

3-메틸펜테인과 에틸렌 글리콜 모노프로필 에테르 및 에틸렌 글리콜 아이소프로필 에테르 혼합물에 대한 2성분계 등은 기-액 상 평형

형성훈 · 장성현 · 김화용[†]

서울대학교 화학생물공학부
151-742 서울특별시 관악구 관악로 1
(2014년 8월 28일 접수, 2014년 12월 29일 수정본 접수, 2014년 12월 31일 채택)

Isothermal Vapor-liquid Equilibria for the Binary Mixtures of 3-Methylpentane with Ethylene Glycol Monopropyl Ether and Ethylene Glycol Isopropyl Ether

Seonghoon Hyeong, Sunghyun Jang and Hwayong Kim[†]

School of Chemical & Biological Engineering and Institute of Chemical Processes, Seoul National University,
1 Gwanak-ro, Gwanak-gu, Seoul 151-742, Korea

(Received 28 August 2014; Received in revised form 29 December 2014; accepted 31 December 2014)

요 약

본 연구에서는 3-Methylpentane을 포함하는 Ethylene glycol monopropyl ether (C_3E_1) 및 Ethylene glycol isopropyl ether (iC_3E_1) 계면활성제 혼합물에 대한 2성분계 기-액 상 평형을 서로 다른 온도 조건(303.15, 318.15, 333.15K)에서 측정 및 비교하였다. C_3E_1 은 분자 내 수소결합과 분자 간 수소결합이 동시에 나타나는 자가 회합 성 물질이므로 상 평형 예측을 어렵게 하는 경향이 있다. 본 연구의 목적은 C_3E_1 혼합물과 그 이성질체인 iC_3E_1 혼합물의 상 평형을 각각 측정 및 비교함으로써, 자가 회합 성 물질의 이성질체가 상 평형에 어떠한 영향을 미치는지 알아보는 것이다. 측정된 시스템은 PR-WS-NRTL, PR-WS-UNIQUAC, 그리고 PR-WS-WILSON 모델을 이용하여 각각 계산하고 각 모델의 성능을 비교하였다. 계산에 사용된 모델은 대부분 좋은 결과를 보여주었으며, 특히 PR-WS-NRTL 모델이 가장 좋은 결과를 나타냈다. 또한 측정 시스템 간의 상 평형 차이가 크게 발생하지 않은 것으로 보아 자가 회합 성 물질의 이성질체가 상 평형에 끼치는 영향은 크지 않음을 알 수 있었다.

Abstract – Isothermal vapor liquid equilibria for the binary system of 3-methylpentane with ethylene glycol monopropyl ether (C_3E_1) and ethylene glycol isopropyl ether (iC_3E_1) were measured at 303.15, 318.15, and 333.15K. In our previous work, phase equilibria for the binary system of C_3E_1 mixtures were investigated according to the chain length of alkane, alcohol or those isomer. But in this study, we discussed the different effect of C_3E_1 and its isomer, iC_3E_1 , on the phase equilibria. The measured systems were correlated with a Peng-Robinson equation of state (PR EOS) combined with Wong-Sandler mixing rule for the vapor phase, and NRTL, UNIQUAC, and Wilson activity coefficient models for the liquid phase. All the measured systems showed good agreement with the correlation results. And it was found that the phase equilibria showed very little difference between the iC_3E_1 mixture system and the C_3E_1 mixture system.

Key words: Vapor-liquid Equilibria, Surfactant, 3-methylpentane, Ethylene Glycol Monopropyl Ether, Ethylene Glycol Isopropyl Ether

1. 서 론

계면활성제는 석유화학, 의약품, 농업, 화장품 등 광범위하게 사용되고 있는 산업적으로 매우 중요한 물질이다. 따라서, 계면활성제의 상 거동을 정확하게 측정할 필요가 있다. 특히, 계면활성제의 한 중

류인 알콕시에탄올(alkoxy ethanol)은 한 분자 안에 에테르(-O-)와 하이드록실(-OH) 그룹을 동시에 갖고 있기 때문에 분자 내 수소결합(intra hydrogen bond)과 분자 간 수소결합(inter hydrogen bond)이 동시에 나타나고 따라서 정확한 상 거동을 예측하기가 어렵다. 알콕시에탄올의 상 거동과 관련된 논문은 대부분 알콕시에탄올 + 물[1-4]에 한정되어 있으며, 약간의 알콕시에탄올 + 탄화수소[5-7]에 대한 상 거동이 알려져 있을 뿐이다. 우리는 앞선 연구에서 알콕시에탄올 중 2-프로폭시에탄올(2-propoxyethanol)이라 불리는 에틸렌 글리콜 모노프로필 에테르(C_3E_1)의 상 평형 시스템에 대해 연구하였으며, 알칸, 알콜의 체인 길이 또는 이성질체에 따라 C_3E_1 혼합

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

‡이 논문은 서울대학교 김화용 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.
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.

물의 2성분계 기-액 상 평형 시스템이 어떠한 상 거동의 차이를 보이는지 살펴보았다[8-13].

