

감압하에서 2성분 Cyclohexanol-Cyclohexanone계에 대한 기-액평형치의 추산

심 흥 섭[†] · 김 종 식

계명대학교 화학공학과
(1998년 12월 16일 접수, 1999년 6월 5일 채택)

The Prediction of Vapor-Liquid Equilibrium Data for Cyclohexanol-Cyclohexanone System at Subatmospheric Pressure

Hong-Seub Shim[†] and Jong-Shik Kim

Department of Chemical Engineering, Keimyung University, Taegu 704-701, Korea

(Received December 16, 1998; accepted June 5, 1999)

요 약: 휘발성 액체 혼합물의 분리공정에 필요한 증류탑 설계의 필수 요건인 기-액평형에 관한 연구로서 cyclohexanol-cyclohexanone 2성분계에 대한 감압하 즉 150, 300 및 500 mmHg에서의 기-액평형치를 측정하고, 이 측정치와 30, 100, 200, 395 및 750 mmHg에서의 이미 발표된 기-액평형치를 이용하여 비휘발도와 액조성의 관계로부터 cyclohexanol-cyclohexanone 2성분계의 기-액평형치를 추산하는 추산식을 구하고, 여기서 구한 추산치를 실측치 및 문헌치와 비교 검토하였다. 그 결과 적은 오차 범위에서 잘 일치함을 확인하였다.

Abstract: For the binary cyclohexanol-cyclohexanone system the vapor-liquid equilibrium data, which are the necessary ones for the design of the distillation columns in separation process of volatile liquid-mixtures, are measured at subatmospheric pressure of 150, 300 and 500 mmHg. An empirical relation between logarithmic values of relative volatility($\log \alpha$) and liquid phase composition(x), which predicts the vapor-liquid equilibrium data, is obtained from above measured data of 150, 300 and 500 mmHg and the published ones of 30, 100, 200, 395 and 750 mmHg. The predicted data are compared with the measured and published ones to be in good agreement.

Keywords: Subatmospheric pressure, V-L-E prediction, Cyclohexanol-Cyclohexanone

1. 서 론

휘발성 액체 혼합물의 분리에는 기-액평형에 기초한 증류공정이 있다. 증류공정의 기본장치인 정류탑의 설계에는 기-액평형치가 필수적요건이다. 따라서 기-액평형치의 측정과 측정장치 및 기-액평형치의 추산에 관한 연구가 이루어져오고 있다. 그 중에서도 기-액평형치의 추산에 관한 연구가 많이 이루어졌고, 또한 좋은 결과를 얻고 있다.

본 연구에서는 cyclohexanol-cyclohexanone 2성분계의 감압하의 기-액평형치를 추산하는 추산식을 구하고자 한다. 2성분계의 기-액평형치의 추산에 대한 것으로는 활동도계수와 액조성의 관계로부터 Margules식[1], Van Laar식[2], Wilson식[3], NRTL식[4] 및 UNIQUAC식[5] 등이 있고, 화학식의 관능기에 의한 추산법으로 ASOG법[6] 과 UNIFAC법[7]이 있다. 또 휘발도와 액조성의 관계로부터 Prahl[8]과 Park[9]에 의하여 추산식이 제안되었다. Prahl은 3정수추산식을 Park은 분자구조가 비슷한 2성분계로 이루어진 계(system)에 대하여 대기압상태에서 2정수추산식을 발표한 바 있다.

본 연구에서는 Park에 의하여 발표된 방법을 응용하여 cyclohexanol-cyclohexanone 계의 감압하 150, 300 및 500 mmHg에서의 기-액평형치를 측정하고, 이 측정치와 30, 100, 200, 395 및

750 mmHg에서의 이미 발표된 문헌치[10]를 이용하여 기-액평형치를 추산하는 추산식을 구하였다. 이 추산식으로부터 구한 기-액평형치의 추산치를 측정치 및 문헌치와 비교검토하였다.

