

액체혼합물의 밀도 측정과 3차 상태방정식에 의한 과잉 몰부피의 예측

김정민 · 배효광[†]

영남대학교 디스플레이화학공학부
712-749 경북 경산시 대동 214-1
(2005년 6월 22일 접수, 2005년 7월 19일 채택)

Density Measurement of Liquid Mixture and Estimation of Excess Molar Volume by A Cubic Equation of State

Jung-Min Kim and Hyo-Kwang Bae[†]

School of Chemical Engineering and Technology, Yeungnam University, 214-1, Dae-dong, Gyongsan 712-749, Korea
(Received 22 June 2005; accepted 19 July 2005)

요 약

극성과 비극성의 물질인 methyl *tert*-butyl ether(MTBE)와 2,2,4-trimethylpentane 혼합물과 methyl ethyl ketone(MEK)와 2,2,4-trimethylpentane 2성분의 액체혼합물 그리고 극성의 물질인 MTBE와 MEK 2성분 액체혼합물의 밀도를 densitometer를 사용하여 278.15 K, 288.15 K, 298.15 K에서 각각 측정하였다. 측정된 밀도로부터 얻은 2성분계 과잉 몰부피의 측정값과 Huron-Vidal의 혼합법칙을 사용한 Peng-Robinson-Stryjek-Vera(PRSV)의 3차 상태방정식으로부터 계산한 계산값이 잘 일치하였으며 극성물질을 포함한 혼합물의 몰부피 계산에 3차의 PRSV 상태방정식이 이용될 수 있음을 확인하였다.

Abstract – The density of polar-nonpolar liquid mixtures composed of methyl *tert*-butyl ether(MTBE) and 2,2,4-trimethylpentane, and methyl ethyl ketone (MEK) and 2,2,4-trimethylpentane, and the density of polar-polar liquid mixture of MTBE and MEK were measured by densitometer at 278.15 K, 288.15 K and 298.15 K, respectively. The excess molar volume of the binary systems calculated from the measured density was shown good agreement with the calculated one by the cubic Peng-Robinson- Stryjek-Vera (PRSV) equation of state together with Huron-Vidal mixing rule and it confirmed that the cubic PRSV equation of state could be used in the molar volume calculation of polar mixture.

Key words: Liquid Density, Excess Molar Volume, Peng-Robinson-Stryjek-Vera Equation of State

1. 서 론

일반적으로 액체의 혼합물의 과잉몰부피는 경험적인 Redlich-Kister형의 다항식[1-4]으로 나타낸다. 특히 액체가 극성을 가질 때 그 혼합물의 과잉몰부피를 상태방정식으로 표현하기는 매우 어렵다. Djordjervi^ć 등[5]은 다양한 형태의 혼합법칙과 Redlich-Kwong(RK), Soave-Redlich-Kwong(SRK), Peng-Robinson(PR), Peng-Robinson-Stryjek-Vera(PRSV)의 3차 상태방정식을 사용하여 비극성 물질인 toluene과 *n*-octane, *n*-decane, *n*-dodecane, *n*-tetradecane, *n*-hexadecane와 같은 *n*-alkane의 2성분 혼합물과 cyclohexane과 동일한 *n*-alkane의 2성분 혼합물의 과잉몰부피를 계산한 결과 Huron-Vidal의 혼합법칙 [6]을 사용한 PRSV상태방정식이 가장 우수함을 보고하였다.

본 연구에서는 약간의 극성을 갖는 MTBE와 MEK 극성이 거의

없는 2,2,4-trimethylpentane로 구성되는 2성분 혼합물의 밀도를 278.15 K, 288.15 K와 298.15 K에서 측정하고 그 결과를 Huron-Vidal의 혼합법칙을 사용한 PRSV 상태방정식에 적용하여 실험 데이터를 정확하게 표현할 수 있는지를 검토하였다.

2. 실 험

278.15 K, 288.15 K와 298.15 K에서 MTBE와 2,2,4-trimethylpentane의 혼합물, MTBE와 MEK의 혼합물, MEK와 2,2,4-trimethylpentane의 2성분 혼합물의 밀도를 densitometer(Anton Paar, DMA 58)를 사용하여 측정하였다. 순수한 각 시료의 밀도는 Table 2-4와 같이 측정되었고 문헌값[3, 4]과 비교하면 거의 일치하므로 MTBE, MEK, 2,2,4-trimethylpentane 특급시약을 정제하지 않고 그대로 사용하였다. MTBE는 미국의 Acros Organics, MEK는 일본의 Kanto Chemical Co., 2,2,4-trimethylpentane은 Yakuri Pure Chemical Co.의 시약이다.

