

저압하에서 2-methyl-2-propanol—2-butanone계의 기액평형치의 추산

The prediction of vapor-liquid equilibrium data for 2-methyl-2-propanol—2-butanone system at low pressure

심홍섭*, 류종하**

Shim Hong-Seub*, Rhew Jong-Ha**

<Abstract>

The Vapor-liquid equilibrium data for the binary system of 2-methyl-2-propanol—2-butanone are measured at subatmospheric pressure of 100, 200, 300, 400, 500, 600, 700 and 760 torr. This study shows that the relations between logarithmic values of relative volatility($\log \alpha$) and liquid phase composition(χ) in the above binary systems are expressed as a linear function. When the linear relationships of between logarithmic values of relative volatilities and liquid phase compositions in the binary systems of various pressure intersect at a point, this empirical equation can be applied to the systems of this kind. From these relations the vapor-liquid equilibrium data are estimated and compared with the measured values to be in a good agreement with in accuracy ± 0.0021 for the various pressure.

Key words: subatmospheric pressure, V-L-E prediction,
2-methyl-2-propanol—2-butanone

1. 서론

휘발성 혼합용액의 분리방법에는 용액을 가열 비등시킬때 액상과 기상중에 성분조성이 달

라지는 것을 이용한 증류공정이 있다. 이 증류공정은 기액평형치에 기초한 분리방법이다. 기액평형에 관한 연구에는 기액평형치를 측정하는 방법과 기액평형치를 추산하는 방법에 관한

* 정회원, 영남이공대학 물질공학계열 교수, 工博
계명대학교 대학원 졸업
705-037 대구 남구 대명 7동 1737
hsshim@ync.ac.kr

** 정회원, 영남이공대학 물질공학계열 교수, 工博
계명대학교 대학원 졸업
705-037 대구 남구 대명 7동 1737
jhrhew@ync.ac.kr

* Prof., Dept. of Chemical Industry,
Yeungnam College of Science & Technology
1737 Taemyeung-dong, Nam-Gu, Taegu, 705-037, Korea

** Prof., Dept. of Chemical Industry,
Yeungnam College of Science & Technology
1737 Taemyeung-dong, Nam-Gu, Taegu, 705-037, Korea

(이 논문은 2002학년도 영남이공대학 연구조성비 지원에 의한 것임)

연구가 이루어지고 있다. 본 연구에서 2-methyl-2-propanol-2-butanone 2성분계의 저압하에서의 기액평형치를 추산하는 추산식을 구하고자 한다. 2성분계의 기액평형치의 추산에 대한 것으로는 활동도계수와 액조성의 관계로부터 Margules식¹⁾, Van Laar²⁾, Wilson식³⁾, NRTL식⁴⁾ 및 UNIQUAC식⁵⁾ 등이 있고, 화학식의 관능기에 의한 추산법으로 ASOG법⁶⁾과 UNIFAC법⁷⁾이 있다. 또 휘발도와 액조성의 관계로부터 Prahl⁸⁾과 Park⁹⁾에 의해 추산식이 제안되어 있다.

Prahl은 3정수식을, Park은 비슷한 성분구조로 이루어진 2성분계에 대하여 상압하에서 2정수식을 발표한바 있다.

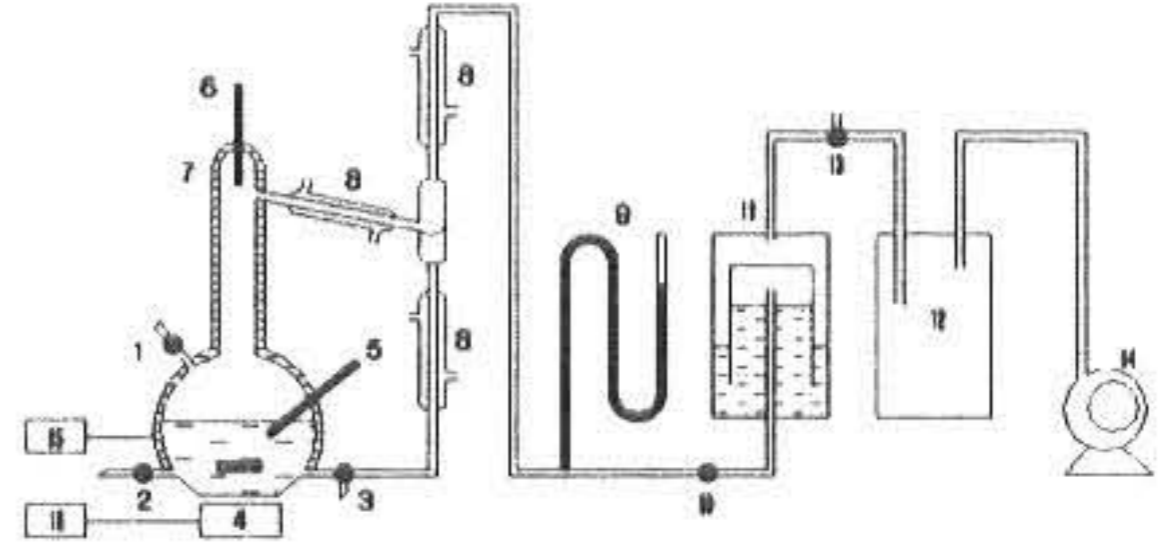
본 연구는 2-methyl-2-propanol-2-butanone계의 100, 200, 300, 400, 500, 600, 700 and 760 torr에서의 기액평형치를 측정하고 비휘발도와 액조성의 관계로부터 기액평형치를 추산하는 추산식을 구하였다. 이 추산식으로부터 구한 기액평형치의 추산치와 측정치를 비교검토하였다.

2. 측정장치 및 방법

기액평형치의 측정에 사용한 측정장치는 Fig. 1에 주어졌다. 측정방법은 미리 준비한 2-methyl-2-propanol-2-butanone 혼합액 약 250ml를 Fig.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 manostat⑪과 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 기액평형상태에 도달된 후 가열을 중지한다. cock⑩을 서서히 열고 cock⑬을 열어

서 장치내의 압력을 대기압으로 한 후 cock②, ③으로 시료를 10ml 정도 취하여 액상과 증기상의 조성을 분석하였다. 설정압력은 100, 200, 300, 400, 500, 600, 700 and 760torr로 설정하였으며, 분석방법은 밀도와 조성관계를 이용하여 분석하였다.



- | | |
|--------------------------------|-----------------|
| 1. Raw material inlet | |
| 2. Liquid phase outlet | |
| 3. Vapor phase outlet | |
| 4. Hot magnetic stirrer | |
| 5. Thermometer in liquid phase | |
| 6. Thermometer in vapor phase | |
| 7. Ni-Cr wire | 8. Condenser |
| 9. Manometer | 10. Cock |
| 11. Manostat | 12. Trap |
| 13. Cock | 14. Vacuum pump |
| 15. Transformer | 16. Transforme |

Fig.1 Schematic diagram of the experimental apparatus.

