

# 디테트라하이드로퍼퓨릴프로판과 용매를 포함하는 이성분계의 상평형 연구

빈영욱 · 노경호\* · 박소진 · 박종기\*\*.†

충남대학교 화학공학과, \*금호석유화학중앙연구소, \*\*한국에너지기술연구원 석유가스센터  
(2011년 4월 5일 접수, 2011년 4월 23일 심사, 2011년 5월 26일 채택)

## Study on the Phase Equilibria of Binary Systems Containing Ditetrahydrofurfurylpropane and Solvents

Young-Wook Bin, Kyoungho Raw\*, So-Jin Park, and Jongkee Park\*\*.\*.†

Department of Chemical Engineering, Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea

\*Kumho Petrochemical R&D Center, Daejeon 305-348, Korea

\*\*Petroleum & Gas Center, Korea Institute of Energy Research, Daejeon 305-343, Korea

(Received April 5, 2011; Revised April 23, 2011; Accepted May 26, 2011)

디테트라하이드로퍼퓨릴프로판(Ditetrahydrofurfurylpropane, DTHFP,  $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH})_2\text{C}(\text{CH}_3)_2$ )과 용매인 사이클로헥산(Cyclohexane), 노말헵탄(n-Heptane), 테트라하이드로퓨란(Tetrahydrofuran), 그리고 물을 포함하는 각 이성분계의 기액 상평형을 측정하였다. 기액 상평형 측정은 DTHFP의 농도가 낮은 영역에 대하여 실시하였다. NRTL 모델을 이용하여 기액 상평형을 해석하였으며 측정된 실험자료를 이용하여 NRTL 모델의 이성분계 상호작용 매개변수를 회귀분석하였다.

Vapor liquid equilibria were measured for the binary systems of ditetrahydrofurfurylpropane (DTHFP) and some solvents such as cyclohexane, n-heptane, tetrahydrofuran, and water. Binary vapor liquid equilibria were measured for the diluted concentration range of DTHFP. NRTL model was used to analyze the measured data. With the experimental data, binary interaction parameters of the NRTL model were regressed.

**Keywords:** vapor liquid equilibrium, ditetrahydrofurfurylpropane, cyclohexane, n-heptane, tetrahydrofuran

## 1. 서 론

화학 관련 산업에서 증류공정은 가장 많이 이용되는 분리공정인데, 증류공정 설계 및 운전을 위하여 관련되는 물질의 정확한 상평형 해석이 필요하다. 최근에는 공정 설계와 운전 조건 최적화를 위하여 공정 모사기가 많이 이용되는데, 정확한 공정모사를 위하여 상평형 해석의 중요성이 증가하고 있다. 또한 혼합물 분리를 위한 공정 설계에는 정확한 상평형 자료를 비롯하여 다양한 물성 및 열역학 성질을 필요로 하며, 이들의 확보여부는 산업적으로 최적의 분리공정 설계와 직결되어 막대한 에너지와 생산비 절감 요인으로 작용한다. 정확한 상평형 자료에 의해 기존 공정을 더 잘 이해하고 새로운 공정의 개념 확립 및 고순도 정밀 화학제품의 생산에 크게 기여할 수 있으며, 학문적으로도 분자간력의 규명과 함께 분자 열역학 및 관련 기초과학 분야를 발전시킬 수 있다[1].

본 연구에서는 디테트라하이드로퍼퓨릴프로판(Ditetrahydrofurfurylpropane, DTHFP)과 용매로 사용되는 사이클로헥산(Cyclohexane), 노말헵탄(n-Heptane), 테트라하이드로퓨란(Tetrahydrofuran), 그리고 물의 이성분계에 대한 기액 상평형을 측정하고 NRTL 모델을 이용하여 해

석하였다[2]. 즉, 측정된 이성분계의 기액 상평형 자료를 이용하여 NRTL 모델의 이성분 상호 작용변수를 회귀분석하였다. 이와 같은 상평형 연구 결과는 DTHFP를 함유하고 있는 용액에서 용매를 회수하여 재사용하기 위한 공정을 설계하기 위한 기초 자료로 활용된다.

