



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

공학박사 학위논문

프로필렌 옥사이드를

포함하는 이성분계 혼합물의

평형 상거동에 관한 연구

A Study on Equilibrium Phase
Behavior of Binary Systems
Containing Propylene Oxide

2016년 2월

서울대학교 대학원

공과대학 화학생물공학부

김 학 민

국문 요약

프로필렌 옥사이드를 포함하는 이성분계 혼합물의 평형 상거동에 관한 연구

김 학 민

화학생물공학부

서울대학교 대학원

본 연구에서는 프로필렌 옥사이드의 생산과 이를 활용하는 공정설계에 필요한 이성분계 혼합물의 평형 상거동을 고찰하였다. 먼저, 프로필렌 옥사이드 생산공정인 HPPO(Hydrogen Peroxide to Propylene Oxide)공정과 이산화탄소 기반 고분자 생산공정 그리고 프로필렌 글리콜 에테르 생산공정에 해당하는 기체-액체 상평형 자료를 실측하였다. 프로필렌 옥사이드와 프로판, 프로필렌, 이산화탄소, 1,2-디클로로에탄의 상평형 자료는 Redlich-Kwong-Soave 상태방정식에 van der Waals 단일유체 혼합 규칙을 결합하여 계산하였다. 그리고 프로필렌 옥사이드와 에탄올, 1-프로판올, 1-펜탄올, 1-옥탄올 혼합물의 상평형 자료는 Peng-Robinson-Stryjek-Vera 상태방정식에 기상에는 van der Waals 단일유체 혼합 규칙을 액상에는 Wong-Sandler 혼합 규칙을 적용하여 계산하였다. 활동도 계수 모델로 NRTL(Non-Random Two Liquid)과 UNIQUAC(UNIversal QUAsi-Chemical), 그리고 Wilson 모델을 사용하여 결과를 비교하였다. 또한, 프로필렌 옥사이드와

알코올 혼합물의 상거동을 수소결합을 고려하는 격자유체모델을 사용하여 해석하였다. 상기 혼합물의 OH-OH와 OH-O(cyclic) 회합을 기존에 발표된 QALF(Quasi-chemical nonrandom Associating Lattice Fluid)모델에 적용하여 실측된 자료를 계산하였다.

주요어 : 기체-액체 상평형, 프로필렌 옥사이드, 알코올, 수소결합, QLF •
QALF 상대방정식

학번 : 2011-21029

목차

| | |
|-------------------------------------|------|
| 국문 요약..... | i |
| 목차..... | iii |
| 그림 목차..... | v |
| 표 목차..... | viii |
| | |
| 1. 서론..... | 1 |
| 1.1 개관..... | 1 |
| 1.1.1 프로필렌 옥사이드를 포함하는 혼합물의 상평형..... | 1 |
| 1.1.2 연구 목적 및 범위..... | 3 |
| 2. 기체-액체 평형의 측정 및 상관관계..... | 5 |
| 2.1 실험..... | 5 |
| 2.1.1 재료..... | 5 |
| 2.1.2 실험장치의 선택..... | 5 |
| 2.1.3 실험장치 및 실험과정..... | 6 |
| 2.2 결과 및 고찰..... | 11 |
| 3. 수소결합을 고려하는 상태방정식의 적용..... | 50 |
| 3.1 선행 연구 검토 및 유도..... | 50 |
| 3.1.1 분배 함수로부터의 상평형..... | 50 |
| 3.1.2 QLF model..... | 52 |
| 3.1.3 QALF model..... | 57 |
| 3.2 QALF model의 적용..... | 61 |
| 3.2.1 순수매개변수의 결정..... | 63 |

| | |
|--------------------|----|
| 3.3 결과 및 고찰..... | 66 |
| 4. 결론 및 향후 과제..... | 87 |
| 5. 참고 문헌..... | 89 |
| Abstract..... | 91 |

그림 목차

| | | |
|---------|---|----|
| 그림 2.1 | 실험장치의 구조도..... | 8 |
| 그림 2.2 | 실험장치의 구조도..... | 10 |
| 그림 2.3 | RKS-EOS를 이용한 Carbon dioxide(1) + Propylene oxide(2) 시스템의 계산 결과..... | 33 |
| 그림 2.4 | RKS-EOS를 이용한 Propylene oxide(1) + 1,2- Dichloroethane(2) 시스템의 계산 결과..... | 34 |
| 그림 2.5 | RKS-EOS를 이용한 Propane(1) + Propylene oxide(2) 시스템의 계산 결과..... | 35 |
| 그림 2.6 | RKS-EOS를 이용한 Propylene(1) + Propylene oxide(2) 시스템의 계산 결과..... | 36 |
| 그림 2.7 | PRSV-EOS를 이용한 Propylene oxide(1) + Ethanol(2) 시스템의 계산 결과..... | 43 |
| 그림 2.8 | PRSV-EOS를 이용한 Propylene oxide(1) + 1-Propanol(2) 시스템의 계산 결과..... | 44 |
| 그림 2.9 | PRSV-EOS를 이용한 Propylene oxide(1) + 1-Pentanol(2) 시스템의 계산 결과..... | 45 |
| 그림 2.10 | PRSV-EOS를 이용한 Propylene oxide(1) + 1-Octanol(2) 시스템의 계산 결과..... | 46 |
| 그림 3.1 | QLF를 이용한 Propylene oxide(1) + Ethanol(2) 시스템의 계산 결과..... | 71 |
| 그림 3.2 | QLF를 이용한 Propylene oxide(1) + 1-Propanol(2) 시스템의 계산 결과..... | 72 |
| 그림 3.3 | QLF를 이용한 Propylene oxide(1) + 1-Pentanol(2) 시스템의 | |

| | |
|---|----|
| 계산 결과..... | 73 |
| 그림 3.4 QLF를 이용한 Propylene oxide(1) + 1-Octanol(2) 시스템의 계산 결과..... | 74 |
| 그림 3.5 QALF[OH-OH]를 이용한 Propylene oxide(1) + Ethanol(2) 시스템의 계산 결과..... | 75 |
| 그림 3.6 QALF[OH-OH]를 이용한 Propylene oxide(1) + 1- Propanol(2) 시스템의 계산 결과..... | 76 |
| 그림 3.7 QALF[OH-OH]를 이용한 Propylene oxide(1) + 1- Pentanol(2) 시스템의 계산 결과..... | 77 |
| 그림 3.8 QALF[OH-OH]를 이용한 Propylene oxide(1) + 1-Octanol(2) 시스템의 계산 결과..... | 78 |
| 그림 3.9 QALF[OH-OH + OH-O(cyclic)]를 이용한 Propylene oxide(1) + Ethanol(2) 시스템의 계산 결과..... | 79 |
| 그림 3.10 QALF[OH-OH + OH-O(cyclic)]를 이용한 Propylene oxide(1) + 1-Propanol(2) 시스템의 계산 결과..... | 80 |
| 그림 3.11 QALF[OH-OH + OH-O(cyclic)]를 이용한 Propylene oxide(1) + 1-Pentanol(2) 시스템의 계산 결과..... | 81 |
| 그림 3.12 QALF[OH-OH + OH-O(cyclic)]를 이용한 Propylene oxide(1) + 1-Octanol(2) 시스템의 계산 결과..... | 82 |
| 그림 3.13 Propylene oxide(1) + Ethanol(2) 시스템의 계산 결과 비교..... | 83 |
| 그림 3.14 Propylene oxide(1) + 1-Propanol(2) 시스템의 계산 결과 비교..... | 84 |
| 그림 3.15 Propylene oxide(1) + 1-Pentanol(2) 시스템의 계산 결과 | |

| | |
|---|----|
| 비교..... | 85 |
| 그림 3.16 Propylene oxide(1) + 1-Octanol(2) 시스템의 계산 결과 | |
| 비교..... | 86 |

표 목차

| | |
|---|----|
| 표 2.1 Carbon dioxide(1) + Propylene oxide(2)의 상거동 실험결과.. | 13 |
| 표 2.2 Propylene oxide(1) + 1,2-Dichloroethane(2)의 상거동 실험결과..... | 15 |
| 표 2.3 Propane(1) + Propylene oxide(2)의 상거동 실험결과..... | 16 |
| 표 2.4 Propylene(1) + Propylene oxide(2)의 상거동 실험결과..... | 18 |
| 표 2.5 Propylene oxide(1) + Ethanol(2)의 상거동 실험결과..... | 20 |
| 표 2.6 Propylene oxide(1) + 1-Propanol(2)의 상거동 실험결과..... | 23 |
| 표 2.7 Propylene oxide(1) + 1-Pentanol(2)의 상거동 실험결과..... | 26 |
| 표 2.8 Propylene oxide(1) + 1-Octanol(2)의 상거동 실험결과..... | 29 |
| 표 2.9 RKS 상태방정식을 적용하기 위한 실험물질의 임계 파라미터 및 이심인자..... | 32 |
| 표 2.10 RKS 상태방정식에 적용된 van der Waals 단일유체 혼합 규칙의 이원 상호작용 파라미터 및 절대평균 오차..... | 37 |
| 표 2.11 PRSV 상태방정식을 적용하기 위한 실험물질의 임계 파라미터와 이심인자 및 PRSV 매개변수..... | 41 |
| 표 2.12 실험물질의 물리화학적 특성..... | 42 |
| 표 2.13 PRSV 상태방정식에 적용된 혼합 규칙의 이원 상호작용 파라미터와 활동도 모델의 가변 매개변수 및 절대평균 오차...47 | 47 |
| 표 3.1 QLF 순수물질 매개변수..... | 64 |
| 표 3.2 QALF 순수물질 매개변수..... | 65 |
| 표 3.3 QLF 모델의 이원 상호작용 파라미터와 절대평균 오차..... | 68 |
| 표 3.4 OH-OH회합만을 고려한 QALF 모델의 이원 상호작용 파라미터와 절대평균 오차..... | 69 |

| | |
|---|----|
| 표 3.5 OH-OH회합과 OH-O(cyclic)회합을 고려한 QALF 모델의 이원 상호작용 파라미터와 절대평균 오차..... | 70 |
|---|----|

1. 서론

1.1 개관

1.1.1 프로필렌 옥사이드를 포함하는 혼합물의 상평형

삼원자 고리를 갖는 고리형 에테르인 프로필렌 옥사이드는 고리의 변형에 의해 높은 반응성을 가진다. 이러한 높은 반응성을 이용하여 프로필렌 옥사이드로 많은 파생물질을 생산할 수 있다. 프로필렌 옥사이드는 자동차 내장재와 범퍼, 침구 완충재, 가전제품 및 건축 단열재 등 다양한 용도로 쓰이는 폴리우레탄의 기초 원자재이다. 또한, 부동액으로 널리 사용되는 프로필렌 글리콜과 용제로 사용되는 프로필렌 글리콜 에테르의 원료이다.[1] 현재 시장을 점유하고 있는 에틸렌 계열의 글리콜과 글리콜 에테르는 독성이 높아 비교적 독성이 낮은 프로필렌 계열이 대체물질로 부상하고 있다.[2] 최근에 프로필렌 옥사이드와 이산화탄소의 반응으로 이산화탄소 기반의 친환경 고분자를 생산하는 기술이 개발되어 응용분야가 더욱 확대되고 있다. 이러한 이산화탄소 기반의 고분자는 지구온난화의 주범인 이산화탄소의 배출을 감소시키고 화석연료의 고갈을 지연시킬 수 있는 장점이 있으며 이것이 상용화될 경우 프로필렌 옥사이드의 수요가 크게 증가할 것으로 예측된다. 하지만 프로필렌 옥사이드는 열이나 불꽃에 의한 폭발 위험성으로 물류비용부담이 높아 이동에 제한이 있다. 이러한 운반상의 위험과 높은 물류비용으로 국가 간의 이동이 다른 석유화학제품에 비해 많지 않다. 따라서 파생물질의 원활한 생산을 위해서는 인근 지역에서 프로필렌 옥사이드를 생산하여 공급하는 것이 바람직하다. 프로필렌

옥사이드는 클로로하이드린 공정과 스타이렌 단량체 공정, 그리고 HPPO(Hydrogen Peroxide to Propylene Oxide) 공정에 의해 생산된다. 클로로하이드린 공정과 스타이렌 단량체 공정은 각각 많은 양의 염 폐기물과 부산물을 생산하는 단점이 있어 현재는 비교적 간단하고 부산물이 적은 HPPO공정이 선호된다.[3]

상평형 자료는 화학 산업 및 플랜트 엔지니어링 산업에서 분리공정의 설계에 필수적인 자료로 활용되고 있다. 많은 자본과 운영경비가 투입되는 분리공정의 최적화된 설계를 위해서는 관련 혼합물의 상거동에 대한 정확한 정보와 지식이 요구된다. 이러한 점에서, 프로필렌 옥사이드와 관련 물질의 상거동 실험자료와 이론적인 연구는 해당 공정의 설계와 개선에 있어 중요한 의미가 있다.

1.1.2 연구 목적 및 범위

고리의 변형으로 인하여 높은 반응성을 갖는 프로필렌 옥사이드로 다양한 파생물질을 생산할 수 있다. 하지만 프로필렌 옥사이드는 높은 폭발위험성과 물류비용으로 인하여 이동이 제한적이다. 따라서 파생물질의 원활한 생산을 위해서는 인근 지역에서 프로필렌 옥사이드를 생산하여 공급하는 것이 바람직하다. 본 연구에서는 프로필렌 옥사이드의 생산에서부터 그것으로 제조되는 파생물질의 생산에 이르기까지 관련 공정에 관한 연구를 수행하였다.

프로필렌 옥사이드와 관련 물질의 상평형 실험자료는 해당 공정을 설계하고 최적화하는 데 필요한 기초자료로서 큰 의미를 지닌다. 또한, 상평형 현상을 정확히 예측하는 열역학 모델의 개발 및 적용은 석유화학 및 정밀화학 그리고 플랜트 엔지니어링 같은 실제 산업에서 중요한 문제이다. 따라서 확고한 이론적 근거를 가지며 적용 범위가 넓고 다양한 물질에 적용할 수 있는 통합된 상태방정식의 개발에 관한 연구의 필요성은 더욱 증가하고 있다.

이러한 관점에서, 본 연구의 목적은 첫 번째로 신뢰성 있는 상평형 자료를 얻고 두 번째로 여러 상태방정식을 적용하여 실험으로 실측된 상평형 자료를 정확하게 재현하는 데 있다. 이러한 일련의 과정을 통하여 공정설계에 필요한 기초정보를 제공하고 공정을 최적화하는 데 이바지할 수 있다. 2장에는 프로필렌 옥사이드의 생산에서부터 파생물질의 생산까지 관련 공정에 해당하는 이성분계 혼합물의 평형 상거동을 측정하였다. HPPO공정의 (프로필렌 옥사이드 + 프로판,

프로필렌) 이성분계, 이산화탄소 기반 고분자 생산공정의 (프로필렌 옥사이드 + 이산화탄소, 1,2-디클로로에탄) 이성분계 그리고 프로필렌 글리콜 에테르 생산공정의 (프로필렌 옥사이드 + 에탄올, 1-프로판올, 1-펜탄올, 1-옥탄올) 이성분계를 대상으로 실험을 수행하였다. 실측된 자료는 각 해당 공정에서 부산물 및 미반응물을 분리하여 제품의 순도를 높이고 미반응물을 재순환하기 위한 분리조작에 핵심자료로 활용될 것이다. 또한, 실험결과는 Cubic 상태방정식에 여러 혼합 규칙과 활동도 계수 모델을 결합하여 계산하였다. 3장에는 프로필렌 옥사이드와 알코올 혼합물의 상거동을 수소결합을 고려하는 격자유체모델을 사용하여 해석하였다. 상기 혼합물에는 OH-OH 회합과 OH-O(cyclic) 회합이 존재한다. 현재 OH-OH 회합에만 적용되었던 QALF 모델에 OH-OH 회합과 OH-O(cyclic) 회합을 모두 고려하여 프로필렌 옥사이드와 알코올 혼합물의 상거동을 예측할 수 있었다.

2. 기체-액체 평형의 측정 및 상관관계

2.1 실험

2.1.1 재료

프로필렌 옥사이드(propylene oxide, 99.5 % minimum purity), 1,2-디클로로에탄(1,2-dichloroethane, 99.8% minimum purity), 에탄올(ethanol, 99.5% minimum purity), 1-프로판올(1-propanol, 99.9% minimum purity), 1-펜탄올(1-pentanol, 99.0% minimum purity), 1-옥탄올(1-octanol, 99.0% minimum purity)은 Sigma Aldrich(세인트루이스, 미주리, 미국)에서 구매하였다.

이산화탄소(carbon dioxide, 99.99% minimum purity), 프로판(propane, 99.5% minimum purity), 프로필렌(propylene 99.5% minimum purity)은 Korea Industrial Gases (서울, 대한민국)에서 구매하였다. 모든 화학 물질은 순도를 높이기 위한 추가적인 정제 없이 사용하였다.

2.1.2 실험장치의 선택

혼합물의 평형 상거동을 측정하는 실험장치는 실험을 수행하는 온도와 압력 및 측정하고자 하는 물질의 특성을 고려하여 선택하게 된다. 본 연구에서는 평형 압력에 따라 혼합물을 비교적 높은 압력을 보이는 혼합물과 비교적 낮은 압력을 보이는 혼합물로 분류하였다. 그리고

실험자료의 정확도를 높이기 위하여 혼합물의 평형 상거동을 각기 다른 실험장치를 사용하여 측정하였다. (프로필렌 옥사이드와 이산화탄소 + 1,2-디클로로에탄, 프로판, 프로필렌) 이성분계를 비교적 높은 압력의 혼합물로 (프로필렌 옥사이드 + 에탄올, 1-프로판올, 1-펜탄올, 1-옥탄올) 이성분계를 낮은 압력의 혼합물로 분류하였다.

2.1.3 실험장치 및 실험과정

비교적 높은 압력의 상거동 측정. 비교적 높은 압력의 기체-액체 평형 자료는 그림 2.1의 장비를 사용하여 측정하였다. 내부부피가 약 200cm³인 평형 셀은 316-스테인리스강으로 만들어졌으며 그 이음새를 높은 압력을 견딜 수 있도록 제작하였다. 평형 셀 외부에 마그네틱 펌프를 설치하여 시료를 순환시켜 평형이 빠르게 도달할 수 있도록 하였다. 순환하는 시료는 채취밸브로 채취되어 기체크로마토 그래프로 보내져 분석된다. 따라서 시료의 순환은 평형의 도달을 빠르게 할 뿐만 아니라 평형 조성의 측정을 가능하게 해주는 역할을 한다. 시료의 순환을 육안으로 확인하기 위해 평형 셀에 두 개의 윈도우를 장착하여 셀 내부를 관측할 수 있도록 하였다.

