

일정압력하에서 1-propanol/benzene 계의 기-액 상평형

노선균 · 강춘형^{*,†}

호남대학교 소방행정학과
62399 광주광역시 광산구 어등대로 417
*전남대학교 화학공학부
61186 광주광역시 북구 용봉로 77

(2017년 10월 11일 접수, 2017년 12월 5일 수정본 접수, 2017년 12월 15일 채택)

Isobaric Vapor-Liquid Equilibrium of 1-propanol and Benzene System at Subatmospheric Pressures

Seon-Gyun Rho and Choon-Hyoung Kang^{*,†}

Department of Fire Service Administration, Honam University, 417, Eodeung-daero, Gwangsan-gu, Gwangju 62399, Korea

*School of Chemical Engineering, Chonnam National University, 77, Yongbong-ro, Buk-gu, Gwangju 61186, Korea

(Received 11 October 2017; Received in revised form 5 December 2017; accepted 15 December 2017)

요 약

석유화학산업의 대표적인 물질로 쓰이는 벤젠은 각종 화학 제품의 기초 물질이다. 그러나 일반적으로 벤젠은 석유 화학 산업에서 순수 물질로 존재하지 못하고 알코올류와 벤젠 혼합물로 존재하게 된다. 또한 알코올을 한 성분으로 하는 혼합물은 공비 혼합물이 생성되기 때문에 분리 정제를 위해서는 상평형 데이터가 필수적이다. 본 연구에서는 알코올을 대표하는 1-프로판올을 사용하여 1-프로판올/벤젠 계에 대하여 재순환 평형장치를 이용하여 평형 온도/압력 효과에 따른 상평형 연구를 수행하였다. 측정된 기-액 평형 데이터는 UNIQUAC 식과 WILSON 식을 이용하여 상관관계 시키고 Gibbs/Duhem식을 이용하여 열역학적 건전성을 확인하였다. 상평형 실험 결과 RMSE (Root Mean Square Error)와 AAD (Average Absolute Deviation)는 두 모델식에서 0.05 이하의 값을 보여 실험값과 계산 값이 잘 일치함을 알 수 있었다. 또한 Gibbs/Duhem식을 이용하여 열역학적 건전성을 판별한 결과 잔류항 값이 ± 0.2 이내에 분포하는 것을 통해 데이터에 대한 건전성을 확인할 수 있었다.

Abstract – Benzene is one of the most widely used basic materials in the petrochemical industry. Generally, benzene exists as a mixture with alcohols rather than as a pure substance. Further, the alcohols-added mixtures usually exhibit an azeotropic composition. In this context, knowledge of the phase equilibrium behavior of the mixture is essential for its separation and purification. In this study, the vapor-liquid equilibrium data were measured in favor of a recirculating VLE apparatus under constant pressure for the 1 - propanol / benzene system. The measured vapor - liquid equilibrium data were also correlated by using the UNIQUAC and WILSON models and the thermodynamic consistency test based on the Gibbs/Duhem equation was followed. The results of the phase equilibrium experiment revealed RMSEs (Root Mean Square Error) and AADs (Average Absolute Deviation) of less than 0.05 for both models, indicating a good agreement between the experimental value and the calculated value. The results of the thermodynamic consistency test also confirmed through the residual term within ± 0.2 .

Key words: 1-propanol, Benzene, UNIQUAC, WILSON, Isobaric, Vapor-Liquid Equilibrium

1. 서 론

석유화학산업의 대표적인 물질중 하나가 벤젠이다. 벤젠은 대표적인 방향족 화합물로, 페놀, 시클로헥산, 아닐린, 스티렌, 니트로벤젠, 말레산 무수물, 클로로벤젠, BHC (benzene hexachloride)의 합성 원료이며 각종 화학제품의 기초 물질이다[1]. 이처럼 널리 쓰이는

무극성의 벤젠은 물에 섞이지 않지만 알코올·에테르·아세톤 등에 잘 녹으며, 유지나 수지 등을 잘 녹이는 성질을 가지고 있다. 이 때문에 유기 합성 공업 원료, 휘발유의 옥탄가를 증가시키기 위하여 첨가하는 첨가제, 합성 세제 원료 및 각종 용제 등에 주로 쓰이는 대표적인 물질중 하나이다[2,3]. 순수 벤젠의 경우 합성 수지, 합성 섬유, 가소제, 염료, 합성 세제, 합성 고무, 살충제, 폭약, 의약품 등이 유도된다. 이외에 용제, 모터 벤졸, 연료, 알코올 변성용 등으로서도 중요하다. 그러나 벤젠은 석유화학 산업에서 순수 물질로 존재하지 못하고 알코올류와 벤젠 혼합물로 존재하게 된다[4,5].

알코올은 극성이 높고 어느 정도 극지방의 매력을 가진 다른 그룹

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: chkang@chonnam.ac.kr

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

과 결합 할 수 있으나 벤젠은 알코올의 쌍극자 모멘트가 높기 때문에 극성이 극히 적지만, 벤젠 환경에서 유도 효과에 의해 일시적인 쌍극자 또는 유도 된 쌍극자가 형성되어 혼합물에서 뚜렷한 상호 작용을 일으킬 수 있다. 또한 알코올을 한 성분으로 하는 혼합물은 공비 혼합물이 생성되기 때문에 분리 정제를 위해서는 상평형 데이터가 필수적이다[3,4,6].