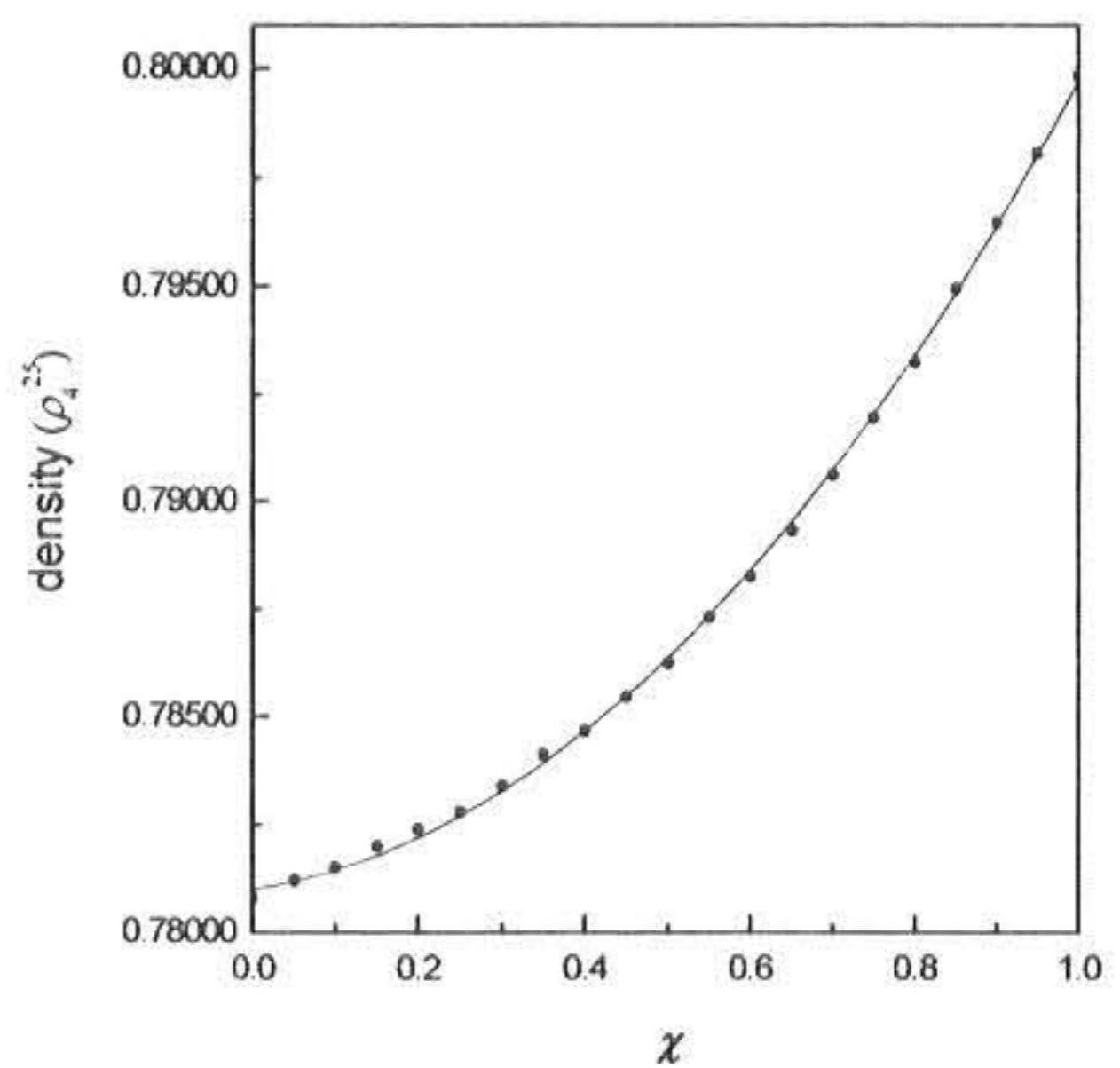


Fig.2 Relation between density and composition(χ) at 25°C.

Table 1. Vapor-Liquid Equilibrium Data for 2-methyl-2-propanol-2-butanone System at Subatmospheric Pressure

P=100torr						P=200torr					
t/°C	X ₁	Y _{exp.}	Y _{calc.}	Y _{diff.}	log _a 12	t/°C	X ₁	Y _{exp.}	Y _{calc.}	Y _{diff.}	log _a 12
26.8	0.047	0.043	0.041	0.002	-0.0404	43.0	0.062	0.056	0.058	-0.002	-0.0470
27.0	0.106	0.085	0.088	-0.003	-0.1060	43.2	0.112	0.103	0.102	0.001	-0.0408
27.4	0.169	0.132	0.135	-0.003	-0.1262	43.4	0.183	0.163	0.160	0.003	-0.0608
28.1	0.257	0.199	0.197	0.002	-0.1437	43.7	0.245	0.205	0.207	-0.002	-0.0998
28.6	0.312	0.235	0.234	0.001	-0.1692	43.9	0.309	0.254	0.255	-0.001	-0.1184
29.2	0.384	0.278	0.281	-0.003	-0.2092	44.2	0.354	0.290	0.288	0.002	-0.1276
29.8	0.452	0.324	0.327	-0.003	-0.2358	44.6	0.421	0.335	0.338	-0.003	-0.1594
30.5	0.509	0.370	0.367	0.003	-0.2468	45.3	0.506	0.404	0.402	0.002	-0.1793
31.0	0.552	0.399	0.398	0.001	-0.2686	46.2	0.591	0.466	0.469	-0.003	-0.2190
31.9	0.623	0.455	0.453	0.002	-0.2965	46.8	0.648	0.517	0.519	-0.002	-0.2355
32.6	0.675	0.496	0.498	-0.002	-0.3244	47.8	0.732	0.602	0.599	0.003	-0.2567
34.1	0.757	0.576	0.579	-0.003	-0.3604	48.6	0.783	0.655	0.655	0.000	-0.2789
35.4	0.830	0.667	0.668	-0.001	-0.3869	49.2	0.830	0.710	0.712	-0.002	-0.2998
35.7	0.843	0.688	0.686	0.002	-0.3865	50.1	0.886	0.793	0.790	0.003	-0.3072
37.2	0.926	0.827	0.825	0.002	-0.4179	51.0	0.927	0.854	0.856	-0.002	-0.3367
38.2	0.966	0.909	0.911	-0.002	-0.4540	51.9	0.971	0.936	0.938	-0.002	-0.3597
mean deviation				±0.0022		mean deviation				±0.0021	
P=300torr						P=400torr					
t/°C	X ₁	Y _{exp.}	Y _{calc.}	Y _{diff.}	log _a 12	t/°C	X ₁	Y _{exp.}	Y _{calc.}	Y _{diff.}	log _a 12
53.0	0.051	0.049	0.050	-0.001	-0.0183	60.6	0.041	0.044	0.042	0.002	0.0320
53.1	0.101	0.096	0.097	-0.001	-0.0245	60.4	0.083	0.085	0.084	0.001	0.113
53.2	0.178	0.167	0.164	0.001	-0.0335	60.4	0.125	0.120	0.123	-0.003	-0.0202
53.3	0.252	0.226	0.224	0.002	-0.0621	60.4	0.183	0.171	0.174	-0.003	-0.0358
53.6	0.313	0.271	0.272	-0.001	-0.0883	60.5	0.220	0.208	0.206	0.002	-0.0310
35.8	0.362	0.312	0.310	0.002	-0.0973	60.6	0.271	0.246	0.249	-0.003	-0.0567
54.2	0.437	0.366	0.368	-0.002	-0.1286	60.9	0.339	0.302	0.304	-0.002	-0.0738
54.7	0.503	0.417	0.420	-0.003	-0.1507	61.2	0.417	0.370	0.367	0.003	-0.0856
55.3	0.574	0.476	0.478	-0.002	-0.1712	61.6	0.458	0.427	0.425	0.002	-0.1069
56.0	0.647	0.545	0.542	0.003	-0.1847	62.0	0.531	0.457	0.460	-0.003	-0.1288
56.7	0.722	0.614	0.614	0.000	-0.2129	62.6	0.626	0.542	0.542	0.000	-0.1506
57.4	0.770	0.663	0.665	-0.002	-0.2309	63.1	0.668	0.583	0.581	0.002	-0.1581
57.9	0.820	0.721	0.722	-0.001	-0.2462	63.8	0.751	0.665	0.663	0.002	-0.1817
58.4	0.878	0.799	0.798	0.001	-0.2578	64.6	0.816	0.732	0.735	-0.003	-0.2105
59.4	0.922	0.865	0.863	0.002	-0.2660	65.3	0.875	0.805	0.808	-0.003	-0.2293
60.1	0.968	0.938	0.940	-0.002	-0.3009	66.2	0.947	0.913	0.911	0.002	-0.2311
mean deviation				±0.0018		mean deviation				±0.0023	