## 2. 실험

### 2.1. 실험장치 및 방법

기액 상평형 측정 실험에 사용된 장치는 Fischer사의 것(모델번호 : 0602)을 사용하였다. 이 장치는 동적인 방법(Dynamic method)으로 기액 상평형을 측정하는 것으로 혼합물을 전열기(Heater)로 가열하여 기화시킨 후 평형 셀 내에서 방열시켜 일부를 응축시킨다. 이때 응축된 액체와 기체는 각각 분리되어 방출된다. 기상은 응축기를 통하여 응축되어 액상으로 배출된 것과 혼합되어 전열기로 다시 공급된다. 주어진 압력에서 셀 내의 온도를 측정하고 액상과 기상에서 샘플을 취하여 농도를 분석하면 상평형 자료가 얻어진다[3]. 본 연구에서 사용한 장치의 개념도를 Figure 1에 나타내었다. 기액 상평형 측정 장치의 시료 공급을 위한 용기(Sample vessel)의 부피는 250 mL 정도이며 이것을 통하여 장치 내에 시료를 공급한다. 각 이성분 혼합물 시료 100 mL를 전열기가 장착된 케틀(Kettle)에 장입하였다. 기액 상평형을 측정할 때

† 교신저자(e-mail: jngkprk@kier.re.kr)

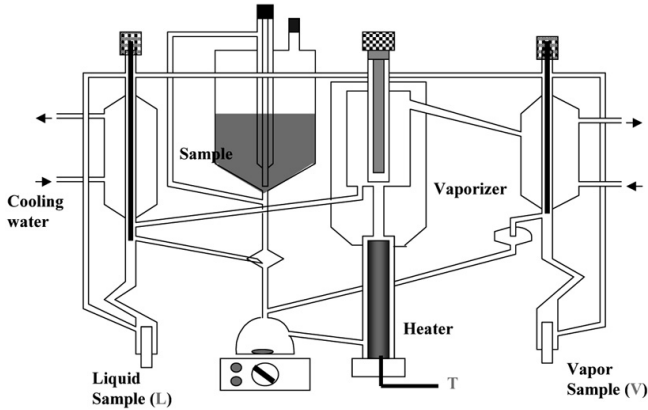


Figure 1. Diagram of the apparatus for vapor liquid equilibrium measurement.

Table 1. GC Condition for Concentration Analysis

Condition	Value
Injector Temperature (°C)	250
Oven Temperature (°C)	160
Detector (FID) Temperature (°C)	250
Carrier (He) Flow rate (mL/min)	40
Split ratio	10

압력은 상압보다 약간 낮은 100 kPa 근처의 값으로 고정하였으며 셀 내의 온도가 일정해 질 때까지(평형에 도달할 때까지) 두시간 이상 순환시켰다. Figure 1에 표시된 평형 셀(Equilibrium Cell)에서 일부는 액체로 배출되고 기화된 시료는 응축기를 통하여 응축된다. 평형 셀 내부의 온도가 일정해지면 기상과 액상에서 분석용 시료를 취한 후, GC를 이용하여 농도를 분석하였다. 이와 같은 실험을 농도가 서로 다른 다수의 시료를 이용하여 실험함으로써 온도, 압력, 액상의 농도, 그리고 상응하는 기상의 농도 자료를 얻었다.

2.2. 시약

기액 상평형 측정에 사용된 DTHFP, 사이클로헥산, 노말헵탄, 그리고 테트라하이드로피롤 등은 Aldrich사로부터 공급된 것으로 GR급이다. 실험에 사용된 물은 이온교환과 증류를 거친 초순수이다. 실험에 사용된 모든 시약은 추가적인 정제과정 없이 사용하였다.

2.3. 분석

상평형 실험으로 얻어진 시료의 농도를 분석하기 위하여 가스크로마토그래피(GC)를 이용하였다. 분석에 사용된 GC는 도남인스트루먼트사의 제품(모델번호 : DS6200)을 사용하였으며 모세관형 칼럼(Capillary Column)을 이용하였다. 칼럼은 Alltech사로부터 공급된 제품(모델번호 : AT-5)이다. 실험에 사용된 GC 분석조건은 Table 1에 나타낸 것과 같다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 이론

기액 상평형 해석을 위하여 본 연구에서는 대표적인 활동도 계수 모델인 NRTL 모델을 이용하였다. NRTL모델은 다음과 같이 표현된다.