실험은 다음과 같은 순서로 이루어진다. 먼저 진공 펌프를 사용하여 평형 장치 전체를 진공상태로 유지 시킨다. 휘발성이 적은 성분을 먼저 셀 내부에 주입한 후 다음으로 적당한 양의 휘발성이 강한 성분을 주입한다. 마그네틱 펌프로 시료를 순환시켜 평형에 빠르게 도달하게 한 후, 평형 온도와 압력을 측정하고 순환하는 시료를 채취밸브(Valco

Instruments Co., Model EHMA)로 채취하여 기체크로마토 그래프로 분석하였다. 시료는 액상의 경우 내부 부피가 2 μl 인 채취 루프를 기상의 경우 내부부피가 20 μl 인 채취 루프를 사용하여 채취하였다. 온도는 디지털 온도계(Hart Scientific Co., Model 5614, 정확도 ± 0.018 K)와 지시계 (Hart Scientific Co., Model 1502A)를 통해 압력은 디지털 압력계(Sensotec Co., Model Super TJE, (0 to 1000 psia), 정확도 $\pm 0.10\%$)와 지시계(Laurel, Model L20001WM1)을 통해 측정되었다. 압력계와 온도계는 한국산업기술시험원(KTL)을 통해 교정받았다. 기체크로마토 그래프(DS Science, Model DS6200)에 열전도도 검출기와 10% Carbowax 20M Chrom W-AW (길이: 1.83 m; 외부지름: 3.18 mm; 내부지름: 2.16 mm) 충전 컬럼을 장착하여 평형 조성을 얻었다. 신뢰성 있는 자료를 얻기 위해서 최소 3번의 분석을 수행하였으며 평균값을 해당 조건의 평형 조성으로 기록하였다. 운반기체로는 수소를 사용하였다

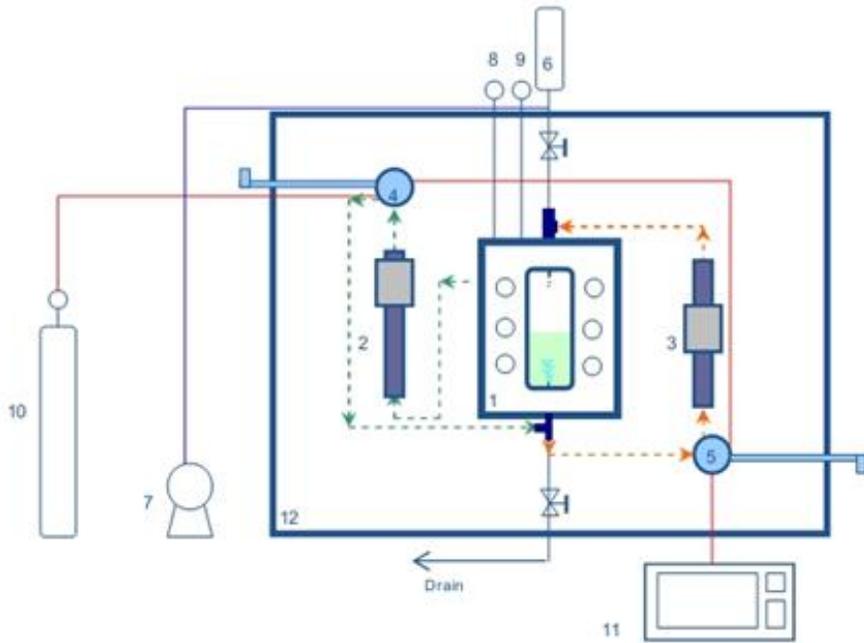


그림 2.1. 실험장치의 구조도: 1, 평형 셀; 2, 마그네틱 펌프 (기상); 3, 마그네틱 펌프 (액상); 4, 채취밸브(기상); 5, 채취밸브(액상); 6, 시료 실린더; 7, 진공 펌프; 8, 온도계; 9, 압력계; 10, 수소(운반기체); 11 기체크로마토 그래프; 12 공기 중탕 (Air bath).

비교적 낮은 압력의 상거동 측정. 비교적 낮은 압력의 기체-액체 평형 자료는 그림 2.2의 장비를 사용하여 측정하였다. 평형 셀은 316-스테인리스강으로 만들어졌으며 내부부피는 약 125cm^3 로 제작하였다. 셀 내부의 자석 교반기로 혼합물을 교반하여 평형에 빠르게 도달하도록 하였다. 진공 상태의 평형 셀에 시료를 주입하고 자석 교반기를 이용하여 평형에 도달시킨 후 평형 온도와 압력을 측정하였다. 평형 셀을 냉각하여 혼합물의 기화를 최소한으로 유지 시킨 상태에서 평형 셀을 열어 시료를 채취하였다. 주사기(Hamilton Co., Model 87900)로 채취된 시료 중 $2\ \mu\text{l}$ 를 기체크로마토 그래프에 주입하여 평형 조성을 얻었다. 온도는 디지털 온도계(Hart Scientific Co., Model 5618B, 정확도 $\pm 0.008\ \text{K}$)와 지시계(Hart Scientific Co., Model 1502A)를 통해 압력은 디지털 압력계(Sensotec Co., Model Super TJE, (0 to 50 psia), 정확도 $\pm 0.10\%$)와 지시계(Red lion, Model PAXS)를 통해 측정되었다. 압력계와 온도계는 한국산업기술시험원(KTL)을 통해 교정받았다. 기체크로마토 그래프(DS Science, Model DS6200)에 열전도도 검출기와 10% Carbowax 20M Chrom W-AW(길이: 1.83 m; 외부지름: 3.18 mm; 내부지름: 2.16 mm), Chromosorb 102(길이: 1.83 m; 외부지름: 3.18 mm; 내부지름: 2.16 mm), 그리고 10% OV-101 CHROM W-HP packed column(길이: 3.05 m; 외부지름: 3.18 mm; 내부지름: 2.16 mm) 충전 컬럼을 각각 장착하여 평형 조성을 얻었다. 최소 3번의 분석을 수행하여 평균값을 해당 조건의 평형 조성으로 기록하였으며 운반기체로는 수소를 사용하였다.

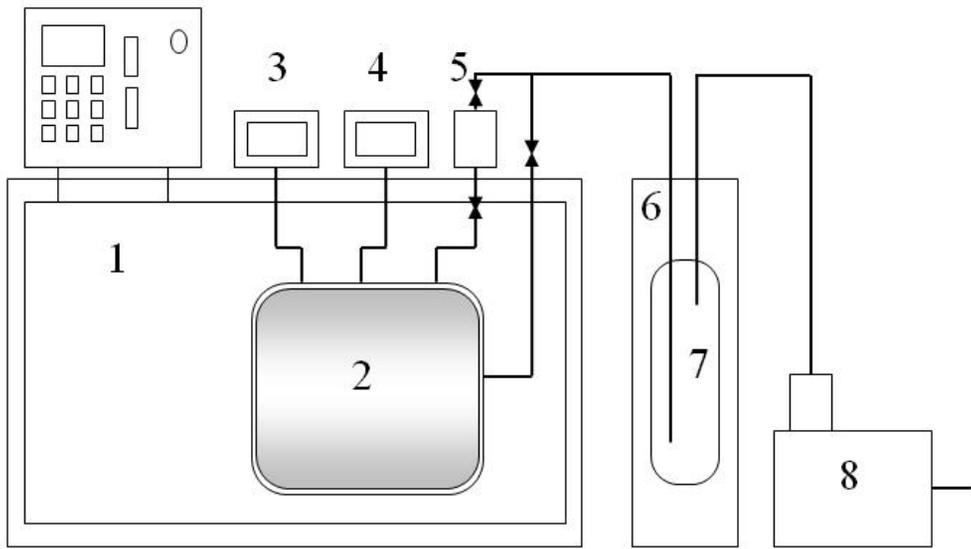


그림 2.2. 실험장치의 구조도: 1, 물 중탕 (Water bath); 2, 평형 셀; 3, 온도 지시계; 4, 압력 지시계; 5, 시료 실린더; 6, 냉각 중탕 순환기; 7, 트랩; 8, 진공 펌프.

2.2 결과 및 고찰

프로필렌 옥사이드를 포함하는 이성분계 혼합물의 상거동 측정은 여러 온도에서 수행되었으며 상세한 실험결과는 표 2.1-8에 나타내었다. 그리고 실측된 실험자료를 상태방정식으로 모델링하여 관련 공정의 설계에 필요한 파라미터를 도출하였다.

(프로필렌 옥사이드 + 이산화탄소, 1,2-디클로로에탄, 프로판, 프로필렌) 이성분계 혼합물에 Redlich-Kwong-Soave 상태방정식(RKS EOS)[4]을 적용하였으며 RKS EOS는 다음과 같다.

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v+b)} \quad (2.1)$$

RKS EOS에 van der Waals 단일유체 혼합 규칙을 결합하여 혼합물의 모델링이 가능하도록 하였다. van der Waals 단일유체 혼합 규칙은 다음과 같다.

$$a_m = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij} \quad (2.2)$$

$$b_m = \sum_i x_i b_i \quad (2.3)$$

$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) \quad (2.4)$$

혼합물의 모델링은 실험결과와 계산 결과의 오차를 최소화시키는 이원 상호작용 파라미터(k_{ij})를 산출하는 방향으로 진행하였다. 즉, 실험결과와 계산 결과의 오차인 AADP(absolute average deviation of pressure)를 목적함수(objective function)로 하여 이것을 최소화시키는 이원 상호작용 파라미터를 얻었다.

$$AADP = \frac{1}{N} \sum_i^N \left| \frac{P_i^{\text{exp}} - P_i^{\text{cal}}}{P_i^{\text{exp}}} \right| \quad (2.5)$$

여기서 P^{exp} 와 P^{cal} 은 실험 압력과 계산된 압력을 의미하며, N 은 실험 자료의 수를 의미한다.

RKS EOS 를 통한 모델링에 사용된 실험물질의 물성은 표 2.9 에 나타내었으며 계산 결과는 표 2.10 에 나타내었다. 또한, 계산 결과는 실험결과와 비교하기 위해 그림 2.3-6 에 함께 나타내었다. 모든 시스템에서 1% 이내의 AADP 값을 보이며 실험결과와 계산 결과가 거의 일치함을 알 수 있다. 기상조성을 측정한 (프로필렌 옥사이드 + 프로판, 프로필렌) 이성분계 혼합물의 경우 기상조성의 오차인 AADy 값이 1.5~3% 정도로 압력의 오차인 AADP 보다 큰 것을 알 수 있다. 이것은 목적함수에 기상 조성의 오차를 줄이기 위한 고려를 하지 않은 것에 기인한다. 압력의 오차와 기상 조성의 오차를 모두 최소화 시키는 목적함수를 사용한다면 기상 조성의 오차를 더욱 줄 일 수 있을 것으로 예상된다.

표 2.1. Carbon dioxide(1) + Propylene oxide(2)의 상거동 실험 결과.^a

| T / K | P / Bar | x_1 |
|--------|---------|--------|
| 298.15 | 1.02 | 0.0074 |
| | 5.02 | 0.0945 |
| | 10.01 | 0.1996 |
| | 16.00 | 0.3204 |
| | 22.01 | 0.4342 |
| 313.15 | 1.99 | 0.0134 |
| | 6.02 | 0.0808 |
| | 10.02 | 0.1463 |
| | 15.99 | 0.2402 |
| | 22.05 | 0.3331 |
| 323.15 | 3.00 | 0.0188 |
| | 6.00 | 0.0618 |
| | 10.05 | 0.1187 |
| 333.15 | 2.99 | 0.0084 |
| | 6.00 | 0.0464 |
| | 10.00 | 0.0964 |
| | 13.01 | 0.1329 |

18.97

0.2041

21.94

0.2393

^a Standard uncertainties u are $u(T) = 0.1$ K, $u(P) = 0.28$ Bar and $u(x_1) = 0.0007$.

표 2.2. Propylene oxide(1) + 1,2-Dichloroethane(2)의 상거동 실험
결과.^a

| T / K | P / Bar | x_1 |
|--------|---------|--------|
| 343.15 | 1.15 | 0.2768 |
| | 1.50 | 0.4374 |
| | 2.01 | 0.6237 |
| | 2.82 | 0.8886 |
| 373.15 | 2.15 | 0.1411 |
| | 3.55 | 0.4394 |
| | 5.12 | 0.7229 |
| | 6.14 | 0.8868 |

^a Standard uncertainties u are $u(T) = 0.1$ K, $u(P) = 0.28$ Bar and $u(x_1) = 0.0007$.

표 2.3. Propane(1) + Propylene oxide(2)의 상거동 실험 결과.^a

| T / K | P / Bar | x_1 | y_1 |
|--------|---------|--------|--------|
| 308.15 | 0.96 | 0.0000 | 0.0000 |
| | 2.42 | 0.0592 | 0.5510 |
| | 3.56 | 0.1147 | 0.7026 |
| | 4.73 | 0.1802 | 0.7773 |
| | 5.96 | 0.2704 | 0.8266 |
| | 7.27 | 0.3889 | 0.8670 |
| | 8.45 | 0.5321 | 0.8956 |
| | 9.62 | 0.6827 | 0.9224 |
| | 10.89 | 0.8599 | 0.9566 |
| | 12.04 | 1.0000 | 1.0000 |
| 328.15 | 1.98 | 0.0000 | 0.0000 |
| | 4.15 | 0.0675 | 0.4892 |
| | 5.88 | 0.1293 | 0.6485 |
| | 7.93 | 0.2158 | 0.7421 |
| | 9.71 | 0.3067 | 0.7946 |
| | 11.57 | 0.4261 | 0.8382 |
| | 13.12 | 0.5422 | 0.8690 |
| | 15.32 | 0.7261 | 0.9115 |
| | 18.11 | 0.9526 | 0.9781 |

| | | | |
|--------|-------|--------|--------|
| | 18.79 | 1.0000 | 1.0000 |
| 348.15 | 3.58 | 0.0000 | 0.0000 |
| | 5.88 | 0.0548 | 0.3697 |
| | 8.44 | 0.1214 | 0.5514 |
| | 11.07 | 0.2025 | 0.6596 |
| | 13.12 | 0.2751 | 0.7168 |
| | 15.57 | 0.3717 | 0.7683 |
| | 17.8 | 0.4794 | 0.8081 |
| | 20.25 | 0.6061 | 0.8476 |
| | 22.26 | 0.7102 | 0.8822 |
| | 25.32 | 0.8651 | 0.9346 |

^aStandard uncertainties u are $u(T) = 0.1\text{K}$, $u(P) = 0.28\text{ Bar}$ and $u(x_1) = u(y_1) = 0.0007$.

표 2.4. Propylene(1) + Propylene oxide(2)의 상거동 실험 결과.^a

| T / K | P / Bar | x_1 | y_1 |
|--------|---------|--------|--------|
| 308.15 | 0.96 | 0.0000 | 0.0000 |
| | 2.71 | 0.0909 | 0.6145 |
| | 4.03 | 0.1672 | 0.7326 |
| | 5.62 | 0.2680 | 0.8095 |
| | 7.17 | 0.3782 | 0.8624 |
| | 8.8 | 0.5091 | 0.9019 |
| | 10.13 | 0.6213 | 0.9304 |
| | 11.52 | 0.7446 | 0.9523 |
| | 13.34 | 0.9028 | 0.9788 |
| | 14.55 | 1.0000 | 1.0000 |
| 328.15 | 1.98 | 0.0000 | 0.0000 |
| | 4.4 | 0.0910 | 0.5414 |
| | 6.71 | 0.1849 | 0.7062 |
| | 8.96 | 0.2840 | 0.7886 |
| | 11.42 | 0.4043 | 0.8451 |
| | 13.79 | 0.5319 | 0.8832 |
| | 16.21 | 0.6726 | 0.9152 |
| | 18.33 | 0.7908 | 0.9445 |
| | 20.49 | 0.9031 | 0.9717 |

| | | | |
|--------|-------|--------|--------|
| | 22.6 | 1.0000 | 1.0000 |
| 348.15 | 3.58 | 0.0000 | 0.0000 |
| | 5.56 | 0.0556 | 0.3467 |
| | 7.16 | 0.0999 | 0.4976 |
| | 8.21 | 0.1310 | 0.5675 |
| | 10.33 | 0.1954 | 0.6558 |
| | 13.11 | 0.2852 | 0.7349 |
| | 15.37 | 0.3612 | 0.7809 |
| | 17.75 | 0.4468 | 0.8197 |
| | 20.17 | 0.5386 | 0.8513 |
| | 22.52 | 0.6283 | 0.8759 |
| | 24.94 | 0.7191 | 0.9023 |

^a Standard uncertainties u are $u(T) = 0.1\text{K}$, $u(P) = 0.28\text{ Bar}$ and $u(x_1) = u(y_1) = 0.0007$.

표 2.5. Propylene oxide (1) + Ethanol(2)의 상거동 실험 결과.^a

| T / K | P / kPa | x_1 |
|--------|---------|--------|
| 303.15 | 10.42 | 0.0000 |
| | 17.16 | 0.0323 |
| | 23.32 | 0.0710 |
| | 34.97 | 0.1574 |
| | 45.72 | 0.2616 |
| | 50.22 | 0.3155 |
| | 53.22 | 0.3526 |
| | 58.05 | 0.4280 |
| | 61.25 | 0.4797 |
| | 64.06 | 0.5313 |
| | 68.76 | 0.6194 |
| | 73.87 | 0.7349 |
| | 77.92 | 0.8248 |
| 81.76 | 0.9031 | |
| 86.90 | 1.0000 | |
| 318.15 | 23.02 | 0.0000 |
| | 33.37 | 0.0323 |
| | 42.96 | 0.0710 |
| | 61.42 | 0.1574 |

| | |
|--------|--------|
| 78.65 | 0.2616 |
| 85.64 | 0.3155 |
| 91.20 | 0.3526 |
| 98.99 | 0.4280 |
| 104.46 | 0.4797 |
| 109.40 | 0.5313 |
| 117.06 | 0.6194 |
| 126.74 | 0.7349 |
| 133.60 | 0.8248 |
| 139.77 | 0.9031 |
| 147.85 | 1.0000 |

333.15

| | |
|--------|--------|
| 46.63 | 0.0000 |
| 61.90 | 0.0323 |
| 75.77 | 0.0710 |
| 103.03 | 0.1574 |
| 129.82 | 0.2616 |
| 140.73 | 0.3155 |
| 148.92 | 0.3526 |
| 161.98 | 0.4280 |
| 170.33 | 0.4797 |
| 178.55 | 0.5313 |

| | |
|--------|--------|
| 190.78 | 0.6194 |
| 205.52 | 0.7349 |
| 216.18 | 0.8248 |
| 226.44 | 0.9031 |
| 237.88 | 1.0000 |

^a Standard uncertainties u are $u(T) = 0.1$ K, $u(P) = 0.72$ kPa and $u(x_1) = 0.0007$.

표 2.6. Propylene oxide(1) + 1-Propanol(2)의 상거동 실험 결과.^a

| T / K | P / kPa | x_1 |
|--------|---------|--------|
| 303.15 | 3.63 | 0.0000 |
| | 15.30 | 0.0668 |
| | 22.07 | 0.1127 |
| | 28.81 | 0.1677 |
| | 37.07 | 0.2415 |
| | 40.96 | 0.2837 |
| | 46.46 | 0.3495 |
| | 53.43 | 0.4463 |
| | 58.08 | 0.5139 |
| | 62.96 | 0.5966 |
| | 68.24 | 0.6949 |
| | 72.30 | 0.7692 |
| | 75.16 | 0.8212 |
| | 79.02 | 0.8845 |
| 86.90 | 1.0000 | |
| 318.15 | 9.01 | 0.0000 |
| | 26.89 | 0.0668 |
| | 37.39 | 0.1127 |
| | 48.30 | 0.1677 |

| | |
|--------|--------|
| 61.65 | 0.2415 |
| 68.16 | 0.2837 |
| 77.64 | 0.3495 |
| 89.69 | 0.4463 |
| 97.44 | 0.5139 |
| 105.73 | 0.5966 |
| 115.64 | 0.6949 |
| 122.89 | 0.7692 |
| 127.74 | 0.8212 |
| 134.86 | 0.8845 |
| 147.85 | 1.0000 |

333.15

| | |
|--------|--------|
| 19.93 | 0.0000 |
| 45.88 | 0.0668 |
| 61.12 | 0.1127 |
| 77.93 | 0.1677 |
| 98.39 | 0.2415 |
| 108.44 | 0.2837 |
| 123.50 | 0.3495 |
| 142.45 | 0.4463 |
| 155.33 | 0.5139 |
| 169.74 | 0.5966 |

| | |
|--------|--------|
| 186.22 | 0.6949 |
| 198.11 | 0.7692 |
| 206.32 | 0.8212 |
| 217.50 | 0.8845 |
| 237.88 | 1.0000 |

^a Standard uncertainties u are $u(T) = 0.1$ K, $u(P) = 0.72$ kPa and $u(x_1) = 0.0007$.