이번 연구에서는, 반대로 C_3E_1 혼합물의 상 거동과 그 이성질체인 iC_3E_1 혼합물의 상 거동이 어떠한 차이를 보이는지 살펴보기 위해, 3-Methylpentane + C_3E_1 과 3-Methylpentane + iC_3E_1 에 대하여 각각 일정한 온도(303.15, 318.15, 333.15 K)에서의 2성분계 기-액 상 평형 시스템을 측정하였다. 측정된 시스템은 기체 상에 대해 Peng-Robinson 상태방정식(PR EOS) [14]과 Conventional 혼합규칙을 결합하여 계산하였고, 액체 상에 대해 PR EOS, Wong-Sandler 혼합규칙[15]과 NRTL[16], UNIQUAC[17], Wilson[18], 세 가지 활동도 계수 모델을 각각 결합하여 계산하였다.

2. 실험

2-1. 물질

C_3E_1 , iC_3E_1 그리고 3-Methylpentane 모두 시그마 알드리치 (U.S.A.)에서 공급받았으며, 공급처에서 밝힌 최소 보장 순도는 C_3E_1 에 대하여 99.4몰%, iC_3E_1 과 3-Methylpentane에 대하여 99몰%이다. GC 분석 결과 주어진 물질 외의 피크는 발견되지 않았기에 추가적인 정제는 이루어지지 않았다.

2-2. 장치 및 실험 방법

Fig. 1에 나와있는 장치는 자체적으로 고안하여 제작 의뢰하였다. 제작된 셀은 압력 센서, 온도 센서, 진공 펌프, 그리고 시약을 주입할 수 있는 셀이 모두 연결되어진 등은 기-액 상 평형 장치이며 수조 안에서 실험할 수 있도록 제작되었다. 셀 제작에 사용된 금속은 'Sus 316' 스테인리스이며, 125 ml 용량을 가지고 있다. 압력 센서와 지시계는 각각 Honeywell, Redlion으로부터 공급받았고 온도 센서는 Fluke 제품을 사용하였는데 제조사에서 밝힌 압력 센서와 온도 센서의 불확도는 각각 0.11 kPa과 0.005 K이다. 수조는 Polyscience에서 공급받은 순환식 수조로써 0.01 K 단위로 온도 조절이 가능하다. 또한 진공 펌프와 셀 사이에는 냉각 트랩을 설치하여 역류를 방지하였다. 제작된 장치의 모든 밸브는 Swagelok의 Female 타입으로 이루어진 저압 전용 밸브를 사용하였다. 고안된 실험방법은 다음과 같다. 먼저 각 시약에 대하여 순수 증기압을 나타낼 때까지 불순물 제거

(degassing)를 한 후 완료된 시약을 셀에 주입한다. 그리고 주입 과정에서 생길 수 있는 불필요한 공기의 제거를 위해 추가적인 불순물 제거 작업을 거친 뒤 셀을 수조 안에 넣고, 원하는 온도로 수조의 온도를 맞춘다. 잠시 뒤 셀의 온도가 원하는 온도로 일정하게 유지된 상태에서 압력의 변동 폭이 최소 15분 이상 0.1 kPa 이내로 움직이면, 이때의 온도와 압력을 평형상태로 가정한다. 이후 약 10분 간격으로 압력을 3~5회 반복 측정 후 그 평균 값을 평형 압력으로 기록하고 이를 303.15, 318.15, 333.15 K에서 각각 반복한 후 셀에서 시약을 채취하여 GC로 조성을 분석한다. 이 과정을 조성범위 0~1까지 각 온도 별 13~15 포인트 측정하여 전체 상 평형 데이터를 얻는다. GC는 열전도도 검출(TCD) 방식을 사용하였고 길이 1.83 m, 직경 3.18 mm, 메쉬 범위(mesh range) 80/100의 Porapak Q column과 함께 헬륨을 운반 가스(carrier gas)로 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

3-Methylpentane과 C_3E_1 , 3-Methylpentane과 iC_3E_1 시스템에 대한 기체-액체 상 거동을 303.15, 318.15 그리고 333.15 K의 일정한 온도에서 각각 측정하였다. 실험은 셀을 이용한 정적 방법(static method)을 택하였다. 각 시스템의 온도 별 평형 압력과 조성 등 상 평형 데이터는 Table 1과 2에 각각 수록되었다. 평형 압력 데이터는 10분 간격으로 최소 3회 이상 측정 후 그 평균값을 수록하였으며, 액상 조성 또한 GC를 이용하여 최소 3회 이상 반복 측정 후 평균을 낸 결과이다. 본 실험에서 기상 조성은 측정하지 않았으며, 온도의 경우 사용된 수조의 온도 조절 단위가 0.01 K에 이르렀기에 측정 온도의 최대 오차는 0.005 K을 넘지 않았다. 측정된 데이터의 각각의 시스템에 대한 불확도(Expanded uncertainties, U)와 범위인자 (Coverage factor, k)는 Table 3에 수록하였고, 불확도 계산은 NIST 불확도 가이드라인[19]을 따랐다. 가이드라인에 명시된 대로, 온도와 압력에 대하여 지시계의 accuracy, readability, repeatability와 프로브 (probe)의 accuracy가 사용되었고, 액상 조성에 대하여 GC의 readability, repeatability 그리고 non-linearity가 불확도 계산에 사용되었다.