저압하에서 2-methyl-2-propanol-2-butanone계의 기액평형치의 추산

P=500torr						P=600torr					
t/°C	X ₁	Y _{exp.}	Y _{calc.}	Y _{diff.}	loga ₁₂	t/°C	X ₁	Y _{exp.}	Y _{calc.}	Y _{diff.}	loga ₁₂
66.7	0.048	0.052	0.051	-0.001	0.0366	72.2	0.038	0.042	0.041	0.001	0.0453
66.5	0.092	0.094	0.095	-0.001	0.0103	72.0	0.071	0.074	0.076	-0.002	0.0194
66.8	0.131	0.134	0.132	0.002	0.0113	71.8	0.125	0.131	0.129	0.002	0.0233
66.5	0.175	0.170	0.172	-0.002	-0.0152	71.7	0.171	0.175	0.173	0.002	0.0121
66.6	0.232	0.220	0.223	-0.003	-0.0298	71.8	0.242	0.235	0.237	-0.002	-0.0167
66.7	0.281	0.267	0.265	0.002	-0.0306	71.9	0.308	0.295	0.294	0.001	-0.0268
66.8	0.327	0.301	0.303	-0.002	-0.0524	72.0	0.352	0.334	0.331	0.003	-0.0347
67.0	0.390	0.355	0.356	-0.001	-0.0651	72.2	0.425	0.391	0.932	-0.002	-0.0612
67.2	0.443	0.403	0.399	0.004	-0.0712	72.4	0.476	0.434	0.436	-0.002	-0.0736
67.5	0.497	0.446	0.444	0.002	-0.0890	72.5	0.507	0.465	0.462	0.003	-0.0731
67.7	0.552	0.490	0.491	-0.001	-0.1080	73.2	0.627	0.566	0.568	-0.002	-0.1102
68.2	0.607	0.537	0.539	-0.002	-0.1244	73.6	0.683	0.621	0.620	0.001	-0.1189
68.7	0.672	0.602	0.599	0.003	-0.1318	74.2	0.762	0.702	0.699	0.003	-0.1333
69.3	0.749	0.677	0.675	0.002	-0.1534	74.9	0.841	0.786	0.786	0.000	-0.1584
70.1	0.833	0.764	0.767	-0.003	-0.1877	75.3	0.883	0.834	0.836	-0.002	-0.1767
71.3	0.921	0.882	0.880	0.002	-0.1193	76.2	0.953	0.931	0.929	0.002	-0.1769
mean deviation				±0.0021		mean deviation				±0.0019	
P=700torr						P=760torr					
t/°C	X ₁	Y _{exp.}	Y _{calc.}	Y _{diff.}	loga ₁₂	t/°C	X ₁	Y _{exp.}	Y _{calc.}	Y _{diff.}	loga ₁₂
76.6	0.057	0.064	0.062	0.002	0.0535	79.2	0.049	0.054	0.055	-0.001	0.0445
76.3	0.126	0.133	0.132	0.001	0.0270	78.8	0.124	0.134	0.132	0.002	0.0387
76.3	0.185	0.187	0.189	-0.002	0.0577	78.7	0.181	0.187	0.188	-0.001	0.0174
76.2	0.224	0.226	0.225	0.001	0.0550	78.6	0.235	0.236	0.238	-0.002	0.0024
76.2	0.264	0.262	0.261	0.001	-0.0045	78.7	0.276	0.277	0.275	0.002	0.0022
76.3	0.306	0.295	0.298	-0.003	-0.0227	78.9	0.323	0.316	0.317	-0.001	-0.0140
76.4	0.391	0.374	0.371	0.003	-0.0313	79.0	0.378	0.368	0.365	0.003	-0.0186
76.5	0.437	0.407	0.410	-0.003	-0.0534	79.2	0.452	0.426	0.429	-0.003	-0.0459
76.8	0.512	0.476	0.474	0.002	-0.0626	79.4	0.535	0.503	0.501	0.002	-0.0557
77.1	0.569	0.521	0.524	-0.003	-0.0841	79.6	0.577	0.539	0.538	0.001	-0.0669
77.6	0.652	0.596	0.599	-0.003	-0.1038	79.8	0.648	0.601	0.603	-0.002	-0.0871
78.0	0.738	0.682	0.682	0.000	-0.1184	80.1	0.713	0.662	0.665	-0.003	-0.1033
78.4	0.782	0.726	0.728	-0.002	-0.1316	80.6	0.795	0.745	0.748	-0.003	-0.1230
78.2	0.865	0.824	0.820	0.003	-0.1393	81.1	0.854	0.815	0.813	0.002	-0.1231
78.73	0.912	0.876	0.878	-0.002	-0.1664	81.4	0.905	0.875	0.873	0.002	-0.1338
80.3	0.962	0.947	0.945	0.002	-0.1513	81.9	0.951	0.931	0.932	-0.001	-0.1579
mean deviation				±0.0021		mean deviation				±0.0019	

먼저 알고 있는 조성에서 밀도를 측정하고 검량곡선에 주어졌다. 측정은 25°C의 항온상태에서 측정량곡선을 작성하여 분석하였다. 검량곡선은 Fig.2 하였고, 밀도측정기는 Anton Paar사의 DMA

4500 Density meter를 사용하였다

3. 실험결과 및 고찰

3.1 실험결과

본 연구의 2-methyl-2-propanol—2-butanone 2성분계의 압력변화에 따른 기액평형측정치는 Table 2와 Fig. 3-10에 주어졌다.

