

메탄올과 디메틸카보네이트 혼합물의 감압 기액 상평형에 관한 연구

이상훈, 배원, 김화용
 서울대학교 응용화학부, 화학공정신기술연구소

Vapor-Liquid Equilibria of Methanol and Dimethyl carbonate mixtures

Sanghoon Lee, Won Bae, Hwayong Kim

School of Chemical Engineering and Institute of Chemical Processes, Seoul National University

서론

Dimethyl carbonate(이하 DMC)는 환경친화적이고 생분해성을 가진 화학물질로 기존의 폴리카보네이트 제조공정에서 카르보닐화제인 phosgene을 대체하는 물질로 각광받고 있는 diphenyl carbonate의 원료가 된다. 또한 옥탄 강화제로서 수질오염원이며 난생분해성인 가솔린 첨가제 MTBE를 대체하는 물질이다.

DMC의 제조나 이용에 관한 많은 연구가 진행되고 있지만 공정에 필요한 DMC와 다른 물질간의 상평형 데이터는 충분하지 않다. 특히 폴리카보네이트 제조 공정에서는 DMC가 공정 단계에서 중간체로 제거되어야 하며 이를 위한 증류탑 설계를 위해 DMC와 다른 원료와의 기액상평형 데이터가 더욱 필요하다.

이번 실험은 혼합물의 액상 조성(x)과 온도(T)를 변화시키면서 압력을 얻는 방법에 의해 메탄올과 DMC의 감압 기액 상평형 데이터를 얻고자 함이 목적이다. 기상 조성은 PRSV 상태 방정식을 이용하여 계산했다.

본론

1. 실험방법

1.1 실험 장치 개요

이번 실험은 static method를 이용하여 T-P-x를 측정하였다. Static method는 circulation method에 비해 평형에 도달하는 시간이 늦지만 기상을 분석하지 않아도 된다는 장점을 가지고 있다. 액상 조성은 주입량에 의해 결정되며 기상 조성은 평형 관계식에 의해 결정된다. 이때 완전한 degassing이 필수적이다.

본 장치는 최대 110°C, 50 psi의 실험조건에서 기액 평형을 실험할 수 있도록 설계되었다. 장치의 구성은 Fig. 1에 나타내었다. 평형셀의 온도를 유지하기 위해서 항온 순환조를 사용하였다. 순환 항온조는 제이오텍사의 모델명 RBC-30을 사용하였다.

평형셀의 용량은 약 200cc이며 재질은 SUS-316으로 제작되었다. 평형셀 양쪽에 석영유리로 투시창을 두어 시료의 부피를 확인할 수 있도록 하였다. 셀과 유리가 만나는 부분에 요철을 두어 세는 것을 방지했고 테프론 링을 사이에 두어 유리의 파손은 방지했다.

시약은 Junsei사의 메탄올(순도 \geq 99.8% GC), Aldrich사의 DMC(순도 \geq 99% GC)를 사용했다. 온도계는 Hart Scientific사의 Model 1502A 지시계와 Model 15614 Pt-100 Ω RTD를 사용했다. 정밀도는 $\pm 0.006^\circ\text{C}$, 해상도는 전 범위에서 0.001°C 이다. 압력계는 Sensotec사의 Model super TJE를 사용했다. 사용 압력은 0에서 50 psi까지이고 오차는 전 압력

범위에서 0.05% 이하이다.

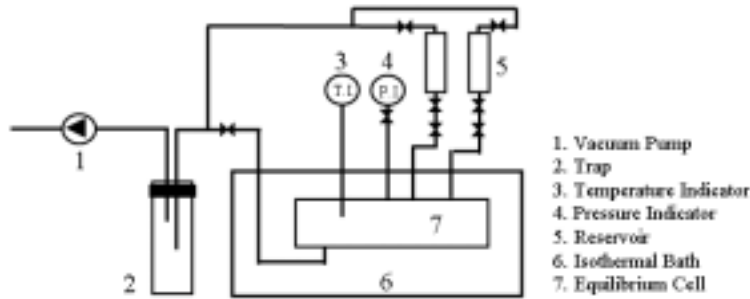


Fig. 1 schematic diagram of experimental apparatus

1.2 실험방법

P-T-x법은 기상 조성은 무시할 수 있다고 가정하고 상평형 데이터를 구하는 방법이다. 따라서 전체 부피 중 액상의 조성의 부피가 커야하며 이번 실험에서는 액상의 부피가 전체의 90% 이상을 차지하도록 하였다.

