

Nonane 이 포함된 삼성분계 액-액 상평형 측정 및 계산

이성진*
 세명대학교
 (pappi68@hanmail.net*)

The Measurement and Estimation of Ternary Liquid-Liquid Equilibrium containing Nonane

Sungjin Lee*
 Semyung University
 (pappi68@hanmail.net*)

서론

BTX성분은 각종 화학산업의 기본원료이다. 화학산업 공정에서는 원유 속에 섞여있는 이들 성분을 효율적으로 추출하기 위해 많은 연구가 진행되어 왔다. 그동안, BTX 추출공정으로, Modified Sulfur Dioxide Extraction 공정, Arosorb 공정, Cyclic Adsorpt 공정, UDEX 공정 등이 개발되었으며, 최근에는 sulfolane 공정이 개발되었다. Sulfolane을 추출 용매로 활용하는 sulfolane 공정은 타 공정에 비해 높은 순도의 BTX를 추출할 수 있기에, 전 세계적으로 널리 보급되어 있다.

Sulfolane 용제를 포함한 액-액 상평형 실험 데이터는 충분히 확보되어 있지 않은 상황이다. 이는 이 용제의 특성 때문이다. sulfolane은 녹는점이 28℃, 끓는점은 287℃, 점도는 30℃에서 10.3 cp이다. 이러한 특성은 sulfolane 용제가 포함된 시스템을 실험적으로 다루기 힘들게 만든다. 특히 sulfolane 공정에서 추출탑으로 유입되는 주 성분 중 하나인 nonane이 포함된 삼성분계 액-액 상평형에 대한 실험데이터는 거의 없는 실정이다.

본 연구에서는 이런 연구 배경을 근거로 sulfolane 용제의 특성치인 액-액 상평형 데이터를 확보하고 예측모델을 제시하므로써, 추출공정 개선을 위한 기초자료를 제공하고자 했다. 액-액 상평형 실험시스템은 sulfolane, nonane, toluene 으로 이루어진 삼성분계를 선정하였다. 액-액 상평형 장치는 Haddas 와 Edmister[1978]의 장치를 응용하여 제작하였고, 상분리된 각각의 시료를 채취하였으며, 가스크로마토그래피를 이용하여 시료의 조성을 분석하므로써 액-액 상평형 실험값을 결정했다. 예측 모델로는 국부조성이론에 기반을 둔 활동도 계수 모델식인 UNIQUAC(universal quasi-chemical)과 NRTL(non-random two-liquid)을 활용했으며[1968], 그것을 통한 계산값을 실험값과 비교 검토하였다.

본론

1. 삼성분계 액-액 상평형 예측

액-액 상평형을 계산하기 위해서 우선 실험을 통한 상평형 데이터의 확보가 필수적이다. 실험을 통해 얻어진 데이터를 토대로 UNIQUAC, NRTL 모델식의 상호작용파라미터를 추산함으로써 액-액 상평형을 이루는 Tie line 조성을 계산하여 이를 실험치와 비교한다. 계산방법은 k상에서 j 성분의 실험치 tie line 데이터를 $X_{jk}^{exp}(i)$ 라 하고, 계산치 tie line 데

이터를 $X_{jk}^{cal}(i)$ 라 할 때 다음의 목적함수,

$$F = \sum_{i=1}^n \min \sum_{j=1}^3 \sum_{L=1}^2 (X_{jL}^{exp}(i) - X_{jL}^{cal}(i))^2 \quad (1)$$

을 최소화 시켰다. 목적함수를 최소화시키는 파라미터를 추산하는 과정에서 UNIQUAC, NRTL 모델식을 혼합깁스자유에너지식과 결합하여 $X_{jk}^{cal}(i)$ 을 계산하고, 이를 tie line 실험치와 상호 연관시켰다. 한편, UNIQUAC, NRTL 모델 내의 τ_{ij} 값은 $i-j$ 쌍의 상호에너지 파라미터와의 차가 되므로 U_{ij} (혹은, g_{ij})와 U_{ii} (혹은, g_{ii})에 똑같은 값을 더해도 τ_{ij} 값은 변하지 않으므로 과도깁스에너지도 변하지 않는다. 이는 U_{ij} (혹은, g_{ij}) 중에 하나를 임의로 선택해도 최소화 계산도중 고정할 수 있다는 의미가 된다.