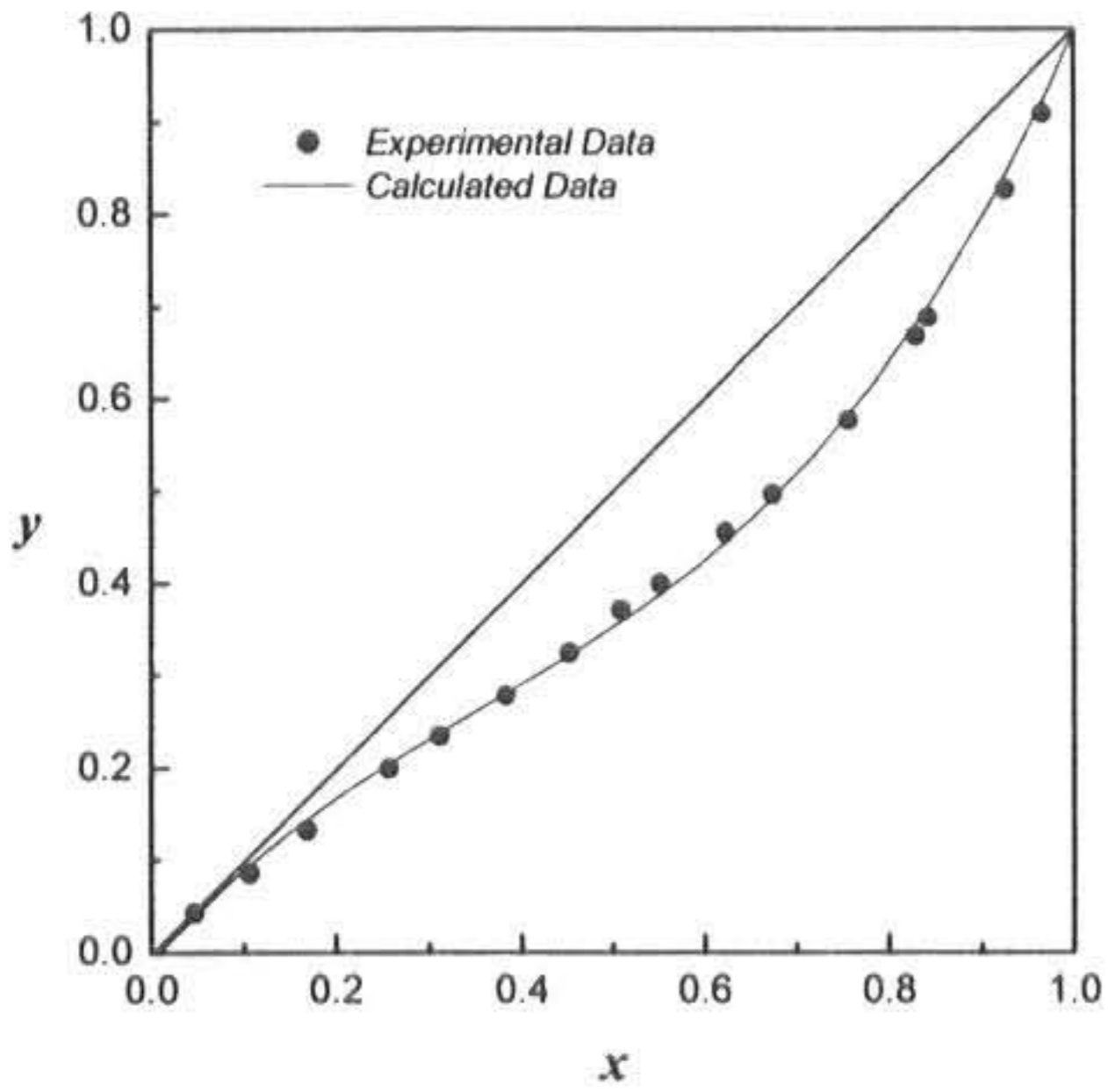


Fig. 3. x - y diagram for 2-methyl-2-propanol—2-butanone system at 100 torr

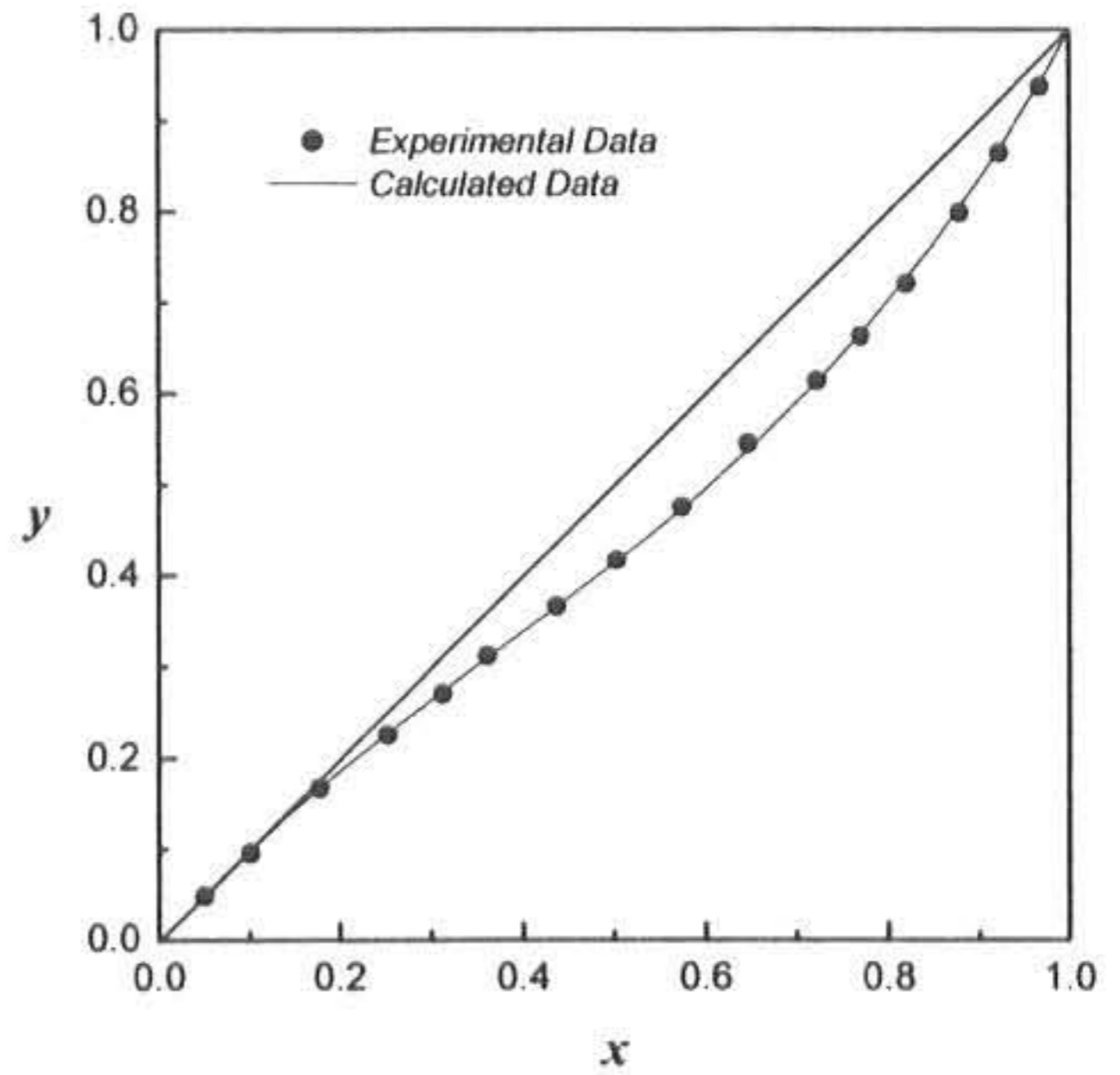


Fig. 5. x - y diagram for 2-methyl-2-propanol—2-butanone system at 300 torr

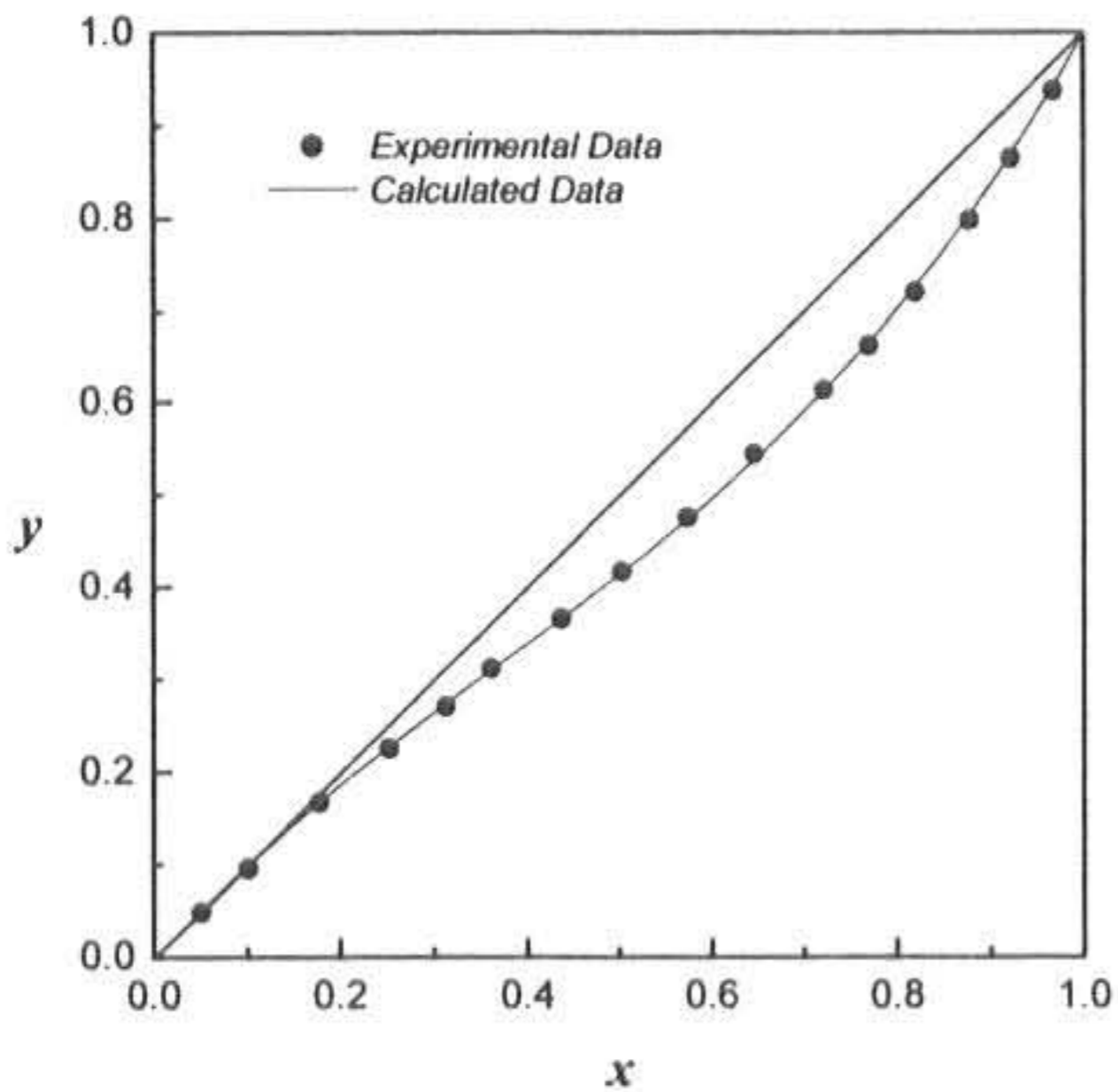


Fig. 4. x - y diagram for 2-methyl-2-propanol—2-butanone system at 200 torr

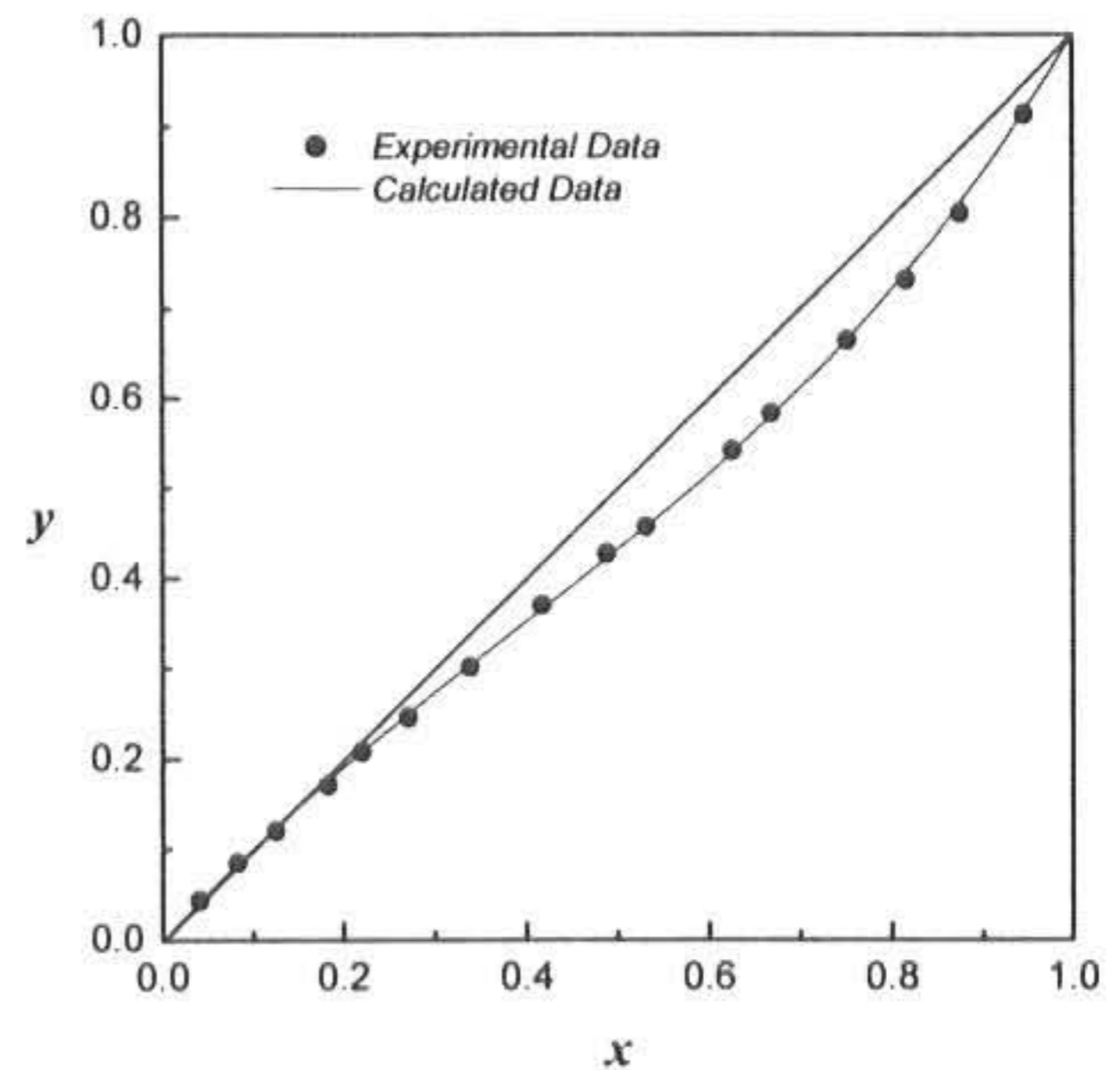


Fig. 6. x - y diagram for 2-methyl-2-propanol—2-butanone system at 400 torr

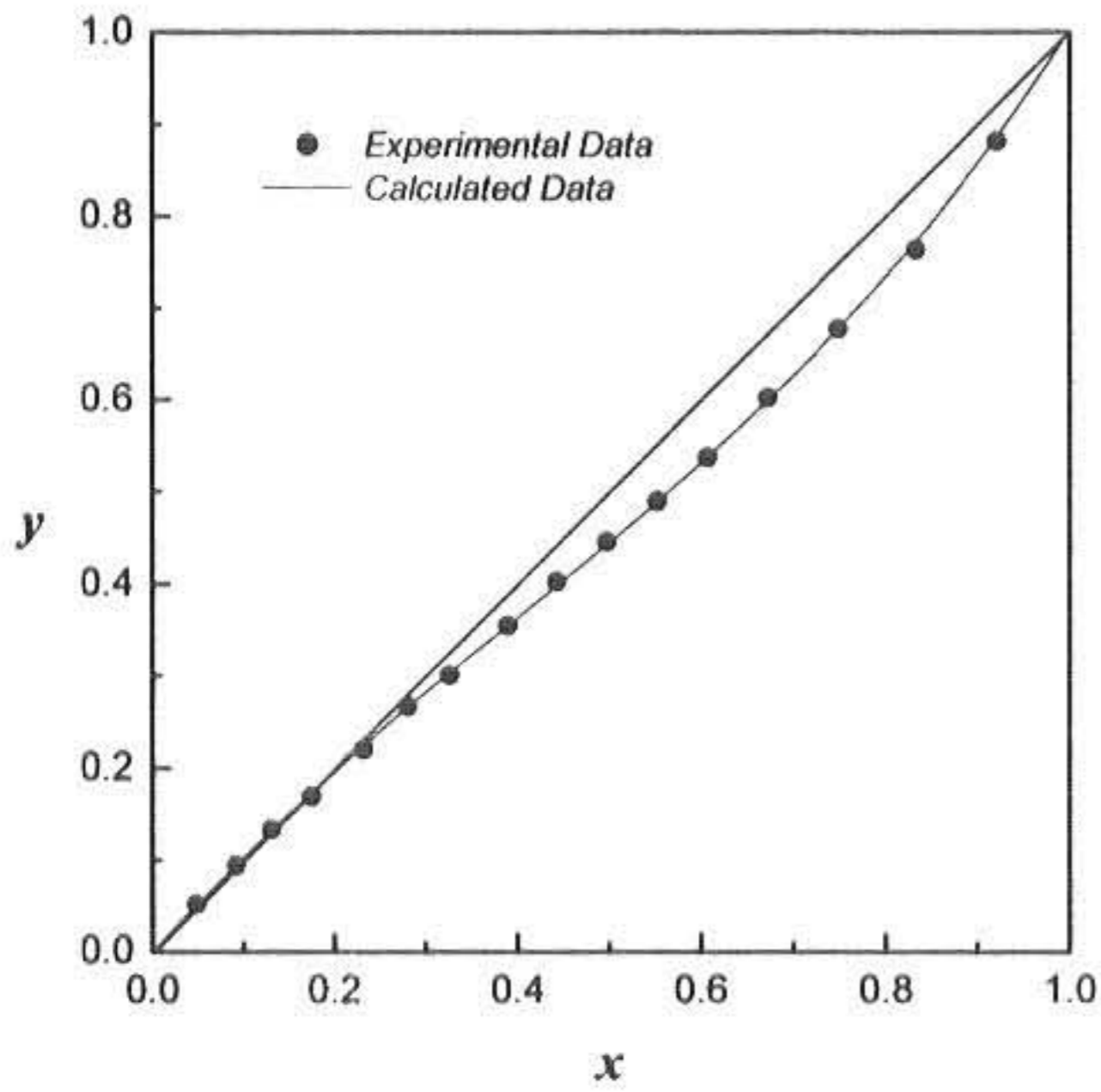


Fig 7. x - y diagram for 2-methyl-2-propanol-2-butanone system at 500 torr