표 2.7. Propylene oxide(1) + 1-Pentanol(2)의 상거동 실험 결과.^a

| T / K | P / kPa | x_1 |
|--------|---------|--------|
| 303.15 | 5.76 | 0.0324 |
| | 12.78 | 0.0775 |
| | 19.29 | 0.1265 |
| | 25.89 | 0.1800 |
| | 32.19 | 0.2382 |
| | 38.04 | 0.2946 |
| | 44.38 | 0.3678 |
| | 49.05 | 0.4325 |
| | 53.28 | 0.4900 |
| | 58.23 | 0.5681 |
| | 62.71 | 0.6395 |
| | 69.40 | 0.7463 |
| | 74.58 | 0.8344 |
| 80.12 | 0.9164 | |
| 86.90 | 1.0000 | |
| 318.15 | 9.38 | 0.0324 |
| | 20.18 | 0.0775 |
| | 30.44 | 0.1265 |
| | 40.83 | 0.1800 |

| | |
|--------|--------|
| 51.21 | 0.2382 |
| 60.38 | 0.2946 |
| 71.25 | 0.3678 |
| 79.72 | 0.4325 |
| 87.00 | 0.4900 |
| 95.92 | 0.5681 |
| 104.04 | 0.6395 |
| 115.65 | 0.7463 |
| 126.00 | 0.8344 |
| 136.11 | 0.9164 |
| 147.85 | 1.0000 |

333.15

| | |
|--------|--------|
| 3.09 | 0.0000 |
| 14.92 | 0.0324 |
| 30.55 | 0.0775 |
| 46.01 | 0.1265 |
| 61.51 | 0.1800 |
| 77.61 | 0.2382 |
| 92.02 | 0.2946 |
| 109.23 | 0.3678 |
| 123.32 | 0.4325 |
| 134.61 | 0.4900 |

| | |
|--------|--------|
| 149.83 | 0.5681 |
| 163.86 | 0.6395 |
| 184.46 | 0.7463 |
| 202.34 | 0.8344 |
| 219.39 | 0.9164 |
| 237.88 | 1.0000 |

^a Standard uncertainties u are $u(T) = 0.1$ K, $u(P) = 0.72$ kPa and $u(x_1) = 0.0007$.

표 2.8. Propylene oxide(1) + 1-Octanol(2)의 상거동 실험 결과.^a

| T / K | P / kPa | x_1 |
|--------|---------|--------|
| 303.15 | 8.34 | 0.0528 |
| | 15.33 | 0.0996 |
| | 19.89 | 0.1364 |
| | 25.10 | 0.1801 |
| | 29.75 | 0.2205 |
| | 34.69 | 0.2671 |
| | 40.42 | 0.3318 |
| | 45.38 | 0.3863 |
| | 50.62 | 0.4580 |
| | 54.66 | 0.5112 |
| | 59.44 | 0.5853 |
| | 65.03 | 0.6704 |
| | 70.17 | 0.7554 |
| | 75.39 | 0.8394 |
| 81.41 | 0.9321 | |
| 86.90 | 1.0000 | |
| 318.15 | 12.71 | 0.0528 |
| | 23.46 | 0.0996 |
| | 30.62 | 0.1364 |

| | |
|--------|--------|
| 38.83 | 0.1801 |
| 46.51 | 0.2205 |
| 54.44 | 0.2671 |
| 64.27 | 0.3318 |
| 72.59 | 0.3863 |
| 81.93 | 0.4580 |
| 88.88 | 0.5112 |
| 97.61 | 0.5853 |
| 107.81 | 0.6704 |
| 117.41 | 0.7554 |
| 127.18 | 0.8394 |
| 138.52 | 0.9321 |
| 147.85 | 1.0000 |

333.15

| | |
|--------|--------|
| 18.49 | 0.0528 |
| 34.21 | 0.0996 |
| 44.86 | 0.1364 |
| 57.43 | 0.1801 |
| 69.13 | 0.2205 |
| 81.19 | 0.2671 |
| 96.97 | 0.3318 |
| 110.39 | 0.3863 |

| | |
|--------|--------|
| 125.58 | 0.4580 |
| 137.32 | 0.5112 |
| 152.09 | 0.5853 |
| 169.94 | 0.6704 |
| 186.65 | 0.7554 |
| 203.33 | 0.8394 |
| 223.21 | 0.9321 |
| 237.88 | 1.0000 |

^a Standard uncertainties u are $u(T) = 0.1$ K, $u(P) = 0.72$ kPa and $u(x_1) = 0.0007$.

표 2.9. RKS 상태방정식을 적용하기 위한 실험물질의 임계 파라미터 및 이심인자.

| Material | T_C / K^a | P_C / bar^a | ω^a |
|--------------------|-------------|----------------------|------------|
| Propylene oxide | 482.25 | 49.2 | 0.2683 |
| Carbon dioxide | 304.21 | 73.8 | 0.2236 |
| 1,2-dichloroethane | 561.60 | 53.7 | 0.2866 |
| Propane | 369.83 | 42.5 | 0.1523 |
| Propylene | 365.57 | 46.7 | 0.1398 |

^a Reference [5].

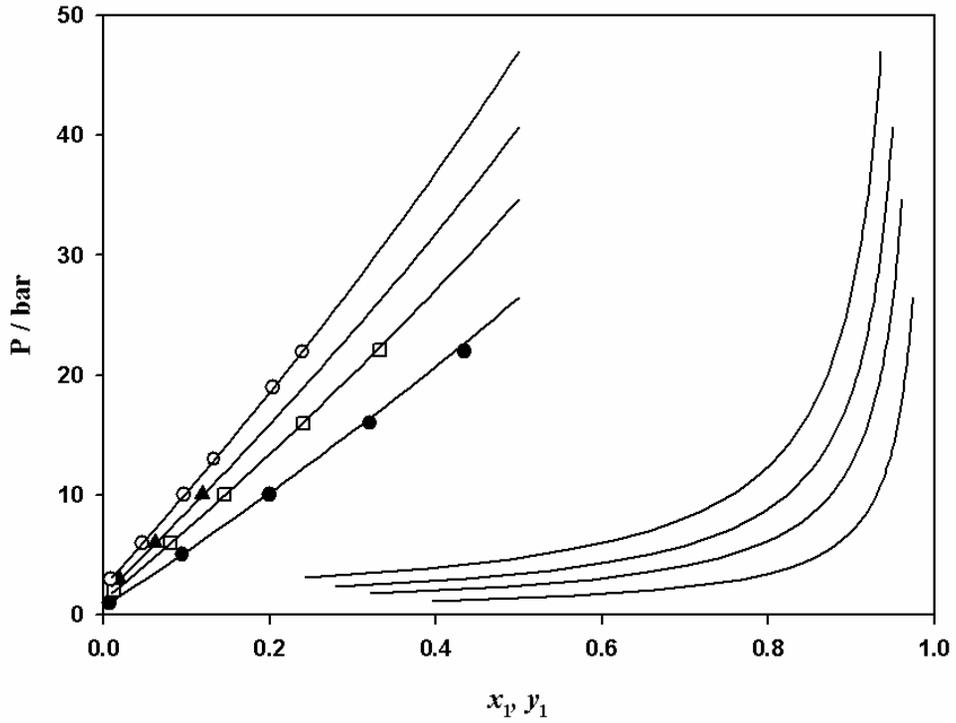


그림 2.3. RKS-EOS를 이용한 Carbon dioxide(1) + Propylene oxide(2) 시스템의 계산 결과. ●, 298.15 K; □, 313.15 K; ▲, 323.15 K; ○, 333.15 K. 실선, RKS-EOS.

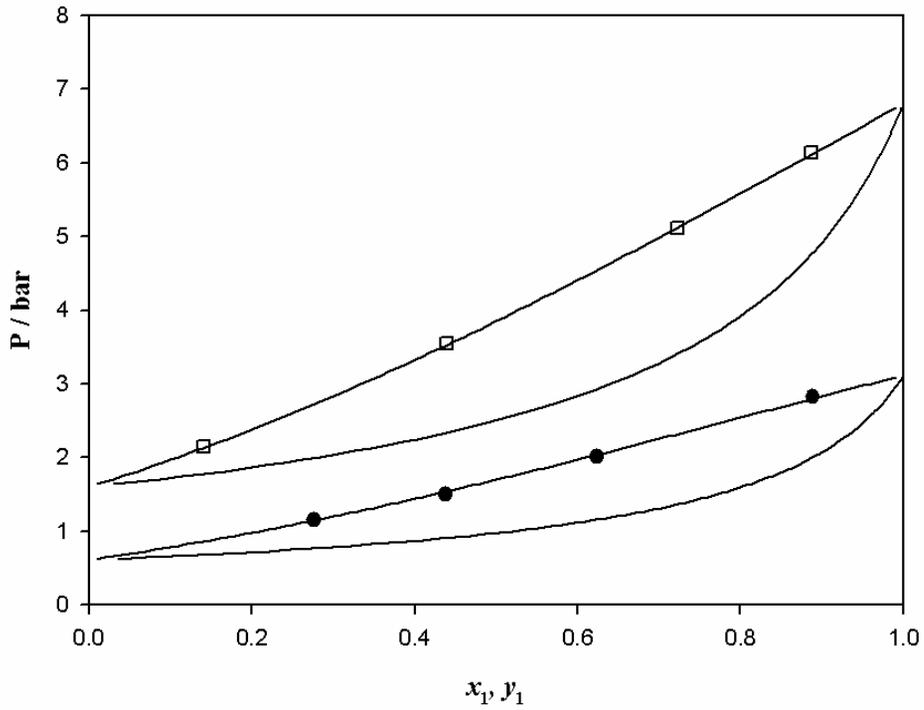


그림 2.4. RKS-EOS를 이용한 Propylene oxide(1) + 1,2-Dichloroethane(2) 시스템의 계산 결과. ●, 343.15 K; □, 373.15 K. 실선, RKS-EOS.

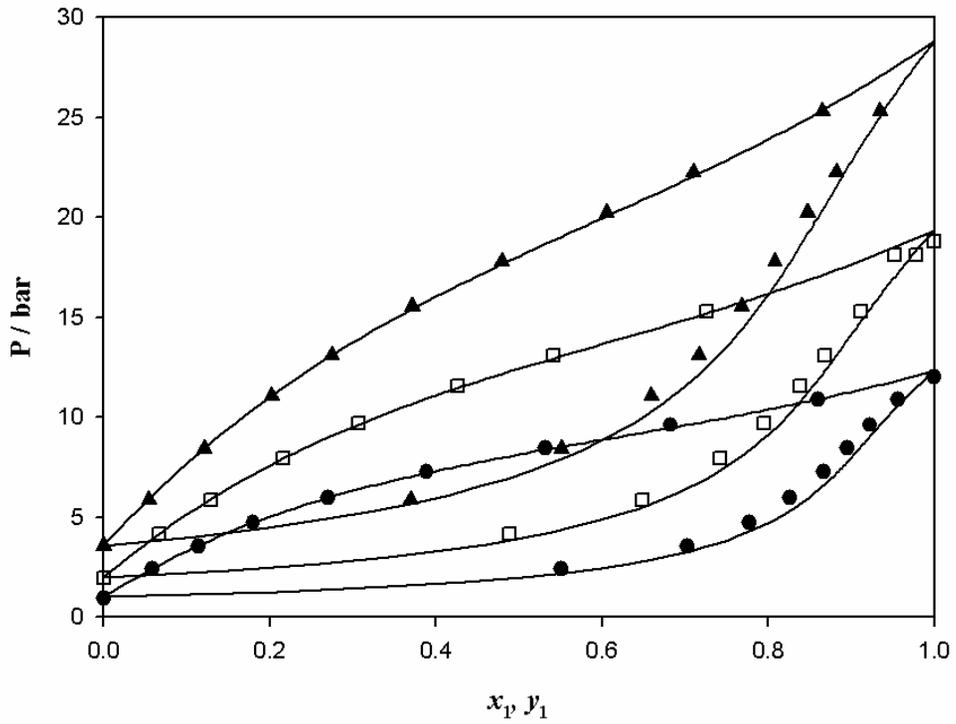


그림 2.5. RKS-EOS를 이용한 Propane(1) + Propylene oxide(2) 시스템의 계산 결과. ●, 308.15 K; □, 328.15 K; ▲, 348.15 K. 실선, RKS-EOS.

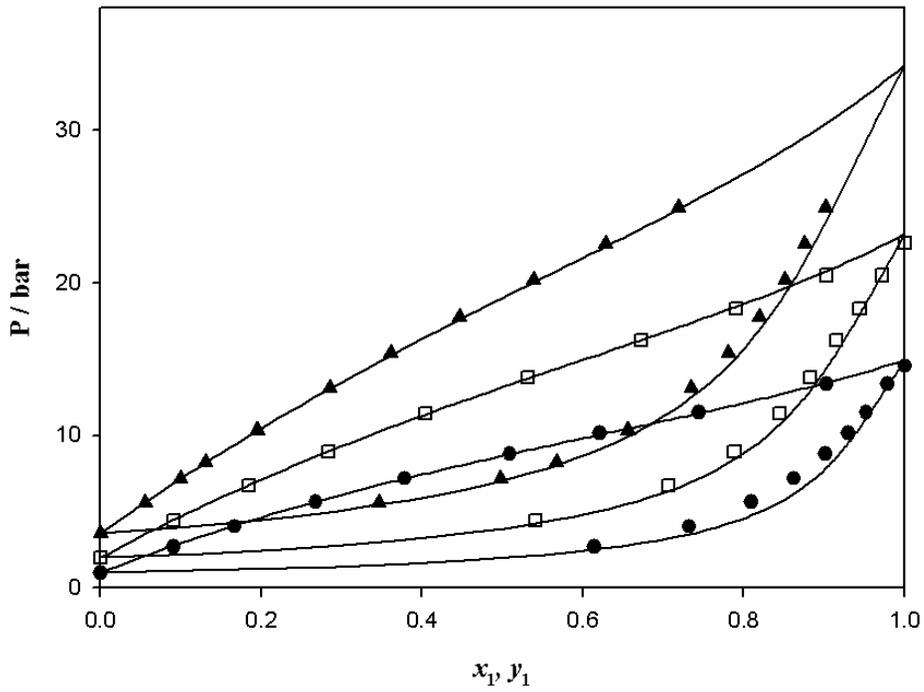


그림 2.6. RKS-EOS를 이용한 Propylene(1) + Propylene oxide(2) 시스템의 계산 결과. ●, 308.15 K; □, 328.15 K; ▲, 348.15 K. 실선, RKS-EOS.

표 2.10. RKS 상태방정식에 적용된 van der Waals 단일유체 혼합
규칙의 이원 상호작용 파라미터 및 절대평균 오차.

| T / K | k_{ij} | 10^2AADP | 10^2AADy^a |
|--------------------------------------|----------|-------------------|---------------------|
| Propylene oxide + Carbon dioxide | | | |
| 298.15 | -0.007 | 0.749 | |
| 313.15 | -0.003 | 0.544 | |
| 323.15 | -0.001 | 0.335 | |
| 333.15 | -0.001 | 0.480 | |
| Propylene oxide + 1,2-Dichloroethane | | | |
| 343.15 | -0.039 | 0.953 | |
| 373.15 | -0.031 | 0.175 | |
| Propylene oxide + Propane | | | |
| 308.15 | 0.074 | 0.697 | 2.831 |
| 328.15 | 0.075 | 0.947 | 2.751 |
| 348.15 | 0.075 | 0.549 | 3.056 |
| Propylene oxide + Propylene | | | |
| 308.15 | 0.038 | 0.750 | 2.739 |
| 328.15 | 0.038 | 0.577 | 1.666 |
| 348.15 | 0.040 | 0.478 | 2.080 |

$$^a \text{AADy} = \frac{1}{N} \sum_i^N \left| \frac{y_{1,i}^{\text{exp}} - y_{1,i}^{\text{cal}}}{y_{1,i}^{\text{exp}}} \right|$$

프로필렌 옥사이드 + 알코올(에탄올, 1-프로판올, 1-펜탄올, 1-옥탄올)
 이성분계 혼합물에는 Peng-Robinson-Stryjek-Vera 상태방정식(PRSV
 EOS)[6]을 적용하였으며 PRSV EOS 는 다음과 같다.

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V(V+b)+b(V-b)} \quad (2.6)$$

PRSV EOS 에 기상에는 van der Waals 단일유체 혼합 규칙을
 액상에는 Wong-Sandler 혼합 규칙[7]을 결합하여 혼합물의 모델링이
 가능하게 하였다. Wong-Sandler 혼합 규칙은 다음과 같다.

$$\frac{a_m}{RT} = Q \frac{D}{(1-D)} \quad (2.7)$$

$$b_m = \frac{Q}{(1-D)} \quad (2.8)$$

여기서,

$$Q = \sum_i \sum_j x_i x_j \left(b - \frac{a}{RT} \right)_{ij} \quad (2.9)$$

$$D = \sum_i x_i \frac{a_i}{b_i RT} + \frac{A_\infty^E}{CRT} \quad (2.10)$$

이며 $(b - a/RT)_{ij}$ 와 C 는 각각 다음과 같이 표현된다.

$$\left(b - \frac{a}{RT} \right)_{ij} = \frac{\left(b_i - \frac{a_i}{RT} \right) + \left(b_j - \frac{a_j}{RT} \right)}{2} (1 - k_{ij}) \quad (2.11)$$

$$C = \frac{1}{\sqrt{2}} \ln(\sqrt{2} - 1) \quad (2.12)$$

낮은 압력에서 무한한 압력의 과잉 헬름홀츠 자유 에너지(A_{∞}^E)는 과잉 깃스 자유에너지(G^E)와 거의 같은 값이므로, A_{∞}^E 는 G^E 로 대체될 수 있다. 과잉 깃스 자유에너지를 얻기 위하여 활동도 계수 모델인 NRTL[8], UNIQUAC[9] 그리고 Wilson[10] 모델을 이용하였다. NRTL 모델의 비불규칙성 매개변수(α_{ij})와 UNIQUAC 모델의 배위수(z)는 각각 0.47 과 10 으로 고정하였다. 이렇게 하면 NRTL, UNIQUAC 그리고 Wilson 모델은 두 개의 가변 매개변수가 존재하게 된다.

혼합물의 모델링은 실험결과와 계산 결과의 오차를 최소화시키는 이원 상호작용 파라미터와 가변 매개변수의 조합을 찾는 방향으로 진행하였다. 목적함수는 이전과 동일하게 사용하였다. PRSV EOS 를 통한 모델링에 사용된 실험물질의 물성과 PRSV 매개변수(κ_1)를 표 2.11 에 나타내었으며 계산에 사용되는 물리화학적 물성을 표 2.12 에 나타내었다. 프로필렌 옥사이드의 PRSV 매개변수는 참고문헌[11]의 증기압 데이터를 사용하여 계산되었다. 계산 결과는 표 2.13 에 나타내었으며 계산 결과와 실험결과를 비교하기 위해 그림 2.7-10 에 함께 나타내었다. NRTL, UNIQUAC, Wilson 모델로 계산된 결과 중, 매우 유사하여 그림으로 나타내었을 때 분간이 어려운 경우, 이들 중 하나의 계산 결과만을 그림에 표현하였다. 계산 결과, NRTL, UNIQUAC 그리고 Wilson 모델 모두 AADP 가 1% 이내의 값을 보이며 실험결과를 잘 재현하는 것을 알 수 있다. (프로필렌 옥사이드 + 에탄올,

1-프로판올) 이성분계 혼합물에서 NRTL 과 Wilson 모델이 비슷한 성능을 보이며 UNIQUAC 모델 보다 나은 결과를 산출하였고, (프로필렌 옥사이드 + 1-펜탄올, 1-옥탄올) 이성분계 혼합물에서는 모든 모델이 비슷한 성능을 보였으며 그중에서 NRTL 모델이 가장 우수한 성능을 나타내었다. 따라서 본 연구에서 실험한 프로필렌 옥사이드 + 알코올 이성분계 혼합물은 NRTL 모델을 적용하는 것이 합당하다는 것을 알 수 있다. 프로필렌 옥사이드와 알코올 시스템은 두 개의 수소결합을 갖는 혼합물이다. 수소결합을 하는 혼합물은 분자 간의 특별한 상호작용이 있어 상거동의 예측이 쉽지 않다. 본 연구에서는 수소결합을 갖는 프로필렌 옥사이드와 알코올 시스템에 3 개의 파라미터(이원 상호작용 파라미터, 2 개의 가변 파라미터)를 활용하여 상거동을 예측하였으며 만족할만한 재현율을 얻었다.