Table 2. Model Parameters for the Calculation of Pure Component Vapor Pressures[4]

Component	A	B	C	D
Cyclohexane	-9.200978	-6354.898	75.65058	7.374814E-06
n-Heptane	-14.12388	-8030.070	108.1461	1.204855E-05
Tetrahydrofuran	-9.608804	-6339.983	78.35769	8.183476E-06
Water	-7.342973	-7276.391	67.02455	4.161914E-06

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_j x_j \tau_{ji} G_{ji}}{\sum_k x_k G_{ki}} + \sum_j \frac{x_j G_{ij}}{\sum_k x_k G_{kj}} \left( \tau_{ij} - \frac{\sum_m x_m \tau_{mj} G_{mj}}{\sum_k x_k G_{kj}} \right) \quad (1)$$

여기서

$$G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ij}) \quad (2)$$

$$\tau_{ij} = a_{ij} + b_{ij}/T \quad (3)$$

본 연구에서  $\alpha_{ij}$  및  $a_{ji}$  값은 NRTL 모델을 제안한 원저자의 제안대로 일반적인 유기물에 적용할 수 있는 값인 0.32로 고정하였다. 이성분 상호 작용변수 변수에 대한 관계식으로 위의 식 (3)을 사용할 경우 각 이성분계에 대하여 상호작용 매개변수는 5개( $\alpha_{ij}$ ,  $a_{ij}$ ,  $a_{ji}$ ,  $b_{ij}$ , 그리고  $b_{ji}$ )가 요구된다.

활동도계수 모델을 이용하여 상평형을 계산할 때 순수성분의 증기압에 관한 관계식(예: Antoine식)이 요구되는데, DTHFP의 증기압은 아래의 식 (4)에 나타낸 것과 같은 Aldrich사에서 공급된 관계식을 사용하였다.

$$\log(p) = -2469.41/T + 7.6837 \quad (4)$$

여기서 온도(T)의 단위는 K이며 압력(p)의 단위는 mmHg이다. 나머지 성분에 대하여는 화학공학 연구정보센터[4]에서 제공된 것을 사용하였는데, DTHFP를 제외한 성분의 증기압 계산을 위하여 사용된 관계식은 다음의 식 (5)에 나타낸 것과 같다.

$$\ln(p) = A \ln(T) + B/T + C + DT^2 \quad (5)$$

여기서 온도(T)의 단위는 K이며 압력(p)의 단위는 kPa이다. DTHFP를 제외한 각 성분에 대한 식 (5)의 계수 값은 Table 2에 나타내었다.

3.2. 결과

실험으로 얻어진 DTHFP (성분 1)와 사이클로헥산(성분 2) 이성분계의 100.3 kPa 정압에서의 기액 상평형 자료를 Table 3에 나타내었다. 같은 방법으로 DTHFP (성분 1)와 노말헵탄(성분 2) 이성분계의 100.0 kPa 정압에서의 기액 상평형 자료를 Table 4에 나타내었으며, DTHFP (성분 1)와 테트라하이드로피롤(성분 2) 이성분계의 99.5 kPa 정압에서의 기액 상평형 자료를 Table 5에 나타내었다. 또한 Table 6에는 DTHFP (성분 1)와 물(성분 2) 이성분계의 99.6 kPa 정압에서의 기액 상평형 자료를 나타내었다.

실험으로 측정된 자료를 토대로 비점온도 계산(Bubble point temperature calculation)을 통하여 각 이성분계의 상호작용 매개변수를 회

**Table 3. Vapor-liquid Equilibrium Data for DTHFP (1) and Cyclohexane (2) at 100.3 kPa**

No.	T (K)	x <sub>1</sub>	y <sub>1</sub>
1	357.95	0.101769	0.000243
2	357.75	0.098931	0.000224
3	357.55	0.096631	0.000166
4	356.85	0.082113	0.000158
5	355.35	0.051238	6.25E-05

