

Type 1 삼성분계 액액평형의 임계점 추산방법

강 춘 형

전남대학교 공과대학 화학공학과
(1995년 3월 9일 접수, 1995년 9월 14일 채택)

A Method to Estimate Plait Points of Type 1 Ternary Liquid-Liquid Equilibria

Choon-Hyoung Kang

Dept. of Chemical Engineering, Chonnam National University, 300 Yongbong-dong Buk-ku Kwangju 500-757, Korea
(Received 9 March 1995; accepted 14 September 1995)

요 약

Type 1인 삼성분계 액액평형의 임계점을 추산하기 위한 새로운 방법을 제안한다. 일반적으로 열역학 model을 이용하여 대응선을 상관 관계시킨 결과로부터 추산한 임계점은 실험적으로 결정한 용해도 곡선위에 위치하지 않는다. 또 상관 관계식을 이용하는 경우에는 대응선뿐만 아니라 용해도 곡선의 data도 필요하게 된다. 본 연구에서 제안한 방법에서는 대응선 길이의 대수값과 임계점까지의 거리의 대수값의 관계가 Widom의 order parameter식을 만족할 때까지 추정된 임계점에서의 한 성분의 중량분율과 나머지 두 성분의 중량분율비를 변화시킨다. 이 방법으로 여러 삼성분계의 임계점을 추산하였으며, 그 결과들은 Treybal 등의 방법을 이용하여 얻은 결과와 비슷한 만족도를 보였다. 그러나, 이 논문에서 제안한 방법에서는 대응선 data만을 사용하는 반면에 Othmer와 Tobias의 상관 관계식을 이용한 Treybal 등의 방법을 사용하기 위해서는 대응선 data뿐만 아니라 용해도 곡선 data도 필요하다는 것을 강조할 필요가 있다.

Abstract—To estimate plait points of ternary liquid-liquid equilibria(LLE) of type 1, a novel method is proposed. In general, the plait points resulting from correlation of the tie lines with the thermodynamic models are not located on the experimentally determined binodal curves. In addition, determination of the plait points using the correlation methods requires binodal curve data as well as the tie line data. In the proposed method, two parameters, weight fraction of a component and the ratio of weight fractions of remaining two components, are varied until linearity between logarithmic tie-line length and logarithmic distance of the tie-line from the plait point is attained so that the order parameter equation of Widom is satisfied. With this method, plait points of several ternary systems are estimated and it turns out that the results are favorably comparable with the results obtained by the method proposed by Treybal et al. However, it needs to emphasize that the method proposed in this paper uses only tie-line data while the method of Treybal et al. with the correlation of Othmer and Tobias requires experimental binodal curve data in addition to the tie-line data.

Key words: Plait Point, Liquid-liquid Equilibria, Order Parameter Equation, Binodal Curve, Tie-line

1. 서 론

Type 1형태의 삼성분계 액액평형은 산업적인 용매 추출공정에서 널리 활용되고 있다. 예를 들면, 공정에서 용매로 사용한 초산을 회수하기 위하여 n-propyl acetate나 n-butyl acetate 등의 entrainer와 혼합하여 비등점이 낮은 공비 혼합물로 만들어 공정 중에서 발생하는 물과 분리하는데 초산, 물, 그리고 entrainer의 삼성분계는 전형적인 Type 1의 액액 상평형 거동을 보인다. 실제로 문헌에 보고된 삼성분계 액액평형 실험결과의 약 80%정도가 Type 1형태의 상거동을 보이고 있다[1]. Type 1의 삼성분계 액액평형 거동은 Fig. 1에서와 같이 U성분이 존재하지 않는 L성분과 R성분만으로 이루어진 2성분계에서는 한정된 상호 용해도를 보이며 U성분의 조성이 증가할수록 상호 용해도가 증가하여 U성분의 조성이 일정한 값 이상에서는 완전히 균일한 혼합이 이루어진다. 상분리 영역에서 균일상 영역으로 전환되는 이 때의 조성을 임계점이라 하며 두 성분으로 상분리가 일어나는 영역에서 두 상의 평형조성을 연결하는 선을 대응선이라 한다. 상분리가 일어나는 영역과 모든 성분이 완전히 혼합되는 영역을 분리하는 선을 용해도 곡선이라 한다. Fig. 1에서 A와 B로 표시된 두 조성이 용해도 곡선을 따라 임계점쪽으로 접근하면 두 삼성분계의 밀도와 표면장력 등을 포함한 모든 열역학적 성질들이 비슷해지며 임계점에서는 두 삼성분계의 구별이 없어진다. 따라서 임계점에 가까운 삼성분계의 액액평형 실험일수록

