

## Sublimatography의 V.C.P 및 물질전달에 관한 연구(I)

—진공도 변화에 따른 V.C.P와  $t_h$ 와의 관계—

동아대학교 공과대학 화학공학과

김 주 봉 · 손 진 언\*

(1970. 8. 1. 접수)

---

## Studied on the Mass Transfer and the Vacuum Condensing Point of Sublimatography (I)

—Relations between the Heating Temperature and the  
V.C.P at different Degree of Vacuum—

by

Jin Un Sohn · Joo Bong Kim

*Dept. of Chem. Eng., College of Engineering, Dong-A University*

(Received Aug. 1, 1970)

### ABSTRACT

The relation between the heating temperature and the V.C.P (Vacuum Condensing Point) at different degree of vacuum through the sublimatographic separation was studied where by ;

- (1) Anthracene and Anthraquinone,  $\alpha$ -Naphthol and  $\beta$ -Naphthol, o-Aminobenzoic acid and p-Aminobenzoic acid were easily separated from each of its mixtures as shown in Figure 9, 10 and 11, while tailings appeared appreciably. The results were in good agreement with those expected from the  $t_h$ -V.C.P curves in Figures 3, 4, 5, 6, 7 and 8.
- (2) The relation between the degree of vacuum and the V.C.P. of  $\alpha$ -Naphthol and Anthracene at different heating temperatures appeared as follows and are shown in Figures 12 and 13.

$$t_{v.c.p} = \alpha + \beta \log P_{v_s}$$

where

$t_{v.c.p}$  : vacuum condensing point(°C)

※ 연락처 : 우편번호 600

부산시 서구 동대신동 3가 1

동아대학교 공과대학 화학공학과 연구실

손 진 언

전 화 (6) 0011-5

$P_{V_0}$  ; degree of vacuum (mmHg)

$\alpha, \beta$  ; proportionality constant at heating temperature

- (3) The V.C.P of each substance as physical properties were shown as table 1, comparing those of m.p and B.P.

## 서 론

이미 Stull, Behrens, Fischer, Gross, Grodsky<sup>(1)~(3)</sup> 등이 V.C.P(Vacuum Condensing Point)를 이용하면 혼합물계의 분리가 가능하다고 했고 Kuradani, Shimauchi<sup>(4)</sup> 등은 새로운 물리 화학 실험법의 하나로서 취급하였으며 Shibata, Saito<sup>(5)~(8)</sup> 등은 Sublimatoscope의 고안 및 개량과 Sublimatography의 분석화학에의 응용을 보고하였으며 Yamagawa, Yoshimura, Kinoshida, Kamii, Saito<sup>(9)~(15)</sup> 등에 의하여 여러가지 혼합물의 분리 및 정량방법이 알려져 있다.

우리는 이러한 Sublimatography의 V.C.P 측정에서, 진공도 변화에 따른 가열승화 온도( $t_h$ )와 V.C.P와의 관계가 어떻게 나타날 것인가를 다음과 같이  $\alpha$ -나프톨,  $\beta$ -나프톨, 안트라센, 안트라퀴논, o-아미노벤조산, p-아미노벤조산등으로 실험한 결과를 보고 하는 바이다.

## 실 험

### 1. 시 약

$\alpha$ -나프톨은 Kanto Chemical(Extra Pure Reagent)제,  $\beta$ -나프톨은 E.Merck(Zur Analyse)제 물 그대로 사용하였으며 그외 시약은 모두 Kishida Chemicals(Chemical Reagent)제를 각각 Fig. 1, 2와 같은 Sublimato-tube에 넣고 Sublimatoscope<sup>(6)</sup>(진공도  $10^{-2}$ mmHg, 가열승화온도  $200^{\circ}$ — $210^{\circ}$ C)로서 승화시켜 재결정 된것을 사용하였다.

### 2. 장 치

Toshinshya (Tokyo, Japan)제작인 개량형 Sublimatoscope<sup>(6)</sup>를 사용하였다.

