

Head Space Gas Chromatography를 이용한 MTBE-Methanol, MTBE-n-Heptane, n-Heptane-Methanol계의 기액평형

이 주 동 · 이 태 종 · 박 소 진*

경북대학교 공과대학 화학공학과

*충남대학교 공과대학 화학공학과

(1994년 4월 6일 접수, 1994년 5월 20일 채택)

Vapor-Liquid Equilibria for the Systems of MTBE-Methanol, MTBE-n-Heptane, n-Heptane-Methanol by Using Head Space Gas Chromatography

Ju-Dong Lee, Tae-Jong Lee, and So-Jin Park*

Dept. of Chem. Eng., Kyungpook Nat'l Univ., Taegu 702-701, Korea

*Dept. of Chem. Eng., Chungnam Nat'l Univ., Taejon 305-764, Korea

(Received April 6, 1994, Accepted May 20, 1994)

요 약 : 45°C와 65°C의 등온하에서 MTBE-methanol, MTBE-n-heptane, methanol-n-heptane 각 이성분계에 대한 등온 기액 평형 데이터를 head space gas chromatography(H.S.G.C.)를 이용해서 측정하였다. 이들중에 MTBE-methanol계와 methanol-n-heptane계에서 최소공비점이 발견되었으며, 특히 methanol-n-heptane계에서는 불용영역의 존재로 인한 불균일 최소공비점을 나타내었다. 각각의 실험 데이터들은 과잉 Gibbs 에너지 모델에 합치시켜서 그 상관관계를 알아 보았으며, Redlich-Kister의 적분법에 의한 열역학적 일치성 시험도 수행하였다.

Abstract: Isothermal vapor-liquid equilibrium data have been measured for binary systems MTBE-methanol, MTBE-n-heptane, and methanol-n-heptane at 45°C and 65°C by using head space gas chromatography (H.S.G.C). Among these systems, a minimum azeotrope was observed in both of MTBE-methanol system and n-heptane-methanol system. Particularly n-heptane-methanol system has a heterogeneous minimum azeotrope since it has an immiscible region. These equilibrium data were correlated with the excess Gibbs energy model, and the thermodynamic consistency test was also carried out by using Redlich-Kister equation.

1. 서 론

그동안 내연기관용 가솔린의 옥탄가 향상제로서 사용되어왔던 사에칠납(tetra ethyl lead)이 납 성분의 독성에 따른 대기오염원으로 대두됨에 따라, 이를 대체시키기 위한 노력의 일환으로 무연가솔린용의 TBA, MTBE, TAME, ETBE 등의 산소함유 화합물

이 새로운 옥탄가 향상제로써 개발되었다. 이들 산화 화합물 그룹 중에서도 MTBE(Methyl Tert-Buthyl Ether)는 특히 옥탄가, 증기압, 끓는점 등의 여러 측면에서 사용상의 우위를 차지하고 있고, 비독성 저공해 물질인 점에 비추어 가장 성공적인 가솔린 첨가제로 손꼽히고 있다[1].

93년 1월부터 적용된 미국의 대기정화법(Clean

Air Act: CAA)은 가솔린의 산소함량은 2.7wt% 이상으로 규제하고 있고, 국내에서도 93년부터 95년 12월까지의 적용기간 안에 가솔린의 산소함량을 0.5 wt% 이상, 납 함량을 0.013g/l 이하로 규제함으로써 MTBE의 수요는 폭발적으로 증가할 것으로 보인다.

MTBE는 isobutylene과 methanol의 축매반응에 의하여 합성되므로 MTBE에는 methanol이 항상 액상의 불순물로 존재하게 되고, 또한 가솔린의 주성분이 C₆ 이상의 탄화수소로 구성되므로, MTBE를 가솔린의 혼합제로 최적화하여 사용하기 위해서는 이들 혼합계의 평형 데이터 및 열역학적 성질 데이터를 필요로 하게된다.

따라서 본 연구에서는 MTBE-methanol-n-heptane혼합물 각 구성 이성분계의 기액 평형 데이터를 45°C와 65°C 두 등온상태에서 head space gas chromatography (H.S.G.C.)를 이용하여 측정하였다.

H.S.G.C에 의한 기액평형 측정방법은 total pressure 측정방법의 일종으로 기존의 상평형 측정방법보다 빠르고 간편하며, 동시에 여러 조성을 정확히 측정할 수 있다는 장점을 가진다[2, 3]. 본고에서는 보다 정확하게 액상 평형조성을 계산하기 위해 새로이 SRK 상태방정식을 도입하여 H.S.G.C에 의한 기액평형 측정방법을 개선하였으며, 본 실험방법의 정확성을 입증하기 위해서 예비실험을 통하여 그 신뢰성을 확인하였다. 각 이성분계 기액평형 데이터는 Margules[4], Wilson[5], NRTL[6], UNIQUAC[7] 등의 과잉 Gibbs 에너지 모델식에 합치시켜 그 상관관계를 알아 보았으며 또한 Redlich-Kister의 적분방법[8]을 통해서 열역학적 일치성 시험도 실시하였다.

