

## NMF를 포함하는 이성분계의 등온 기-액 평형과 삼성분계 액-액 평형

박소진<sup>†</sup> · 한규진 · 원동복 · 오종혁 · 최영운\*

충남대학교 공과대학 신소재공학부  
305-764 대전시 유성구 궁동 220

\*한국지질자원연구원 자원활용소재연구부  
305-350 대전시 유성구 가정동 30

(2004년 9월 23일 접수, 2005년 1월 20일 채택)

## Binary Vapor-Liquid Equilibria and Ternary Liquid-Liquid Equilibria for NMF Contained Systems

So-Jin Park<sup>†</sup>, Kyu-Jin Han, Dong-Bok Won, Jong-Hyeok Oh and Young-Yoon Choi\*

Division of New Materials Engineering, College of Engineering, Chungnam National University,  
220, Gung-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-764, Korea

\*Minerals & Materials Processing Division, Korea Institute of Geoscience & Mineral Resources,  
30, Gajeong-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-350, Korea

(Received 23 September 2004; accepted 20 January 2005)

### 요 약

Water+n-methylformamide(NMF), benzene+NMF 그리고 toluene+NMF의 353.15 K 이성분계 등온 기-액상평형을 headspace gas chromatography(HSGC)로 측정하였고, NMF+benzene+n-heptane과 NMF+toluene+n-heptane 삼성분계에 대한 298.15 K 액-액상평형을 tie-line 측정법으로 결정하였다. 이성분계 기-액상평형 데이터는 공비점이 없었으며,  $g^E$  모델식(Margules, van Laar, Wilson, NRTL, UNIQUAC)에 비교적 작은 편차로 잘 상관되었다. 삼성분계 tie-line 데이터는 NRTL식과 UNIQUAC식을 이용하여 상관과 추산을 병행하였으며, Hirata-Fujita식과 Maior-Swenson식을 이용하여 정확도를 검증하였다.

**Abstract** – Binary isothermal vapor-liquid equilibrium(VLE) data were measured for water+n-methylformamide(NMF), benzene+NMF and toluene+NMF systems by using headspace gas chromatography(HSGC) at 353.15K. Additionally, the ternary liquid-liquid Equilibrium(LLE) data were determined by measuring of tie-line for the systems of NMF+benzene+n-heptane and NMF+toluene+n-heptane at 298.15 K. The measured isothermal binary VLE data have no azeotropes and were correlated well with  $g^E$  model equations of Margules, van Laar, Wilson, NRTL and UNIQUAC. The experimental ternary tie line data were also correlated well with NRTL and UNIQUAC models. Besides their accuracy was analyzed by Hirata-Fujita and Maior-Swenson equations.

Key words: n-Methylformamide (NMF), Binary Vapor-Liquid Equilibrium, Ternary Liquid-Liquid Equilibrium, Tie Line, Correlation

### 1. 서 론

물질전달의 구동력은 농도 차이나 활동도 차이이며, 따라서 물질 전달에 기초를 둔 대부분의 화학 분리공정은 기계적 분리조작과는 달리 증기압, 용해도 또는 확산도의 차이를 이용한다. 이러한 물질 분리의 범주에 속하는 방법에는 증류, 추출, 흡착, 결정화, 크로마토그래피 등 여러 방법이 있으며, 이들 분리장치와 공정의 최적개발에는 정확한 상평형 및 물성자료와 함께 적절한 분리체의 개발이 필수적이다.

현재까지 대표적인 분리공정은 증류이지만, 다 에너지 소비 공정이라는 점에 비추어, 에너지를 절감하면서 대규모 생산을 수행할 수 있는 가시적인 대체 분리공정으로 추출공정을 생각할 수 있다[1]. 그러나 추출공정으로의 전환에는 대량생산과 연관된 충분한 분리능을 갖는 용매의 선택이 선행되어야 한다. 용매의 능력을 결정짓는 분리능은 관련 상평형 및 무한희석 활동도계수( $\gamma^\infty$ ), 분배계수 등에 의존된다. 따라서 용매추출 공정을 설계, 운전하기 위해서는 일반적으로 용매를 포함한 삼성분계 액-액 상평형도와 혼합물성 등에 대한 이해가 필수적이며, 또한 용매와 용질 간의 분리를 위한 이성분계 기-액 평형도 필요로 하게 된다. 저자들은 그동안 방향족 화합물의 추출용제 등으로 다양하게 사용되는 n,n-dimethylformamide(DMF)

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: sjpark@cnu.ac.kr

의 상평형과 혼합물성 및 분배계수 등을 체계적으로 측정하여 왔다. 본 논문에서는 DMF와 같은 성질의 화합물로 새로운 용매로서의 가능성을 보이는 n-methylformamide(NMF)를 선택하여, 용매로서의 분리능 및 분리공정에 대한 적용성을 확인하기 위하여, 일차적으로 benzene, toluene 등의 방향족 화합물과 water와의 이성분 혼합계에 대한 353.15 K 등온 기-액 상평형 및 298.15 K에서의 NMF+benzene+n-heptane과 NMF+toluene+n-heptane 삼성분계 액-액 상평형 연구를 headspace gas chromatography(HSGC)법과 자체 제작한 2중 glass cell에 의한 stirring method를 이용하여 각각 수행하였다.