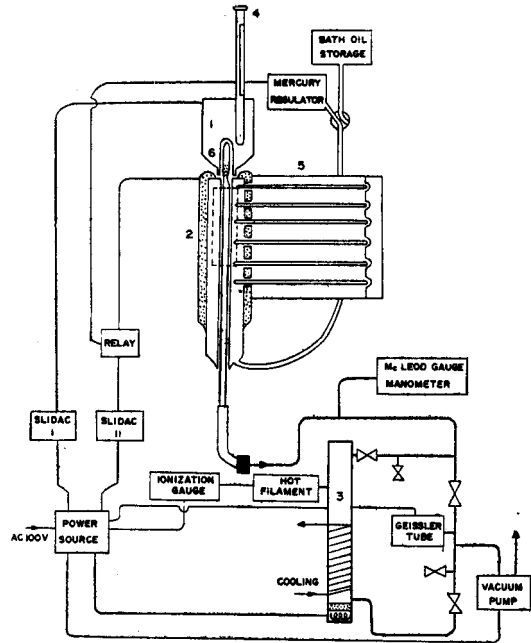


Fig. 1 Schematic Apparatus for Sublimatography

1. UPPER FURNACE
2. CONSTANT TEMPERATURE GRADIENT FURNACE
3. OIL DIFFUSION PUMP
4. THERMOMETER( $t_h$ )
5. THERMOMETER( $t_1-t_2$ )
6. SAMPLING TUBE ((SUBLIMATO-TUBE))

### 3. V.C.P 및 진공도 측정

(3.1) Sublimato-tube의 윗부분인 Sample Chamber에 매 실험마다 시료물 0.05g정도 넣는다.

(3.2) 이 관을 가열승화온도 보다 낮은 온도기울기를 나타내는 Constant Temperature Gradient Furnace에 넣어 고정시키고 약 20분동안 온도평형<sup>(6)</sup>이 이루어지도록 기다린다.

(3.3) 다음 다른 혼합물을 Vacuum System에 연결하고 이 관속의 진공도가 일정하게 되도록 조절한다. 이 실험에서는 진공도가  $10^0$ ,  $10^{-1}$ ,  $10^{-2}$ mmHg인 세가지 경우로 바꾸어 실험하였다.

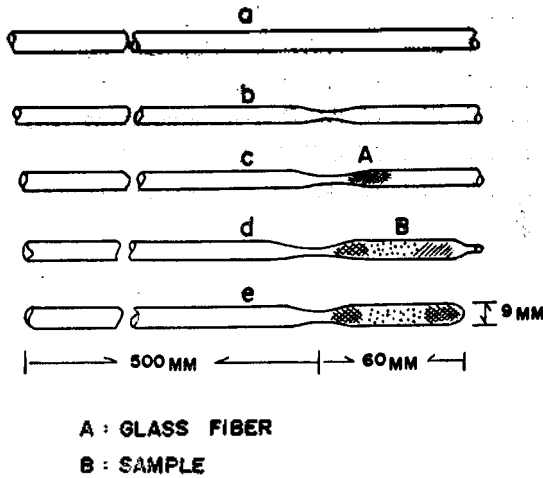


Fig.2 Cylindrical Sublimato-tube for sampling

(3.4) 이 때 관속의 진공도는 Geissler tube와 Mcleod Gauge Manometer로서 측정하여 실험 중 진공도가 일정하도록 Vacuum System을 조정한다.

(3.5) 이와 같이 온도평형과 진공도가 일정하게 계속되면 Sample Chamber부분을 Upper Furnace로서 덮어줘서 일정한 온도로 가열하면 승화가 시작된다. [이때의 가열승화온도가  $t_h(^{\circ}C)$ 이다.

(3.6) 가열시간의 경과에 따라 Sublimato-tube 내에 승화된 증기 분자의 이동과 함께 응축이 시작된다. 이때 응축 결정되는 부분의 온도가 그 시료의 V.C.P이다.