2. 이 론

2.1. 기존의 H. S. G. C. 분석 이론

H.S.G.C.를 이용하여 기액평형 데이터를 측정하는 방법은 매우 효율적이고 간편한 방법으로, head space sampler(H.S.S.)에 의해서 자동적으로 채취된 평형상태의 기상성분이 G.C.로 주입되어 각 성분의 기상 평형조성이 분석되고 연관된 액상 평형조성을 계산해 내는 static method의 한 방법이다.

여러 문헌에서 발표되고 있는 기존의 H.S.G.C 측정방법은 각 성분의 peak면적으로부터 기상조성을 산출하기 위해서 calibration curve를 필요로 하며, 이 curve를 얻기 위해서는 10개 정도의 액상 sample을

따로 만들고 이를 주사기로 직접 G.C.에 주입하여 peak면적과 sample농도와의 관계를 다항식으로 표현해야 한다. 이러한 과정에서 항상 같은 양을 G.C.에 주입시켜주지 못하기 때문에 calibration curve의 error는 언제나 남아 있게 되며, 기액평형 실험과 직접 관계없는 sample을 만들어야 한다는 번거로움도 있다. 즉 기존의 방법은 적은 시료량으로서도 전농도 범위에 걸쳐 실험데이터를 산출할 수 있고, 또한 분석이 자동으로 수행되어져서 시료의 관리나 분석과정에 의한 오염원을 간접적으로 제거할 수 있으나, 기상 조성을 산출하는데 있어서의 calibration curve의 오차와 실험상의 번거로움이 항상 남아 있게 된다[9].

2.2. 열역학 관계수식에 의한 기액평형 조성 계산

위와 같은 기존의 H.S.G.C.에 의한 기액평형 측정방법의 오차발생요인을 제거하기 위해 박[10] 등은 열역학적 관계수식을 이용하여 calibration curve를 이용하지 않고 직접 기액평형 데이터를 계산하는 알고리즘을 발표하였으며, 이 방법은 G.C.의 정량분석에 있어서 각 성분의 peak면적이 식(1)과 같이 그 성분의 증기압에 비례한다는 Kolb의 이론에서부터 시작된다[11]. 또한 실험에서 사용된 10ml 정도의 작은 vial 내에서는 퓨가시터 향이 상쇄되고 poynting correction항을 1로 볼 수 있으므로 식 (2)과 같은 간략화된 기액평형식이 이용된다.

$$A_i = C_i P_i \quad A_i^\circ = C_i P_i^\circ \quad (1)$$

$$P Y_i = X_i \gamma_i P_i^\circ \quad (2)$$

식 (2)를 다시 식 (1)과 연결하면 식 (3)으로 나타낼 수 있고, 이성분계에서 활동도 계수의 비는 또한 식 (4)로 나타낼 수 있다.

$$\gamma_1 = \frac{P_1}{X_1 P_1^\circ} = \frac{A_1}{X_1 A_1^\circ} \quad (3)$$

$$\frac{\gamma_1}{\gamma_2} = \frac{X_2 A_1 A_2^\circ}{X_1 A_2 A_1^\circ} \quad (4)$$

활동도 계수비를 얻기 위해서, 먼저 reference peak의 비인 (A₁^o/A₂^o) 값을 Gibbs-Duhem정리로부터 정온하의 열역학적 일치성 시험을 위한 Redlich-Kister의 식을 이용해서 계산하게 되고, 각 성분의 활동도 계수는 과잉 Gibbs 에너지와 연관되어 식 (5), (6)에 의해서 얻어진다.

$$\ln \gamma_1 = \int_0^{X_1} \ln(\gamma_1/\gamma_2) dX_1 + X_2 \ln(\gamma_1/\gamma_2) \quad (5)$$

$$\ln \gamma_2 = \int_0^{X_1} \ln(\gamma_1/\gamma_2) dX_1 - X_1 \ln(\gamma_1/\gamma_2) \quad (6)$$

이와같이 각각의 활동도계수가 구해지면, 간략화된 기액 평형식 (2)에 의해서 각 성분의 분압(P_i)과 전압(P), 그리고 기상 평형조성(Y_i)을 얻는다.