NMF계에 대한 상평형 및 물성자료는, DDB(dortmund data bank, 2004 version)로 검색한 결과 NMF+benzene+n-heptane계의 액-액 상평형 데이터는 1965년 Steib[2]가 293, 313, 333 K에서 측정한 자료가 전부이며, NMF+toluene+n-heptane계의 삼성분 액-액평형 데이터는 발표된 자료가 없었다. 이성분계 기-액평형과 관련해서도 NMF+toluene계의 측정데이터는 발표된 자료가 없었으며, NMF+benzene, NMF+water의 경우 본 논문에서 측정한 353.15 K 조건에서의 데이터는 찾아볼 수 없었다.

측정된 기-액평형 데이터는 범용  $g^E$  모델식에 상관시켜 보았으며, 삼성분계의 tie line 데이터는 NRTL식[3]과 UNIQUAC식[4]으로 상관시켰고, 조성을 매개로 한 Hand[5] 및 Hirata-Fujita[6]식으로 측정 데이터의 건전성을 확인하였다.

## 2. 이 론

기-액 상평형식은 낮은 압력하에서 액상의 비이상성만을 활동도 계수로 나타낸 수정된 Raoult의 법칙으로 다음과 같이 간단히 나타낼 수 있다.

$$y_i P = x_i \gamma_i P_i^s \quad (1)$$

이미 발표한 바와 같이 미량분석법인 head space analysis를 물리 화학적으로 응용하기 위해 Kolb[7]는 실험을 통해 gas chromatography (GC)의 크로마토그램 피크면적이 증기압과 비례한다는 사실을 입증하였고, 이를 열역학적 관계수식을 이용하여 나타내면 식 (2), (3)과 같이 개개 성분의 활동도계수를 구할 수 있다.

$$\ln \gamma_1 = \int_1^P \ln(\gamma_1/\gamma_2) dx_1 + x_2 \ln(\gamma_1/\gamma_2) \quad (2)$$

$$\ln \gamma_2 = \int_1^P \ln(\gamma_1/\gamma_2) dx_1 + x_1 \ln(\gamma_1/\gamma_2) \quad (3)$$

이어서 물질수지식과 초기 주입한 성분의 농도로부터 분압과 기-액 상 평형조성을 구할 수 있으며, 사용한 열역학적 관계수식은 이미 여러 차례 발표한 바와 같다[8-10].

액-액평형 역시 서로 다른 액상 I, II에서 화학 퍼텐셜로 나타내어 식 (4)와 같이 표현된다.

$$\mu_i^I = \mu_i^{II} \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad (4)$$

실험값을 상관하는데 사용한 NRTL식과 UNIQUAC식의 매개변수는 각각 다음 식 (5), (6)과 같이 정의된다.

$$\text{NRTL: } \tau_{ij} = \frac{(g_{ij} - g_{ii})/R}{T} \quad (5)$$

$$\text{UNIQUAC: } \tau_{ij} = \exp\left(\frac{-(u_{ij} - u_{ii})/R}{T}\right) \quad (6)$$

식 (5), (6)의 각 이성분 매개변수의 결정은 식 (7)의 목적함수(O.F.)를 이용하여 삼성분계 tie-line 데이터의 실험값과 계산값의 물분율 차를 최소화하도록 함으로써 이루어진다.

$$\text{O.F.} = \min \sum_i \sum_j \sum_k \{x_{ijk}(\text{exp.}) - x_{ijk}(\text{cal.})\}^2 \quad (7)$$

Tie-line 실험데이터와 매개변수에 의한 상관계산값의 평균제곱근 편차(root mean square deviation, RMSD)는 식 (8)을 이용하여 계산하였다.

$$\text{RMSD} = \left[ \sum_i \sum_j \sum_k \left[ \frac{x_{ijk}(\text{exp.}) - x_{ijk}(\text{cal.})}{6N} \right]^2 \right]^{1/2} \quad (8)$$

여기서 N은 실험에 의해 결정된 tie-line의 수이다.

액-액 평형 실험 데이터의 정확도를 확인하기 위한 조성의 함수로는, 성분의 분배율을 조성의 함수로 나타내 줌으로써 측정데이터의 검정이나 내삽에 이용되고 있는 식들로 Bachman-Brown식, Hand식, Ishida식, Othmer-Tobias식, Hirata-Fujita식 및 Maior-Swenson식 등이 있다. 이 식들은 모두  $Y=AX+B$ 의 일차함수 형태를 가지고 있으며, Fig. 4, 5에 나타낸 Hirata-Fujita식과 Maior-Swenson식은 다음과 같다.

Hirata-Fujita식;  
 $\log[x_{21}/(100-x_{21})] = A \log[x_{23}/(100-x_{23})] + B \quad (9)$

Maior-Swenson식;  
 $\log[(100-x_{21})/x_{21}] = A \log[(100-x_{23})/x_{23}] + B \quad (10)$

여기서  $x_{21}$ 은 NMF(1)가 많은 상에서의 2성분의 조성이며,  $x_{23}$ 은 n-heptane(3)이 많은 상에서의 2성분의 조성을 의미한다.

## 3. 실 험

### 3-1. 시약

실험에서 사용한 NMF는 Aldrich사의 시판시약을 사용하였고, 다른 시약들은 Junsei사와 D.S.P. 사의 시판시약을 사용하였다. GC 분석결과 모두 99.5% 이상의 순도를 나타내었으므로 추가적인 정제 없이 Fluka사의 분자체 (4Å)로 건조한 후 실험에 사용하였다. Table 1에는 이들의 물성과 순도를 나타내었다.