Table 1. Experimental VLE data for the binary system of 3-methylpentane (1) + ethylene glycol monopropyl ether, C_3E_1 (2) at 303.15 K, 318.15 K, and 333.15 K

x_1	P (kPa)		
	303.15 K	318.15 K	333.15 K
0.000	0.51	1.28	2.93
0.027	4.47	8.05	13.70
0.051	7.59	13.11	21.61
0.096	12.43	21.17	34.10
0.139	16.14	27.21	43.80
0.184	18.81	31.83	51.37
0.233	20.75	35.57	57.61
0.277	22.09	38.26	62.15
0.333	23.86	41.07	66.42
0.444	25.85	44.81	72.90
0.548	27.22	47.26	77.35
0.670	27.80	48.59	80.71
0.794	28.84	50.69	84.12
0.923	29.73	52.81	87.93
1.000	31.05	54.99	91.70

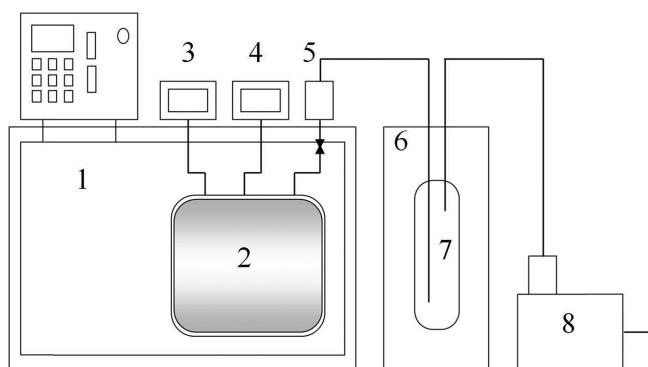


Fig. 1. Schematic diagram of the experimental apparatus.

1. Isothermal water bath
2. Equilibrium cell
3. Temperature indicator
4. Pressure indicator
5. Vacuum valve
6. Cooling bath circulator
7. Trap
8. Vacuum pump

Table 2. Experimental VLE data for the binary system of 3-methylpentane (1) + ethylene glycol iopropyl ether, iC_3E_1 (2) at 303.15 K, 318.15 K, and 333.15 K

x_1	P (kPa)		
	303.15 K	318.15 K	333.15 K
0.000	0.59	1.70	4.22
0.019	3.61	6.73	12.11
0.047	7.17	12.51	20.99
0.093	11.96	20.74	33.60
0.150	16.35	28.23	45.49
0.207	19.49	33.86	54.32
0.264	21.77	37.54	60.77
0.317	23.30	40.30	65.27
0.398	25.04	43.88	69.97
0.541	27.04	47.03	76.88
0.706	28.13	49.35	81.74
0.867	29.25	51.47	86.05
0.935	29.86	52.89	88.41
0.980	30.48	54.04	90.18
1.000	31.05	54.99	91.70

각 물질의 증기압은 안토인 식(Antoine equation)을 이용하여 계산되었고, 안토인 상수(Antoine constants)는 NIST 웹 데이터[20]로부터 구하였다. Table 4에 안토인 상수와 계산된 증기압, 측정된 증기압을 온도에 따라 모두 수록하였고, 계산 값과 측정 값 사이의 오차는 모두 0.5 kPa 미만을 나타냈다. 같은 장치를 사용한 앞선 연구[13]의 증기압 오차 역시 0.5 kPa 미만의 값을 보이는 걸로 보아 측정값은 비교적 정확하다고 볼 수 있고 이를 통하여 실험을 위해 자체

제작된 장치의 신뢰도에는 문제가 없음을 알 수 있다. 단, C_3E_1 과 iC_3E_1 의 경우 실험 영역에서의 증기압 자체가 워낙 낮을 뿐만 아니라 안토인 상수의 온도범위가 실험 영역과 차이를 보이는 관계로 계산 값이 정확하지 않을 수 있으며 추후 별도의 연구를 통해 본 실험 영역을 포함하도록 안토인 상수를 조정해야 할 필요가 있다.

측정된 데이터의 상관식(correlation) 적용을 위하여 기체 상의 퓨가시티(fugacity)에 대해 Peng Robinson EOS[14]를 식 (2)로 표현되는 conventional 혼합규칙과 결합하여 사용하였고, 액체 상의 퓨가시티에 대해 식 (6)으로 표현되는 Wong-Sandler 혼합규칙[15]을 Peng Robinson EOS[14]와 결합한 후, 계산에 필요한 활동도 계수를 NRTL[16], UNIQUAC[17] 그리고 Wilson[18] 모델을 이용하여 각각 계산하고 그 성능을 비교하였다.

