따라서 2성분계로부터 다성분계의 기액평형을 예측하는 방법이 연구되어 왔으며, 2성분계의 기액평형 데이터는 일반적으로 증은도 범위에 걸친 실측방법에 의해 얻어진다. 최근 직접적인 상평형 측정을

대신하여 무한희석 상태의 활동도계수( $\gamma^\infty$ )에 의한 상평형 예측방법이 연구되고 있는데[1-3], 이는 증은도의 전증은도 범위에 걸친 지루한 상평형 실험을 대체함에 따라 시간적으로나 경제적으로 효율적인 방법이 될 수 있으며, 또한  $\gamma^\infty$ 에 의해서 (1) 2성분계와 다성분계의 기액평형 데이터를 정확히 예측할 수 있으며, (2) 기액평형뿐만 아니라 공비점이나 상호용해도를 만족스러운 정확도로 예측할 수가 있고, 추출공정에서도 용매의 선택에 결정적인 역할을 할 수 있으며, (3) 이론적으로

비이상성의 극한을 대변함에 따라, 질서와 혼돈 문제의 불명확함에 대해서 통계열역학자들에게 명쾌한 정보를 제공하여 줄 수 있기 때문이다.

본 연구에서는 이와같은  $\gamma^\infty$ 가 갖는 장점에 따라 head space gas chromatography(H.S.G.C)를 이용하여 적당한 희석 상태에서 활동도 계수를 측정한 후 외삽하여 간단히  $\gamma^\infty$ 를 구하는 방법을 제시하고, 이 방법으로 MTBE(methyl tert-butyl ether)를 포함하는 각 2성분계의  $\gamma^\infty$ 를 구한 다음 이를 이용하여 2성분계의 기액평형 데이터를 예측할 수 있는 가능성을 보고자 하였다.

MTBE는 남이 배제된 새로운 옥탄가 향상제로서 isobutylene과 methanol의 촉매반응에 의하여 합성되며, 비독성 저공해 물질인 점에 비추어 가장 성공적인 가솔린 첨가제로 손꼽히고 있다[4]. 따라서 MTBE 제조시 항상 액상의 불순물로 남아있는 methanol과의 분리 공정에 대처하고, 가솔린 엔진의 표준 노킹 test 시료인 n-heptane과 옥탄가 100으로 기준된 2,2,4-trimethylpentane과의 열역학적 성질을 관찰하기 위해서 MTBE + methanol, MTBE + n-heptane, MTBE + 2,2,4-trimethylpentane을 제로 잡아 실험을 수행하였다.

H.S.G.C에 의한  $\gamma^\infty$  측정 가능성 타진에 있어 발표된  $\gamma^\infty$ 값이 적음에 따라,  $\gamma^\infty$ 값으로부터 유도된 기액평형 데이터값을 기존의 H.S.G.C에 의해 실측한 기액평형 데이터와 간접적으로 비교하는 방법을 택하였다. 또한 이 방법에 의한 기액평형 예측값을 group contribution method인 UNIFAC식[5]으로 예측한 기액평형값과 상호 비교하여 예측의 정확성을 살펴보고자 하였다.

H.S.G.C에 의한 기액평형 측정은 실험을 신속하게 수행할 수 있고, 적은 시료량에 의한 휘발성 불순물의 제거과정 생략, 크로마토그래피에 의한 연속적인 자동 분석 및 정확도의 신뢰와 같은 장점 때문에 널리 사용되고 있으며[6, 7], 이밖에도 H.S.G.C는 휘발성 미량시료의 분석이나 최근에 들어 air/water, 1-octanol/water 등의 환경평가를 위한 액상 분배계수 등의 측정에 사용되고 있다. Park 등은 일반적인 H.S.G.C에 의한 기액평형 측정방법을 일부 개선시켜 열역학적 관계수식만으로부터 기액평형 데이터를 계산해 낼 수 있는 방법을 개발하였고, 그 타당성을 검증한 바 있다[8]. 본 연구에서는 H.S.G.C에 의한 기액평형 측정에 있어 Park의 방법을 사용하였으나, 기상평형 조성의 계산을 위해 필요한 계의 전압과 분압을, 반복법에 의해 평형용기 내에서 휘발된 액상의 부피로부터 계산하는 과정에서, Park의 방법이 평형용기 내의 압력을 낮은 압력으로 가정하여 이상기체 식을 사용하는데 반하여 본 실험에 있어서는 SRK 상태방정식을 이용하여 좀더 정확한 전압 및 분압을 계산할 수 있도록 수정하였다. 각 2성분계

기액평형 데이터는 Margules[9], Wilson[10], NRTL[11], UNIQUAC[12] 등의 과잉 Gibbs 에너지 모델식에 합치시켜 그 상관관계를 알아보았으며[18], 또한 Redlich-Kister의 적분방법[13]을 통해서 열역학적 일치성 시험도 실시하였다.

