

n.Dodecane-1.Decanol-1.Dodecanol 삼성분계 및 각 이성분계의 15 mbar 정합 기액평형

박소진 · 이태종*

충남대학교 공과대학 화학공학과

*경북대학교 공과대학 화학공학과

Isobaric vapor-liquid equilibria for ternary and each corresponding binaries of the system n.Dodecane-1.Decanol-1.Dodecanol at 15 mbar

So Jim Park and Tae Jong Lee*

*Department of Chemical Engineering, Kyungbuk

National University, Taegu, Korea

요 약

15 mbar 정합하에서 n.dodecane-1.decanol-1.dodecanol 혼합물의 삼성분계 및 각 이성분계의 기액평형 데이터와 비점을 측정하였다. 측정된 기액평형 데이터는 g^E 모델식인 Margules, van Laar, Wilson, NRTL, UNIQUA 식에 의해 상관관계를 알아 보았다.

이성분계 데이터는 Redlich-Kister의 적분법에 의해 열역학적으로 검토하였으며, 삼성분계 데이터 역시 McDermott-Ellis에 의한 two-point consistency test에 의해 질적으로 검토되었다. 이성분계의 기액평형 데이터 중에 n.dodecane-1.decanol계만이 공비점을 보였다.

Abstract—Both Vapor-liquid equilibrium data and boiling temperature have been measured for ternary and each corresponding binaries of n.dodecane-1.decanol-1.dodecanol mixture under constant pressure of 15 mbar. Measured vapor-liquid equilibrium data were correlated with the conventional g^E model; Margules, van Laar, Wilson, NRTL and UNIQUAC equations. Binary equilibrium data were thermodynamically tested by Redlich-Kister integral method and ternary data were also qualitatively checked by two point consistency test, suggested by McDermott-Ellis. Among the binary VLE data, only the system n.dodecane-1.decanol has minimum boiling azeotrope.

1. 서 론

최근 계면활성제에 의한 환경오염의 문제가 심각하게 대두됨에 따라 생분해성이 높으며 기포력이 높은 새로운 형태의 저수질오염 고급 알코올계를 이용한 세제를 선호하게 되었다. 계면활성제에 사용되는 지방알코올의 탄소분포는 C_{10-18} 로써, 자연계에서 얻을 수 있는 지방산 및 지방알코올의 유분이 팜유나 코코아유를 제외하고는 C_{16-18} 유분임에 따라, 그동안 주로 에틸렌을 출발물질로 하여 지방알코올을 합성 제조하여 계면활성제의 원료로 사용하여 왔다. 그러나 이후 수

차에 걸친 석유 파동으로 인하여 더 낮은 가격의 원료로의 전환이 시도 되었으며, 그 결과 n-파라핀의 산화반응에 의해 생성되는 고급 알코올계를 원료로 한 저수질오염 계면활성제의 연구가 진행 실용화 되었다^{1,2}.

N-파라핀의 산화반응시에는 2급 알코올과 함께 미반응 n-파라핀 및 미량의 케톤 등이 부산물로 포함되어 있으므로 이들의 상호 분리가 필요하게 되며, 이 제조 기술의 경제성을 좌우하는 공정 최적화에 있어서 산화반응 후 생성물의 분리문제는, 부산물의 결정 특성과 함께 주요한 인자로 작용한다³.

따라서 2급 알코올 제조를 위한 n-파라핀의 액상 산

화반응으로 생성되는 혼합물의 성분분석을 근거로 n-dodecane-1-decanol-1.dodecanol계 혼합물을 주 목적물로 하여 제 1보로써 140°C 등온에서의 각 이성분계 조합의 상평형 데이터⁵⁾를 제시 한 바 있으며, 본 고에서는 기상과 액상이 동시에 순환되는 recirculating still⁶⁾을 이용하여 위 세 성분 혼합물에 대한 삼성분계 및 각 이성분계의 기액평형 데이터를 15 mbar 정압의 조건하에서 측정, 제시하였다.

측정된 기액상 평형 데이터는 g^E 모델식과의 상관관계를 보기 위해 Margules⁷⁾, van Laar⁸⁾, Wilson⁹⁾, NRTL¹⁰⁾, UNIQUAC¹¹⁾ 식에 의하여 합치시켜 보았으며, 열역학적 일치성 시험에 있어, 이성분계에 대해서는 Redlich-Kister의 적분법¹²⁾과 삼성분계에 대해서는 McDermott-Ellis의 다성분계를 위한 two point consistency test법¹³⁾에 의하여 각각 측정 데이터의 건전성을 검토하였다.

