

## Propyl vinyl ether+Ethanol+Benzene 혼합계의 333.15 K에서의 등온 기액평형과 303.15 K에서의 과잉물성 및 굴절율편차

황인찬 · 박소진<sup>†</sup>

충남대학교 화학공학과  
305-764 대전광역시 유성구 궁동 220  
(2010년 7월 5일 접수, 2010년 8월 13일 채택)

## Isothermal Vapor-Liquid Equilibria at 333.15 K and Excess Molar Volumes and Refractive Indices at 303.15 K for the Mixtures of Propyl vinyl ether + Ethanol + Benzene

In-Chan Hwang and So-Jin Park<sup>†</sup>

Department of Chemical Engineering, College of Engineering, Chungnam National University,  
220 Gung-Dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-764, Korea  
(Received 5 July 2010; accepted 13 August 2010)

### 요 약

Methyl vinyl ether, propyl vinyl ether, isopropyl vinyl ether, butyl vinyl ether 그리고 isobutyl vinyl ether 등의 alkyl vinyl ether는 화학 및 제약산업에서 용매와 합성중간체로 널리 사용된다. 최근 들어 alkyl vinyl ether는 고분자 전해질막 연료 전지에 대한 원료와 셀룰로오스의 염색가공에 선호되나, 공정 및 운전변수의 최적화를 위한 alkyl vinyl ether 계의 혼합물성은 극히 일부가 보고되고 있고, propyl vinyl ether(PVE)에 대한 상평형과 물성 데이터는 거의 알려진 바가 없다. 따라서 본 연구는 {PVE + ethanol + benzene} 삼성분계 333.15 K에서 기액평형을 headspace gas chromatography (HSGC)을 이용하여 측정하였고 Wilson, NRTL 및 UNIQUAC 식에 상관시켰다. 또한 삼성분계를 구성하는 혼합물성으로써 {PVE + ethanol}, {ethanol + benzene} 그리고 {PVE + benzene}계에 대한 과잉부피( $V^E$ ) 및 굴절율 편차( $\Delta R$ )를 303.15 K에서 측정하였다. 측정된 이성분계 혼합물성은 Redlich-Kister 다항식을 이용하여 매개변수를 상관시켰으며, 이를 이용하여 Radojkovič 식으로 삼성분계 혼합물성을 예측하였다.

**Abstract** – Alkyl vinyl ethers such as methyl vinyl ether, propyl vinyl ether, isopropyl vinyl ether, butyl vinyl ether and isobutyl vinyl ether are usually used as industrial solvents and chemical intermediates in the chemical or pharmaceutical industry. Recently, they are popularly used as raw materials for polymer electrolyte membrane fuel cells and as cellulose dyeing assistants. However, very few investigations about process design and operation data were reported for alkyl vinyl ether compounds and there are no data for propyl vinyl ether(PVE) systems as far as we know. In this work, the isothermal VLE data are reported at 333.15 K for the ternary systems of {PVE + ethanol + benzene} by using headspace gas chromatography(HSGC) and these VLE data were correlated using Wilson, NRTL and UNIQUAC equations. The excess volumes( $V^E$ ) and deviations in molar refractivity( $\Delta R$ ) data are also reported for the sub binary systems {PVE + ethanol}, {ethanol + benzene} and {PVE + benzene} at 303.15 K. These data were correlated with Redlich-Kister equation. In addition, isoelines of  $V^E$  and  $\Delta R$  for ternary system {PVE + ethanol + benzene} were also calculated from Radojkovič equation.

Key words: Propyl Vinyl Ether, Ethanol, Benzene, Vapor-Liquid Equilibria, Excess Molar Volumes

### 1. 서 론

공정에너지의 절감 및 평형 단계 기초한 분리·정제기술의 개발과 운전에는 관련상 간의 평형 데이터와 활동도계수, 그리고 고 순도 분리를 위한 무한희석시의 활동도 계수 및 과잉성질 등의 혼합물성이 필요하다. 현재까지 이러한 공정설계 자료에 대한 국내 연구 현

황은 매우 미흡하며, 원천기술 부재에 따른 정확한 상평형 및 혼합물성 자료들의 중요성이 간과되어, 혼합물성 자료에 대한 생산기술의 개발이나 자료의 축적들은 타 분야에 비해 상대적으로 등한시되어 왔다.

Alkyl vinyl ether는 화학공업 및 제약산업에서 용매와 합성중간체로 널리 사용되어 왔으며, 최근에는 고분자 전해질막 연료 전지의 원료와 셀룰로오스의 염색가공에 사용되는 등 그 활용분야가 점차 넓어지고 있다. 그럼에도, alkyl vinyl ether계 물질의 관련 상평

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

형 및 혼합물성은 현재까지 극히 일부가 보고되고 있고, propyl vinyl ether(PVE)에 대한 상평형과 물성 데이터는 Park 등이 발표한 것을 제외하고는 거의 찾아볼 수 없다[1,2]. Alkyl vinyl ether의 중합과정에서, 합성된 crude polymer는 정제목적으로 benzene, ether에 용융되고 alcohol과 함께 여과되며, PVE의 경우, 이 과정에서 미 반응된 PVE와 benzene, alcohol의 혼합물로부터 분리 정제될 필요성이 있다.

