

액체혼합물의 밀도 측정과 3차식 상태방정식에 의한 과잉 몰부피의 표현

김정민, 최백선, 전정호¹, 배효광*영남대학교 공과대학 응용화학공학부
¹대구도시가스(주)
(hkbae@yu.ac.kr*)**Density measurement of liquid mixture and expression of excess molar volume by a cubic equation of state**Jung-Min Kim, Baek-Sun Choi, Jung-Ho Jeon¹ and Hyo-Kwang Bae*School of Chemical Engineering and Technology
¹Daegu city gas Co.
(hkbae@yu.ac.kr*)서론

Toluene+n-Alkane, Cyclohexane+n-Alkane의 2성분 혼합물과 같은 비극성 2성분계의 과잉 몰부피를 여러 가지의 3차식 상태방정식을 사용하여 계산한 결과 Huron-Vidal의 혼합법칙을 사용한 Peng-Robinson-Stryjek-Vera(이하 PRSV)의 상태방정식이 가장 우수함을 Djordjeric 등이 밝혔다.

본 연구에서는 tert.-Butyl-methylether(MTBE) +2,2,4-Trimethylpentane, MTBE + Methyl ethyl ketone(MEK), MEK + 2,2,4-Tri methylpentane의 2성분계와 같이 비극성+극성, 극성+극성 혼합액체의 밀도를 측정하고 과잉 몰부피를 계산하여 Huron-Vidal의 혼합법칙을 사용한 PRSV 상태방정식으로 계산한 결과를 비교하였다.

실험

278.15K, 288.15K와 298.15K에서 MTBE +2,2,4-Trimethylpentane, MTBE + MEK, MEK + 2,2,4-Tri methylpentane 혼합물의 밀도를 Density meter(Anton Paar, DMA 58)를 사용하여 측정하였다. MTBE는 미국의 Acros organics, MEK는 일본의 Kanto Chemical Co., 2,2,4-Trimethylpentane은 Yakuri Pure Chemical Co.의 특급시약을 그대로 사용하였다.

결과

Table 1-3의 실험결과로부터 과잉 몰부피를 얻고 PRSV 상태방정식을 사용하여 계산한 결과와 비교하였다(Table 5). PRSV의 상태방정식은

$$V^3P + V^2(Pb - RT) + V(a - 3Pb^2 - 2RTb) + Pb^3 + RTb^2 - ab = 0 \quad (1)$$

여기서 Huron-Vidal의 NRTL형 혼합법칙에 의하면

$$a = b \sum x_i [a_{ii}/b_{ii} - c (\sum x_j G_{ji} C_{ji} / \sum_k x_k G_{ki})] \quad (2)$$

$$c = 2\sqrt{2} / \ln [(2+\sqrt{2}) / (2-\sqrt{2})] \quad (3)$$

$$G_{ji} = b_j \exp (- a_{ji} C_{ji} / RT) \quad (4)$$

$$C_{ji} = (g_{ji} - g_{ii})$$

$$b = \sum x_i b_i \quad (5)$$

$$b_i = 0.0077796 (RT_{ci} / P_{ci}) \quad (6)$$

$$a_{ii} = 0.457235 (R^2 T_{ci}^2 / P_{ci}) \beta_i \quad (7)$$

$$\beta_i = [a + x_i (1 + T_{Ri}^{0.5})]^2 \quad (8)$$

$$x_i = x_{0i} + x_{1i} (1 + T_{Ri}^{0.5}) (0.7 - T_{Ri}) \quad (9)$$

$$x_{0i} = 0.378893 + 1.4897153 \omega_i - 0.17131848 \omega_i^2 + 0.0196554 \omega_i^3 \quad (10)$$

κ_{1i} 는 순수물질의 증기압을 상태방정식에 적용하여 각각의 온도에서 계산하였으며 그 결과를 Table 4에 정리하였다.