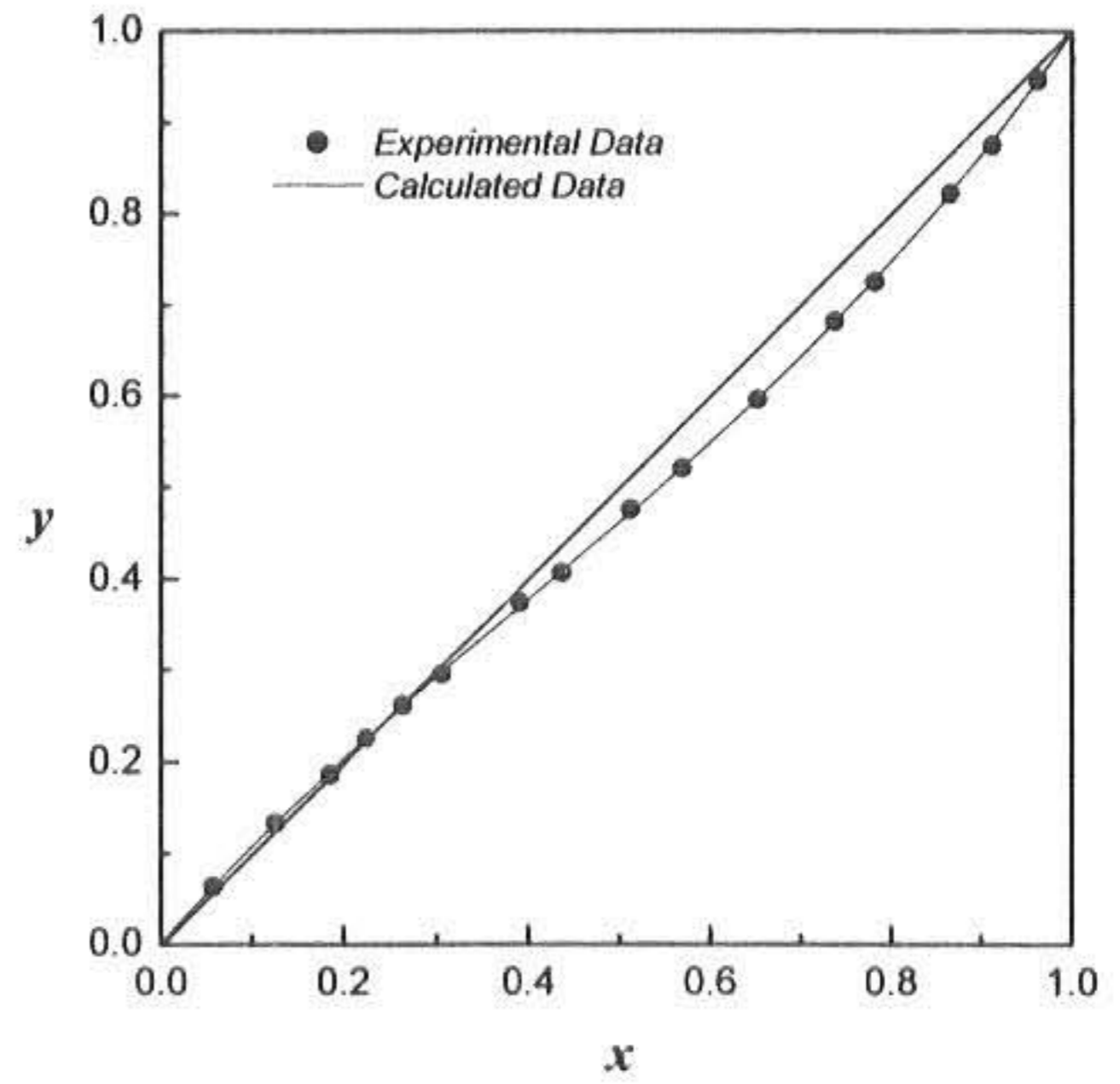


Fig. 9. x - y diagram for 2-methyl-2-propanol-2-butanone system at 700 torr

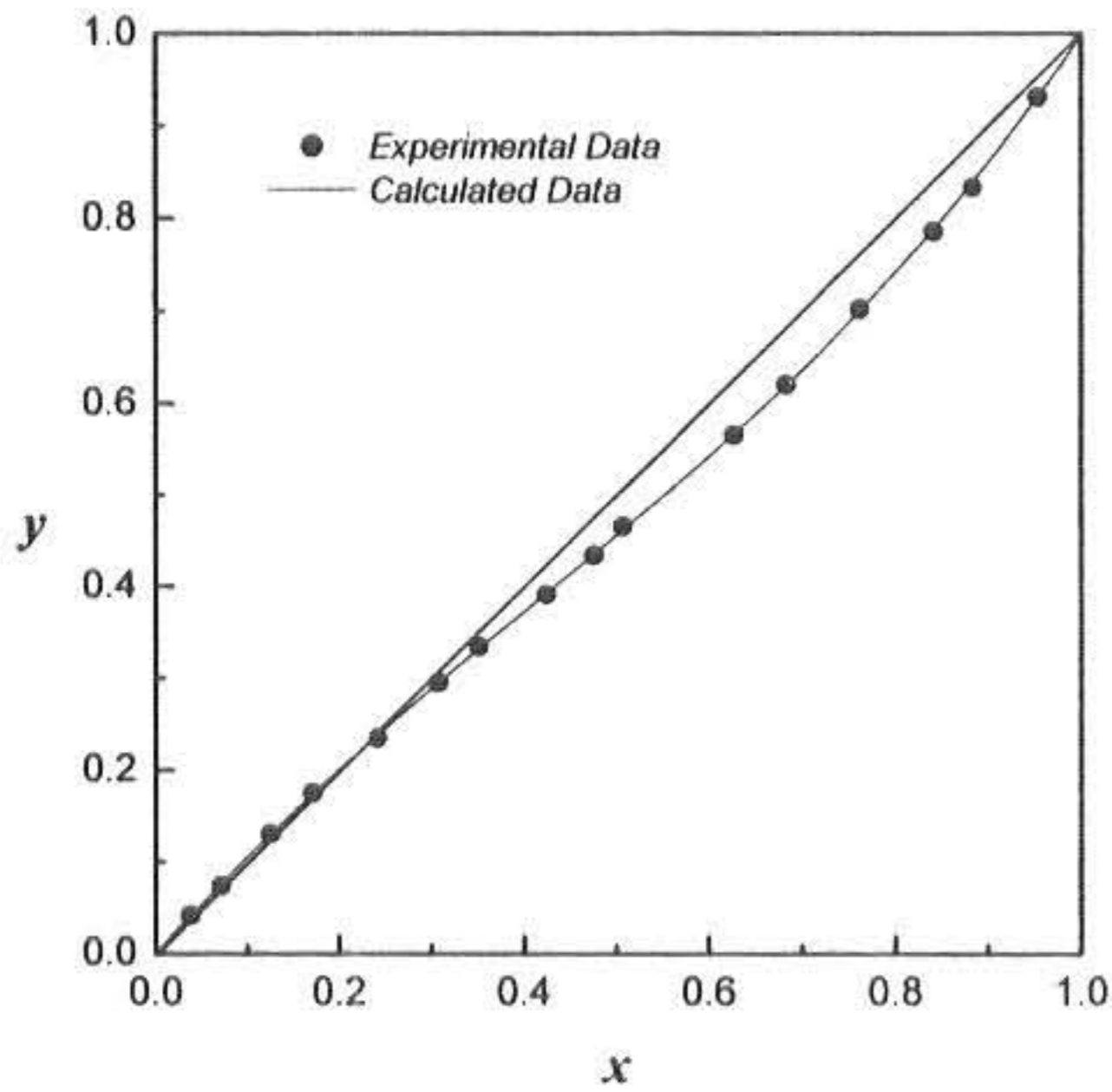


Fig. 8. x - y diagram for 2-methyl-2-propanol-2-butanone system at 600 torr

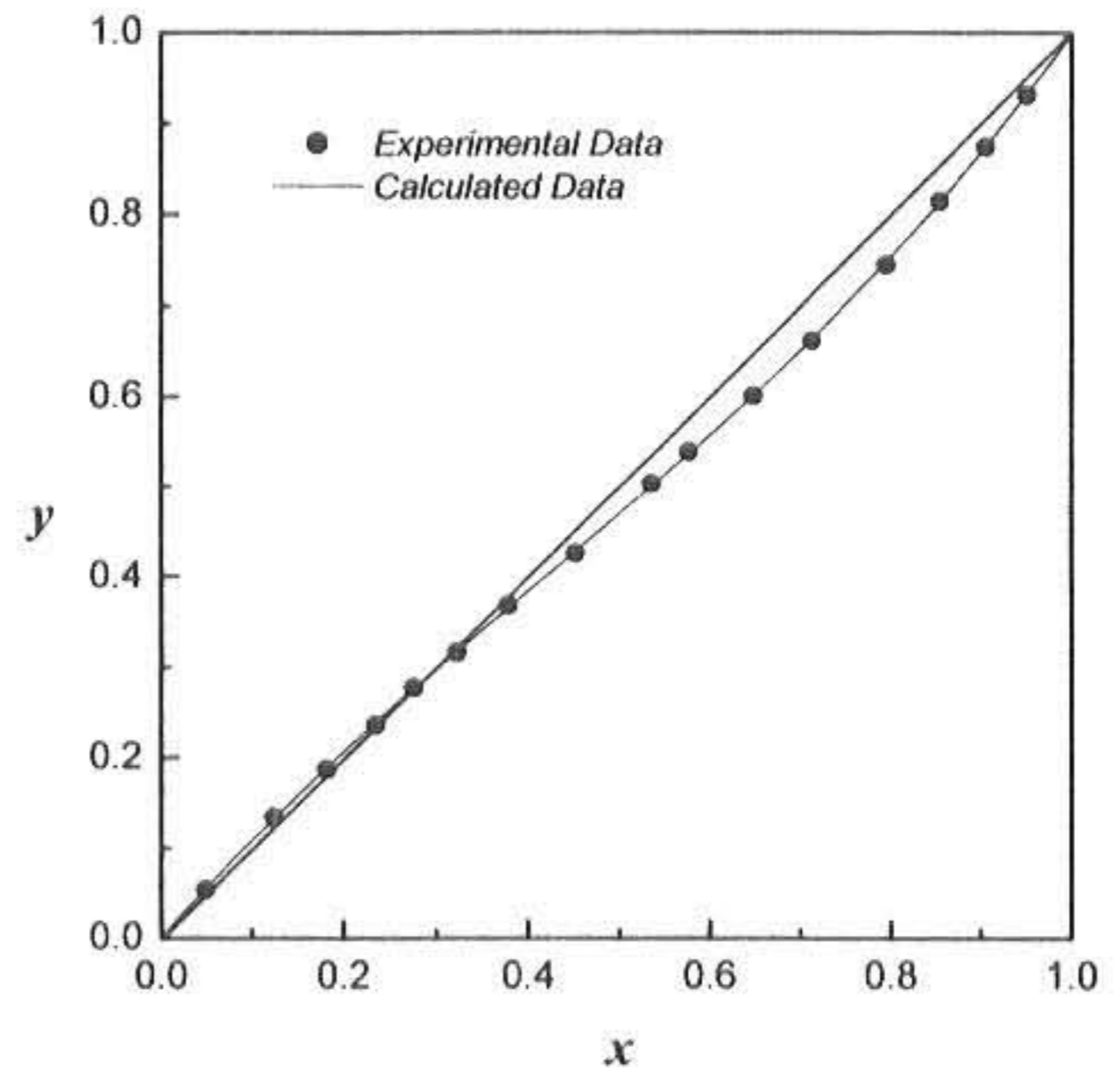


Fig. 10. x - y diagram for 2-methyl-2-propanol-2-butanone system at 760 torr

3.2 고찰

기액평형치의 추산에는 활동도계수를 이용하는 방법과 비휘발도를 이용하는 방법이 있다.

본 연구는 비휘발도와 액조성의 관계로부터 2성분계의 기액평형치를 추산하는 식을 얻고자 한다.

2성분계의 기액평형치에서 비휘발도의 대수치($\log \alpha$)와 액조성(χ)를 직교좌표에 plot 했을 때 직선이 이루어지는 계와 직선이 되지 않는 계가 있으며, 직선이 이루어지더라도 압력변화에 대한 직선의 기울기 변화가 일정한 것과 일정하지 않은 것도 있다. 본 연구의 2-methyl-2-propanol-2-butanone 2성분계의 압력변화