한편, 액상 평형조성은 식 (7), (8)과 같이 초기에 평형용기에 주입한 액상조성(X_1^0)에서 기상으로 증발된 양만큼을 감해 주어 액상조성(X_1)을 재계산한다. 이때 평형용기 안에서 기상으로 휘발된 몰수의 계산에 있어 박 등은 이상기체 상태방정식을 사용하였으나, 본고에서는 좀 더 정확한 휘발량의 계산을 위해 SRK 상태방정식을 도입하여 기액상평형 조성을 구하는 방법으로 수정하였다.

$$X_1^0 = \frac{W_1/M_1}{W_1/M_1 + W_2/M_2} = \frac{n_1}{n_1 + n_2} \quad (7)$$

$$X_1 = \frac{(n_1 - \delta n_1)}{(n_1 - \delta n_1) + (n_2 - \delta n_2)} \quad (8)$$

W_1, W_2 : 주입된 각 성분의 무게(g)

M_1, M_2 : 각 성분의 분자량 (g/mol)

n_1, n_2 : 각 성분의 초기 몰수

$\delta n_1, \delta n_2$: 휘발된 몰수

X_1 : 실제 액상 농도

휘발된 몰수계산에서 SRK 상태방정식을 사용한 이유는 간단하면서도 물성을 잘 나타내기 때문으로, 먼저 초기 액상분율(X_1^0)을 이용해서 평형용기인 glass vial의 head space로 휘발된 양을 Fig. 1의 흐름도에 따라 SRK 상태방정식을 이용하여 구해내게 된다. 그리고 초기 몰수에서 휘발된 미소량의 몰수를 빼주면 액상 농도에 다시 변화가 생기므로 이를 반복해서 더 이상의 휘발량에 변화가 없을 때까지 반복계산한다. 자세한 관계수식은 기 발표한 바와 같다 [12].

실제로 프로그램에 의해 수립된 값을 예로 들면, 평형용기 안에서 45°C 1g의 Methanol은 0.00275g이 휘발된다. SRK 상태방정식은 식을 개발할 당시 분자량이 낮은 물질의 증기압을 이용해서 각 식의 계수를 구하였으므로 분자량이 높은 물질일수록 오차가 크다. 그래서 본 연구에서는 Sim과 Daubert에 의해서 개선된 SRK 상태방정식을 이용했다[13]. 이러한 상태방정식은 부피에 대해서 3차로 표현되므로 초기치를 이상기체 상태방정식의 값을 주고 Newton-

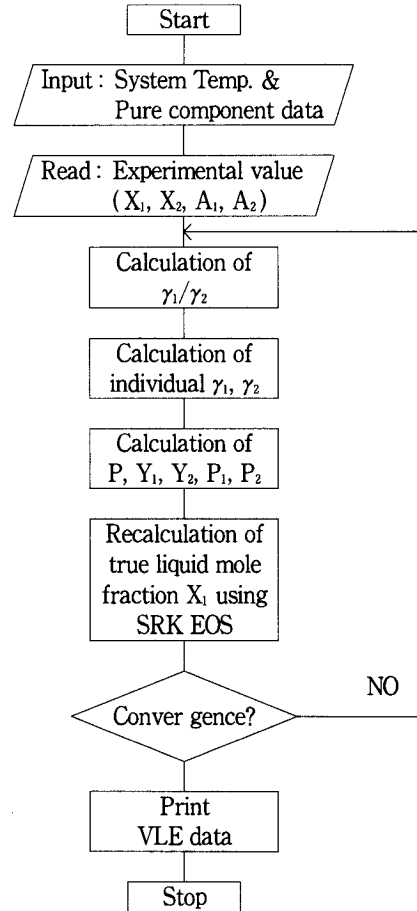


Fig. 1. Flow diagram for the calculation of VLE data.

Raphson 법을 이용해서 휘발된 몰수를 계산했다.

3. 실험

3.1. 실험 장치

각 이성분계의 기액평형 측정에는 Hewlett-Packard사의 HP 19395A H.S.S와 같은 회사의 5890 gas chromatography, 그리고 3396A Integrator를 연결하여 사용하였다. H.S.S 내에는 24개의 vial을 수용할수 있고 25°C에서 150°C까지 0.1°C의 오차로써 항온시킬 수 있다. 또한 G.C의 검출기는 flame ionization detector (FID)를 사용하였고, 평형용기인 glass vial 내에 정확한 양의 혼합액을 주입하기 위해서 Sartorius BA210S balance($\pm 0.0001g$)를 이용

했다.

3.2. 시 약

실험에 사용한 시약은 모두 상용 특급시약으로서 G.C를 통해 순도를 분석한 결과 MTBE와 methanol은 99.9% 이상이었고, n-heptane은 99.7% 이상이었으므로 정제과정 없이 실험에 사용했다.

3.3. 분석 조건

H.S.G.C에 의한 기상 평형시료 분석에 사용한 carrier gas로는 99.995%의 N₂ 기체를 사용했으며, 기액평형 측정에 따른 Oven 온도 및 G.C의 분석조건과 고정상으로 사용한 capillary column은 Table 1에 나타낸 바와 같다.