기체 상에 대한 퓨가시티 계수는 Peng and Robinson[14]에 의하여 다음과 같이 표현된다.

$$\ln \phi_i^V = \frac{b_i}{b}(z-1) - \ln(z-B) - \frac{A}{2\sqrt{2}B} \left(\frac{2\sum_k x_k a_{ik}}{a} - \frac{b_i}{b} \right) \ln \left(\frac{z+(1+\sqrt{2})B}{z+(1-\sqrt{2})B} \right) \quad (1)$$

여기서 A, B와 Z는 다음과 같이 정의된다.

$$A = \frac{Pa}{(RT)^2} \quad B = \frac{Pb}{RT} \quad Z = \frac{Pv}{RT} \quad (2)$$

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij} \quad b = \sum_i x_i b_i \quad (3)$$

상관식에 사용된 파라미터들은 Table 5에 나와있다. 3-Methylpentane과 C_3E_1 의 임계점 T_c , P_c 와 끓는점 T_b 는 NIST 웹 데이터[20]를 통해

Table 3. Expanded uncertainty (U) and coverage factor (k) of the experimental results

System	T (K)	Coverage factor (k)	Expanded Uncertainty (U)		
			T	P	x_1
3-methylpentane + C_3E_1	303.15	2	0.018	0.2205	0.0014
	318.15		0.018	0.2209	
	333.15		0.019	0.2218	
3-methylpentane + iC_3E_1	303.15	2	0.018	0.2203	0.0013
	318.15		0.018	0.2206	
	333.15		0.019	0.2213	

Table 4. Antoine constants and vapor pressures of pure components

Temperature (K)	3-Methylpentane		C_3E_1	iC_3E_1
Antoine Constants ^a	A	3.97377	4.37505	4.70544
	B	1152.368	1504.961	1692.265
	C	-46.021	-78.744	-54.696
303.15	Experiment (kPa)	31.05	0.51	0.59
	Calculation (kPa) ^b	31.05	0.47	0.78
	Deviation (kPa) ^c	0.00	0.04	0.19
318.15	Experiment (kPa)	54.99	1.28	1.70
	Calculation (kPa) ^b	54.84	1.23	1.91
	Deviation (kPa) ^c	0.15	0.05	0.21
333.15	Experiment (kPa)	91.70	2.93	4.22
	Calculation (kPa) ^b	91.28	2.88	4.25
	Deviation (kPa) ^c	0.42	0.05	0.03

^aNIST web data [20] (2013. 07. 22)

^bCalculated by Antoine equation

^cDeviation = $|P^{exp} - P^{cal}|$

Table 5. Parameters for the improved Peng-Robinson equation of state (PR EOS)

	T_b (K)	T_c (K)	P_c (bar)	ω^b	κ^c
3-Methylpentane	336.01 ^a	504.43 ^a	31.24 ^a	0.27373 ^b	0.77658 ^c
C_3E_1	422.73 ^a	615.2 ^a	36.51 ^a	0.48676 ^b	1.06140 ^c
iC_3E_1	414.70 ^a	603.3 ^d	35.80 ^d	0.45557 ^e	1.02123 ^c

^aNIST web data [20] (2013. 07. 22)^bDIPPR 801 database [21]^cPeng and Robinson [14]^dWilson and Jasperson group contribution method [22]^eAmbrose-Walton corresponding state method [22]

얻었고, κ 를 구하기 위한 편심인자(acentric factor), ω 는 DIPPR database[21]를 통해 얻었다. 하지만, iC_3E_1 의 경우 T_b 를 제외한 나머지 값이 보고되지 않아서 그룹 기여 방법(group contribution) [22]을 통해 예측하였다. 임계점 계산을 위해 사용한 그룹 기여 방법은 Joback, Constantinou Gani, Wilson and Jasperson, 그리고 Marrero and Pardillo 방법인데, 이 중에서 C_3E_1 의 문헌 값과 가장 작은 오차를 보이는 방법은 Wilson and Jasperson 방법으로 밝혀졌다. iC_3E_1 은 C_3E_1 의 이성질체이므로 Wilson and Jasperson 방법을 이용하여 계산할 때 두 물질의 끓는점 차이만 고려하면 된다. 그러므로 C_3E_1 의 그룹 기여 방법 결과는 iC_3E_1 의 그룹 기여 방법 결과와 매우 유사할 것이라 판단하였다. 따라서 C_3E_1 의 문헌 값과 계산 값의 오차를 iC_3E_1 의 그룹 기여 방법 계산 결과에 반영하였다. C_3E_1 의 임계점에 대한 문헌 값은 $T_c=615.28$ K, $P_c=36.51$ bar인데, Wilson and Jasperson 방법을 통한 계산 값은 $T_c=606.3$ K, $P_c=37.26$ bar이다. 두 값의 오차는 각각 1.45%와 2.07%이므로 iC_3E_1 의 Wilson and Jasperson 방법을 통한 계산 값인 $T_c=594.52$ K, $P_c=36.54$ bar에 위 오차를 반영하여 최종적으로 $T_c=603.3$ K, $P_c=35.8$ bar로 결정하였다. iC_3E_1 의 편심인자, ω 역시 앞서 계산한 임계점을 이용하여 Ambrose-Walton 대응 상태 방법(corresponding state method)[22]를 이용한 그룹 기여 방법으로 계산하였다. 이 역시 C_3E_1 을 먼저 계산하여 문헌 값과 계산 값의 오차를 조사하고 이 오차를 iC_3E_1 의 계산 값에 반영하여 최종 결정하였다.