대표적인 알코올류 중의 하나가 1-프로판올이다. 1-프로판올($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$)은 무색의 액체이며 이소프로판올의 이성질체이다. 프로판올 자체로는 주로 수지 및 셀룰로오스, 에스테르를 위한 제약 산업에서 용매로 사용된다[5]. 인체에 미치는 영향이 에탄올과 비슷하지만 2-4 배의 효능이 있다. 1-프로판올을 단독 또는 다른 용매와 함께 포함하는 알코올은 제약 및 화학 산업에서 널리 사용되는 물질이다. 이처럼 매우 활용도가 높고 많이 사용되는 물질임에도 1-프로판올/벤젠 시스템에 대한 연구는 매우 부족한 실정이다[7].

특히 1-프로판올과 벤젠 혼합물 하에서 공비점을 형성하고 휘발성이기 때문에 일반적인 증류방법으로는 분리가 쉽지 않다[8,9]. 따라서 실험데이터를 통한 두 혼합물의 온도/압력 효과에 따른 상평형을 규명하여야 한다. 이런 이유로 본 연구에서는 알코올을 대표 하는 1-프로판올을 사용하여 1-프로판올/벤젠 계에 대한 연구를 수행하였다. 실험은 재순환 기-액 평형 장치를 이용하여 일정압력 하에서 기-액 평형을 측정하였으며 얻어진 실험데이터를 UNIQUAC [10]과 WILSON [11] 모델식을 이용하여 상관관계 시키고 Gibbs/Duhem식을 이용하여 열역학적 건전성을 확인하였다. 또한 혼합계에 대한 과잉 몰부피를 측정하고 그 결과를 Redlich-Kister [12] 다항식으로 적합 하였다[13,14].

2. 이 론

온도와 압력이 일정한 다성분계 기-액 평형의 관계식은 각 성분에서 기상의 휘산도(f_i^g)와 액상의 휘산도(f_i^L)가 같다는 다음과 같은 식으로 나타낼 수 있다.

$$f_i^g = f_i^L \quad (i = 1, 2, \dots, n) \quad (1)$$

이에 따른 활동도 계수를 다음의 식을 통해 표시할 수 있다.

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

대기압보다 낮은 압력에서 Poynting factor는 1에 가까워져 그 영향을 제외하더라도 오차가 생기지 않는다. 이 경우 기상의 휘산도 계수(ϕ_i)를 표현하는 Φ_i 에 대한 식은

$$\Phi_i = \frac{\phi_i}{\phi_i^{sat}} = \exp \left[\frac{B_{ij}(P - P_i^{sat}) + \frac{1}{2} P \sum_j \sum_k y_j y_k (2\delta_{ji} - \delta_{jk})}{RT} \right] \quad (3)$$

여기서 $\delta_{ji} = 2B_{ji} - B_{jj} - B_{ii}$, $\delta_{jk} = 2B_{jk} - B_{jj} - B_{kk}$ 를 나타낸다.

1기압 이하의 낮은 압력의 기상 혼합물인 경우에는 식 (3)의 값을 1로 간주하여도 오차가 크지 않다. 만약 각 성분의 압축인자를 제 2 비리얼 계수만을 이용하여 나타낼 수 있고 혼합물의 제 2 비리얼 계수가 다음의 혼합 법칙을 따른다면,

Table 1. Physical properties of 1-propanol and benzene

	1-propanol	benzene
Tc (K)	536.8	562.05
Pc (bar)	51.69	48.95
Dipole moment (debye)	1.679	0
w	0.6209	0.2103

Table 2. Volume and surface area parameters of 1-propanol and benzene

	1-propanol	Benzene
Molecular weight	60.1	78.11
r	3.2499	3.1878
q	3.128	2.4

$$B = \sum_i \sum_j y_i y_j B_{ij} \quad (4)$$

B_{ij} 는 i와 j성분의 상호관계를 나타내는 제 2 비리얼 계수이며 온도만의 함수로 표시된다.

UNIQUAC과 WILSON 모델식으로 상관관계하기 위해 순수한 성분의 물리적 성질을 Table 1과 2에 나타내었다[15]. 국부조성모델인 UNIQUAC 식과 WILSON 모델식도 매개변수들의 근사적 온도 의존성을 내부에 포함하고 있기 때문에 매개변수를 결정하는 것은 상당히 어려운 일이다. 각 온도의존성 매개변수는 다음의 식 (5)와 (6)이다. 결과적으로 각 모델식에 대한 매개변수는 A_{ij} 가 된다.

$$\tau_{ji} = \exp \frac{-A_{ij}}{RT} \quad (\text{UNIQUAC}) \quad (5)$$

$$\Lambda_{ij} = \frac{V_j}{V_i} \exp \frac{-A_{ij}}{RT} \quad (\text{WILSON}) \quad (6)$$

활동도 계수의 계산을 위해 매개변수를 정하고 기-액 평형 실험데이터의 액체 조성 and 측정된 평형 온도를 이용하여 다음 식을 통해 반복적으로 풀어 기체의 조성을 얻을 수 있다[16-19].