Table 1. Density of MTBE(1) + 2,2,4-Trimethylpentane binary mixture

| 278.15K | | 288.15K | | 298.15K | |
|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| mole fraction component (1) | density[g/cm ³] | mole fraction component (1) | density[g/cm ³] | mole fraction component (1) | density[g/cm ³] |
| 0.10007 | 0.70804 | 0.09988 | 0.69952 | 0.09997 | 0.69112 |
| 0.20006 | 0.71175 | 0.19982 | 0.70303 | 0.19976 | 0.69437 |
| 0.29972 | 0.71573 | 0.30003 | 0.70703 | 0.29996 | 0.69805 |
| 0.39986 | 0.72011 | 0.40010 | 0.71114 | 0.40029 | 0.70206 |
| 0.50010 | 0.72491 | 0.50005 | 0.71576 | 0.49991 | 0.70630 |
| 0.59991 | 0.73009 | 0.59982 | 0.72061 | 0.60021 | 0.71113 |
| 0.69971 | 0.73575 | 0.70004 | 0.72621 | 0.69992 | 0.71638 |
| 0.79976 | 0.74215 | 0.79970 | 0.73209 | 0.79975 | 0.72228 |
| 0.89986 | 0.74918 | 0.90007 | 0.73883 | 0.90002 | 0.72868 |

Table 4. κ_1 in PRSV equation of state

| | 278.15 K | 288.15 K | 298.15 K |
|------------------------|----------|----------|----------|
| MTBE | 0.05946 | 0.06984 | 0.07905 |
| MEK | 0.02536 | 0.02098 | 0.01715 |
| 2,2,4-Trimethylpentane | 0.03833 | 0.03536 | 0.03301 |

Table 2. Density of MTBE(1) + MEK(2) binary mixture

| 278.15K | | 288.15K | | 298.15K | |
|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| mole fraction component (1) | density[g/cm ³] | mole fraction component (1) | density[g/cm ³] | mole fraction component (1) | density[g/cm ³] |
| 0.09991 | 0.81326 | 0.10013 | 0.80300 | 0.09993 | 0.79257 |
| 0.20016 | 0.80618 | 0.20002 | 0.79591 | 0.20003 | 0.78536 |
| 0.29989 | 0.79934 | 0.29982 | 0.78890 | 0.29993 | 0.77842 |
| 0.39977 | 0.79263 | 0.39996 | 0.78224 | 0.40020 | 0.77167 |
| 0.49976 | 0.78619 | 0.49986 | 0.77580 | 0.49989 | 0.76522 |
| 0.59948 | 0.78009 | 0.60003 | 0.76969 | 0.59948 | 0.75891 |
| 0.70006 | 0.77400 | 0.69995 | 0.76371 | 0.70167 | 0.75283 |
| 0.79995 | 0.76816 | 0.80019 | 0.75779 | 0.79989 | 0.74706 |
| 0.89994 | 0.76250 | 0.89934 | 0.75219 | 0.90017 | 0.74148 |

Table 3. Density of MEK(1) + 2,2,4-Trimethylpentane binary mixture

| 278.15K | | 288.15K | | 298.15K | |
|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| mole fraction component (1) | density[g/cm ³] | mole fraction component (1) | density[g/cm ³] | mole fraction component (1) | density[g/cm ³] |
| 0.09998 | 0.71003 | 0.09989 | 0.70133 | 0.09992 | 0.69293 |
| 0.19997 | 0.71639 | 0.19989 | 0.70759 | 0.20011 | 0.69886 |
| 0.29995 | 0.72394 | 0.30005 | 0.71492 | 0.30023 | 0.70567 |
| 0.40019 | 0.73256 | 0.39998 | 0.72320 | 0.40044 | 0.71415 |
| 0.49995 | 0.74247 | 0.50013 | 0.73302 | 0.49991 | 0.72351 |
| 0.59995 | 0.75376 | 0.60007 | 0.74403 | 0.59985 | 0.73461 |
| 0.69993 | 0.76688 | 0.69993 | 0.75700 | 0.69988 | 0.74740 |
| 0.80001 | 0.78230 | 0.79979 | 0.77209 | 0.79991 | 0.76214 |
| 0.89991 | 0.80002 | 0.90003 | 0.78952 | 0.90010 | 0.77962 |