표 2.11. PRSV 상태방정식을 적용하기 위한 실험물질의 임계 파라미터와 이심인자 및 PRSV 매개변수.

| Material | T_C / K^a | P_C / bar^a | ω^a | κ_1 |
|-----------------|-------------|----------------------|------------|----------------------|
| Propylene oxide | 482.25 | 49.2 | 0.2683 | -0.0642 |
| Ethanol | 513.92 | 61.48 | 0.645245 | -0.0337 ^b |
| 1-Propanol | 536.78 | 51.75 | 0.621751 | 0.2142 ^b |
| 1-Pentanol | 586.15 | 38.8 | 0.59376 | 0.3678 ^b |
| 1-Octanol | 652.5 | 28.6 | 0.594122 | 0.8294 ^b |

^a Reference [5]

^b Reference [6]

표 2.12. 실험물질의 물리화학적 특성.

| Material | r^a | q^b | $v^c / (\text{cm}^3/\text{mol})$ |
|-----------------|--------------------|--------------------|----------------------------------|
| Propylene oxide | 2.266 ^d | 1.856 ^d | 70.549 ^d |
| Ethanol | 2.106 ^d | 1.972 ^d | 58.618 ^d |
| 1-Propanol | 2.780 ^e | 2.513 ^e | 75.089 ^d |
| 1-Pentanol | 4.129 ^d | 3.592 ^d | 108.534 ^d |
| 1-Octanol | 6.152 ^d | 5.212 ^d | 158.229 ^d |

^aVan der Waals volume of the molecule relative to those of a standard segment, UNIQUAC volume parameter

^bVan der Waals area of the molecule relative to those of a standard segment, UNIQUAC area parameter

^cPure-component liquid molar volume

^dLiterature[5]

^eLiterature[12]

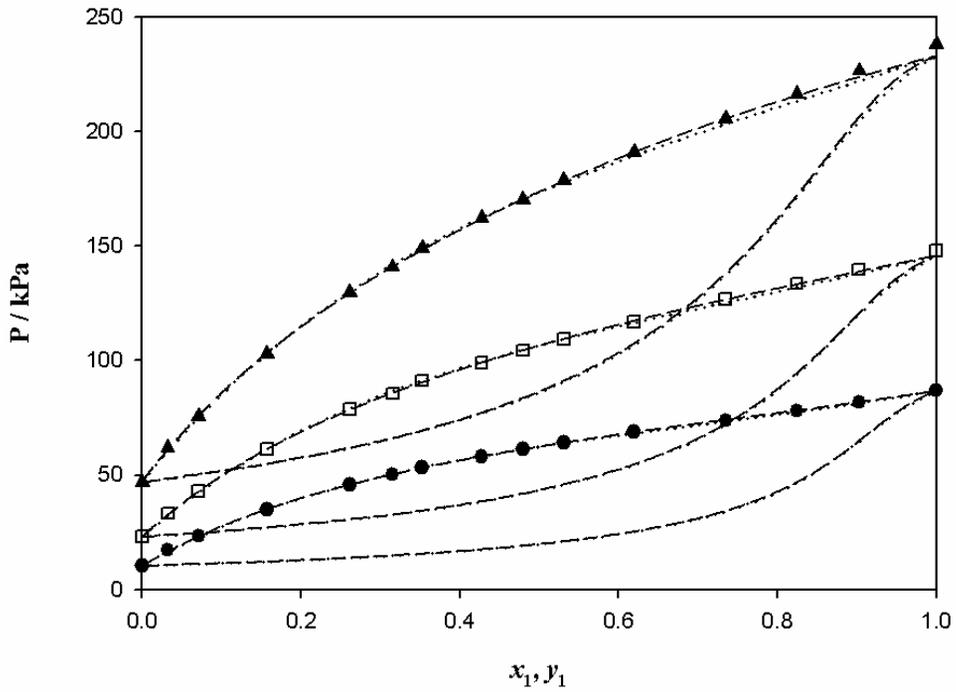


그림 2.7. PRSV-EOS를 이용한 Propylene oxide(1) + Ethanol(2) 시스템의 계산 결과. ●, 303.15 K; □, 318.15 K; ▲, 333.15 K. 파선, NRTL; 점선, UNIQUAC.

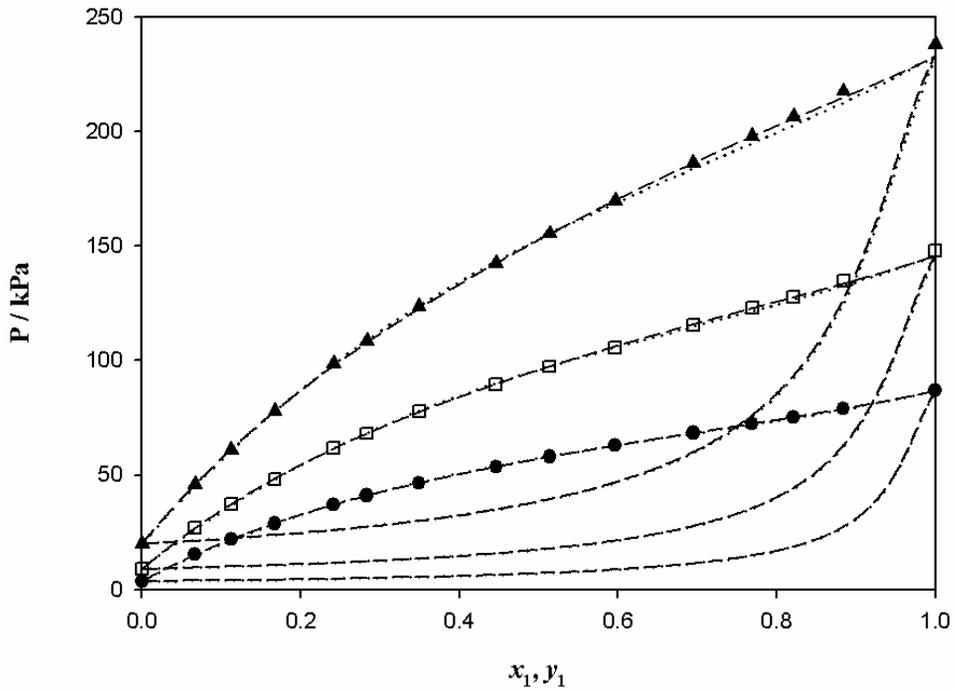


그림 2.8. PRSV-EOS를 이용한 Propylene oxide(1) + 1-Propanol(2) 시스템의 계산 결과. ●, 303.15 K; □, 318.15 K; ▲, 333.15 K. 파선, NRTL; 점선, UNIQUAC.

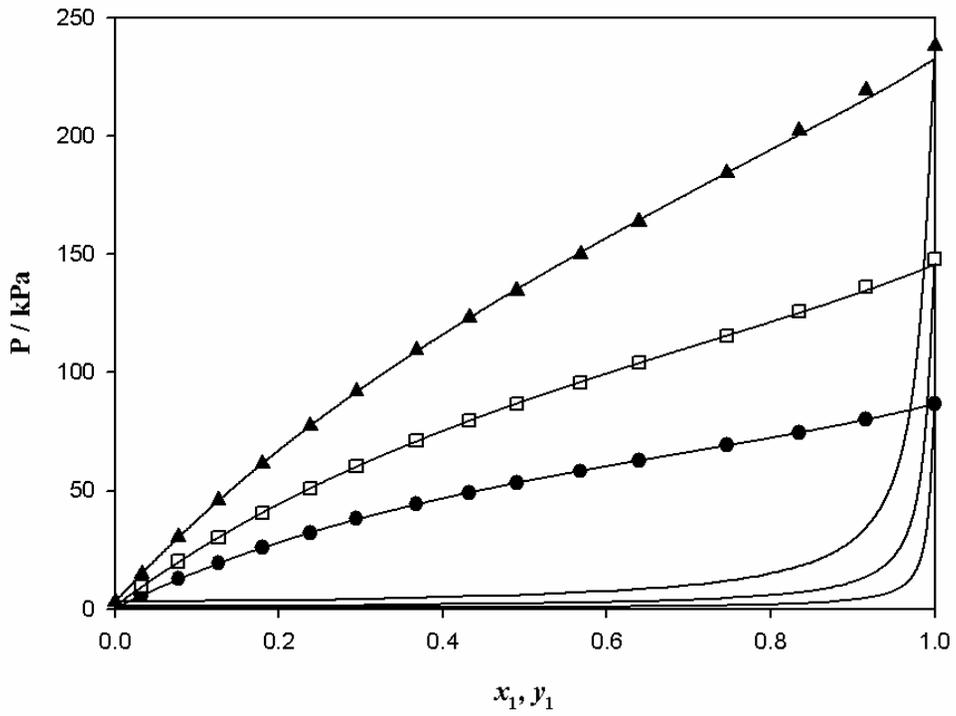


그림 2.9. PRSV-EOS를 이용한 Propylene oxide(1) + 1-Pentanol(2) 시스템의 계산 결과. ●, 303.15 K; □, 318.15 K; ▲, 333.15 K. 실선, NRTL.

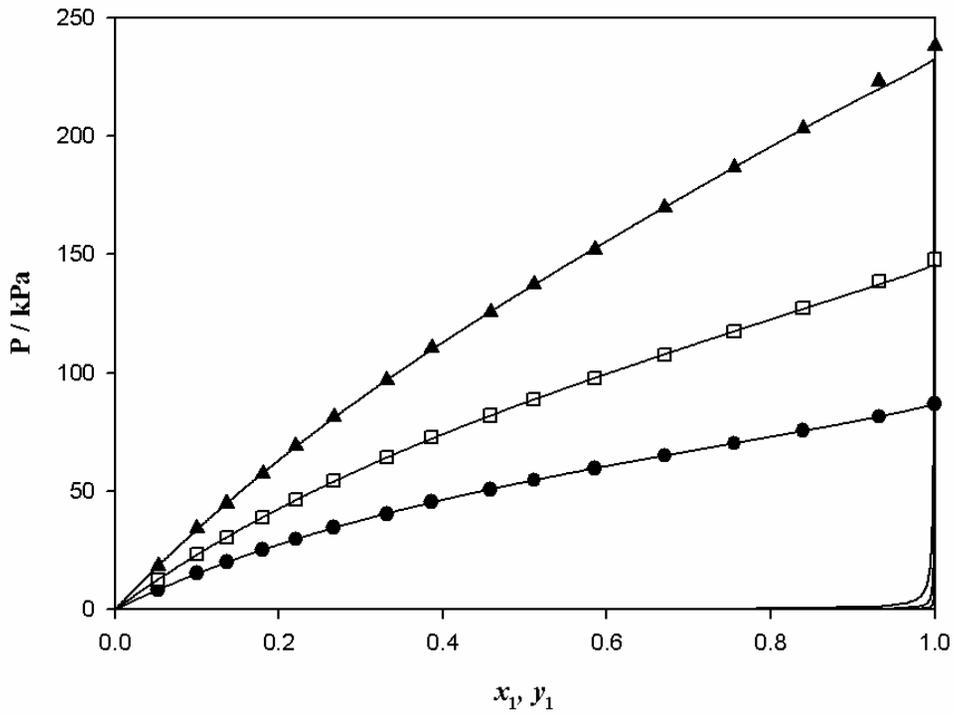


그림 2.10. PRSV-EOS를 이용한 Propylene oxide(1) + 1-Octanol(2) 시스템의 계산 결과. ●, 303.15 K; □, 318.15 K; ▲, 333.15 K. 실선, NRTL.

표 2.13. PRSV 상태방정식에 적용된 혼합 규칙의 이원 상호작용
 파라미터와 활동도 모델의 가변 매개변수 및 절대평균 오차.

| T/K | Model | Parameters ^a | | k_{ij} ^b | 10 ² AADP |
|------------------------------|---------|-------------------------|----------|-----------------------|----------------------|
| | | A_{12} | A_{21} | | |
| Propylene oxide + Ethanol | | | | | |
| 303.15 | NRTL | 468.827 | 253.154 | -0.206 | 0.346 |
| | UNIQUAC | 201.356 | 41.748 | -0.093 | 0.655 |
| | Wilson | 137.409 | 477.641 | -0.125 | 0.382 |
| 318.15 | NRTL | 572.206 | 300.452 | -0.278 | 0.396 |
| | UNIQUAC | 220.906 | 33.727 | -0.101 | 0.829 |
| | Wilson | 176.459 | 620.379 | -0.219 | 0.376 |
| 333.15 | NRTL | 629.665 | 312.114 | -0.293 | 0.476 |
| | UNIQUAC | 247.383 | 19.585 | -0.106 | 0.909 |
| | Wilson | 190.368 | 728.338 | -0.258 | 0.451 |
| Propylene oxide + 1-Propanol | | | | | |
| 303.15 | NRTL | 509.782 | 189.343 | -0.206 | 0.154 |
| | UNIQUAC | 126.613 | 55.040 | -0.049 | 0.554 |
| | Wilson | 147.493 | 439.377 | -0.118 | 0.173 |
| 318.15 | NRTL | 636.521 | 218.930 | -0.275 | 0.309 |
| | UNIQUAC | 152.983 | 38.888 | -0.067 | 0.735 |
| | Wilson | 155.223 | 587.176 | -0.189 | 0.281 |
| 333.15 | NRTL | 767.673 | 257.067 | -0.339 | 0.456 |

| | | | | | |
|------------------------------|----------|----------|----------|--------|-------|
| | UNIQUEAC | 172.846 | 23.843 | -0.075 | 0.901 |
| | Wison | 182.073 | 786.756 | -0.272 | 0.345 |
| Propylene oxide + 1-Pentanol | | | | | |
| 303.15 | NRTL | 586.789 | 92.062 | -0.089 | 0.314 |
| | UNIQUEAC | -91.655 | 225.409 | 0.211 | 0.316 |
| | Wison | 193.876 | 38.646 | 0.185 | 0.316 |
| 318.15 | NRTL | 740.107 | 113.419 | -0.168 | 0.358 |
| | UNIQUEAC | -135.226 | 268.734 | 0.241 | 0.397 |
| | Wison | 241.807 | -80.527 | 0.218 | 0.396 |
| 333.15 | NRTL | 898.066 | 127.724 | -0.216 | 0.515 |
| | UNIQUEAC | -176.020 | 314.385 | 0.262 | 0.606 |
| | Wison | 294.979 | -163.976 | 0.225 | 0.609 |
| Propylene oxide + 1-Octanol | | | | | |
| 303.15 | NRTL | 976.644 | 103.455 | 0.043 | 0.314 |
| | UNIQUEAC | -132.906 | 324.813 | 0.372 | 0.317 |
| | Wison | 231.544 | 647.178 | 0.137 | 0.384 |
| 318.15 | NRTL | 1131.441 | 98.383 | 0.027 | 0.419 |
| | UNIQUEAC | -160.737 | 353.966 | 0.391 | 0.519 |
| | Wison | 363.562 | -184.113 | 0.352 | 0.546 |
| 333.15 | NRTL | 1281.478 | 88.176 | 0.022 | 0.499 |
| | UNIQUEAC | -180.665 | 371.266 | 0.399 | 0.677 |
| | Wison | 348.665 | -187.078 | 0.336 | 0.764 |

^aNRTL, $A_{12} = \Delta g_{12} / R$, $A_{21} = \Delta g_{21} / R$; UNIQUAC, $A_{12} = \Delta u_{12} / R$, $A_{21} = \Delta u_{21} / R$;

Wilson, $A_{12} = \Delta \lambda_{12} / R$, $A_{21} = \Delta \lambda_{21} / R$

^bBinary interaction parameter

3. 수소결합을 고려하는 상태방정식의 적용

3.1 선행 연구 검토 및 유도

3.1.1. 분배 함수로부터의 상평형

통계 열역학의 정준 앙상블(Canonical Ensemble)을 이용하면 고전열역학의 여러 성질을 계산할 수 있다. 정준 분배함수는 통계 열역학의 고전적 근사에 근거하여 다음과 같이 세 개의 에너지 기여로 분리할 수 있다.[13]

$$Q(N, T, V) = Q_{\text{int}}(N, T) Q_{\text{kin}}(N, T) Z_N(N, T, V) \quad (3.1)$$

여기에서, Q_{int} 는 회전과 진동에 관련된 내부 분배함수이고, Q_{kin} 는 분자의 운동에 관련된 운동 분배함수이며, Z_N 은 위치에 관련된 위치 분배함수이다.

상태방정식은 다음과 같은 관계로부터 구할 수 있다.

$$P = P^c = kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_{T, N} = kT \left(\frac{\partial \ln Z_N}{\partial V} \right)_{T, N} = - \left(\frac{\partial A^c}{\partial V} \right)_{T, N} \quad (3.2)$$

관계식으로 알 수 있듯이 이 방법으로 구해진 위치 압력(configurational pressure)은 절대 압력이다.

정준 화학 포텐셜 및 위치 화학 포텐셜은 각각 정준 분배함수 및 위치 분배함수로 구할 수 있다.

$$\mu_i = -kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial N_i} \right)_{T, V, N_j} = -kT \left[\left(\frac{\partial \ln Q_{\text{int}}}{\partial N_i} \right)_{T, N_j} + \left(\frac{\partial \ln Q_{\text{kin}}}{\partial N_i} \right)_{T, N_j} + \left(\frac{\partial \ln Z_N}{\partial N_i} \right)_{T, V, N_j} \right] \quad (3.3)$$

$$\mu_i^c = -kT \left(\frac{\partial \ln Z_N}{\partial N_i} \right)_{T,V,N_j} \quad (3.4)$$

내부 분배함수와 운동 분배함수가 온도와 분자 수의 함수이기 때문에 상평형을 풀이할 때 상쇄되지 않는다. 따라서 정준 화학 포텐셜과 위치 화학 포텐셜은 다른 값을 보인다. 상평형의 계산에서 내부 분배함수와 운동 분배함수를 배제하기 위하여 Neau 는 퓨개시티 계수로 상평형을 계산하는 consistent method 를 제안하였다.[14] 위치 압력이 절대 압력과 같으므로 상태방정식으로 퓨개시티 계수를 유도할 수 있으며 이렇게 유도된 퓨개시티 계수로 상평형을 계산할 수 있다. 상태방정식을 적분하여 잔류 헬름홀츠 자유에너지 ($A^r(T,V,N)$)을 얻을 수 있다.

$$A^r(T,V,N) = - \int_{\infty}^V \left(P - \frac{NkT}{V} \right) dV \quad (3.5)$$

이렇게 얻어진 잔류 헬름홀츠 자유에너지로부터 다음과 같은 수식을 이용하여 퓨개시티 계수를 구할 수 있다.

$$\ln \varphi_i = \left(\frac{\partial A^r(T,V,N)}{\partial N_i} \right)_{T,V,N_j} - \ln Z \quad (3.6)$$

또한, 퓨개시티 계수는 다음과 같은 기본 관계를 이용하여 위치 화학 포텐셜로부터 구할 수도 있다.

$$\ln \varphi_i = \beta \mu_i - \beta \mu_i^{id} = - \left(\frac{\partial \ln(Q/Q^{id})}{\partial N_i} \right)_{T,V,N_j} = - \left(\frac{\partial \ln(Z_N/Z_N^{id})}{\partial N_i} \right)_{T,V,N_j} = \beta \mu_i^c - \beta \mu_i^{c,id} \quad (3.7)$$

3.1.2 The Quasi-chemical Nonrandom Lattice Fluid (QLF) model

배위 수(z)와 단위 격자의 크기인 close packed volumes of a mer (v_i^*)를 가지는 삼차원 격자 구조에서 성분 i 의 분자는 r_i (number of segments per molecule)를 차지하며 q_i (effective surface area)를 갖는 주변 분자들의 분절과 상호작용한다. 따라서 zq_i 는 외부 접촉의 수이며 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$zq_i = (z-2)r_i + 2 \quad (3.8)$$

위치 분배 함수는 Guggenheim 의 준 화학적 접근에 따라 다음과 같이 나타낼 수 있다.[15]

$$Z_N = g_R g_{NR} \exp(-\beta U^c) \quad (3.9)$$

여기에서 위치 포텐셜 에너지(configurational potential energy), U^c , 는 다음과 같다.

$$U^c = \sum_i \sum_{j > i} N_{ij} (-\varepsilon_{ij}) \quad (3.10)$$

ε_{ij} 는 물질 i 와 j 의 세그먼트 사이의 상호 작용 에너지의 절대값이다.

