

톨루엔-크레졸의 정압 기-액 평형

강동욱* · 장희구 · 한창남* · 노선균 · 조동련* · 강춘형†

전남대학교 응용화학공학부
500-757 광주시 북구 용봉동 300번지
*전남대학교 신화학소재공학과
500-757 광주시 북구 용봉동 300번지
(2009년 10월 9일 접수, 2009년 10월 29일 채택)

Isobaric Vapor-Liquid Equilibrium of Toluene and Cresol Systems

Dong-Yuk Kang*, Hoi-Gu Jang, Chang-Nam Han*, Seon-Gyun Rho, Dong Lyun Cho* and Choon-Hyoung Kang†

Department of Applied Chemical Engineering, Chonnam National University, 300 Yongbong-dong, Bukgu, Gwangju 500-757, Korea

*Department of Advanced Chemicals and Engineering, Chonnam National University, 300 Yongbong-dong, Bukgu, Gwangju 500-757, Korea

(Received 9 October 2009; accepted 29 October 2009)

요 약

일반적으로 비등점의 차이가 큰 물질들은 그 물리적 성질의 차이로 인해 혼합물에서 비이상적인 상거동을 보이며, 이러한 혼합물의 상거동 특성을 이해하기 위해서는 정확한 실험적 데이터가 필요하다. 본 연구에서는 재순환 평형조가 포함된 기-액 상평형 장치를 사용하여 10, 30, 60 kPa에서 톨루엔과 크레졸 혼합물에 대한 정압 기-액 평형 실험을 행하였다. 측정된 기-액 평형 데이터는 NRTL과 UNIQUAC 모델식을 이용하여 잘 적합할 수 있었으며 Gibbs/Duhem 식에 근거한 열역학적 건전성 테스트를 수행하여 실험결과의 건전성을 확인하였다. 한편, 혼합물의 과잉몰부피를 측정하여 Redlich-Kister 다항식으로 나타내었다.

Abstract – To a first approximation, phase behavior of a system becomes increasingly skew in proportion to the boiling point difference of system-forming constituents. Therefore, phase behavior data of a system of a large boiling point difference are to be experimentally measured for thorough understanding of the thermodynamic characteristics of such system. In this work, isobaric vapor-liquid equilibrium of a mixture consisting of toluene and cresol, which shows a large boiling point difference of nearly 100 °C and is consequently expected to be considerably nonideal, was measured by using a recirculating equilibrium cell at various subatmospheric pressures ranging from 10 kPa to 60 kPa. The measured VLE data were correlated with NRTL and UNIQUAC models in a satisfactory manner and the accompanying thermodynamic consistency test represented soundness of the measurements. In addition, the excess molar volume of the mixture was also measured with a vibrating densitometer and correlated with a Redlich-Kister polynomial. A negative excess volume prevailed over the whole concentration range, which indicates a favorable attraction between toluene and cresol isomers and results in an extensive miscibility.

Key words: Isobaric VLE, Toluene, Cresol, Thermodynamic Models, Thermodynamic Consistency Test, Excess Molar Volume

1. 서 론

톨루엔과 크레졸은 유기합성화학에서 많은 물질을 합성하는 원료나 용매로 광범위하게 사용되고 있는 대표물질 중 하나이다. 톨루엔은 벤젠의 수소원자 1개가 메틸기로 치환한 화합물로 특이한 냄새가 나는 무색의 액체이다. 물에는 녹지 않지만 에탄올, 에테르, 벤젠 등 대부분의 유기용매와는 임의의 비율로 혼합한다. 제조는 석탄을 건류하여 얻은 경유를 황산으로 씻은 다음 정류하여 만들거나 메틸시클로헥산을 수소 이탈하여 제조한다. 크레졸은 트리크레졸 ·

메틸페놀 · 옥시톨루엔이라고도 하고 오르토/메타/파라의 세 가지 이성질체가 있으며 오르토 35%, 메타 40%, 파라 25%의 혼합물이다. 일반적으로 석탄 타르에서 얻는데 톨루엔으로부터도 얻을 수 있다. 1~3% 용액을 소독용으로 사용하고 용량 이상 사용하면 인체에 매우 해로워 광범위하게 외용해서는 안된다. 물에 녹지 않으므로 비누액에 녹여 크레졸 비누액(상품명 리졸)으로 널리 사용되며 분류, 정류, 정제에 이용된다. 무색 또는 담갈색 액체로 빛에 쬘거나 오래 되면 암색으로 변하므로 기밀용기에 보존한다[1]. 공업적으로 활용도가 높은 톨루엔과 크레졸 혼합물은 비등점의 차이가 매우 크다. 이 차이로 인해 비이상성이 매우 강하여 실제 증류탑이나 흡수탑 등의 단위공정에서 효율적이고 경제적인 운전이 쉽지 않다. 이처럼

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: chkang@chonnam.ac.kr

비이상성이 큰 혼합물을 효과적으로 다루기 위해서는 혼합물에 대한 기-액 평형 등의 열역학적인 정보가 필수적이다. 이런 열역학적 정보들은 공정의 설계나 운전에서 최적의 운전조건의 확립에 활용할 수 있으며, 나아가 분자 열역학의 규명과 용액 거동, 용액의 평가, 열역학 모델 연구 등에 사용이 되고 새로운 공정의 개념 확립에 필수적인 요소가 된다[2].