어진 2성분계에서는 한정된 상호 용해도를 보이며 U성분의 조성이 증가할수록 상호 용해도가 증가하여 U성분의 조성이 일정한 값 이상에서는 완전히 균일한 혼합이 이루어진다. 상분리 영역에서 균일상 영역으로 전환되는 이 때의 조성을 임계점이라 하며 두 성분으로 상분리가 일어나는 영역에서 두 상의 평형조성을 연결하는 선을 대응선이라 한다. 상분리가 일어나는 영역과 모든 성분이 완전히 혼합되는 영역을 분리하는 선을 용해도 곡선이라 한다. Fig. 1에서 A와 B로 표시된 두 조성이 용해도 곡선을 따라 임계점쪽으로 접근하면 두 삼성분계의 밀도와 표면장력 등을 포함한 모든 열역학적 성질들이 비슷해지며 임계점에서는 두 삼성분계의 구별이 없어진다. 따라서 임계점에 가까운 삼성분계의 액액평형 실험일수록

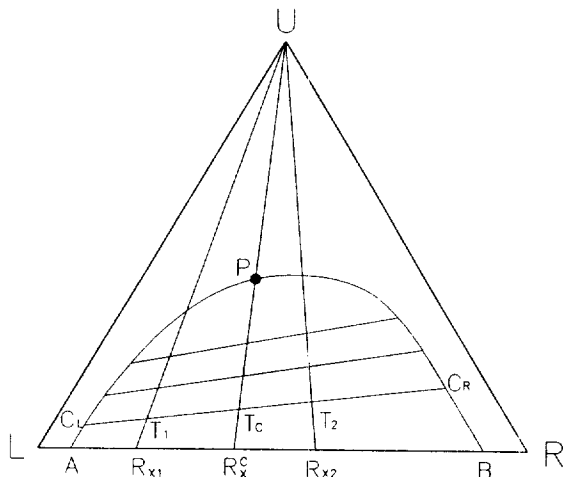


Fig. 1. A schematic ternary LLE phase diagram of Type 1.

분리 시간이 길어지고 두 상의 열역학적 성질의 불안정성이 증가하게 되므로 실험이 어려워진다. 이러한 이유로 임계점의 실험결과는 매우 한정적으로 보고되어 왔다.

일반적으로는 Hand[2], Othmer와 Tobias[3], Mato와 Bueno[4]의 상관 관계식에 용해도 곡선과 대응선의 실험결과들을 사용하여 임계점을 결정하여 왔다[5]. 다른 방법으로는 임계점 근처에서 두 상의 부피비율(혹은 질량분율)에 대한 식을 매개변수들을 이용하여 실험결과를 적합하여 임계점의 조성을 결정하였다[6]. 그러나 기존의 NRTL 혹은 UNIQUAC 등과 같은 열역학 모델들을 이용하여 대응선을 상관시킨 결과를 이용하여 추정된 임계점의 위치는 실험적으로 관찰되는 용해도 곡선과 일치하지 않는다[7]. 따라서 임계점 근처에서의 상분리 거동은 임계점에서 비교적 멀리 떨어진 경우의 분리 거동과는 다르며 전체적인 상분리 거동을 기존의 열역학 모델을 이용하여 상관시키기 위하여서는 임계점근처의 상평형 실험치가 필요하게 된다. 실제로 임계점의 정보를 대응선 실험치와 함께 상호 관계시키는 경우 임계점 근처에서 실험적 관찰과 일치하는 용해도 곡선을 얻을 수 있다[7].

그러나 Hand[2], Othmer와 Tobias[3], Mato와 Bueno[4] 등의 상관 관계식을 이용하기 위하여서는 용해도 곡선과 대응선의 실험이 필요하고, 상부피 관계식을 이용하기 위하여서는 3개의 매개변수를 상호 관계시켜야 한다. 본 연구에서는 대응선의 실험결과와 물리적 의미가 확실한 2개의 매개변수만을 사용하여 결과의 임의성을 감소시키므로 일관성있게 임계점을 예측하는 방법을 제안하였다. 이 방법을 이용하여 여러 삼성분계의 임계점을 추산하였으며, 그 결과들로부터 상부피 비율과 상관 관계의 선형성을 확인하여 본 방법의 개발에 사용한 가정들을 확인하였다.