## 2. 이 론

### 2-1. H.S.G.C를 이용한 $\gamma^\infty$ 측정 이론

$\gamma^\infty$ 를 측정하는 방법에는 대표적으로 ebulliometry를 이용한 방법과 G.C를 이용한 방법 등이 있는데 ebulliometry를 이용한 방법은 가장 정확한 방법으로 인식되고 있으나 4개 point를 측정하는데 하루정도가 소요되는 시간상의 제약이 있으며, G.C를 이용한 방법은 하루 30 point정도로 실험이 빠른 속도로 진행되나 용매의 휘발도가 용질보다 작아야 하고 FID(flame ionization detector)로서는 측정이 불완전하다는 실험상의 제약이 있다[3]. 따라서 본 연구에서는 실험상의 제약이 없으며, 또한 신속하게 실험이 수행되는 H.S.G.C를 이용해서 양극한 농도영역의 각각 4개 point의 활동도계수를 측정 한후 외삽에 의해서  $\gamma^\infty$ 를 구하는 방법을 정립하였다.

H.S.G.C에 의해서 활동도계수를 구하는 방법은 G.C의 정량분석에 있어서 각 성분의 peak면적이 식 (1)과 같이 그 성분의 부분압에 비례한다는 Kolb의 이론에서부터 시작된다[14]. 또한 실험에서 사용된 10 ml 정도의 작은 vial 내에서는 퓨가시티 향이 상쇄되고 poynting correction항을 1로 볼 수 있으므로 식 (2)와 같은 간략화된 기액 평형식이 이용된다.

$$A_i = C_i P_i \quad A_i^\circ = C_i P_i^\circ \quad (1)$$

$$P y_i = x_i \gamma_i P_i^\circ \quad (2)$$

식 (2)를 다시 식 (1)과 연결하면 식 (3)으로 나타낼 수 있고, 2성분계에서 활동도 계수의 비는 또한 식 (4)로 나타낼 수 있다.

$$\gamma_i = \frac{P_i}{x_i P_i^\circ} = \frac{A_i}{x_i A_i^\circ} \quad (3)$$

$$\frac{\gamma_1}{\gamma_2} = \frac{x_2 A_1 A_2^\circ}{x_1 A_2 A_1^\circ} \quad (4)$$

활동도 계수비를 얻기 위해서, 먼저 reference peak의 비인 ( $A_1^\circ/A_2^\circ$ )값을 Gibbs-Duhem정리로부터 정온하의 열역학적 일치성 시험을 위한 Redlich-Kister의 식을 이용해서 계산하게 되고, 각 성분의 활동도 계수는 과잉 Gibbs 에너지와 연관되어 식 (5), (6)에 의해서 얻어진다.

Table 1. Comparison of measured and Literature values

System	Measured			Literature		
	T(°C)	$\gamma_1^\infty$	$\gamma_2^\infty$	T(°C)	$\gamma_1^\infty$	$\gamma_2^\infty$
MTBE(1)+ n-heptane(2)	50	1.214	1.115	50	1.216	0.940

$$\ln \gamma_1 = \int_0^{x_1} \ln(\gamma_1/\gamma_2) dx_1 + x_2 \ln(\gamma_1/\gamma_2) \quad (5)$$

$$\ln \gamma_2 = \int_0^{x_1} \ln(\gamma_1/\gamma_2) dx_1 - x_1 \ln(\gamma_1/\gamma_2) \quad (6)$$

이와같이 조성의 양단에 있어 극한 농도영역의 각각 4개 point의 활동도계수가 구해지면, 최소제곱법에 의한 2차 함수 근사에 의해서  $\gamma^\infty$ 를 산출해 내게 된다.

외삽에 의해서 구한  $\gamma^\infty$ 값은 이 방법의 정확성을 타진하기 위해서 문헌치와 비교를 해보았다. Table 1의 문헌치[15]는 정확도가 높은 ebulliometry를 이용해서 측정한 값인데 50°C MTBE(1)+n-heptane(2)계에서 알 수 있듯이 평균 오차가 약 0.08정도으로써 실험방법의 정확성을 간접적으로 확인할 수 있다.