### 3-2. 실험장치 및 방법

각 이성분계의 기-액평형 측정은 HP 19395A headspace sampler(HSS)와 5890 ser.II gas chromatography(GC) 그리고 3394 integrator를 연결하여 사용하였다. HSS는 298.15 K-423.15 K 범위에서  $\pm 0.1$  K의 오차로써 항온 시킬 수 있는 항온조와 six port valve를 통해 자동으로 시료채취를 할 수 있는 system으로 구성되어 있으며, 항온조는 24개의 glass vial을 수용할 수 있다. 평형용기로 사용되는 glass vial 내에서 평형에 이른 기상의 조성은 electro-pneumatic sampling system의 transfer line을 통해 GC로 주입되고, 검출된 각 성분의 피크면적은 적분기로 적분되어 평형조성 계산에 사용하게 된다. 시료 제조는 휘발성이 낮은 물질을 미리 물분율에 맞추어 계산한 양만큼 미량저울(AND Company, HA-202M)로 무게를 측정하며 10 ml의 glass vial에 주입시킨 후 밀봉하고 휘발성이 높은 물질을 나머지 양

**Table 1. Physical properties of pure components**

Chemicals	Supplier	Molecular weight <sup>a</sup>	Boiling point <sup>a</sup> (°C)	Density (at 25°C)		G.C Analysis (wt%)
				Present study	Lit. value <sup>a</sup>	
water	D.S.P	18.02	100.00	0.9971	0.9970	no impurity
n-heptane	Junsei	114.10	98.00	0.6837	0.6840	no impurity
NMF	Aldrich	59.07	199.51	0.9986	0.9988	99%+
benzene	Junsei	78.12	80.10	0.8736	0.8737	no impurity
toluene	Junsei	92.14	110.70	0.8619	0.8623	no impurity

a: Data from Dortmund Data Bank(DDB, version 1998)

만큼 주입하여 전체 약 3 ml의 시료로 제조하였다. 제조된 시료는 HSS 내의 항온조에 넣고 2시간 이상 등온을 유지시켜 vial 내에서 휘발된 기상과 액상이 평형에 도달되게 한 후 기상만을 분석하였다. 액-액 평형 측정은 shaking method를 응용한 장치를 자체 제작하여 사용하였다. 제작된 액-액 평형 셀은 빠른 평형에 도달될 수 있게끔 약 200 ml 용량의 2중 자켓으로 하여, 내부에는 약 40 ml의 시료를 넣고, 외부 자켓은 항온조를 이용하여 측정온도인 298.15 K로 항온된 실리콘 오일을 순환시켜 측정온도를 유지시켰다. 항온조는 Lauda사의 MD20 항온조와 동(同)사의 DLK15 냉각기를 이용하여 순환 매체를 ±0.02 K의 온도 편차범위로 일정하게 유지시켰다. 이때 항온조의 온도는 Lauda사의 R46 정밀 온도계와 IBM PC로 실시간으로 모니터링 하였다. Tie line을 측정하기 위해 제조된 삼성분 혼합 시료는 자석교반기로 RPM 1200 이상으로 충분히 교반하며 약 8시간 이상 교반한 후 24시간 이상 방치하여 상을 분리시킨 후에, 주사기를 이용하여 시료를 각각 채취하여 분석하였다. 기-액 및 액-액 평형조성의 분석은 gas chromatography(GC, Hewlett Packard, 5,890 ser.II)를 이용하여 시행하였고, 고정상으로는 polyethylene glycol이 코팅되어 있는 HP-FFAP capillary column(25 m×0.2 mm×0.3 μm)을 사용하였으며 TCD를 사용하여 검출하였다. 운반기체는 99.999% 이상의 고순도 헬륨가스를 사용하였다.

**4. 결과 및 고찰**

**4-1. 등온 기-액 평형**

Water(1)+NMF(2), benzene(1)+NMF(2) 및 toluene(1)+NMF(2) 각 이성분계에 대해 353.15 K에서 측정된 기-액 평형 데이터를 Table 2에 나타내었고, 이들에 대한 기-액 상평형도로서 x-y 도표와 P-x-y 도표를 Fig. 1에 나타내었다. NMF의 비점이 상압에서 471.5 K인 관계로 이성분계 혼합물질과의 큰 비점차이로 인해 기-액평형 데이터는 측정된 세 이성분계에서 모두 매우 비이상적인 형태를 보인다. 따라서 모든 혼합계들이 증류공정에 의해 쉽게 분리될 수 있을 것이다. 도표에서 실선으로 나타낸 것은 Margules, van Laar, Wilson, NRTL, UNIQUAC g<sup>E</sup> 모델식 중에서 실험값과 가장 작은 편차를 보인 상관식의 매개변수를 이용한 계산값을 도시한 결과이다.

측정값의 상관에 사용한 g<sup>E</sup> 모델식들의 매개변수는 다음과 같다.