**Table 4. Vapor-liquid Equilibrium Data for DTHFP (1) and n-Heptane (2) at 100.0 kPa**

No.	T (K)	x <sub>1</sub>	y <sub>1</sub>
1	371.30	0.004103	0.000208
2	371.25	0.002666	0.000105
3	371.25	0.002338	7.09E-05
4	371.25	0.002202	8.74E-05
5	371.22	0.00161	3.46E-05

**Table 5. Vapor-liquid Equilibrium Data for DTHFP (1) and Tetrahydrofuran (2) at 99.5 kPa**

No.	T(K)	x <sub>1</sub>	y <sub>1</sub>
1	343.14	0.270189	0.001066
2	341.31	0.155529	0.000304
3	340.43	0.113983	0.000332
4	339.91	0.082284	4.38E-05
5	339.62	0.076885	9.39E-05
6	339.55	0.059484	9.23E-05
7	339.33	0.048340	8.63E-06
8	339.23	0.043573	0.000108
9	339.12	0.041816	7.05E-05
10	338.81	0.032617	6.65E-05

귀분석하였다. 즉, 주어진 압력과 액상의 농도에 대하여 비점온도 계산을 수행하면 계의 온도와 기상의 농도가 계산되는데, 이들과 실측된 자료를 서로 비교하여 오차를 최소화하는 매개변수의 값을 구하였다. 회귀분석할 때 사용된 목적함수는 다음의 식 (6)과 같다.

$$O = \left( \frac{T_{exp} - T_{cal}}{T_{exp}} \right)^2 + (y_{1,exp} - y_{1,cal})^2 \tag{6}$$

위의 식 (6)에서 T와 y는 각각 온도와 기상의 몰분율을 나타내고 하첨자 exp, cal, 그리고 1은 각각 실험치, 계산치, 그리고 성분 1을 나타낸다. 회귀분석 결과 a<sub>ij</sub>와 a<sub>ji</sub>는 작은 값이어서 이들 값은 무시하고 b<sub>ij</sub>와 b<sub>ji</sub>값만을 다시 회귀분석하여 그 결과를 Table 7에 나타내었다. Table 7에 나타낸 값의 단위는 K이다.

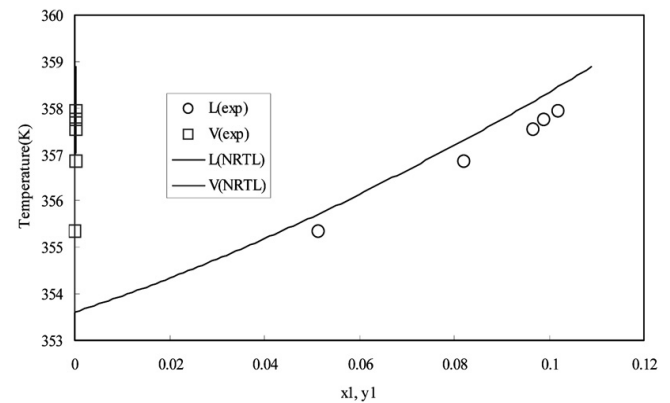
실험으로 얻어진 DTHFP (성분 1)와 사이클로헥산(성분 2) 이성분계의 100.3 kPa 정압에서의 기액 상평형 자료와 NRTL 모델을 이용하여 계산한 결과를 Figure 2에 나타내었다. Figure 2에 나타낸 것과 같이 액상에 DTHFP가 존재하더라도 기상에는 거의 존재하지 않는 것

**Table 6. Vapor-liquid Equilibrium Data for DTHFP (1) and Water (2) at 99.6 kPa**

No.	T (K)	x <sub>1</sub>	y <sub>1</sub>
1	372.54	0.000106	0.003911
2	372.54	5.8E-05	0.003707
3	372.58	5.58E-05	0.002106
4	372.59	2.39E-05	0.001834
5	372.61	1.51E-05	0.001603
6	372.61	1.45E-05	0.001225
7	372.61	1.08E-05	0.001035
8	372.61	7.5E-06	0.000846
9	372.63	5.85E-06	0.000321
10	372.63	5.05E-06	0.000276
11	372.63	3.35E-06	0.000179
12	372.65	3.22E-06	8.11E-05
13	372.65	1.41E-06	6.22E-05