2. 이론적 배경

중·저합 하에서 기상에서의 플러그시티 계수항과 포화상태의 플러그시티 계수항은 서로 상쇄 할 수 있고 poynting factor는 1에 접근하게 되므로 carboxylic acid와 같이 강한 dimerization을 갖는 혼합물계가 아닌한 식 (1)의 간단한 기액평형식을 사용할 수 있다¹⁴⁾.

$$Y_i P = X_i \gamma_i P_i^\circ \quad (1)$$

증기압 계산에는 Antoine 식 (2)를 사용하였으며 할동도 계수 γ_i 의 합치에는 g^E 모델 식을 이용해서 식 (3)의 목적함수로서 Nelder-Mead 방법으로 수행하였다.

$$\log P_i^\circ = A - B/(C + t(^\circ\text{C})) \quad (2)$$

$$O.F = \sum (1 - \gamma_{\text{calc}}/\gamma_{\text{exp}})^2 \leq \epsilon r \quad (3)$$

열역학적 일치성 시험을 위한 Redlich-Kister의 적분법에 대한 식과 McDermott-Ellis의 two point consistency test식은 각각 식 (4), (5)와 같다.

$$\int_0^1 \ln(\gamma_1/\gamma_2) dX = 0 \quad (4)$$

$$\sum_{i=1}^N (X_{iib} - X_{ia})(\ln \gamma_{ib} - \ln \gamma_{ia}) = 0 \quad (5)$$

3. 실험

3.1. 시료

실험에 사용한 n.dodecane, 1.decanol, 1.dodecanol은

Table 1. Gas chromatographic analysis conditions.

Parameters	Temp.(°C)	Parameters	Specification
oven temp.	220	detector	FID
injection	240	column	PONA 50 m
pport temp.	240	carrier gas	He
detector temp.	240		

모두 Merck(Darmstadt, Germany)사의 특급 시약으로 Fluka Union Carbide사의 0.4 nm molecular sieve로 drying 한후 G.C 분석결과 모두 99.7% 이상이었으므로 더이상의 정제없이 실험에 사용하였다.

3-2. 측정장치 및 실험방법

n.dodecane-1.decanol-1.dodecanol이 삼성분계 및 각 이성분계 조합에 대한 정압하의 기액평형 실험에는 기상과 액상이 모두 cottrell pump를 통해 함께 순환되는 Dro Sieg & Röck 형 equilibrium recirculating still을 사용하였으며, 실험 수행 전에 recirculating still안을 5 mbar 정도의 진공상태로 수시간 방치하여, 만족할 만한 밀폐도를 확인한 후 still 내의 압력을 NO-RMAG normasta 75 electric vacuum controller와 YOKOGAWA 2655 digital manometer로서 15 ± 0.5 mbar의 정확도로 유지시켜 기액평형 실험을 수행하였다. 그밖의 장치에 자세한 재원과 측정방법은 문헌^{15,16)}에 명시한 바와 같다.

3-3. 분석

기액 상평형 조성분석에는 HP 5890 G.C를 이용하였으며, 고정상은 HP.PONA (cross linked methyl silicone) 50 m×0.2 mm×0.5 μ m film을 사용하였고, 운반기체는 고순도 He를 사용하였다. 그밖의 분석조건은 table 1과 같다. 1.dodecanol에 대한 n.dodecane과 1.decanol의 response factor는 내부표준법에 의한 측정 결과 각각 0.8421과 0.9916이었다.

4. 결과 및 고찰

Table 2에는 평형 온도에 따른 증기압 계산을 위해 인용한 Antoine constant 문헌치¹⁷⁾를 명시하였으며, table 3, 4, 5에는 각각 동적방법으로 recirculating still로써 15 mbar 정압하에서 수행한 n.dodecane-1.decanol, n-dodecane-1.dodecanol, 1.decanol-1.dodecanol 각 이성분계에 대한 기액평형 측정 데이터를 나타내었다.

측정한 이들 기액 평형 데이터를 각각의 g^E 모델로써 상관관계를 알아 본 후 가장 잘 합치된 모델의 매개

Table 2. Antoine constants of each chemicals (mm Hg).