Wilson:  $A_{ij} = (\gamma_{ij} - \gamma_{ii}) \text{ cal/mol}$

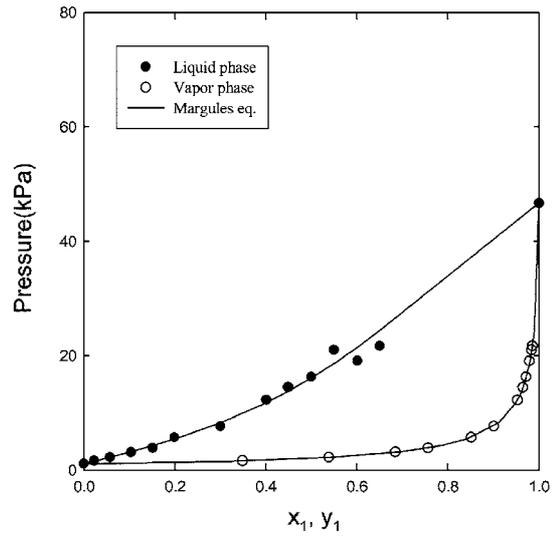
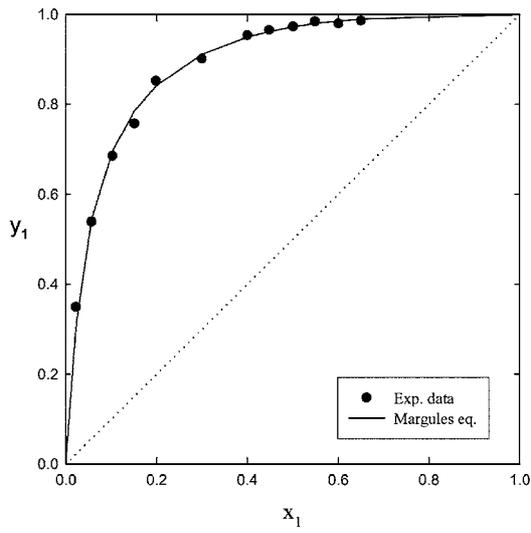
NRTL:  $A_{ij} = (g_{ij} - g_{ji}) \text{ cal/mol}$

UNIQUAC:  $A_{ij} = (u_{ij} - u_{ji}) \text{ cal/mol}$

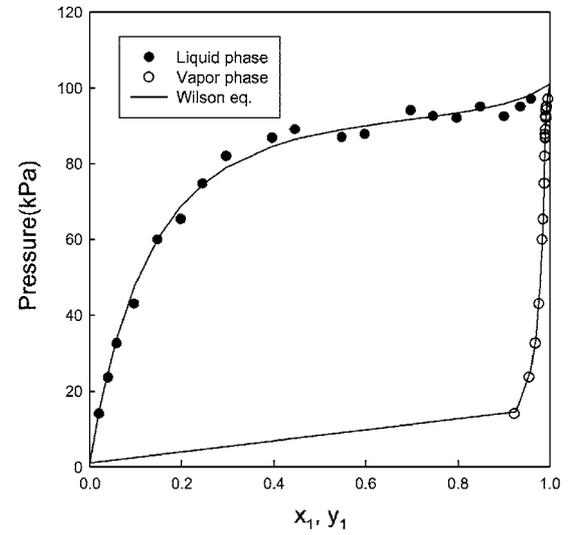
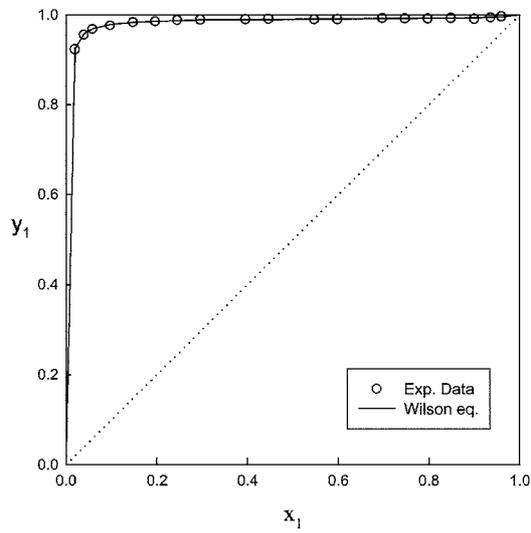
Table 2에 나타낸 전압 P는 직접 측정된 값이 아닌, 실험데이터로부터 열역학적 관계수식을 이용해 계산된 값이며[8-10], 활동도계수