2. 이 론

Fig. 1과 같은 Type 1의 삼성분계 액액 상평형 도표를 생각하자. 각 꼭지점 L, R, U는 순수 성분을 표시한다. 또 곡선 APB는 용해도 곡선을 나타내며 전체조성이 이 용해도 곡선안에 위치하면 두 상으로 액액 분리가 일어나며 용해도 곡선밖의 전체조성에 대해서는 균일한 한 개의 상으로 존재한다. 용해도 곡선위에 위치하는 C_L 과 C_R 를 잇는 직선은 대응선으로서 액액평형이 이루어지는 두 상의 조성을 표시한다. 성분 L과 R의 중량분율비를 R_x 로 표시하자. 즉

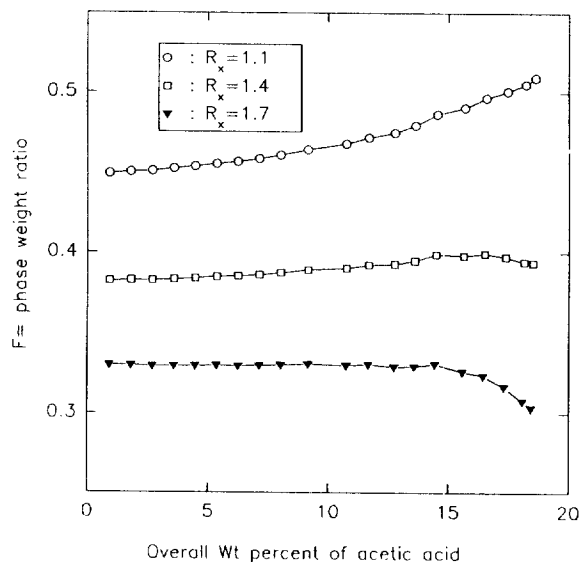


Fig. 2. Phase weight ratio vs weight percent of acetic acid for water/ethyl acetate/acetic acid system at 298 K.

$$R_x = \frac{x_L}{x_R} \quad (1)$$

여기서 x_L 과 x_R 은 각각 L성분과 R성분의 중량분율이며, x_U 는 U성분의 중량분율을 표시한다. 일정한 R_x 를 유지하면서 x_L 을 증가시키면 LR선상의 한 점과 U를 잇는 직선상의 점으로 전체 조성을 나타낼 수 있다. 예를 들어 $R_x = R_{x1}$ 인 경우에는 전체 조성을 표시하는 직선은 임계점의 왼쪽으로 통과하게 되고 이 직선과 대응선이 만나는 점 T_1 이 두 상이 존재하는 삼성분계의 전체 조성이라고 가정하면 이 삼성분계는 각각 C_L 과 C_R 로 표시되는 두 상으로 분리된다. 이 때 두 상의 중량비(F)는

$$F = \frac{\overline{C_L T_1}}{\overline{C_R T_1}} \quad (2)$$

로 표시된다. 이제 R_x 를 R_{x1} 로 일정하게 유지하면서 x_L 을 증가하면 (즉 $R_{x1}U$ 선을 따라 임계점으로 접근할수록), $\overline{C_L T_1}$ 은 급격하게 감소하므로 F 역시 급속히 감소한다. 만약 R_x 를 R_{x2} 로 일정하게 유지하면서 x_L 을 증가시키면 (즉 $R_{x2}U$ 직선을 따라 임계점에 접근하면), F의 값은 x_L 의 증가에 따라 급격한 증가를 보이게 된다. 임계점을 통과하는 R_x (즉 $R_x = R_x^c$ 인 경우) 값을 가지는 직선만이 x_L 이 임계점의 값에 접근하면서 일정한 값을 유지하게 될 것이다. Fig. 2는 25°C의 water(1)/ethyl acetate(2)/acetic acid(3) 삼성분계의 액액 평형 실험결과[8]를 이용하여 R_x 가 1.1, 1.4, 1.7일 때 F를 초산의 전체 중량비율에 대하여 도시하였다. 이 그림으로부터 R_x 가 1.1인 직선은 임계점의 오른쪽으로 통과하고 R_x 가 1.7인 경우에는 임계점의 왼쪽으로 통과하며 1.4인 경우에는 거의 임계점 근처를 통과함을 알 수 있다. 실제로 Fleming과 Viateri[6]는 x_U 에 대한 F의 곡선을 3개의 매개변수로 접합하여 임계점을 추산하였다.