## 2-2. $\gamma^\infty$ 에 의한 기액평형 예측 이론

$\gamma^\infty$ 로부터 과잉 Gibbs 에너지( $g^E$ ) 모델식의 매개변수를 계산할 수가 있는데 이것은 상평형을  $\gamma^\infty$ 로부터 예측할 수 있다는 것을 뜻한다.  $g^E$  모델식 중 Margules, Van Laar식으로도 예측이 가능하나 이 두 식은 경험식이며 또한 다성분계에 적용할 때에는 제 3의 매개변수를 도입해야만 하는 단점이 있기 때문에 본고에서는 Wilson, NRTL, UNIQUAC식을 사용해서 기액평형을 예측해 보았다. 실험에 의해서 2성분계의  $\gamma_1^\infty$ ,  $\gamma_2^\infty$ 값이 결정되면 각 모델식의 매개변수를 regula-falsi method로서 계산했으며, 이 값을 이용하여 기액평형을 예측하였다.

## 2-3. H.S.G.C를 이용한 기액평형 측정

Park 등이 제안한 방법대로 조성 전범위에서의 활동도 계수를 기액평형 식 (2)에 대입하여 기액평형 데이터를 얻는다. 이 때 평형용기안에서 기상으로 휘발된 물수의 계산에 있어 Park 등은 이상기체 상태방정식을 사용하였으나, 본고에서는 좀더 정확한 휘발량의 계산을 위해 SRK 상태방정식을 도입하여 액상평형 조성을 구하는 방법으로 수정하였다.

액상 평형조성은 식 (7), (8)과 같이 초기에 평형용기에 주입한 액상조성  $x_1^\circ$ 에서 기상으로 증발된 양만큼을 감해주어 액상조성의 참값  $x_1$ 을 재계산한다.

$$x_1^\circ = \frac{W_1/M_1}{W_1/M_1 + W_2/M_2} = \frac{n_1}{n_1 + n_2} \quad (7)$$

$$x_1 = \frac{(n_1 - \delta n_1)}{(n_1 - \delta n_1) + (n_2 - \delta n_2)} \quad (8)$$

SRK 상태방정식은 식을 개발할 당시 분자량이 낮은 물질의 증기압을 이용해서 각 식의 계수를 구하였으므로 분자량이 높은 물질일수록 오차가 크다. 따라서 본 연구에서는 Sim과 Daubert[16]에 의해서 개선된 SRK 상태방정식을 이용하였으며 SRK 상태방정식을 사용한 이유는 간단하면서도 물성을 잘 나타내기 때문으로, 먼저 초기 액상분율  $x_1^\circ$ 을 이용해서 평형용기인 glass vial 내에서 기상으로 휘발된 물수를 SRK 상태방정식을 이용하여 구해내게 된다. 이러한 상태방정식은 부피에 대해서 3차로 표현되므로 초기치를 이상기체 상태방정식의 값을 주고 Newton-Raphson법을 이용해서 휘발된 물수를 계산했다. 기액평형 계산의 자세한 관계수식은 기 발표한 바와 같다[17].

## 3. 실험

### 3-1. 실험장치

각 2성분계의 무한희석 활동도계수와 기액평형 측정에 사용한 H.S.G.C는 Hewlett-Packard사의 HP 19395A head space sampler(H.S.S)와 같은 회사의 5890 gas chromatography(G.C), 그리고 3396A Integrator를 연결하여 사용하였다. H.S.S 내에는 24개의 vial을 수용할 수 있고 25°C에서 150°C까지  $\pm 0.1^\circ\text{C}$ 의 오차로써 항온시킬 수 있다. 또한 G.C의 검출기는 flame ionization detector(FID)를 사용하였고, 평형용기인 glass vial 내에 정확한 양의 평량에는 Sartorius BA210S balance ( $\pm 0.0001\text{g}$ )를 이용했다.

### 3-2. 시약

실험에 사용한 시약은 모두 상용 특급시약으로써 MTBE와 2,2,4-trimethylpentane은 각각 Aldrich와 Sigma-Aldrich제품이었고, n-heptane은 국내 소화제품을 사용하였다. 그리고 시약들을 molecular sieve 3Å을 사용하여 drying 한후 G.C로써 순도를 분석한 결과, 99.8-99.9%의 값을 보였으므로 다른 정제과정 없이 실험에 사용하였다.

### 3-3. 분석 조건

H.S.G.C에 의한 45°C의 무한희석 활동도계수 및 평

Table 2. Analysis conditions for the binary systems

System	Oven temp.	Injector temp.	Detector temp.	Stationary phase
MTBE + methanol	70°C	80°C	80°C	HP20M 25 m×0.32 mm
MTBE + n-heptane	70°C	110°C	110°C	HP-1 25 m×0.2 mm
MTBE + 2,2,4-trimethylpentane	100°C	120°C	120°C	HP-1 25 m×0.2 mm