Chemicals	Molecular form	Antoine constants			Range (°C)
		A	B	C	
n.dodecane	C ₁₂ H ₂₆	6.97117	1627.714	180.521	126-271
1.decanol	C ₁₀ H ₂₂ O	8.37130	2667.440	247.057	70-231
1.dodecanol	C ₁₂ H ₂₄ O	8.70042	3047.590	256.916	91-259

Table 3. Experimental VLE data and boiling temperatures of the system n.dodecane-1.decanol at 15 mbar.

T(°C)	X ₁	Y ₁	T(°C)	X ₁	Y ₁	T(°C)	X ₁	Y ₁
114.85	0.0256	0.1382	104.40	0.1998	0.5889	96.35	0.6327	0.8304
112.75	0.0467	0.2407	103.10	0.2423	0.6350	95.10	0.7736	0.8661
110.90	0.0702	0.3329	100.90	0.3207	0.7011	94.40	0.8714	0.9056
109.10	0.0982	0.4046	99.45	0.4029	0.7536	94.55	0.9166	0.9251
107.35	0.1262	0.4837	98.50	0.4857	0.7891	95.75	0.9814	0.9798
106.10	0.1559	0.5349	96.80	0.5709	0.8158			

Table 4. Experimental VLE data and boiling temperatures of the system n.dodecane-1.dodecanol at 15 mbar.

T(°C)	X ₁	Y ₁	T(°C)	X ₁	Y ₁	T(°C)	X ₁	Y ₁
135.20	0.02610	0.30840	112.00	0.2557	0.8655	99.90	0.6460	0.9605
132.80	0.04100	0.37730	110.35	0.2755	0.8727	99.15	0.7002	0.9646
131.80	0.04910	0.43360	108.65	0.3150	0.8893	98.00	0.7677	0.9706
128.25	0.06980	0.53830	106.40	0.3676	0.9082	96.70	0.8477	0.9765
124.45	0.09710	0.63270	105.80	0.4164	0.9171	97.45	0.8677	0.9792
122.40	0.11500	0.69270	104.40	0.4532	0.9291	97.30	0.8962	0.9821
119.60	0.13890	0.76060	103.10	0.4964	0.9411	97.20	0.9068	0.9837
116.70	0.18150	0.80660	101.80	0.5504	0.9518	96.50	0.9523	0.9894
113.45	0.22360	0.85220	100.55	0.6153	0.9585	96.60	0.9674	0.9920

Table 5. Experimental VLE data and boiling temperatures of the system 1.decanol-1.dodecanol at 15 mbar.

T(°C)	X ₁	Y ₁	T(°C)	X ₁	Y ₁	T(°C)	X ₁	Y ₁
137.45	0.1214	0.3268	126.00	0.5164	0.7886	122.00	0.7216	0.9072
133.70	0.2320	0.5144	125.90	0.5417	0.8062	120.00	0.8366	0.9522
129.85	0.3396	0.6448	124.65	0.5636	0.8269	118.20	0.9492	0.9861
126.60	0.4715	0.7604						

Table 6. The best fitted model parameters to each binaries and the mean deviation of ΔY.

System	Constant	A ₁₂	A ₂₁	Mean deviation in ΔY
n.dodecane-1.decanol	Wilson	-174.5216	1448.7794	0.0138
n.dodecane-1.dodecanol	UNIQUAC	-793.6367	-475.4344	0.0143
1.decanol-1.dodecanol	Margules	-0.3014	-0.1014	0.0180

Table 7. Experimental VLE data and fitted parameters of ternary system n.dodecane-1.decanol-1.dodecanol at 15 mbar.