정확한 액상 조성을 알기 위해 실린더 내부에 시료를 넣고 진공펌프를 이용하여 degassing한 뒤 저울을 이용하여 무게를 측정했다. 저울은 Ohaus사의 Voyager item No. VOD120이며 0.01g까지 측정이 가능하고 측정 오차 범위는 $\pm 0.02\text{g}$ 이다.

평형 셀 내부의 원활한 degassing을 위해 40°C 이상의 온도에서 degassing한 후 시료 실린더를 부착하고 휘발도가 낮은 DMC부터 주입했다. 투시창을 통해 내부의 액위가 90% 이상인지 확인한 뒤 일정 온도에서 평형이 되면 온도와 압력을 기록했다. 실험장치에서 분리한 실린더의 질량을 측정하여 주입된 시료의 양을 계산했다.

2. PRSV 상태 방정식

Peng-Robinson 상태 방정식은 다음과 같은 형태로 나타내진다.

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2 + 2bv - b^2}$$

$$a = (0.457235 R^2 T_c^2 / P_c) \alpha, \quad b = 0.077796 RT_c / P_c$$

$$\alpha = [1 + \kappa(1 - T_R^{0.5})]^2$$

Stryjek과 Vera가 다음과 같이 κ 의 함수적 의존성을 수정하여 상태 방정식의 성능을 향상시켰다.

$$\kappa = \kappa_0 + \kappa_1(1 + T_R^{0.5})(0.7 - T_R)$$

$$\kappa_0 = 0.378893 + 1.4897153\omega - 0.17131848\omega^2 + 0.0196554\omega^3$$

κ_1 은 증기압 실험 데이터로부터 계산되는 순수 물질의 특징적 계수이다.

이번 실험에서는 메탄올의 상거동을 예측하기 위해 PRSV 상태 방정식을 사용하였다. Mixing rule은 van der Waals one fluid mixing rule을 사용하였다.

실험 결과

1. 순수 물질의 증기압 측정 결과

실험장치의 건전성을 확인하기 위해 메탄올의 증기압을 측정하였다. 실험결과는 DIPPR, PRSV 상태방정식에 의한 결과와 비교해 보았다. DMC의 증기압 데이터는 Steele, W. V et al.[1]이 조사한 문헌값을 사용하였다. 계산에 사용한 파라미터는 Table.1과 같다. k_1 은 증기압 데이터를 regression하여 구했다.

Table 1. Critical properties and acentric factor

	T _c (K)	P _c (kPa)	ω	k_1
MeOH	512.64	8097	0.565	-0.1161
DMC	557.00	4800	0.336	-0.0752

2. 메탄올과 DMC 혼합물의 증기압 측정 결과

이 실험에서는 메탄올을 1성분, DMC를 2성분으로 지정하고 DMC의 액상 조성(x_2)이 0.0754, 0.2403, 0.5019, 0.7264일 때의 증기압을 측정하였다.

3. 기액 상평형 계산

실험 결과와 PRSV 상태방정식을 이용한 결과를 이용하여 최적화한 메탄올과 DMC의 상호작용 파라미터(k_{ij})는 0.0527이었다. 이 때, 목적함수는 $\sum \left| \frac{P_{exp} - P_{cal}}{P_{exp}} \right|$ 이며 AADP는 2.794%이다.

결론

실험 결과와 계산된 기액 상평형 그래프를 비교해 보았을 때 메탄올과 DMC의 기액 상평형은 공비점이 존재함을 알 수 있고 압력이 증가시킴으로써 공비점의 위치가 DMC의 몰분율이 낮은 쪽으로 움직이는 것을 알 수 있었다. 특별한 비이상성은 발견되지 않았고 PRSV 상태방정식으로 10-90℃의 온도 범위에서 3% 이내로 모사할 수 있었다. 분리 증류탑을 설계를 위한 등압조건에서 T-x-y 그래프를 나타내었다.

Reference

- [1] Steele, W. V., Chirico, R. D., Knipmeyer, S. E., Nguyen, A., J. Chem. Eng. Data, 42, 1008 (1997)
- [2] 고재훈, "페놀과 DPC 혼합물의 감압 기액 상평형", 석사학위논문, 서울대학교, 2002
- [3] Stryjek, R., Vera, J. H., Can. J. Chem. Eng., 64, 323 (1986)
- [4] H.-P. Luo et al., Fluid Phase Equilibria, 175, 91-105 (2000)
- [5] R. C. Reid, J. M. Prausnitz, B. E. Poling, "The Properties of Gases and Liquids", 5th Ed. raw-Hill, New York, 1986