Table 3. Infinite dilution activity coefficients for the binary systems at 45°C

MTBE(1) + methanol(2)			MTBE(1) + n-heptane(2)			MTBE(1) + 2,2,4-trimethylpentane(2)		
$x_1$	$\gamma_1$	$\gamma_2$	$x_1$	$\gamma_1$	$\gamma_2$	$x_1$	$\gamma_1$	$\gamma_2$
0.0140	2.984	1.000	0.0204	1.163	1.000	0.0383	1.187	1.001
0.0297	2.893	1.001	0.0839	1.134	1.002	0.0732	1.149	1.001
0.0953	2.559	1.010	0.1237	1.104	1.006	0.0844	1.183	1.001
0.1354	2.324	1.021	0.1794	1.083	1.007	0.1656	1.125	1.007
0.8131	1.048	2.167	0.8180	1.007	1.120	0.8298	1.004	1.054
0.9035	1.011	2.703	0.8789	1.003	1.135	0.8909	1.004	1.039
0.9460	1.004	2.965	0.9498	1.001	1.163	0.9402	1.001	1.070
0.9921	1.000	3.395	0.9773	1.000	1.165	0.9936	1.000	1.091
$\gamma_1^\infty = 3.065$			$\gamma_1^\infty = 1.172$			$\gamma_1^\infty = 1.216$		
$\gamma_2^\infty = 3.473$			$\gamma_2^\infty = 1.165$			$\gamma_2^\infty = 1.095$		

형시료 분석에 사용한 carrier gas로는 99.995%의  $N_2$  기체를 사용했으며, 기액평형 측정에 따른 Oven온도 및 G.C의 분석조건과 고정상으로 사용한 capillary column은 Table 2에 나타내었다.

### 3-4. 실험방법

G.C의 분석조건을 Table 2에 명시한 온도로 조절시킨 후, 시료를 미리 계산한 조성비에 맞게 중량을 평량하여 glass vial에 주입한 다음 teflon rubber septum과 aluminum cap으로 밀봉하여 혼합시료를 만든다. 그리고 이 glass vial을 H.S.S내의 항온조(45°C)에 넣고 2시간 이상 기다려 vial 내에서 휘발된 기상과 액상사이 평형이 이루어지면 자동시료채취기로 기상만이 채취되어 가스크로마토그래피에 의해 분석되게 된다. 각각의 혼합시료에 대하여 검출된 각 성분의 피크면적은 적분기에 의해 적분되고 이 값을 이용하여 무한희석 활동도계수와 기액평형 데이터를 계산하게 된다. 실험의 순서는 먼저 각 2성분계의 양끝단의 활동도 계수로부터  $\gamma^\infty$ 를 측정하고 이어서 같은 시스템에 대해서 전 농도범위의 기액평형 데이터를 측정된 후  $\gamma^\infty$ 에 의해서 예측된 기액평형 조성값과 상호 비교하여  $\gamma^\infty$ 값의 정확도를 간접 평가하여 보았다.

## 4. 결과 및 고찰

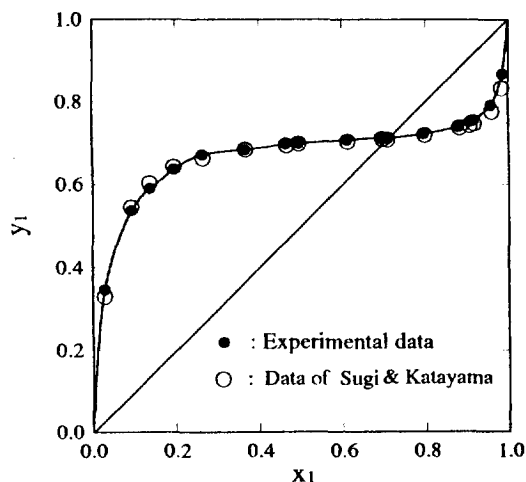


Fig. 1. Comparison of vapor-liquid equilibrium compositions of the n-hexane(1)+ethanol(2) system.

45°C에서 각 2성분계의 활동도계수를 H.S.G.C를 이용하여 측정했고, 이 값으로부터 외삽해서 얻은  $\gamma^\infty$ 값을 Table 3에 나타내었다.

또한 본 연구에서는 SRK 상태방정식을 도입하여 일부 새로이 수정한 "H.S.G.C에 의한 기액평형 측정 알고리즘"의 신뢰성을 보기 위해 기 발표된 2성분계에