만약 임계점의 조성이 $R_x = R_x^c$ 인 직선상에 존재하면 임계점의 조성은 다음의 식들로 나타낼 수 있다. 즉

$$x_L^c = R_x^c \times x_R^c \quad (3)$$

$$x_L^c + x_R^c + x_U^c = 1.0 \quad (4)$$

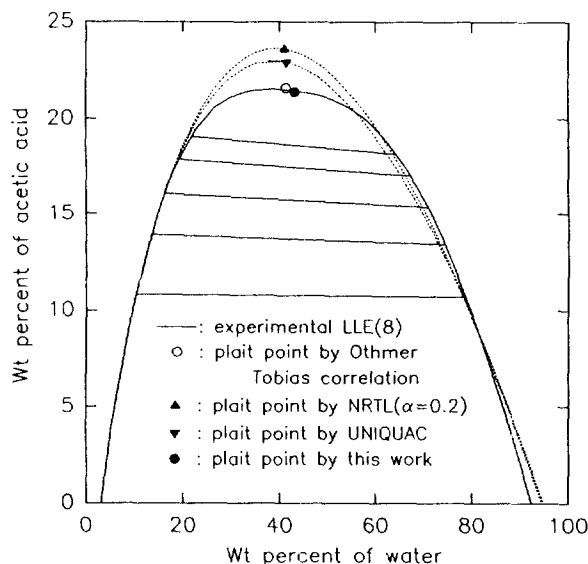


Fig. 3. LLE phase diagram of water/ethyl acetate/acetic acid system at 298 K.

여기서 삼첨자 C는 임계점을 표시한다.

Widom[9]은 격자 기체 모델을 이용하여 삼성분계의 임계점 근처에서 용해도 곡선의 모양을 order parameter l 에 대한 다음 관계식으로 나타내었다.

$$l \approx d^{\beta/(1-\alpha)} \quad (5)$$

여기서 l 은 대응선의 길이이고 d 는 임계점으로부터의 최단거리이다. 또 α 는 임계점 이하에서 정용 열용량 발산지수이고 $1/\beta$ 는 임계점 근처에서 용해도 곡선의 직경에 대한 지수이다. 임계점 근처에서 용해도 곡선이 2차 함수모양이면 $\alpha=0$ 이고 $1/\beta=2$ 이다. 실험적으로는 $\beta/(1-\alpha)$ 값이 0.375인 경우가 발표되었다[10]. 그러나 임계점 근처에서의 상평형 실험이 어려워 극히 한정된 경우의 결과만이 보고되었으며, α 와 β 는 삼성분계의 용해도 곡선과 특성에 따라 다를 수 있다. 따라서 본 연구에서는 Widom의 order parameter의 함수형태만을 이용하였다. 즉 $\beta/(1-\alpha)$ 를 삼성분계의 매개변수로 간주하여 아래에서 설명하는 바와 같은 방법으로 $\beta/(1-\alpha)$ 값을 대응선의 실험결과를 이용하여 구하였다.

대응선의 길이 l 은 두 상의 조성으로 표시할 수 있으며, d 는 두 상의 조성과 임계점의 조성으로 표시된다. 그러므로 임계점의 조성을 가정하면 각 대응선에 대하여 l 과 d 를 구할 수 있고 이로부터 $\ln l$ 대 $\ln d$ 의 도표가 직선이 되도록 $\beta/(1-\alpha)$ 값을 조절한다. 이렇게

결정된 지수값을 이용하여 식 (3)-(5)를 풀면 임계점의 조성을 구할 수 있다. 경험적으로 다음과 같은 과정을 이용하여 일관성있는 결과들을 얻을 수 있었다. 먼저 R_s^C 와 x_U^C 의 초기 추정치를 구한다. 대응선들을 이용하여 R_s 값을 변화시켜 F 대 x_U 의 곡선을 얻고 x_U 가 변함에 따라 F값이 급격하게 변하는 근처의 R_s^C 값을 초기 추정치로 택한다. R_s 값이 정확하게 R_s^C 값과 일치하면 F는 x_U 에 대하여 선형이어야 한다. 그러나 R_s 값이 정확하게 R_s^C 는 아니지만 그 값에 아주 가까운 경우에는 F의 선형성은 상당한 x_U 의 범위까지는 유지되겠지만 x_U^C 에 가까워지면 급격하게 감소하거나 증가하게 될 것이기 때문이다. 그러므로 이러한 모양을 나타내는 R_s 값은 좋은 R_s^C 의 초기 추정치가 될 것이다. 한편 x_U^C 의 초기 추정치는 가장 짧은 대응선의 중량분율을 평균하여 사용한다. 이제 R_s^C 와 x_U^C 를 두 개의 매개변수로 하여 $\ln l$ 대 $\ln d$ 의 그래프가 직선이 되도록 매개변수들을 변화시킨다. 이렇게 얻은 R_s^C 와 x_U^C 를 식 (3)에 대입하여 임계점의 조성을 결정한다.

