

## 共沸混合물의 共沸點에 대한 壓力의 영향 (低壓)

林鎮男 · 李鎬泰

漢陽大學校 工科大学 化学工学科

(1985년 9월 11일 접수, 1985년 12월 4일 채택)

## Effect of Pressure on Azeotrope (Low Pressure)

Jin Nam Rhim and Ho Tae Lee

Department of Chemical Engineering, College of Engineering

Hanyang University, Seoul 133, Korea

(Received 11 September 1985; accepted 4 December 1985)

### 요 약

Negative azeotrope를 형성하는 2 성분의 chloroform 용액계 (acetone, 2-butanone, ethyl formate, methyl acetate, ethyl acetate, vinyl acetate)에 대하여 400 mmHg에서 800 mmHg까지 압력을 변화시켜가며 공비온도와 조성을 측정하였고, UNIFAC식을 이용하여 공비점을 계산하였다. 그 결과 측정값과 계산값이 비교적 잘 맞음을 알 수 있었다.

또한 낮은 압력범위에서는  $\ln T_{az} = A + B \ln P$ 의 관계를 가지며, 공비조성은 큰 변화가 없음을 알 수 있었다.

**Abstract**—For the 6 binary systems of chloroform with acetone, 2-butanone, ethyl formate, methyl acetate, ethyl acetate, and vinyl acetate, we measured azeotropic temperatures and compositions at low pressure range (400mmHg-800mmHg). And at each pressures, we calculated the azeotropic points by using UNIFAC equation. The azeotropic points obtained from experiment and calculation were comparatively identified.

By plotting pressure vs. azeotropic points, we could get an equation,  $\ln T_{az} = A + B \ln P$ , and azeotropic compositions changed linearly with pressures.

### 1. 서 론

2 성분계의 공비혼합물은 Raoult의 법칙으로부터의 편차에 따라 positive azeotrope와 negative azeotrope로 구분된다.

이러한 공비혼합물에 대한 연구는 많은 연구자들에 의하여 행하여져 왔다. Mair 등[1], Scolnik [2], Meissner와 Greenfield[3] 등은 공비점을 순성분의 비점으로부터 도식적인 방법으로 구하였

고, Prigogine과 Defay[4]는 regular solution 이론[5]으로부터 압력과 공비점의 관계식을 유도하였다. 그밖에도 공비혼합물에 대한 연구[6] - [10]는 많이 있으나 대부분이 positive azeotrope에 관한 연구들이었다.

공비혼합물은 등압하에서 순성분의 비점의 차이와 용액의 비이상성의 정도에 따라 나타나게 된다. Ewell 등[11]은 수소결합을 비이상성의 척도로 보고, 수소결합의 정도에 따라 액을 5 가지로 분류하

여 각 군의 액이 서로 혼합되었을때 예측되는 용액의 비이상성 및 공비점의 생성 경향을 제시하였다.

본 연구에서는 Ewell 등[11]의 분류법에 따라 negative azeotrope를 형성하는 chloroform-ketones계와 chloroform-esters 계에 대하여 낮은 압력범위(400 mmHg~800 mmHg)에서 공비점을 측정하였고, UNIFAC식을 이용하여 각 압력에서의 공비온도와 조성을 계산하였다. 또한 압력변화에 따른 공비점의 거동을 고찰하여 보았다.

## 2. 실험장치 및 방법

### 2-1. 실험장치

본 연구에서는 Othmer still[12]을 개량하여 용량 250 ml로 제작한 장치를 사용하였고 가열식 자력교반기로 가열과 교반을 행하였다. 또한 장치내에서의 응축을 방지하기 위하여 측면을 니크롬선으로 감고 그 위에 석면을 입혔다. 장치내의 압력을 일정하게 유지시키기 위하여 조절 오차가  $\pm 0.05$  mmHg인 manostat를 부착하였고,  $0.1^\circ\text{C}$ 까지 읽을 수 있는 온도계를 보정하여 비점을 측정하였다. 온도와 압력은 모두 cathetometer를 이용하여 측정하였고 본 실험에서 사용한 장치의 개략도를 Fig. 1에 도시하였다.

본 실험에서 사용된 시료는 특급을 사용하였으며 그 물성치를 Table 1에 나타내었다.