2. 실험장치 및 방법

실험에 사용한 장치도는 Figure 1에 주어졌다. 증류장치에 감압장치를 연결하여 사용하였다.

실험방법은 준비한 cyclohexanol-cyclohexanone 혼합용액 약 250 mL를 Figure 1의 cock①로 공급한 후 cock①을 잠그고, cock⑩을 열어서 진공펌프⑭를 작동시킨다. 동시에 가열자석교반기④로 액상의 돌비현상을 방지하고, 과열을 방지하기 위하여 변압기⑮를 이용하여 가열을 조절하였다. 수은마노미터⑨가 실험압력에 도달하고 장치내의 액상이 끓어서 장치내의 압력이 고정되면 cock⑩을 잠근다. 부분응축을 방지하기 위하여 증기의 온도가 액상의 온도보다 항상 2~4 °C 정도 높도록 Ni-Cr선⑦를 변압기⑮로 가열을 조절하였다.

발생된 증기는 응축기⑧를 이용하여 완전히 응축시키고 manostat①과 trap⑫를 이용하여 보다 정밀하게 압력을 조절하였다. 또한 액상과 기상의 온도는 정밀온도계⑤와 ⑥을 이용하여 측정하였다. 액상과 기상이 일정한 온도를 유지한 다음에 약 1시간정도 더 증류를 계속하여 충분히 기-액평형상태에 도달된 후 가열을 중지한다. cock⑩을 서서히 열고 cock⑬를 열어서 장치내의 압력을

[†] 주 저자 (e-mail: hsshim@yjnet.yeungnam-c.ac.kr)

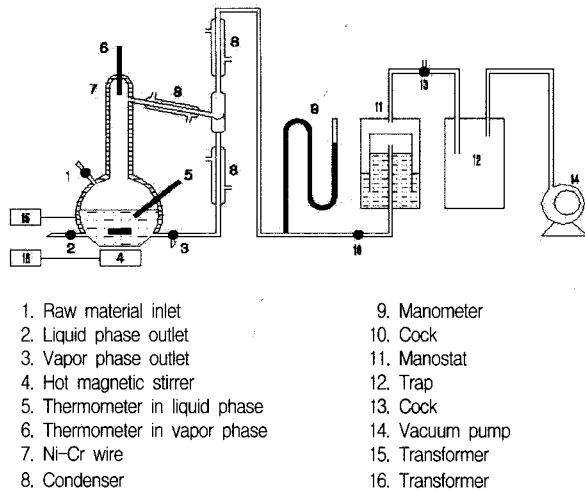


Figure 1. Schematic diagram of the experimental apparatus.

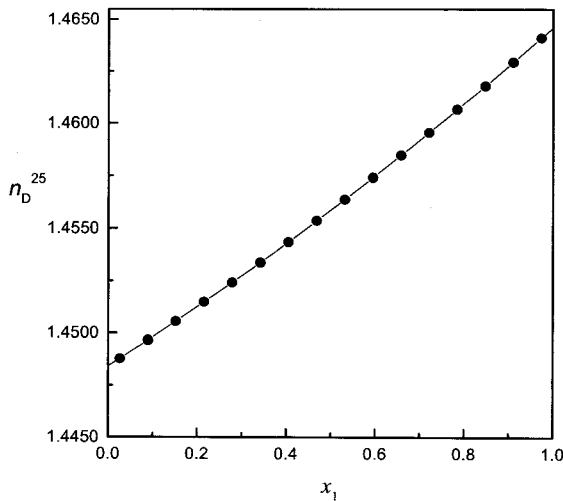


Figure 2. Relative between refractive index and composition (x_1). (x_1 : mole fraction of cyclohexanol)

대기압으로 한 후 cock②, ③으로 시료를 10 mL정도 취하여 액상과 증기상의 조성을 분석하였다.

설정압력은 150, 300 및 500 mmHg로 설정하였다.