3. 결과 및 고찰

298 K의 water/ethyl acetate/acetic acid 삼성분계의 용해도 곡선과 대응선 실험결과[8]를 사용하여 추산된 임계점들을 Fig. 3에서 비교하였다. Othmer와 Tobias의 상관 관계식을 이용하는 방법과 본 연구에서 제안한 방법을 이용할 경우 거의 같은 조성의 임계점 조성을 얻었다. 특히 이들 임계점들은 정확하게 용해도 곡선위에 위치함을 볼 수 있다. Othmer와 Tobias의 상관 관계식은 대응선뿐만 아니라 용해도 곡선의 실험치를 이용하므로 임계점이 필연적으로 용해도 곡선상에 위치하게 된다. 그러나 본 방법은 대응선의 결과만을 이용하여 임계점을 추산하였음에도 추산된 임계점이 실험적으로 결정된 용해도 곡선위에 정확하게 위치함을 주목할 필요가 있다. 또 UNIQUAC과 NRTL 등을 이용하여 대응선을 상호 관계시켜 이들 열역학 model들의 매개변수들을 추산하였다. 매개변수의 추산은 잘 알려진 방법[1,8]을 사용하였으며 NRTL의 경우에는 모든 α 값은 0.2로 고정하여 사용하였고 더 이상 조정하지 않았다. 이렇게 추산한 매개변수를 사용하여 예측한 용해도 곡선과 임계점의 위치가 Fig. 3에 표시되어 있다. 그림에서 보는 바와 같이 열역학 model을 이용하여 임계점에서 멀리 떨어져 있는 대응선들을 상호 관계시켜 용해도 곡선을 추정하면 임계점 근처에서는 실험결과보다 넓은 상분리 영역을 보이며 추산된 임계점은 실험적인 용해도 곡선위에 위치하지 않는다. 이러한 결과는 열역학 model에 임계점 근처에서의 상거동 특성을 감안하지 않는 경우 관찰되는 일반적인 현상이다[7].

위에서 서술한 여러 가지 방법을 이용하여 298 K와 313 K의 water/entrainer/acetic acid 삼성분계[8]의 임계점을 추산하여 Table

Table 1. Estimated plait points using various methods for water/entrainer/acetic acid systems (wt%)

entrainer	T, K	Othmer/Tobias			UNIQUAC			NRTL			This work		
		water	entrainer	HOAc	water	entrainer	HOAc	water	entrainer	HOAc	water	entrainer	HOAc
EtAc	298	41.76	36.79	21.45	41.5	35.6	22.9	41.11	35.29	23.60	42.99	37.51	19.50
	313	46.01	33.38	20.61	44.0	34.5	21.5	46.73	30.79	22.48	46.09	33.17	20.73
PrAc	298	33.55	34.54	31.91	36.2	29.8	34.0	36.23	29.34	34.43	37.94	29.96	32.11
	313	34.53	34.38	31.09	36.8	30.3	32.9	36.86	29.72	33.42	37.96	30.80	31.25
BuAc	298	28.64	32.73	38.63	30.4	28.1	41.5	30.71	27.51	41.78	32.01	28.95	39.03
	313	28.11	34.78	37.11	30.5	28.7	40.8	30.37	29.87	39.76	32.99	28.72	38.29

EtAc=ethyl acetate, PrAc=n-propyl acetate, BuAc=n-butyl acetate, HOAc=acetic acid

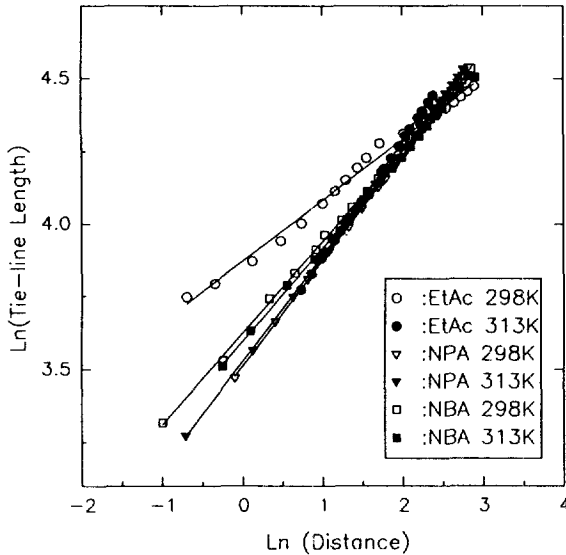


Fig. 4. Correlation results for various water/entrainer/acetic acid systems.