3.4. 실험 방법

H.S.S 내의 항온조의 온도(system temperature)를 Table 1에 명시한 온도로 조절시킨 후 미리 계산한 조성비에 맞게 정확한 중량을 평량하여 glass vial에 주입한 다음 teflon rubber septum과 aluminum cap으로 밀봉하여 혼합시료를 만들게 된다. glass vial을 항온조에 넣고 2시간 이상 기다려 vial 내에서 휘발된 기상과 액상 사이에 평형이 이루어지면 자동시료채취기로 기상만이 채취되어 가스크로마토그래피에 의해 분석되게 된다. 각각의 혼합시료에 대하여 검출된 각 성분의 피크면적은 적분기에서 적분되고 이 값을 이용하여 Fig. 1의 흐름도에 따라 기액평형 데이터를 계산하게 된다.

4. 결과 및 고찰

SRK 상태방정식을 도입하여 일부 새로이 수정한 "H.S.G.C에 의한 기액평형 측정 알고리즘"의 신뢰성을 보기 위해 기 발표된 이성분계에 대한 비교실험을 시행하여 기상평형조성이 모두 1% 이내의 편차로 잘 일치함을 확인하였으며, Fig. 2는 그중 n-hexane

(1)-ethanol(2)계에 대한 40°C 기액평형조성 측정값과 Sugi와 Katayama의 문헌치[14]를 비교한 비교도표이다. 그림에서와 같이 실험값과 문헌값은 잘 일치하며 기상 평형조성의 평균오차는 0.004 이하이었으며, Redlich-Kister 방법에 의한 열역학적 일치성 시험에 있어 0축을 중심으로 한 위 아래의 면적편차도 0.2%로 일치함에 따라 본고에서 수정한 열역학관계수식을 신뢰할 수 있었다.

Table 2~7에는 45°C와 65°C에서 측정한 MTBE(1)-methanol(2), MTBE(1)-n-heptane(2), methanol(1)-n-heptane(2)계의 각 이성분계 기액평형 데이터를 나타내었다. 실험데이터는 Margules, Wilson, NRTL, UNIQUAC 등의 과잉 Gibbs 에너지 모델식에 합치시켜 interaction parameter를 구했으며, 이들 매개변수로 계산된값과 실험값과의 기상조성 평균편차(ΔY)와 압력 평균편차(ΔP)를 Table 2~7에 함께 수록하였다. 기상평형 조성간의 평균편차는 $|Y_{exp} - Y_{calc}|$ 의 산술평균값으로 표시하는데 전

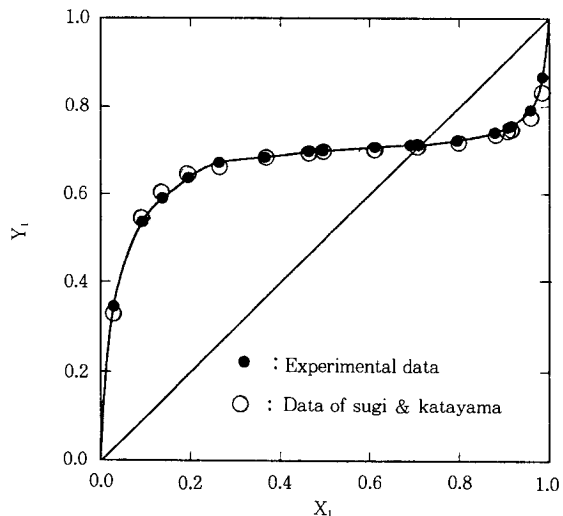


Fig. 2. Comparison of vapor liquid equilibrium compositions of the n-hexane(1)-ethanol(2) system.

Table 1. Analysis Conditions for Each Binary System

System	(System Temp.)	Oven Temp.	Injector Temp.	Detector Temp.	Stationary Phase
MTBE-methanol	(45°C, 65°C)	70°C	80°C	80°C	HP20M 25m×0.32mm
MTBE-heptane	(45°C, 65°C)	70°C	110°C	110°C	HP-1 25m×0.2mm
Methanol-heptane	(45°C, 65°C)	100°C	120°C	120°C	HP-1 25m×0.2mm

Table 2. Experimental VLE Data and Fitted Parameters for the System MTBE(1)-Methanol (2) at 45°C