따라서 본 고에서는 Alkyl vinyl ether 중의 PVE 혼합물의 체계적인 물성연구의 일환으로 {PVE + ethanol + benzene} 삼성분계의 333.15 K하의 기액평형과 이성분계 혼합물성으로써 {PVE + ethanol}, {ethanol + benzene} 그리고 {PVE + benzene}계에 대한 과잉부피 및 굴절율 편차를 303.15 K에서 측정하였다. 측정된 기액평형 데이터는 Wilson[3], NRTL[4] 및 UNIQUAC[5] 식에 상관시켜 보았으며, 이성분계의 과잉 혼합물성은 Redlich-Kister[6] 다항식을 이용하여 상관시켜 보았다. 더불어, 각 이성분계의 Redlich-Kister 다항식 매개변수를 이용하여 Radojković[7] 식으로부터 {PVE + ethanol + benzene} 삼성분계의 과잉부피와 굴절율 편차를 예측하였다.

## 2. 실험

### 2-1. 시약

실험에 사용된 PVE, ethanol 그리고 benzene은 모두 Aldrich사의 시판 시약으로서, GC 분석결과 모두 99.9 wt% 이상의 순도를 보였으므로 그대로 실험에 사용하였다. 주된 불순물이 되는 물이 함량(water contents)은 Karl Fischer titrator 적정을 통해 확인하였으며, 순수성분의 밀도와 굴절율 값을 측정하여 문헌값과 비교함으로써 간접적으로 순도를 다시 한번 확인하였다. 사용된 각 순수성분들의 크로마토그래피에 의한 순도분석 결과와 밀도 및 굴절율 측정값은 문헌값[8-10]과 함께 Table 1에 비교하여 나타내었다.

### 2-2. 장치 및 실험방법

{PVE + Ethanol + Benzene} 삼성분 혼합계에 대한 333.15 K 등온 기-액평형 측정에 사용한 HSGC는 Hewlett-Packard사의 HP 19395A headspace sampler(HSS)와 HP 6890N gas chromatography (G.C.)를 연결하여 사용하였다. 이 기액평형 측정법은 정적방법으로써 HSS에 평형용기를 넣고, 평형에 도달한 기상시료의 성분은 electro-pneumatic sampling system에 의해 자동으로 채취되며, transfer line을 통해 크로마토그래피로 이동되고, 조성이 분석되는 장치이다. HSS내에는 298.15 K에서 423.15 K까지  $\pm 0.1$  K의 정확도로 온도를 유지시키는 항온조가 포함되어 있고, 항온조는 평형용기로 사용되는 24개의 glass vial을 수용할 수 있으며, 하나의 시료를 분석하면 자동으로 다음 시료를 분석하도록 시간 프로그램이 가능한 장치이다. 검출기는

Thermal Conductivity Detector를 사용하였고, 고정상으로는 HP-5(30 m  $\times$  0.32 mm  $\times$  0.25 mm) capillary column을 이용하였다. 분석된 크로마토그램의 적분은 Younglin Autochro-wim 2000을 장착한 PC를 이용하였다. 삼성분 혼합시료는  $\pm 1 \times 10^{-4}$  g의 정확도를 보이는 micro balance(A&D Company, HA-202M)를 사용하여 제조하였다. 검출기에서 적분된 각 성분의 피크면적은 열역학적 관계수식을 이용하여 기-액평형 조성을 계산하는데 사용된다. HSS를 이용한 등온 기-액평형의 자세한 측정과정은 이미 발표된 바와 같다[11,12].

혼합물성으로써의 과잉부피 계산을 위한 순수용매와 이성분 혼합물의 밀도측정은 digital vibrating tube densimeter(Anton Paar, DMA 5000)를 사용하였으며, 장치의 측정오차는  $\pm 5 \times 10^{-6}$  g $\cdot$ cm $^{-3}$ 이다. 또한 굴절율 측정은 digital precision refractometer(KEM, model RA-520N, Kyoto, Japan)로 측정하였으며, 이 refractometer의 측정치 오차는 1.32에서 1.40 범위에서  $\pm 5 \times 10^{-5}$ 이고, 1.40에서 1.58 범위 굴절율에서는  $\pm 1 \times 10^{-4}$ 이다. Densimeter에 의한 밀도측정 및 refractometer에 의한 굴절율 측정은 기준물질의 진동주기 밀도 또는 굴절율을 이용한 비교측정법으로 실험은 우선 calibration을 함으로써 두 가지 reference 물질인 공기와 물의 진동주기를 장치 내에 입력되어 있는 밀도 또는 굴절율에서 측정하여 입력시킨 후 혼합시료를 측정하게 된다. Densimeter의 경우 제조된 혼합 시료는 일회용 주사기로 기포가 생기지 않도록 주의하여 U-tube에 채우고, 기준시료와 시료의 진동주기 차이에 의해 밀도를 측정하였다. 과잉부피 및 굴절율 편차의 자세한 측정과정은 이미 발표된 바와 같다[13,14].