액체 상에 대한 퓨가시티 계수는 Wong and Sandler [15]에 의하여 다음과 같이 표현된다.

$$\ln \phi_i^L = \frac{1}{b_m} \left(\frac{\partial n b_m}{\partial n_i} \right) (z-1) - \ln(z-B) - \frac{A}{2\sqrt{2}B} \times \left(\frac{1}{a_m} \left(\frac{1}{n} \frac{\partial n^2 a_m}{\partial n_i} \right) - \frac{1}{b_m} \left(\frac{\partial n b_m}{\partial n_i} \right) \right) \ln \frac{z+(1+\sqrt{2})B}{z+(1-\sqrt{2})B} \quad (4)$$

여기서 A와 B는 다음과 같이 정의된다.

$$A = \frac{Pa_m}{(RT)^2} \quad B = \frac{Pb_m}{RT} \quad (5)$$

Table 6. Pure parameters used in activity coefficient models

Component	Area parameter (q)	Volume parameter (r)	Liquid molar volume (cm ³ /mol)	α_{12} in NRTL ^d
3-Methylpentane	3.852 ^a	4.499 ^a	130.575 ^a	
C_3E_1	3.832 ^a	4.372 ^a	114.78 ^a	0.3
iC_3E_1	3.828 ^b	4.372 ^b	115.34 ^c	

^aDIPPR 801 Database [21].^bUNIFAC group contribution method [22].^cLiquid molar volume of iC_3E_1 = Molar weight / Density at 25 °C.^dRenon and Prausnitz [16].

$$\frac{a_m}{RT} = Q \frac{D}{(1-D)} \quad b_m = \frac{Q}{(1-D)} \quad (6)$$

이때 Q와 D는 다음과 같이 정의되고

$$Q = \sum_i \sum_j x_i x_j \left(b - \frac{a}{RT} \right)_{ij} \quad D = \sum_i x_i \frac{a_i}{b_i RT} + \frac{A_\infty^E}{CRT} \quad (7)$$

C와 A_∞^E 는 다음의 식으로 표현된다.

$$C = \frac{1}{\sqrt{2}} \ln(\sqrt{2}-1) \quad (8)$$

$$\frac{A_\infty^E}{RT} = \sum_i x_i \left(\frac{\sum_j x_j \tau_{ji} g_{ji}}{\sum_k x_k g_{ki}} \right) \quad (9)$$

또한 a_m 과 b_m 의 편도함수는 다음과 같이 표현되며

$$\frac{1}{RT} \left(\frac{1}{n} \frac{\partial n^2 a_m}{\partial n_i} \right) = D \frac{\partial n b_m}{\partial n_i} + b_m \frac{\partial n D}{\partial n_i} \quad (10)$$

$$\frac{\partial n b_m}{\partial n_i} = \frac{1}{(1-D)} \left(\frac{1}{n} \frac{\partial n^2 Q}{\partial n_i} \right) - \frac{Q}{(1-D)^2} \left(1 - \frac{\partial n D}{\partial n_i} \right) \quad (11)$$

이때 Q와 D의 편도함수는 다음과 같다.

$$\left(\frac{1}{n} \frac{\partial n^2 Q}{\partial n_i} \right) = 2 \sum_j x_j \left(b - \frac{a}{RT} \right)_{ij} \quad (12)$$

$$\frac{\partial n D}{\partial n_i} = \frac{a_i}{b_i RT} + \frac{\ln \gamma_{oi}}{C} \quad (13)$$

여기서 $\ln \gamma_{oi}$ 을 구하기 위하여 NRTL, UNIQUAC 그리고 Wilson 활동도 계수 모델을 사용하여 그 성능을 비교하였다. Table 6은 활동도 계수 계산에 필요한 넓이 파라미터, q, 부피 파라미터, r, 액상 물 부피, 그리고 2성분 에너지 파라미터, α_{ij} 에 대한 값을 나타낸다. 여기서 파라미터 q와 r은 Abrams and Prausnitz [17]의 방법에 의하여 계산되었고, 이때 필요한 Van der Waals 넓이와 Van der Waals 부피는 DIPPR database [21]에서 얻었다. 하지만 iC_3E_1 의 경우 그 값이

Table 7. The interaction parameters for the activity coefficient models and average absolute deviations of pressure