Table 4. Experimental VLE data for the binary systems at 45°C

MTBE(1)+ methanol(2)			MTBE(1)+ n-heptane(2)			MTBE(1)+2,2,4- trimethylpentane(2)		
P(mmHg)	x <sub>1</sub>	y <sub>1</sub>	P(mmHg)	x <sub>1</sub>	y <sub>1</sub>	P(mmHg)	x <sub>1</sub>	y <sub>1</sub>
336.68	0.0005	0.0030	116.36	0.0007	0.0052	124.64	0.0077	0.0403
340.09	0.0028	0.0150	116.90	0.0019	0.0106	139.79	0.0386	0.1699
354.09	0.0141	0.0642	119.82	0.0070	0.0405	156.69	0.0738	0.2861
373.44	0.0299	0.1263	139.40	0.0416	0.1899	162.12	0.0852	0.3184
406.12	0.0616	0.2199	159.28	0.0868	0.3280	198.63	0.1669	0.4906
438.56	0.0960	0.3009	202.35	0.1768	0.5161	239.01	0.2588	0.6217
468.48	0.1362	0.3678	235.14	0.2527	0.6206	264.88	0.3226	0.6856
492.71	0.1760	0.4184	269.30	0.3316	0.7020	299.93	0.3985	0.7548
516.86	0.2239	0.4668	296.21	0.3954	0.7536	324.11	0.4586	0.7938
542.23	0.2968	0.5180	329.31	0.4768	0.8063	357.99	0.5417	0.8407
561.19	0.3668	0.5591	367.62	0.5700	0.8559	370.39	0.5681	0.8556
574.84	0.4488	0.5937	396.75	0.6567	0.8888	379.99	0.5987	0.8666
587.60	0.5464	0.6379	424.64	0.7176	0.9165	402.60	0.6610	0.8915
595.35	0.6665	0.6899	454.31	0.7895	0.9417	425.32	0.7149	0.9139
592.11	0.8127	0.7739	481.69	0.8592	0.9625	451.04	0.7789	0.9366
577.28	0.9030	0.8515	507.50	0.9252	0.9807	471.60	0.8307	0.9532
563.69	0.9457	0.9064	523.71	0.9643	0.9912	496.26	0.8915	0.9716
542.62	0.9921	0.9837	534.20	0.9906	0.9977	516.48	0.9406	0.9846
			536.88	0.9972	0.9993	518.85	0.9521	0.9864
						535.44	0.9936	0.9984

Table 5. The deviations of predicted vapor-phase compositions and pressures for different models using parameter values obtained from VLE data

System	g <sup>E</sup> model	A <sub>12</sub>	A <sub>21</sub>	$\alpha$	$\Delta y_1$	$\Delta P$
MTBE + methanol	Margules	1.1299	1.1752		0.0014	0.72
	Wilson	-278.2982	1151.5935		0.0013	0.52
	NRTL	467.8313	401.9633	0.4844	0.0012	0.48
	UNIQUAC	-55.6071	2328.7720		0.0010	0.38
MTBE + n-heptane	Margules	0.2624	0.0942		0.0038	1.33
	Wilson	775.7390	-468.2295		0.0040	1.26
	NRTL	-464.9130	763.2184	0.3000	0.0039	1.29
	UNIQUAC	-294.6395	426.1548		0.0039	1.30
MTBE + 2,2,4- trimethylpentane	Margules	0.1345	0.1272		0.0015	0.93
	Wilson	292.5872	-207.1788		0.0015	0.93
	NRTL	-19.9373	105.4155	0.3000	0.0015	0.93
	UNIQUAC	-133.3178	179.1175		0.0016	0.93

대한 비교 실험을 시행하여 기상평형조성이 모두 1% 이내의 편차로 잘 일치함을 확인하였다. Fig. 1은 그 중 n-hexane(1)-ethanol(2)계에 대한 40°C 기액평형조성 측정값과 Sugi와 Katayama의 문헌치[18]를 비교한 비교도표이다. 그림에서와 같이 실험값과 문헌값은 잘 일치하며 기상 평형조성의 평균오차는 0.004 이하였고, Redlich-Kister 방법에 의한 열역학적 일치성 시험에

있어 0축을 중심으로한 위 아래의 면적편차도 0.2%로 일치함에 따라 본고에서 수정한 열역학 관계수식을 신뢰할 수 있었다.

Table 4에는 45°C에서 측정한 각 2성분계 기액평형 데이터를 나타내었다.

이들 실험데이터는 Margules, Wilson, NRTL, UNIQUAC식 등의 g<sup>E</sup> 에너지 모델식에 합치시켜 상호 매

Table 6. The deviations of predicted vapor-phase compositions and pressures for different models using parameter values obtained from  $\gamma_i^\infty$

System	$g^E$ model	$A_{12}$	$A_{21}$	$\alpha$	$\Delta y_1$	$\Delta P$
MTBE + methanol	Wilson	-322.3092	1193.1539		0.0023	1.53
	NRTL	530.0250	295.8922	0.3000	0.0024	1.87
	UNIQUAC	895.1781	-166.2899		0.0040	3.66
MTBE + n-heptane	Wilson	210.9803	-110.0532		0.0028	0.80
	NRTL	9.8064	90.6462	0.3000	0.0028	0.80
	UNIQUAC	-108.3954	146.7083		0.0028	0.81
MTBE + 2,2,4- trimethylpentane	Wilson	670.8668	-480.3374		0.0024	1.92
	NRTL	-391.9357	595.8655	0.3000	0.0026	1.97
	UNIQUAC	-247.8388	345.0330		0.0031	1.96