## 3. 결과 및 고찰

HSGC를 이용해 333.15 K에서 측정된 {PVE + Ethanol + Benzene} 삼성분계 등온 기-액평형 데이터를 Table 2와 Fig. 1에 각각 나타내었다. Headspace 분석에 의한 기-액상평형 조성은, 기상조성의 경우 직접 분석된 값을 사용할 수 있지만, 액상조성은 초기 조성에서 평형에 이르는 동안 휘발한 각 성분의 양을 고려하여 결정해야만 한다. 계의 압력이 저압이기 때문에 이상기체 상태방정식을 이용해서 휘발된 몰수를 계산하여도 큰 차이가 없을 수 있으나, 실험오차를 줄이기 위해 간단하면서도 물성을 잘 나타낼 수 있는 Soave-Redlich-Kwong(SRK) 상태방정식을 이용해서 액상조성의 변화량을 계산하였다. 기-액평형 실험자료는  $G^E$  모델인 Wilson, NRTL 그리고 UNIQUAC의 세 가지 식을 이용하여 상관시켜 보았다. 모든 식에 의한 상관 값과 실험값의 기상평형 조성 평균편차는 약 1.5% 내외의 오차로 합치되었다. 상관식들 중에서 {PVE + Ethanol + Benzene}를 상관시키는데 있어 NRTL식에 의한 상관값이 1.40%의 편차로 가장 좋은 결과를 보였다. Table 3에는 각  $G^E$  모델식의

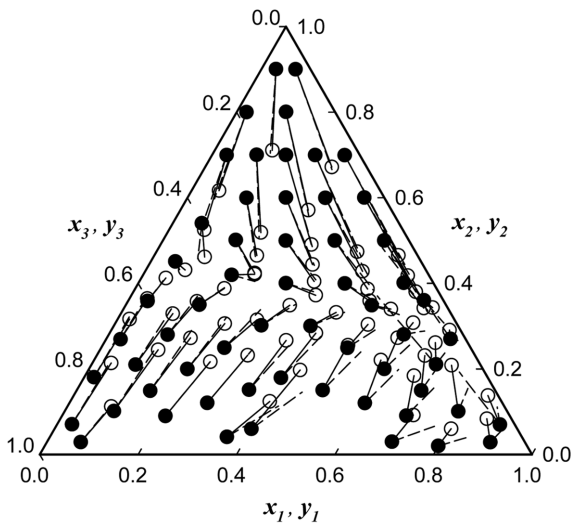
Table 1. Purities, densities, refractive indices and Antoine constants of pure components

Chemical	GC Analysis (wt%)	at 298.15 K		at 298.15 K		Antoine constants		
		Present Study	Literature Value <sup>a</sup>	Present Study	Literature Value	A	B	C
PVE	>99.9	0.76268	-	1.39787	-	6.68791	1011.39	200.983
Ethanol	>99.9	0.78534	0.78500	1.35933	1.35924 <sup>b</sup>	8.11220	1592.86	226.184
Benzene	>99.9	0.87361	0.87370	1.49784	1.49729 <sup>c</sup>	6.87987	1196.76	219.161

<sup>a</sup>reference 8. <sup>b</sup>Reference 9. <sup>c</sup>Reference 10.

**Table 2. Isothermal VLE for the ternary system {PVE (1) + ethanol (2) + benzene (3)} at 333.15 K**

$P_{cal}/kPa$	$x_1$	$x_2$	$y_1$	$y_2$	$P_{cal}/kPa$	$x_1$	$x_2$	$y_1$	$y_2$
68.96	0.4001	0.0596	0.4304	0.1973	77.25	0.2503	0.2496	0.2842	0.3145
76.38	0.7007	0.0297	0.7130	0.0921	73.55	0.2002	0.1997	0.2230	0.3059
79.45	0.7997	0.0198	0.8057	0.0600	69.87	0.1500	0.1490	0.1701	0.2724
79.39	0.4005	0.1791	0.4192	0.2834	65.95	0.1002	0.1012	0.1184	0.2445
81.39	0.4997	0.1503	0.4985	0.2553	75.60	0.3496	0.1513	0.3675	0.2664
83.12	0.6003	0.1201	0.5827	0.2205	71.24	0.2800	0.1204	0.3063	0.2319
84.57	0.6995	0.0905	0.6680	0.1842	67.09	0.2104	0.0900	0.2382	0.2166
86.17	0.9009	0.0287	0.8665	0.0834	57.96	0.0690	0.0288	0.0895	0.1119
86.44	0.4000	0.3001	0.4363	0.3320	65.47	0.3597	0.0408	0.4054	0.1239
88.89	0.5004	0.2492	0.5149	0.3038	70.57	0.0297	0.6999	0.0716	0.5249
90.60	0.5999	0.1998	0.5906	0.2726	66.65	0.0199	0.8002	0.0561	0.6168
91.35	0.7003	0.1494	0.6669	0.2310	78.63	0.1476	0.5013	0.2246	0.4240
91.18	0.7997	0.1008	0.7323	0.2083	77.80	0.1202	0.5998	0.2086	0.4651
95.67	0.5000	0.3487	0.5433	0.3398	75.36	0.0905	0.7003	0.1898	0.5187
97.40	0.5991	0.2805	0.6045	0.3078	61.76	0.0297	0.9006	0.1171	0.7108
97.65	0.6996	0.2106	0.6729	0.2613	85.17	0.2998	0.4004	0.3746	0.3721
92.59	0.8999	0.0698	0.8414	0.1378	85.23	0.2499	0.4997	0.3553	0.4043
104.28	0.6000	0.3604	0.6261	0.3433	83.91	0.1999	0.6003	0.3322	0.4439
103.59	0.6995	0.2699	0.6870	0.2906	80.72	0.1502	0.7000	0.3064	0.4905
73.89	0.0592	0.5406	0.1041	0.4615	74.64	0.0999	0.8007	0.2598	0.5711
73.27	0.0501	0.4509	0.0796	0.4314	93.11	0.4200	0.3996	0.4907	0.3589
72.34	0.0399	0.3587	0.0500	0.4124	92.91	0.3495	0.4999	0.4725	0.3869
71.01	0.0297	0.2691	0.0363	0.3645	91.03	0.2803	0.5997	0.4416	0.4282
68.76	0.0201	0.1806	0.0245	0.3163	86.74	0.2096	0.6998	0.4079	0.4739
79.02	0.1802	0.4195	0.2261	0.4210	66.77	0.0697	0.9000	0.2572	0.6720
76.22	0.1494	0.3500	0.1811	0.3880	102.55	0.5389	0.4010	0.6089	0.3423
73.70	0.1198	0.2800	0.1407	0.3577	101.89	0.4497	0.5000	0.5738	0.3802
71.06	0.0899	0.2099	0.1058	0.3290	99.07	0.3592	0.6003	0.5385	0.4180
62.47	0.0304	0.0705	0.0385	0.2137	93.57	0.2698	0.6996	0.4959	0.4653
81.37	0.2992	0.3018	0.3336	0.3485					