P(mmHg)	X ₁	Y ₁	γ_1	γ_2	
336.68	0.0005	0.0030	3.89674	1.00000	
340.09	0.0028	0.0150	3.44013	1.00021	
354.09	0.0141	0.0642	3.00340	1.00074	
373.44	0.0299	0.1263	2.92785	1.00151	
406.12	0.0616	0.2199	2.69305	1.00530	
438.56	0.0960	0.3009	2.55584	1.00981	
468.48	0.1362	0.3678	2.35167	1.02097	
492.71	0.1760	0.4184	2.17629	1.03564	
516.86	0.2239	0.4668	2.00257	1.05739	
542.23	0.2968	0.5180	1.75895	1.10673	
561.19	0.3668	0.5591	1.58992	1.16358	
574.84	0.4488	0.5937	1.41322	1.26186	
587.60	0.5464	0.6379	1.27513	1.39656	
595.35	0.6665	0.6899	1.14542	1.64826	
592.11	0.8127	0.7739	1.04798	2.12826	
577.28	0.9030	0.8515	1.01178	2.63074	
563.69	0.9457	0.9064	1.00414	2.89370	
542.62	0.9921	0.9837	1.00009	3.30373	
g ^E model	A12	A21	α	ΔY	ΔP
Margules	1.1299	1.1752		0.0014	0.72
Wilson	-278.2982	1151.5935	0.4844	0.0013	0.52
NRTL	467.8313	401.9633		0.0012	0.48
UNIQUAC	-55.6071	2328.7720		0.0010	0.38

Table 3. Experimental VLE Data and Fitted Parameters for the System MTBE(1)-Methanol (2) at 65°C

P(mmHg)	X ₁	Y ₁	γ_1	γ_2	
776.93	0.0005	0.0025	4.12040	1.00006	
777.09	0.0006	0.0028	3.74511	1.00010	
780.49	0.0013	0.0082	4.56613	0.99985	
782.99	0.0024	0.0119	3.73253	1.00031	
809.01	0.0111	0.0561	3.94168	0.99600	
861.75	0.0281	0.1226	3.61496	1.00344	
915.78	0.0567	0.1975	3.06564	1.00498	
1035.12	0.1292	0.3220	2.48039	1.03966	
1096.42	0.2043	0.3941	2.03440	1.07693	
1155.26	0.2944	0.4629	1.74731	1.13417	
1209.69	0.4582	0.5499	1.39619	1.29635	
1221.40	0.6868	0.6605	1.12965	1.70799	
1200.51	0.8192	0.7448	1.04967	2.18629	
1126.37	0.9238	0.8555	1.00327	2.75375	
1080.45	0.9731	0.9404	1.00428	3.08450	
1053.67	0.9920	0.9780	0.99916	3.71299	
1048.07	0.9946	0.9866	0.99988	3.35624	
1043.36	0.9976	0.9941	0.99997	3.30623	
g ^E model	A12	A21	α	ΔY	ΔP
Margules	1.2722	1.1391		0.0050	4.39
Wilson	-132.1270	1118.2751	0.7798	0.0037	3.28
NRTL	535.2240	652.6166		0.0020	2.36
UNIQUAC	1131.5196	-206.7987		0.0037	3.29

Table 4. Experimental VLE Data and Fitted Parameters for the System MTBE(1)-n-Heptane (2) at 45°C

P(mmHg)	X ₁	Y ₁	γ_1	γ_2	
116.36	0.0007	0.0052	1.60836	1.00004	
116.90	0.0019	0.0106	1.22370	1.00039	
119.82	0.0070	0.0405	1.29618	0.99942	
139.40	0.0416	0.1899	1.18362	1.01724	
159.28	0.0868	0.3280	1.11857	1.01189	
202.35	0.1768	0.5161	1.09795	1.02688	
235.14	0.2527	0.6206	1.07315	1.03065	
269.30	0.3316	0.7020	1.05974	1.03657	
296.21	0.3954	0.7536	1.04921	1.04217	
329.31	0.4768	0.8063	1.03508	1.05267	
367.62	0.5700	0.8559	1.02608	1.06329	
396.75	0.6567	0.8888	0.99805	1.10914	
424.64	0.7176	0.9165	1.00807	1.08357	
454.31	0.7895	0.9417	1.00717	1.08673	
481.69	0.8592	0.9625	1.00296	1.10728	
507.50	0.9252	0.9807	0.99989	1.12914	
523.71	0.9643	0.9912	1.00055	1.11700	
534.20	0.9906	0.9977	0.99996	1.13510	
536.88	0.9972	0.9993	1.00000	1.12245	
g ^E model	A12	A21	α	ΔY	ΔP
Margules	0.2624	0.0942		0.0038	1.33
Wilson	775.7390	-468.2295	0.3000	0.0040	1.26
NRTL	-464.9130	763.2184		0.0039	1.29
UNIQUAC	-294.6395	426.1548		0.0039	1.30

Table 5. Experimental VLE Data and Fitted Parameters for the System MTBE(1)-n-Heptane (2) at 65°C