$$y_i = \frac{\gamma_i x_i P_i^{sat}}{\Phi_i P} \quad (7)$$

측정된 기-액 평형 데이터는 잔류항을 최소화하는 목적함수 maximum likelihood 방법을 사용하였고 식 (8)에 나타내었다[20].

$$Q = \sum_{i=1}^N \left[\left(\frac{T_{e,i} - T_{m,i}}{\sigma_{T,i}} \right)^2 + \sum_{j=1}^{NC-1} \left[\left(\frac{x_{e,i,j} - x_{m,i,j}}{\sigma_{x,i,j}} \right)^2 + \left(\frac{y_{e,i,j} - y_{m,i,j}}{\sigma_{y,i,j}} \right)^2 \right] \right] \quad (8)$$

여기서 하첨자 e는 계산값, m은 측정값을 나타낸다. σ , T, x, y는 차례로 표준편차, 온도, 액상의 조성, 기상의 조성을 나타내고 N는 데이터의 개수, NC는 성분의 수이다.

UNIQUAC과 WILSON 모델식을 이용하여 상관관계 시킨 결과를 RMSE (Root Mean Square Error)와 AAD (Average Absolute Deviation)로 나타내었다[21].

$$\text{RMSE} = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^{NC-1} (x_{e,i} - x_{m,i})^2} \quad (9)$$

$$\text{AAD} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{NC-1} |x_{e,i} - x_{m,i}| \quad (10)$$

과잉몰부피(V^E)는 다음의 식을 이용하여 계산할 수 있다.

$$V^E(\text{cm}^3/\text{mol}) = \frac{x_1 M_1 + x_2 M_2}{\rho} - \frac{x_1 M_1}{\rho_1} - \frac{x_2 M_2}{\rho_2} \quad (11)$$

여기서 ρ_p 는 순수한 물질의 밀도, ρ 는 측정된 시료의 밀도이다. 또한 과잉몰부피의 실험값을 식 (12)의 Redlich-Kister 다항식으로 잘 맞출 수 있다.

$$V_{\text{calcd}}^E(\text{cm}^3/\text{mol}) = x_1 x_2 \sum_{i=1}^k A_i (x_1 - x_2)^{i-1} \quad (12)$$

실험값으로 구한 과잉몰부피를 Redlich-Kister 다항식을 이용하여 상관관계하면 계수 A_i 를 구할 수 있다.

실험 데이터의 건전성 확인은 Gibbs/Duhem 식을 통해 확인할 수 있다. 이론적인 G^E/RT 의 값과 실험 결과를 이용하여 추산한 G^E/RT 의 값의 차이 $[\delta(G^E/RT)]$ 가 0 주위에 분포되고 Gibbs/Duhem 식에서 얼마나 벗어났는지를 알 수 있는 척도이므로 이를 이용하여 실험 데이터의 건전성을 확보하였다[22-24].

위의 열역학적 관계식들의 자세한 유도과정은 문헌[15,16]을 참고하면 쉽게 이해할 수 있을 것으로 판단된다.

3. 실험

3-1. 시약 및 분석

실험에서 표준 시료의 제조에 사용된 1-프로판올은 순도 99.5%의 YAKURI PURE CHEMICALS CO., LTD. 제품을 사용하였고, 벤젠은 순도 99.8%의 DUKSAN PURE CHEMICAL CO., LTD. 제품을 사용하였다. 채취한 시료의 밀도는 AP PAAR사의 DMA48밀도계를 이용하여 20 °C에서 측정하였으며 문헌값[25]과 실험값을 비교하여 Table 3에 나타내었다.

밀도는 고유한 물성 값이다. 두성분이 혼합물일 경우일지라도 주어진 밀도는 항상 고유한 값을 가진다. 이런 원리를 이용하여 실험 결과의 농도를 분석 하였다. 농도분석을 위해 1-프로판올과 벤젠의 몰분율과 밀도의 상관관계를 Fig. 1의 다항식으로 나타내었다. 1-프로판올과 벤젠의 질량은 SHIMADZU사의 LIBROR AEG-200G를 사용하여 측정하였으며, 분석할 시료를 제조할 때 wt%를 mol%로 환산하여 사용하였다.

3-2. 실험 장치

본 실험에서는 기-액 평형을 측정하기 위하여 재순환이론의 원리를 바탕으로 하여 대기압 혹은 진공상태에서 수동 동작을 통해 측정을 할 수 있도록 설계된 Fig. 2의 VLE-100장치를 사용하였다. 이 장치는 액체 혼합물의 일부가 장치 내에 삽입된 전열기에 의해 가열되어 격렬한 상변화를 일으키고 이 때 분리된 기-액 혼합물은 두 개의 냉각기 내에서 응축되어 기상 내에 액상의 이동이 없도록 설계된 각각의 분리 공간 내에서 분리된다. 또한 혼합 공간 내에서 재순환과

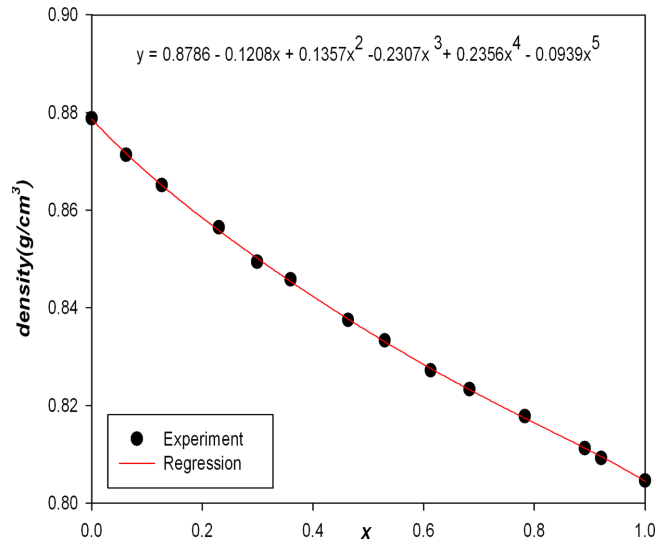


Fig. 1. Calibration curve of density vs 1-propanol mole fraction at 20 °C.