**Table 2. VLE data for water(1)+NMF(2), benzene(1)+NMF(2) and toluene(1)+ NMF(2) systems at 353.15K**

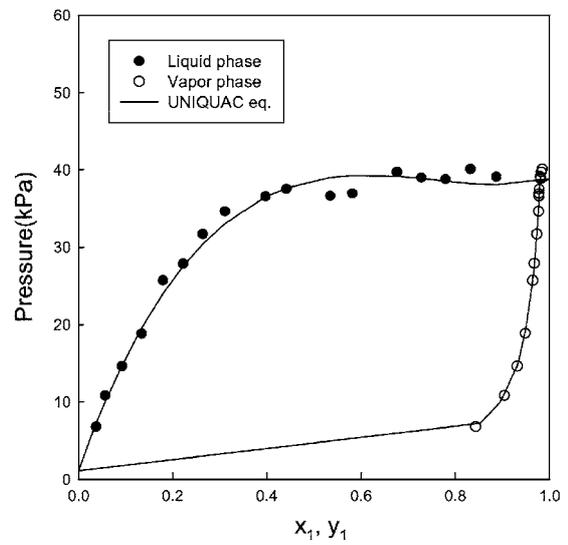
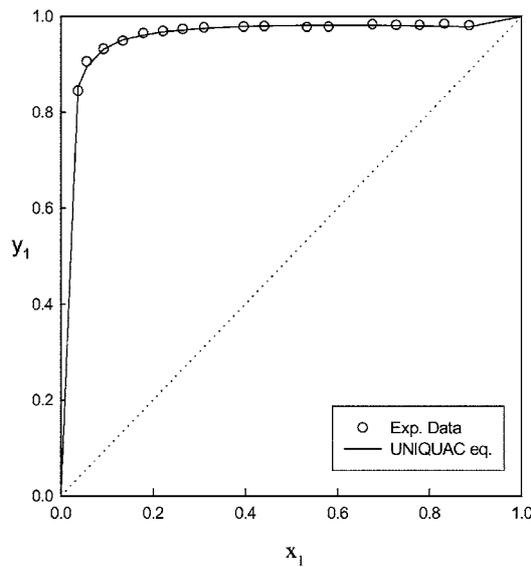
P/kPa	x <sub>1</sub>	y <sub>1</sub>	1	2
Water(1)+NMF(2)				
1.6382	0.0230	0.3494	0.5335	1.0018
2.2447	0.0579	0.5389	0.4482	1.0087
3.1342	0.1034	0.6855	0.4452	1.0091
3.8763	0.1517	0.7571	0.4148	1.0188
5.7197	0.1994	0.8523	0.5242	0.9686
7.6697	0.3005	0.9012	0.4930	0.9944
12.2368	0.4009	0.9536	0.6239	0.8705
14.4526	0.4487	0.9655	0.6666	0.8302
16.2816	0.5006	0.9728	0.6783	0.8149
21.0000	0.5498	0.9842	0.8058	0.6748
19.0658	0.6011	0.9800	0.6663	0.8795
21.6855	0.6508	0.9861	0.7044	0.7911
Benzene(1)+NMF(2)				
14.1082	0.0203	0.9232	6.3509	1.0017
23.6554	0.0400	0.9550	5.5878	1.0054
32.6666	0.0590	0.9680	5.3030	1.0080
43.0178	0.0973	0.9762	4.2731	1.0267
59.9724	0.1482	0.9837	3.9409	1.0378
65.3613	0.1972	0.9853	3.2338	1.0818
74.7952	0.2460	0.9877	2.9724	1.1073
81.9773	0.2962	0.9891	2.7099	1.1452
86.8155	0.3960	0.9899	2.1483	1.3137
89.0153	0.4460	0.9904	1.9569	1.4015
87.0355	0.5481	0.9897	1.5559	1.8028
87.7728	0.5977	0.9899	1.4390	2.0014
94.1323	0.6975	0.9920	1.3254	2.2434
92.5457	0.7468	0.9915	1.2163	2.8247
92.0191	0.7982	0.9913	1.1313	3.5875
95.0109	0.8484	0.9928	1.1005	4.1171
92.4711	0.9003	0.9910	1.0075	7.5997
95.0162	0.9362	0.9938	0.9986	8.3125
97.0800	0.9594	0.9962	0.9979	8.2712
Toluene(1)+NMF(2)				
6.7554	0.0378	0.8437	3.8771	0.9943
10.8164	0.0565	0.9050	4.4642	0.9870
14.6148	0.0925	0.9314	3.7906	1.0012
18.8278	0.1345	0.9486	3.4190	1.0132
25.6966	0.1792	0.9645	3.5608	1.0059
27.8710	0.2219	0.9680	3.1311	1.0391
31.6974	0.2644	0.9730	3.0033	1.0528
34.6212	0.3111	0.9762	2.7973	1.0828
36.5557	0.3968	0.9779	2.3198	1.2151
37.4876	0.4417	0.9789	2.1392	1.2851
36.6037	0.5344	0.9773	1.7236	1.6140
36.9090	0.5815	0.9778	1.5981	1.7749
39.6941	0.6768	0.9825	1.4838	1.9473
38.9981	0.7282	0.9812	1.3531	2.4374
38.7901	0.7789	0.9809	1.2579	3.0319
40.0687	0.8319	0.9840	1.2204	3.4469
39.0661	0.8867	0.9801	1.1119	6.2010



(a)



(b)



(c)

Fig. 1. VLE for water(1)+NMF(2), benzene(1)+NMF(2) and toluene(1)+NMF(2) systems at 353.15 K.

**Table 3.  $g^E$  model parameters and mean deviations between calculated and experimental vapor-phase mole fraction ( $\Delta y_1$ )<sup>a</sup> for three binary systems at 353.15 K**

Model eq.	$A_{12}$	$A_{21}$	$\alpha$	$\Delta y_1$
Water(1)+NMF(2)				
Margules	-0.7792	-1.5971		0.0105
van Laar	-0.9382	-1.7955		0.0176
Wilson	-36.9217	-495.4246		0.0108
NRTL	953.3856	-1258.2328	0.3000	0.0110
UNIQUAC	-56.5235	-603.8670		0.0107
Benzene(1)+NMF(2)				
Margules	1.7344	2.2941		0.0016
van Laar	1.7613	2.3358		0.0014
Wilson	486.6533	1751.7634		0.0011
NRTL	1261.7312	527.2739	0.2955	0.0012
UNIQUAC	686.0808	38.2989		0.0012
Toluene(1)+NMF(2)				
Margules	1.2814	2.7656		0.0040
van Laar	1.4524	3.1363		0.0030
Wilson	53.9012	27408.1949		0.0037
NRTL	2093.4166	172.0716	0.2964	0.0030
UNIQUAC	1397.7635	-277.6223		0.0029

a:  $\Delta y_1 = \frac{y_{exp} - y_{cal}}{N}$ , N: number of data point

**Table 4. Measured ternary LLE data for NMF(1)+benzene(2)+*n*-heptane(3) and NMF(1)+toluene(2)+*n*-heptane(3) systems at 298.15 K**