즉 100, 200, 300, 400, 500, 600, 700 and 760torr에서의 기액평형치의 비휘발도의 대수치와 액조성의 관계는 직교좌표상에서 직선이 이루어지고 일정한 기울기변화를 알 수 있었다. 따라서 추산식을 구하고 측정치와 추산치를 비교검토하였다.

다음에 (1)식은 기액평형치를 이용하여 비휘발도를 구하는 식이다.

$$\alpha_{12} = \frac{y_1}{x_1} / \frac{y_2}{x_2} \quad (1)$$

여기서 구한 비휘발도와 액조성의 관계로부터 기액평형치를 추산하는 식을 구하고, 이 식으로부터 구한 추산치와 측정치를 비교검토하였다. 본 연구에서는 2-methyl-2-propanol—2-butanone 2성분계의 대기압 이하의 압력변화에 대한 기액평형치로부터 구한 비휘발도의 대수치($\log \alpha$)와 액조성(x)의 관계를 직교좌표에 plot하면 Fig. 11과 같이 압력에 따라 직선이 이루어지고, 또한 각각의 직선의 기울기의 오차

가 ± 0.0015 의 범위에서 좌표 $P(-0.545, 0.180)$ 에서 한점에 교차하는 것을 확인하고 다음과 같은 2정수 추산식을 구하였다.