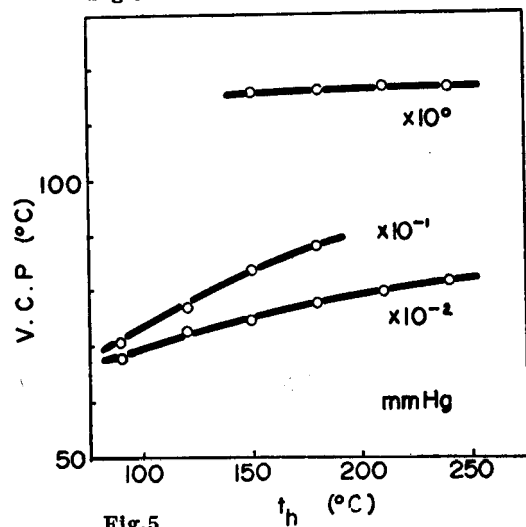
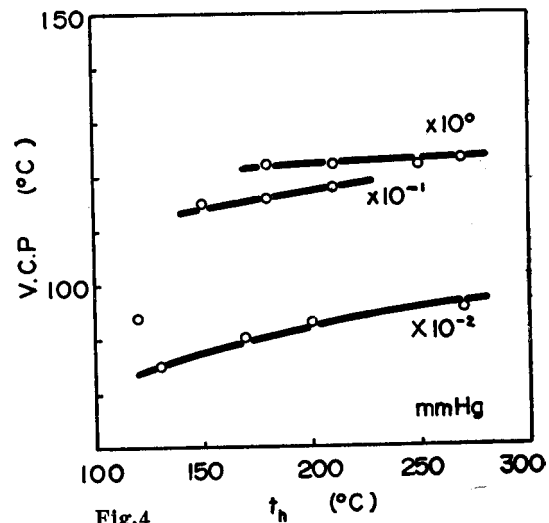
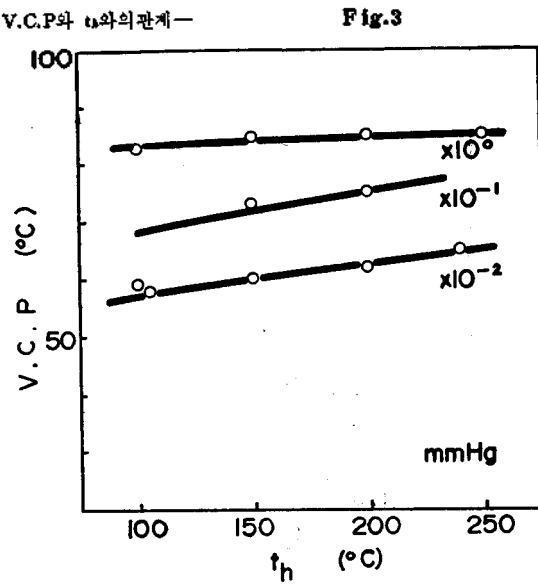
#### 4. 혼합물의 분리

$\alpha$ -나프롤과  $\beta$ -나프롤의 혼합물(각각 0.05g같은 양으로 혼합), 및 안트라센과 안트라퀴논의 혼합물 그리고 o,p-아미노 벤조산의 혼합물에 대하여 진공도  $10^{-2}$ mmHg에서 위와 같은 실험을 하였다.

#### 결과 및 고찰

##### 1. 가열 승화 온도( $t_h$ )와 V.C.P와의 관계

진공도( $10^0, 10^{-1}, 10^{-2}$ mmHg)에 따라 나타난 결과는, 각 시료에 따라 Fig. 3-8와 같은  $t_h$ -V.C.P곡선으로 그렸다.