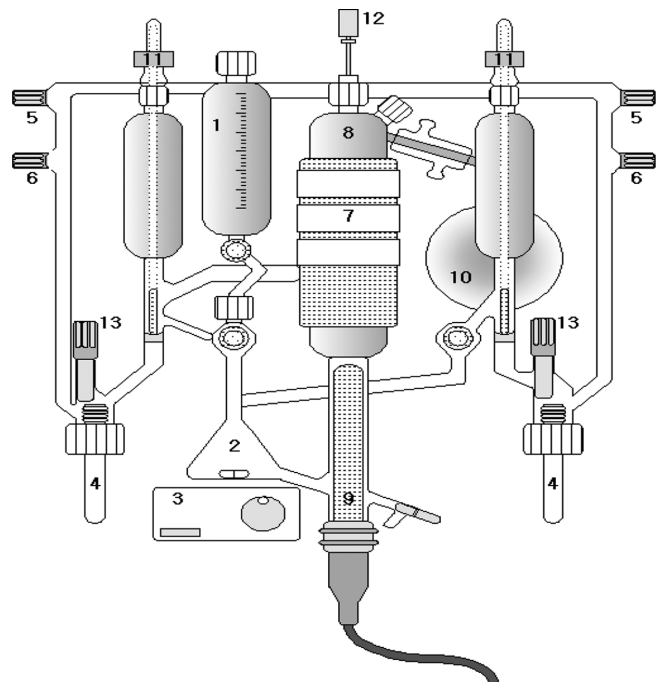


Fig. 2. A schematic diagram of the experimental apparatus for the vapor-liquid equilibrium (VLE-100).

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

동시에 혼합되어 응축된 기상과 액상의 일정한 재순환에 의해 평형 상태에 도달한다. 이러한 평형상태에서 재순환된 액상과 응축된 기상의 농도를 측정하게 된다. 실험 장치와 방법은 이전에 발표하였던 문헌[26]을 참고 하였다.

두 상의 농도를 측정하여 기-액 평형을 조사하면 끓는점을 정확

Table 3. Experimental and Literature Values of Densities of pure components

Substance	T (K)	Density (g/cm³)	
		exp	lit[25]
1-propanol	293.15	0.8046	0.8040
Benzene	293.15	0.8776	0.8736

하게 측정할 수 있을 뿐 아니라, 상평형에 도달하는 시간도 단축시킬 수 있다. 기-액 평형 장치는 고온에서 열손실을 피하기 위해 보호막을 설치하였다. 보호막은 온도감지기인 Pt -100과 통합되어 있고 막의 온도 조절기는 0 °C~100 °C 까지 온도를 미리 설정할 수 있다. 두 온도 조절기는 VLE-100의 제어기 내부에 통합되어 있으며 정확한 실험결과를 위해서 막의 온도는 증기 온도보다 높게 조정되어야 한다. 혼합물을 혼합 공간 내에 투입할 때 원활한 액상의 환류를 위해 VLE-100의 순환증발기 내의 생성물질 부피를 전열기보다 대략 2~3 cm 이상 되는 지점에서 측정하였으며, 초기의 열 공급은 장치에 무리를 줄 수 있으므로 5%에서 시작하여 온도가 증가하면 25~30%선으로 일정하게 유지한다.

3.3. 실험 방법

초기의 혼합공간에 전열기보다 대략 2~3 cm 이상 되는 지점까지 벤젠을 채우고 공급관을 통하여 1-프로판올을 주입한다. 자석식 교반기의 스위치를 켜고 교반속도를 일정하게 조절하고 제어기에서 전열기의 부하를 5~10%로 조정한다. 압력은 진공펌프를 이용하여 실험압력까지 유지시키며 실험하였다. 온도가 계속 상승함으로써 혼합물이 비등점에 도달하도록 전열기의 부하를 25~30%까지 서서히 올려준다. 가열을 계속함에 따라 온도는 점점 상승하게 되고, 정상상태에 도달하게 된다. 더 이상 온도와 압력의 변화 없이 약 30분 이상 지속되게 되면 평형상태라 간주하였다. 압력강하시 평형온도에서 벗어날 경우가 있으므로 주의가 필요하다. 정상상태에 이르면 기상과 액상 순으로 채취구의 채취 셀을 열어 신속히 시료를 채취한다.

실험은 압력을 70 kPa, 50 kPa, 20 kPa로 설정하여 혼합공간에 조금씩 1-프로판올을 첨가하면서 반복실험을 하였다. 또한 반복실험 시 20분 정도의 여유시간을 두고 실험을 함으로써 실험 시 발생할 수 있는 오류를 최소화하였다.