Constant	Wilson		ΔY	NRTL		ΔY
I J	A_{ij}	A_{ji}		A_{ij}	A_{ji}	α_{12}
1 2	-226.399	6839.211	0.0166	1872.112	-541.683	0.130
1 3	-463.334	4604.763		7647.422	-420.481	0.264
2 3	-759.528	2339.843		-99.763	-117.640	0.218
Experimental data						
T(°C)	X_1	X_2	Y_1	Y_2	D_{ab}	
122.35	0.0671	0.2578	0.4360	0.3300	-0.00004	
121.00	0.0862	0.2277	0.5110	0.2670	0.00139	
120.50	0.1078	0.1163	0.6140	0.1380	0.00034	
119.50	0.1092	0.1756	0.5870	0.1960	0.00025	
118.80	0.1326	0.0973	0.6690	0.1050	0.00018	
118.40	0.0809	0.3720	0.4580	0.3890	0.00516	
117.10	0.1490	0.1055	0.7000	0.1040	0.00219	
116.70	0.0807	0.4793	0.4350	0.4560	0.00385	
115.30	0.1619	0.1155	0.7130	0.1080	0.00138	
114.10	0.0959	0.5676	0.4510	0.4760	0.00681	
112.15	0.1981	0.1274	0.7620	0.1010	0.00058	
110.25	0.2310	0.1379	0.7850	0.0990	0.00076	
109.00	0.2561	0.1496	0.7930	0.1020	-0.00028	
107.30	0.2896	0.1626	0.8140	0.1000	-0.00106	
105.90	0.3175	0.1728	0.8310	0.1010	0.00128	
103.55	0.3604	0.1940	0.8420	0.1030	-0.00136	
103.20	0.3772	0.2176	0.8410	0.1140	0.00007	
103.00	0.3683	0.2448	0.8290	0.1280	0.00601	
101.20	0.4309	0.2753	0.8330	0.1340	0.00209	
99.60	0.4893	0.3128	0.8350	0.1440	0.00067	
98.45	0.5467	0.3318	0.8380	0.1500	0.00215	
97.30	0.5900	0.3501	0.8380	0.1560		

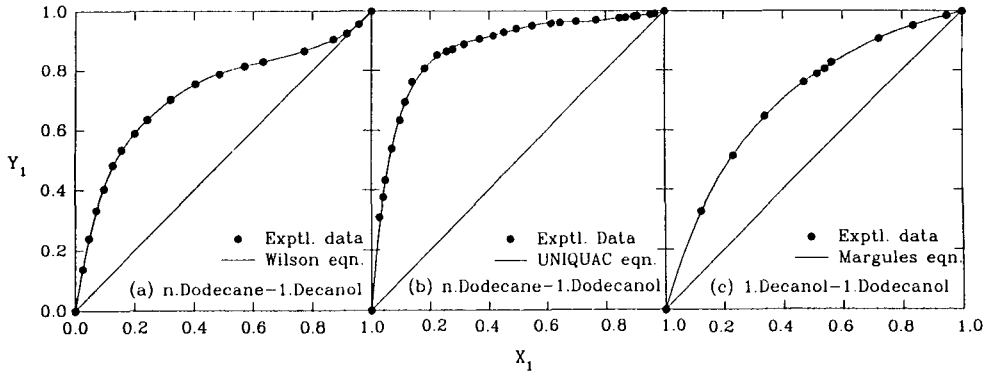


Fig. 1. Vapor-Liquid equilibrium compositions for systems of n.Decanol, n.Dodecane-1.Dodecane-1.Dodecanol and 1.Decanol-1.Dodecanol at 15 mbar.

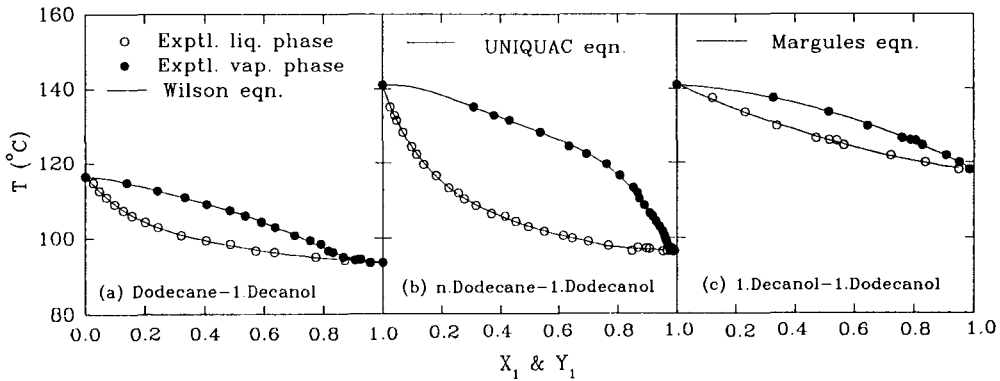


Fig. 2. Boiling point diagrams for systems of n-Dodecane-1.Decanol, n.Dodecane-1.Dodecannol, and 1.Decanol-1.Dodecanol at 15 mbar.