P(mmHg)	X ₁	Y ₁	γ_1	γ_2	
266.75	0.0389	0.0851	0.56137	0.99508	
375.32	0.1685	0.4692	1.00551	0.93880	
435.43	0.2622	0.5860	0.93611	0.95747	
511.99	0.3345	0.6942	1.02211	0.92177	
560.28	0.4097	0.7459	0.98102	0.94517	
637.37	0.4986	0.8138	1.00048	0.92768	
714.71	0.5937	0.8658	1.00249	0.92494	
769.94	0.6570	0.8962	1.01023	0.91265	
816.75	0.7228	0.9191	0.99883	0.93419	
873.14	0.7888	0.9433	1.00429	0.91858	
917.08	0.8603	0.9613	0.98562	0.99515	
981.95	0.9274	0.9836	1.00171	0.86714	
1012.30	0.9674	0.9925	0.99892	0.90779	
1029.00	0.9874	0.9973	0.99958	0.86912	
1037.32	0.9971	0.9994	0.99998	0.81856	
g ^E model	A12	A21	α	ΔY	ΔP
Margules	-0.3363	-0.0014		0.0081	5.75
Milson	536.9429	-537.0467	0.3000	0.0106	8.29
NRTL	-428.3436	391.2870		0.0109	8.54
UNIQUAC	-189.3886	189.3774		0.0114	8.97

Table 6. Experimental VLE Data and Fitted Parameters for the System Methanol(1)-n-Heptane(2) at 45°C

P(mmHg)	X ₁	Y ₁	γ ₁	γ ₂
198.68	0.0111	0.4228	22.51658	1.00114
253.59	0.0221	0.5516	18.83821	1.00396
396.90	0.1087	0.7240	7.87521	1.06101
427.73	0.2658	0.7485	3.58653	1.26498
420.35	0.3695	0.7408	2.50960	1.49172
426.40	0.5045	0.7499	1.88716	1.85808
426.57	0.5821	0.7501	1.63695	2.20157
426.64	0.6605	0.7504	1.44328	2.70776
426.65	0.7275	0.7506	1.31068	3.37164
426.71	0.7893	0.7497	1.20692	4.37522
426.87	0.8328	0.7483	1.14220	5.54544
425.25	0.8796	0.7550	1.08690	7.46810
423.08	0.9141	0.7616	1.04967	10.13389
414.51	0.9467	0.7840	1.02214	14.50984
392.83	0.9746	0.8382	1.00600	21.62231
371.88	0.9874	0.8932	1.00169	27.15510
343.16	0.9981	0.9768	1.00005	35.27601
339.75	0.9990	0.9875	1.00002	36.60908

g ^f model	A12	A21	α	ΔY	ΔP
Margules	2.4258	2.7895		0.0410	18.27
Wilson	2403.7618	1005.8922	0.4363	0.0065	3.06
NRTL	1634.2887	1500.1206	0.4363	0.0039	2.09
UNIQUAC	9.4703	2483.6330		0.0051	2.53

Table 7. Experimental VLE Data and Fitted Parameters for the System Methanol(1)-n-Heptane(2) at 65°C

P(mmHg)	X ₁	Y ₁	γ ₁	γ ₂
807.89	0.0633	0.6972	11.47057	1.02363
854.23	0.1009	0.7155	7.81096	1.05912
931.24	0.2080	0.7453	4.30447	1.17370
964.17	0.3596	0.7580	2.62145	1.42767
956.10	0.4839	0.7535	1.92011	1.78984
959.15	0.5812	0.7562	1.60960	2.18821
959.14	0.6604	0.7561	1.41637	2.69984
959.43	0.7281	0.7575	1.28754	3.35292
959.65	0.7868	0.7614	1.19786	4.20852
960.27	0.8323	0.7587	1.12903	5.41545
956.63	0.8752	0.7660	1.07991	7.03158
949.40	0.9144	0.7766	1.03996	9.71443
930.26	0.9405	0.8008	1.02165	12.20703
878.28	0.9735	0.8647	1.00629	17.54012
849.37	0.9849	0.9005	1.00166	21.96314
789.30	0.9977	0.9800	1.00001	27.09774
781.25	0.9991	0.9914	1.00001	27.79391

g ^f model	A12	A21	α	ΔY	ΔP
Margules	2.4608	2.6645		0.0240	31.82
Wilson	2487.4385	871.6378	0.4401	0.0043	4.96
NRTL	1606.5220	1530.2814	0.4401	0.0030	4.90
UNIQUAC	-12.6097	2630.6348		0.0031	4.38

혼합물계에서 0.5% 이내의 오차로 좋은 상관관계를 보였다.

여기서 매개변수 A_{ij}는 다음과 같다[14].

Wilson : $A_{ij} = (\lambda_{ij} - \lambda_{ji}) \text{ cal/mole}$

NRTL : $A_{ij} = (g_{ij} - g_{ji}) \text{ cal/mole}$

UNIQUAC : $A_{ij} = (u_{ij} - u_{ji}) \text{ cal/mole}$

특히, NRTL식은 다른 모델식과는 다르게 3개의 parameter를 가지고 있는데, 본 연구에서는 실험 데이터를 fitting하는 과정에서 3번째 parameter인 α값이 0.1에서 0.8 사이에 수렴하지 않을 때에는 Renon과 Prausnitz의 제안에 따라 α값을 0.3으로 고정시켜 놓고 매개변수를 추산했다[6].