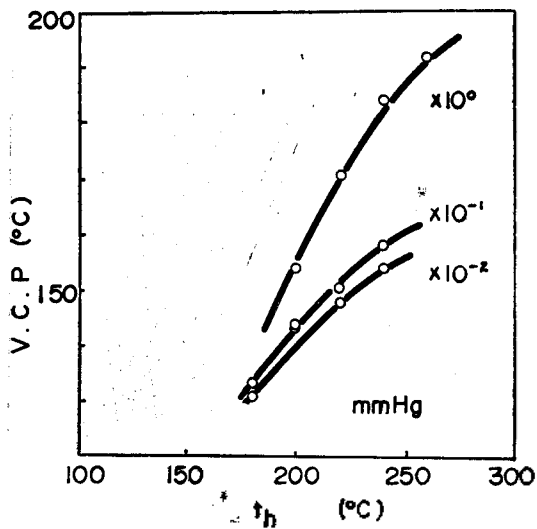


Fig. 3 Plots of V.C.P of  $\alpha$ -Naphthol vs.  $t_h$

Fig. 4 Plots of V.C.P of  $\beta$ -Naphthol vs.  $t_h$

Fig. 5 Plots of V.C.P of Anthracene vs.  $t_h$

Fig. 6 Plots of V.C.P of Anthraquinone vs.  $t_h$

Fig. 7 Plots of V.C.P of o-Aminobenzoic acid vs.  $t_h$

Fig. 8 Plots of V.C.P of p-Aminobenzoic acid vs.  $t_h$

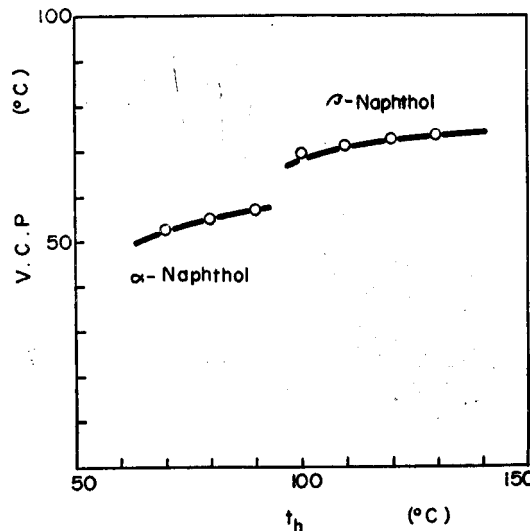
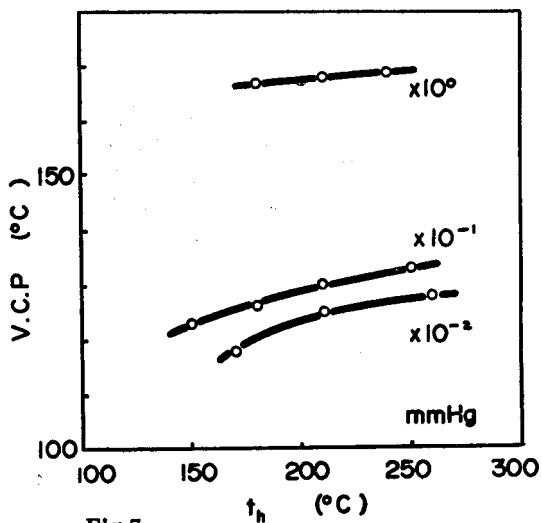


Fig. 9 Plots of V.C.P vs.  $t_h$  of the mixture of  $\alpha$ -,  $\beta$ -Naphthol at  $10^{-2}$  mmHg.

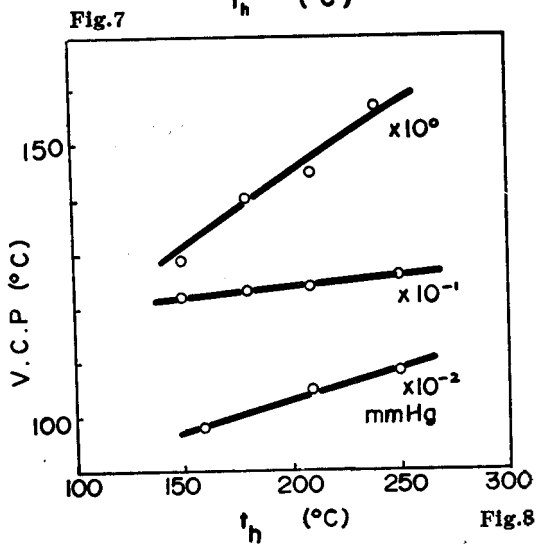


Fig.7

Fig.8

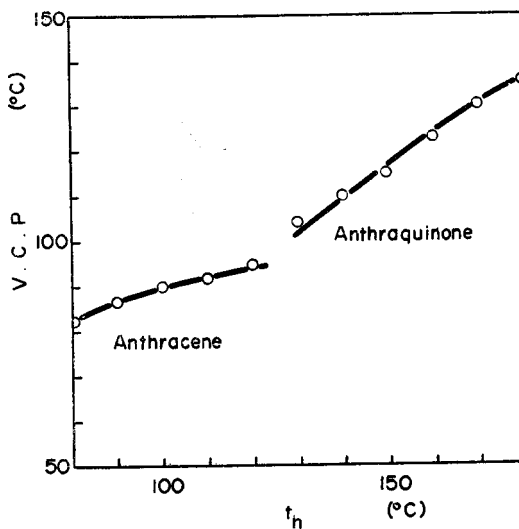


Fig. 10 Plots of V.C.P vs.  $t_h$  of the mixture of Anthraquinone & Anthracene at  $10^{-2}$  mmHg.

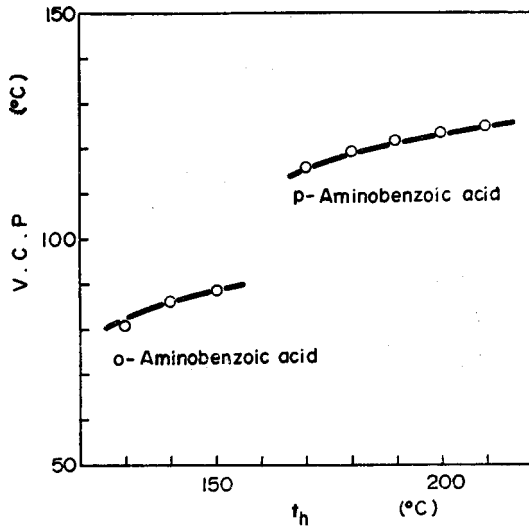


Fig. 11 Plots of V.C.P vs.  $t_h$  of the mixture of o-, p-Aminobenzoic acid at  $10^{-3}$ mmHg.