분석방법은 굴절율과 조성관계를 이용하여 분석하였다. 먼저 알고있는 조성에서의 굴절율을 측정하고 검량곡선을 작성하여 Figure 2에 주어졌다. 기-액평형 실험에서 얻어진 시료의 굴절율을 측정하여 검량곡선을 이용하여 농도를 결정하였다. 이때 측정은 25°C의 항온 상태에서 이루어졌고 기기는 정밀 Abbe 굴절계를 사용하였다. 기-액평형치의 측정은 만족한 실험치를 얻을 때까지 여러번 반복하였다.

3. 실험결과 및 고찰

본 연구에서는 cyclohexanol-cyclohexanone 2 성분계의 이미 발표된 기-액평형치 즉 30, 100, 200, 395 및 750 mmHg에서의 Data는 Table 1과 Figure 3~7에 주어진 것 같이 문헌치[10]를 사용하였고, 150, 300 및 500mmHg에서의 기-액평형치는 Table 2와 Figure 9~11에 주어진 것 같이 실측하여 사용하였다. 여기서

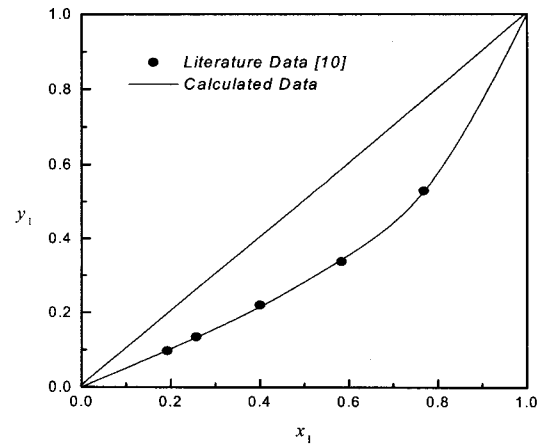


Figure 3. x - y diagram for cyclohexanol(1)-cyclohexanone(2) system at 30 mmHg.

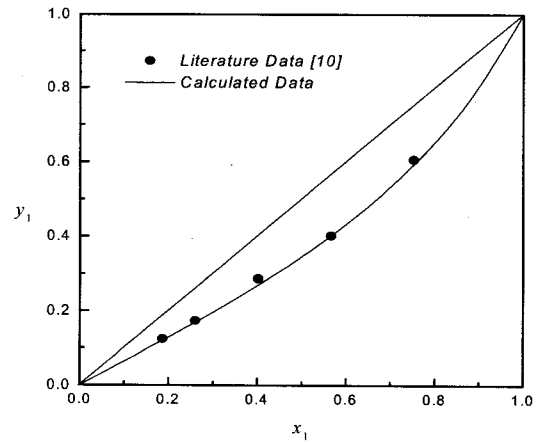


Figure 4. x - y diagram for cyclohexanol(1)-cyclohexanone(2) system at 100 mmHg.

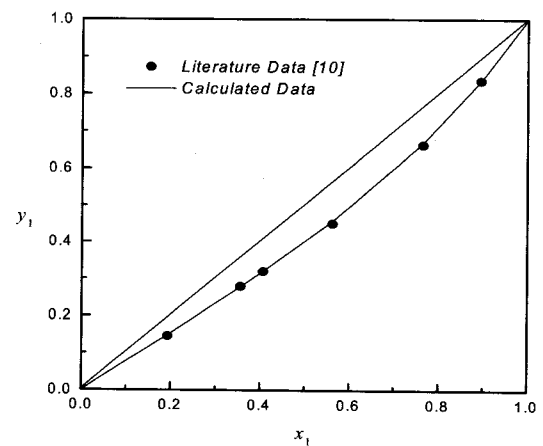


Figure 5. x - y diagram for cyclohexanol(1)-cyclohexanone(2) system at 200 mmHg.

cyclohexanol을 제 1성분으로, cyclohexanone을 제 2성분으로 하였다.