Random contribution(g_R)은 Guggenheim-Huggins-Miller 근사에 의해 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$g_R = \frac{N_r! \left(\frac{N_q!}{N_r!} \right)^{z/2}}{\prod N_i!} \quad (3.11)$$

여기에서 N_0 와 N_i 는 다음과 같이 정의된다.

$$N_r = N_0 + \sum N_i r_i \quad (3.12)$$

$$N_q = N_0 + \sum N_i q_i \quad (3.13)$$

N_0 와 N_i 는 각각 빈 공간(또는 홀)의 수와 물질 i 의 분자의 수이다.

Nonrandom contribution (g_{NR})도 마찬가지로 Guggenheim 에 의해 다음과 같이 표현된다.

$$g_{NR} = \frac{\prod N_{ii}^0! \prod \left[\left(\frac{N_{ij}^0}{2} \right)! \right]^2}{\prod N_{ii}! \prod \left[\left(\frac{N_{ij}}{2} \right)! \right]^2} \quad (3.14)$$

여기에서 N_{ij} 는 nonrandom 혼합의 물질 i 와 j 의 세그먼트 접촉 수이고 위 첨자 0은 random 한 경우를 의미한다. N_{ij} 는 다음과 같은 물질 수지식을 만족시켜야 한다.

$$2N_{ii} + \sum N_{ij} = N_i z q_i \quad (3.15)$$

$$2N_{ii}^0 + \sum N_{ij}^0 = N_i z q_i \quad (3.16)$$

$$N_{ii}^0 = \frac{z}{2} N_i q_i \theta_i \quad N_{ij}^0 = z N_i q_i \theta_j \quad (3.17)$$

여기에서 $\theta_i = \frac{N_i q_i}{N_q}$ 이고 표면적 분율을 나타낸다.

N_{ij} 는 Panayiotou 와 Vera 의 준 화학적 근사로 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$N_{ij} = N_{ij}^0 \Gamma_{ij} \quad (3.18)$$

$$\Gamma_{ij}^2 = \Gamma_{ii} \Gamma_{jj} \exp(-\beta \Delta \varepsilon_{ij}) \quad (3.19)$$

$$\Delta \varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ii} + \varepsilon_{jj} - 2\varepsilon_{ij} \quad (3.20)$$

결과적으로, nonrandomness 인자인 Γ_{ij} 는 식 3.15 와 식 3.19 의 연립 해이다. g_{NR} 의 값을 얻기 위해 연립 식의 해를 구해야 하므로 athermal solution 기준으로 다음과 같은 근사 식이 제안되었다.[16]

$$A^c = A^{c,A} - \left(\frac{zN_q}{2} \right) \left[\sum_{i=0} \sum_{j=0} \theta_i \theta_j \varepsilon_{ij} + \left(\frac{\beta}{2} \right) \sum_{i=0} \sum_{j=0} \sum_{k=0} \sum_{l=0} \theta_i \theta_j \theta_k \theta_l \varepsilon_{ij} (\varepsilon_{ij} + \varepsilon_{kl} - \varepsilon_{ik} - \varepsilon_{jk}) \right] \quad (3.21)$$

Athermal solution 은 $U^c = 0$ 이며 $\Gamma_{ij} = 1$ 이여서 $N_{ij}^0 = N_{ij}$

인 solution 이다.

$A^{c,A}$ 는 위치 헬름홀츠 자유 에너지의 athermal part 로 다음과 같다.

$$\beta A^{c,A} = \sum N_i \ln \tilde{\rho}_i + N_0 \ln(1 - \tilde{\rho}) - \frac{z}{2} N_q \ln \left[1 + \left(\frac{q}{r} - 1 \right) \tilde{\rho} \right] \quad (3.22)$$

여기에서 $q = \sum x_i q_i$, $r = \sum x_i r_i$, $\tilde{\rho}_i = N_i r_i / N_r$, $\tilde{\rho} = \sum \tilde{\rho}_i$ 이고 $x_i = N_i / N$

으로 성분 i 의 몰분율이다.

QLF 모델[17]은 순수한 물질에 대해 close packed volumes of a mer (v_i^*), segment numbers (r_i) 그리고 molecular interaction energy (ε_{ii}) 3개의 매개변수를 필요로 한다. 이 매개변수들은 온도 의존성이 없으며 순수 물질의 증기압과 액체밀도로부터 구해진다.

혼합물의 부피는 다음과 같이 정의된다.

$$v = v^* N_r = v^* (N_0 + \sum r_i N_i) \quad (3.23)$$

one-fluid approach에 따라 혼합물의 v^* 는 다음의 결합 규칙이 적용된다.

$$v^* = \sum \phi_i v_i^* \quad (3.24)$$

여기서 ϕ_i 는 세그먼트 분율이며 다음과 같다.

$$\phi_i = \frac{r_i N_i}{\sum r_i N_i} = \frac{x_i r_i}{r} \quad (3.25)$$

물질 i 와 j 의 세그먼트 사이의 상호 작용 에너지의 절대값인 ε_{ij} 은 다음과 같이 가정되었다.

$$\varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_{ii} + \varepsilon_{jj}} (1 - k_{ij}) \quad (3.26)$$

식 3.2로부터 얻은 혼합물의 상태방정식은 다음과 같다.

$$\frac{\tilde{P}}{\tilde{T}} = -\ln(1 - \tilde{\rho}) + \frac{z}{2} \ln[1 + (\frac{q}{r} - 1)\tilde{\rho}] - \frac{\theta^2}{\tilde{T}} \quad (3.27)$$

틸데로 표시된 값들은 환산 변수(reduced variable)로 다음과 같이 정의된다.

$$\tilde{P} = \frac{P}{P^*}, \quad \tilde{T} = \frac{T}{T^*}, \quad \tilde{\rho} = \frac{\rho}{\rho^*} = \frac{\sum r_i N_i}{N_r}, \quad \rho^* = \frac{1}{r v^*} \quad (3.28)$$

그리고 환산 매개변수는 다음과 같이 정의된다.

$$P^* v^* = k T^* = \frac{z}{2} \varepsilon_M \quad (3.29)$$

ε_M 은 다음과 같으며

$$\varepsilon_M = \frac{1}{\theta^2} \left[\sum_{i=0}^c \sum_{j=0}^c \theta_i \theta_j \varepsilon_{ij} + \frac{\beta}{2} \sum_{i=0}^c \sum_{j=0}^c \sum_{k=0}^c \sum_{l=0}^c \theta_i \theta_j \theta_k \theta_l \varepsilon_{ij} (\varepsilon_{ij} + 3\varepsilon_{kl} - 2\varepsilon_{ik} - 2\varepsilon_{jl}) \right] \quad (3.30)$$

여기에서 θ 는 다음과 같다.

$$\theta = \frac{\sum N_i q_i}{N_q} = \frac{(q/r)\tilde{\rho}}{1+(q/r-1)\tilde{\rho}} = 1 - \theta_0 \quad (3.31)$$

식 3.5로부터 잔류 헬름홀츠 자유 에너지를 구할 수 있으며,

$$\beta A^r = Nr \left[\left(\frac{1}{\tilde{\rho}} - 1 \right) \ln(1 - \tilde{\rho}) \right] - \left[\frac{z}{2} \frac{Nr}{\tilde{\rho}} + N(1-r) \right] \ln \left(1 + \left(\frac{q}{r} - 1 \right) \tilde{\rho} \right) + N - \frac{Nq\theta}{\tilde{T}} \quad (3.32)$$

식 3.6으로부터 혼합물에서 물질 i 의 퓨개시티 계수를 구할 수 있다.

$$\begin{aligned} \ln \varphi_i = & (Z-1) \frac{r_i}{r} \left(\frac{v_i^*}{v^*} - 1 \right) + r_i \frac{\tilde{P}}{\tilde{T}} - \frac{zq_i}{2} \ln \left(1 + \left(\frac{q}{r} - 1 \right) \tilde{\rho} \right) - \ln Z \\ & + \frac{q_i \theta}{\tilde{T}} \left[\theta - \frac{2 \sum_{j=0}^c \theta_j \varepsilon_{ij} + \beta \sum_{j=0}^c \sum_{k=0}^c \sum_{l=0}^c \theta_j \theta_k \theta_l \varepsilon_{ij} (\varepsilon_{ij} + 2\varepsilon_{kl} - 2\varepsilon_{jk} - \varepsilon_{ik})}{\theta \varepsilon_M} \right] \end{aligned} \quad (3.33)$$

3.1.3 The Quasi-chemical Nonrandom Associating Lattice Fluid (QALF) model

분자간의 힘이 물리적인 힘과 화학적인 힘으로 나누어져 있다고 생각하고 회합성 유체의 정준 분배함수가 물리적인 기여와 화학적인 기여의 곱의 형태로 표현될 수 있다고 가정한다.

$$Q = Q^P \times Q^A \quad (3.34)$$

물리적인 기여는 QLF 모델과 동일하게 적용하였으며 화학적인 기여를 고려하기 위해 Veytsman 통계역학[18]을 도입하였다. Veytsman 통계역학은 type i의 주개 그룹과 type j의 받개 그룹의 회합쌍 개수인 N_{ij}^A 로 회합에 대한 기여를 분배함수로 나타낸다. 회합에 따른 부피의 변화는 무시한다. 회합에 대한 기여를 나타내는 정규화된 위치 분배 함수는 다음과 같다.

$$Z_N^A = \frac{N_r^{N_{A0}}}{N_r^{N_A}} \prod_k^K \frac{N_{k0}^{A0}!}{N_{k0}^A!} \prod_l^L \frac{N_{0l}^{A0}!}{N_{0l}^A!} \prod_k^K \prod_l^L \frac{N_{kl}^{A0}!}{N_{kl}^A!} \exp(-\beta N_{kl}^A A_{kl}^A) \quad (3.35)$$

회합에 대한 기여가 최대가 되는 조건은 다음과 같다.

$$N_{kl}^A N_r = N_{k0}^A N_{0l}^A \exp(-\beta A_{kl}^A) = (N_d^k - \sum_{j=1}^J N_{kj}^A)(N_a^l - \sum_{i=1}^I N_{il}^A) \exp(-\beta A_{kl}^A) \quad (k=1,2,\dots,K, l=1,2,\dots,L) \quad (3.36)$$

$$N_{kl}^{A0} N_r = N_{k0}^{A0} N_{0l}^{A0} = (N_d^k - \sum_{j=1}^J N_{kj}^{A0})(N_a^l - \sum_{i=1}^I N_{il}^{A0}) \quad (k=1,2,\dots,K, l=1,2,\dots,L) \quad (3.37)$$

여기에서 k 와 l 은 각각 주개 type과 받개 type을 나타낸다.

주개 type k 의 전체 수를 N_d^k 로, 받개 type l 의 전체 수를 N_a^l 로 표현하고 성분 i 에 있는 주개 type k 의 수를 d_k^i 로 성분 j 에 있는 받개 type l 의 수를 a_l^j 로 나타내면 다음과 같은 관계식이 성립한다.

$$N_d^k = \sum_i d_k^i N_i, \quad N_a^l = \sum_j a_l^j N_j, \quad N_A = \sum_k \sum_l N_{kl} \quad (3.38)$$

또한, 회합의 상호작용 매개변수는 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$A_{kl}^A = U_{kl}^A - TS_{kl}^A \quad (3.39)$$

회합에 대한 기여를 나타내는 위치 헬름홀츠 에너지는 Stirling 근사를 이용하여 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\begin{aligned} \beta A_A^c = -\ln Z_N^A &= (N_A - N_{A0})(\ln N_r + 1) + \sum_k (N_{k0}^A \ln N_{k0}^A - N_{k0}^{A0} \ln N_{k0}^{A0}) \\ &+ \sum_l (N_{0l}^A \ln N_{0l}^A - N_{0l}^{A0} \ln N_{0l}^{A0}) + \sum_k \sum_l (\beta A_{kl}^A N_{kl}^A + N_{kl}^A \ln N_{kl}^A - N_{kl}^{A0} \ln N_{kl}^{A0}) \end{aligned} \quad (3.40)$$

이 식으로부터 회합에 기인하는 절대 압력을 얻을 수 있다.

$$P_A = -\left(\frac{\partial A_A^c}{\partial V}\right)_T = -\frac{1}{\beta v^*} (v_A - v_{A0}) \tilde{\rho} \quad (3.41)$$

여기에서

$$v_A = \frac{N_A}{\sum_i N_i r_i}, \quad v_{A0} = \frac{N_{A0}}{\sum_i N_i r_i} \quad (3.42)$$

이다.

이렇게 얻어진 화학적인 기여를 QLF 모델로부터 얻어지는 물리적인 기여와 결합하면 이 2가지를 모두 고려한 상태방정식을 얻을 수 있다.

$$\frac{\tilde{P}}{\tilde{T}} = -\ln(1 - \tilde{\rho}) + \frac{z}{2} \ln\left[1 + \left(\frac{q}{r} - 1\right)\tilde{\rho}\right] - (v_A - v_{A0})\tilde{\rho} - \frac{\theta^2}{\tilde{T}} \quad (3.43)$$

회합에 대한 위치 화학 포텐셜, $\mu_{i,A}^c$, 은 회합에 대한 위치 분배 함수로부터 유도된다.

$$\beta\mu_{i,A}^c = -\left(\frac{\partial \ln Z_N^A}{\partial N_i}\right)_{T,V,N_j} = -\left[\sum_{k=1}^K d_k^i \ln \frac{N_{k0}^{A0}}{N_{k0}^A} + \sum_{l=1}^L a_l^i \ln \frac{N_{0l}^{A0}}{N_{0l}^A}\right] \quad (3.44)$$

위치 화학 포텐셜, μ_i^c , 은 위치 분배 함수로부터 유도되며

$$\mu_i^c = -kT\left(\frac{\partial \ln Z_N}{\partial N_i}\right)_{T,V,N_j} = -kT\left(\frac{\partial \ln Z_N^P}{\partial N_i}\right)_{T,V,N_j} - kT\left(\frac{\partial \ln Z_N^A}{\partial N_i}\right)_{T,V,N_j} \quad (3.45)$$

결과는 다음과 같다.

$$\begin{aligned} \beta\mu_i^c = & \gamma_i(T) + r_i \frac{\tilde{P}}{\tilde{T}} + Z \frac{r_i}{r} \left(\frac{v_i^*}{v} - 1\right) + \ln\left(\frac{\theta_i}{q_i}\right) + r_i \left(1 - \frac{z}{2}\right) \ln\left(1 + \left(\frac{q}{r} - 1\right)\tilde{\rho}\right) \\ & + \frac{q_i \theta}{\tilde{T}} \left[\theta - \frac{2 \sum_{j=0}^N \theta_j \varepsilon_{ij} + \beta \sum_{j=0}^N \sum_{k=0}^N \sum_{l=0}^N \theta_j \theta_k \theta_l \varepsilon_{ij} (\varepsilon_{ij} + 2\varepsilon_{kl} - 2\varepsilon_{jk} - \varepsilon_{ik})}{\theta \varepsilon_M} \right] \\ & - \left[\sum_{k=1}^K d_k^i \ln \frac{N_{k0}^{A0}}{N_{k0}^A} + \sum_{l=1}^L a_l^i \ln \frac{N_{0l}^{A0}}{N_{0l}^A} \right] \end{aligned} \quad (3.46)$$

반면에, 절대 화학 포텐셜 μ_i , 는 정준 분배 함수로부터 유도된다.

$$\mu_i = -kT\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial N_i}\right)_{T,V,N_j} = -kT\left(\frac{\partial \ln Q^P}{\partial N_i}\right)_{T,V,N_j} - kT\left(\frac{\partial \ln Q^A}{\partial N_i}\right)_{T,V,N_j} \quad (3.47)$$

그리고 플리케이션 계수는 식 3.7을 통하여 위치 화학 포텐셜로부터 유도되며 결과는 다음과 같다.

$$\begin{aligned}
\ln \varphi_i = & (Z-1) \frac{r_i}{r} \left(\frac{v_i^*}{v^*} - 1 \right) + r_i \frac{\tilde{P}}{\tilde{T}} - \frac{z q_i}{2} \ln \left(1 + \left(\frac{q}{r} - 1 \right) \tilde{\rho} \right) - \ln Z \\
& + \frac{q_i \theta}{\tilde{T}} \left[\theta - \frac{2 \sum_{j=0}^N \theta_j \varepsilon_{ij} + \beta \sum_{j=0}^N \sum_{k=0}^N \sum_{l=0}^N \theta_j \theta_k \theta_l \varepsilon_{ij} (\varepsilon_{ij} + 2 \varepsilon_{kl} - 2 \varepsilon_{jk} - \varepsilon_{ik})}{\theta \varepsilon_M} \right] \\
& - \left[\sum_{k=1}^K d_k^i \ln \frac{N_{k0}^{A0}}{N_{k0}^A} + \sum_{l=1}^L a_l^i \ln \frac{N_{0l}^{A0}}{N_{0l}^A} \right]
\end{aligned} \tag{3.48}$$

이상 기체에 대한 절대 화학 포텐셜과 위치 화학 포텐셜은 기본적인 열역학적 관계로부터 얻을 수 있다.

$$\beta \mu_i^{id} = \ln(x_i P) + \lambda_i(T) \tag{3.49}$$

$$\beta \mu_i^{c,id} = \gamma_i(T) + \frac{r_i}{r} \left(\frac{v_i^*}{v^*} - 1 \right) + \ln(x_i P) + \ln(\beta v^*) \tag{3.50}$$

따라서 절대 화학 포텐셜, μ_i , 의 식은 기본적인 열역학적 관계와 식 3.7로부터 다음과 같이 유도된다.

$$\begin{aligned}
\beta \mu_i = & \lambda_i(T) + r_i \frac{\tilde{P}}{\tilde{T}} + (Z-1) \frac{r_i}{r} \left(\frac{v_i^*}{v^*} - 1 \right) - \ln(\beta v^*) + \ln \left(\frac{\theta_i}{q_i} \right) + r_i \left(1 - \frac{z}{2} \right) \ln \left(1 + \left(\frac{q}{r} - 1 \right) \tilde{\rho} \right) \\
& + \frac{q_i \theta}{\tilde{T}} \left[\theta - \frac{2 \sum_{j=0}^N \theta_j \varepsilon_{ij} + \beta \sum_{j=0}^N \sum_{k=0}^N \sum_{l=0}^N \theta_j \theta_k \theta_l \varepsilon_{ij} (\varepsilon_{ij} + 2 \varepsilon_{kl} - 2 \varepsilon_{jk} - \varepsilon_{ik})}{\theta \varepsilon_M} \right] \\
& - \left[\sum_{k=1}^K d_k^i \ln \frac{N_{k0}^{A0}}{N_{k0}^A} + \sum_{l=1}^L a_l^i \ln \frac{N_{0l}^{A0}}{N_{0l}^A} \right]
\end{aligned} \tag{3.51}$$

3.2 QALF model의 적용

프로필렌 옥사이드와 알코올 혼합물은 OH-OH 회합과 OH-O(cyclic) 회합이 존재한다. 더구나 OH-O(cyclic) 회합의 에테르기는 일반적인 에테르기가 아닌 고리모양의 에테르기이다. 격자유체모델을 활용하여 일반적인 에테르기를 모델링하기 위한 연구는 수행되어왔으나 고리모양의 에테르기에 관한 연구는 현재까지 부족한 실정이다. 본 연구에서는 QALF 모델[19]에 OH-OH와 OH-O(cyclic) 회합을 모두 고려하여 프로필렌 옥사이드와 알코올 혼합물의 상거동을 예측하였다.

