

TAME 혼합계의 60℃ 등은 기액평형

오 중 혁 박 소 진
 충남대학교 공과대학 화학공학과

Isothermal Vapor-Liquid Equilibria for the systems containing TAME at 60℃

Oh Jong-Hyeog Park So-Jin
 Department of Chemical Engineering, Chungnam National Univ.

서론

대기오염등의 환경문제로 인해 자동차 휘발유의 옥탄가 향상제로 납함유 물질을 사용할 수 없는 현실에서 알킬납(TML, TEL)을 대용하는 옥탄가 향상제의 필요는 절실해졌다. 이런 목적에서 개발되어진 TBA, MTBE, TAME, ETBE 등은 물질내에 산소를 함유하는 합산소 화합물로서 휘발유에 일정량을 첨가함으로써 자동차 배기가스내의 공해물질 배출량을 감소시킬 수 있어 환경문제 해결에 도움을 줄 수 있는 성분들이다[1]. 이미 국내에서도 휘발유의 옥탄가 향상제로 MTBE 등의 물질을 첨가하고 있으며, 국내 및 국외의 많은 문헌에서도 MTBE 혼합물의 기액평형 데이터 및 과잉성질 데이터, 그리고 무한 희석상태의 성질데이터 등의 연구결과가 발표되고 있는 실정이지만 TAME($C_2H_5C(CH_3)_2OCH_3$; *Tert*-Amyl Methyl Ether) 혼합계의 경우는 기 발표된 데이터가 거의 없는 실정이다. 그러므로 본 연구에서는 TAME 혼합계의 등은 기액상평형을 정적 방법의 한가지인 headspace gas chromatography 방법[2]에 의해 60℃에서 실험해보았다.

이론

기액평형에서 용매의 퓨가시티는 기액상의 온도나 화학 포텐셜과 함께 기상과 액상에서 서로 같으므로

$$f_i^v = f_i^l \quad (1)$$

(1)식을 기액상 간의 일반적인 상평형식으로 나타내면 (2)식과 같이 쓸 수 있다.

$$y_i \phi_i P = x_i \gamma_i \phi_i^s P_i^s \exp\left(\frac{V_i(P - P_i^s)}{RT}\right) \quad (2)$$

낮은 압력이라면 (3)식과 같은 간단한 기액상평형식으로 나타낼 수 있다.

$$y_i P = x_i \gamma_i P_i^s \quad (3)$$

Kolb[3]는 실험을 통해 G.C의 크로마토그램 peak 면적은 증기압과 비례한다는 사실을 입증하였고, 이를 열역학적 관계수식을 이용하여 나타내면 (4)식과 같고 이를 크로마토그램의 peak 면적에 연결하여 식 (5)과 같이 나타낼 수 있다.

$$A_i = C_1 P_i \quad (4)$$

$$\gamma_i = \frac{A_i}{x_i A_i^s} \quad (5)$$

여기서 C_1 은 calibration constant이고 A_i , A_i^s 는 i 성분의 peak 면적과 i 순수성분의 peak 면적을 나타낸다.

Gibbs-Duhem식으로 부터 Redlich-Kister는 열역학적 일치성 시험을 위해 (6)의 적분식[4]을 유도하였고, 기액평형 데이터가 이를 만족한다면 정확도의 필요조건을 갖추었다고 말할 수 있다.

$$\int_0^1 \ln\left(\frac{\gamma_1}{\gamma_2}\right) dx_1 = 0 \quad (6)$$

(5)식을 이성분계에 대해 정리하고 (6)식과 연결하면 다음의 (7)식을 얻는다.

$$\int_0^1 \ln\left(\frac{x_2 A_1}{x_1 A_2}\right) dx_1 = \ln\left(\frac{A_1^0}{A_2^0}\right) \quad (7)$$

(7)식에서 A_1^0/A_2^0 는 처음 glass vial에 주입하였던 혼합물의 액상조성 x_i 와 적분기로 부터 적분되어 나온 크로마토그램의 봉우리 면적 A_i 로 부터 계산해 낼 수 있다. 이때 (7)식 좌변의 적분은 Simpson법으로 행하였다. 계산된 $\ln(A_1^0/A_2^0)$ 값을 이용해 활동도계수의 비인 γ_1/γ_2 의 값을 구할 수 있으며 식 (8)와 (9)을 이용하여 각각의 활동도계수를 구할 수 있다.

$$\ln \gamma_1 = \int_0^1 \ln(\gamma_1/\gamma_2) dx_1 + x_2 \ln(\gamma_1/\gamma_2) \quad (8)$$

$$\ln \gamma_2 = \int_0^1 \ln(\gamma_1/\gamma_2) dx_1 - x_1 \ln(\gamma_1/\gamma_2) \quad (9)$$