Model	Parameters ^a		k_{ij}^b	AADP (%) ^c
	A_{12}	A_{21}		
3-Methylpentane (1) + Ethylene glycol monopropyl ether (2) at 303.15 K				
PR-WS-NRTL	944.453	316.510	-0.19257	0.879
PR-WS-UNIQUAC	250.716	-12.588	-0.07797	1.613
PR-WS-Wilson	182.617	789.389	0.12887	0.839
3-Methylpentane (1) + Ethylene glycol monopropyl ether (2) at 318.15 K				
PR-WS-NRTL	1027.146	345.007	-0.21680	0.483
PR-WS-UNIQUAC	277.534	-1.816	-0.19502	1.718
PR-WS-Wilson	199.083	945.157	0.09586	0.374
3-Methylpentane (1) + Ethylene glycol monopropyl ether (2) at 333.15 K				
PR-WS-NRTL	1176.013	396.790	-0.26616	0.401
PR-WS-UNIQUAC	274.407	-17.955	-0.07825	1.769
PR-WS-Wilson	213.423	180.087	0.36967	1.768
3-Methylpentane (1) + Ethylene glycol isopropyl ether (2) at 303.15 K				
PR-WS-NRTL	899.397	294.251	-0.16095	0.598
PR-WS-UNIQUAC	246.123	-13.117	-0.07335	1.097
PR-WS-Wilson	159.153	702.882	0.16411	0.621
3-Methylpentane (1) + Ethylene glycol isopropyl ether (2) at 318.15 K				
PR-WS-NRTL	894.424	262.009	-0.10452	0.514
PR-WS-UNIQUAC	292.840	-18.183	-0.14889	0.796
PR-WS-Wilson	143.589	691.473	0.18322	0.48
3-Methylpentane (1) + Ethylene glycol isopropyl ether (2) at 333.15 K				
PR-WS-NRTL	1036.344	342.707	-0.20659	0.336
PR-WS-UNIQUAC	246.107	-10.390	-0.05086	0.965
PR-WS-Wilson	187.793	845.779	0.10961	0.269

^aNRTL, $A_{12} = (g_{12} - g_{11})/R$, $A_{21} = (g_{21} - g_{22})/R$; UNIQUAC, $A_{12} = \Delta u_{12}/R$, $A_{21} = \Delta u_{21}/R$; Wilson, $A_{12} = (\lambda_{12} - \lambda_{11})/R$, $A_{21} = (\lambda_{12} - \lambda_{11})/R$.

^bBinary interaction parameter.

^cAverage absolute deviation of the pressure.

보고되지 않아서 UNIFAC 그룹 기어 방법[22]을 통해 q 와 r 을 직접 계산하였다. 액상 물 부피는 3-methylpentane과 C_3E_1 에 대하여 DIPPR database[21]에서 얻었고, iC_3E_1 에 대해서는 문헌 값을 찾을 수 없어서 25 °C의 밀도와 분자량을 이용하여 계산하였다. 마지막으로 Renon and Prausnitz [16]에 따라, 2성분 에너지 파라미터, α_{ij} 는 0.3으로 고정되었다.

상관 식에 대한 결과는 Table 7에 요약하였고, 각각의 시스템과

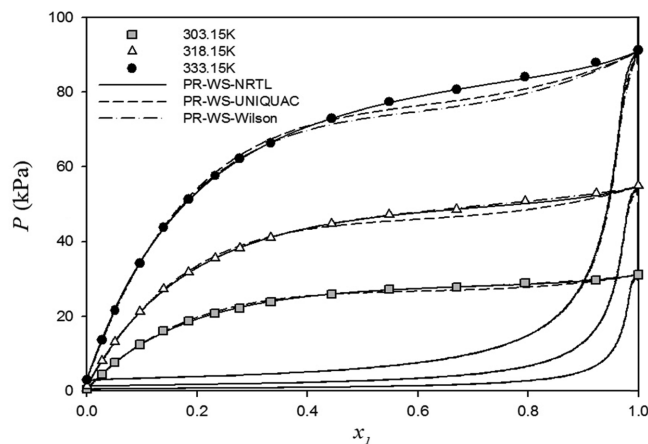


Fig. 2. Experimental data and calculated lines for the system of 3-methylpentane (1) + ethylene glycol monopropyl ether (2) at 303.15 K, 318.15 K, and 333.15 K.

활동도 모델에 대한 압력의 절대 평균 편차 (average absolute deviations of pressure, AADP)를 함께 수록하였다. 시스템에 대한 초과 깃스 자유 에너지는 다음 목적 함수에 따라 최적화되었다.

$$OBJ = \sum_{i=1}^N \left| \frac{P_i^{\text{exp}} - P_i^{\text{cal}}}{P_i^{\text{exp}}} \right|. \quad (14)$$

Table 7에서 보는 것처럼, NRTL과 Wilson 활동도 모델을 이용하여

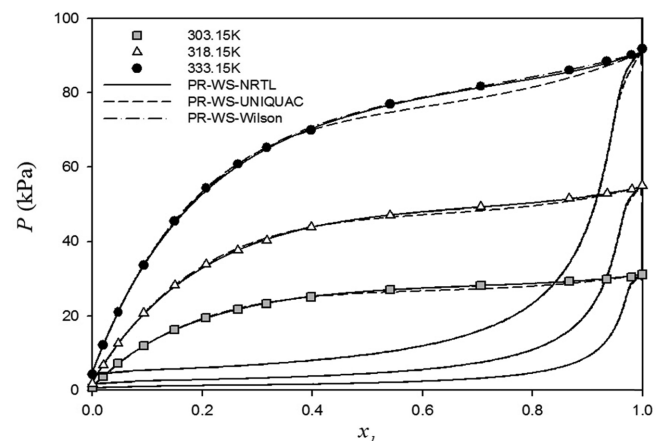


Fig. 3. Experimental data and calculated lines for the system of 3-methylpentane (1) + ethylene glycol isopropyl ether (2) at 303.15 K, 318.15 K, and 333.15 K.

