

물, 아세트산과 에틸렌 글리콜로 구성되는 2성분계와 3성분계 혼합물의 과잉 몰부피

배효광[†] · 송현창 · 이재욱

영남대학교 화공학부
(1997년 8월 12일 접수, 1997년 11월 17일 채택)

Excess Molar Volumes of Binary and Ternary Mixtures of Water, Acetic Acid and Ethylene Glycol

Hyo-Kwang Bae[†], Hyun-Chang Song and Jae-Woock Lee

School of Chem. Eng. and Tech., Yeungnam University, Kyongsan 712-749, Korea
(Received 12 August 1997; accepted 17 November 1997)

요 약

물과 에틸렌 글리콜계, 아세트산과 에틸렌 글리콜의 2성분계 과잉 몰부피를 각각 303.15 K와 283.15 K, 293.15 K, 303.15 K, 313.15 K에서 측정하였다. 또한 물+아세트산+에틸렌 글리콜 3성분 혼합물의 과잉 몰부피를 283.15 K와 293.15 K에서 측정하고 2성분계 데이터를 Redlich-Kister의 다항식으로 상관하고 이 결과를 사용하여 3성분계 과잉 부피를 추산하였다.

Abstract—The excess molar volumes of Water+Ethylene Glycol binary mixture at 313.15 K, Acetic Acid+Ethylene Glycol binary mixture at 283.15 K, 293.15 K, 303.15 K, 313.15 K and Water+Acetic Acid+Ethylene Glycol ternary mixture at 283.15 K, 293.15 K were measured by using a vibration tube densimeter. The binary data were correlated to the Redlich-Kister polynomials and the excess volumes of ternary system were estimated by utilizing the parameters regressed from the experimental excess volumes of the binary and ternary mixtures.

Key words: Excess Molar Volume, Water, Acetic Acid, Ethylene Glycol

1. 서 론

폴리에스테르 섬유 및 텔레프탈산의 원료, 부동액, 글리세린의 대용으로 사용되는 에틸렌 글리콜은 에틸렌 산화법과 옥시란법으로 제조된다. 후자의 방법은 에틸렌을 초산 중에서 TeO_2 를 촉매, 붕소 화합물을 촉진제로 사용하여 고온과 고압에서 산화하여 에틸렌 글리콜의 모노와 디아세테이트를 생성한다. 이것을 가수분해하여 에틸렌 글리콜과 아세트산으로 분리하고 아세트산은 재순환하여 사용한다. 이때 에틸렌 글리콜, 아세트산, 물로 구성되는 혼합물을 얻는다. 이 혼합물의 액상거동을 규명하기 위해서는 구성하는 2성분계 부피특성치인 과잉 몰부피를 정확하게 측정 또는 추산할 필요가 있다. 따라서 본 연구에서는 물-에틸렌 글리콜, 아세트산-에틸렌 글리콜의 2성분계 및 물-아세트산-에틸렌 글리콜의 3성분계 혼합물의 밀도를 측정하고 혼합물의 과잉 몰부피를 283 K와 313 K의 온도범위에서 측정하였다.

기존의 실험데이터[1, 2]와 함께 측정데이터를 Redlich-Kister의 다항식[3, 4]을 사용하여 data regression하고 상관식으로부터 계산된 과

잉 몰부피와 실험값을 비교하였다.

2. 실험

실험에 사용된 아세트산, 에틸렌 글리콜은 순도가 99.9% 이상의 특급시약으로써 정제하지 않고 그대로 사용하였고 물은 이온교환기를 통과한 것을 재증류하여 제조한 초순수를 사용하였다. 시약의 순도를 확인하기 위하여 정확도가 $\pm 10^{-5}$ 인 자동밀도계로써 밀도를 측정하고 문헌치와 비교한 결과를 Table 1에 정리하였으며 문헌치와 거의 일치하고 있다.

정확하게 칭량한 시료를 잘 혼합한 후 밀도계의 진동튜브에 흡입하여 채우고 튜브의 진동주기로부터 액체의 밀도를 측정하는 자동밀도계(Kyoto Electronics, Model DA-101)를 사용하여 밀도를 측정하였다. 진동튜브의 온도가 0.01 K 이내로 유지되게 항온수를 순환시켰다.