변수와 동일 액상조성에 대한 기상평형 조성 편차를 table 6에 명시하였으며, 표에서 ΔY 의 평균값은 실험에 의한 기상 평형조성과 가장 작은 평균편차로 합치된 g^E 모델의 매개변수로 계산된 기상평형 조성과의 차이 ($Y_{exp}-Y_{calc}$)의 평균값을 나타낸다. Wilson 및 UNIQUAC의 변수값 A_{ij} 는 각 성분 분자간의 분자간력에 연관하여 다음과 같은 관계를 갖는다.

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

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

각 이성분계 정압 기액평형 데이터에 대한 Redlich-Kister의 열역학적 일치성 시험 결과는 식 (4)의 좌항인 활동도계수의 자연대수 비교값이 0으로부터 벗어나는 허용편차가 정온 기액평형 데이터처럼 엄격한 것은 아니지만, Herington의 경험식¹⁷⁾에 의거하여 이 편차가 10% 미만일때 열역학적으로 일치한다고 가정할시, n.dodecane-1.decanol계와 n.dodecane-1.dodecanol계는

이 조건을 만족시켰으나 1.decanol-1.dodecanol계의 경우는 약 12%로 이 범위를 넘어 정확도의 필요조건을 만족시키지는 못하였다.

Table 7에는 n.dodecane-1.decanol-1.dodecanol 삼성 분계에 대한 기액상평형 측정 데이터와 Wilson, NRTL 모델식에 의해 합치된 매개변수를 나타내었으며, 실험값과 매개변수에 의한 계산값과의 기상평형조성 편차 ΔY 는 $(\Delta Y = \Delta Y_1 + \Delta Y_2 + \Delta Y_3)/3$ 를 나타낸다. 표에서 NRTL의 변수 A_{ij} 는 다음과 같다.

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

삼성분계 데이터에 대해서도 식 (5)에 의한 two-point consistency test에 의하여 열역학적 일치성 시험을 실시하여 식 (5) 좌항의 합으로 표시되는 편차 D_{ab} 로써 나타내었으며, 이 편차가 0.01을 초과하지 않을 때 열역학적으로 일치한다는 McDermott-Ellis의 주장에 따르면, 표 7의 삼성분계 데이터는 편차 D_{ab} 가 모두 약

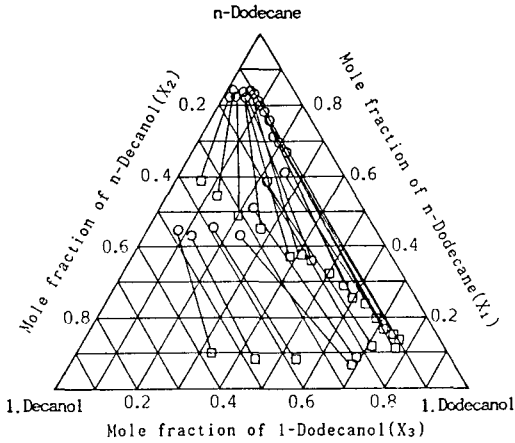


Fig. 3. Vapor-liquid equilibrium compositions of the system n-dodecane-1-Decanol-1-Dodecanol at 15 mbar.

0.006 이하의 수치를 가지므로 측정된 모든 데이터가 열역학적으로 잘 일치 한다고 할 수 있다.

Fig. 1은 내압의 용이성을 위해 n.dodecane-1.decanol, n.dodecane-1.dodecanol, 1.decanol-1.dodecanol 각 이성분계에 대한 기액상 조성을 x-y 좌표에 도시한 기액평형조성 도표이며 Fig. 2는 기액상 평형조성에 따른 비점 도표이다. 도표에서 보는 바와같이 n-dodecane-1.dodecanol, 1.decanol-1.dodecanol계의 경우 공비점은 발견되지 않았으며, 기액상 조성의 비교적 큰 편차로 인하여 감압증류를 의해 쉽게 분리할 수 있는 혼합물로 생각되나, n.dodecane-1.decanol계의 경우 n.dodecane의 액상조성 약 0.97에서 최소 공비점을 보여, 이의 정제 및 분리를 위해서는 요구하는 순수도에 따라 압력의 변화나 고비점의 제 3의 물질을 첨가하여 공비점을 이동 시킨 후 조업하여야 할 것으로 판단된다.