개변수를 구했으며, 이들 매개변수로 계산된 값과 실험값과의 기상조성 평균편차( $\Delta y_1$ )와 압력 평균편차( $\Delta P$ )를 Table 5에 수록하였다. 각 2성분계의 기액평형 데이터들은, 평균편차값에서도 알 수 있듯이 모든  $g^E$  모델식에 잘 합치됨을 확인하였다. 여기서  $\Delta y_1$ 과  $\Delta P$ , 그리고 각 식의 매개변수  $A_{ij}$ 는 다음과 같다[18].

$$\Delta y_1 : \frac{\sum (|y_{1exp} - y_{1cal}|)}{N}$$

$$\Delta P : \frac{\sum (|P_{exp} - P_{cal}|)}{N}$$

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

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

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

특히, NRTL식에 의해 실험데이터를 fitting하는 과정에서 3번째 매개변수인  $\alpha$ 값이 0.1에서 0.8사이에 수렴하지 않을 때에는 Renon과 Prausnitz의 제안에 따라  $\alpha$ 값을 0.3으로 고정시켜 놓고 매개변수를 추산했다[11].

본 연구에서는 또한 Table 3의  $\gamma^\infty$ 값으로부터 Wilson, NRTL, UNIQUAC식의 상호 매개변수를 계산했으며, 이들 매개변수로 예측한 기액평형 데이터를 직접 측정된 실험값과 비교해서  $\Delta y_1$ 과  $\Delta P$ 를 Table 6에 수록하였다.

앞에서 언급한 50°C MTBE(1)+n-heptane(2)계의 비교실험에서  $\gamma^\infty$  측정의 정확성을 어느정도 신뢰할 수 있지만 몇몇 계의 데이터 비교로서는 그 정확도를 과신할 수 없고, 또한 어떠한 실험방법이 더 정확한 것인지도 판가름하기 어렵다. 그러나 Table 6의 결과에서 알 수 있듯이  $\gamma^\infty$ 에 의한 예측값과 실험값이 잘 일치함으로써 공히  $\gamma^\infty$  측정 이론과 기액평형 예측방법의 신뢰성을 확인할 수 있었다.

Fig. 2-4에는 기액평형 실험 데이터와 예측된 기액평형값을 나타내었다. 도표에서 각 실선은  $\gamma^\infty$ 값으로부터 예측한 값인데 모두 Wilson식으로 계산한 결과이며, 점선은 UNIFAC식으로 예측한 값을 나타낸 것이다.

Fig. 2는 45°C에서 MTBE(1)+methanol(2)계의 도

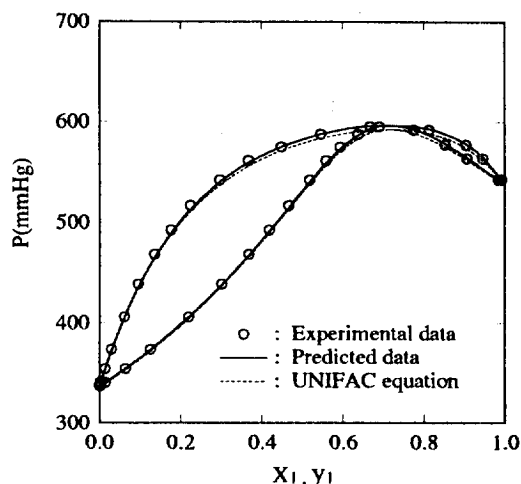


Fig. 2. Experimental and predicted vapor-liquid equilibria in the MTBE(1)+methanol(2) system at 318.15 K.

표로써, 도표안의 윗부분은 압력과 액상조성과의 관계를, 아래쪽은 압력과 기상조성과의 관계를 표시한 것이다. 실선은  $\gamma^\infty$ 값을 이용해서 매개변수를 계산한 다음 Wilson식으로 예측한 값을 나타내었는데 UNIFAC식에 의한 예측값과 큰 차이가 없음을 알 수 있다. 특히 MTBE는 methanol과 isobutylene과의 합성반응에 의해서 제조됨으로 해서 불순물로 작용하는 methanol제와의 실험 데이터는 분리공정의 설계자료가 된다. 실험의 결과에서 MTBE의 액상조성이 약 0.71인 지점에 최소공비점이 발견되었으며, 이러한 공비점을 형성하는 물질에 대해서는 감압에 의한 압력 변경 등의 적절한 분리 조건이 요구된다.