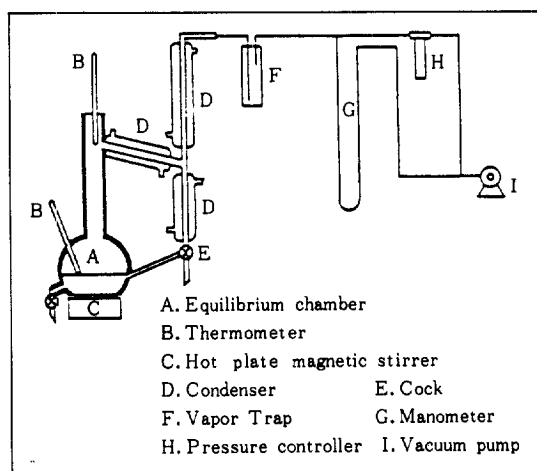


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

Table 1. Physical properties of reagents used.

Materials	Purity (%)	$T_c$ (K)	$P_c$ (atm)	$z_c$	RD (A)	DMU (D)
Chloroform	99.9	536.54	54.0	0.294	3.178	1.02
Acetone	99.9	509.1	47.0	0.237	2.740	2.86
2-Butanone	99.9	535.6	41.0	0.249	3.139	2.70
Ethyl formate	99.5	508.5	46.8	0.257	2.870	1.93
Methyl acetate	99.9	506.9	46.3	0.254	2.862	1.72
Ethyl acetate	99.9	523.3	37.8	0.252	3.348	1.78
Vinyl acetate	99.5	525.0	43.0	0.260	3.089	1.70

### 2-2. 실험방법

Chloroform용액을 150 ml로 평량하여 장치에 넣고 일정압력을 유지시킨후 가열과 교반을 시작하였다. 액이 끓기 시작하면 cathetometer를 온도계의 눈금에 맞추고 눈금의 변화가 없을때의 온도를 측정하였다. 그리고 cock를 조작하여 기상과 액상의 시료를 각각 1 ml씩 채취한 후 이를 refractometer와 gas chromatograph를 병행하여 분석하였다.

용액의 조성을 처음에는 문헌[14, 15]의 값을 참조하여 평량하여 넣고 온도와 조성의 측정이 끝나면 순성분을 조금씩 첨가하여 반복 실험을 행함으로써 온도가 최대일때의 측정치를 공비점으로 취하였고, 그때 기상과 액상의 조성은 평균 0.2%의 오차로 거의 일치하였다.

한 압력에서의 공비점이 얻어지면 manostat를 조절하여 압력을 변화시킨 후 앞서의 방법을 반복하여 공비점을 측정하였다.

분석은 미리 작성한 굴절율-조성 도표를 이용하여 측정된 굴절율을 조성으로 환산하였고 gas chromatograph는 보조수단으로 활용하였다. 그러나 굴절계를 이용한 방법이 측정이 간편하고, 정확성( $\pm 0.1\%$ )을 확인할 수 있어 나중의 실험은 굴절율의 측정만으로 조성을 구하였다.

## 3. 실험결과 및 고찰

### 3-1. 실험 데이터

각 압력에서 측정된 chloroform용액의 공비점 데

Table 2. Experimental azeotropic data of chloroform solutions.

Acetone			Methyl acetate		
P (mmHg)	Temp. (K)	$x_1$	P (mmHg)	Temp. (K)	$x_1$
800	339.45	0.6550	800	339.85	0.6760
760	337.90	0.6535	760	338.25	0.6760
750	337.90	0.6535	700	335.80	0.6725
732	336.80	0.6535	600	331.20	0.6670
700	335.45	0.6495	500	326.05	0.6615
650	333.30	0.6475	400	319.95	0.6540
600	330.95	0.6450			
500	325.90	0.6410			
400	319.85	0.6370			
Ethyl formate			2-Butanone		
800	337.85	0.8080	800	355.25	0.0235
760	336.30	0.8055	760	353.05	0.0250
700	333.80	0.8015	700	351.20	0.0250
600	329.30	0.7940	650	349.00	0.0275
500	324.15	0.7850	600	346.65	0.0300
400	318.10	0.7745	500	341.15	0.0315
			400	335.15	0.0380
Ethyl acetate			Vinyl acetate		
800	353.15	0.1440	800	351.50	0.2450
760	350.95	0.1420	760	350.10	0.2450
700	348.40	0.1375	700	347.55	0.2465
650	346.10	0.1330	650	345.35	0.2465
600	344.05	0.1295	600	342.95	0.2475
500	338.70	0.1175	500	337.40	0.2475
400	332.65	0.1060	400	331.00	0.2500

이타를 Table 2에 나타내었고 압력에 따른 공비온도와 조성의 변화를 각각 Fig. 2와 Fig. 3에 도시하였다.