**Table 7. Binary Interaction Parameters (b<sub>ij</sub>) of NRTL Model**

i \ j	DTHFP	Cyclohexane (CyHx)	n-Heptane (HEP)	Tetrahydrofuran (THF)	Water
DTHFP	-	704.986	1966.45	-551.137	1220.74
CyHx	523.286	-	-	-	-
HEP	-135.050	-	-	-	-
THF	1339.32	-	-	-	-
Water	2488.87	-	-	-	-



**Figure 2. Binary vapor-liquid equilibrium diagram of DTHFP (1) and cyclohexane (2) system at 100.3 kPa.**

을 알 수 있다. 즉, DTHFP가 사이클로헥산보다 비점이 높아서 액상과 기상의 농도에 큰 차이가 있는 것을 알 수 있다.

같은 방법으로 DTHFP (성분 1)와 노말헵탄(성분 2) 이성분계의 100.0 kPa 정압에서의 기액 상평형 자료와 계산 결과를 Figure 3에 나타내었다. 이 계도 DTHFP/사이클로헥산 계와 유사하게 기상과 액상에서 DTHFP의 농도에 큰 차이가 있다.

DTHFP (성분 1)와 테트라하이드로퓨란 (성분 2) 이성분계의 99.5 kPa 정압에서의 기액 상평형 자료와 계산 결과를 Figure 4에 나타내었다. 이 이성분 계도 각 성분의 비점에 큰 차이가 있어서 기상과 액상에서

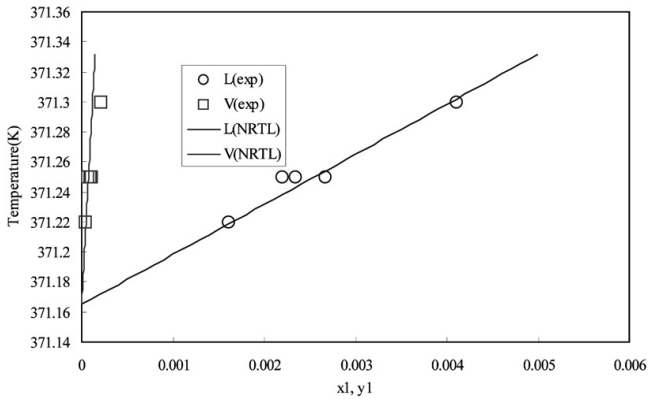


Figure 3. Binary vapor-liquid equilibrium diagram of DTHFP (1) and n-heptane (2) system at 100.0 kPa.

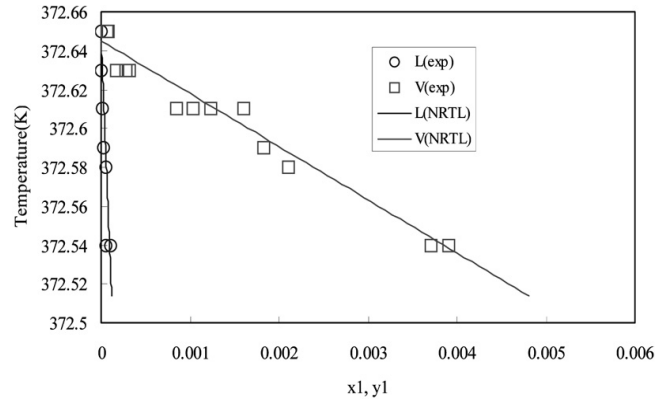


Figure 6. Binary vapor-liquid equilibrium diagram of DTHFP (1) and water (2) system at 99.6 kPa.

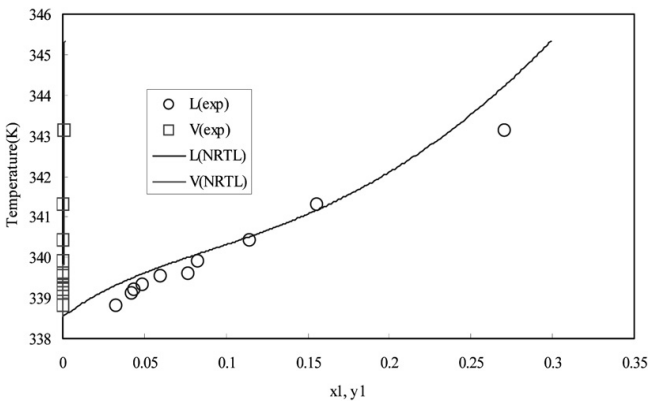


Figure 4. Binary vapor-liquid equilibrium diagram of DTHFP (1) and tetrahydrofuran (2) system at 99.5 kPa.