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: hkbac@yu.ac.kr

3. 결과 및 고찰

Table 2-4는 278.15 K, 288.15 K와 298.15 K에서 MTBE와 2,2,4-trimethylpentane의 혼합물, MTBE와 MEK의 혼합물, MEK와 2,2,4-trimethylpentane의 2성분 혼합물 밀도를 측정된 결과를 정리한 것이다.

실험결과로부터 혼합물의 몰부피를 얻고 다음의 Huron-Vidal의 혼합법칙[6]을 적용한 PRSV 상태방정식을 사용하여 과잉몰부피를 계산하고 그 결과를 실험값과 비교하여 Table 5에 정리하였다. PRSV 상태방정식에 적용된 혼합법칙의 식 (9)에 필요한 순수물질의 상수 (k_{ij})는 순수물질의 증기압을 PRSV 상태방정식에 적용하여 278.15 K, 288.15 K와 298.15 K의 온도에서 계산하였으며 그 결과를 Table 1에 정리하였다. 데이터 모델링에 사용된 PRSV상태방정식[7, 8]은 아래와 같다.

$$v^3P + v^2(Pb - RT) + v(a - 3Pb^2 - 2RTb) + Pb^3 + RTb^2 - ab = 0 \tag{1}$$

Table 1. Pure component constant in Eq. (9)

Component	278.15 K	288.15 K	298.15 K
MTBE	0.05946	0.06984	0.07905
MEK	0.02536	0.02098	0.01715
2,2,4-trimethylpentane	0.03833	0.03536	0.03301

Table 2. Density of MTBE(1) and 2,2,4-trimethylpentane(2) binary mixture

278.15 K		288.15 K		298.15 K	
Mole fraction of comp't (1)	Density[g/cm ³]	Mole fraction of comp't (1)	Density[g/cm ³]	Mole fraction of comp't (1)	Density[g/cm ³]
0.00000	0.70462	0.00000	0.69616	0.00000	0.68810
0.10007	0.70804	0.09988	0.69952	0.09997	0.69112
0.20006	0.71175	0.19982	0.70303	0.19976	0.69437
0.29972	0.71573	0.30003	0.70703	0.29996	0.69805
0.39986	0.72011	0.40010	0.71114	0.40029	0.70206
0.50010	0.72491	0.50005	0.71576	0.49991	0.70630
0.59991	0.73009	0.59982	0.72061	0.60021	0.71113
0.69971	0.73575	0.70004	0.72621	0.69992	0.71638
0.79976	0.74215	0.79970	0.73209	0.79975	0.72228
0.89986	0.74918	0.90007	0.73883	0.90002	0.72868
1.00000	0.75703	1.00000	0.74667	1.00000	0.73593

Table 3. Density of MTBE(1) and MEK(2) binary mixture

278.15 K		288.15 K		298.15 K	
Mole fraction of comp't (1)	Density[g/cm ³]	Mole fraction of comp't (1)	Density[g/cm ³]	Mole fraction of comp't (1)	Density[g/cm ³]
0.00000	0.82072	0.00000	0.81018	0.00000	0.80011
0.09991	0.81326	0.10013	0.80300	0.09993	0.79257
0.20016	0.80618	0.20002	0.79591	0.20003	0.78536
0.29989	0.79934	0.29982	0.78890	0.29993	0.77842
0.39977	0.79263	0.39996	0.78224	0.40020	0.77167
0.49976	0.78619	0.49986	0.77580	0.49989	0.76522
0.59948	0.78009	0.60003	0.76969	0.59948	0.75891
0.70006	0.77400	0.69995	0.76371	0.70167	0.75283
0.79995	0.76816	0.80019	0.75779	0.79989	0.74706
0.89994	0.76250	0.89934	0.75219	0.90017	0.74148
1.00000	0.75703	1.00000	0.74667	1.00000	0.73593