Fig. 12는 Fig. 11의 축약된 그림으로 비휘발도의 대수치($\log \alpha$)를 종축으로, 액조성(x)를 횡축으로 하여 x 대 $\log \alpha$ 의 직선이 점 P 에서 교차할 때 직선의 기울기를 m 이라하면 다음에 (2)식이 된다.

$$\begin{aligned} \tan \theta &= m, & m < 0 \\ -m &= \frac{H - \log \alpha}{x + L} \end{aligned} \quad (2)$$

여기서 (2)식을 $\log \alpha$ 에 대해서 정리하면 다음(3)식의 결과를 얻는다.

$$\log \alpha = H + m(x + L) \quad (3)$$

2-methyl-2-propanol—2-butanone 2성분계의 대기압 이하의 압력변화에 대하여 Fig. 11에서 구한 P 점의 좌표 L 값(거리)과 H 값을 (3)식에 대입하면 다음에 (4)식을 얻는다.

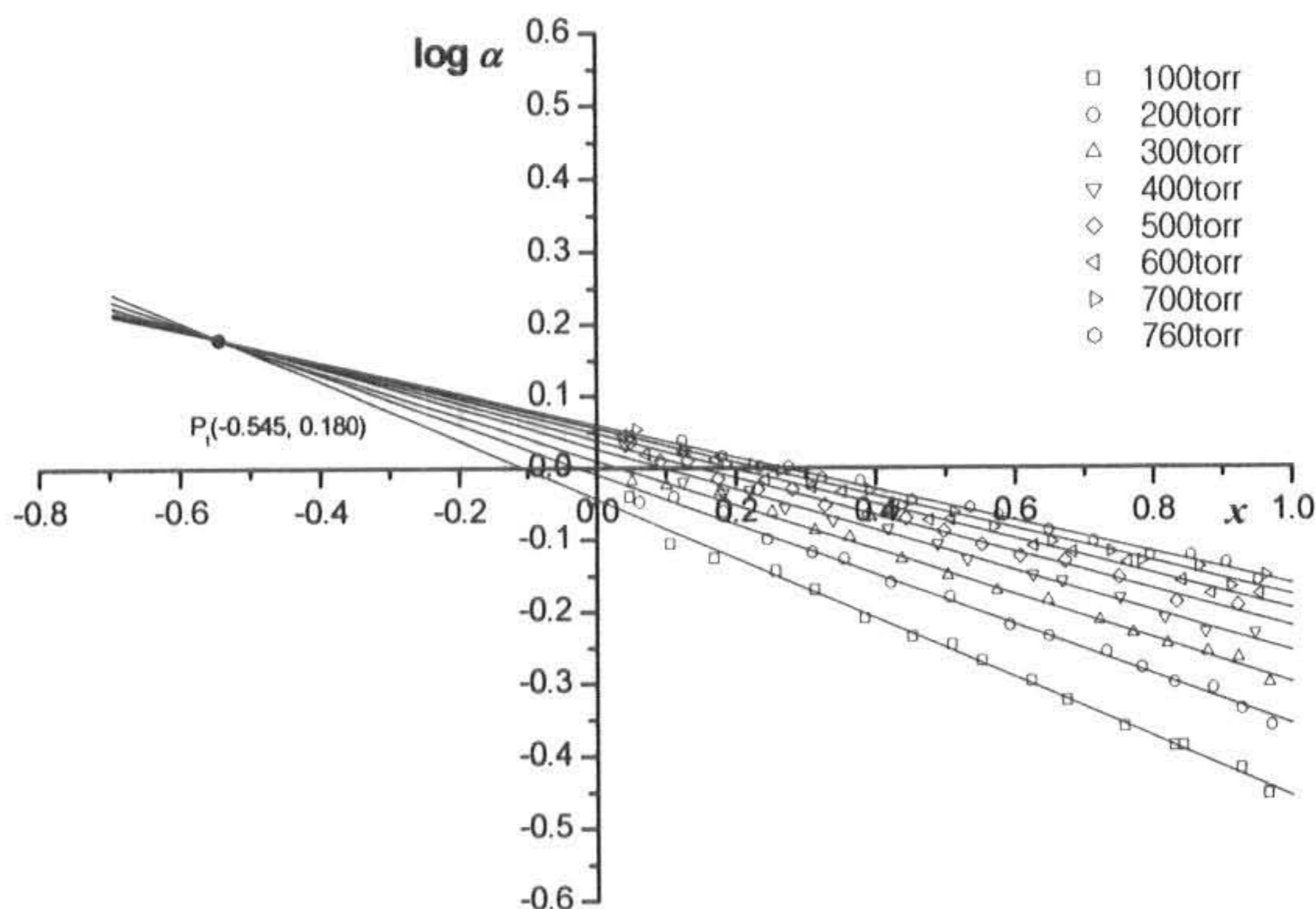


Fig. 11. Relation between $\log \alpha$ and x for 2-methyl-2-propanol—2-butanone system at subatmospheric pressure.