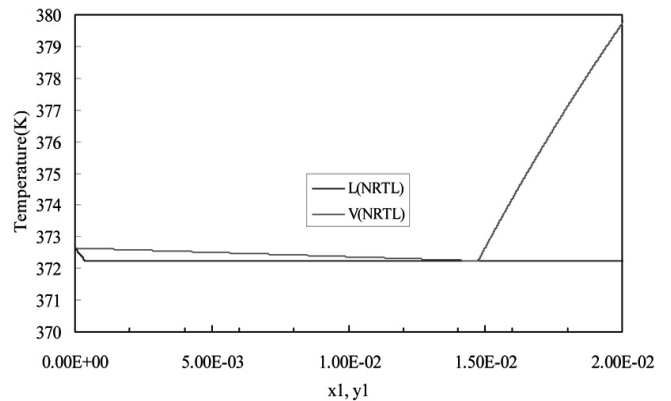


Figure 7. Calculated binary vapor-liquid equilibrium diagram of DTHFP (1) and water (2) system at 99.6 kPa (low concentration range including azeotropic point).

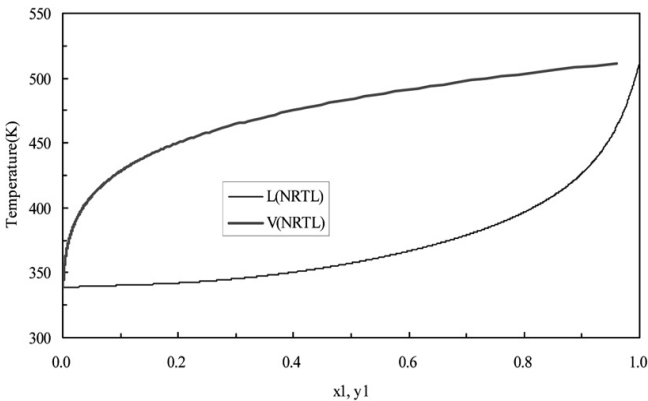


Figure 5. T-x-y diagram of DTHFP (1) and tetrahydrofuran (2) vapor-liquid equilibrium calculated result at 99.5 kPa.

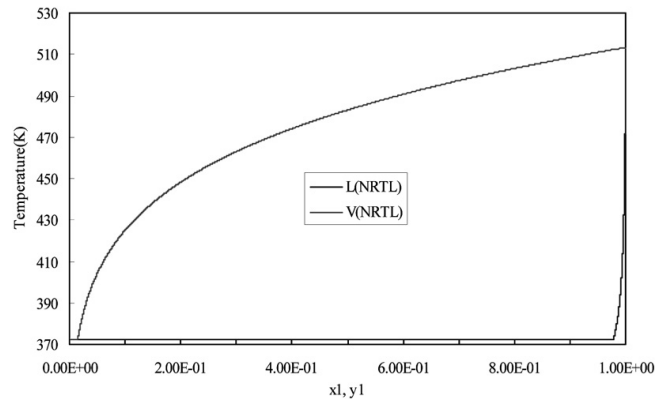


Figure 8. T-x-y diagram of DTHFP (1) and Water (2) vapor-liquid equilibrium calculated result at 99.6 kPa.

DTHFP의 농도에 큰 차이가 있다. Figures 2~4에 나타난 상평형 자료는 DTHFP의 농도가 낮은 구간의 자료들이다. 따라서 본 연구에서 얻어진 NRTL 모델의 이성분 상호 작용변수를 이용하여 DTHFP의 농도가 높은 계의 상거동을 해석할 경우 오차가 클 수도 있다. DTHFP (성분 1)와 테트라하이드로피롤(성분 2)계에 대하여 NRTL 모델로 전 농도구간에 대한 상평형 계산을 수행하였으며, 이를 Figure 5에 나타내었다. Figure 5에 나타난 바와 같이 기상과 액상에서 각 성의 농도에

큰 차이가 있는 것을 알 수 있다.