여기서 Huron-Vidal의 혼합법칙에 의하면

$$a = b \sum_{i=1}^n x_i \left[a_{ii}/b_i - c \left(\sum_{j=1}^n x_j G_{ji} C_{ji} / \sum_{k=1}^n x_k G_{ki} \right) \right] \tag{2}$$

$$c = 2\sqrt{2}/\ln[(2 + \sqrt{2})/(2 - \sqrt{2})] \tag{3}$$

$$G_{ji} = b_j \exp(-\alpha_{ji} C_{ji}/RT), C_{ji} = (g_{ji} - g_{ii}) \tag{4}$$

$$b = \sum_{i=1}^n x_i b_i \tag{5}$$

위의 식 (2)-(5)에서

$$b_i = 0.077796(RT_{ci}/P_{ci}) \tag{6}$$

$$a_{ii} = 0.457235(R^2 T_{ci}^2 / P_{ci}) \beta_i \tag{7}$$

$$\beta_i = [1 + k_i(1 - T_{ri}^{0.5})]^2 \tag{8}$$

$$k_i = k_{0i} + k_{1i}(1 + T_{ri}^{0.5})(0.7 - T_{ri}) \tag{9}$$

$$k_{0i} = 0.378893 + 1.4897153\omega_i - 0.17131848\omega_i^2 + 0.0196554\omega_i^3 \tag{10}$$

Table 5는 PRSV 상태방정식으로 계산한 과잉몰부피와 실험에서 얻은 몰부피의 차이를 평균절대편차(AAD 또는 AAD%)로 표시하였다. Table 5에서 알 수 있듯이 MTBE와 MEK와 같이 극성+극

Table 4. Density of MEK(1) and 2,2,4-trimethylpentane(2) binary mixture

278.15 K		288.15 K		298.15 K	
Mole fraction of comp't (1)	Density[g/cm ³]	Mole fraction of comp't (1)	Density[g/cm ³]	Mole fraction of comp't (1)	Density[g/cm ³]
0.00000	0.70462	0.00000	0.69616	0.00000	0.68809
0.09998	0.71003	0.09989	0.70133	0.09992	0.69293
0.19997	0.71639	0.19989	0.70759	0.20011	0.69886
0.29995	0.72394	0.30005	0.71492	0.30023	0.70567
0.40019	0.73256	0.39998	0.72320	0.40044	0.71415
0.49995	0.74247	0.50013	0.73302	0.49991	0.72351
0.59995	0.75376	0.60007	0.74403	0.59985	0.73461
0.69993	0.76688	0.69993	0.75700	0.69988	0.74740
0.80001	0.78230	0.79979	0.77209	0.79991	0.76214
0.89991	0.80002	0.90003	0.78952	0.90010	0.77962
1.00000	0.82072	1.00000	0.81017	1.00000	0.80009

Table 5. Comparison of the experimental excess molar volume with calculated one for binary systems

System	Temp. [K]	Parameters in PRSV Equation of State			AAD [-]	AAD% [%]
		α_{12}	C_{12}	C_{21}		
MTBE(1)+2,2,4-trimethylpentane (2)	278.15	0.145	4936	1733	0.00248	1.00
	288.15	0.587	10721	-2764	0.00860	4.41
	298.15	0.800	-1054	6036	0.00596	2.53
MTBE(1)+MEK(2)	278.15	0.672	12913	-9646	0.00420	2.68
	288.15	0.487	2589	-400	0.00488	3.09
	298.15	0.578	12006	-8025	0.00369	2.64
MEK(1)+2,2,4-trimethylpentane (2)	278.15	0.435	-15564	40020	0.00935	2.61
	288.15	0.993	5316	23938	0.00870	2.16
	298.15	0.377	-18849	43880	0.01095	2.29

$$AAD = \sum_{i=1}^N \frac{|v_{\text{exp}}^E - v_{\text{cal}}^E|}{N}, \quad AAD\% = \sum_{i=1}^N \left| \frac{v_{\text{exp}}^E - v_{\text{cal}}^E}{v_{\text{exp}}^E} \right| \times 100 / N$$

성의 혼합물과 MTBE와 2,2,4-trimethylpentane, MEK와 2,2,4-trimethylpentane와 같은 극성 + 비극성의 혼합물의 AAD%가 거의 차이가 없으며 최소 1%에서 최대 4.5%이었다. 이 값은 toluene + *n*-alkane, cyclohexane + *n*-alkane의 혼합물과 같이 비극성의 혼합물의 과잉몰부피에 대한 Djordjervi 등[5]의 계산결과와 비교하여도 AAD%가 더 크지 않았다. 따라서 회합 또는 수소결합을 나타내는 혼합물을 제외하면 비극성은 물론이고 MTBE, MEK와 같이 약간의 극성을 나타내는 혼합물이라고 할지라도 Huron-Vidal의 혼합법칙을 적용한 PRSV 상태방정식을 사용하여 과잉몰부피를 계산하면 실험값과 잘 일치함을 알 수 있다. 또한, adjusting parameter를 많이 포함한 Redlich-Kister의 다항식[1-4]으로 상관한 결과와 비교하여도 정확성은 거의 동일하였다.