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 후에 정상상태에 도달하게 되면 더 이상 온도는 변하지 않게 되는데 이 상태가 30분 이상 지속되면 평형 상태라 간주하고 시료를 채취한다. 이와 같은 방법으로 평형 압력을 바꿔가면서 실험을 하였다.

4. 결과 및 고찰

4.1. 정압 기-액 평형

1-프로판올과 벤젠 혼합물을 70 kPa, 50 kPa, 20 kPa의 압력에서의 기-액 평형을 VLE-100 장치로 얻은 시료를 진동밀도계를 통해 분석하였다. 측정된 기-액 평형 데이터는 UNIQUAC과 WILSON 모델식을 이용하여 상관관계를 나타내었다. 각각의 압력조건에서 측정한 1-프로판올과 벤젠 혼합물의 기-액 평형 데이터는 Table 4에 나타내었고, 열역학적 모델식으로 실험 데이터를 상관관계한 결과는 Fig. 3에 나타내었다.

알코올류의 특성상 극성이 매우 높기 때문에 알코올류와 혼합하는 벤젠의 경우도 공비점을 형성하는 특성을 나타낸다. 이런 이유로 두 물질의 분리는 매우 어려워진다. 우리의 실험에서는 20 kPa의 경우 0.06 mol% 근처에서 공비점을 형성하지만 압력이 점차 증가

Table 4. Experimental VLE data for 1-propanol(1)/benzene(2) system at various pressures

T (K)	x ₁	y ₁	T (K)	x ₁	y ₁
70 kPa					
341.55	0	0	342.85	0.587	0.253
339.75	0.01	0.036	343.95	0.6546	0.2899
338.85	0.0561	0.0787	345.25	0.6854	0.3093
338.45	0.0921	0.0954	349.05	0.8087	0.4278
338.55	0.2114	0.1322	352.15	0.8781	0.5347
338.75	0.2767	0.1434	354.95	0.9221	0.6546
338.95	0.3338	0.1518	357.05	0.9699	0.791
339.75	0.402	0.1769	359.95	1	1
340.55	0.4937	0.2069			
50 kPa					
331.85	0	0	332.35	0.4826	0.1934
330.65	0.0193	0.0318	334.15	0.5651	0.2263
329.65	0.0569	0.0762	335.45	0.6333	0.2531
329.45	0.1189	0.0963	340.15	0.8016	0.394
329.65	0.1415	0.1149	342.95	0.8586	0.4895
329.75	0.1639	0.1219	344.45	0.8993	0.5534
329.95	0.2148	0.1322	347.65	0.9411	0.687
330.05	0.2756	0.1415	348.85	0.9598	0.7904
330.35	0.3289	0.149	351.75	1	1
331.35	0.3997	0.1658			
20 kPa					
308.05	0	0	313.25	0.6623	0.2183
306.45	0.067	0.0619	315.65	0.7327	0.2625
306.55	0.135	0.0829	320.65	0.8746	0.4332
306.85	0.2148	0.0904	322.45	0.8905	0.4826
307.25	0.2996	0.1109	324.05	0.9221	0.5607
308.05	0.3688	0.1229	326.75	0.953	0.6561
308.75	0.455	0.135	328.35	0.9682	0.76
310.35	0.5405	0.1536	332.35	1	1

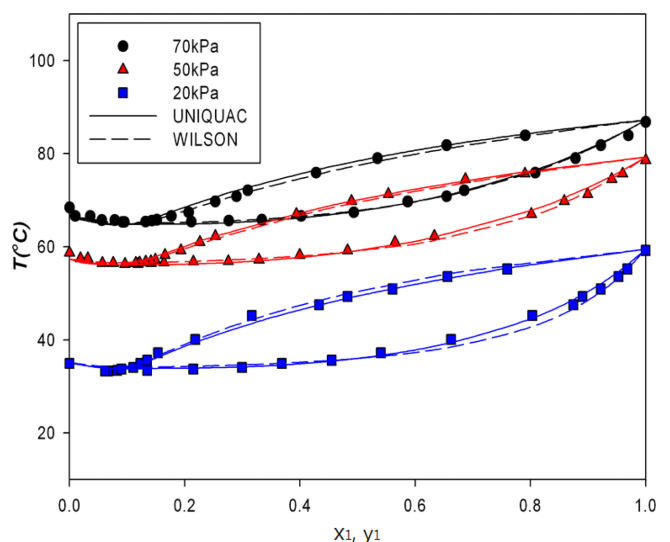


Fig. 3. T-x,y diagram of 1-propanol(1)/benzene(2) at various pressures.

함에 따라 50 kPa에서는 0.08 mol%, 70 kPa에서는 0.09 mol%로 공비점의 농도가 점차 증가하는 결과를 얻을 수 있었다. 그러나 압

력차이가 적으면 공비점의 농도도 매우 적게 변화됨을 알 수 있었다.