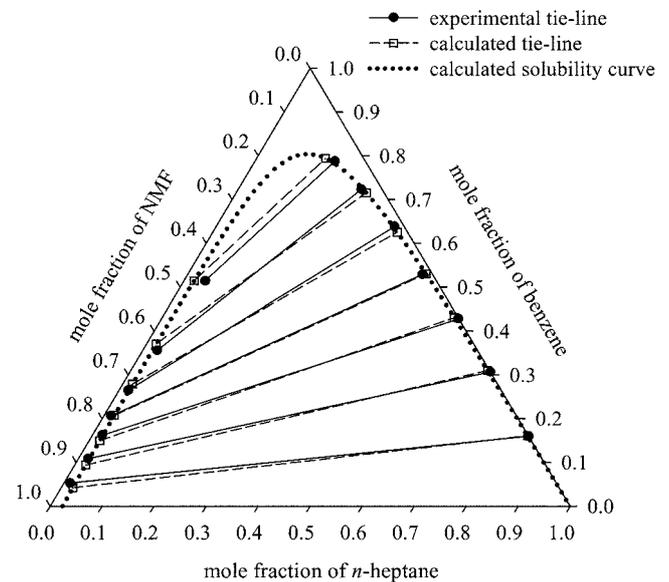
NMF(1)+benzene(2)+ <i>n</i> -heptane(3)					
NMF rich phase			<i>n</i> -heptane rich phase		
$x_1$	$x_2$	$x_3$	$x_1$	$x_2$	$x_3$
0.9344	0.0529	0.0127	0.0000	0.1598	0.8402
0.8721	0.1084	0.0195	0.0000	0.3066	0.6934
0.8182	0.1622	0.0196	0.0009	0.4279	0.5712
0.7795	0.2062	0.0143	0.0192	0.5289	0.4519
0.7173	0.2646	0.0181	0.0180	0.6386	0.3434
0.6156	0.3561	0.0283	0.0397	0.7233	0.2370
0.4447	0.5141	0.0412	0.0577	0.7881	0.1542
NMF(1)+toluene(2)+ <i>n</i> -heptane(3)					
NMF rich phase			<i>n</i> -heptane rich phase		
$x_1$	$x_2$	$x_3$	$x_1$	$x_2$	$x_3$
0.9551	0.0428	0.0021	0.0000	0.1551	0.8449
0.9210	0.0768	0.0022	0.0000	0.2966	0.7034
0.8745	0.1138	0.0117	0.0000	0.4271	0.5729
0.8304	0.1512	0.0184	0.0026	0.5442	0.4532
0.8004	0.1832	0.0164	0.0175	0.6390	0.3435
0.7721	0.2130	0.0149	0.0405	0.7114	0.2481
0.6780	0.3133	0.0087	0.0465	0.8753	0.0782

$\gamma_1, \gamma_2$ 는 식 (2), (3)에 의하여 계산된 결과이다. Table 3에는 실험을 통해 얻어진 평형 데이터를 각각의  $g^E$  모델식들에 합치하여 얻어진 매개변수와, 실험값과 상관식으로 계산된 값과의 기상조성평균편차를 명시하였다. 상관식들에 따른 편차는 큰 차이가 없었으나, water+NMF 혼합계는 Margules식에 대해서, benzene+NMF 혼합계는 Wilson식에 대해서 그리고 toluene+NMF 혼합계는 UNIQUAC식에 대해서 각각 가장 좋은 일치성을 보였다.

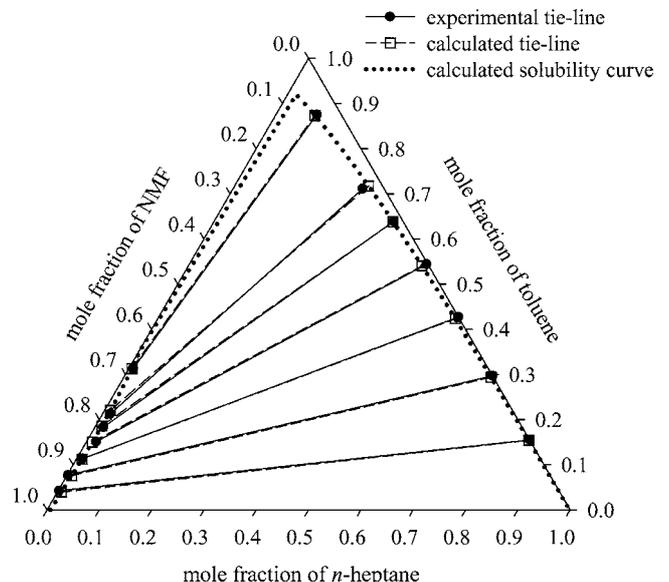
**4.2. 삼성분계 액-액 평형**

298.15 K에서 측정된 NMF(1)+benzene(2)+*n*-heptane(3)과 NMF(1)+toluene(2)+*n*-heptane(3) 혼합계의 tie-line에 따른 액-액 상평형 결과

를 Table 4에 나타내었고, 상관식에 의한 tie line 값과 계산된 용해도값을 실험값과 함께 Fig. 2와 3에 도시하였다. Fig. 2와 3에서 보는 바와 같이 전 조성범위에서 실험치와 계산치가 비교적 잘 일치함을 알 수 있고, 또한, benzene과 toluene의 비슷한 성격상 tie line의 기울기가 서로 유사한 경향을 보이며, 용해도 곡선의 영역 또한 유사하므로 heptane-benzene계나 heptane-toluene계에 대해 NMF가 비교적 동일한 분리 성능을 보일 것임을 알 수 있다. 또한 이들 계는 Treyball에 의한 분류방식에 의하면 부분 혼합계가 하나만 존재하는 닫힌계(closed system)임을 알 수 있다.  $g^E$  모델에 의한 상관계산 결과 NMF(1)+benzene(2)+*n*-heptane(3)계는 UNIQUAC식이 보다 작은 편차로 상관되었고 NMF(1)+toluene(2)+*n*-heptane(3)계의 경우 NRTL식이 보다 좋은 상관관계를 나타내었다. Fig. 2와 3에서 파선으로 나타낸 tie-line은 각각 UNIQUAC식과 NRTL식에 의한