### 3-2. 공비점의 계산

기체혼합물중 성분  $i$ 의 fugacity 계수는 (1)식 [16]과 같이 구한다.

$$\ln \phi_i = (2 \sum_{j=1}^n y_j B_{ij} - B_{mixture}) \frac{P}{RT} \quad (1)$$

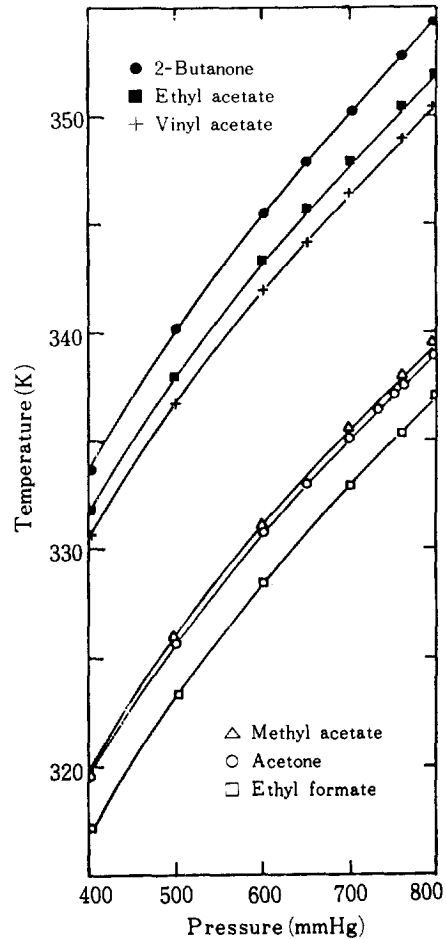


Fig. 2. Pressure effect on azeotropic temperature of chloroform solutions.

여기서  $B_{mixture}$ 는 (2)식과 같이 되고

$$B_{mixture} = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n y_i y_j B_{ij} \quad (2)$$

$B_{ij}$ 는 second virial계수로 Hayden과 O'Connell의 방법 [17]으로 계산하였다.

액상성분의 활동도계수  $\gamma_i$ 는 UNIFAC식 [18, 19]으로부터 구하였고 이때 사용된 성분의 group parameter 값을 Table 3에 나타내었다. 또한 표준상태의 성분  $i$ 의 fugacity  $f_i^0$ 는 비교적 낮은 압력이므로 (3)식 [18]으로부터 계산하였고

$$f_i^0 = \phi_i^0 P_i^s \exp [V_i^L (P - P_i^s) / RT] \quad (3)$$

여기서

$$\phi_i^0 = \exp [B_{ii} P_i^s / RT] \quad (4)$$

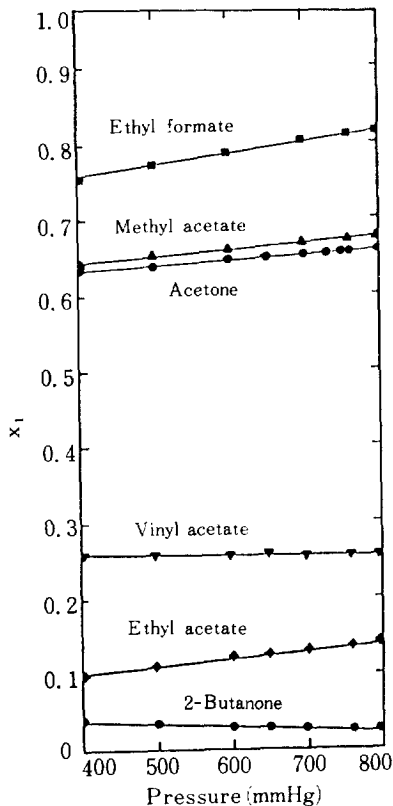


Fig. 3. Pressure effect on azeotropic composition of chloroform solutions.

$V_i^L$ 은 액의 포화 mole부피로 Yen과 Woods[20]의 방법을 사용하여 Table 1의 임계값으로부터 계산하였다. 또한  $P_i^s$ 는 성분  $i$ 의 포화증기압으로 Antoine 식[21]을 이용하여 계산하였다.

앞에서 구한  $\phi_i$ ,  $\gamma_i$ ,  $f_i^\circ$ 를 다음의 (5)식에 대입하고

$$\phi_i y_i P = \gamma_i x_i f_i^\circ \quad (5)$$

$\sum y_i = 1$ 과 공비점에서의 조건  $x_i = y_i$ 를 만족하도록 온도와 조성을 변화시켜 가면서 공비온도와 조성을 계산하였다. 계산은 constrained Rosenbrock iteration method로 행하였으며 이때의 tolerance는  $1 \times 10^{-7}$  이하가 되도록 하였다.

Chloroform 용액에 대하여 계산된 공비온도와 조성을 Table 4에 나타내었고 실험치와 비교하여 Fig. 2와 Fig. 3에 도시하였다.