$$\log \alpha = 0.0180 + m(\chi + 0.545) \quad (4)$$

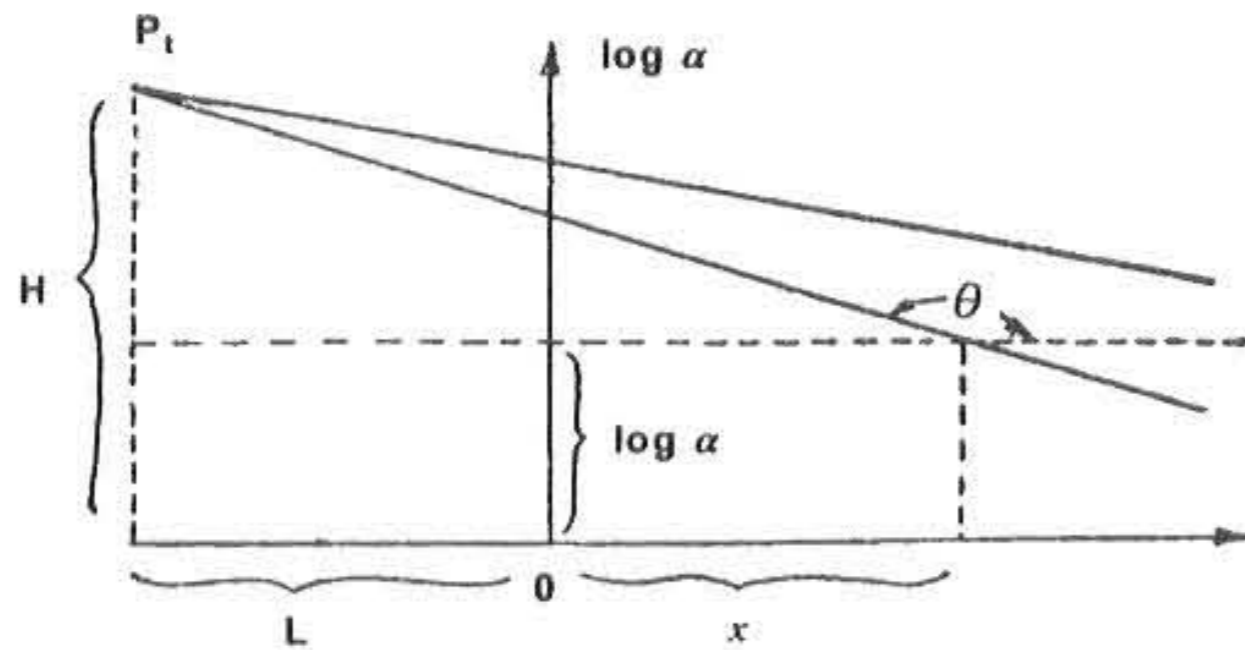


Fig. 12. $\log \alpha$ vs. χ

(4)식이 2-methyl-2-propanol-2-butanone 2성분계의 대기압 이하의 압력변화에 대한 기액평형치를 추산하는 추산식이 된다.

2-methyl-2-propanol-2-butanone 2성분계의 대기압 이하의 압력변화에 대하여 각각의 직선의 기울기(m)만 얻어지면 $\log \alpha$ 와 χ 의 관계식을 구할 수 있다.

따라서 Fig. 11에서 각 직선의 기울기를 (4)식에 대입하여 정리하면 다음의 (5)식과 같이 2정수 추산식을 얻게 된다. 여기서 액조성(χ)는 2-methyl-2-propanol을 나타내고 α 는 2-butanone에 대한 2-methyl-2-propanol의 비휘발도이다.

$$\log \alpha = m\chi + b \quad (5)$$

여기서 m은 기울기이고, b는 직선의 절편이 된다. (5)식의 압력변화에 대한 기울기 m값과 절편 b값은 다음의 Table 2에 주어졌다.

Table 2. slope(m) and intercept(b)

Pressure (torr)	Slope(m)	Intercept(b)
100	-0.411	-0.044
200	-0.364	-0.010
300	-0.310	0.010
400	-0.282	0.025
500	-0.262	0.036
600	-0.245	0.045
700	-0.232	0.054
760	-0.221	0.055

임의의 액조성 χ 에 대하여 (5)식에서 구한 α 값을 (1)식에서 정리한 다음의 (6)에 대입하여 y값을 구할 수 있다.

$$y = \frac{\alpha\chi}{1 + (\alpha - 1)\chi} \quad (6)$$

Table 1과 Fig. 3~10에 주어진 것과 같이 측정치와 추산식 (5)에서 구한 추산치를 비교 검토한 결과 전 조성범위에서 ± 0.0021 의 오차 범위 내에서 잘 일치하고 있다.

4. 결론

2-methyl-2-propanol-2-butanone 2성분계의 대기압 이하의 압력변화 즉 100, 200, 300, 400, 500, 600, 700 and 760torr에서 기액평형치를 측정하여 Table 1에 주어졌다. 측정한 기액평형치로부터 구한 비휘발도의 대수치($\log \alpha$)와 액조성(χ) 관계는 각각의 압력에 따라 직선이 되고 이들 직선이 기울기의 오차가 ± 0.0015 범위에서 한점 P(-0.545, 0.180)에서 교차하는 것을 확인할 수 있었다.

이러한 결과를 이용하여 (4)식을 유도하고 이 (4)식으로부터 각각의 압력에 따른 2정수 추산식(5)을 얻었다. (5)식의 기울기 m값과 절편 b값은 Table 2에 주어졌다. 또한 측정치와 추산식으로부터 구한 추산치를 비교검토한 결과 그 오차 범위가 ± 0.0021 로서 잘 일치함을 알았다. 따라서 본 논문에서 제안한 추산식은 2-methyl-2-propanol-2-butanone 2성분계의 대기압 이하의 압력변화에 따른 기액평형치를 추산하는 추산식으로 이용할 수 있음을 확인하였다.

Nomenclature

- χ : mole fraction in liquid phase
- y : mole fraction in vapor phase
- α : relative volatility
- P_t : point H : height
- L : length m : slope

subscripts

- 1 : represent component cyclohexanol

2 : represent component cyclohexanon
calc. : calculation diff. : difference

참고문헌

- 1) Margules M ; Stgber. Akad. Wiss. Wien, Math. Naturwiss. Klasse(II). **104**, 1234(1895)
- 2) Van Laar J. J. ; Z. Phys. Chem. **72**, 723(1910)
- 3) Wilson G. M. ; J. Amer. Chem. Soc. **86**, 127(1964)
- 4) Renon H., Prausnitz Z. M. ; AIChE J. **14**, 135(1968)
- 5) Abrams D. S., Prausnitz. J. M. ; AICHE J. **21**, 116(1975)
- 6) Kojima K., Tochigi K. ; "Prediction of vapor-liquid equilibria by the ASOG method" Kodansha-Elsevier(1979)
- 7) Fredenslund A., Gmehling J., Rasmussen P.; "Vapor-liquid equilibria using UNIFAC" Elsevier(1977)
- 8) Prahl W. H. ; Ind. Eng. Chem. **43**, 1767(1951)
- 9) Park W. K. ; Ph.D. Thesis Inha Univ.(1973)

(2003년 9월25일 접수, 2004년 2월20일 채택)