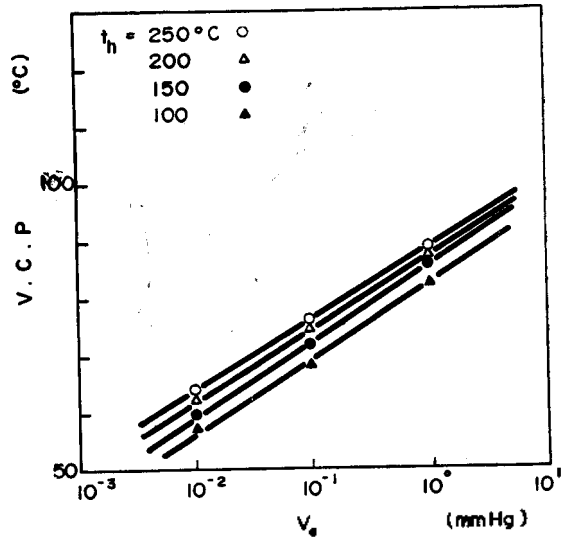


Fig. 12 Plots of V.C.P of  $\alpha$ -Naphthol vs.  $V_g$  at different  $t_h$ .

TABLE 1. Vacuum Condensing Points as Physical Properties.

Sample	$\alpha$ -Naphthol	$\beta$ -Naphthol	Anthracene	Anthraquinone	o-Amino-benzoic acid	p-Amino benzoic acid
m.p	96.1	123	216	286	144-6	186-7
B.P	278-280	285-6	399.9	379-381	—	—
$V.C.P$ $(\frac{\partial V.C.P}{\partial t_h}) V_g$	$(\frac{59}{100})_1 \times 10^{-1}$	$(\frac{71}{90})_1 \times 10^{-1}$	$(\frac{122}{150})_1 \times 10^{-1}$	$(\frac{133}{180})_1 \times 10^{-1}$	$(\frac{94}{120})_1 \times 10^{-1}$	$(\frac{123}{150})_1 \times 10^{-1}$
	$(\frac{73}{150})_1$	$(\frac{76}{120})_1$	$(\frac{123}{180})_1$	$(\frac{144}{200})_1$	$(\frac{115}{150})_1$	$(\frac{126}{180})_1$
	$(\frac{75}{200})_1$	$(\frac{84}{150})_1$	$(\frac{124}{210})_1$	$(\frac{150}{220})_1$	$(\frac{116}{180})_1$	$(\frac{130}{210})_1$
	$(\frac{58}{110})_1 \times 10^{-2}$	$(\frac{88}{180})_1$	$(\frac{126}{250})_1$	$(\frac{158}{240})_1$	$(\frac{118}{210})_1$	$(\frac{133}{250})_1$
	$(\frac{60}{150})_1$	$(\frac{68}{90})_1 \times 10^{-2}$	$(\frac{98}{160})_1 \times 10^{-2}$	$(\frac{131}{180})_1 \times 10^{-2}$	$(\frac{85}{130})_1 \times 10^{-2}$	$(\frac{118}{170})_1 \times 10^{-2}$
	$(\frac{62}{200})_1$	$(\frac{74}{120})_1$	$(\frac{105}{210})_1$	$(\frac{143}{200})_1$	$(\frac{90}{170})_1$	$(\frac{125}{210})_1$
	$(\frac{65}{240})_1$	$(\frac{75}{150})_1$	$(\frac{108}{250})_1$	$(\frac{148}{220})_1$	$(\frac{93}{200})_1$	$(\frac{128}{260})_1$
	$(\frac{83}{100})_1 \times 10^{-3}$	$(\frac{78}{180})_1 \times 10^{-2}$	$(\frac{129}{150})_1 \times 10^{-2}$	$(\frac{154}{240})_1 \times 10^{-2}$	$(\frac{95}{270})_1 \times 10^{-2}$	$(\frac{167}{180})_1 \times 10^{-2}$
	$(\frac{85}{150})_1$	$(\frac{80}{210})_1$	$(\frac{140}{180})_1$	$(\frac{154}{200})_1 \times 10^{-3}$	$(\frac{122}{210})_1 \times 10^{-3}$	$(\frac{168}{210})_1$
	$(\frac{185}{200})_1$	$(\frac{82}{240})_1$	$(\frac{145}{210})_1$	$(\frac{171}{220})_1$	$(\frac{123}{270})_1$	$(\frac{169}{240})_1$
	—	$(\frac{116}{180})_1 \times 10^{-3}$	$(\frac{157}{240})_1$	$(\frac{184}{240})_1$	—	—
	—	$(\frac{117}{210})_1$	—	$(\frac{192}{260})_1$	—	—