Table 5에서 parameter인 α_{12} , C_{12} , C_{21} 는 식 (4)의 혼합법칙에서 도입된 것이며 최적한 값을 실험데이터로부터 구하고 Table 5에 함께 수록하였다.

Huron-Vidal의 혼합법칙을 다른 혼합법칙과 비교하기 위하여 국소몰분율을 사용한 혼합법칙(Bae, [9])을 적용하여 보았으나 결과는 거의 동일하거나 더 우수하지 못하였으므로 국소몰분율의 혼합법칙은 더 이상 사용하지 않았다.

Fig. 1-3은 Table 2-5의 실험데이터를 사용하여 계산한 2성분계의 과잉몰부피를 조성에 대하여 플롯한 것이며 MTBE(1)와 MEK(2) 2성분계 혼합물의 과잉몰부피는 Fig. 2와 같이 모든 조성에서 음의 값을 나타내었다.

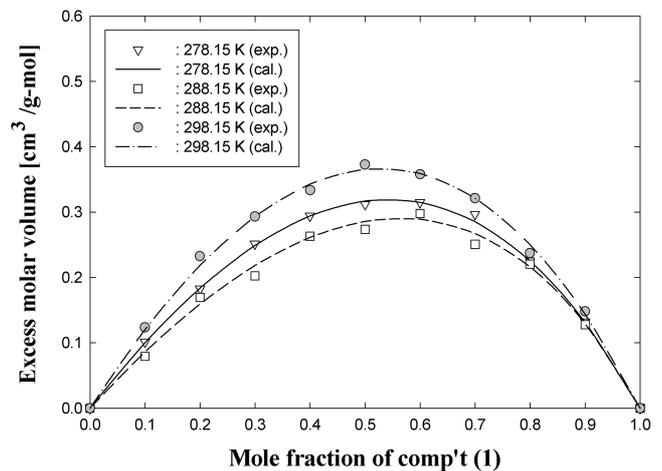


Fig. 1. Excess molar volume of MTBE(1) and 2,2,4-trimethylpentane(2) mixture.

4. 결 론

278.15 K, 288.15 K와 298.15 K의 온도에서 극성과 비극성을 나타내는 MTBE와 2,2,4-trimethylpentane, MEK과 2,2,4-trimethylpentane의 2성분 혼합물과 2성분 모두가 극성을 나타내는 MTBE와 MEK의 혼합물의 밀도를 densitometer를 사용하여 측정하였다.

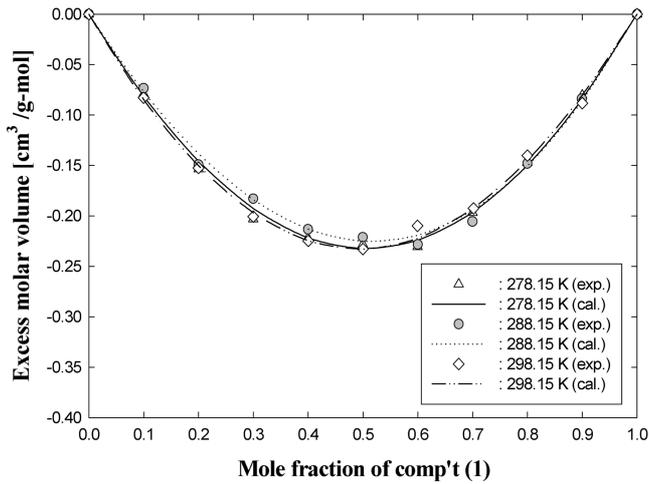


Fig. 2. Excess molar volume of MEK(1) and 2,2,4-trimethylpentane(2) mixture.