본 연구에서는 재순환 기-액 평형 장치(VLE-100, ILLUDUST, GERMANY)를 이용하여 주어진 압력 하에서 톨루엔-크레졸 계의 기-액 평형을 측정하였으며 얻어진 실험데이터를 NRTL과 UNIQUAC 모델을 이용하여 상관관계시키고 Gibbs/Duhem 식을 이용하여 열역학적 건전성을 확인하였다. 톨루엔과 크레졸 혼합물의 경우에는 휘발성이 강하고 위험하므로 실험과정에서 세심한 주의가 필요하며 특히 감압 하에서 기-액 평형 실험을 수행할 때에는 평형상태에서 기체와 액체의 시료 채취가 조심스럽게 이루어지지 않으면 부정확한 실험결과를 얻게 될 가능성이 높아지게 된다. 아울러 혼합계에 대한 과잉물부피를 측정하고 그 결과를 Redlich-Kister 다항식으로 적합하였다.

2. 이 론

일정한 온도와 압력에서 다성분계 기-액 평형의 관계식은 다음을 만족시키며

$$\hat{f}_i^V = \hat{f}_i^L \quad (i = 1, 2, \dots, n) \quad (1)$$

압력이 높지 않은 경우 Poynting factor의 영향을 무시할 수 있으므로

$$y_i \Phi_i P = x_i \gamma_i P_i^{sat} \quad (2)$$

만약 각 성분의 압축인자를 제 2 비리얼 계수만을 이용하여 나타낼 수 있고 혼합물의 제 2 비리얼 계수가 다음의 혼합 법칙을 따른다면,

$$B = \sum_i \sum_j y_i y_j B_{ij} \quad (3)$$

식 (2)의 Φ_i 는 다음과 같이 표시할 수 있다.

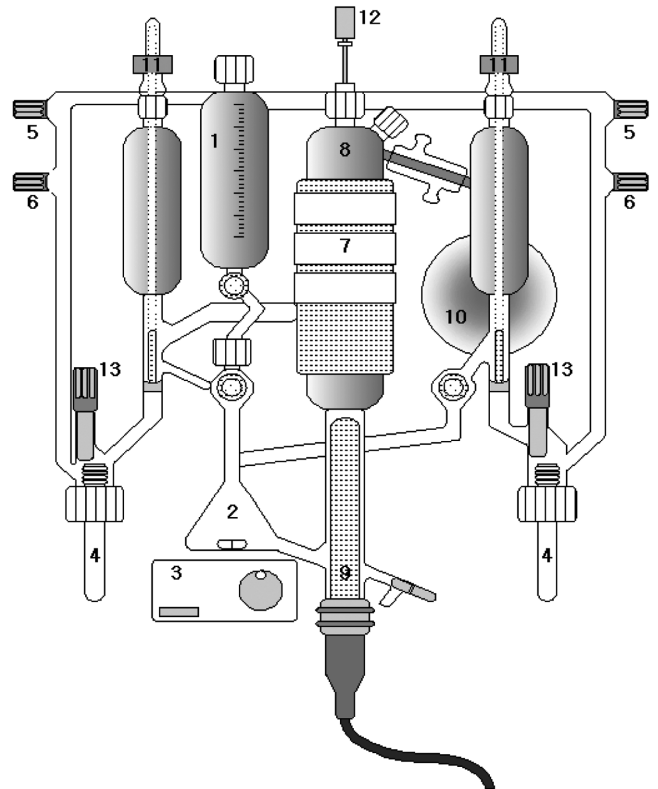
$$\Phi_i = \frac{\hat{\phi}_i}{\phi_i^{sat}} = \exp \left[\frac{B_{ii}(P - P_i^{sat}) + \frac{1}{2} P \sum_k y_k (2\delta_{ji} - \delta_{jk})}{RT} \right] \quad (4)$$

여기서, B_{ij} 는 i와 j 성분의 상호관계를 나타내는 제 2 비리얼 계수이며 온도만의 함수로 표시된다. 또 $\delta_{ji} = 2B_{ji} - B_{jj} - B_{ii}$ 이며, $\delta_{jk} = 2B_{jk} - B_{jj} - B_{kk}$ 를 나타낸다. 낮은 압력의 혼합물인 경우에는 식 (4)의 값을 1로 간주할 수도 있다[3,4].

3. 실험

3-1. 실험 장치

본 실험에서는 기상과 액상의 시료를 재순환시키는 원리를 이용하여 대기압 이하에서 기-액 상평형을 신속하고 정확하게 측정할 수 있도록 고안된 상평형 장치를 사용하였으며 Fig. 1에 개략도를 도시하였다. 이 장치에서는 가열기에 의해 과열된 액체시료가 Cottrell pump를 통해 상승하여 벽면에 플래쉬된다. 여기서 분리되는 기상과



- | | |
|-------------------|------------------------|
| 1. Feed vessel | 8. Vacuum jacket |
| 2. Mixing chamber | 9. Immersion heater |
| 3. Stirrer | 10. Buffer vessel |
| 4. Sample port | 11. Solenoid valve |
| 5. Higher valve | 12. Temperature sensor |
| 6. Lower valve | 13. Venting valve |
| 7. Heating mantle | |

Fig. 1. Schematic diagram of vapor-liquid equilibrium(VLE-100).