3. 결 과

3-1. 2성분계의 과잉 몰부피

이 등[1], Müller와 Rasmussen[5], 또 Sakurai[6]는 278.15 K와 328.15

[†]E-mail: hkbac@yucc.yeungnam.ac.kr

Table 1. Density of pure substances

Substance	T[K]	Density[g/cm ³]	
		This work	Lit.
Acetic acid	283.15	1.06092	—
	293.15	1.04963	1.0498(2), 1.04955(8)
	303.15	1.03836	1.0380(2)
	313.15	1.02747	1.0271(2)
Ethylene glycol	283.15	1.12074	1.1206(8), 1.119292(1)
	293.15	1.11350	1.1135(8), 1.112020(1)
	303.15	1.10631	1.10635(8), 1.105825(1)
	313.15	1.09852	—

K 사이의 온도에서 물과 에틸렌 글리콜의 혼합물의 밀도를 보고하였으므로 본 연구에서 동일온도가 아닌 313.15 K에서 밀도를 측정하고 그 결과를 Table 2에 정리하였다. 또한, 아세트산-에틸렌 글리콜의 2성분계의 밀도를 283.15 K, 293.15 K, 303.15 K, 313.15 K의 온도에서 측정하고 각각 Table 2에 정리하였다. Table 2의 실험값의 과잉 몰부피(V^E)는

$$V^E = \frac{\sum x_i M_i}{\rho_m} - \sum \frac{x_i M_i}{\rho_i} \quad (1)$$

에서 계산된 결과이다. 여기서 x_i 는 성분 i 의 몰분율, M_i 는 분자량,

Table 2. Excess molar volume of binary system

System	x_1 [—]	ρ [g/cm ³]	V_{Exp}^E [cm ³ /mol]	V_{Calc}^E [cm ³ /mol]	x_1 [—]	ρ [g/cm ³]	V_{Exp}^E [cm ³ /mol]	V_{Calc}^E [cm ³ /mol]
313.15 K								
Water(1)								
+Ethylene Glycol(2)	0.0000	1.09886	0.00000	0.00000	0.51270	1.08102	-0.31834	-0.31991
	0.0532	1.09773	-0.05427	-0.05360	0.5513	1.07849	-0.32920	-0.32912
	0.0992	1.09674	-0.08890	-0.09195	0.6119	1.07381	-0.33888	-0.33672
	0.1514	1.09567	-0.13461	-0.13143	0.6500	1.07027	-0.33798	-0.33560
	0.2016	1.09427	-0.16588	-0.16691	0.6987	1.06468	-0.32160	-0.32502
	0.2616	1.09257	-0.20869	-0.20612	0.7640	1.05559	-0.28980	-0.28975
	0.2990	1.09124	-0.22798	-0.22845	0.8023	1.04888	-0.25764	-0.25578
	0.3535	1.08911	-0.25492	-0.25772	0.8379	1.04132	-0.21369	-0.21513
	0.4073	1.08685	-0.28378	-0.28266	0.9052	1.02400	-0.11991	-0.11971
	0.4557	1.08437	-0.30125	-0.30173	1.0000	0.99216	0.00000	0.00000
283.15 K								
Acetic Acid(1)								
+Ethylene Glycol(2)	0.0000	1.12074	0.00000	0.00000	0.5363	1.10145	-0.66723	-0.65980
	0.0424	1.11944	-0.06386	-0.06476	0.5977	1.09843	-0.70275	-0.70053
	0.1015	1.11797	-0.16987	-0.16444	0.6478	1.09563	-0.71457	-0.72412
	0.1473	1.11651	-0.23620	-0.24003	0.6950	1.09321	-0.73655	-0.73369
	0.2059	1.11481	-0.32943	-0.32819	0.7549	1.08919	-0.71582	-0.71930
	0.2472	1.11327	-0.37820	-0.38334	0.7926	1.08635	-0.68655	-0.68919
	0.2968	1.11150	-0.44072	-0.44235	0.8466	1.08174	-0.61599	-0.60790
	0.3511	1.10948	-0.50507	-0.49957	0.8976	1.07598	-0.47518	-0.47798
	0.3958	1.10736	-0.53521	-0.54238	0.9424	1.07016	-0.30979	-0.30972
	0.4492	1.10538	-0.59877	-0.59899	1.0000	1.06092	0.00000	0.00000
	0.5078	1.10251	-0.63351	-0.63810				
293.15 K								
Acetic Acid(1)								
+Ethylene Glycol(2)	0.0000	1.11350	0.00000	0.00000	0.5451	1.09240	-0.73119	-0.73079
	0.0592	1.11141	-0.08965	-0.09006	0.5972	1.08941	-0.75107	-0.75386
	0.1033	1.10984	-0.15578	-0.15402	0.6578	1.08568	-0.76081	-0.76318
	0.1516	1.10800	-0.22215	-0.22512	0.6987	1.08306	-0.76177	-0.75850
	0.2010	1.10644	-0.30623	-0.30029	0.7501	1.07930	-0.73829	-0.73820
	0.2318	1.10516	-0.34318	-0.34815	0.7908	1.07599	-0.70183	-0.70746
	0.3014	1.10285	-0.45605	-0.45609	0.8495	1.07102	-0.63788	-0.62880
	0.3542	1.10095	-0.53423	-0.53383	0.8861	1.06691	-0.54380	-0.54867
	0.3978	1.09915	-0.58707	-0.59239	0.9496	1.05864	-0.31678	-0.31651
	0.4377	1.09771	-0.64593	-0.63982	1.0000	1.04963	0.00000	0.00000
	0.4957	1.09496	-0.69805	-0.69604				
303.15 K								
	0.0000	1.10631	0.00000	0.00000	0.5416	1.08396	-0.78735	-0.78803
	0.0502	1.10478	-0.10074	-0.10043	0.6068	1.07992	-0.81141	-0.81527
	0.0987	1.10287	-0.17615	-0.17753	0.6456	1.07745	-0.82196	-0.81903
	0.1492	1.10087	-0.25406	-0.25235	0.6935	1.07400	-0.81357	-0.81051
	0.1999	1.09877	-0.32755	-0.32938	0.7483	1.06968	-0.78351	-0.78104
	0.2549	1.09674	-0.41991	-0.41709	0.7931	1.06573	-0.73592	-0.73746
	0.2988	1.09494	-0.48441	-0.48856	0.8476	1.06035	-0.64594	-0.65099
	0.3576	1.09284	-0.58672	-0.58160	0.8861	1.05618	-0.56129	-0.55791
	0.3996	1.09107	-0.64591	-0.64271	0.9447	1.04815	-0.33813	-0.33837
	0.4470	1.08876	-0.69654	-0.70313	1.0000	1.03836	0.00000	0.00000
	0.5078	1.08585	-0.76404	-0.76367				