**Fig. 2. LLE for NMF(1)+benzene(2)+*n*-heptane(3) system at 298.15 K.**



**Fig. 3. LLE for NMF(1)+toluene(2)+*n*-heptane(3) system at 298.15 K.**

**Table 5. Fitted binary parameters of the NRTL equation for ternary liquid-liquid equilibria**

System	$(g_{ij}-g_{ji})/R$	$(g_{ji}-g_{ii})/R$	$\alpha$	RMSD
NMF(1)+benzene(2)+ <i>n</i> -heptane(3)				
(1)+(2)	-193.00	821.24	0.2	0.0101
(2)+(3)	435.24	-516.09	0.2	
(1)+(3)	626.11	1779.70	0.2	
NMF(1)+toluene(2)+ <i>n</i> -heptane(3)				
(1)+(2)	-22.67	951.63	0.2	0.0050
(2)+(3)	-252.29	362.52	0.2	
(1)+(3)	975.21	1632.80	0.2	

**Table 6. Fitted binary parameters of the UNIQUAC equation for ternary liquid-liquid equilibria**

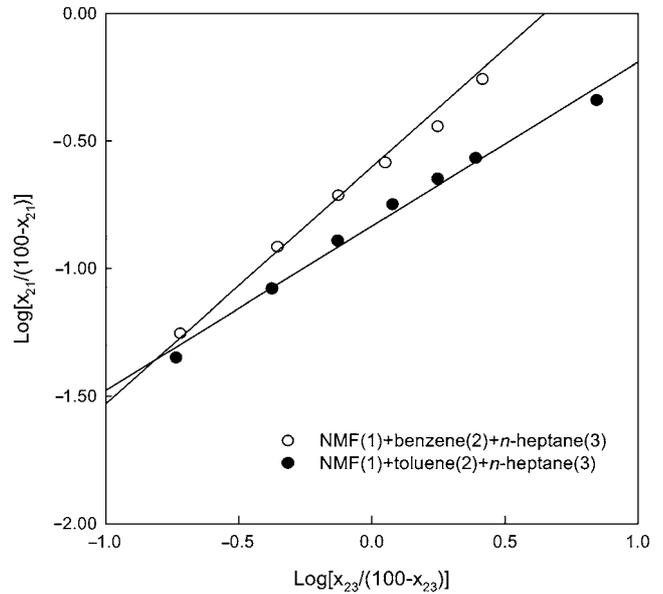
System	$(u_{ij}-u_{ji})/R$	$(u_{ji}-u_{ii})/R$	RMSD
NMF(1)+benzene(2)+ <i>n</i> -heptane(3)			
(1)+(2)	-119.36	416.41	0.0086
(2)+(3)	223.32	-214.72	
(1)+(3)	1.26	1105.20	
NMF(1)+toluene(2)+ <i>n</i> -heptane(3)			
(1)+(2)	-83.84	526.96	0.0052
(2)+(3)	-129.29	197.47	
(1)+(3)	73.59	907.60	

계산값을 나타내며, 점선은 역시 각 상관식을 이용하여 계산된 용해도 곡선을 나타내고 있는데, 실험에 의한 평형조성값과 상관매개변수에 의한 계산값이 최대 1.01% 이내의 편차로 잘 일치하고 있음을 확인할 수 있다. 실험값의 상관에 의해 결정된 NRTL식과 UNIQUAC식 매개변수와 최소자승법에 의한 평균편차를 Table 5와 6에 각각 제시하였다.

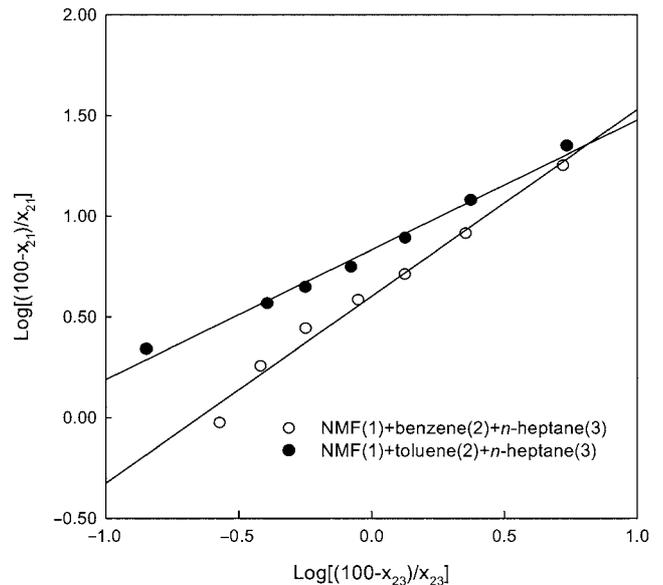
한편, 액-액 평형 실험 데이터의 정확도를 확인하기 위하여 성분의 분배율을 조성의 1차 함수로 나타내주는 Bachman-Brown식, Hand식, Ishida식, Othmer-Tobias식, Hirata-Fujita식 및 Maior-Swenson식에 적용시켜 보았으며, 그 결과인 실험 데이터와의 상관계수값을 Table 7에 나타내었다. 표에서  $r$ 값은 직선도로써, NMF(1)+benzene(2)

