

## Mathcad로 Methylacetate-Ethanol계의 기액평형치의 추산

이준만, 김종식, 심홍섭  
계명대학교 공학부 화학공학과, 영남이공대학 물질공학계열 화학공학과

### The Prediction of Vapor-Liquid Equilibrium of Methylacetate-Ethanol System by Mathcad

Joon-Man Lee, Jong-Shik Kim, Hong-Seub Shim  
Department of Chemical Engineering, Keimyung University, Taegu Department of  
Chemical Engineering, Yeungnam College of Science and Technology, Taegu

#### 서론

유기혼합용액의 분리공정인 증류공업에서 정류장치의 설계에 기본이 되는 기-액평형에 대한 연구는 중요하며 필수적이고 혼합물의 물리적 성질은 분자 상호간의 성질을 이해하는데 중요하며 공정설계에 유용한 기초자료를 제공한다. 따라서 기액평형치의 측정과 측정장치 및 기-액평형치의 추산에 관한 연구가 현재에도 계속해서 이루어져 오고 있다.

본 연구에서는 methylacetate-ethanol 2성분계의 정온하에서의 기-액평형치를 추산하는 추산식을 구하고자 한다. 2성분계의 기-액평형치의 추산에 대한 것으로 활동도 계수와 액조성관계로부터 Margules식[1], Van Laar식, Wilson식, NRTL식 및 UNIQUAC식 등이 있고, 화학식의 관능기에 의한 추산법으로 ASOG법[2]과 UNIFAC법[3] 있다. 또 휘발도와 액조성 관계로부터 Prahl[4]과 Park[5]에 의하여 추산식이 제안 되었다. Prahl은 3정수추산식을 Park은 분자구조가 비슷한 2성분계로 이루어진 계에 대하여 대기압 상태에서 2정수 추산식을 발표한바 있다.

본 연구에서는 Park에 의하여 발표된 방법을 응용하여 methylacetate-ethanol 계의 정온하 50,60,70 및 80°C에서의 문헌치[6] 를 이용하여 추산하는 추산식을 구하고 문헌치와 추산치를 Mathcad 2001프로그램을 사용하여 비교 검토하고자 한다.

#### 본론

##### 2.1 활동도계수와 활동도계수식

활동도계수와 액조성의 관계를 나타내는 활동도계수식은 대체로  $Q$ 함수( $g^E/RT$ )의 표현식으로 나타난다.

##### 2.1.1 Margules식

Margules식에서는  $Q$ 함수를 다음의 (1)식으로 나타내고, 활동도계수는 다음의 (2)식과 (3)식으로 나타낸다. 여기서  $A$ ,  $B$ 는 2성분계 정수이다.

$$Q = \chi_1 \chi_2 (B \chi_1 + A \chi_2) \quad (1)$$

$$\ln \gamma_1 = \chi_2^2 [A + 2(B - A) \chi_1] \quad (2)$$

$$\ln \gamma_2 = \chi_1^2 [B + 2(A - B) \chi_2] \quad (3)$$

여기서  $\chi_1 = 0$ 이면  $\ln \gamma_1^\infty = A$ 이고,  $\chi_2 = 0$ 이면  $\ln \gamma_2^\infty = B$ 가 된다.

### 2.1.2. van Laar 식

van Laar식에서는  $Q$ 함수를 다음의 (4)식으로 나타내고, 활동도계수는 다음의 (5)식과 (6)식으로 나타낸다. 여기서  $A, B$ 는 2성분계 정수이다.

$$Q = \frac{AB\chi_1\chi_2}{B\chi_2 + A\chi_1} \quad (4)$$

$$\ln \gamma_1 = \frac{A}{\left(1 + \frac{A}{B} \cdot \frac{\chi_1}{\chi_2}\right)^2} \quad (5)$$

$$\ln \gamma_2 = \frac{B}{\left(1 + \frac{B}{A} \cdot \frac{\chi_2}{\chi_1}\right)^2} \quad (6)$$

여기서  $\chi_1 = 0$ 이면  $\ln \gamma_1^\infty = A$ 이고,  $\chi_2 = 0$ 이면  $\ln \gamma_2^\infty = B$ 가 된다.

Margules식과 van Laar식은 다항식의 비로 표시된  $G^E$ 의 식에 근거한 것으로 기-액평형치를 표시할 수 있지만 다성분계에는 적용이 어렵다.

### 결과 및 고찰

본 연구에서는 methylacetate-ethanol 정온하에세의 기-액평형 문헌치[6]를 이용하여 비 휘발

도와 액조성의 관계로부터 기-액평형치를 추산하는 식을 구하고 Ethanol계 정온하에서의 기-액평형치로부터 구한 비휘발도의 대수치(loga)와 액조성과의 관계를 각각 종축과 횡축으로한 직교좌표에 plot하면 직선이 평형을 이루고 이들을 최소자승법에 의하여 slope를 구한 후 비 휘발도의 대수식과 액조성과의 관계를 각 온도에 대한 식과 하나의 식으로 만들기 위하여 각 직선과의 intercept(절편)[B]와 온도( $\pi$ )를 log취해서 구한 그래프가 직선이 되면 2성분계 기-액평형에서 비 휘발도와  $x$ -y관계는 다음(8)식으로 표시된다.

$$y = \frac{\alpha x}{1 - x(1 - \alpha)} \quad 7)$$

각 직선과의 intercept(절편)[B]와 온도( $\pi$ )를 log취해서 구한 그래프가 평행인 직선을 Fig.1, 나타내었고. 비 휘발도의 대수식과 액조성과의 관계를 각 온도에 대한 식과 하나의 식으로 만들기 위하여 각 직선과의 intercept(절편)[B]와 온도( $\pi$ )를 log취해서 구한 그래프가 직선을 Fig.1에 나타내었다. 이 직선을 이용하여 2성분계 기-액평형에서 비휘발도와 액조성 관계의 추산식을 구하였고 구한 추산식을 이용하여 정온 하에서의 methylacetate-ethanol계의 기-액평형치는 Mathcad 2001프로그램을 사용하여 문헌치와 추산치를 비교 검토하였다.