액상은 별개의 냉각기를 통하여 응축되어 기상과 액상이 혼합되지 않도록 설계된 각각의 분리 공간으로 이동된다. 별도로 이동된 기상과 액상은 다시 혼합조에서 균일하게 혼합되어 가열조로 재순환된다. 이러한 재순환이 계속되면 장치 내의 상태가 정상상태에 이르게 되어 온도가 일정해지고 플래쉬되어 발생하는 기상과 액상은 주어진 압력에서 평형상태를 유지하게 된다.

기-액 평형 장치는 고온에서 열손실을 피하기 위해 진공자켓 주위로 보호막을 설치하였다. 보호막은 온도감지기인 Pt-100Ω과 통합되어 있고 보호막의 온도 조절기는 원하는 온도를 미리 설정할 수 있다. 두 온도 조절기는 VLE-100의 제어기 내부에 통합되어 있으며 정확한 실험결과를 위해서 보호막의 온도는 증기 온도보다 약간 높게 조정된다. 혼합물을 혼합공간 내에 투입할 때 원활한 액상의 환류를 위해 VLE-100의 순환증발기 내의 생성물질 부피를 전열기보다 대략 2~3 cm 이상 높게 되는 지점에서 측정하였으며, 초기의 열 공급은 장치에 무리를 줄 수 있으므로 서서히 온도를 증가하여 평형을 유지하였다.

3-2. 실험 방법

초기에 혼합공간에 톨루엔을 채우고 공급관을 통하여 크레졸을 주입한다. 자석식 교반기의 스위치를 켜고 교반 속도를 일정하게 조절한 후 온도와 압력은 제어기에서 전열기의 전압과 진공펌프를 이

용하여 조정한다. 온도가 계속 상승하여 혼합물이 비등점에 도달하도록 전열기의 전압을 서서히 증가시킨다. 평형조 내의 온도가 상승함에 따라 과열된 액체가 평형조 내의 펌프에 의해 순간적인 기-액 평형을 이루고, 여기서 발생한 기체는 응축기에서 응축되어 다시 액체 시료와 혼합된다. 가열을 계속함에 따라 평형조의 온도가 점점 상승하게 되어 정상상태에 도달하게 되면 더 이상 온도는 변하지 않게 되는데 이 상태가 30분 이상 지속되면 평형 상태라 간주하고 시료를 채취하였다. 이와 같은 방법으로 압력을 변화시켜 가며 실험을 행하였다.

실험은 압력을 10, 30, 60 kPa로 설정하였으며 각각 주어진 압력에서 혼합물의 농도를 달리하여 반복실험을 행하였다. 반복실험에서는 충분한 평형시간을 주어 실험 오류를 최소화하였다. 또한, 혼합계에 대한 과잉물부피는 진동밀도계를 이용하여 20 °C와 35 °C에서 측정하였다.

3.3. 실험 물질 및 분석 방법

본 실험에서 표준 시료의 제조에 사용된 톨루엔은 순도 99.8%의 SIGMA-ALDRICH Inc. 제품을 사용하였고, 크레졸은 순도 99%의 SIGMA-ALDRICH Inc. 제품을 사용하였다. 톨루엔과 크레졸의 밀도는 AP PAAR사의 DMA48 밀도계를 이용하여 20 °C와 35 °C에서 각각 측정하였으며 Table 1에서 보는 바와 같이 문헌의 값[5]과 잘 일치하였다. Fig. 2와 3에는 톨루엔과 크레졸의 혼합물의 밀도를 몰분율에 대한 상관관계로 나타내었다. 이 상관관계를 1차식으로 나타내어 분석에 사용하였다. 분석 시료 제조는 wt%를 mol%로 환산하여 사용하였고, 톨루엔과 크레졸의 질량은 SHIMADZU사의 LIBROR AEG-200G를 사용하여 측정하였다.

Table 1. Experimental and literature values of densities of pure components

Substance	T (K)	Density (g/cm ³)	
		Exptl	Lit[5]
toluene	293.15	0.8668	0.8668
o-cresol	308.15	1.0326	1.0327
m-cresol	293.15	1.0338	1.0339

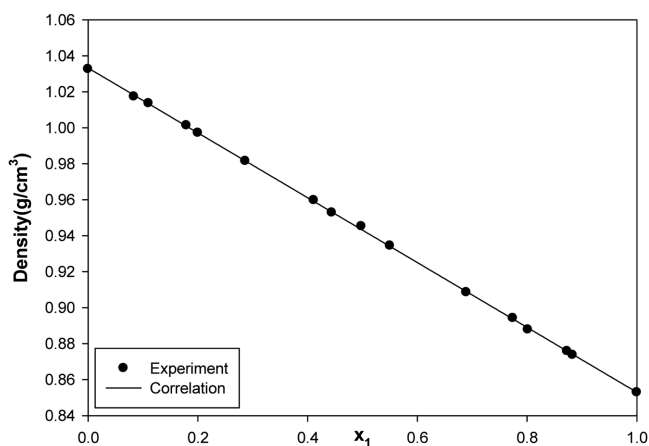


Fig. 2. Calibration curve of density vs composition for toluene/o-cresol system at 35 °C.