### 3-3. 공비점에 대한 압력의 영향

공비온도와 압력을 여러형태로 도시한 결과 Kuloor 등[9]이 제시한 다음의 (6)식이

$$\ln T_{az} = A + B \ln P \quad (6)$$

가장 잘 맞음을 알 수 있었고, 6가지의 chloroform

Table 3. UNIFAC group volume and surface area parameters, and group interaction parameters.

Group	Sub. group	R	Q			
CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	0.9011	0.848			
	CH <sub>2</sub>	0.6744	0.540			
C=C	CH <sub>2</sub> =CH	1.3454	1.176			
CH <sub>2</sub> CO	CH <sub>3</sub> CO	1.6724	1.488			
CCOO	CH <sub>3</sub> COO	1.9031	1.728			
HCOO	HCOO	1.2420	1.188			
CCl <sub>3</sub>	CHCl <sub>3</sub>	2.8700	2.410			
Interaction parameters						
	CH <sub>2</sub>	C=C	CH <sub>2</sub> CO	CCOO	HCOO	CCl <sub>3</sub>
CH <sub>2</sub>	0	-200.0	476.40	232.10	741.40	24.90
C=C	2520.0	0	524.50	71.23	468.70	4584.00
CH <sub>2</sub> CO	26.76	-82.92	0	-213.70	-	-354.60
CCOO	114.8	269.30	372.20	0	372.90	-209.70
HCOO	90.49	91.65	-	-261.10	0	-287.20
CCl <sub>3</sub>	36.70	-185.10	552.10	176.50	488.90	0

Table 4. Calculated azeotropic data of chloroform solutions.

Acetone			Methyl acetate		
P (mmHg)	Temp. (K)	$x_1$	P (mmHg)	Temp. (K)	$x_1$
800	339.1350	0.6600	800	339.5172	0.6757
760	337.5972	0.6575	760	337.9546	0.6732
750	337.2027	0.6569	700	335.4841	0.6692
732	336.4820	0.6557	600	330.9659	0.6621
700	335.1652	0.6537	500	325.8034	0.6541
650	333.0083	0.6505	400	319.7376	0.6449
600	330.7146	0.6472			
500	325.6248	0.6406			
400	319.6376	0.6336			
Ethyl formate			2-Butanone		
800	337.0122	0.8160	800	354.4331	0.0249
760	335.4462	0.8110	760	352.7981	0.0259
700	332.9724	0.8031	700	350.2115	0.0275
600	328.4523	0.7891	650	347.9169	0.0291
500	323.2940	0.7736	600	345.4760	0.0307
400	317.2415	0.7561	500	340.0570	0.0348
			400	333.6794	0.0402
Ethyl acetate			Vinyl acetate		
800	352.0036	0.1369	800	350.4747	0.2554
760	350.4053	0.1341	760	348.9054	0.2558
700	347.8791	0.1295	700	346.4239	0.2564
650	345.6400	0.1254	650	344.2232	0.2570
600	343.2603	0.1210	600	341.8833	0.2575
500	337.9850	0.1109	500	336.6917	0.2585
400	331.7900	0.0988	400	330.5870	0.2596

Table 5. Constants for chloroform solutions in Eq. (6).

Components	A	B
Acetone	5.25466278	0.0854895748
2-Butanone	5.28818078	0.0870733634
Ethyl formate	5.23638687	0.0872824499
Methyl acetate	5.24799138	0.0866572335
Ethyl acetate	5.29283746	0.0853435136
Vinyl acetate	5.29546145	0.0843026210

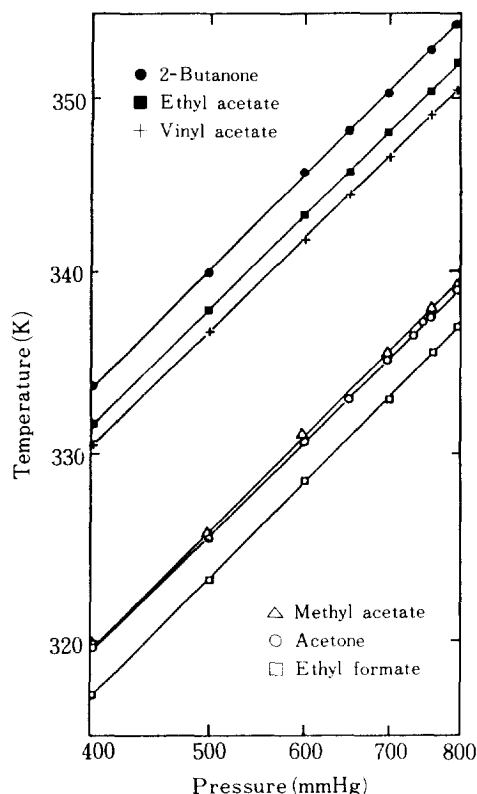


Fig. 4. Pressure effect on azeotropic temperature of chloroform solution.