**Fig. 1. VLE for the ternary system {PVE(1) + ethanol(2) + benzene(3)} at 333.15 K; ●, liquid phase; ○, vapor phase. Dashed lines were calculated from NRTL equation.**

매개변수와 이로부터 재계산된 실험값과의 기상조성 평균편차 값을 제시하였다. Fig. 1에서 실선으로 나타난 것은  $G^E$  모델 중 NRTL 식에 의한 계산결과를 나타낸 것이다.  $G^E$  모델식 계산에 필요한 값은 DDB[8]의 자료를 이용하였다. Table 2에서 삼성분계 실험을 통해 얻은 기상 평형조성과  $G^E$  모델식의 매개변수로 재계산된 계산값 사이의 평형조성 편차( $\Delta y_{mean}$ )는 다음 식을 이용하여 계산하였다.

**Table 3. Correlated GE model parameters for the sub-binary systems and standard deviations of the ternary system {PVE (1) + ethanol (2) + benzene (3)} at 333.15 K**

$G^E$ model	$A_{ij}$ (J/mol)	$A_{ji}$ (J/mol)	$\alpha$	$\Delta y$
Wilson				
1 + 2	637.42	4121.16		
2 + 3	5071.12	725.71		0.0145
1 + 3	-33.55	-144.57		
NRTL				
1 + 2	1952.59	1774.99	0.1751	
2 + 3	1767.53	3366.41	0.4556	0.0140
1 + 3	-116.88	-408.53	0.2000	
UNIQUAC				
1 + 2	2878.20	-646.32		
2 + 3	-1188.53	4365.17		0.0176
1 + 3	-186.17	149.26		

$$\Delta y_{mean} = \frac{\Delta y_1 + \Delta y_2 + \Delta y_3}{3} \quad (1)$$

이성분계 과잉몰부피( $V^E$ ) 실험은 직접 측정된 혼합물의 밀도와 각 순수성분의 밀도, 그리고 이미 알고 있는 혼합물의 조성으로부터, 다음과 같은 식 (2)를 이용하여 계산하였다.

$$V^E = \frac{\sum_i x_i M_i}{\rho_m} - \sum_i \left( \frac{x_i M_i}{\rho_i} \right) \quad (2)$$

그리고 이 식에서  $x_i$ ,  $M_i$ ,  $\rho_i$  그리고  $\rho_m$ 은 조성, 분자량, 순수성분의 밀도 그리고 혼합물의 밀도를 나타낸다. 그리고, 굴절률 편차

( $\Delta R$ )은 각각의 순수 성분( $R_i$ )와 혼합성분( $R_m$ )의 몰 굴절율로부터 다음과 같은 식으로 계산된다[15,16].

$$\Delta R/\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} = R_m - \sum_i \phi_i R_i \quad (3)$$

$$R_m = \left( \frac{n_D^2 - 1}{n_D^2 + 1} \right) \left( \frac{\sum_i x_i M_i}{\rho_m} \right) \quad (4)$$

$$R_i = \left( \frac{n_{D,i}^2 - 1}{n_{D,i}^2 + 1} \right) \left( \frac{M_i}{\rho_i} \right) \quad (5)$$

그리고

$$\phi_i = \frac{x_i V_i}{\sum_j x_j M_j} \quad (6)$$

**Table 4. Densities, excess molar volumes, refractive indices and deviations in molar refractivity for the binary systems of PVE (1), ethanol (2) and benzene (3) at 303.15 K**