계산한 결과는 대부분의 AADP가 1% 이내로 들어오지만 UNIQUAC 모델을 이용하여 계산한 경우에는 그렇지 못했다. 그럼에도 불구하고 상관 식에 사용된 모든 모델은 Fig. 2와 3에서 볼 수 있듯이 비교적 실험 데이터를 잘 예측한다고 볼 수 있다. 모든 실험 조건에 대하여 가장 좋은 계산 결과를 보여주는 모델은 PR-WS-NRTL로 밝혀졌다.

4. 결 론

본 연구는 3-methylpentane+C₃E₁ 그리고 3-methylpentane+iC₃E₁에 대한 이성분계 혼합물의 등은 기체-액체 상 평형을 303.15 K, 318.15 K, 그리고 333.15 K, 세 온도 조건에서 각각 측정된 실험이다. 실험 방법으로는 자체 제작한 등온용 셀을 등온 상태가 유지되는 수조에 넣어 실험하는 정적 방식을 채택하였다.

측정한 데이터에 대한 상관 식은 기체 상의 퓨가시티에 대하여 PR EOS에 Conventional 혼합규칙을 결합하여 계산하였고, 액체 상의 퓨가시티에 대하여 PR EOS와 Wong Sandler 혼합규칙을 결합하고 동시에 활동도 계수 계산을 위한 NRTL, UNIQUAC, 그리고 Wilson 모델을 결합하여 계산하였다. 계산에 사용된 모델은 전반적으로 좋은 성능을 보여주었으며, 전 영역에서 PR-WS-NRTL 모델이 예외 없이 가장 좋은 성능을 보여줌을 알 수 있었다. 측정된 시스템의 결과에서 볼 수 있듯이 두 시스템 간의 상 평형 차이는 크지 않다. 이를 통해 자가 회합 성 물질의 이성질체가 상 평형에 끼치는 영향은 적을 것으로 판단된다.

Acknowledgement

이 논문은 서울대학교 화학생물공학부 김화용 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다. 또 이 논문은 교육과학기술부의 지원으로 연구를 수행했습니다(MEST) (NRF-2012M1A2A2671789).

Nomenclatures

a	: equation of state "energy" parameter
A, B, C	: Antoine equation constants
A, B	: dimensionless terms
A_{∞}^E	: excess molar Helmholtz free energy
b	: equation of state "excluded volume" parameter
C	: numerical constant defined in Eq. (8)
D	: summation term defined in Eq. (7)
k_{ij}	: binary interaction parameter
P	: pressure / bar
q	: area parameter in UNIQUAC model
Q	: quadratic sum of second virial coefficients in Eq. (7)
r	: volume parameter in UNIQUAC model
R	: gas constant
T	: temperature / K
x_i	: compositions of component i in the liquid phase
Z	: compressibility factor

Greek Letters

α_{ij}	: non-randomness constant for binary i, j interactions
---------------	--

Δg_{ij}	: NRTL model parameter
Δu_{ij}	: UNIQUAC model parameter
$\Delta \lambda_{ij}$: Wilson model parameter
φ_i^V	: fugacity coefficient of component i in the vapor phase
φ_i^L	: fugacity coefficient of component i in the liquid phase
γ_i	: activity coefficient of component i
κ_1	: pure compound parameter
τ_{ij}	: NRTL model parameter
ω	: acentric factor

Superscripts

cal	: calculated value
exp	: experimental value

Subscripts

b	: at boiling conditions
c	: at critical conditions
i, j, k	: molecular species
m	: mixture
∞	: infinite pressure state