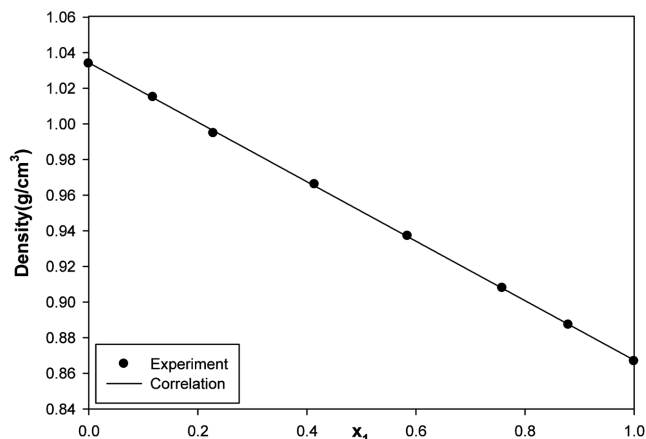


Fig. 3. Calibration curve of density vs composition for toluene/m-cresol system at 20 °C.

4. 결과 및 고찰

4-1. 기-액 평형의 측정과 상관관계

본 실험에서는 비등점 차이가 큰 톨루엔과 크레졸의 이성분계 기-액 평형을 재순환장치를 사용하여, 대기압 이하의 10, 30, 60 kPa에서 측정하였다. Table 2와 3에는 각 압력에서 측정한 톨루엔/크레졸의 기-액 평형 데이터를 크레졸의 종류별로 수록하였으며, Fig. 4와 5에는 측정된 데이터를 NRTL과 UNIQUAC 모델을 이용하여 적합시킨 결과를 실험데이터와 함께 나타내었다.

기상의 경우 압력에 관계없이 톨루엔의 농도가 증가함에 따라

Table 2. Experimental VLE data of toluene(1)/o-cresol(2) system at various pressures

T(K)	x ₁	y ₁	T(K)	x ₁	y ₁
60 kPa					
444.35	0.0000	0.0000	385.05	0.3962	0.9351
438.55	0.0327	0.2114	380.35	0.4800	0.9567
433.85	0.0483	0.3785	378.15	0.5339	0.9606
427.95	0.0755	0.5017	374.85	0.6054	0.9656
425.25	0.0927	0.5522	369.75	0.6892	0.9834
422.45	0.0999	0.5810	367.85	0.7919	0.9895
415.95	0.1620	0.6765	365.85	1.0000	1.0000
397.45	0.2986	0.8746			
30 kPa					
422.55	0.0000	0.0000	378.25	0.2097	0.8734
419.05	0.0255	0.1715	364.75	0.3657	0.9467
413.85	0.0300	0.3185	358.95	0.4700	0.9648
413.05	0.0322	0.2863	350.05	0.5899	0.9811
409.45	0.0522	0.3879	347.25	0.8163	0.9939
403.05	0.0803	0.5316	345.45	1.0000	1.0000
393.35	0.1082	0.7020			
10 kPa					
392.85	0.0000	0.0000	351.35	0.1743	0.8774
385.75	0.0250	0.2974	340.75	0.2520	0.9384
384.95	0.0283	0.3108	335.05	0.2974	0.9612
378.45	0.0366	0.4717	324.95	0.5799	0.9861
373.15	0.066	0.5916	321.45	0.7575	0.9923
367.45	0.0738	0.6787	320.35	0.8413	0.9945
357.65	0.1382	0.8218	318.25	1.0000	1.0000

Table 3. Experimental VLE data of toluene(1)/m-cresol(2) system at various pressures

T(K)	x ₁	y ₁	T(K)	x ₁	y ₁
60 kPa					
456.45	0.0000	0.0000	408.75	0.1439	0.8617
454.55	0.0072	0.1015	404.75	0.1751	0.8863
451.65	0.0156	0.1733	390.55	0.2656	0.9462
447.75	0.0234	0.3273	382.75	0.3701	0.9612
442.55	0.0444	0.4305	376.45	0.4802	0.9796
436.05	0.0570	0.5390	372.15	0.6617	0.9848
429.05	0.0791	0.6595	369.35	0.7924	0.9896
416.85	0.1097	0.8041	366.35	1.0000	1.0000
30 kPa					
433.85	0.0000	0.0000	383.05	0.1469	0.9025
431.55	0.005	0.0857	374.35	0.2080	0.9336
430.65	0.0092	0.1115	369.25	0.2554	0.9516
426.65	0.0180	0.2422	365.25	0.2818	0.9648
416.15	0.0408	0.4880	355.75	0.4624	0.9848
408.25	0.0480	0.6013	349.35	0.6521	0.9908
403.75	0.0689	0.7296	347.85	0.8523	0.9938
395.45	0.0953	0.8028	345.45	1.0000	1.0000
385.65	0.1319	0.8849			
10 kPa					
404.05	0.0000	0.0000	343.65	0.1859	0.9592
400.05	0.0102	0.1705	336.94	0.2584	0.9760
394.95	0.0192	0.3224	334.45	0.2842	0.9820
388.55	0.0216	0.5018	327.95	0.4484	0.9904
377.35	0.0474	0.6882	323.35	0.6141	0.9948
372.65	0.0624	0.7596	320.75	0.8539	0.9974
359.15	0.0977	0.8855	318.45	1.0000	1.0000
350.75	0.1325	0.9311			

60 mol%까지는 이슬점의 온도가 서서히 감소하지만 그 이상에서는 급격하게 감소하는 결과를 보였다. 액상의 경우 압력에 관계없이 톨루엔 농도가 약 0~60 mol%에서는 급격하게 감소하나 60 mol% 이상에서는 농도가 증가하여도 비등점의 감소는 거의 없었다. 또한 압력이 증가함에 따라 비등점의 온도는 증가함을 알 수 있었다. 비교적 낮은 압력에서는 동종 간 혹은 이종 간의 결합이 광범위하게 이루어져 비이상성이 강하게 나타나지만, 압력이 상승함에 따라 이러한 강력한 결합력은 증가되는 열적 에너지로 극복되어 비교적 빠르게 기체의 거동이 이상기체의 거동에 접근하는 것으로 생각된다. 압력이 감소할수록 비등점은 낮아지며, 순수한 성분의 끓는점 차이는 좁아진다. 그러나 전체적인 Txy 곡선의 모양은 실험 압력과 관계없이 비슷한 모양을 보였다.