우리의 연구 결과로 볼 때 알코올이 혼합되어 있는 석유화학물의 분리를 위해서는 압력의 변화를 주어 공비점을 회피하여 두 물질을 분리할 수 있음을 알 수 있다. 전체적으로 볼 때 1-프로판올과 벤젠 계의 경우 농도가 15 mol% 되는 지점까지는 기상과 액상의 농도차이가 크지 않기 때문에 매우 조심스럽게 분리하여야 함을 알 수 있다. 1-프로판올의 양이 15 mol% 이상에서는 기상의 온도가 서서히 증가하였다. 그러나 액상의 온도는 약 60 mol% 지점부터 증가하였다.

실험결과로부터 벤젠에 1-프로판올이 혼합되게 되면 물질간의 비이상성으로 인해 비등점이 낮아지면서 공비점이 형성되지만 1-프로판올의 농도가 증가함에 따라 안정한 상태가 되어 상평형의 온도가 증가하였다. 또한 압력이 낮아지면 1-프로판올의 농도가 낮은 지점에서 공비점이 형성되었으나 T-x,y 곡선의 모양은 거의 비슷한 형태를 나타내었다.

4.2. 상관관계

기-액 평형 실험데이터를 UNIQUAC과 WILSON 등의 열역학 모델식과 상관관계 시켰을 때 각 모델식에 대한 매개변수 A_{ij} 는 Table 5에 나타내었고, 아래의 식으로 구하였다.

$$A_{ij} = (u_{ij} - u_{ii}) \text{ J/mol (UNIQUAC)} \quad (13)$$

$$A_{ij} = (\lambda_{ij} - \lambda_{ii}) \text{ J/mol (UNIQUAC)} \quad (14)$$

각 압력에 대한 실험 데이터는 UNIQUAC과 WILSON 모델식을 이용하여 상관관계 하였고, Fig. 3에 실험결과와 함께 나타내었다.

Fig. 3의 결과로부터 전체적으로 실험값과 모델식의 값이 잘 상관관계함을 알 수 있었다. 기상의 경우 50 mol% 이하의 낮은 농도에서는 WILSON 식이 UNIQUAC식 보다 실험 데이터와 잘 맞았으나 50 mol% 이상의 농도에서는 UNIQUAC 모델식이 WILSON 모델식에 비해 실험데이터와 잘 맞음을 알 수 있었다. 그러나 액상의 경우 50 mol% 이하의 농도에서는 두식의 차이가 거의 없으나 농도가 증가함에 따라 WILSON식이 실험 데이터와 더 잘 맞음을 알 수 있었다. 또한 압력이 낮아질수록 80 mol% 이상의 고농도의 액상에서는 WILSON 모델식이 UNIQUAC 모델식에 비해 보다 잘 맞음을 알 수 있었다.

1-프로판올과 벤젠 계의 경우 상대적으로 간단한 모델식인 WILSON식을 사용하여도 잘 상관관계함을 알 수 있었다. 그러나 전체적으로는 UNIQUAC식이 좀 더 나은 결과를 보였다.

1-프로판올과 벤젠의 이성분계에서 모델식과 실험값의 차이를 나타내주는 RMSE와 AAD 값들은 기상보다는 액상에서 더 작은 오차를 보임을 알 수 있었다. RMSE는 기상에서 0.0422~0.0571, 액상에서 0.0001~0.0007 값을 나타냈고, AAD는 기상에서 0.0365~0.0536, 액상에서 0.0001~0.0005를 보였다. 그러나 전체적으로 UNIQUAC식과 WILSON 모델식으로 상관관계한 결과는 거의 차

Table 5. Binary Parameter of 1-propanol(1) and benzene(2) systems

Component	j=1	j=2
UNIQUAC		
i=1	0	0.3879
i=2	-1.1915	0
WILSON		
i=1	0	4.7055
i=2	-1.1987	0

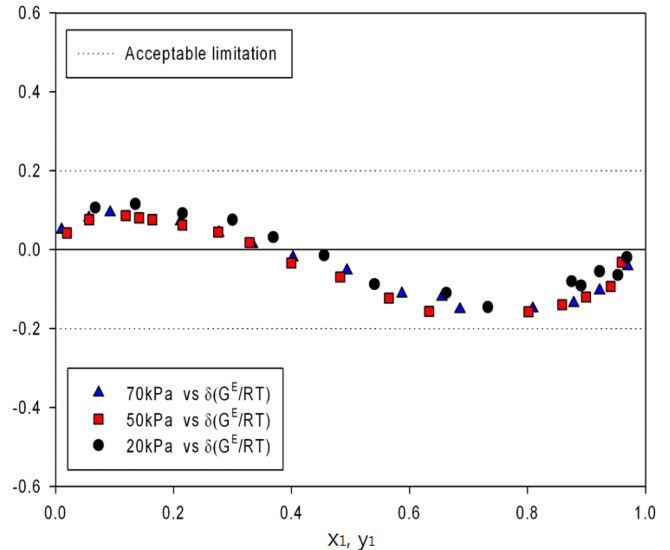


Fig. 4. Consistency test of data for 1-propanol(1)/benzene(2) system at various pressures.

이가 없었으며, 전반적으로 0.05 이하의 값을 보였다.

결과적으로 1-프로판올과 벤젠의 혼합물에 대한 기-액 평형 데이터는 만족할만한 수준의 정확성을 나타냄을 알 수 있었다.