Table 5. Comparison with the experimental excess molar volume and the calculated one for binary systems

| System | Temp. [K] | Parameters in PRSV Equation of state | | | AAD [-] | AAD% [%] |
|-----------------------------------|--------------|--------------------------------------|----------|----------|------------|-------------|
| | | α_{12} | C_{12} | C_{21} | | |
| MTBE(1)+2,2,4-Trimethylpentane(2) | 278.15 | 0.145 | 4936 | 1733 | 0.00248 | 1.00 |
| | 288.15 | 0.587 | 10721 | -2764 | 0.00860 | 4.41 |
| | 298.15 | 0.800 | -1054 | 6036 | 0.00596 | 2.53 |
| MTBE(1)+MEK(2) | 278.15 | 0.672 | 12913 | -9646 | 0.00420 | 2.68 |
| | 288.15 | 0.487 | 2589 | -400 | 0.00488 | 3.09 |
| | 298.15 | 0.578 | 12006 | -8025 | 0.00369 | 2.64 |
| MEK(1)+2,2,4-Trimethylpentane(2) | 278.15 | 0.435 | -15564 | 40020 | 0.00935 | 2.61 |
| | 288.15 | 0.993 | 5316 | 23938 | 0.00870 | 2.16 |
| | 298.15 | 0.377 | -18849 | 43880 | 0.01095 | 2.29 |

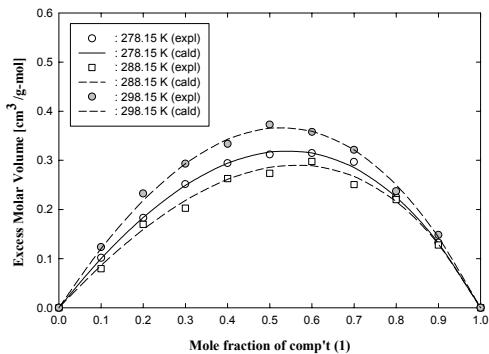


Fig. 1 Excess molar volume of MTBE(1)+2,2,4-Trimethylpentane(2)

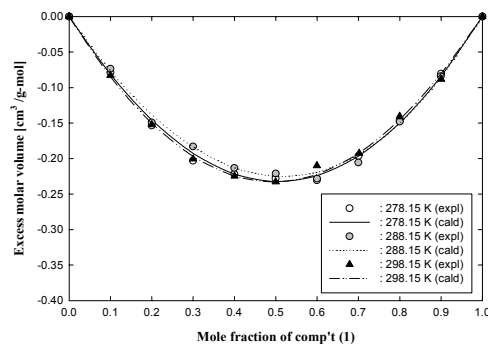


Fig. 2 Excess molar volume of MTBE(1)+MEK(2) mixture

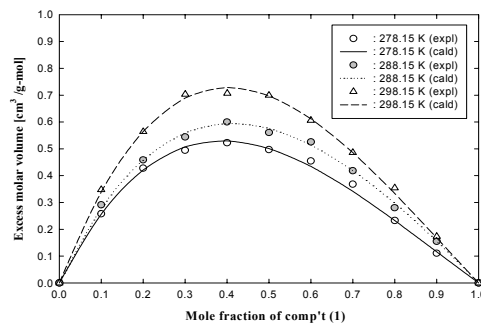


Fig. 3 Excess molar volume of MEK(1)+2,2,4-Trimethylpentane(2) mixture

종합

극성-비극성, 극성-극성의 2 성분계 액체혼합물의 과잉 몰부피를 측정하여 Huron-Vidal의 혼합법칙을 사용한 PRSV의 상태방정식으로 계산한 과잉 몰부피와 비교하였다. 일반적으로 상태방정식으로부터 액상의 부피를 잘 표현할 수 없는 것을 고려하면 계산의 결과는 AAD%가 매우 작은 값이다.

참고문헌

- [1] Djordjeric, B. D., Serbanovic, S. P. and Grazdanic, D. K., Can. J. Chem. Eng., 72, 171-176 (1994).
- [2] Stryjek, R. and Vera, J. H, Can. J. Chem. Eng., 64, 323-333 (1986).
- [3] Takishima, S., Saiki, K., Arai, K., and Saito, S., J. Chem. Eng. Japan, 19(4), 48-56 (1986).
- [4] Bae, H. K., Hwahak Konghak, 27(5), 698-703 (1989).