Table 2. Plait point estimation results for water/entrainer/acetic acid systems

entrainer	T, K	slope	intercept	R_x^C	I.D.
EtAc	298	0.21078	3.8710	1.146	0.99642
	313	0.40297	3.4799	1.389	0.99996
PrAc	298	0.36301	3.5110	1.266	0.99996
	313	0.36242	3.5278	1.2324	0.99987
BuAc	298	0.31441	3.6249	1.1058	0.99972
	313	0.31946	3.5966	1.1490	0.99967

1에 정리하였다. Othmer와 Tobias의 상관식은 용해도 곡선과 대응선의 실험결과를 이용하였으며 본 연구에서 제안한 방법은 대응선의 실험치만을 사용하였다. 또 UNIQUAC과 NRTL을 대응선과 상호관계시켜 임계점을 추산한 결과를 Table 1에서 비교하였다. 본 보고에서는 보이지는 않았지만 Table 1의 모든 삼성분계에 대하여 Othmer와 Tobias의 상관 관계식과 본 방법을 이용하여 추산한 임계점의 조성은 용해도 곡선위에 위치하며 UNIQUAC과 NRTL을 이용하여 추산한 임계점의 조성은 실험으로 얻은 용해도 곡선밖에 위치하고 있음을 보였다. 또한 열역학 model을 이용하여 대응선을 상호 관계시켜 얻은 용해도 곡선은 임계점 부근에서 실험결과와 차이가 많음을 알 수 있다. 그러므로 삼성분계의 액액평형을 열역학 모델을 이용하여 상호 관계시키는 경우에는 임계점 근처에서의 상평형 거동의 특성을 고려하여야만 임계점 근처의 상평형을 정확하게 표현할 수 있다. 이로써 본 연구에서 제안한 방법은 용해도 곡선과 대응선의 실험치를 모두 사용하는 Othmer와 Tobias의 상관 관계식을 이용한 결과와 비교하여 최소한 동등한 임계점 추산 능력이 있음을 알 수 있다.

Fig. 4는 위의 삼성분계들의 임계점을 추산한 결과들로부터 $\ln l$ 대 $\ln d$ 의 상관 관계를 도시하였으며 좋은 선형 상관 관계로 표시될 수 있음을 알 수 있다. 이들 직선의 기울기는 식 (4)의 $\beta/(1-\alpha)$ 에 해당되며 이론적으로는 삼성분계 성분에 관계없이 일정한 값을 갖는다[9]. Fig. 4에서 보인 상관 관계의 결과는 Table 2에 정리하였다. 모든 삼성분계에 대하여 이들 상관 관계가 직선으로 표시될 수 있음을 보여주고 있다(index of determination[11], (I.D.) ≈ 1.0).

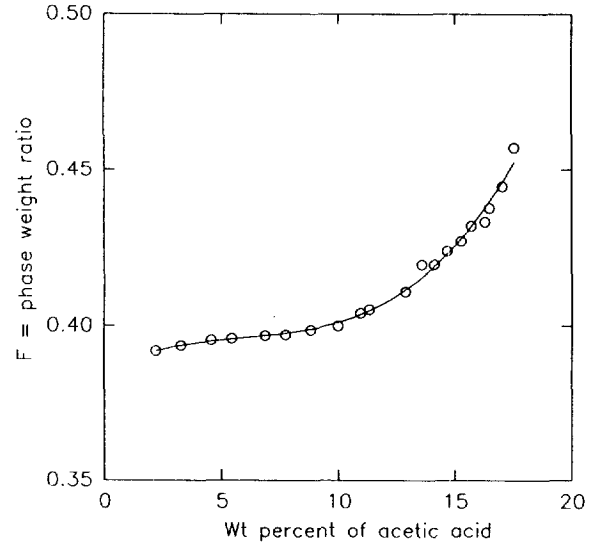


Fig. 5. Phase weight ratio vs acetic acid for water/ethyl acetate/acetic acid system at 313 K.