4.3. 열역학적 건전성

실험 데이터의 건전성 확인은 식 (15)을 통해 확인 하였다.

$$\delta \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} = \left(x_1 \frac{d \ln \gamma_1^*}{dx_1} + x_2 \frac{d \ln \gamma_2^*}{dx_1} \right) \quad (15)$$

여기서 γ 는 상평형관계식으로부터 구한 활동도 계수이고 γ^* 는 과잉 Gibbs 에너지 식으로부터 구한 활동도 계수이다. 이 식의 우변은 Gibbs/Duhem 식에서 0이 되도록 요구하는 양이고 좌변은 Gibbs/Duhem 식에서 얼마나 벗어나 있는지를 알 수 있는 척도이다. 이 좌변의 잔류항이 이론적인 G^E/RT 의 값과 실험 결과를 이용하여 추산한 G^E/RT 의 값의 차이 $[\delta(G^E/RT)]$ 가 0 주위에 분포되는 정도는 Gibbs/Duhem 식에서 얼마나 벗어났는지를 알 수 있는 척도이므로 이를 이용하여 실험 데이터의 건전성을 확보하였다.

Fig. 4는 1-프로판올의 물분율에 대한 실험 데이터를 각 압력에 대해 $\delta(G^E/RT)$ 로 도시하여 실험의 건전성을 확보 하였다. 열역학적 건정성 판별 기준에 있어 Gibbs/Duhem식의 잔류항 $\delta \left(\frac{G^E}{RT} \right)$ 값이 ± 0.2 이내에 분포하는 것을 통해 데이터에 대한 건정성을 확인할 수 있었다.

4.4. 과잉 물부피

실험값으로 구한 과잉물부피를 Redlich-Kister 다항식을 이용하여 상관관계한 결과 정해진 계수 A_i 를 Table 6에 정리하였고, Fig. 5에 실험값과 다항식의 부합성을 도시하였다. 1-프로판올의 농도가 50 mol% 이전영역까지는 양의 값을 보인데 반해 50 mol% 이상의 영

Table 6. The Redlich-Kister Coefficients

System	A_1	A_2	A_3	A_4
1-propanol/benzene	0.4133	-0.5262	0.2394	-0.5686

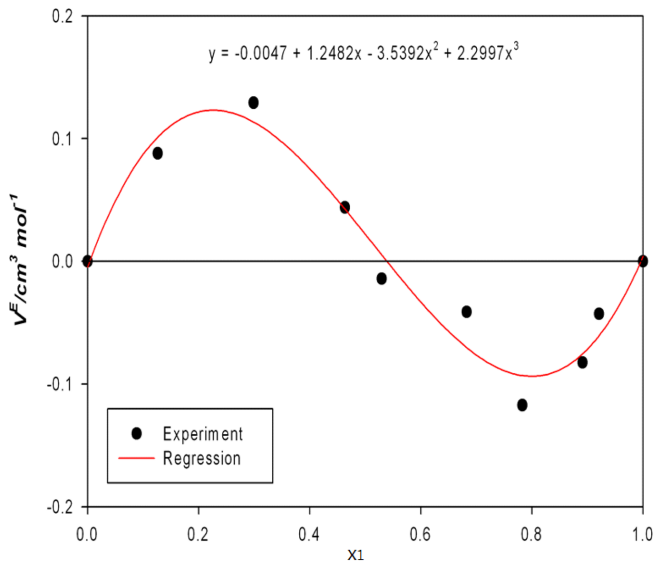


Fig. 5. Excess molar volume of 1-propanol(1)/benzene(2) at 20 °C.

역에서는 음의 값을 보였다. 또한 20 mol%에서 가장 큰 양의 편차를 보인데 반해 80 mol%에서는 가장 큰 음의 편차를 보였다.

벤젠에 1-프로판올의 농도가 첨가되면 용액의 비이상성이 20 mol%를 정점으로 점점 증가하였다가 다시 감소하여 50 mol%에서 이상부피의 특성을 보였다. 그러나 50 mol% 이상의 농도에서는 다시 비이상성이 증가하여 80 mol%에서 가장 큰 비이상성을 보였다. 이는 50 mol%까지는 두 물질의 부피증가를 의미하며 50 mol% 이상에서는 부피 감소를 의미한다. 이는 벤젠의 양이 많으면 두 물질의 상호작용이 척력이 더 크지만 1-프로판올의 양이 많으면 두 물질은 상호작용 인력이 더 크게 나타남을 알 수 있는 결과이다.

5. 결 론

20 kPa, 50 kPa, 70 kPa의 압력 조건에서 재순환 기-액 평형장치를 이용하여 공비점이 존재하는 1-프로판올과 벤젠 혼합물의 기-액 평형을 측정하였다. 측정된 실험 데이터는 UNIQUAC과 WILSON 모델식을 통해 상관관계 하였고 상관관계 결과 RMSE와 ADD값은 전반적으로 0.05 이하의 값을 보여 잘 맞추어짐을 알 수 있었다.

진동밀도계를 사용하여 20 °C에서 혼합물의 과잉몰부피를 측정한 결과 결과값을 Redlich-Kister 다항식으로 잘 맞추어 그 계수를 정할 수 있었다. Gibbs/Duhem 식을 근거한 열역학적 건전성 테스트를 수행한 결과 $\delta(G^E/RT)$ 값이 ± 0.2 이내에 분포하는 것을 통해 기-액 평형 실험 데이터의 건전성을 확인할 수 있었다.