## 결론

본 연구에서는 methylacetate-ethanol계에서 비휘발도와 액조성의 관계로부터 정온하에  $x$ -yData를 구할 수 있는 대수식을 구하였고 Mathcad 2001프로그램을 사용하여 추산식으로부터 구한 추산치와 문헌치를 비교 검토하였다. 본 연구에서 제안한 추산법이 2성분계 기-액평형치를 추산하는 방법으로 타당함을 확인 하였다.

## 참고 문헌

1. M. Margules, stgber. Akad .Wiss.Wien, Math. Naturwiss. Klasse(II), 104, 1234(1895).
2. K. Kojima and K. Tochigi, "Prediction of vapor-liquid equilibria by the ASOG method" , Kodansha-Elsevier(1979).
3. A. Fredenslund, J. Gembling and P.Rasmussen, "Vapor-liquid equilibria using UNIFAC" , Elsevier(1977).
4. W. H. Prahl, *Ind. Eng. Chem.*, 43,1767(1951).
5. W. K. Park, Ph. D. Thesis Inha Univ.(1973).
6. Gmehling, J., Onken, U. and Artl, W., "Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection" , Chemistry Data Series, DECHEMA, Germany(1981).

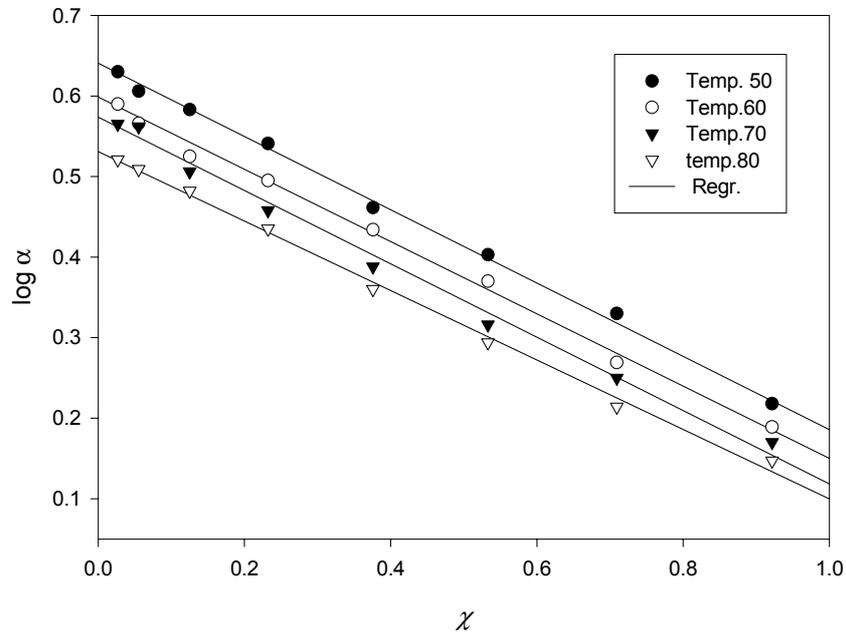


Figure 1. Relationship between  $\log \alpha$  and composition of ethanol/3-methylbutanol.

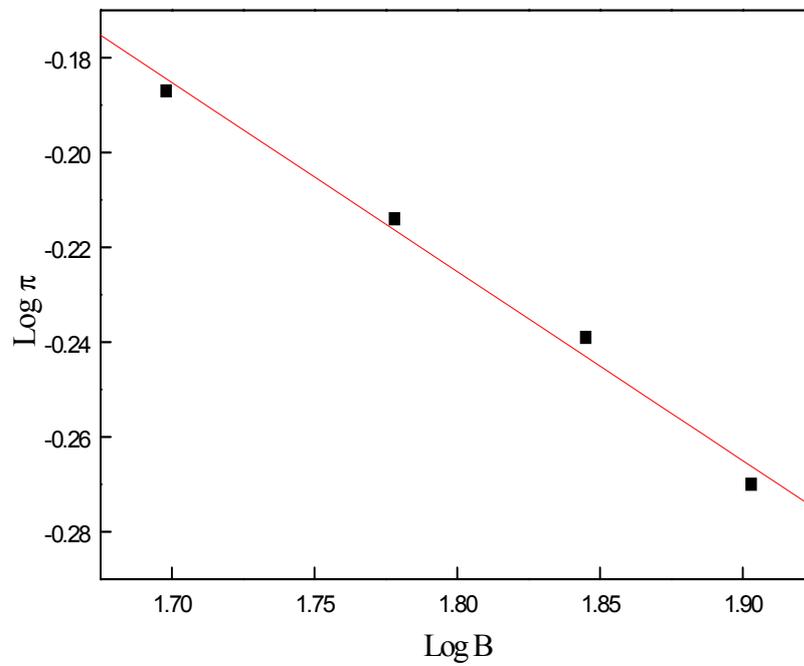


Figure 2. Relationship between  $\log \alpha$  and  $\text{Log B}$ .