NRTL과 UNIQUAC 등의 열역학 모델식을 이용한 활동도 계수를 추산하기 위해서는 가변매개변수의 값은 미리 설정해 주어야 하며 그 값은 아래의 식으로 구할 수 있다.

$$\ln \tau_{ij} = \frac{u_{ij} - u_{ji}}{RT} \quad (5)$$

여기서 u_{ij} 는 성분 i-j간의 평균 상호작용 에너지이다. 기-액 평형 데이터의 상관관계에서는 액체의 조성고 측정된 평형 온도만을 이용하여하였으며, 일단 활동도 계수의 매개변수가 정해지면 기체의 조성은 다음 식을 반복적으로 풀어 얻을 수 있다[6].

$$y_i = \frac{\gamma_i x_i P_i^{sat}}{\Phi_i P} \quad (6)$$

측정된 기-액 평형 데이터는 maximum likelihood 원리를 기초로 하는 식 (7)을 목적함수로 하여 잔류값이 최소화되는 모델의 매개변수를 결정하는 방법으로 적합하였다[7].

$$Q = \sum_{i=1}^{NP} \left[\left(\frac{T_{e,i} - T_{m,i}}{\sigma_{T,i}} \right)^2 + \sum_{j=1}^{NC-1} \left[\left(\frac{x_{e,ij} - x_{m,ij}}{\sigma_{x,ij}} \right)^2 + \left(\frac{y_{e,ij} - y_{m,ij}}{\sigma_{y,ij}} \right)^2 \right] \right] \quad (7)$$

여기서 하첨자 e와 m은 각각 계산값과 측정값을 나타내며 σ 는 표준 편차를 의미한다. 또 T, x, y는 차례로 온도, 액상의 조성, 기상 조성의 조성을 표시한다. NP는 데이터의 갯수이며 NC는 성분의 수이다.

NRTL과 UNIQUAC을 이용하여 상관관계화하기 위해 필요한 순수성분의 물리적 성질을 Table 4-6에 정리하였다[8]. 각 압력 하에서의 기-액 평형 데이터를 NRTL과 UNIQUAC 모델을 이용하여 적합시켰으며[9], 그 결과를 Fig. 4와 5에 실험결과와 비교하여 나타내었다. 열역학적 모델을 이용한 실험데이터의 적합으로부터 결정

Table 4. Physical properties of toluene, o-cresol and m-cresol[8]

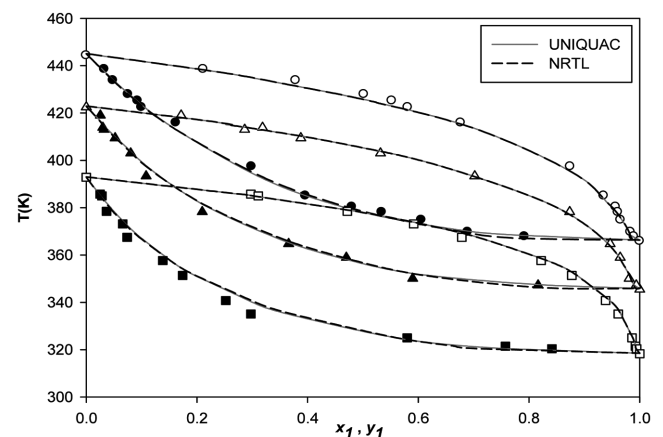
	Toluene	o-Cresol	m-Cresol
T _c (K)	591.79	697.6	705.8
P _c (MPa)	4.104	5.01	4.56
Dipole moment(debye)	0.375	1.64	1.54
ω	1.4961	1.5386	1.5401

Table 5. Coefficients of Antoine equation for toluene, o-cresol and m-cresol[8]

	Toluene	o-Cresol	m-Cresol
A	6.95464	6.9117	7.508
B	1344.8	1435.5	1856.36
C	219.48	165.16	199.07

Table 6. Volume and surface area parameters of toluene, o-cresol and m-cresol[8]

	Toluene	o-Cresol	m-Cresol
Molecular weight	90.16	108.16	108.16
r	3.248	4.284	4.284
q	2.968	3.9228	3.9228

**Fig. 4. Txy diagram of toluene(1)/o-cresol(2) at various pressures (○,●-60 kPa, △,▲-30 kPa, □,■-10 kPa).**

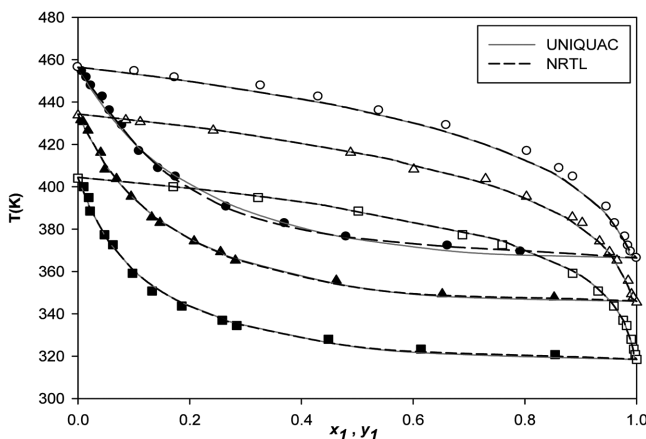


Fig. 5. Txy diagram of toluene(1)/m-cresol(2) at various pressures (○,●—60 kPa, △,▲—30 kPa, □,■—10 kPa).