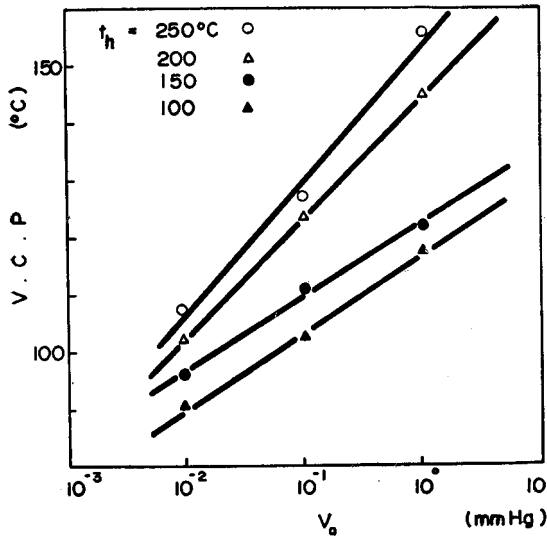


Fig. 13 Plots of V.C.P of Anthracene vs  $V_v$  at different  $t_h$

## 2. 각 혼합물의 분리성

Fig. 9, 10, 11과 같이 각 혼합물의 분리실험에 나타나는 응축대의 위치는 앞 실험의 각시료에 대한 응축 범위와 거의 일치하며 이 결과, Fig. 3-8의  $t_h$ -V.C.P곡선으로도 혼합물의 분리성을 관정할 수가 있다.

## 3. 진공도( $V_v$ )와 V.C.P와의 관계

$t_h$ 를 파라메타로 하는 진공도와 V.C.P와의 관계는  $\alpha$ -나프롤 및 안트라센이 Fig. 12, 13과 같이 각각 그 V.C.P가  $V_v$ 에 비례하며, 다음과 같은 식으로 나타낼 수 있다.

$$t_{VCP} = \alpha + \beta \log P_{V_v}$$

$t_{V.C.P}$  : Vacuum Condensing Point(°C)

$P_{V_v}$  : Degree of Vacuum(mmHg)

$\alpha, \beta$  :  $t_h$ 에 따라 변하는 상수

## 4. 물리적 정수로서의 V.C.P표시법;

각 실험한 물질의 V.C.P를 m.p., B.p와 대조하여 Table 1 과 같이 나타내었다.

## REFERENCES

1. D. R. Stull; *Ind. Eng. Chem.*, **39**, 517(1947)
2. M. Behrens, A. Fischer; *Natur Wiss.*, **41**, 13(1954)
3. D. Gross, G. Grodsky; *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 1678-80(1955)
4. K. Kuradani, T. Shimauchi; "Recent Experimental Methods in Physical Chemistry" Vol.1 (Nankodo, Tokyo 1957) p.66
5. E. Shibata, S. Saito; *Nippon Kagaku Zasshi*, **80**, 604-9(1959)
6. E. Shibata; *VACUUM CHEMISTRY (Shinku Kagaku)* **8**, 8(1960)
7. E. Shibata; *Kagaku no Ryoiki*, **15**, 150(1961)
8. E. Shibata, S. Saito; *JAPAN ANALYST (Bunseki Kagaku)* **10**, 928-933(1961)
9. K. Yamagawa; *Kagaku no Ryoiki*, **16**, 2 (1962)
10. K. Yoshimura; *JAPAN ANALYST (Bunseki Kagaku)* **11**, 397-400(1962)
11. K. Yoshimura; *ibid.*, **11**, 488-492(1962)
12. K. Yoshimura; *ibid.*, **11**, 678-682(1962)
13. K. Yoshimura; *ibid.*, **11**, 683-7(1962)
14. S. Saito, M. Kinoshida, I. Kamii; *VACUUM CHEMISTRY (Shinku Kagaku)* **12**, 252-5(1964)
15. M. Kinoshida, S. Saito; *ibid.*, **13**, 5-8(1965)