Table 1. Vapor-liquid Equilibrium Data for Cyclohexanol(1)-cyclohexanone(2) System at Subatmospheric Pressure

30 mmHg				100 mmHg			
x_1	$y_{lit.}$	$y_{calc.}$	$y_{diff.}$	x_1	$y_{lit.}$	$y_{calc.}$	$y_{diff.}$
0.192	0.097	0.098	-0.001	0.187	0.125	0.121	0.004
0.257	0.135	0.133	0.002	0.026	0.173	0.169	0.004
0.400	0.220	0.215	0.005	0.402	0.287	0.270	0.017
0.583	0.338	0.343	-0.005	0.566	0.402	0.402	0.000
0.768	0.530	0.528	0.002	0.753	0.606	0.593	0.013
mean deviation			±0.0030	mean deviation			±0.0076
200 mmHg				395 mmHg			
x_1	$y_{lit.}$	$y_{calc.}$	$y_{diff.}$	x_1	$y_{lit.}$	$y_{calc.}$	$y_{diff.}$
0.193	0.145	0.148	-0.003	0.169	0.144	0.141	0.003
0.356	0.278	0.277	0.001	0.410	0.346	0.348	-0.002
0.407	0.319	0.320	-0.001	0.550	0.481	0.476	0.005
0.562	0.450	0.457	-0.007	0.772	0.706	0.706	0.000
0.765	0.663	0.668	-0.005	0.892	0.853	0.851	0.002
0.895	0.835	0.836	-0.001				
mean deviation			±0.0030	mean deviation			±0.0024
750 mmHg							
x_1	$y_{lit.}$	$y_{calc.}$	$y_{diff.}$				
0.092	0.082	0.085	-0.003				
0.140	0.127	0.129	-0.002				
0.159	0.144	0.146	-0.002				
0.227	0.208	0.208	0.000				
0.360	0.328	0.330	-0.002				
0.545	0.504	0.505	-0.001				
0.681	0.642	0.640	0.002				
0.799	0.769	0.765	0.004				
0.884	0.861	0.860	0.001				
mean deviation			±0.0019				

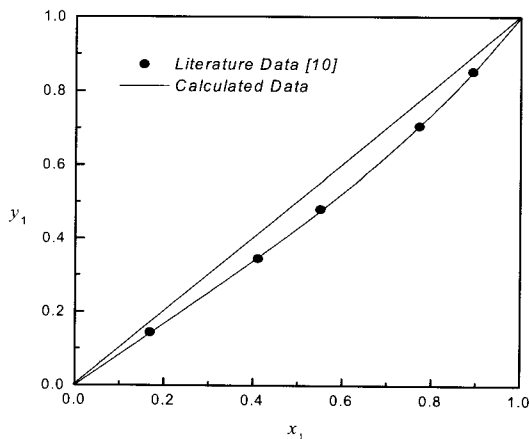


Figure 6. x - y diagram for cyclohexanol(1)-cyclohexanone(2) system at 395 mmHg.

3.1. 비휘발도와 액조성관계

비휘발도와 액조성의 관계로부터 기-액평형치를 추산하는 식으

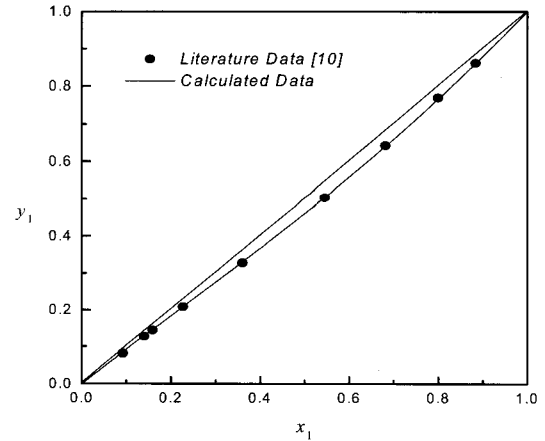


Figure 7. x - y diagram for cyclohexanol(1)-cyclohexanone(2) system at 750mmHg.