Fig. 3~5에는 각 이성분계의 기상과 액상 조성을 작도했으며 각 실선은 상관 관계가 가장 좋았던 모델식으로 역산한 값을 나타낸다.

Fig. 3의 MTBE(1)-methanol(2)계에서 45°C에서는 MTBE의 액상 조성이 약 0.71인 지점에서 최소 공비점이 발견되었으며 65°C에서는 약 0.63인 지점에서 공비점을 관찰할 수 있었다. 온도가 증가할수록 공비점이 methanol의 액상농도가 농후한 쪽으로 이동함을 알 수 있다. 특히 MTBE는 methanol과 isobuthylene과의 합성반응에 의해서 제조됨으로써 불순물로 작용하는 methanol계와의 실험데이터는 분리공정의 설계자료가 되며, 이러한 공비점을 형성하는 물질에 대해서는 감압에 의한 압력 변경 등의

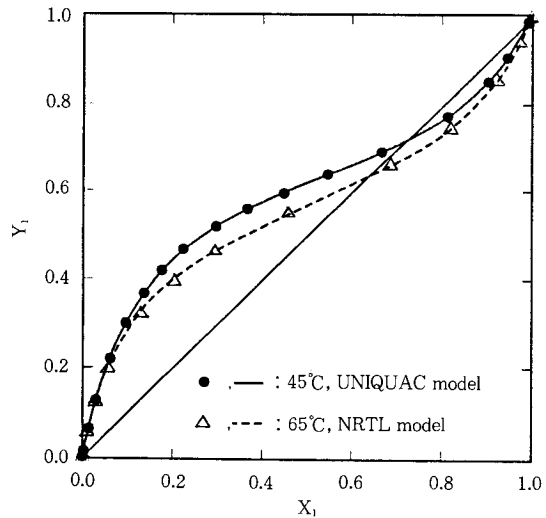


Fig. 3. Vapor Liquid equilibrium compositions of the MTBE(1)-methanol(2) system.

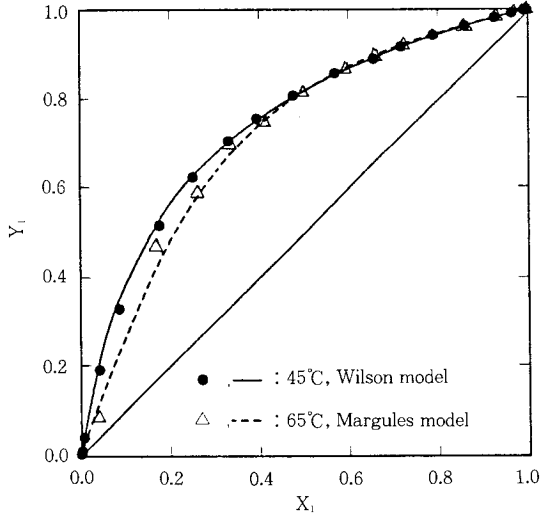


Fig. 4. Vapor Liquid equilibrium compositions of the MTBE(1)-n-heptane(2) system.

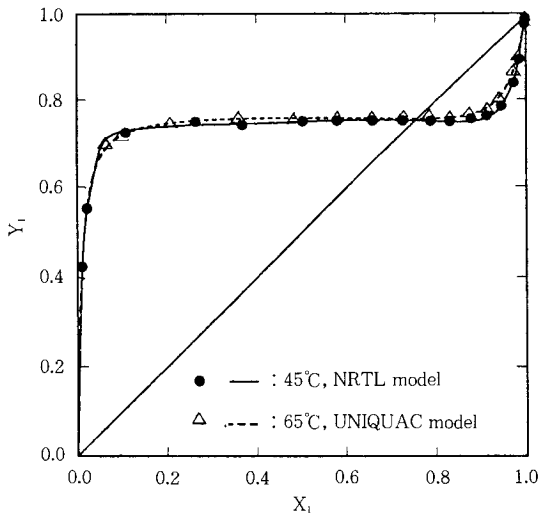


Fig. 5. Vapor Liquid equilibrium compositions of the methanol(1)-n-heptane(2) system.

적절한 분리 조건이 요구된다.

Fig. 4는 45°C와 65°C에서 MTBE(1)-n-heptane(2)계를 작도한 그림이다. 일반적으로 쉽게 관찰되는 혼합계임을 알 수 있고 이상성으로부터 그리 크지 않은 편차를 나타내었다. 실선은 각각 Wilson식과 Margules모델식으로 계산된 값이다.