$x_1$	$\rho/(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	$V^E/(\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1})$	$n_D$	$\Delta R/(\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1})$
<b>{PVE (1) + ethanol (2)}</b>				
0.0000	0.78100	0.0000	1.35723	0.0000
0.0495	0.77913	-0.0218	1.35827	-0.8321
0.0993	0.77735	-0.0389	1.35997	-1.4929
0.2003	0.77398	-0.0570	1.36349	-2.4388
0.3003	0.77100	-0.0621	1.36689	-2.9536
0.4004	0.76828	-0.0533	1.37006	-3.1376
0.5005	0.76594	-0.0474	1.37302	-3.0565
0.6008	0.76379	-0.0313	1.37595	-2.7431
0.7012	0.76192	-0.0202	1.37916	-2.2174
0.8009	0.76028	-0.0120	1.38171	-1.5710
0.8997	0.75884	-0.0068	1.38393	-0.8133
0.9501	0.75815	-0.0030	1.38456	-0.4164
1.0000	0.75751	0.0000	1.38514	0.0000
<b>{Ethanol (2) + benzene (3)}</b>				
0.0000	0.86839	0.0000	1.49455	0.0000
0.0493	0.86494	0.0590	1.49165	-0.1530
0.0995	0.86168	0.0815	1.48679	-0.3941
0.1994	0.85514	0.0959	1.47425	-0.9397
0.3005	0.84820	0.0928	1.46215	-1.3374
0.4011	0.84106	0.0614	1.44955	-1.6260
0.4995	0.83349	0.0289	1.43785	-1.7258
0.6001	0.82515	-0.0095	1.42464	-1.7133
0.7001	0.81577	-0.0204	1.40925	-1.5938
0.7998	0.80559	-0.0359	1.39231	-1.3215
0.9006	0.79401	-0.0335	1.37396	-0.8325
0.9505	0.78774	-0.0242	1.36580	-0.4455
1.0000	0.78100	0.0000	1.35723	0.0000
<b>{PVE (1) + benzene (3)}</b>				
0.0000	0.86839	0.0000	1.49455	0.0000
0.0497	0.86167	-0.0172	1.48800	0.0093
0.1004	0.85500	-0.0346	1.48149	0.0205
0.1993	0.84246	-0.0677	1.46917	0.0351
0.2996	0.83032	-0.0978	1.45730	0.0502
0.4000	0.81867	-0.1195	1.44596	0.0666
0.4991	0.80763	-0.1321	1.43513	0.0747
0.6008	0.79680	-0.1419	1.42461	0.0858
0.6998	0.78665	-0.1429	1.41438	0.0746
0.8005	0.77671	-0.1325	1.40443	0.0643
0.9009	0.76710	-0.1034	1.39465	0.0283
0.9499	0.76239	-0.0641	1.38997	0.0162
1.0000	0.75751	0.0000	1.38514	0.0000

여기서  $\phi_i$ ,  $n_D$ ,  $n_{D,i}$  그리고  $V_i$ 은 혼합물 속 순수성분의 부피분율, 혼합물의 굴절율, 순수성분의 굴절율 그리고 순수성분의 몰부피를 각각 나타낸다.

실험에 의해 구한 밀도와 굴절율로부터 계산되는 이성분계 과잉 몰부피 및 굴절율 편차는 식 (7)의 Redlich-Kister 다항식[6]에 의해 그 상관관계를 알아보았다. Redlich-Kister 다항식의 매개변수는 3개에서 6개까지 상관시켜, 가장 좋은 상관결과를 보인 4개로 고정하여 과잉 몰부피 재계산에 사용하였다.

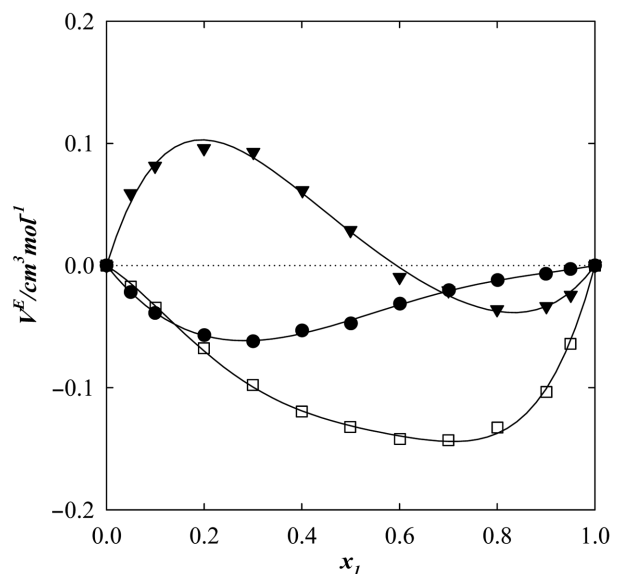
$$V_{12}^E \text{ or } \Delta R/\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} = x_1 x_2 \sum_{i=1}^4 A_i (x_1 - x_2)^{i-1} \quad (7)$$

이성분계  $V^E$  그리고  $\Delta R$  대한 실험결과와 Redlich-Kister 상관식을 이용한 계산값과 표준편차( $\sigma_{s_i}$ )는 다음 식 (8)을 이용해 계산한다.

$$\sigma_{s_i}/\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} = \left[ \frac{\sum_i ((V^E \text{ or } \Delta R)_{cal} - (V^E \text{ or } \Delta R)_{exp})_i^2}{(N-n)} \right]^{1/2} \quad (8)$$

여기서 N은 해당 혼합계의 실험 데이터의 수, 그리고 n은 Redlich-Kister 다항식의 매개변수의 수이므로 여기서는 4가 된다.