**Table 7. Consistency of tie line data for NMF containing ternary systems at 298.15 K**

Equation	NMF(1)+benzene(2)+ <i>n</i> -heptane(3)	NMF(1)+toluene(2)+ <i>n</i> -heptane(3)
Bachman-Brown	A= -0.0399 B=4.8258 $r=0.9565$	A= -0.2442 B=23.1932 $r=0.7495$
Hand	A=0.2138 B=0.0083 $r=0.9852$	A=0.0335 B=0.1124 $r=0.8617$
Ishida	A=0.7658 B=0.1515 $r=0.9726$	A=0.8340 B=0.2278 $r=0.9896$
Othmer-Tobias	A=0.8082 B= -0.5764 $r=0.9868$	A=0.5613 B= -0.8234 $r=0.9504$
Hirata-Fujita	A=0.9274 B= -0.6030 $r=0.9833$	A=0.6437 B= -0.8337 $r=0.9895$
Maior-Swenson	A=0.9274 B=0.6030 $r=0.9833$	A=0.6437 B=0.8337 $r=0.9895$



**Fig. 4. Hirata-Fujita correlation for NMF(1)+benzene(2)+*n*-heptane(3) and NMF(1)+toluene(2)+*n*-heptane(3) systems at 298.15 K.**



**Fig. 5. Maior-Swenson correlation for NMF(1)+benzene(2)+*n*-heptane(3) and NMF(1)+toluene(2)+*n*-heptane(3) systems at 298.15 K.**

+*n*-heptane(3)계와 NMF(1)+toluene(2)+*n*-heptane(3)계에 대한 이들 상관식의 기울기(A)와 절편(B)을 직선도  $r$ 과 함께 나타내었다. 표에서와 같이 Hirata-Fujita식 및 Maior-Swenson식이 두 삼성분계에 대해 공히 0.983 이상의 좋은 직선도를 보이므로, 이들 식에 의하여 보다 좋은 실험 데이터의 건전성을 확인할 수 있다. Fig. 4와 5는 Hirata-Fujita식과 Maior-Swenson식에 대한 상관결과를 도시한 것이다.

### 5. 결 론

Water+NMF, benzene+NMF 및 toluene+NMF 이성분 혼합계의 353.15 K 기-액평형에서 공비점은 없었으며, NMF와의 큰 비점 차

이로 인해 이상성으로부터 큰 양의 편차를 보였다. 측정값은  $g^E$  모델식들에 합치시켜 본 결과 기상조성이  $\pm 1\%$  오차 이내로 비교적 좋은 상관관계를 보였다. 298.15 K에서 NMF+benzene+n-heptane과 NMF+toluene+n-heptane 삼성분계 액-액 평형 데이터는 Treyball 등이 분류한 삼성분계 액-액 평형 곡선 형태 Type I에 해당하며, NRTL 식과 UNIQUAC식에 의한 상관계산 결과 NMF+benzene+n-heptane 계에 대해 액상조성편차가 1.01%와 0.86%의 오차를 보였고, NMF+toluene+n-heptane 계에 대해서는 0.50%와 0.52%의 오차를 각각 보이고 있어 실험치와 계산치가 비교적 잘 상관됨을 알 수 있다. 또한, 액-액 평형 도표로부터 tie-line이 추출 잔류상으로 치우침으로, 용매로써 이들 계에 적용하기 보다는 NMF의 보다 많은 다른 계에의 적용연구가 필요하다.

## 감 사

이 논문은 2003년 과학재단 국제공동연구비 지원의 일부에 의해 연구되었으며 이에 감사드립니다.

## 참고문헌

- Sattler, K. and Feindt, H. J., Thermal Separation Process, Fifth Edition, VCH Publishers, New York, NY(1995).
- Streib, H., "Phasengleichgewichtsbestimmungen im Quaternaeren System Benzol-n-Heptane-Monomethylformamid-Wasser," *J. Prakt. Chem.*, Ser. 4, **30**(1), 245-258(1965).
- Renon, H. and Prausnitz, J. M., "Local Compositions in Thermodynamic Excess Functions for Liquid Mixtures," *AIChE J.*, **14**(1), 135-144(1968).
- Fredensland, A., Jones, R. I. and Prausnitz, J. M., "Group-Contribution Estimation of Activity Coefficients in Nonideal Liquid Mixtures," *AIChE J.*, **21**(6), 1086-1099(1975).
- Hand, D. B., "Dimeric Distribution," *J. Phys. Chem.*, **34**(9), 1961-2000(1930).
- Hirata, M. and Fujita, S., "Liquid-Liquid Equilibria of the System Phenol-Benzene-Water," *J. Chem. Eng. Jpn.*, **21**, 201-209(1957).
- Kolb, B., "Application of an Automated Head-Space Procedure for Trace Analysis by gas Chromatography," *J. Chromatography*, **122**, 533-542(1976).
- Park, S. J. and Lee, T. J., "Vapor-Liquid Equilibria and Excess Molar Properties of MTBE+Methanol and +Ethanol Mixtures," *Korean J. Chem. Eng.*, **12**(1), 110-114(1995).
- Park, S. J. and Oh, J. H., "Isothermal Vapor-Liquid Equilibria of 2-Methoxy-2-methylbutane(TAME)+n-Alcohol( $C_1-C_4$ ) Mixtures at 323.15 and 333.15 K," *J. Chem. Eng. Data*, **42**(3), 517-522(1997).
- Park, S. J. and Oh, J. H., "Isothermal Vapor-Liquid Equilibria at 333.15 K and Excess Molar Volumes at 298.15 K of Ethyl tert-Butyl Ether(ETBE)+Alcohol-1-ol( $C_1-C_4$ ) Mixtures," *J. Chem. Eng. Data*, **43**(6), 1009-1013(1998).