Fig. 5는 methanol(1)-n-heptane(2)계로서 45°C

와 65°C에서 모두 methanol의 액상 조성 약 0.75 정도에서 불균일 최소공비점을 보였으며 Table 6, 7에서 제시된 activity coefficient값에서도 알 수 있듯이 Rault의 법칙으로부터 큰 정편차를 가짐으로써 각 성분간의 인력이 다른 종류간의 인력보다 강하게 일어남을 알 수 있다. methanol 조성 약 15~75% 사이에서 불용영역을 보였으며, 45°C와 65°C의 공비조성에서는 상관관계가 가장 좋았던 모델식으로 계산한 압력이 각각 427.11mmHg와 960.35mmHg를 나타내었다.

한편 본 실험에 따른 계산의 정확성을 판단하는 척도로써 Redlich-Kister의 적분방법을 통한 열역학적 일치성을 검사한 결과, 각 이성분계들은 모두 1% 미만으로 잘 일치함으로써 모든 데이터들이 본 알고리즘에 따라 정확히 계산되었음을 확인할 수 있었다.

5. 결 론

기액 평형조성 계산에서 액상으로부터 휘발된 양을 이상기체 상태방정식보다 본고에서 도입한 SRK 상태방정식으로 계산하는 방법이 좀 더 정확한 값을 줄 수 있을 것으로 판단되며, 이 방법에 의해 측정된 MTBE-methanol, MTBE-n-heptane, methanol-n-heptane계의 실험 결과는 다음과 같다.

1. MTBE(1)-methanol(2)계는 45°C와 65°C에서 각각 MTBE의 액상조성이 약 0.71, 0.63인 지점에서 최소공비점을 보였으며 methanol(1)-n-heptane(2)계에서는 액상조성 0.75인 지점에서 불균일 최소공비점을 관찰할 수 있었다. 특히 methanol(1)-heptane(2)계는 Rault의 법칙으로부터 가장 큰 정편차를 보였다.

2. 각 혼합계를 과잉 Gibbs 에너지 모델식에 합치시켜 각 매개변수를 구하였으며, 대부분 NRTL식과 UNIQUAC 모델식에 가장 잘 합치되었고 이들 매개변수값으로 재계산된 기상 평형조성값은 실험값과 0.5% 이내의 오차로 좋은 상관관계를 보였다. 또한 열역학적 일치성 시험에 있어서도 모두 1% 이내의 오차로 잘 일치함을 확인하였다.

감 사

본 연구는 1993년 한국학술진흥재단의 자유공모과제 학술연구조성비 지원에 의해 수행된 결과의 일부

이며, 이에 감사를 드립니다.

사용기호

- A_i : peak area of chromatogram for component i in solution
- A_i° : peak area of chromatogram for pure component i
- C_i : calibration constant
- A_i : peak area of chromatogram for component i in solution
- A_{12}, A_{21} : parameter used in Margules, van Laar, Wilson, NRTL, UNIQUAC equations
- g_{ij} : interaction parameter in NRTL equation
- P : total pressure
- P_i : vapor pressure of component i
- P_i° : vapor pressure of pure component i
- u_{ij} : interaction parameter in UNIQUAC equation
- X_i : liquid phase mole fraction of component i
- Y_i : vapor phase mole fraction of component i
- α : nonrandomness parameter in NRTL equation
- γ_i : activity coefficient of component i
- λ_{ij} : interaction parameter in Wilson equation

참고문헌

1. F. A. Mato and C. Berro, *J. Chem. Eng. Data.*, **36**, 259(1991).
2. A. P. Schmidt, *Chem. Ing. Tech.*, **50**, 537(1978).
3. A. Hussam and P. W. Carr, *Anal. Chem.*, **57**, 793(1985).
4. M. S. Margules, *S. -B. Akad. Wiss. Wien*, **104**, 1234(1895).
5. G. M. Wilson, *J. Amer. Chem. Soc.*, **86**, 127(1964).
6. H. Renon and J. M. Prausnitz, *AIChE J.*, **14**, 135(1968).
7. D. S. Abrams and J. M. Prausnitz, *AIChE J.*, **21**, 116(1975).
8. O. Redlich and A. T. Kister, *Ind. Eng. Chem.*, **40**, 345(1948).
9. J. Gmehling and U. Weidlich, *J. Chem. Eng. Data.*, **30**, 95(1985).
10. S. J. Park, B. H. Chio, and B. S. Rhee, "The first Korea-Japan Symposium on Separation Technology", 213, Kyoungju, Korea(1978).
11. B. Kolb, *J. Chromatography*, **122**, 553(1976).
12. S. J. Park and B. S. Rhee, *Hwahak Konghak*, **28**, 4(1990).
13. K. S. Pedersen, Thomassen, and P. Fredenslund, *I & EC Des. Dev.*, **23**, 566-573(1984).
14. J. Gmehling, U. Onken, and W. Arlt, "Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection," 1, 2c, DECHEMA, Frankfurt, Germany(1981).