{PVE + ethanol}, {PVE + benzene} 그리고 {Ethanol + benzene} 이성분계에 대해 303.15 K에서 측정된 밀도와  $V^E$ , 굴절율과  $\Delta R$ 을 Table 4에 각각 나타내었다. PVE의 액상조성  $x_1$ 이 증가할수록 밀도는 감소하는 경향을 보였다. {PVE + ethanol}과 {PVE + benzene} 혼합계의 경우, PVE와 ethanol의 강한 극성도에 기인하여 과잉몰부피는 전 농도 범위에서 이상성으로부터 음의 편차를 보였다. 반면에 {Ethanol + benzene} 혼합계는 sine curve와 같이 양의 편차로 시작하여 음의 편차를 보였는데, 이것은 아마도 Chen과 Tu[9]에 의해 언급된 것과 같이, 서로 다른 분자 사이에서 수소 결합의 깨짐 현상 혹은 흩어지는 현상에서 비롯된 것으로 판단된다. 측정된 세 가지 이성분계의  $V^E$ 는 Fig. 2에 함께 도시하였다. 실선은 Redlich-Kister 다항식으로 상관된 매개변수로써 재계산한 결과이다. Redlich-



**Fig. 2.**  $V^E(\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1})$  for three binary systems at 303.15 K; ●, {PVE (1) + ethanol (2)}; ▼, {Ethanol (2) + benzene (3)}; □, {PVE (1) + benzene (3)}; Solid curves were calculated from Redlich-Kister polynomial.

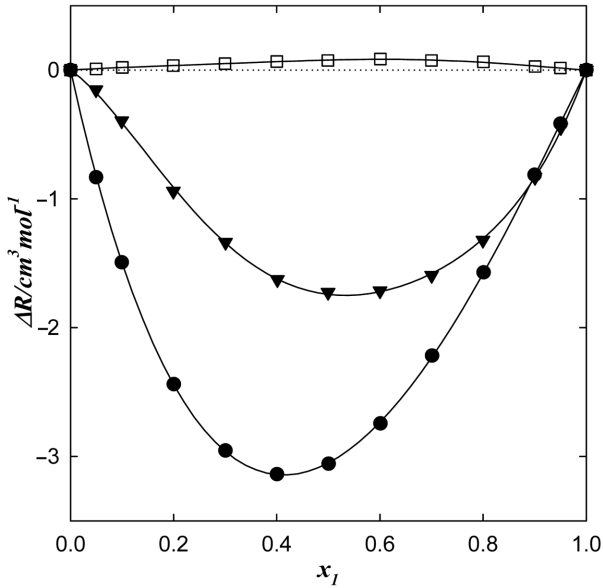


Fig. 3.  $\Delta R$  ( $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ) for three binary systems at 303.15 K; ●, {PVE (1) + ethanol (2)}; ▼, {Ethanol (2) + benzene (3)}; □, {PVE (1) + benzene (3)}; Solid curves were calculated from Redlich-Kister polynomial.

Kister식은 4개의 매개변수를 갖는 식을 사용하였으며, 상관된 매개변수를 이용하여 재계산한 결과는 실험값과 1% 이내의 평균편차로 잘 일치하였다.

동일한 이성분계에 대해 굴절율을 측정하였으며, 이로부터 계산된 이상성으로부터의 굴절율 편차는 {PVE + benzene} 혼합계를 제외한 계에서 음의 값을 보였다. 굴절율 편차 역시 4개의 매개변수를 갖는 Redlich-Kister 다항식을 이용하여 그 상관관계를 분석하였으며, 그 결과를 Fig. 3에 실험 데이터와 함께 도시하였다. Table 5에는 각각의 이성분 혼합계에 대하여 상관된 Redlich-Kister 매개변수와, 과잉부피 및 굴절율 편차를 나타내었다. 각 이성분계에 대해 상관된 매개변수로서 계산된 과잉부피와 굴절율 편차를 식 (9)의 Radojković[7] 식에 대입하면, 삼성분계 {PVE + ethanol + benzene}의  $V^E$ 와  $\Delta R$ 를 계산할 수 있으며, 이를 Fig. 4와 5에 나타내었다.

$$V_{123}^E = V_{12}^E + V_{23}^E + V_{13}^E$$

$$\Delta R_{123} = \Delta R_{12} + \Delta R_{23} + \Delta R_{13} \quad (9)$$

삼성분  $V^E$  계산 결과는 각 구성 이성분계의  $V^E$  값으로부터 알 수 있듯이, {Ethanol + benzene}계의 일부 조성을 제외하고 전체적으로 음의 편차가 나타났으며,  $\Delta R$ 의 예측 결과는 전체적인 조성에서 음의 편차를 보였지만 {PVE + benzene}계의 조성에서 양의 편차를 보였다.