Table 2. Continued

System	$x_1[-]$	$\rho[\text{g/cm}^3]$	$V_{\text{Expt}}^E[\text{cm}^3/\text{mol}]$	$V_{\text{calc}}^E[\text{cm}^3/\text{mol}]$	$x_1[-]$	$\rho[\text{g/cm}^3]$	$V_{\text{Expt}}^E[\text{cm}^3/\text{mol}]$	$V_{\text{calc}}^E[\text{cm}^3/\text{mol}]$
313.15 K								
Acetic Acid(1)								
+Ethylene Glycol(2)	0.0000	1.09852	0.00000	0.00000	0.5489	1.07423	-0.82007	-0.81971
	0.0578	1.09654	-0.11665	-0.11718	0.6005	1.07118	-0.85597	-0.84952
	0.1014	1.09503	-0.20381	-0.20312	0.6410	1.06850	-0.86866	-0.86042
	0.1523	1.09318	-0.30106	-0.29872	0.6986	1.06387	-0.84230	-0.85056
	0.1920	1.09157	-0.36827	-0.36892	0.7519	1.05933	-0.80304	-0.80719
	0.2152	1.09063	-0.40757	-0.40806	0.7944	1.05517	-0.74156	-0.74356
	0.3045	1.08666	-0.54046	-0.54567	0.8492	1.04903	-0.61805	-0.61740
	0.3456	1.08486	-0.60293	-0.60243	0.8975	1.04287	-0.46553	-0.46159
	0.3870	1.08290	-0.65814	-0.65566	0.9528	1.03482	-0.23135	-0.23232
	0.4466	1.07985	-0.72546	-0.72520	1.0000	1.02747	0.00000	0.00000
	0.5101	1.07637	-0.78477	-0.78840				