Table 7. UNIQUAC binary parameters of toluene-cresol systems

Component	j=1	j=2
toluene + o-cresol		
i=1	0	-2.3213
i=2	0.8558	0
toluene + m-cresol		
i=1	0	-1.5591
i=2	0.5995	0

Table 8. NRTL binary parameters of toluene-cresol systems

Component	j=1	j=2
toluene + o-cresol		
i=1	0	3.6037
i=2	-1.1328	0
toluene + m-cresol		
i=1	0	3.2485
i=2	-0.7752	0

된 모델들의 매개변수들은 Table 7과 8에 수록하였다. 각 압력에서 NRTL과 UNIQUAC 모델을 이용하여 상관시킨 결과를 RMSE(Root Mean Square Error)와 AAD(Average Absolute Deviation)로 나타내면 다음과 같이 정의된다.

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{NP} \sum_{j=1}^{NC-1} (x_{e,i} - x_{m,i})^2} \quad (8)$$

$$AAD = \frac{1}{NP} \sum_{i=1}^{NC-1} |x_{e,i} - x_{m,i}| \quad (9)$$

여기서, NP는 데이터의 개수이며, $x_{e,i}$ 는 i 성분의 몰분율이다[10]. Toluene/o-cresol 계에서 RMSE는 최소 0.0012, 최대 0.0482, AAD는 최소 0.0007, 최대 0.0351을 나타냈고, toluene/m-cresol 계에서 RMSE는 최소 0.0069, 최대 0.0384, AAD는 최소 0.0058, 최대 0.0333을 보였다. UNIQUAC과 NRTL 모델에 의한 상관관계 결과의 차이는 거의 없었으며 압력과 조성에 상관없이 전반적으로 0.03 이하의 값을 나타내었다.

전체적으로 비이상성이 매우 큰 톨루엔과 크레졸의 혼합물에 대한 기-액 평형 데이터를 UNIQUAC과 NRTL 모델을 이용하여 만족할 만한 수준의 정확도로 적합할 수 있었다.

4-2. 열역학적 건전성 확인

Txy 실험값에 대한 Gibbs/Duhem 식을 이용한 건전성 확인을 위한 식은 다음과 같이 유도된다. 먼저 실험값에 대한 과잉 Gibbs 에너지 식 (10)으로 주어진다.

$$\left(\frac{G^E}{RT}\right)^* = x_1 \ln \gamma_1^* + x_2 \ln \gamma_2^* \quad (10)$$

여기서 상첨자*는 실험값을 나타낸다. 이 식을 미분하면

$$\begin{aligned} \frac{d(G^E/RT)}{dx_1} &= x_1 \frac{d \ln \gamma_1^*}{dx_1} + \ln \gamma_1^* + x_2 \frac{d \ln \gamma_2^*}{dx_1} - \ln \gamma_2^* \\ &= \ln \frac{\gamma_1^*}{\gamma_2^*} + x_1 \frac{d \ln \gamma_1^*}{dx_1} + x_2 \frac{d \ln \gamma_2^*}{dx_1} \end{aligned} \quad (11)$$

위에서 유도된 식을 계산 값과의 차이로 나타내면

$$\frac{d(G^E/RT)}{dx_1} - \frac{d(G^E/RT)^*}{dx_1} = \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} - \ln \frac{\gamma_1^*}{\gamma_2^*} - \left(x_1 \frac{d \ln \gamma_1^*}{dx_1} + x_2 \frac{d \ln \gamma_2^*}{dx_1} \right) \quad (12)$$

계산값과 실험값의 차이를 δ 로 나타내면 다음과 같이 식이 얻어진다.

$$\frac{d\delta(G^E/RT)}{dx_1} = \delta \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} - \left(x_1 \frac{d \ln \gamma_1^*}{dx_1} + x_2 \frac{d \ln \gamma_2^*}{dx_1} \right) \quad (13)$$

G^E/RT 의 차이가 0 주위에 분포되도록 만들면 미분량 $d\delta(G^E/RT)/dx_1$ 은 실질적으로 0이 되므로 위 식을 정리하면 식 (14)를 얻을 수 있다.

$$\delta \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} = \left(x_1 \frac{d \ln \gamma_1^*}{dx_1} + x_2 \frac{d \ln \gamma_2^*}{dx_1} \right) \quad (14)$$

이 식의 우변은 자료의 일관성을 위해 Gibbs/Duhem 식에서 0이 되도록 요구하는 양이다. 따라서 좌변의 잔류항은 Gibbs/Duhem 식으로부터 벗어난 정도를 알 수 있는 척도가 된다[3,11].