그러므로 본 연구에서 추산하려고 하는 모델 내의 파라미터는 Varhegyi 과 Eon[1977]이 제시한 방법에 의해 NRTL 모델식에서는 g_{11} 을 UNIQUAC 모델식에서는 U_{11} 을 고정시켰으며, 또한 NRTL 식에서 a_{13} 와 a_{23} 를 기액 상평형 계산 결과로부터 얻어진 파라미터로 대체하여 고정시켰다. 따라서, NRTL 식에서는 다음의 6개의 초기 파라미터를 고정시켰고,

$$g_{22}, g_{33}, g_{12}, g_{13}, g_{23} \quad (\text{cal/mol}) \quad (2)$$

UNIQUAC 식에서는 다음의 5개 파라미터,

$$U_{22}, U_{33}, U_{12}, U_{13}, U_{23} \quad (\text{cal/mol}) \quad (3)$$

를 초기파라미터로 설정하여 Hook-Jeeve[1961]의 Direct search method 로 일정한 증분 만큼 씩, 초기 파라미터에 더하거나 감해서 목적함수(F)를 최소화 시키는 증분을 취함으로써 tie line 데이터가 각 단계에서 계산되었다.

한편, 각 모델에 있는 파라미터가 물리적으로 의미있는 용해도 곡선을 나타내기 위해서 부분혼합 영역에 들어오는 초기 파라미터를 제한하였고, 만약 부분혼합 영역에 들어오지 않으면 컴퓨터 계산을 중지하도록 하였다. 또한 목적함수 최적화 계산 도중 발산을 방지하기 위해서 과도깁스자유에너지는 평형상에서 최소가 된다는 제한 조건 하에서 파라미터의 하한치와 상한치를 정해주었다.

또한, 실험으로 구한 액-액 상평형 데이터와 각 모델에 의해 계산된 계산치에 대한 Root-Mean-Square-Deviation(RMSD) 는 다음식,

$$\text{RMSD} = 100 \cdot \left(\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^3 \sum_{L=1}^2 \frac{(X_{jL}^{exp}(i) - X_{jL}^{cal}(i))^2}{6n} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (4)$$

으로부터 계산되었다. 여기서 n 은 Tie line 갯수이다. RMSD 는 실험치와 계산치의 일치 정도를 나타내는 척도이다.

2. 삼성분계 액-액 상평형 실험

2-1 실험시약

본 연구에서는 sulfolane, nonane, toluene 등으로 이루어진 삼성분계 시스템을 선정하여 293.15 K에서 액-액 상평형 실험을 수행하였다. Sulfolane은 순도 99.5%인 Fluka사의 제품, toluene과 nonane은 순도 99%인 Janssen사의 제품을 전처리 없이 그대로 사용하였다.

2-2 실험장치

액-액 상평형 데이터를 얻기 위해서 Haddad 와 Edmister의 실험장치를 응용하여 제작하였다. $\pm 0.1^\circ\text{C}$ 의 오차범위를 갖는 항온조를 사용하였고, 150ml 정도의 평형셀을 사용하였으며, 평형셀 안의 상변화를 관찰하기 위해서 투명한 재킷을 제작하였다.

2-3 실험방법

항온을 유지하고 있는 평형셀 안에 액체혼합물을 넣고 충분한 시간동안 교반하였다. 교반을 멈추고, 평형상태에 도달하도록 2-3 시간 동안 방치해 두었다. 갈라진 두상의 아랫상과 윗상에서 시료를 채취했다. 채취된 시료의 조성은 FID 검출기가 장착된 가스 크로마토그래피를 통해 분석했다. 이와 같은 실험조작을 293.15 K에서 전체조성이 다른 액체혼합물에 대해 반복하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1 실험결과

Sulfolane(1)+nonane(2)+toluene(3) 계에 대한 293.15 K에서의 액-액 상평형 실험결과는 Fig. 1 에 제시하였다.