Table 3. Parameters A_i in Eq. (2) for binary systems

System	T(K)	A_0	A_1	A_2	A_3	A_4	A_5	RMSD*	Lit.
Water(1)+	283.15	-4.63758	0.00002	-0.98656	-1.32902	-0.80776	1.58765	0.00279	(2, 7)
Acetic Acid(2)	293.15	-4.58867	0.19471	-1.00013	-1.12191	-0.58424	1.19356	0.00221	(2, 7)
	303.15	-4.53210	0.11379	-0.83935	-0.32717	-0.42174	0.18546	0.00161	(2, 7)
	313.15	-4.49380	0.33671	-0.62486	-0.92393	-0.90049	1.25219	0.00210	(2, 7)
Water(1)+	283.15	-1.40566	-0.78674	-0.58172	0.25483	1.48814	-0.30369	0.00045	(1)
Ethylene Glycol(2)	293.15	-1.20837	-0.69215	-0.83270	-0.09463	2.10712	-0.29877	0.00048	(1)
	303.15	-1.22861	-0.64255	-0.12376	0.25301	0.51214	-0.10584	0.00020	(1)
	313.15	-1.26517	-0.59005	-0.46274	-0.00279	0.82556	0.85141	0.00193	This work
Acetic Acid(1)+	283.15	-2.52775	-1.59109	-1.82901	-0.73221	0.45362	-0.20108	0.00518	This work
Ethylene Glycol(2)	293.15	-2.79824	-1.61413	-0.28344	-1.17756	-1.66035	-0.32790	0.00400	This work
	303.15	-3.02833	-1.73583	-0.09771	-0.98060	-1.88155	0.07155	0.00318	This work
	313.15	-3.11696	-1.85031	-1.32114	-0.04322	0.82003	0.31309	0.00377	This work

$$* \text{RMSD} = \sqrt{\frac{\sum (V_{\text{Expt}}^E - V_{\text{calc}}^E)^2}{\text{No. of Data}}}$$

Table 4. Excess molar volume of Water(1)+Acetic Acid(2)+Ethylene Glycol(3) ternary system

$x_1[-]$	$x_2[-]$	$\rho[\text{g/cm}^3]$	$V_{\text{Expt}}^E[\text{cm}^3/\text{mol}]$	$V_{\text{calc}}^E[\text{cm}^3/\text{mol}]$	$x_1[-]$	$x_2[-]$	$\rho[\text{g/cm}^3]$	$V_{\text{Expt}}^E[\text{cm}^3/\text{mol}]$	$V_{\text{calc}}^E[\text{cm}^3/\text{mol}]$
283.15 K									
0.4403	0.3447	1.09270	-0.9366	-0.9509	0.2938	0.0833	1.11037	-0.4151	-0.3585
0.4979	0.2973	1.09108	-0.9077	-0.8701	0.5873	0.1341	1.09081	-0.6679	-0.7369
0.5779	0.1915	1.08951	-0.7761	-0.8037	0.1627	0.0501	1.11581	-0.2517	-0.2725
0.6302	0.1946	1.08453	-0.8034	-0.7663	0.3670	0.1265	1.10681	-0.5345	-0.5425
0.7025	0.1313	1.07843	-0.6830	-0.6855	0.3689	0.4974	1.08879	-1.0469	-1.0505
0.7462	0.1204	1.07262	-0.6563	-0.6015	0.6403	0.1611	1.08476	-0.7396	-0.7620
0.8054	0.0615	1.06356	-0.4831	-0.4329	0.1581	0.0498	1.11551	-0.2278	-0.2706
0.64521	0.0866	1.08702	-0.5901	-0.6474	0.0971	0.0222	1.11809	-0.1338	-0.1967
0.5024	0.0652	1.10004	-0.5057	-0.4897	0.1027	0.0178	1.11807	-0.1310	-0.1936
0.4037	0.0574	1.10657	-0.4539	-0.3950	0.9788	0.0107	1.00967	-0.0793	-0.0074
293.15 K									
0.7103	0.1200	1.07049	-0.6186	-0.6393	0.6244	0.1030	1.08119	-0.5821	-0.6612
0.7376	0.1121	1.06747	-0.6090	-0.5722	0.4047	0.0584	1.09882	-0.4180	-0.3926
0.6491	0.0911	1.07915	-0.5596	-0.6137	0.1126	0.0333	1.11041	-0.1770	-0.2377
0.5165	0.0616	1.09208	-0.4763	-0.4663	0.3230	0.1094	1.10022	-0.4460	-0.4202
0.7884	0.0693	1.06005	-0.4685	-0.3864	0.1556	0.1413	1.10473	-0.3626	-0.3774
0.2994	0.0621	1.10324	-0.3556	-0.3414	0.0910	0.0149	1.11062	-0.0837	-0.1765
0.1741	0.6974	1.07475	-0.8979	-0.8876	0.4436	0.4485	1.07727	-1.0432	-1.0965
0.2440	0.5305	1.08359	-0.9510	-0.9565	0.3843	0.5211	1.07644	-1.0646	-1.0507
0.3623	0.1396	1.09800	-0.5537	-0.5309	0.3289	0.5788	1.07574	-1.0506	-1.0350
0.3806	0.4918	1.07943	-1.0687	-1.0827	0.2229	0.6925	1.07318	-0.9730	-0.9820
0.6174	0.2805	1.07352	-0.9263	-0.8858					