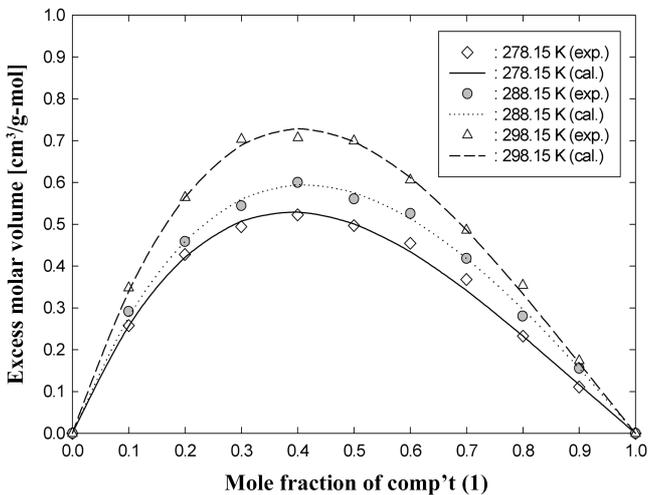


Fig. 3. Excess molar volume of MTBE(1) and MEK(2) mixture.

실험 데이터로부터 얻은 과잉몰부피와 Huron-Vidal의 혼합법칙을 적용한 3차 PRSV 상태방정식을 사용하여 계산한 추산 값을 비교하면 거의 실험오차한계에서 잘 일치하였다.

회합 또는 수소결합을 나타내는 혼합물을 제외하면 비극성은 물론이고 약간의 극성을 나타내는 혼합물이라고 할지라도 Huron-Vidal의 혼합법칙을 적용한 PRSV의 상태방정식을 사용하여 과잉몰부피를 계산하면 실험값과 잘 일치하며 만족할 수 있는 결과를 얻을 수 있다.

감 사

본 연구는 심강 고 박원규 선생님이 지정 기탁한 2004년도 영남 대학 발전기금연구비의 일부에 의하여 수행되었음을 알리며 이에 감사드립니다.

사용기호

- $(g_{ij}-g_{ji})$: interaction energy parameter
- n : number of component
- N : number of data
- P : pressure
- R : gas constant
- T : temperature
- v : molar volume
- x : mole fraction of liquid
- w : acentric factor
- k_{li} : constant pure component in Eq. (9)

위첨자

- E : excess property

아래첨자

- c : critical property
- i, j : component i and j
- r : reduced property

참고문헌

1. Bae, H. K., Song, H. C. and Lee, J. W., "Excess Molar Volumes of Binary and Ternary Mixtures of Water, Acetic Acid and Ethylene Glycol," *HWAHAK KONGHAK*, **36**(1), 120-124(1998).
2. Lee, H.-S., Yoon, J.-H. and Lee, H., "VLE for the Systems Water-Ethylene Glycol, Methanol-Ethylene Glycol and Pentanol-Ethylene Glycol," *HWAHAK KONGHAK*, **30**(5), 553-558(1992).
3. Peng, I.-H. and Tu, C.-H., "Densities and Viscosities of Acetone, Diisopropyl Ether, Ethanol and Methyl Ethyl Ketone with a Five-Component Hydrocarbon Mixture from 288.15 K to 308.15 K," *J. of Chem. Eng. Data*, **47**(6), 1457-1461(2002).
4. Bouzas, A., Cruz Burguet, M., Monton, J. B. and Munoz, R., "Densities, Viscosities, and Refractive Indices of the Binary Systems Methyl *tert*-butyl Ether+2-Methylpentane,+3-Methylpentane, +2,3-Dimethylpentane, and + 2,2,4-Trimethyl pentane at 298.15 K," *J. Chem. Eng. Data*, **45**(2), 331-333(2000).
5. DjordjerviĆ, B. D., Šerbanović, S. P. and Graždanić, D. K., "Calculation of Excess Molar Volumes with Different Cubic Equations of State and Different Mixing Rules," *Can. J. Chem. Eng.*, **72**, 171-176(1994).
6. Huron, M.-J. and Vidal, J., "New Mixing Rules in Simple Equations of State for Representing Vapour-Liquid Equilibria of Strongly Non-ideal Mixtures," *Fluid Phase Equilibria*, **3**, 255-271(1979).
7. Stryjek, R. and Vera, J. H., "PRSV-An Improved Peng-Robinson Equation of State with New Mixing Rules for Strongly Non-ideal Mixtures," *Can. J. Chem. Eng.*, **64**, 334-340(1986).
8. Stryjek, R. and Vera, J. H., "PRSV2-A Cubic Equation of State for Accurate Vapor-Liquid Equilibria Calculation," *Can. J. Chem. Eng.*, **64**, 820-826(1986).
9. Bae, H. K., "Application of Local Mole Composition Model to the Prediction of Phase Equilibria in Supercritical State," *HWAHAK KONGHAK*, **27**(5), 698-703(1989).