프로필렌 옥사이드와 알코올의 이성분계 혼합물에서 OH-O(cyclic) 회합이 존재하지 않는 경우와 OH-O(cyclic) 회합이 존재하는 경우 QALF 모델은 다음과 같이 각각 다르게 풀이된다.

전자의 경우, OH-OH 자가 회합이 있는 알코올을 성분 1로 설정하고 회합에 참여하지 않는 비활성 성분을 성분 2로 설정하였다. 또한, 수산화기는 1개의 주개와 받개로 작용하므로 수산화기의 주개 type k 와 받개 type l 을 1로 설정하였다. 이것을 적용하면 하면 식 3.36은 다음과 같다.

$$N_{11}^A N_r = N_{10}^A N_{01}^A \exp(-\beta A_{11}^A) = (N_d^1 - N_{11}^A)(N_a^1 - N_{11}^A) \exp(-\beta A_{11}^A) \quad (3.52)$$

여기에서 $N_1 = N_d^1 = N_a^1$ 이므로 치환하고 정리하면 N_{11}^A / N 에 대한 이차 방정식이 되며 근의 공식을 이용하여 풀이할 수 있다. N_{11}^{A0} / N 도 동일한 방법으로 풀이할 수 있으며 이를 식 3.42에 적용하면 OH-OH의 자가 회합을 고려한 상대방정식이 유도된다.

플루게시티 계수의 회합성 부분인 식 3.48의 마지막 항은 성분 1의

경우 다음과 같다.

$$-\left[\sum_{k=1}^K d_k^i \ln \frac{N_{k0}^{A0}}{N_{k0}^A} + \sum_{l=1}^L a_l^j \ln \frac{N_{0l}^{A0}}{N_{0l}^A} \right] = -\left[d_1^1 \ln \frac{N_{10}^{A0}}{N_{10}^A} + a_1^1 \ln \frac{N_{01}^{A0}}{N_{01}^A} \right] = 2 \ln \frac{x_1 - N_{11}^A / N}{x_1 - N_{11}^{A0} / N} \quad (3.53)$$

성분 2는 회합에 참여하지 않으므로 0이 된다.

후자의 경우, 에테르기를 가진 프로필렌 옥사이드를 성분 1로 설정하였으며 알코올을 성분 2로 설정하였다. 또한, 수산화기의 주개 type k 와 받개 type l 을 1로 설정하였으며 에테르기는 받개로만 작용하므로 받개 type l 을 2로 설정하였다.

프로필렌 옥사이드와 알코올 혼합물의 OH-OH 자가 회합과 OH-O(cyclic) 회합은 식 3.36에 의해 다음과 같이 표현된다.

$$N_{11}^A N_r = N_{10}^A N_{01}^A \exp(-\beta A_{11}^A) = (N_2 - N_{11}^A - N_{12}^A)(N_2 - N_{11}^A) \exp(-\beta A_{11}^A) \quad (3.54)$$

$$N_{12}^A N_r = N_{10}^A N_{02}^A \exp(-\beta A_{12}^A) = (N_2 - N_{11}^A - N_{12}^A)(N_1 - N_{12}^A) \exp(-\beta A_{12}^A) \quad (3.55)$$

N_{11}^A / N , N_{12}^A / N 를 구하기 위해서는 두 식의 비선형 연립 방정식을 풀이해야 하며 본 연구에서는 뉴턴-랩슨법을 활용하여 비선형 연립 방정식을 풀이하었다. N_{11}^{A0} / N , N_{12}^{A0} / N 도 동일한 방법으로 구할 수 있으며 이를 식 3.42에 적용하면 OH-OH 자가회합과 OH-O(cyclic) 회합을 모두 고려한 상태방정식이 유도된다.

퓨개시티 계수의 회합성 부분은 성분 1의 경우 다음과 같다.

$$-\left[d_1^1 \ln \frac{N_{10}^{A0}}{N_{10}^A} + a_1^1 \ln \frac{N_{01}^{A0}}{N_{01}^A} + a_2^1 \ln \frac{N_{02}^{A0}}{N_{02}^A} \right] = \ln \frac{x_1 - N_{12}^A / N}{x_1 - N_{12}^{A0} / N} \quad (3.56)$$

여기에서 고리모양 에테르기는 고리에 의한 구조적인 특징으로

하나의 받개 자리만 있다고 가정하였다.

성분 2의 경우는 다음과 같다.

$$-\left[d_1^2 \ln \frac{N_{10}^{A0}}{N_{10}^A} + a_1^2 \ln \frac{N_{01}^{A0}}{N_{01}^A} + a_2^2 \ln \frac{N_{02}^{A0}}{N_{02}^A} \right] = \ln \frac{x_2 - (N_{11}^A + N_{12}^A) / N}{x_2 - (N_{11}^{A0} + N_{12}^{A0}) / N} + \ln \frac{x_2 - N_{11}^A / N}{x_2 - N_{11}^{A0} / N} \quad (3.57)$$

3.2.1 순수매개변수의 결정

격자 유체 모델에 흔히 사용하는 $z=10$ [20]을 적용하면 QLF와 QALF 모델은 총 3개 (v_i^* , r_i , ε_i)의 순수물질 매개변수를 포함한다. 이 순수물질 매개변수는 온도 의존성이 없으며 증기압 그리고 포화 액체 밀도의 실험값과 상태방정식 그리고 퓨게시티 계수로 계산된 값의 차이가 최소가 되는 지점에서 산출된다. 표 3.1에 QLF 순수물질 매개변수를 나타내었다. 프로필렌 옥사이드의 값은 본 연구에서 계산되었으며 이외에 다른 물질의 값은 이전 논문에서 발췌하였다.[19] 프로필렌 옥사이드의 증기압은 논문[11]에서 얻었으며 포화 액체 밀도는 801 데이터 베이스[5]에서 얻었다. 표 3.2에 QALF 순수물질 매개변수를 나타내었다. 프로필렌 옥사이드는 자가 회합을 하지 않으므로 QLF의 매개변수와 동일하게 사용되며 이외에 다른 물질은 논문에서 발췌 하였다.

표 3.1. QLF 순수물질 매개변수.

| QLF | v_i^* (cm ³ /mol) | r_i | ϵ_{ii}/k (K) | AADP (%) | AAD ρ (%) | T_{range} (K) |
|--------------------|-----------------------------------|--------|-----------------------|-------------|-------------------|-----------------|
| Ethanol | 3.235 | 14.631 | 98.600 | 0.883 | 1.325 | 273-513 |
| 1-Propanol | 3.905 | 16.106 | 98.575 | 0.745 | 0.667 | 273-453 |
| 1-Pentanol | 5.542 | 17.043 | 104.230 | 0.846 | 0.843 | 295-415 |
| 1-Octanol | 7.693 | 18.258 | 113.453 | 0.785 | 0.737 | 333-453 |
| Propylene oxide | 7.696 | 8.083 | 107.857 | 0.769 | 0.424 | 258-378 |

표 3.2 QALF 순수물질 매개변수.

| QALF | v_i^* (cm ³ /mol) | r_i | ϵ_{ii}/k (K) | AADP (%) | AAD ρ (%) | T_{range} (K) |
|------------|-----------------------------------|--------|-----------------------|-------------|-------------------|-----------------|
| Ethanol | 12.633 | 4.236 | 116.024 | 0.385 | 1.108 | 273-513 |
| 1-Propanol | 11.099 | 6.144 | 112.405 | 0.535 | 0.448 | 273-453 |
| 1-Pentanol | 12.155 | 8.242 | 117.268 | 0.642 | 0.578 | 295-415 |
| 1-Octanol | 13.843 | 10.807 | 126.243 | 0.639 | 0.685 | 333-453 |

3.3 결과 및 고찰

순수 매개변수를 이용하여 혼합물의 상거동을 재현해 보았다.

QLF와 OH-OH 회합만을 고려한 QALF[OH-OH] 그리고 OH-OH 회합과 OH-O(cyclic)의 회합을 모두 고려한 QALF[OH-OH + OH-O(cyclic)]의 계산 결과를 표 3.3, 3.4, 3.5에 각각 나타내었으며 QLF 결과는 그림 3.1-4, QALF[OH-OH] 결과는 그림 3.5-8, QALF[OH-OH + OH-O(cyclic)] 결과는 그림 3.9-12에 각각 나타내었다. 또한, 계산 결과를 비교하기 위하여 그림 3.13-3.16에 함께 나타내었다. 모든 알코올에 대하여 OH-OH 회합 에너지 매개변수를 U_{HB} 는 -25.1 kJ/mol[21], S_{HB} 는 -26.5 J/(mol K)[22]를 사용하였다. 이는 알코올의 순수물질 매개변수를 산출할 때 쓰인 값과 동일한 값이다. OH-O(cyclic) 회합 에너지 매개변수는 프로필렌 옥사이드와 메탄올의 실험값[23]과 본 연구에서 실측된 프로필렌 옥사이드와 에탄올, 1-프로판올, 1-펜탄올, 1-옥탄올의 실험값으로부터 산출하였다. 산출된 OH-O(cyclic) 회합 에너지 매개변수는 U_{HB} 는 -22.8 kJ/mol, S_{HB} 는 -26.7 J/(mol K)이다.

QALF[OH-OH]와 QALF[OH-OH + OH-O(cyclic)] 계산 결과를 비교해 보면 프로필렌 옥사이드와 알코올의 혼합물에서 OH-O(cyclic)회합의 영향이 매우 중요하다는 것을 알 수 있다. OH-O(cyclic) 회합을 고려함으로써 실험결과에 대한 재현율이 대폭 상승하였기 때문이다. 그러나 이러한 재현율은 알코올 사슬의 길이가 길어질수록 점점 낮아진다. 특히, 프로필렌 옥사이드와 1-펜탄올, 1-옥탄올 이성분계 혼합물의 경우 수소결합을 고려하지 않는 QLF 모델 보다

재현율이 낮았다. 이러한 현상은 계산에 사용된 OH-OH 회합 에너지 매개변수가 사슬의 길이가 짧은 알코올에 치중하여 산출된 값이라는 것에 기인한다.

표 3.3. QLF 모델의 이원 상호작용 파라미터와 및 절대평균 오차.

| System | T / K | k_{ij} | 10^2AADP |
|-----------------|--------|----------|-------------------|
| Propylene oxide | 303.15 | 0.038 | 2.956 |
| + Ethanol | 318.15 | 0.037 | 2.466 |
| | 333.15 | 0.036 | 1.984 |
| Propylene oxide | 303.15 | 0.035 | 3.081 |
| + 1-Propanol | 318.15 | 0.032 | 2.535 |
| | 333.15 | 0.030 | 2.277 |
| Propylene oxide | 303.15 | 0.032 | 3.339 |
| + Pentanol | 318.15 | 0.031 | 3.121 |
| | 333.15 | 0.027 | 3.257 |
| Propylene oxide | 303.15 | 0.036 | 3.355 |
| + Octanol | 318.15 | 0.034 | 2.925 |
| | 333.15 | 0.031 | 2.676 |

표 3.4. OH-OH회합만을 고려한 QALF 모델의 이원 상호작용
 파라미터와 절대평균 오차.

| System | T / K | k_{ij} | 10^2AADP |
|-----------------|--------|----------|-------------------|
| Propylene oxide | 303.15 | -0.050 | 8.828 |
| + Ethanol | 318.15 | -0.064 | 8.193 |
| | 333.15 | -0.069 | 7.352 |
| Propylene oxide | 303.15 | -0.024 | 7.992 |
| + 1-Propanol | 318.15 | -0.029 | 7.579 |
| | 333.15 | -0.034 | 7.219 |
| Propylene oxide | 303.15 | -0.008 | 7.459 |
| + Pentanol | 318.15 | -0.013 | 7.581 |
| | 333.15 | -0.018 | 7.584 |
| Propylene oxide | 303.15 | 0.004 | 5.535 |
| + Octanol | 318.15 | 0.00004 | 5.412 |
| | 333.15 | -0.004 | 5.295 |

표 3.5. OH-OH회합과 OH-O(cyclic)회합을 고려한 QALF 모델의 이원 상호작용 파라미터와 절대평균 오차.

| System | T / K | k_{ij} | 10^2AADP |
|-----------------|--------|----------|-------------------|
| Propylene oxide | 303.15 | 0.039 | 1.365 |
| + Ethanol | 318.15 | 0.035 | 1.187 |
| | 333.15 | 0.030 | 0.835 |
| Propylene oxide | 303.15 | 0.046 | 2.260 |
| + 1-Propanol | 318.15 | 0.042 | 1.755 |
| | 333.15 | 0.038 | 1.446 |
| Propylene oxide | 303.15 | 0.049 | 4.463 |
| + Pentanol | 318.15 | 0.044 | 3.628 |
| | 333.15 | 0.039 | 3.336 |
| Propylene oxide | 303.15 | 0.054 | 4.677 |
| + Octanol | 318.15 | 0.049 | 3.914 |
| | 333.15 | 0.046 | 2.889 |

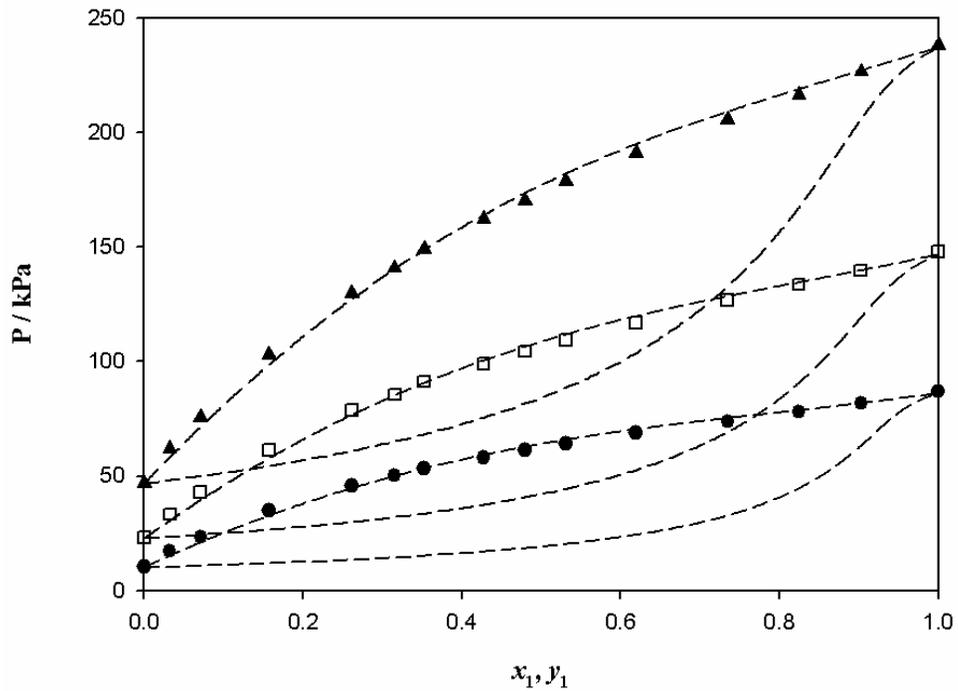


그림 3.1. QLF를 이용한 Propylene oxide(1) + Ethanol(2) 시스템의 계산 결과. ●, 303.15 K; □, 318.15 K; ▲, 333.15 K.

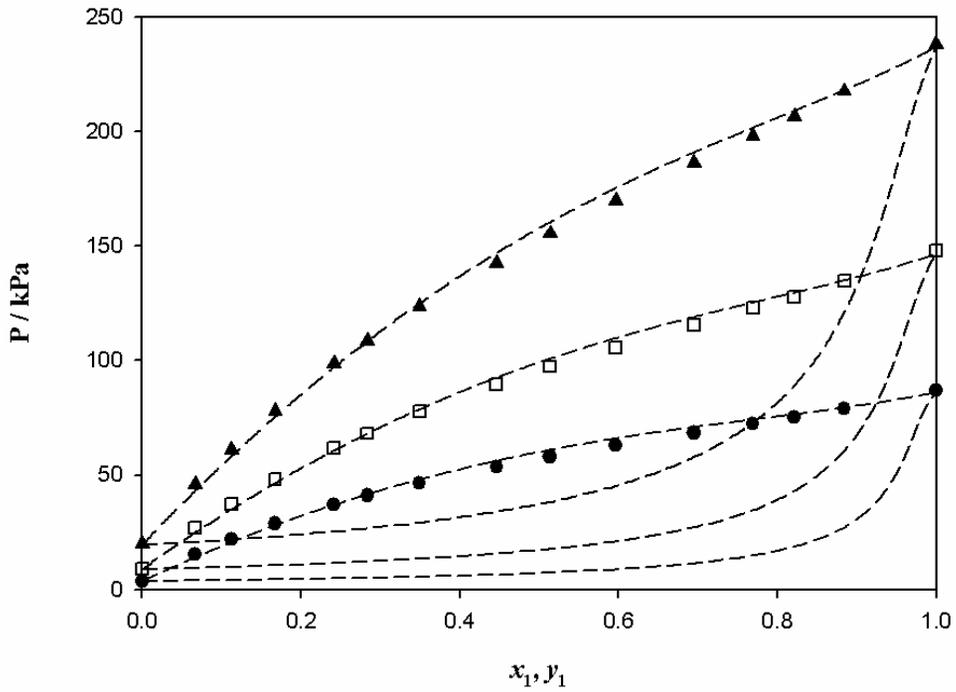


그림 3.2. QLF를 이용한 Propylene oxide(1) + 1-Propanol(2) 시스템의 계산 결과. ●, 303.15 K; □, 318.15 K; ▲, 333.15 K.

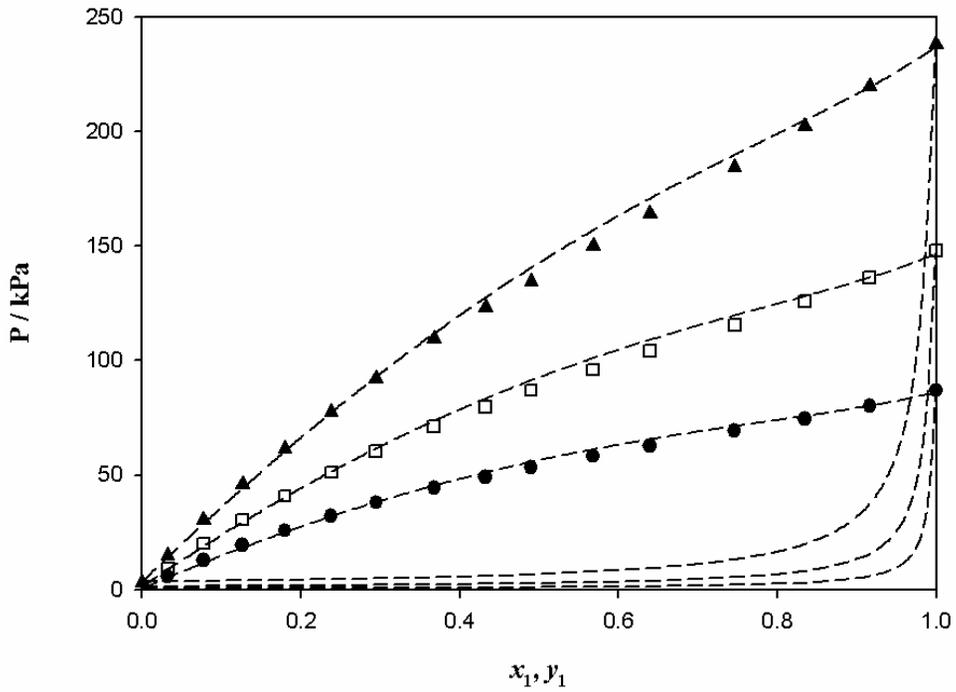


그림 3.3. QLF를 이용한 Propylene oxide(1) + 1-Pentanol(2) 시스템의 계산 결과. ●, 303.15 K; □, 318.15 K; ▲, 333.15 K.