각각의 활동도계수를 일반적인 기액평형식인 식(4)에 대입하여 전압력 P를 구할 수 있고 이어서 기상 물분율 및 분압을 계산할 수 있다. 그리고 glass vial내에서 처음에 주입한 액상은 기상으로 휘발하여 상호간에 평형에 도달하게 되므로 기상으로 휘발된 양을 SRK 상태방정식으로 계산하고 초기의 값을 변화시켜 재계산하는 방법으로 실제 액상농도를 계산하였다. SRK 상태방정식의 계산시 사용되는 임계온도, 임계압력 및 acentric factor 등의 값은 문헌의 값을 직접 이용하였고, TAME의 경우에 직접 구할 수 없었던 매개변수인 임계압력은 Lyderson, Jobak, Ambrose 등의 방법에 의해 추산된 값을 평균하여 사용하였으며, acentric factor는 Lee-Kesler방법[5]으로 예측한 값을 이용하였다.

계산된 기액평형 데이터는 정온하의 몰당 과잉 Gibbs energy를 표기하는 일반적인 g^E 모델식에 합치시켜 그 상관관계를 알아보았다.

실험

각 이성분계 기액평형 실험에 사용한 시약은 Aldrich, Merck사의 시판시약으로 모두 처리전 순도는 99.5~99.8 wt% 정도 이었다. 시료내의 불순물의 존재는 평형시 증기압이 변하는 결과를 초래할 수 있으므로 실험전 molecular seive 3Å를 사용하여 drying 하였고, 이런 처리후의 순도는 G.C 분석을 통해 99.8~99.9 wt% 정도로 나타났다. H.S.S에서 액상과 평형에 도달한 기상 평형조성은 transfer line을 통해 G.C로 주입되고 분석되게 된다. 중량을 이용한 혼합시료의 제조 및 H.S.G.C방법에 의한 기액평형 실험에서 기상 평형조성의 분석에 사용한 분석조건은 Table 1.에 나타내었다.

결과 및 토론

TAME와 alcohol($C_1 \sim C_4$) 전 혼합계의 경우에 불용영역이 존재하는 혼합계는 없었다. Methanol+TAME 혼합계의 경우 methanol 조성 약 0.75에서 공비점을 가지고 있었다. 그리고 ethanol+TAME 혼합계는 역시 ethanol 조성 약 0.51에서 공비점을 보였음을 알 수 있었다. TAME+1-propanol 혼합계는 60°C에서 TAME 조성 0.87부근에서 공비점을 나타냈다. 단지 TAME+1-butanol 혼합계만이 공비점을 갖지 않는 것으로 나타났다. 실험으로 얻은 기액평형조성은 g^E 모델식에 그 상관관계를 알아보았는데 전 혼합계에서 모두 1% 미만의 편차를 보임을 알 수 있었고

이를 통해 실험의 정확성을 확인할 수 있었다. 이 결과는 Table. 2.에 나타내었다.

Table 1. Apparatus and experimental conditions.

Weighing	Satorius A 200S ($\pm 10^{-4}$ g)	
Headspace Sampler (HP 19395A)	Bath Temp.	60°C
	Carrier Gas	He (99.9999%)
	Equil. Time	About 2 Hours
G.C (HP 5890 ser.II)	Column	HP-FFAP (polyethyleneglycol) 25m \times 0.2mm \times 0.3 μ m
	Detector	TCD(Thermal Conductivity Detector)
	Carrier Gas	He (99.9999%)
	Inj. Temp.	150°C
	Det. Temp.	200°C
	Oven Temp.	90°C (isothermal) about 5 min
Analysis Result	HP 3394 Integrator	

Table. 2. g^E model parameters for the systems containing TAME at 60°C

CONSTANT	A ₁₂	A ₂₁	α	MEAN DEV. ΔY
methanol+TAME				
Margules	1.3406	1.3696		0.0048
van Laar	1.3406	1.3700		0.0048
Wilson	1323.1420	-203.0399		0.0043
NRTL	642.7608	615.5473	0.6462	0.0054
UNIQUAC	-150.8274	994.4824		0.0047
ethanol+TAME				
Margules	1.2949	1.0073		0.0064
van Laar	1.3256	1.0114		0.0064
Wilson	1239.5188	-282.7274		0.0053
NRTL	141.5769	747.2891	0.3000	0.0061
UNIQUAC	-249.3883	817.7010		0.0066
TAME+1-propanol				
Margules	0.8454	1.1859		0.0032
van Laar	0.8618	1.2205		0.0028
Wilson	-223.4228	1073.9301		0.0031
NRTL	643.2397	293.0392	0.7541	0.0040
UNIQUAC	663.7065	-258.3638		0.0030
TAME+1-butanol				
Margules	0.7921	1.1927		0.0031
van Laar	0.8139	1.2470		0.0028
Wilson	-142.9007	1003.3880		0.0030
NRTL	869.4554	-47.2758	0.3000	0.0029
UNIQUAC	580.4107	-249.2854		0.0029