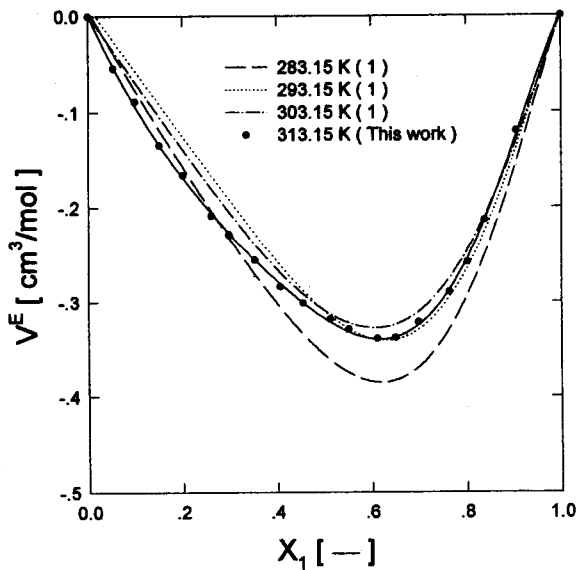


Fig. 1. Excess molar volume of Water(1) and Ethylene Glycol(2) binary system.

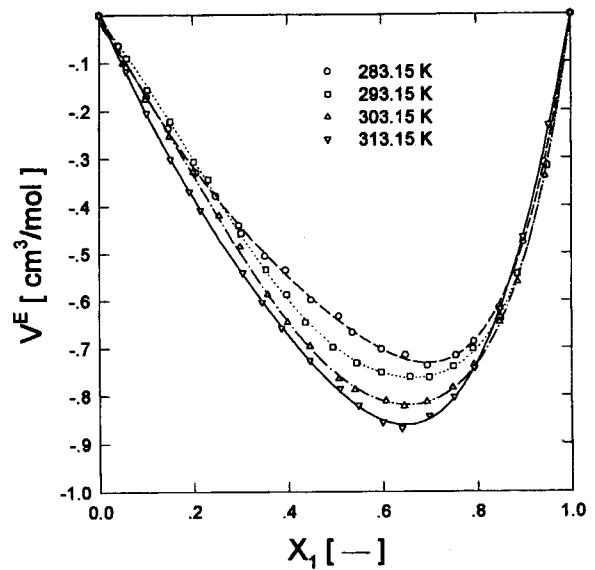


Fig. 2. Excess molar volume of Acetic Acid(1) and Ethylene Glycol(2) binary system.

Table 5. Parameters in Eq. (3) for Water(1)+Acetic Acid(2)+Ethylene Glycol(3) ternary system

T(K)	A	B ₁	B ₂	B ₃	C ₁	C ₂	C ₃	RMSD*
283.15 K	-1.8568	15.3653	10.5988	-8.7394	-63.1852	43.7806	23.2461	0.0153
293.15 K	33.0557	13.7978	11.1199	-65.6599	39.3075	308.4743	113.0111	0.0173

*RMSD: See the footnote of Table 3.