Fig. 6과 7에는 식 (13)과 (14)의 좌변을 각각 톨루엔의 몰분율에 대하여 도시하였다. Gibbs/Duhem 식을 통한 건전성 판별 기준에 있어서 잔류항이 0 주위로 분포하는 정도가 이 식에 의한 실험값의 부합성을 나타내는 척도가 된다. 본 실험에서는 잔류항 $\delta(G^E/RT)$ 값의 경우 모두 0 근처에 분포되어 있음을 보였다. 한편, 실험값이

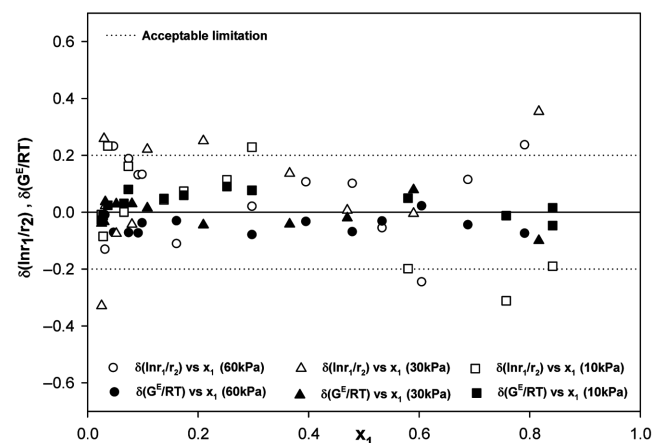


Fig. 6. Consistency test of data for toluene(1)/o-cresol(2) system at various pressures (○,●—60 kPa, △,▲—30 kPa, □,■—10 kPa).

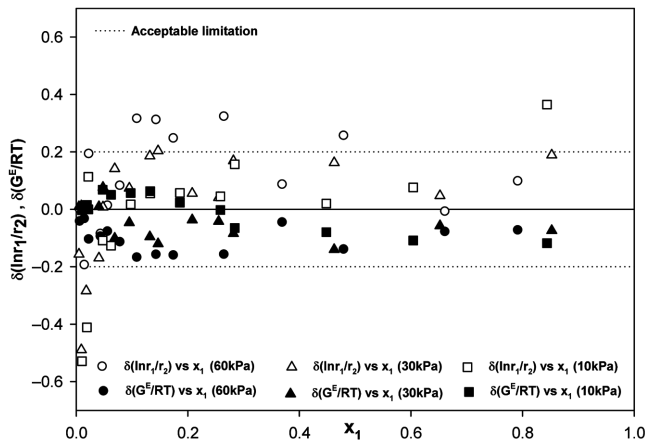


Fig. 7. Consistency test of data for toluene(1)/m-cresol(2) system at various pressures(○,●–60 kPa, △,▲–30 kPa, □,■–10 kPa).

Gibbs/Duhem 식을 만족하는 정도를 나타내는 $\delta \ln(\gamma_1/\gamma_2)$ 은 평균 절대값이 toluene/m-cresol 계에서 0.1587, toluene/o-cresol 계에서는 0.1441이었다. 이것은 비이상성이 매우 강한 기상에 대한 실험 오차를 감안하면 만족할 만한 결과로 생각할 수 있을 것이다.

4.3. 과잉몰부피(V^E)

과잉몰부피는 순수한 물질의 밀도(ρ_i), 측정된 시료의 밀도(ρ), 물 분율(χ_i), 분자량(M_i)을 이용하여 식 (15)로 계산할 수 있다.

$$V^E(\text{cm}^3/\text{mol}) = \frac{x_1 M_1 + x_2 M_2}{\rho} - \frac{x_1 M_1}{\rho_1} - \frac{x_2 M_2}{\rho_2} \quad (15)$$

식 (16)은 과잉몰부피 실험값을 상관관계하기 위한 Redlich-Kister 다항식[12]이다.

$$V_{cal}^E(\text{cm}^3/\text{mol}) = x_1 x_2 \sum_{i=1}^k A_i (x_1 - x_2)^{i-1} \quad (16)$$

Fig. 8에는 측정된 과잉몰부피와 Redlich-Kister 식을 이용한 상관관계 결과를 비교하여 도시하였으며 결정된 식 (16)의 계수(A_i)를 Table 9에 정리하였다[13]. 물분율 전 영역에 걸쳐 음의 값을 가지며 50 mole%에서 가장 큰 편차를 보였다. 실험값과 Redlich-Kister의 다항식에 의한 계산 값은 작은 편차를 보였으나 경향은 거의 일

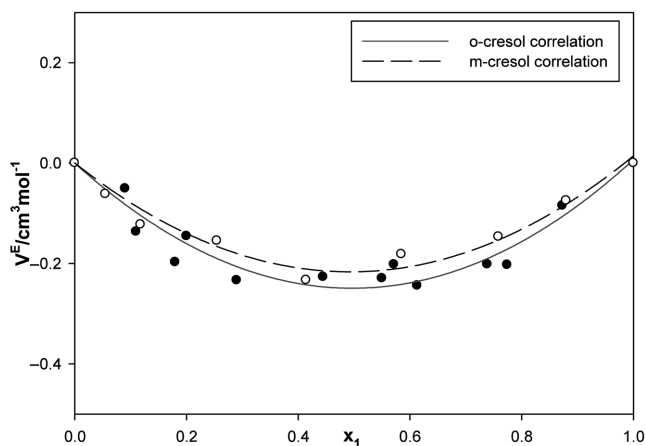


Fig. 8. Excess molar volume ●: toluene(1)/o-cresol(2) (308.15 K). ○: toluene(1)/m-cresol(2) (293.15 K).