Table 3. Estimated plait points of cyclohexane/benzene/sulpholane system at 298 K(in wt%)

Method	Cyclohexane	Benzene	Sulpholane
Othmer/Tobias	23.0	43.2	33.8
UNIQUAC	22.28	46.12	31.60
NRTL	22.68	45.79	31.53
This work	24.44	43.91	31.65

또한 식 (5)의 지수에 해당하는 직선의 기울기는 298 K의 water/ethyl acetate/acetic acid계를 제외하고는 entrainer의 종류에 관계없이 0.31-0.41의 값으로 이론적인 값 0.375에 근사한 결과를 보여주고 있다. Fig. 5에는 313 K의 water/ethyl acetate/acetic acid 삼성분계의 추산 결과를 이용하여 두 상의 중량분율비 F가 acetic acid의 농도가 증가함에 따라 급격하게 증가함을 보여준다. 이것은 임계점 추산과정에서 얻은 R_x^C 의 직선이 임계점을 가깝게 통과하고 있음을 보여 주는 것이다.

298 K의 cyclohexane/benzene/sulpholane 삼성분계[12]의 임계점을 위에서 설명한 방법들을 이용하여 추산한 결과를 Table 3에 수록하였으며 Fig. 6에 비교하여 나타내었다. 본 연구에서 제시한 방법을 이용하면 $\ln l$ 대 $\ln d$ 의 상관 관계는 기울기가 0.216이고 I.D.가 0.99746인 선형 관계를 얻을 수 있었다. 본 방법과 Othmer/Tobias 방법 모두 정확하게 용해도 곡선위에 위치하는 임계점을 추산하였으나 본 연구에서 제안한 방법은 대응선만을 이용하여 임계점을 추산하였음을 기억할 필요가 있다. 또한 Table 3에서 보는 바와 같이 열역학 model을 이용하여 추산한 임계점의 조성은 비슷하였으며 혼잡을 피하기 위하여 NRTL의 결과만을 도시한 Fig. 6 으로부터 두 결과 모두 실험적인 용해도 곡선으로부터 상당히 떨어져 있음을 알 수 있다.

Bartolome 등[13]에 의한 298 K의 2-butoxyethanol/water/2-octanol 삼성분계의 대응선은 임계점에 가까울수록 매우 심해지는 것을 보여주고 있다. 또한 UNIQUAC을 이용하여 실험결과를 상관시켰을 경우에는 임계점부근에서 실험결과보다 훨씬 넓은 상분리영역을 예측하게 되므로 UNIQUAC을 이용하여서는 임계점의 위치를 정확하게 예측할 수 없음을 보여주고 있다[13]. 사실 거의

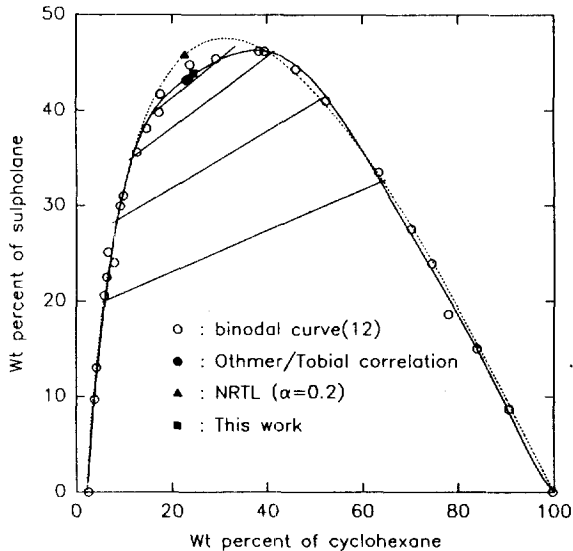


Fig. 6. LLE phase diagram of cyclohexane/benzene/sulpholane system at 298 K with estimated plait points.

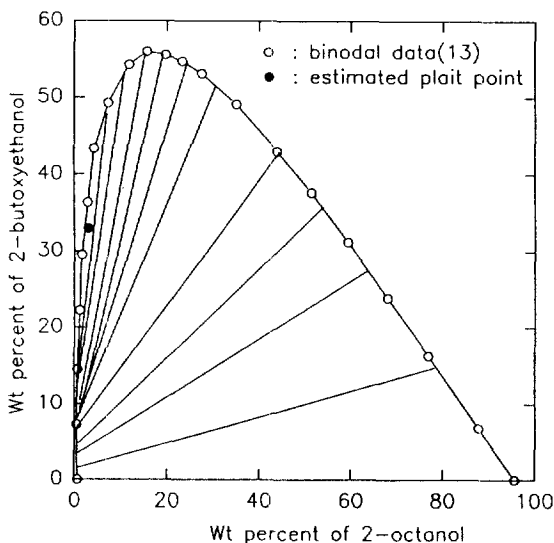


Fig. 7. LLE phase diagram of 2-butoxyethanol/water/2-octanol system at 298 K.