ρ_i 는 순수물질의 밀도, ρ_m 는 측정된 혼합용액의 밀도이다. Table 2에서 계산된 V^E 는 다음의 식 (2)에서 계산한 값이며 ΔV^E 는 실험값과 계산값의 차를 나타낸다.

$$V^E = x_1 x_2 \sum_{i=0}^n A_i (x_1 - x_2)^i \quad (2)$$

Redlich와 Kister[3,4]는 과잉 몰부피를 (2)식과 같이 다항식으로 나타내었다. n 은 다항식의 항수를 나타내며 본 연구에서 $n=5$ 로 하여 data regression하였다. 이때 최적한 파라미터 A_i 는 Table 3에 종합하여 수록하였다. 물과 아세트산의 2성분계 혼합물의 밀도는 문헌 [2, 7]에서, 물과 에틸렌 글리콜계 혼합물의 밀도는 문헌[1]과 본 실험의 데이터로부터 (2)식으로 regression하여 파라미터 A_i 를 결정하였다.

측정한 과잉부피와 계산된 값의 차를 조성에 따라 점철하면 영을 사이에 두고 고르게 분포하는 것으로 보아 계통적인 측정오차는 포함되지 않았다고 판단된다. 또한 측정된 2성분계 혼합물의 과잉 몰부피는 전조성의 범위에서 음의 편차를 나타내었다.

3-2. 3성분계의 과잉 몰부피

물-아세트산-에틸렌 글리콜 3성분 혼합물의 밀도를 283.15 K, 293.15 K에서 2성분계와 동일한 자동밀도계를 사용하여 측정하였고 그 결과를 Table 4에 정리하였다.

Redlich와 Kister[3, 4]는 3성분계의 과잉 몰부피를 2성분계의 과잉 부피와 3성분계 실험데이터로부터 (3)식과 같은 다항식으로 계산할 수 있음을 보고하였다.

$$V_{123}^E = V_{12}^E + V_{32}^E + V_{31}^E + x_1 x_2 x_3 \{ A + B_1 (x_1 - x_2) + B_2 (x_3 - x_2) + B_3 (x_3 - x_1) + C_1 (x_1 - x_2)^2 + C_2 (x_3 - x_2)^2 + C_3 (x_3 - x_1)^2 \} \quad (3)$$

여기서 V_{12}^E , V_{32}^E , V_{31}^E 는 2성분계에 대한 (2)식으로부터 계산할 수 있고 3성분계 파라미터 A , B_i , C_i 는 3성분계 실험값으로부터 data regression하여 구하였다. 그 결과를 Table 5에 종합하였으며 RMSD는 구성하는 2성분계의 값보다 크지만 물분율에 따른 편차는 영을 사이에 두고 고르게 점철되었다.

4. 결 론

진동의 주기를 이용한 자동밀도계를 사용하여 313.15 K에서 물-에틸렌 글리콜의 2성분계, 283.15, 293.15, 303.15 K에서 아세트산-에틸렌 글리콜의 2성분계 및 물-아세트산-에틸렌 글리콜의 3성분계 혼합물의 밀도를 측정함으로써 과잉 몰부피의 실측값을 보고하였다.

측정한 혼합물의 과잉 몰부피는 전조성의 범위에서 음의 편차를 나타내었다. 측정된 과잉 몰부피를 Redlich-Kister의 다항식에 상관시켜 2성분 및 3성분계의 파라미터를 얻었다.

감 사

본 연구는 영남대학교 교비 연구비의 지원에 의하여 수행되었습니다.

참고문헌

1. Lee, H., Hong, W.-H. and Kim, H.: *J. of Chem. Eng. Data*, **35**(3), 371(1990).
2. "Perry's Chemical Engineering Handbook", 5th Ed., 3(1992).
3. Arce, A., Blanco, A., Soto, A. and Vidal, I.: *J. of Chem. Eng. Data*, **38**, 336(1993).

4. Redlich, O. and Kister, A.: *Ind. Eng. Chem.*, **40**, 345(1948).
5. Müller, E. A. and Rasmussen, P.: *J. of Chem. Eng. Data*, **36**, 214 (1991).
6. Sakurai, M.: *J. of Chem. Eng. Data*, **36**, 424(1991).
7. Apelblat, A. and Hanzurola, E.: *Fluids Phase Equilibria*, **32**, 163 (1987).
8. Roddick, J. A., Bunger, W. B. and Sakano, T. K.: "Organic Solvents-Physical Properties and Method of Purification-", 4th Ed. John Wiley & Sons(1986).