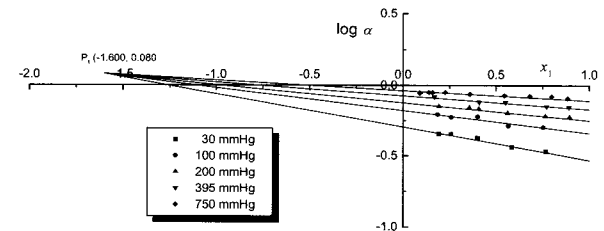


Figure 8. Relation between $\log \alpha$ and x for cyclohexanol(1)-cyclohexanone(2) system at subatmospheric pressure.

로 Prahl[8]은 3정수 추산식을 발표하였고, Park[9]은 2정수 추산식을 발표한 바 있다.

본 연구에서는 cyclohexanol-cyclohexanone 2성분계에 대하여 대기압이하의 압력변화 즉 150, 300 및 500 mmHg에서의 기-액평형치를 측정하고 이 기-액평형치와 30, 100, 200, 395 및 750 mmHg에서의 이미 발표된[10] 기-액평형치를 이용하여 다음의 (1) 식에서 정의된 비휘발도와 액조성의 관계로부터 기-액평형치를 추산하는 식을 구하고 이 식으로부터 구한 추산치와 측정치 및 문헌치와 비교 검토하였다.

$$\alpha_{12} = \frac{y_1}{x_1} / \frac{y_2}{x_2} \tag{1}$$

본 연구에서는 cyclohexanol-cyclohexanone 2성분계의 대기압이하의 압력변화에 대한 기-액평형치로부터 구한 비휘발도의 대수치 ($\log \alpha$)와 액조성(x)과의 관계를 각각 종축과 횡축으로한 직교좌표에 plot하면 Figure 8과 같이 직선이 이루어지고 이들을 최소자승법에 의하여 구한 5개의 직선이 각각 기울기의 오차가 ± 0.0080 의 범위에서 좌표 $P_1(-1.600, 0.080)$ 에서의 한점에 교차하는 것을 확인하고 다음과 같이 2 정수 추산식을 구하였다.

Figure 9에서 비휘발도의 대수치($\log \alpha$)를 종축으로 하여 액조성(x)을 횡축으로 하여 $\log \alpha$ 대 x 의 직선이 점 P_1 에서 교차할 때 직선의 기울기를 m 이라 하면 다음의 (3)식의 결과를 얻는다.

$$\tan \theta = m, \quad m < 0$$

$$-m = \frac{H - \log \alpha}{x + L} \tag{2}$$

$$\log \alpha = H + m(x + L) \tag{3}$$

Cyclohexanol-cyclohexanone 2성분계의 대기압이하의 압력변화에

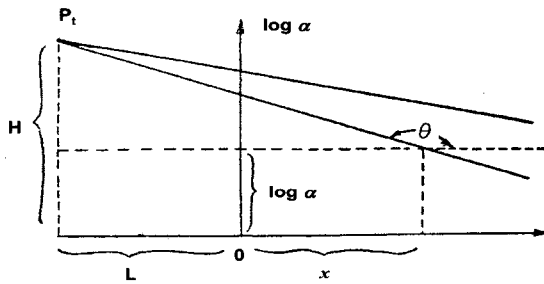


Figure 9. $\log \alpha$ vs. x

대하여 Figure 8에서 구한 H 값과 L값(거리)을 (3)식에 대입하면 다음의 (4)식을 얻게 된다. 이 (4)식이 cyclohexanol-cyclohexanone 2성분계의 대기압 이하의 압력변화에 대한 기-액평형치를 추산하는 추산식이 된다.

$$\log \alpha = 0.080 + m(x + 1.600) \tag{4}$$

Cyclohexanol-cyclohexanone 2성분계의 대기압이하의 압력변화에 대하여 각각의 직선의 기울기(m)만 얻어지면 $\log \alpha$ 와 x 와의 관계식을 구할 수 있다. 따라서 Figure 8에서 각 직선의 기울기를 (4)식에 대입하여 정리하면 다음의 (5)~(9)식과 같이 2정수 추산식을 얻게 된다.