Table 5. Fitted Redlich-Kister parameters and standard deviations for  $V^E$  and  $\Delta R$  for binary mixtures of PVE (1), ethanol (2) and benzene (3) at 303.15 K

Systems		$A_1$	$A_2$	$A_3$	$A_4$	$\sigma_{st}$ ( $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ )
$V^E$	(1) + (2)	-0.1786	0.2461	-0.1078	-0.0309	0.0015
	(2) + (3)	0.1101	-0.6259	0.2617	-0.2918	0.0056
	(1) + (3)	-0.5246	-0.1965	-0.3429	-0.4289	0.0028
$\Delta R$	(1) + (2)	-12.2004	4.2015	-1.0323	0.7796	0.0098
	(2) + (3)	-6.9655	-0.9157	0.0688	-3.1950	0.0209
	(1) + (3)	0.3108	0.1919	-0.0374	-0.1694	0.0029

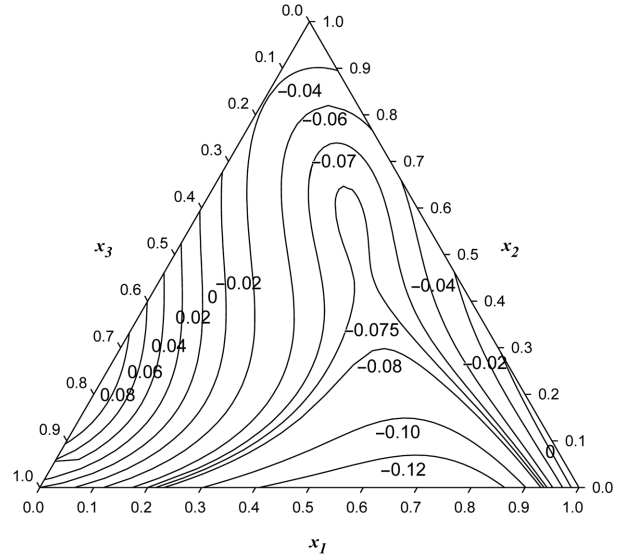


Fig. 4. Lines of constant  $V^E$  ( $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ) for the ternary system {PVE (1) + ethanol (2) + benzene (3)} at 303.15 K.

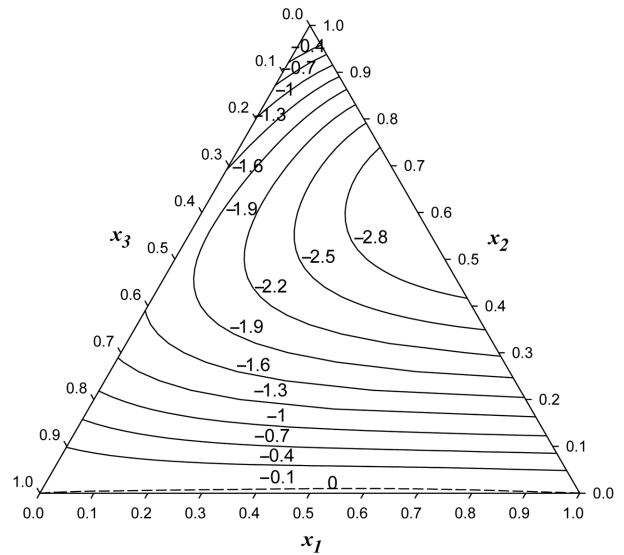


Fig. 5. Lines of constant  $\Delta R$  ( $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ) for the ternary system {PVE (1) + ethanol (2) + benzene (3)} at 303.15 K.

#### 4. 결 론

정적 방법으로 HSGC를 이용한 삼성분계 {PVE + Ethanol + Benzene}의 등온 기-액평형을 333.15 K에서 측정하였으며, Wilson, NRTL, UNIQUAC 등  $G^E$  모델식으로 상관관계를 알아보았다. 또한 과잉물성 측정으로 {PVE + ethanol}, {ethanol + benzene} 그리고

{PVE + benzene}계의 이성분계에 대해 303.15 K에서 밀도와  $V^E$ , 굴절율 그리고  $\Delta R$ 를 각각 측정하였다. {PVE + ethanol}과 {PVE + benzene} 혼합계의 경우,  $V^E$ 는 전 농도범위에서 이상성으로부터 음의 편차를 보이는 것으로 나타났다. 그리고 {ethanol + benzene} 혼합계는 양의 편차로 시작하여 음의 편차를 보임이 확인되었다. 이것은 서로 다른 분자 사이에서 수소 결합의 깨짐 현상 혹은 흩어지는 현상에 의한 결과로 판단된다.  $\Delta R$ 은 {PVE + benzene} 혼합계를 제외하고 모든 계에서 음의 편차를 보였다. 이들을 이용하여 Redlich-Kister 매개변수를 구하였으며, 이 매개변수와 Radojkovič 식을 이용하여 삼성분계 {PVE + ethanol + benzene}의  $V^E$ 와  $DR$ 을 예측하였다.