Fig. 3은 45°C에서 MTBE(1)+n-heptane(2)계를 작도한 도표이며, 일반적으로 쉽게 관찰되는 혼합계임을

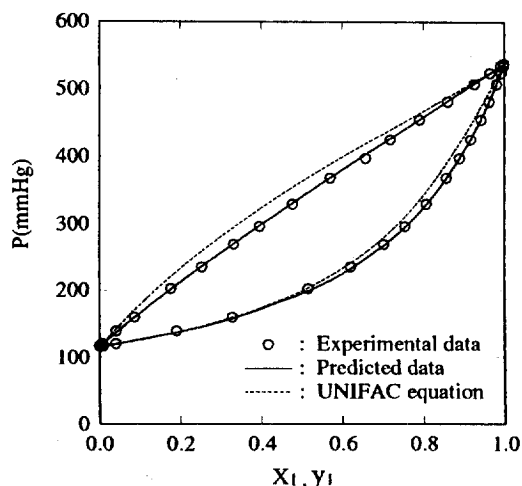


Fig. 3. Experimental and predicted vapor-liquid equilibria in the MTBE(1)+n-heptane(2) system at 318.15 K.

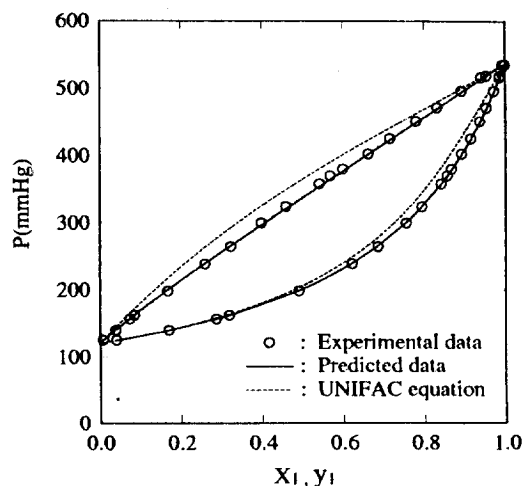


Fig. 4. Experimental and predicted vapor-liquid equilibria in the MTBE(1)+2,2,4-trimethylpentane(2) system at 318.15 K.

알 수 있고 이상성으로부터 그리 크지 않은 편차를 나타내었다. 실선은  $\gamma^\infty$ 로부터 예측된 값이며, 점선의 UNIFAC 방법보다 훨씬 우수한 예측능력을 보이고 있다.

Fig. 4는 같은 온도 조건에서 MTBE(1)+2,2,4-trimethylpentane(2)계를 작도한 도표이다. Fig. 3의 결과와 마찬가지로 본 연구에서 도입한  $\gamma^\infty$ 값에 의한 예측방법이 실험값을 정확하게 대변하고 있고, UNIFAC 방법에 의한 기액평형 예측값보다 훨씬 우수하였다.

특히 Fig. 3과 4는 그림의 형태가 비슷한데, 이는 Ta-

ble 3의 활동도 계수값에서도 알 수 있듯이 n-heptane과 2,2,4-trimethylpentane의 열역학적 성질이 유사함을 암시하고 있다. 또한 비이상성의 극한인  $\gamma^\infty$ 값이 두 시스템에서 모두 1로부터 크게 벗어나지 않기 때문에 가솔린의 주성분인 n-heptane과 2,2,4-trimethylpentane, 그리고 옥탄가를 향상제인 MTBE는 좋은 혼합제임을 간접적으로 알 수 있다.

한편 본 기액평형 실험에 따른 계산의 정확성을 판단하는 척도로써 Redlich-Kister의 적분방법을 통한 열역학적 일치성을 검사한 결과, 각 2성분계들은 모두 1% 미만으로 잘 일치함으로써 모든 데이터들이 본 알고리즘에 따라 정확히 계산되었음을 확인할 수 있었다.

## 5. 결 론

H.S.G.C를 이용해서 2성분계의  $\gamma^\infty$ 값을 측정하는 새로운 방법을 개발하였으며, SRK 상태방정식을 도입하여 "H.S.G.C에 의한 기액평형 측정 알고리즘"을 일부 새로이 수정하였다. 또한 본 연구방법의 신뢰도는 문헌 값과의 비교실험으로 확인하였다.

45°C에서 측정한 실험 데이터에서 MTBE(1)+methanol(2)계는  $\gamma_1^\infty$ 값이 3.129,  $\gamma_2^\infty$ 값이 3.374로써 가장 큰 비이상성을 나타내었고, MTBE의 액상조성이 약 0.71인 지점에서 최소공비점을 보였다. MTBE(1)+n-heptane(2)계와 MTBE(1)+2,2,4-trimethylpentane(2)계는 이상성으로부터 그리 크지 않은 정편차를 보였다.