여기서 액조성(x)은 cyclohexanol을 나타내고 α 는 cyclohexanone에 대한 cyclohexanol의 비휘발도이다.

$P = 30$ mmHg에서 slope $m = -0.233$ 일때
 $\log \alpha = -0.233x - 0.293 \tag{5}$

$P = 100$ mmHg에서 slope $m = -0.170$ 일때
 $\log \alpha = -0.170x - 0.192 \tag{6}$

$P = 200$ mmHg에서 slope $m = -0.122$ 일때
 $\log \alpha = -0.122x - 0.115 \tag{7}$

$P = 395$ mmHg에서 slope $m = -0.097$ 일때
 $\log \alpha = -0.097x - 0.075 \tag{8}$

$P = 750$ mmHg에서 slope $m = -0.070$ 일때
 $\log \alpha = -0.070x - 0.032 \tag{9}$

임의의 액조성(x)에 대하여(5)~(9)식에서 구한 α 값을 (1)식에서 정리한 다음의 (10)식에 대입하여 y 값을 구할 수 있다.

$$y = \frac{\alpha x}{1 + (\alpha - 1)x} \tag{10}$$

Table 1과 Figure (3)~(7)에서 주어진 것 같이 측정치와 추산식(5)~(9)에서 구한 추산치를 비교 검토한 결과 전조성 범위에서 ± 0.0036 의 오차범위내에서 잘 일치하고 있다.

추산식(4)를 한번 더 확인하기 위하여 cyclohexanol-cyclohexanone 2성분계에 대하여 150, 300 및 500 mmHg에서의 기-액 평형치를 실측하여 Table 2와 Figure 10~12에 주어졌으며, 비휘발도의 대수치($\log \alpha$)와 액조성(x)의 관계를 직교좌표에 plot한 결과는 Figure 13에서 주어졌다. Figure 13에서 보는 바와 같이 직선이 이루어지고 이들 역시 최소자승법에 의하여 구한 3개의 직선의 기울기 오차는 ± 0.0017 의 범위에서 좌표 $P_t(-0.1600, 0.080)$ 에 수렴하는 것을 확인하고, 그 각각의 직선의 기울기(m)을 구하여 (4)식에 대입하여 얻은 결과는 다음의 (11)~(13)식과 같다.

Table 2. Vapor-liquid Equilibrium Data for Cyclohexanol(1)-cyclohexanone(2) System at Subatmospheric Pressure

150 mmHg					300 mmHg				
t °C	x ₁	y _{exp.}	y _{calc.}	y _{diff.}	t °C	x ₁	y _{exp.}	y _{calc.}	y _{diff.}
102.9	0.073	0.052	0.052	0.000	123.2	0.053	0.040	0.043	-0.003
103.0	0.146	0.105	0.104	0.001	123.6	0.107	0.089	0.087	0.002
103.8	0.237	0.166	0.170	-0.004	123.8	0.182	0.146	0.148	-0.002
104.4	0.305	0.220	0.221	-0.001	124.6	0.260	0.210	0.212	-0.002
104.8	0.387	0.283	0.284	-0.001	125.1	0.328	0.272	0.269	0.003
105.7	0.460	0.342	0.343	-0.001	125.5	0.411	0.342	0.340	0.002
106.6	0.515	0.386	0.390	-0.004	125.9	0.474	0.393	0.396	-0.003
107.3	0.595	0.458	0.463	-0.005	126.6	0.550	0.469	0.466	0.003
108.4	0.650	0.515	0.517	-0.002	127.5	0.617	0.533	0.531	0.002
109.2	0.732	0.602	0.605	-0.003	128.4	0.675	0.590	0.590	0.000
110.6	0.804	0.691	0.692	-0.001	128.8	0.750	0.669	0.671	-0.002
111.5	0.861	0.768	0.769	-0.001	130.1	0.833	0.772	0.769	0.003
112.4	0.903	0.827	0.832	-0.005	130.8	0.892	0.842	0.845	-0.003
113.9	0.971	0.947	0.946	0.001	132.1	0.962	0.939	0.942	-0.003
mean deviation				± 0.0021	mean deviation				± 0.0024