## 사용기호

$A_i$  : Adjustable parameter for the Redlich-Kister equation  
 $A_{ij}, A_{ji}$  : Parameter used in Wilson, NRTL and UNIQUAC equations  
 $M_i$  : Molar mass of the pure component  $i$  ( $\text{g mol}^{-1}$ )  
 $n$  : Number of parameters  $A_i$   
 $N$  : Number of experimental data points  
 $V^E$  : Excess molar volume ( $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ )  
 $x_i$  : Liquid phase mole fraction of the component  $i$   
 $y_i$  : Vapor phase mole fraction of the component  $i$

## 그리스 문자

$\gamma_i$  : Activity coefficient of the component  $i$   
 $\rho_i$  : Density of the pure component  $i$  ( $\text{g cm}^{-3}$ )  
 $\rho_m$  : Density of the mixture ( $\text{g cm}^{-3}$ )  
 $\sigma_{st}$  : Standard deviation

## 참고문헌

- Hwang, I. C., Lim, H. M., Park, S. J., Han, K. J. and Park, I. H., "Isothermal Vapor-Liquid Equilibrium at 303.15 K and Excess Molar Volumes at 298.15K for the Ternary System of Propyl Vinyl ether + 1-propanol + 2,2,4-trimethyl-pentane and Its Binary sub-systems," *Fluid Phase Equilib.*, **259**, 146-152(2007).
- Hwang, I. C., Kim, J. I., Park, S. J. and In, S. J., "Liquid-Liquid Equilibrium for Ternary Systems of Propyl Vinyl Ether +  $C_3$  or  $C_4$  Alcohols + Water at 298.15 K and Excess Molar Enthalpies for Ternary and Constituent Binary Systems of Propyl Vinyl Ether + Ethanol + Isooctane at 303.15 K," *J. Chem. Eng. Data.*, **53**, 475-480(2007).
- Wilson, G. M. and Deal, C. H., "Activity Coefficients and Molecular Structure," *Ind. Chem. Fundam.*, **1**, 20-23(1962).
- Renon, H. and Prausnitz, J. M., "Local Compositions in Thermodynamic Excess Functions for Liquid Mixtures," *AIChE J.*, **14**, 135-144(1968).
- 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).
- Redlich, O. and Kister, A. T., "Algebraic Representation of Thermodynamic Properties and the Classification of Solutions," *Ind. Eng. Chem.*, **40**, 345-348(1948).
- Radojkovič, N., Tasič, A., Grozdanič, B. and Malič, M., "Excess Volumes of Acetone + Benzene, Acetone + Cyclohexane, and Acetone + Benzene + Cyclohexane at 298.15 K," *J. Chem. Thermodyn.*, **9**, 349-356(1977).
- Dortmund Data Bank, Version 2006*; DDBST Software and Separation Technology GmbH: Oldenburg, Germany, 2006.
- Chen, H. W. and Tu, C. H., "Densities, Viscosities, and Refractive Indices for Binary and Ternary Mixtures of Acetone, Ethanol, and 2,2,4-Trimethylpentane," *J. Chem. Eng. Data.*, **50**, 1262-1269 (2005).
- Rodríguez, A., Canosa, J. and Tojo, J., "Physical Properties of the Ternary Mixture Dimethyl Carbonate + Methanol + Benzene and Its Corresponding Binaries at 298.15 K," *J. Chem. Eng. Data.*, **44**, 1298-1303(1999).
- Oh, J. H. and Park, S. J., "Isothermal Vapor-Liquid Equilibria at 333.15 K and Excess Molar Volumes at 298.15 K of Ethyl tert-Butyl Ether (ETBE) + Alcohols ( $C_1$ - $C_4$ ) Mixtures," *J. Chem. Eng. Data.*, **43**, 1009-1013(1998).
- Oh, J. H. and Park, S. J., "Isothermal Vapor-liquid Equilibria of 2-methoxy-2-methylbutane (TABE) + n-alcohol ( $C_1$ - $C_4$ ) Mixtures at 323.15 and 333.15 K," *J. Chem. Eng. Data.*, **42**, 517-522 (1997).
- Park, S. J., Kim, H. H., Han, K. J., Won, D. B., Lee, S. B. and Choi, M. J., "Isothermal Vapor-Liquid Equilibria and Excess Molar Volumes for 2-Methyl Pyrazine (2MP) Containing Binary Mixtures," *Fluid Phase Equilib.*, **180**, 361-373(2001).
- Han, K. J., Oh, J. H. and Park, S. J., "Densities and Refractive Indices for the Ternary System Ethyl tert-Butyl Ether (ETBE) + Ethanol + Benzene and the Binary Sub-systems at 298.15 K," *J. Chem. Eng. Data.*, **13**, 360-366(2007).
- Aminabhavi, T. M. and Golalakashina, B., "Density, Viscosity, Refractive Index, and Speed of Sound in Aqueous Mixtures of N,N-Dimethylformamide, Dimethyl Sulfoxide, N,N-Dimethylformamide, Acetonitrile, Ethylene Glycol, Diethylene Glycol, 1,4-Dioxane, Tetrahydrofuran, 2-Methoxyethanol, and 2-Ethoxyethanol at 298.15 K," *J. Chem. Eng. Data.*, **40**, 856-861(1995).
- Al-Dujaili, A. H., Yassen, A. A. and Awwad, A. M., "Refractive Indices, Densities, and Excess Properties of 4-(2-Hydroxyethyl)morpholine + Water at (298.15, 308.15, and 318.15) K," *J. Chem. Eng. Data.*, **45**, 647-649(2000).