DTHFP (성분 1)와 물(성분 2) 이성분계의 99.6 kPa 정압에서의 기액 상평형 자료를 Figure 6에 나타내었다. Figure 6에 나타난 자료는 DTHFP의 농도가 낮은 구간에 대한 것이다. 다른 계와 달리 이 계는 DTHFP의 농도가 매우 희박한 구간에서 기상으로 DTHFP가 농축되는 것을 알 수 있다. 이 계는 불균일 공비점을 가지는 계로 일정농도

에서 공비하고 공비점 보다 낮은 온도에서 액-액 상평형(증분리) 구간이 존재한다. 공비점을 포함하는 DTHFP의 농도가 낮은 구간에 대한 상평형 계산 결과를 Figure 7에 나타내었으며 전 농도구간에 대한 계산 결과를 Figure 8에 나타내었다. Figure 7에 나타낸 것과 같이 공비점은 DTHFP의 몰분율이 약 0.015에서 형성되는 것으로 계산되었다. 공비점 보다 DTHFP의 농도가 높은 구간에서는 기상으로 물이 농축된다. Figure 8에 나타낸 전구간의 상평형도에 의하면 공비점 보다 DTHFP의 농도가 높은 구간에서는 각 성분에 대하여 액상과 기상의 농도에 큰 차이가 있는 것을 알 수 있다.

#### 4. 결 론

DTHFP와 용매(사이클로헥산, 노말헥탄, 테트라하이드로퓨란, 그리고 물)를 포함하는 각 이성분계에 대하여 DTHFP의 농도가 낮은 구간에서 정압하에서 기액 상평형을 측정하고 그 결과를 이용하여 NRTL 모델의 이성분 상호 작용변수를 회귀분석하였다.

물을 포함하는 계는 DTHFP의 몰분율이 약 0.015에서 불균일 공비점이 존재하는 것으로 예측되었다. 즉, 공비점 보다 DTHFP의 농도가 낮은 구간에서는 기상으로 DTHFP가 농축되고 공비점 보다 농도가 높은 구간에서는 기상으로 물이 농축된다. 공비점 보다 DTHFP의 농도가 높은 구간에서는 상대휘발도가 매우 큰 것으로 계산되었다. 물과 DTHFP만 존재할 경우 DTHFP의 농도가 매우 낮은 구간에서 기상으로 DTHFP가 농축될 수 있으므로 일반적인 하나의 증류탑을 이용하여 두 성분을 고순도로 분리하는 것은 불가능한 것을 알 수 있다.

나머지 계는 공비점 없이 상대휘발도가 매우 큰 것으로 나타났다. 물이 존재하지 않을 경우 증류탑의 탑저로 DTHFP를 농축할 수 있는 것을 알 수 있다.

#### 사 용 기 호

##### Roman Letters

A, B, C, D : coefficient of Antoine equation

G : Gibbs energy

$G_{ij}$  : NRTL parameter shown in Equation (1), and (2)

T : Temperature

$a_{ij}$  : Binary interaction parameter of NRTL model indicated in Equation (3)

$b_{ij}$  : Binary interaction parameter of NRTL model indicated in Equation (3)

$p$  : Pressure

$x, y$  : Mole fraction

##### Greek Letters

$\gamma$  : Activity coefficient

$\alpha_{ij}$  : Nonrandomness parameter indicated in Equation (2)

$\tau_{ij}$  : NRTL parameter indicated in Equation (2) and (3)

##### Subscript

$i$  : Component  $i$

exp : Experiment value

cal : Calculated value

#### 참 고 문 헌

1. K. Satter and H. J. Feindt, Thermal Separation Processes, CCNY, New York (1994).
2. H. Renon and J. M. Prausnitz, *AIChE J.*, **14**, 135 (1968).
3. B. Janaszewski, *Thermochemical Acta*, 45 (1981).
4. Korea Thermophysical Properties Data Bank (<http://www.theric.org/research/kdb/>).