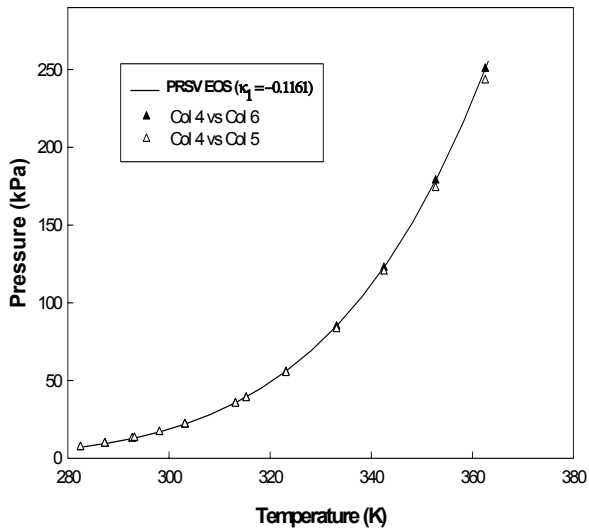


Fig. 1 Vapor pressure of MeOH

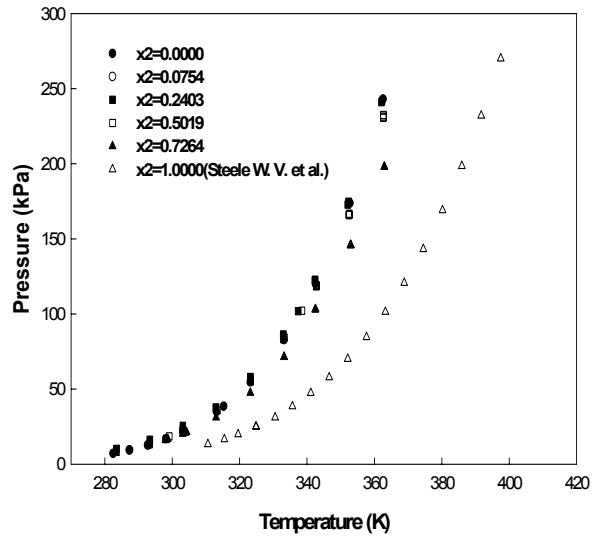


Fig. 2 Vapor pressure of MeOH(1)-DMC(2) mixtures

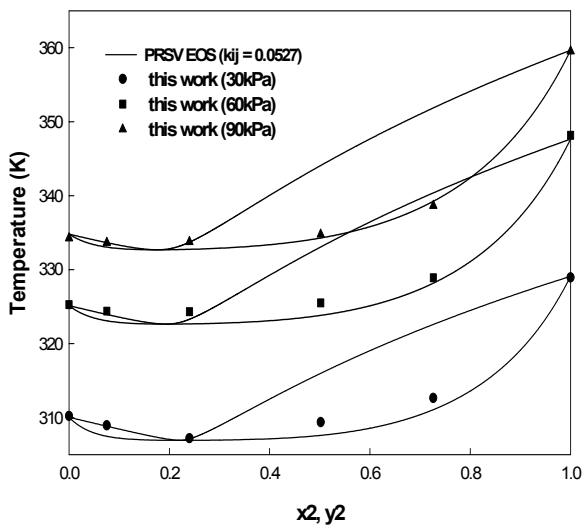


Fig. 3 T-x-y diagram of MeOH(1)-DMC(2) mixtures

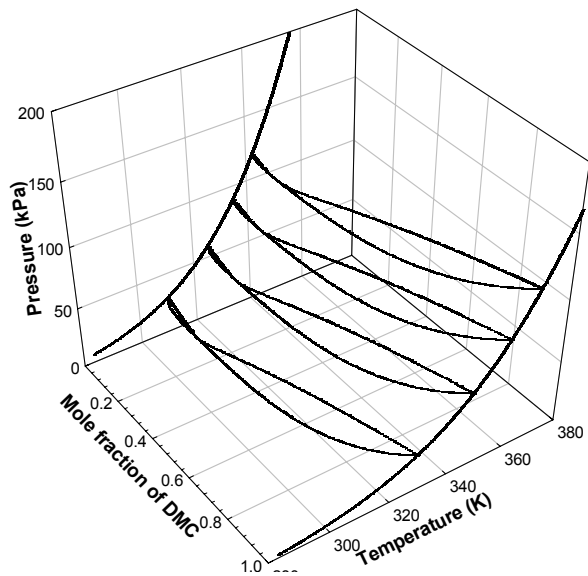


Fig. 4 P-T-x-y diagram of MeOH(1)-DMC(2) mixtures