References

- Davis, M. I. and Chacon, M., "Analysis and Interpretation of Excess Molar Properties of Amphiphile + Water Systems: Part 3. Excess Molar Volumes of Isopropoxyethanol + Water and Isobutoxyethanol + Water," *Thermochim. Acta*, **190**(2), 259-265(1991).
- Lai, H.-H. and Chen, L.-J., "Liquid-Liquid Equilibrium Phase Diagram and Density of Three Water + Nonionic Surfactant C₇E₃ Binary Systems," *J. Chem. Eng. Data*, **44**(2), 251-253(1999).
- Lee, H.-S. and Lee, H., "Liquid-Liquid Equilibria and Partitioning of o-Chlorophenol in Ethylene Glycol Monobutyl Ether + Water, Diethylene Glycol Monoethyl Ether + Water, and Poly(oxyethylene(4)) Lauryl Ether + Water," *J. Chem. Eng. Data*, **41**(6), 1358-1360(1996).
- Oh, S. G., Kim, J. G. and Kim, J. D., "Phase Behavior and Solubilization of 1-hexanol in the Water-continuous Phases Containing Surface-active Compounds," *Korean J. Chem. Eng.*, **4**(1) 53-59 (1987).
- Carmona, F. J., Bhethanabotla, V. R., Campbell, S. W., González, J. A., García de la Fuente, I. and Cobos, J. C., "Thermodynamic Properties of (n-alkoxyethanols + organic solvents). XII. Total Vapour Pressure Measurements for (n-hexane, n-heptane or cyclohexane + 2-methoxyethanol) at Different Temperatures," *J. Chem. Thermodyn.*, **33**(1), 47-59(2001).
- Carmona, F. J., González, J. A., García de la Fuente, I., Cobos, J. C., Bhethanabotla, V. R. and Campbell, S. W., "Thermodynamic Properties of n-Alkoxyethanols + Organic Solvent Mixtures. XI. Total Vapor Pressure Measurements for n-Hexane, Cyclohexane or n-Heptane + 2-Ethoxyethanol at 303.15 and 323.15 K," *J. Chem. Eng. Data*, **45**(4), 699-703(2000).
- 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 Equilib.*, **272**(1-2) 84-92(2008).

8. Jang, S., Shin, M. S., Lee, Y. and Kim, H., "Measurement and Correlation of (vapor + liquid) Equilibria for the {2-propoxyethanol (C3E1) + n-hexane} and the {2-propoxyethanol (C3E1) + n-heptane} Systems;" *J. Chem. Thermodyn.*, **41**(1), 51-55(2009).
9. Lee, Y., Jang, S., Shin, M. S. and Kim, H., "Isobaric Vapor-liquid Equilibria for the n-hexane + 2-isopropoxyethanol and n-heptane + 2-isopropoxyethanol Systems;" *Fluid Phase Equilib.*, **276**(1) 53-56(2009).
10. Jang, S., Hyeong, S., Shin, M. S. and Kim, H., "Isobaric Vapor-liquid Equilibria for the n-heptane + ethylene Glycol Monopropyl Ether and n-octane + ethylene Glycol Monopropyl Ether Systems;" *Fluid Phase Equilib.*, **298**(2), 270-275(2010).
11. Hyeong, S., Jang, S., Lee, C. J. and Kim, H., "Isobaric Vapor-Liquid Equilibria for the 1-Propanol + Ethylene Glycol Monopropyl Ether and 1-Butanol + Ethylene Glycol Monopropyl Ether Systems;" *J. Chem. Eng. Data*, **56**(12), 5028-5035(2011).
12. Hyeong, S., Jang, S., Lee, K. and Kim, H., "Isobaric Vapor-Liquid Equilibria for the 2-Propanol + Ethylene Glycol Monopropyl Ether and 2-Butanol + Ethylene Glycol Monopropyl Ether Systems at 60 kPa, 80 kPa, and 100 kPa;" *J. Chem. Eng. Data*, **57**(6), 1860-1866(2012).
13. Hyeong, S., Jang, S., Lee, K. and Kim, H., "Isothermal Vapor-liquid Equilibria for the Binary Systems of Ethylene Glycol Monopropyl Ether with 2,2-dimethylbutane and 2,3-dimethylbutane;" *Korean J. Chem. Eng.*, **30**(2), 434-439(2013).
14. Peng, D. Y. and Robinson, D. B., "A New Two-Constant Equation of State;" *Ind. Eng. Chem. Fund.*, **15**(1), 59-64(1976).
15. Wong, D. S. H. and Sandler, S. I., "A Theoretically Correct Mixing Rule for Cubic Equations of State;" *American Inst. Chem. Eng. J.*, **38**(5), 671-680(1992).
16. Renon, H. and Prausnitz, J. M., "Local Compositions in Thermodynamic Excess Functions for Liquid Mixtures;" *American Inst. Chem. Eng. J.*, **14**(1), 135-144(1968).
17. 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;" *American Inst. Chem. Eng. J.*, **21**(1), 116-128(1975).
18. Wilson, G. M., "Vapor-Liquid Equilibrium. XI. A New Expression for the Excess Free Energy of Mixing;" *J. Am. Chem. Soc.* **86**(2), 127-130(1964).
19. "Guidelines for Evaluating and Expressing the Uncertainty of NIST Measurement Results;" NIST Technical Note 1297, 1994 Edition.
20. "NIST Chemistry Webbook;" NIST Standard Reference Database Number 69, National Institute of Standards and Technology (<http://webbook.nist.gov/chemistry>).
21. "DIPPR 801 Database;" Design Institute for Physical Property Data; American Institute of Chemical Engineers.
22. Poling, B. E., Prausnitz, J. M. and O'Connell, J. P., *The properties of gases and liquids*, 5th ed., McGrawHill, New York, NY(2001).