모든 활동도 계수 model들은 임계점 영역밖의 조건을 가정하여 유도하였기 때문에 임계점을 정확하게 예측하지 못하는 것이 당연하다. 위의 삼성분계 실험결과에 본 연구에서 제안한 방법을 적용하여 얻은 임계점을 Fig. 7에 용해도 곡선과 대응선의 실험치와 비교하여 도시하였다. 거의 정확하게 용해도 곡선상에 위치하는 추산된 임계점의 2-butoxyethanol, water, 2-octanol의 중량분율은 차례로 0.33, 0.64, 0.03이었으며 $\ln I$ 대 $\ln d$ 의 상관관계는 기울기가 0.344이고 I.D.가 0.99757인 직선으로 표시할 수 있었다. 이 예로써 극단적인 기울기를 갖는 경우에도 본 방법이 이용될 수 있음을 보여준다.

4. 결 론

본 연구에서는 실험적으로 결정된 대응선과 Widom의 order parameter 표현식을 이용하여 삼성분계의 임계점을 추산하는 방법을 제안하였다. 이 방법은 3개의 매개변수를 이용하여 두 상의 중량비를 적합하여 임계점을 추산하는 방법에 비하여, 물리적으로 확실한 의미를 갖는 두 개만의 매개변수를 사용하였으므로 추산과정의 간단하여 결과의 임의성을 감소시킬 수 있었다. 아울러 $\ln I$ 대 $\ln d$ 의 상호관계는 충분한 정확도를 가지는 직선으로 표시됨으로써 식 (5)를 임계점 부근에서 적용할 수 있었고 이들 직선의 기울기는 0.21과 0.41사이의 값으로 이론적인 값 0.375에 근사함을 보였다.

또한 용해도 곡선과 대응선의 실험결과를 이용하여 임계점을 추산하는 Othmer와 Tobias의 상관 관계식에 의한 임계점 추산 방법에 비하여 대응선의 실험치만을 사용하므로 적은 양의 실험으로 임계점을 추산할 수 있었다. 본 방법을 이용하여 추산된 임계점들은 용해도 곡선위에 정확하게 위치하므로 최소한 Othmer와 Tobias의 상관 관계식을 이용하는 방법의 정확도를 보여 주고 나타내었다.

한편 UNIQUAC과 NRTL 등의 열역학 모델을 이용하여 대응선을 상관 관계시킨 결과로부터 얻은 용해도 곡선은 임계점 부근에서 실제의 용해도 곡선보다 넓은 영역의 상분리 영역을 예측하였으며 추산된 임계점은 실험적 용해도 곡선에 위치하지 않음을 보여 주었다. 그러므로 임계점의 정보를 사용하지 않고 대응선만을 기존의 열역학 모델을 이용하여 용해도 곡선을 계산하면 임계점 부근에서는 상분리 거동을 정확히 예측할 수 없음을 알 수 있었다.

본 연구에서 제안한 방법을 이용하여 대응선의 기울기가 매우 심한 삼성분계를 포함하여 여러 종류의 삼성분계 액액평형에 적용하여 실험적 용해도 곡선위에 위치하는 임계점을 구할 수 있었다.

참고문헌

1. Sorensen, J. M.: Ph.D. Thesis, Institutet for Kemiteknik, Lyngby, Denmark(1980).
2. Hand, D. B.: *J. Phys. Chem.*, **34**, 1961(1930).
3. Othmer, D. F. and Tobias, P. E.: *Ind. Eng. Chem.*, **34**, 690 (1942).
4. Bueno, J.: Ph.D. Thesis, University of Salamanca, Salamanca, Spain(1968).
5. Treybal, R. E., Weber, L. D. and Daley, J. F.: *Ind. Eng. Chem.*, **38**, 817(1946).
6. Fleming, P. D. and Vinatieri, J. E.: *AIChE J.*, **25**, 493(1979).
7. de Pablo, J. J. and Prausnitz, J. M.: *AIChE J.*, **34**, 1595(1989).
8. 강춘형: *HWAHAK KONGHAK*, **33**, 243(1995).
9. Widom, B.: *J. Chem. Phys.*, **46**, 3324(1967).
10. Zollweg, J. A.: *J. Chem. Phys.*, **55**, 1430(1971).
11. Maron, J. M.: "Numerical Analysis", Macmillan, NY(1982).
12. De Fré, R. D. and Vehoeve, L. A.: *J. Appl. Chem. Biotechnol.*, **26**, 469(1976).
13. Bartolomé, A. L., Pazos, C. and Caco, J.: *J. Chem. Eng. Data*, **35**, 285(1990).