Fig. 3은 table 7의 삼성분계에 대한 기액상 평형조성을 삼각좌표에 도시한 도표로써 "□" 표시는 액상 평형조성을 나타내며, 그에 대응하는 기상평형조성은 "○" 표로 표시하였고 두 기액평형조성에는 직선으로 상호 연결하여 나타내었다.

5. 결 론

고급 알코올계 세제의 원료인 2가 알콜제조시 액상 산화반응 생성물질 n-paraffin-alcohol계 혼합물의 분리 공정 최적화 설계를 위해 측정된 n.dodecane-1.decanol-1.dodecanol 삼성분계 및 각 이성분 혼합물계의 15 mbar 정합 기액평형 데이터로부터 n.dodecane-1.dodecanol, 1.decanol-1.dodecanol계는 공비점은 없었으며,

상압하의 고비점으로 인해 감압증류를 하여야 하나, 기액상의 비점에 따른 기액상 조성의 비교적 큰 차이로 쉽게 분리할 수 있는 혼합물임을 알았다. n.dodecane-1.decanol계의 기액평형 데이터는, n.dodecane 액상 조성 약 0.97에서 최소 공비점을 보여 이의 분리를 위해서는 이 데이터가 15 mbar 감압하의 평형 데이터를 고려할 때 고비점의 제 3의 물질을 첨가하여 분리하여야 할 것으로 판단된다.

사용기호

- A,B,C : Constants of the Antoine equation
- A_{ij} : Parameter used in Margules, van Laar, Willson, NRTL, UNIQUAC equation
- g_{ij} : Interaction parameter in the NRTL equation
- O.F : Objective function
- P : Total pressure
- P_{io} : Vapor pressure of pure component i
- t : Temperature (°C)
- u_{ij} : Interaction parameter in UNIQUAC equation
- X_i : Liquid phase mole fraction of component i
- X_{ia} : Liquid phase molde fraction of component i at data point a
- Y_i : Vapor phase mole fraction of component i

Greek letters

- α_{ij} : Nonrandomness parameter
- γ_i : Activity coefficient of component i
- γ_{ia} : Activity coefficient of component i at point a
- λ_{ij} : Interaction parameter in Wilson equation

참고문헌

1. Prochazka, J. and Ettel, V.: *Prezemysl Chem.*, **37**, 720 (1958).
2. Veselov, V. V. and Sippeva, Z. V.: *Ind. Chem. Eng. Jan.* **12**, (1965).
3. Boss, B. D. and Hazlett, R. N.: *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **14**, 2 (1975).
4. Kang, Y., Cho, S. H., Park, S. J., Choi, M. J. and Lee, K. W.: *HWAHAK GONGHAK* **30**, 2 (1992).
5. Park, S. J., Lee, T. J., Kang, Y., Choi, M. J. and Lee, K. W.: *Energy*, **2**, 2 (1993).
6. Gmehling, J., Onken, U. and Schulte, H. W.: *J. Chem. Eng. Data*, **25**, 29 (1980).

7. Margules, M. and Sitzungsber, M.: Akad. Wiss. Wien, **104**, 1243 (1895).
8. van Laar : J. Z. Phys. Chem. **72**, 723 (1910).
9. Wilson, G. M.: J. Am. Chem. Soc., **86**, 127 (1964).
10. Renon, H. and Prausnitz, J.: AIChE J., **14**, 135 (1968).
11. Abrams, D. S. and Prausnitz, J. M.: AIChE J., **21**, 116 (1975).
12. Redlich, O. and Kister, A. T.: Ind. Eng. Chem., **40**, 341 (1948).
13. McDermott, C. and Ellis, S. R. M.: Chem. Eng. Sci., **20** (1965).
14. Gmehling, J. and Kolbe, B.: "Thermodynamik", Georg Thieme Verlag Stuttgart (1988).
15. Park, S. J. and Rhee, B. S.: HWAHAK GONGHAK, **25**, 3 (1987).
16. Park, S. J., and Schmidt, A. P.: HWAHAK GONGHAK, **29**, 2 (1991).
17. Gmehling, J., Onken, U. and Arlt, W.: "Vapor-liquid equilibrium data collection", DECHEMA (1981).