Table 9. The Redlich-Kister coefficients

System	$A_1(\text{cm}^3/\text{mol})$	$A_2(\text{cm}^3/\text{mol})$	$A_3(\text{cm}^3/\text{mol})$
toluene + o-cresol	-0.6389	0.2660	0.1637
toluene + m-cresol	-0.8281	0.2002	0.0855

치하였다. 이 결과로부터 톨루엔과 크레졸은 전체 농도영역에 걸쳐 혼합에 필요한 인력이 광범위하게 작용하고 있음을 알 수 있다.

5. 결 론

재순환 기-액 평형 장치를 이용하여 비등점 차이가 큰 톨루엔과 크레졸 혼합계의 기-액 평형을 일정 압력에서 측정하였다. 측정된 압력은 10 kPa, 30 kPa, 60 kPa이었으며 측정된 기-액 평형 데이터는 NRTL과 UNIQUAC 모델을 이용하여 만족할 만한 수준의 정확도로 적합할 수 있었다. Toluene/o-cresol의 경우 RMSE의 값이 0.0012~0.0482이었으며 toluene/m-cresol의 경우 RMSE의 값이 0.0069~0.0384로 잘 적합됨을 알 수 있었다. 실험값과 모델로부터 추산된 활동도 계수와 Gibbs/Duhem 식에 근거한 열역학적 건전성 테스트를 통해 실험 데이터들의 건전성을 확인하였으며 기-액 평형 데이터와 열역학적인 매개 변수들의 값을 제시할 수 있었다. 또한, 진동 밀도계를 이용하여 20 °C와 35 °C에서 톨루엔과 크레졸계 혼합물의 과잉몰부피를 측정하였으며 Redlich-Kister 다항식으로 잘 적합할 수 있었다.

참고문헌

- Wagner, F. S. and Grayson, M., *Kirk Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 3rd ed., Wiley, New York(1978).
- Park, S.-J. and Doh, M.-S., "Measurement of the Vapor-liquid Equilibria and the Excess Molar Volumes of Benzene, Toluene and p-Xylene Mixtures with Alcohols(C₁-C₄)", *HWAHAK KONGHAK*, **35**(1), 46-54(1997).
- Smith, J. M. and Van Ness, H. C., *Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics*, 5th ed., McGraw-Hill Book Co(1996).
- Ramsauer, B., Neueder, R. and Kunz, W., "Isobaric Vapour-Liquid Equilibria of Binary 1-propoxy-2-propanol Mixtures with Water and Alcohols at Reduced Pressure", *Fluid Phase Equilibria*, **272**, 84-92(2008).
- Klauck, M., Grenner, A., Taubert, K., Martin, A., Meinhardt, R. and Schmelzer, J., "Vapor-Liquid Equilibria in Binary Systems of Phenol or Cresols+Water+Toluene, and+Octane and Liquid-Liquid Equilibria in Binary Systems of Cresols+Water", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **47**(15), 5119-5126(2008).
- Rho, S.-G. and Kang, C.-H., "Measurements and Correlations of Isobaric Vapor-Liquid Equilibrium for Glycerol-Water Systems", *J. Ind. & Eng. Chem.*, **8**(6), 893-900(1997).
- Gnanakumari, P., Venkatesu, P., Hsieh, C.-T., Prabhakara Rao, M. V., Lee, M.-J. and Lin, H.-M., "Isobaric(vapour+liquid) Equilibrium for N-methyl-2-pyrrolidone with Branched Alcohols", *J. Chem. Thermodyn.*, **41**, 184-188(2009).
- Reid, R. C., Prausnitz, J. M. and Poling, B. E., *The Properties of Gases and Liquids*, 4th ed., McGraw-Hill, New York, NY(1987).
- Ovejero, G., Dolores Romero, M., Diez, E., Lopes, T. and Diaz, I., "Evaluation of (vapor+liquid) Equilibria for the Binary Sys-

- tems(1-octanol+cyclohexane) and (1-octanol+n-hexane), at Low Alcohol Compositions,” *J. Chem. Thermodyn.*, **40**, 1617-1620(2008).
10. Ashour, I. and Abu-Eishah, S. I., “Liquid-Liquid Equilibria of Ternary and Six-Component Systems Including Cyclohexane, Benzene, Toluene, Ethylbenzene, Cumene, and Sulfolane at 303.15 K,” *J. Chem. Eng. Data*, **54**(5), 1717-1722(2006).
11. Darwish, N. A. and Al-Khateib, A. A., “Isobaric Vapor-liquid Equilibria of the System toluene+n-butanol at 94.0, 70.5 and 56.4 kPa,” *Fluid Phase Equilib.*, **132**, 215-223(1997).
12. Redlich, O. and Kister, A.T., “Algebraic Representation of Thermodynamic Properties and the Classification of Solutions,” *Ind. Eng. Chem.*, **40**, 345-348(1948).
13. Park, S.-J., Han, K.-J. and Choi, Y.-Y., “The Vapor-liquid Equilibria and Excess Properties for the Silicon Chloride Containing Binary Systems,” *J. Ind. Eng. Chem.*, **15**(7), 791-796(2004).