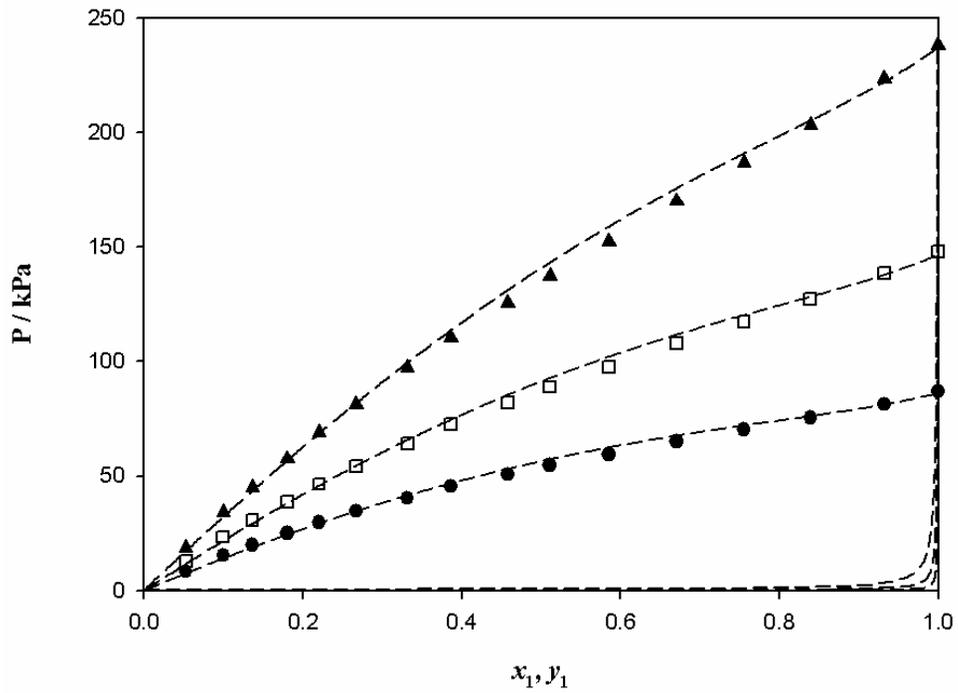


그림 3.4. QLF를 이용한 Propylene oxide(1) + 1-Octanol(2) 시스템의 계산 결과. ●, 303.15 K; □, 318.15 K; ▲, 333.15 K.

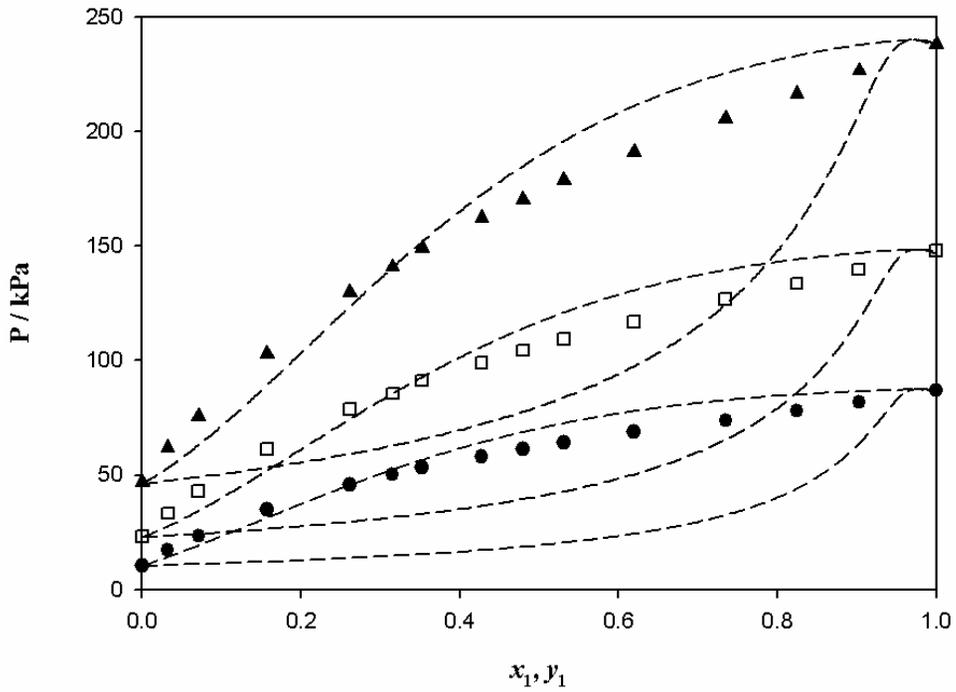


그림 3.5. QALF[OH-OH]를 이용한 Propylene oxide(1) + Ethanol(2) 시스템의 계산 결과. ●, 303.15 K; □, 318.15 K; ▲, 333.15 K.

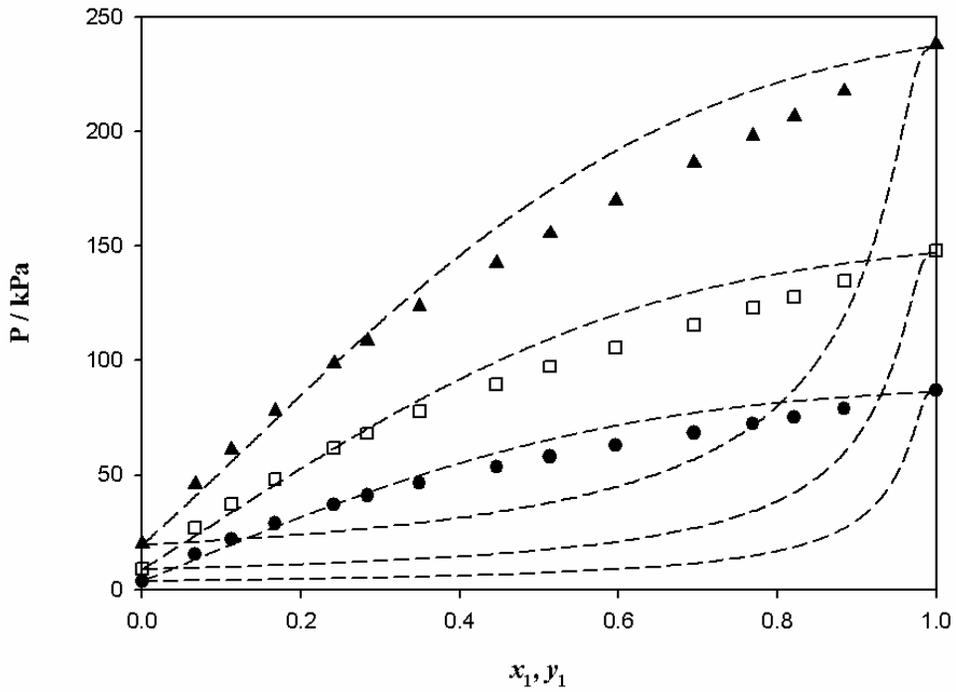


그림 3.6. QALF[OH-OH]를 이용한 Propylene oxide(1) + 1-Propanol(2) 시스템의 계산 결과. ●, 303.15 K; □, 318.15 K; ▲, 333.15 K.

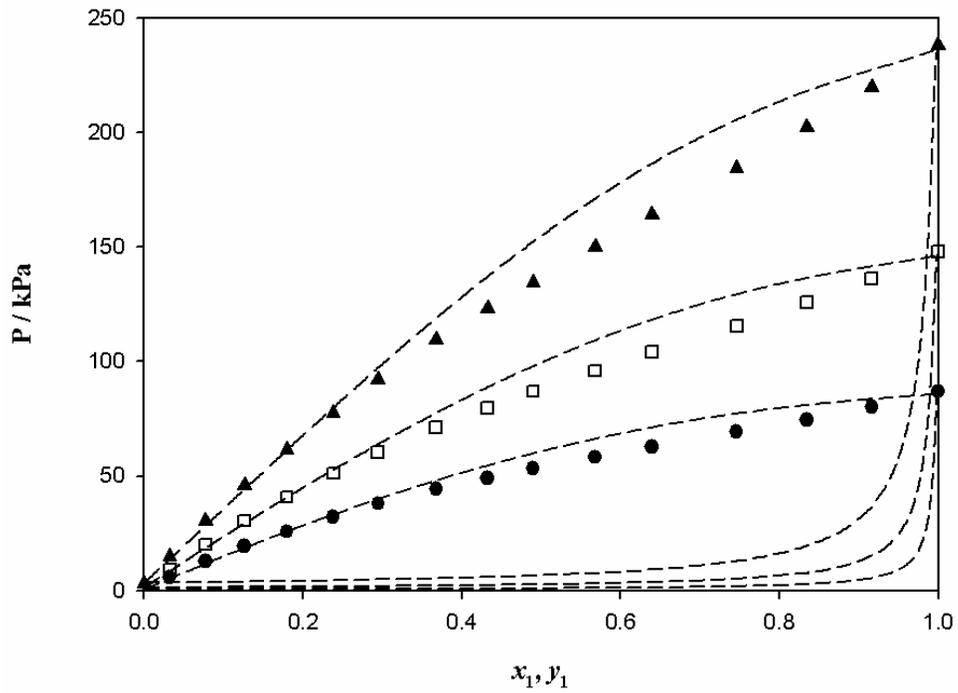


그림 3.7. QALF[OH-OH]를 이용한 Propylene oxide(1) + 1-Pentanol(2) 시스템의 계산 결과. ●, 303.15 K; □, 318.15 K; ▲, 333.15 K.

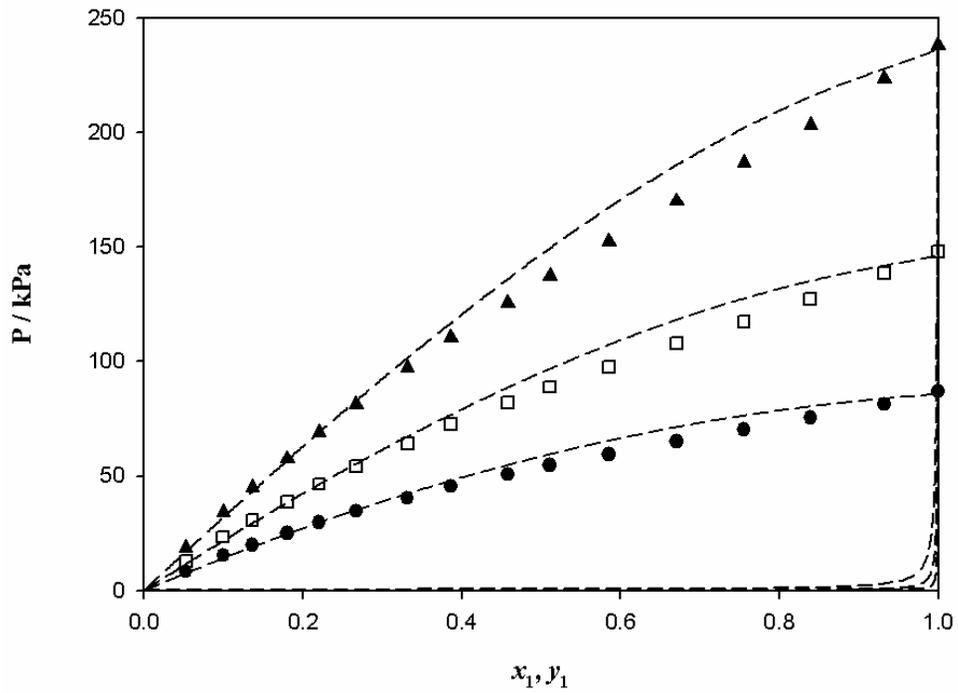


그림 3.8. QALF[OH-OH]를 이용한 Propylene oxide(1) + 1-Octanol(2) 시스템의 계산 결과. ●, 303.15 K; □, 318.15 K; ▲, 333.15 K.

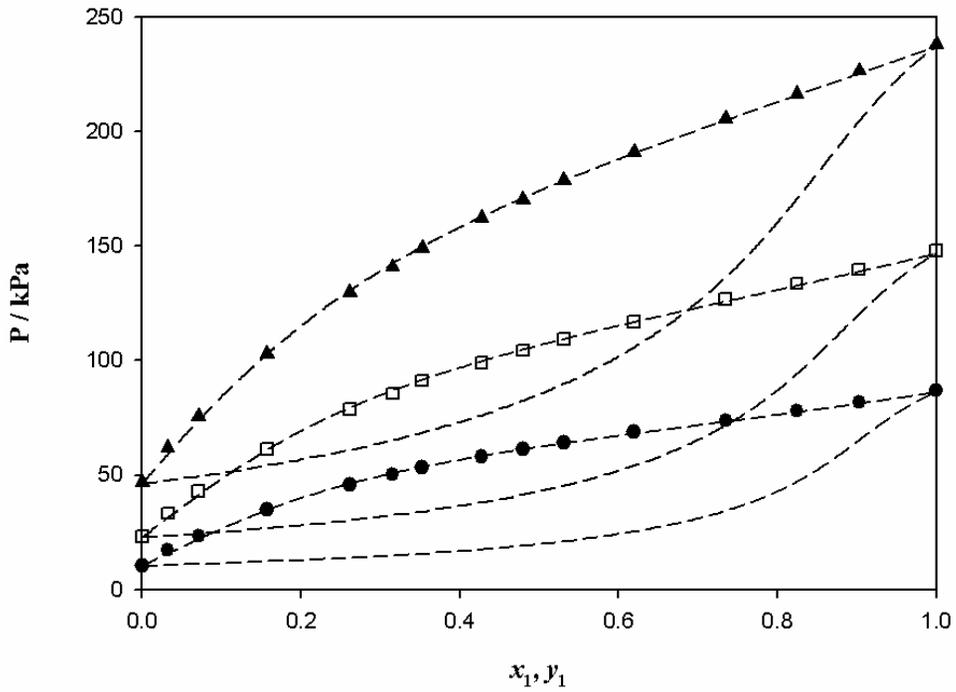


그림 3.9. QALF[OH-OH + OH-O(cyclic)]를 이용한 Propylene oxide(1) + Ethanol(2) 시스템의 계산 결과. ●, 303.15 K; □, 318.15 K; ▲, 333.15 K.

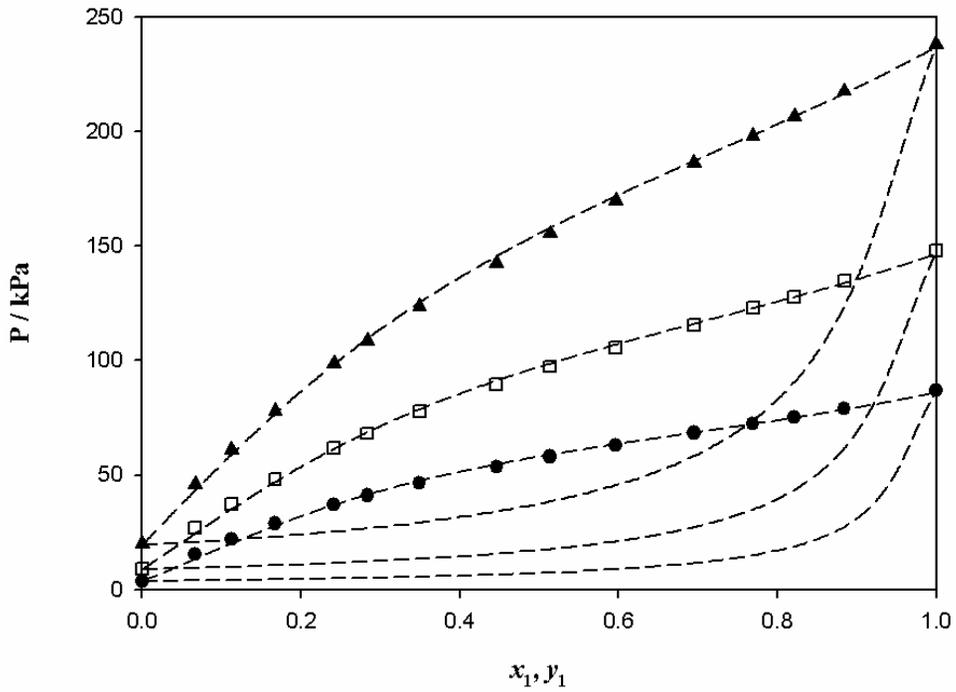


그림 3.10. QALF[OH-OH + OH-O(cyclic)]를 이용한 Propylene oxide(1) + 1-Propanol(2) 시스템의 계산 결과. ●, 303.15 K; □, 318.15 K; ▲, 333.15 K.

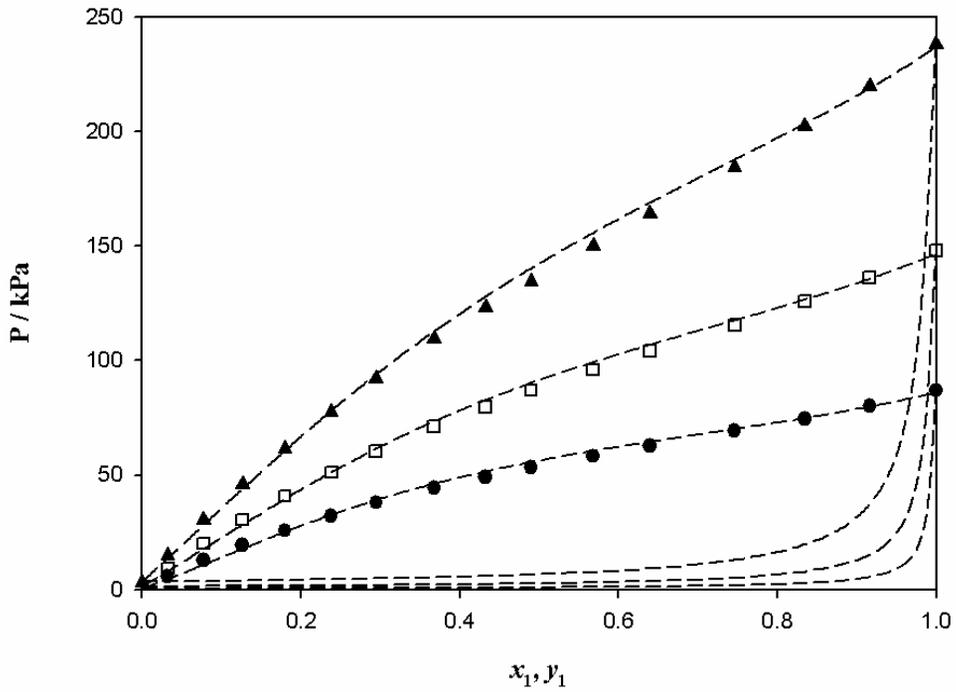


그림 3.11. QALF[OH-OH + OH-O(cyclic)]를 이용한 Propylene oxide(1) + 1-Pentanol(2) 시스템의 계산 결과. ●, 303.15 K; □, 318.15 K; ▲, 333.15 K.