각 혼합계의 기액평형 데이터는 Redlich-Kister의 열역학적 신뢰도 검사 결과, 면적비교로써 1% 미만의 편차를 보여 계산의 정확성을 신뢰할 수 있었으며,  $g^E$  에너지 모델식과도 좋은 상관관계를 나타내었다. 특히  $\gamma^\infty$ 값으로부터 예측한 기액평형값들을 직접 측정한 실험 데이터와 비교한 결과, 기상조성 평균편차( $\Delta y_1$ )가 0.002 내외로써 매우 정확한 예측 능력을 보여주었다.

## 감 사

본 연구는 1993년 한국학술진흥재단의 자유공모과제 학술연구조성비 지원에 의해 수행된 결과의 일부이며, 이에 감사를 드립니다.

## 사용기호

- $A_i$  : peak area of chromatogram for component i in solution
- $A_i^0$  : peak area of chromatogram for pure component

- i
- $A_{12}, A_{21}$  : parameter used in Margules, Wilson, NRTL, UNIQUAC equations [cal/mole]
- $C_1$  : calibration constant
- $g_{ij}$  : interaction parameter in NRTL equation of component i and j [cal/mole]
- $M_i$  : molecular weight of component i [g/mole]
- $N$  : total number of measurements
- $n_i$  : number of moles of component i [mole]
- $\delta n_i$  : volatilized number of moles of component i [mole]
- $P$  : total pressure [mmHg]
- $P_{cal}$  : calculated total pressure [mmHg]
- $P_{exp}$  : experimental total pressure [mmHg]
- $P_i$  : vapor pressure of component i [mmHg]
- $P_i^\circ$  : vapor pressure of pure component i [mmHg]
- $u_{ij}$  : interaction parameter in UNIQUAC equation of component i and j [cal/mole]
- $W_i$  : mass of component i [g]
- $x_i$  : liquid phase mole fraction of component i
- $y_i$  : vapor phase mole fraction of component i
- $y_{i\text{ cal}}$  : calculated vapor phase mole fraction of component i
- $y_{i\text{ exp}}$  : experimental vapor phase mole fraction of component i
- $\alpha$  : nonrandomness parameter in NRTL equation
- $\gamma_i$  : activity coefficient of component i
- $\gamma_i^\infty$  : infinite dilution activity coefficient of component i
- $\lambda_{ij}$  : interaction parameter in Wilson equation of component i and j [cal/mole]
- at Urbana-Champaign, Urbana, Illinois(1986).
2. Arnold, D. W.: Ph. D. Dissertation, Purdue Univ., West Lafayette, Indiana(1980).
  3. Thomas, E. R.: Ph. D. Dissertation, Univ. of Illinois at Urbana-Champaign, Urbana, Illinois(1980).
  4. Mato, F. A. and Berro, C.: *J. Chem. Eng. Data*, **36**, 259(1991).
  5. Fredenslund, A., Gmehling, J. and Rasmussen, P.: "Vapor-Liquid Equilibria Using UNIFAC", Elsevier Scientific Pub. Co., Amsterdam, The Netherlands(1977).
  6. Schmidt, A. P.: *Chem. Ing. Tech.*, **50**, 537(1978).
  7. Hussam, A. and Carr, P. W.: *Anal. Chem.*, **57**, 793(1985).
  8. Park, S. J., Choi, B. H. and Rhee, B. S.: *Hwahak Konghak*, **25**, 512(1987).
  9. Margules, M. S.: *S.-B. Akad. Wiss. Wien.*, **104**, 1234(1895).
  10. Wilson, G. M.: *J. Amer. Chem. Soc.*, **86**, 127(1964).
  11. Renon, H. and Prausnitz, J. M.: *AIChE J.*, **14**, 135(1968).
  12. Abrams, D. S. and Prausnitz, J. M.: *AIChE J.*, **21**, 116(1975).
  13. Redlich, O. and Kister, A. T.: *Ind. Eng. Chem.*, **40**, 345(1948).
  14. Kolb, B.: *J. Chromatography*, **122**, 553(1976).
  15. Pividal, K. A.: Ph. D. Dissertation, Univ. of Delaware, Delaware(1991).
  16. Sim, W. J. and Daubert, T. E.: *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **19**, 386(1980).
  17. Park, S. J. and Rhee, B. S.: *Hwahak Konghak*, **28**, 386(1990).
  18. Gmehling, J., Onken, U. and Arlt, W.: "Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection", DECHEMA, Frankfurt, Germany(1977).

## 참고문헌

1. Chen, W. T.: Ph. D. Dissertation, Univ. of Illinois