Fig. 1.~2.에는 내삼의 용이성을 위해 TAME와 alcohol 혼합계의 60°C 등은 기액 평형조성을 도시하였다. 또한 UNIFAC식으로 계산한 60°C에서의 등온 기액평형 조성을 함께 도시하였는데 TAME+1-butanol 혼합계가 비교적 큰 편차를 보였고 다른 혼합계는 작은 편차를 보였다. Fig. 3.에는 TAME를 제 1성분으로 놓았을 때

의 기액평형을 비교 도시하였는데, alcohol의 탄소수가 증가할수록 공비조성과 이상성으로부터의 양의 편차가 증가하는 경향을 보이고 있었다.

위에서 알아본 결과로 혼합계에 공비점이 존재하는 TAME+methanol, +ethanol, +1-propanol 혼합계의 경우 공비조성 이상의 순도로 분리정제하기 위해서는 제3의 물질을 첨가하는 증류방법이나, 압력을 변화시켜 분리하는 방법을 모색해야 한다는 것을 알 수 있다.

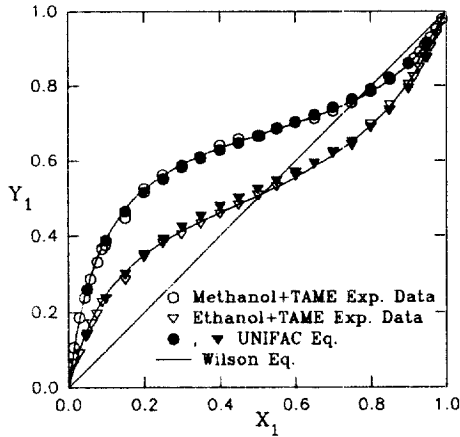


Fig. 1. VLE composition of the methanol+TAME and ethanol+TAME systems at 60°C.

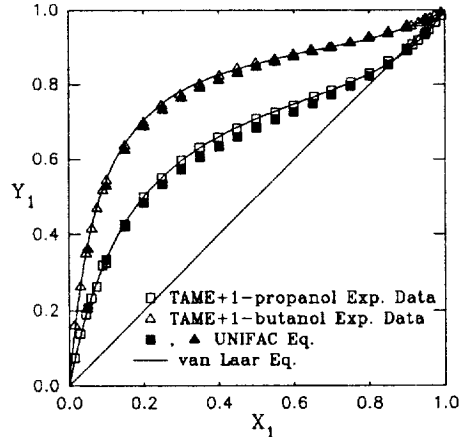


Fig. 2. VLE composition of the TAME+1-propanol and TAME+1-butanol systems at 60°C.

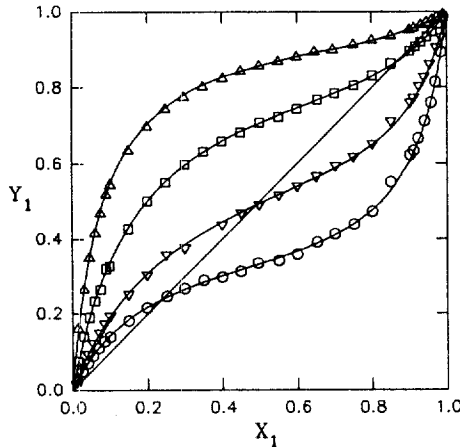


Fig. 3. VLE data of the TAME(1)+alcohol(2) systems (Same symbols are used in Fig. 1. and 2.).

참고문헌

1. 김형민 : 석유화학, 한국 석유화학 공업협회, 44 (1993)
2. 오종혁, 박소진, 유승곤, 이영길 : 화학공학, 32, 4 (1994)
3. Kolb, B. : *J. Chromatogr.*, 122 (1976)
4. Redlich, O. and Kister, A.T. : *Ind. Eng. Chem.*, 40, 345 (1948)
5. Reid, R. C., Prausnitz, J. M. and Poling, B. E. : " The properties of Gases & Liquids ", 4th ed., McGraw-Hill (1987)