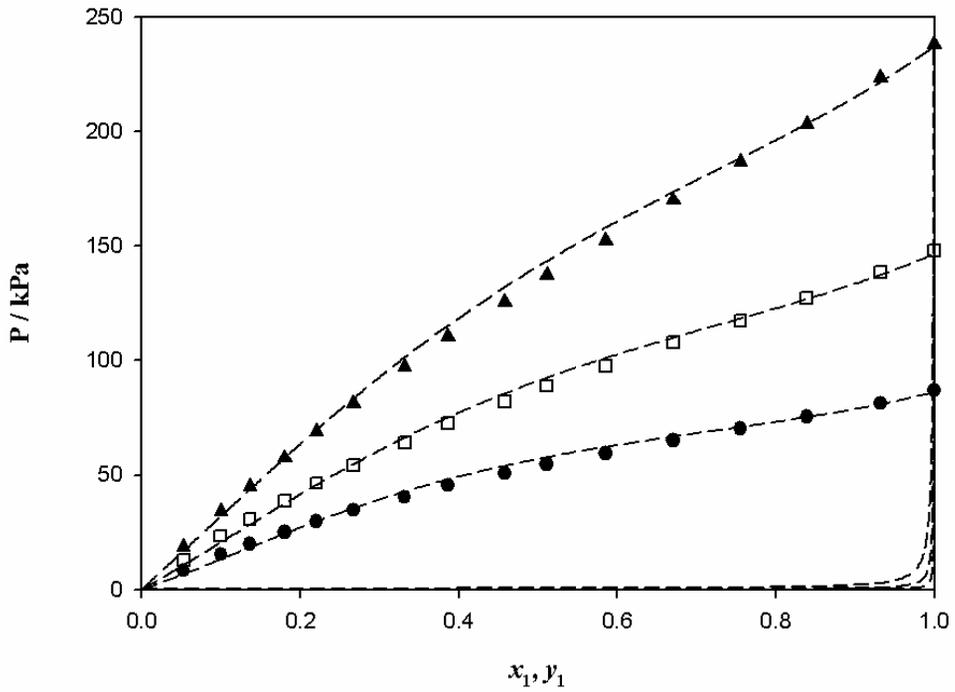


그림 3.12. QALF[OH-OH + OH-O(cyclic)]를 이용한 Propylene oxide(1) + 1-Octanol(2) 시스템의 계산 결과. ●, 303.15 K; □, 318.15 K; ▲, 333.15 K.

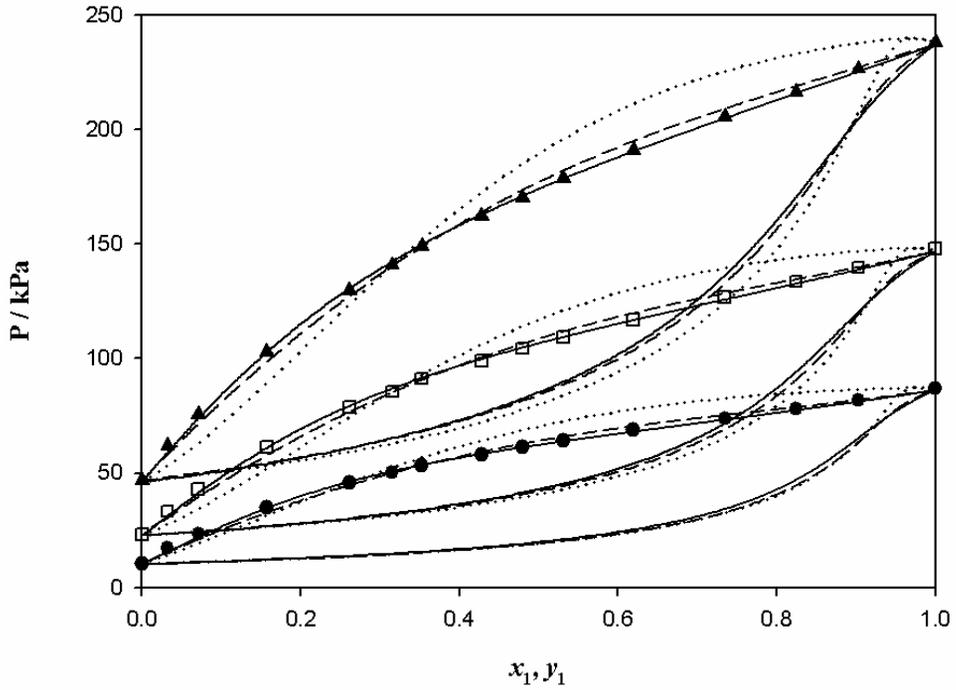


그림 3.13. Propylene oxide(1) + Ethanol(2) 시스템의 계산 결과 비교.
 ●, 303.15 K; □, 318.15 K; ▲, 333.15 K. 파선, QLF; 점선, QALF[OH-OH]; 실선, QALF[OH-OH + OH-O(cyclic)].

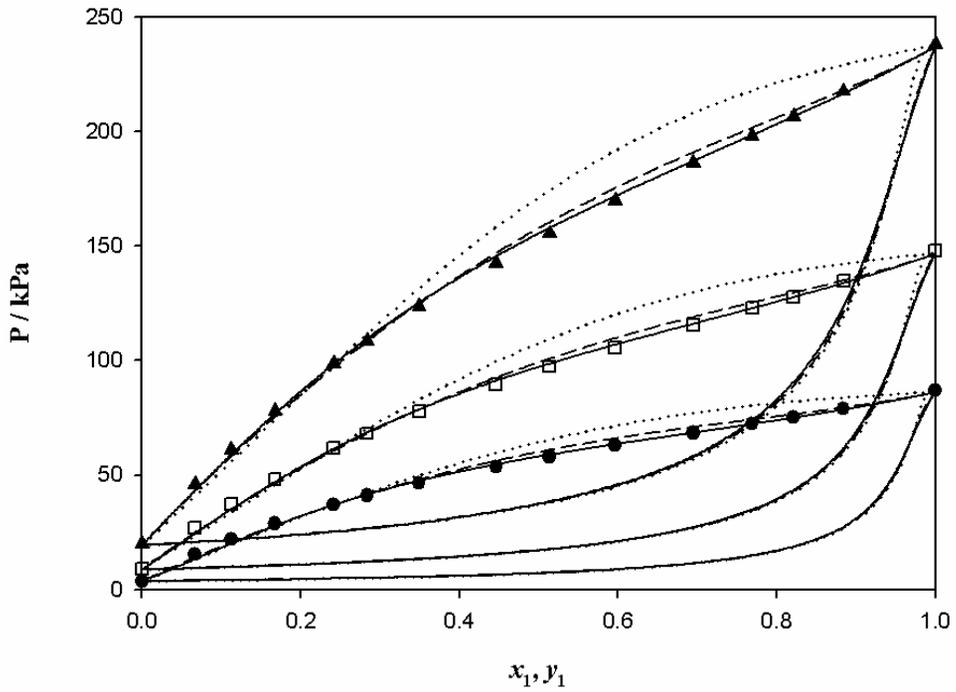


그림 3.14. Propylene oxide(1) + 1-Propanol(2) 시스템의 계산 결과 비교. ●, 303.15 K; □, 318.15 K; ▲, 333.15 K. 파선, QLF; 점선, QALF[OH-OH]; 실선, QALF[OH-OH + OH-O(cyclic)].

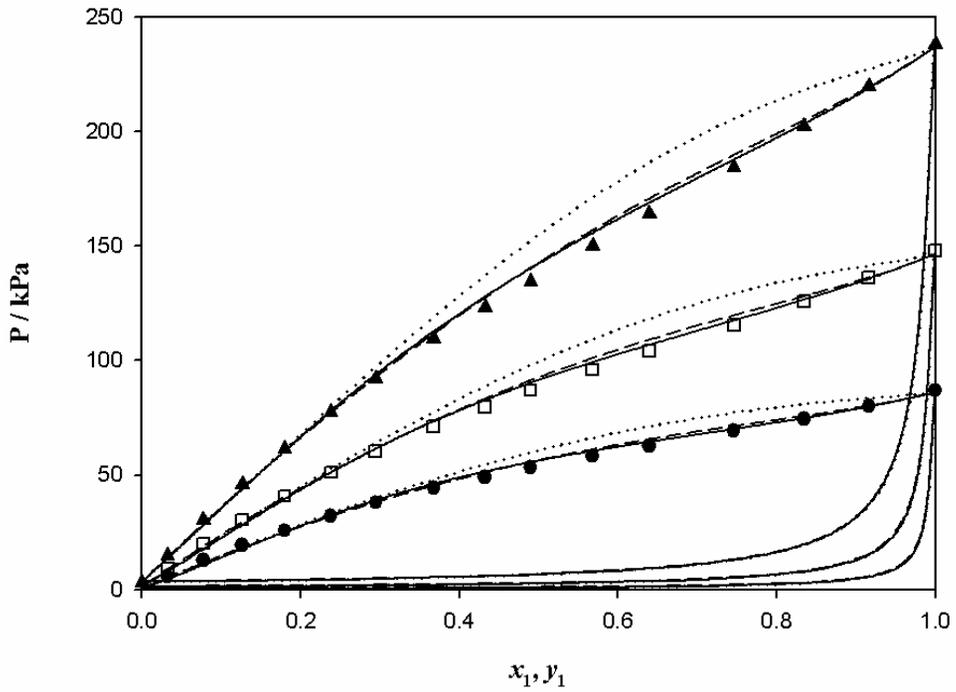


그림 3.15. Propylene oxide(1) + 1-Pentanol(2) 시스템의 계산 결과 비교. ●, 303.15 K; □, 318.15 K; ▲, 333.15 K. 파선, QLF; 점선, QALF[OH-OH]; 실선, QALF[OH-OH + OH-O(cyclic)].

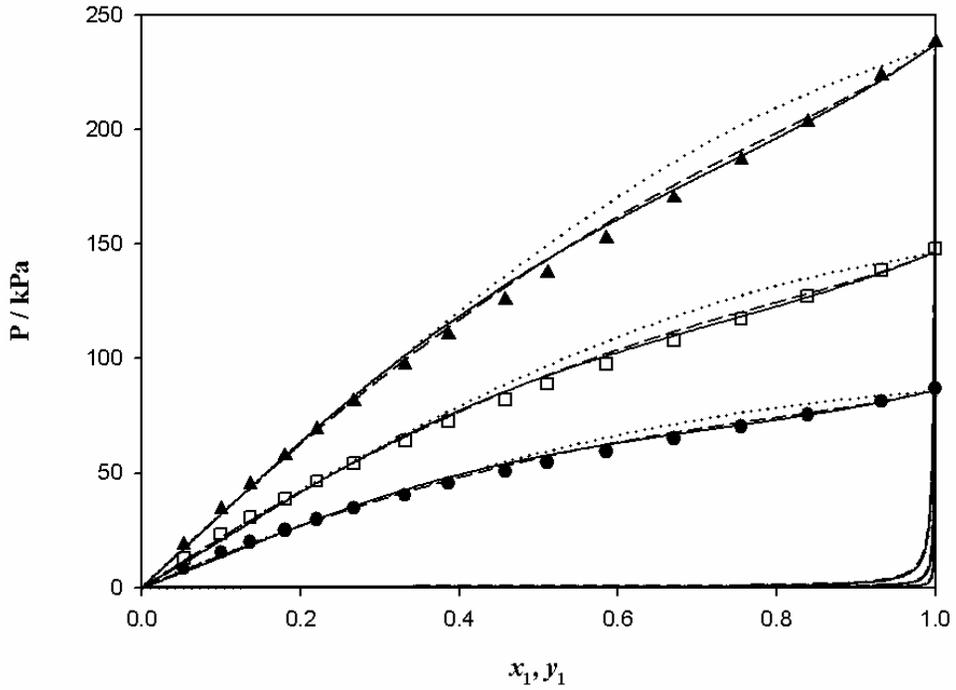


그림 3.16. Propylene oxide(1) + 1-Octanol(2) 시스템의 계산 결과 비교. ●, 303.15 K; □, 318.15 K; ▲, 333.15 K. 파선, QLF; 점선, QALF[OH-OH]; 실선, QALF[OH-OH + OH-O(cyclic)].

4. 결론 및 향후 과제

본 연구에서는 프로필렌 옥사이드의 생산과 이를 활용하는 여러 공정에 관련된 이성분계 혼합물의 평형 상거동을 고찰하였다. 먼저, 프로필렌 옥사이드 생산공정인 HPPO공정과 이산화탄소 기반 고분자 생산공정 그리고 프로필렌 글리콜 에테르 생산공정에 해당하는 기체-액체 상평형 자료를 실측하였다. 프로필렌 옥사이드와 프로판, 프로필렌, 이산화탄소, 1,2-디클로로에탄의 상평형 자료는 Redlich-Kwong-Soave 상태방정식에 van der Waals 단일유체 혼합 규칙을 결합하여 계산하였다. 그리고 프로필렌 옥사이드와 에탄올, 1-프로판올, 1-펜탄올, 1-옥탄올 혼합물의 상평형 자료는 Peng-Robinson-Stryjek-Vera 상태방정식에 기상에는 van der Waals 단일유체 혼합 규칙을 액상에는 Wong-Sandler 혼합 규칙을 적용하여 계산하였다. 활동도 계수 모델로 NRTL과 UNIQUAC, 그리고 Wilson 모델을 사용하여 결과를 비교하였다. 그 결과, 계산에 사용된 모델이 만족스러운 재현율을 보이는 것을 확인하였다.

또한, 프로필렌 옥사이드와 알코올 혼합물의 상거동을 격자유체모델을 사용하여 해석하였다. 회합의 영향을 고려하지 않는 QLF 모델과 회합을 고려하는 QALF 모델을 사용하여 실측된 자료를 계산하였다. 상기 혼합물에는 OH-OH 회합과 OH-O(cyclic) 회합이 존재한다. 현재 OH-OH 회합에만 적용되었던 QALF 모델에 OH-OH 회합과 OH-O(cyclic) 회합을 모두 고려하여 적용하였다.

이러한 열역학을 기반으로 하는 연구의 결과물은 공정 산업의 근간이

되는 열역학적 모델링의 핵심 정보로 활용될 것이며 향후 공정 개발 및 설계에 필수 기반 기술로 응용될 것으로 기대된다. 그리고 다양한 조업 조건에 상응하는 자료를 정확하게 측정하는 실험장치 및 실험방법은 많은 자본과 운영경비가 투입되는 분리공정의 최적화 된 설계와 이에 필요한 평형 자료의 원활한 생산에 기여할 것으로 기대된다.

이러한 관점에서 본 연구의 프로필렌 옥사이드 관련 이성분계에 대한 열역학적 고찰은 향후 프로필렌 옥사이드와 관련된 공정의 개발 및 설계에 기초자료로 활용될 것으로 기대된다. 특히, 이산화탄소 기반 고분자의 상업화에 기여하여 지구온난화의 주범인 이산화탄소의 배출을 절감하고 화석연료의 고갈을 줄이는 데 이바지 할 것으로 기대된다. 또한, 프로필렌 옥사이드와 알코올의 상평형 자료와 QALF 모델에의 적용은 앞으로 OH-O(cyclic)회합을 가지는 혼합물의 상평형 연구에 밑거름이 될 것으로 예상된다.

QALF 모델로 프로필렌 옥사이드와 알코올 혼합물의 OH-OH와 OH-O(cyclic)을 모두 고려하여 계산했을 때, 알코올의 사슬이 길어질수록 실험결과에 대한 재현율이 점점 낮아 지는 것을 확인하였다. 특히, 프로필렌 옥사이드와 1-펜탄올, 1-옥탄올 이성분계 혼합물의 경우 수소결합을 고려하지 않는 QLF 모델 보다 재현율이 낮았다. 이러한 현상은 계산에 사용된 OH-OH 회합 에너지 매개변수가 사슬의 길이가 짧은 알코올에 치중하여 산출된 값이라는 것에 기인한다. 또한, 알코올의 사슬 길이가 혼합물의 수소결합에 영향을 미칠 수 있다는 것을 시사한다. 따라서 향후 이러한 영향을 고려하기 위한 방안을 찾고 그것을 상태방정식에 적용하기 위한 연구를 진행할 계획이다.

5. 참고 문헌

- [1] V. Russo, R. Tesser, E. Santacesaria, M. Di Serio, *Ind. Eng. Chem. Res.* 52 (2013) 1168–1178.
- [2] W. Zhang, H. Wang, W. Wei, Y. Sun, *J. Mol. Catal. A. Chem.* 231 (2005) 83–88.
- [3] <https://pubs.acs.org/cen/multimedia/88/greenchem/synthetic.html>
(accessed June 2015)
- [4] G. Soave, *Chem. Eng. Sci.* 27 (1972) 1197–1203.
- [5] DIPPR 801 Database, Design Institute for Physical Property Data, American Institute of Chemical Engineers, 2002.
- [6] R. Stryjek, J.H. Vera, *Can. J. Chem. Eng.* 64 (1986) 323–333.
- [7] D.S.H. Wong, S.I. Sandler, *AIChE J.* 38 (1992) 671–680.
- [8] H. Renon, J.M. Prausnitz, *AIChE J.* 14 (1968) 135–144.
- [9] D.S. Abrams, J.M. Prausnitz, *AIChE J.* 21 (1975) 116–128.
- [10] G.M. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.* 86 (1964) 127–130.
- [11] S. Horstmann, H. Gardeler, K. Fischer, F. Köster, J. Gmehling, J. *Chem. Eng. Data* 46 (2001) 337–345.
- [12] A. Cháfer, J. de la Torre, E. Lladosa, J.B. Montón, *Fluid Phase Equilib.* 361 (2014) 23–29.
- [13] J.M. Prausnitz, R.N. Lichtenthaler, E.G. de Azevedo, *Molecular thermodynamics of fluid–phase equilibria*, Prentics–Hall, Englewood Cliffs, 1999.

- [14] E. Neau, *Fluid Phase Equilib.* 203 (2002) 133–140.
- [15] E.A. Guggenheim, *Mixtures*, Clarendon Press, Oxford, 1952.
- [16] S.S. You, K.P. Yoo, C.S. Lee, *Fluid Phase Equilib.* 93 (1994) 193–213.
- [17] M.S. Shin, H. Kim, *Fluid Phase Equilib.* 246 (2006) 79–88.
- [18] B.A. Veytsman, *J. Phys. Chem.* 94 (1990) 8499–8500.
- [19] M.S. Shin, H. Kim, *Fluid Phase Equilib.* 256 (2007) 27–33.
- [20] C.G. Panayiotou, J.H. Vera, *Polym. J.* 14 (1982) 681–694.
- [21] H. Renon, J.M. Prausnitz, *Chem. Eng. Sci.* 22 (1967) 299–37.
- [22] C.G. Panayiotou, *J. Phys. Chem.* 92 (1988) 2960–2970.
- [23] V.N. Vostrikova, T.V. Komarova, V.N. Platonov, L.V. Morozova, T.P. Moiseeva, M.N. Saenko, M.E. Aerov, *Zh. Prikl. Khim.* (Leningrad) 47 (1974) 568.

Abstract

A Study on Equilibrium Phase Behavior of Binary Systems Containing Propylene Oxide

Hakmin Kim

School of Chemical and Biological Engineering

The Graduate School

Seoul National University

In this research, the equilibrium phase behavior of binary systems containing propylene oxide was studied. That is essential to design production processes of propylene oxide and its derivatives. First of all, (Vapor + liquid) equilibrium data related to HPPO (Hydrogen Peroxide to Propylene Oxide) process, CO₂-based polymer production process, and propylene glycol ether production process were measured. The measured data for the binary mixtures of (propylene oxide + propane, propylene, CO₂, and 1,2-dichloroethane) were correlated using Redlich-Kwong-Soave equation of state combined with van der Waals one-fluid mixing rule. And the measured data for the binary mixtures of (propylene oxide + ethanol, 1-propanol, 1-pentanol, and 1-octanol) were correlated using Peng-Robinson-Stryjek-Vera equation of state combined with van der

Waals one-fluid mixing rule for the vapor phase and with Wong-Sandler mixing rule involving NRTL(Non-Random Two Liquid) model, UNIQUAC(UNIversal QUAsi-Chemical) model, and Wilson model for the liquid phase.

Also, the equilibrium phase behavior of (propylene oxide + alcohol) mixtures was analyzed using a lattice fluid model considering the hydrogen bonding. The OH-OH and OH-O(cyclic) associations of the above mentioned mixtures were applied to the QALF(Quasi-chemical nonrandom Associating Lattice Fluid) model and the measured data were correlated using QALF model.

Keywords : Vapor-liquid equilibrium, propylene oxide, alcohol, hydrogen bonding, QLF•QALF equation of state

Student Number : 2011-21029