감 사

본 연구는 국토교통부 플랜트연구개발사업의 연구비지원(18IFIP-B089073-04)에 의해 수행되었으며 연구비지원에 감사드립니다.

References

1. Lide, D. R., ed., CRC Handbook of Chemistry and Physics (86th ed.). Boca Raton (FL): CRC Press(2005).

2. Arnold, D., Plank, C., Erickson, E. and Pike, F., "Solubility of Benzene in Water," *Industrial & Engineering Chemistry Chemical & Engineering Data Series.*, **3**(2), 253-256(1958).
3. Smiljanić, J. D., Kijevčanin, M. Lj., Djordjević, B. D., Grozdanić, D. K. and Šerbanović, S. P., "Densities and Excess Molar volumes of the Ternary Mixture 2-butanol + chloroform + benzene and Binary Mixtures 2-butanol + chloroform, or + benzene over the Temperature Range (288.15 to 313.15) K," *Journal of Chemical & Engineering Data*, **53**(8), 1965-1969(2008a).
4. Kijevčanin, M. Lj., Purić, I. M., Radović, I. R., Djordjević, B. D. and Šerbanović, S. P., "Densities and Excess Molar Volumes of the Binary 1-Propanol + Chloroform and 1-Propanol + Benzene and Ternary 1-Propanol + Chloroform + Benzene Mixtures at (288.15, 293.15, 298.15, 303.15, 308.15, and 313.15) K," *J. Chem. Eng. Data*, **52**(5), 2067-2071(2007).
5. Tanaka, R. and Toyama, S., "Excess Molar Volumes and Excess Molar Heat Capacities for Binary Mixtures of (Ethanol + Benzene, or Toluene, or o-Xylene, or Chlorobenzene) at a Temperature of 298.15 K," *J. Chem. Eng. Data*, **42**(5), 871-874(1997).
6. Coker, A. Kayode, Ludwig, Ernest E., Ludwig's Applied Process Design for Chemical And Petrochemical Plants. 1. Elsevier. p. 114(2007).
7. Grayson, M., Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 3rd ed., Wiley, New York(1978).
8. Kim, H.-D., Hwang, I.-C. and Park, S.-J., "Isothermal Vapor-liquid at 323.15 K and Excess Molar Volumes and Refractive Indices at 298.15 K for the Ternary System Propyl Vinyl Ether + 1-propanol + benzene and Its Binary Sub-systems," *Fluid Phase Equil.*, **274**, 73-79(2008).
9. Ovejero, G., Dolores Romero, M., Diez, E., Lopes, T. and Diaz, I., "Evaluation of (vapor+liquid) Equilibria for the Binary Systems(1-octanol+cyclohexane) and (1-octanol+n-hexane), at Low Alcohol Composition," *J. Chem. Thermodynamics*, **40**, 1617-1620 (2008).
10. Abrams, D. S. and Prausnitz, J. M., "Statistical Thermodynamics of Liquid Mixtures: A New Expression for the Excess Gibbs Energy of Partly or Completely Miscible Systems," *AIChE J.*, **21**, 116-128(1975).
11. Wilson, G. M. and Deal, C. H., "Activity Coefficients and Molecular Structure," *Ind. Chem. Fundam.*, **1**, 20-23(1962).
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. 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 KONG-HAK*, **35**(1), 46-54(1997).
14. Artal, M., Embid, J. M., Otin, S. and Velasco, I., "Isothermal Vapor-liquid equilibria of Bromochloromethane or 1-bromo-2-chloroethane + tetrachloromethane or Benzene. Experimental Measurements and Analysis in Terms of Group Contributions," *Fluid Phase Equil.*, **154**, 223-239(1999).
15. 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. Thermodynamics*, **41**, 184-188(2009).
16. Smith, J. M., Van Ness, H. C. and M. M. Abbott, Introduction to

- Chemical Engineering Thermodynamics, 7th ed., McGraw-Hill, INC(2005).
17. Prausnitz, J. M., Lichtenthaler, R. N. and Azevedo, E. G. de, "Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria," 2th ed., Prentice Hall(1986).
 18. 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 Equil.*, **272**, 84-92(2008).
 19. Dean, J. A., LANGE'S Handbook of CHEMISTRY, 5th ed., McGRAW – HILL, INC(1997).
 20. Reid, R. C., Prausnitz, J. M. and Poling, B. E., The Properties of Gases and Liquids, 4th ed., McGraw-Hill, New York(1987).
 21. 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).
 22. 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. Korean Ind. Eng. Chem.*, **15**, 791-796(2004).
 23. 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 Equil.*, **132**, 215-223(1997).
 24. Jang, H.-G. and Kang, C.-H., "Isobaric Vapor-liquid Equilibrium of 1-propanol and Bromochloromethane system at Subatmospheric Pressures," *Appl. Chem. Eng.*, **21**(3), 295-300(2010).
 25. Brandrup J., Immergut E. H. and Grulke E. A., "Polymer Handbook," 4th ed., III/59~61, Wiley Interscience(1998).
 26. Kang, D. Y., Jang, H. G., Han, C. N., Rho, S. G., Cho, D. L. and Kang, C. H., "Isobaric Vapor-Liquid Equilibrium of Toluene and Cresol Systems," *Korean Chem. Eng. Res.*, **47**(6), 755-761(2009).