3-2 실험데이터의 건전성 판별

본 실험에서 구한 실험 데이터의 건전성을 확인하기 위해서 Othmer와 Tibias[1942]가 Tie line 데이터를 직교좌표계로 나타내기 위해 제시한 다음 식을 사용하여 직선관계를 조사하였다.

$$\log\left(\frac{1-w_{22}}{w_{22}}\right) = a \cdot \log\left(\frac{1-w_{11}}{w_{11}}\right) + b \quad (5)$$

여기서, w_{22} 는 윗상에서 nonane의 질량분율이며, w_{11} 는 아래상에서 sulfolane의 질량분율이다. 식 (5)에 대한 회귀 분석 결과, 표준 결정계수(r^2)가 0.9936로서 1에 매우 근사하였다. 이런 결과로 알 수 있듯이 실험에서 얻어진 데이터가 직선성을 가지고 있음을 알 수 있다.

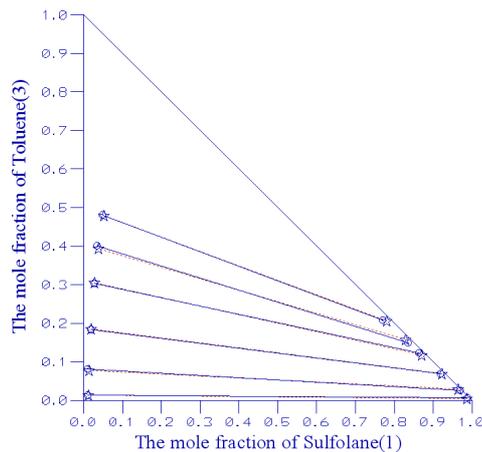


Fig. 1. LLE data for the system, sulfolane(1)+nonane(2)+toluene(3) at 293.15 K : The calculated values by UNIQUAC model (☆---☆); Experimental tie line : (○—○).

Othmer와 Tibias 에 따르면 Tie line 실험치가 식 (5)에 의해서 직선관계를 이루면 그 실험치가 건전하다고 판정하였다. 그러므로 본 연구에서 측정된 Tie line 실험치는 Othmer와 Tibias의 관계식의 직선성을 만족시키므로 실험 데이터가 건전함을 확인할 수 있었다.

3-3 상평형 계산

1절에서 제시한 방법에 따라 이성분계 파라미터를 구했으며, RMSD 값은 UNIQUAC 모델식의 경우 0.3891 이었고, NRTL 모델식의 경우 0.3488 이었다. RMSD는 실험치와 계산치의 일치정도를 나타내는 척도이다. 그러므로, NRTL 모델식이 UNIQUAC 모델식 보다 모사성이 다소 뛰어난 것을 알 수 있다.

결론

Sulfolane+nonane+toluene 계에 대한 액-액 상평형 데이터를 293.15 K에서 실험적으로 얻어내었다.

본 실험에서 구한 실험값의 건전성을 판별하기 위해서 Othmer와 Tibias의 경험식을 이용해 선형성을 검증하였다. 그 결과 실험치가 신뢰도가 있음을 알 수 있었다.

그리고, UNIQUAC 모델식과 NRTL 모델식을 이용하여 이성분계 파라미터를 최적화시켰으며, 실험적으로 결정된 액-액 상평형 데이터를 두 모델식이 잘 모사함을 알 수 있었다. 하지만, NRTL이 UNIQUAC 보다 모사성이 상대적으로 뛰어난 것을 알 수 있었다.

참고문헌

1. P.O.Haddad and W.C.Edmister, J.Chem.Eng., 17, 275(1972).
2. Renon,H. and Prausnitz,J.M., AIChE, 14, 135(1968a)
3. Varhegyi,G. and Eon.C., I&EC Fundam., 16, 182(1977)
4. Hooke,R. and Jeeves,T.A., J.Assoc.Comp.Mach., 8, 212(1961).
5. Othmer,D.F., and Tobias,P.E., 1942, Ind.Eng.Chem., Vol. 34, p. 693.