500 mmHg				
t °C	x ₁	y _{exp.}	y _{calc.}	y _{diff.}
140.1	0.057	0.048	0.050	-0.002
140.2	0.137	0.119	0.121	-0.002
140.8	0.275	0.244	0.242	0.002
141.4	0.352	0.308	0.311	-0.003
141.7	0.420	0.371	0.373	-0.002
142.3	0.511	0.456	0.458	-0.002
142.9	0.603	0.544	0.546	-0.002
143.9	0.712	0.652	0.658	-0.006
144.8	0.795	0.743	0.748	-0.005
145.7	0.872	0.837	0.837	0.000
146.5	0.935	0.911	0.915	-0.004
mean deviation				± 0.0027

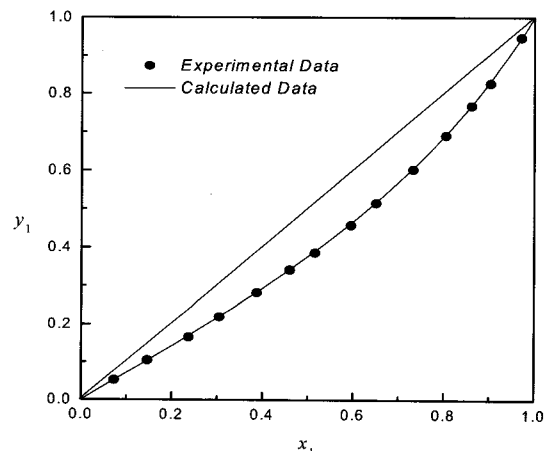


Figure 10. x - y diagram for cyclohexanol(1)-cyclohexanone(2) system at 150 mmHg.

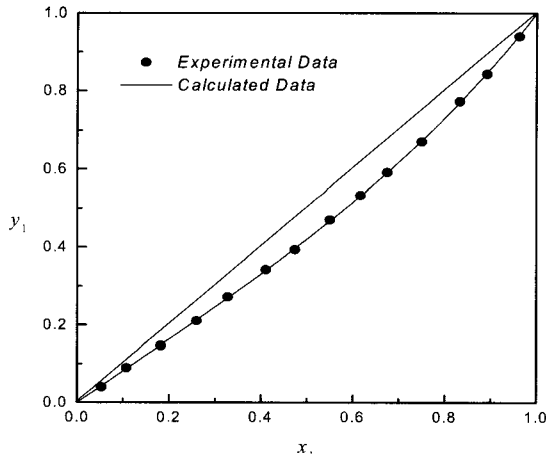


Figure 11. x-y diagram for cyclohexanol(1)-cyclohexanone(2) system at 300 mmHg.

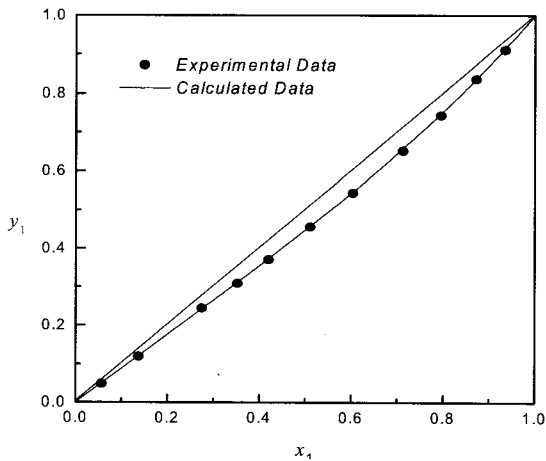


Figure 12. x-y diagram for cyclohexanol(1)-cyclohexanone(2) system at 500 mmHg.

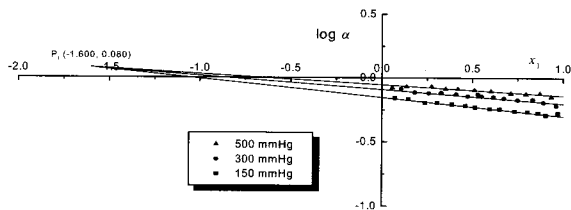


Figure 13. Relation between $\log \alpha$ and x for cyclohexanol(1)-cyclohexanone(2) system at subatmospheric pressure.

$$P = 150 \text{ mmHg에서 slope } m = -0.142 \text{ 일때} \\ \log \alpha = -0.142x - 0.147 \quad (11)$$

$$P = 300 \text{ mmHg에서 slope } m = -0.105 \text{ 일때} \\ \log \alpha = -0.105x - 0.088 \quad (12)$$

$$P = 500 \text{ mmHg에서 slope } m = -0.082 \text{ 일때} \\ \log \alpha = -0.082x - 0.051 \quad (13)$$

식 (11)~(13)에서 구한 추산치와 실측치의 오차범위를 Table 2와 Figure 10~12에 주어진 것 같이 ± 0.0024 범위내에서 서로 잘 일치하고 있다.

4. 결 론

Cyclohexanol-cyclohexanone 2성분계의 대기압이하의 압력변화, 즉 30, 100, 200, 395 및 750 mmHg에서의 기-액평형치를 추산하는 추산식을 구하였다. 이 추산식으로부터 구한 기-액평형치를 문헌치와 비교 검토한 결과 평균오차범위가 ± 0.0036 범위내에서 잘 일치하고 있다. 또 150, 300 및 500 mmHg에서의 기-액평형치를 실측하여 Table 2에 주어졌고, 본 연구에서 제안한 추산식 (4)로 추산한 추산치와 비교 검토한 결과 Table 2에서 주어진 것 같이 그 오차 범위가 ± 0.0024 이내에서 잘 일치하고 있다. 따라서 추산식 (4)는 cyclohexanol-cyclohexanone 2성분계의 대기압 이하의 압력변화에 대한 기-액평형치를 추산하는 추산식으로 이용하는 것이 타당함을 확인하였다.

감사의 글

본 연구는 1999년도 1학기 계명대학교 대학원 학술연구 장학금에 의해 수행되었으며, 이에 감사를 드립니다.

Nomenclature

- x : mole fraction in liquid phase
- y : mole fraction in vapor phase
- α : relative volatility
- lit. : literature
- calc. : calculation
- diff. : difference
- Pt : point
- H : height
- L : length
- m : slope

subscripts

- 1 : represent component cyclohexanol
- 2 : represent component cyclohexanone

참고 문헌

1. M. Margules, Stgber. Akad. Wiss. Wien, Math. Naturwiss. Klasse(II), **104**, 1234(1895).
2. J. J. Van Laar, *Z. Phys. Chem.* **72**, 723(1910).
3. G. M. Wilson., *J. Amer. Chem. Soc.*, **86**, 127(1964).
4. H. Renon and Z. M. Prausnitz, *AIChE J.*, **14**, 135(1968).
5. D. S. Abrams and J. M. Prausnitz, *AIChE J.*, **21**, 116(1975).
6. K. Kojima and K. Tochigi, "Prediction of vapor-liquid equilibria by the ASOG method" Kodansha-Elsevier(1979).
7. A. Fredenslund, J. Gmehling, and P. Rasmussen, "Vapor-liquid equilibria using UNIFAC" Elsevier(1977).
8. W. H. Prahl, *Ind. Eng. Chem.*, **43**, 1767(1951).
9. W. K. Park, Ph. D. Thesis Inha Univ. (1973).
10. S. R. Goodwin, D. M. T. Newsham, *J. Chem. Eng. Data*, **19**, 363(1974).
11. J. Gmehling, U. Onken, W. Arlt, Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection vol.1, Part 2b. 399-403 DECHEMA(1976).