$\ln P$  vs.  $\ln T_{az}$

용액계에 대한 식 (6)의 기울기가 거의 일치함을 알 수 있었다. 이를 Fig. 4에 도시하였고 Table 5에 (6)식의 계수를 나타내었다.

또한 공비조성과 압력은 Fig. 3에서 보는 바와 같이 직선관계를 지나 조성의 변화가 크지 않았고 각 용액계에 대한 상관성을 찾아볼 수 없었다.

#### 4. 결 론

chloroform과 negative azeotrope를 형성하는 acetone, 2-butanone, ethyl formate, methyl acetate, ethyl acetate, vinyl acetate의 6가지 2성분계에 대하여 400 mmHg~800 mmHg 범위에서 공비점을 측정하였고, UNIFAC식을 이용하여 계산한 값과 비교하였다. 그 결과 실험값과 계산값이 비교적 잘 맞음을 알 수 있었다.

또한 압력 변화에 따른 공비온도의 변화는  $\ln T_{az}$

$= A + B \ln P$ 의 식으로 얻을 수 있었으며 Fig. 4와 Table 5에서 보는 바와 같이 각 용액계에 대한 기울기가 거의 일정함을 알 수 있었다.

공비조성은 Fig. 3에서 보는 바와 같이 압력과 직선관계를 가지나 용액계에 대한 상관성을 찾아볼 수 없었고, 적은 압력범위(400 mmHg~800 mmHg)에서는 압력의 영향이 크지 않음을 알 수 있었다.

## NOMENCLATURE

A	: Constant of eq. (6)
B	: Constant of eq. (6)
$B_{ij}$	: Second virial coefficient for i-j interaction ( $\text{cm}^3/\text{gmole}$ )
DMU	: Dipole moment (Debye)
$f_i^o$	: Standard state fugacity of pure component i
P	: Pressure (mmHg)
$P_c$	: Critical pressure (atm)
$P_i^s$	: Saturated pressure from Antoine eq. (mmHg)
Q	: Group surface area parameter
R	: Gas constant ( $\text{cm}^3 \text{atm/g mol.K}$ )
R	: Group volume parameter in Table 3
RD	: Mean radius of gyration (Å)
T	: Temperature (K)
$T_c$	: Critical temperature (K)
$T_{az}$	: Azeotropic temperature (K)
$v_i^L$	: Saturated liquid molar volume of component i ( $\text{cm}^3/\text{g mol}$ )
$x_1$	: Liquid phase mole fraction of chloroform
$x_{az}$	: Azeotropic mole fraction of chloroform
$y_i$	: Vapor phase mole fraction
$z_c$	: Critical compressibility factor
$\phi_i$	: Fugacity coefficient of component i
$\phi_i^s$	: Saturated fugacity coefficient of component i
$\gamma_i$	: Activity coefficient of component i

## REFERENCES

- Mair, B.J., Glasgow, A.R. and Rossini, F.D. : *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, **27**, 39 (1941).
- Scolnik, H. : *Ind. Eng. Chem.*, **43**, 172 (1951).
- Meissner, H.P. and Greenfield, S.H. : *ibid.*, **40**, 438 (1948).
- Prigogine, I. and Defay, R. : "Chemical Thermodynamics", 5th ed. Longman, London (1973).
- Guggenheim, E.A. : "Mixtures", Oxford University Press, London (1952).
- Carlson, H.C. and Colburn, A.P. : *Ind. Eng. Chem.*, **34**, 582 (1942).
- Scolnik, H. : *Ind. Eng. Chem.*, **40**, 442 (1948).
- Johnson, A.I. and Madonis, J.A. : *Can. J. Chem. Eng.*, **37**, 71 (1959).
- Kuloor, N.R., Vijayaraghavan, S.V. and Deshpande, P.K. : *J. Chem. Eng. Data*, **12**, 13 (1967).
- Tamir, A. and Wisniak, J. : *Chem. Eng. Sci.*, **33**, 657 (1978).
- Ewell, R.H., Harrison, J.M., and Berg, L. : *Ind. Eng. Chem.*, **36**, 871 (1944).
- Othmer, D.F. : *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, **4**, 232 (1932).
- Dean, J.A. : "Lange's Handbook of Chemistry", 12th ed., McGraw-Hill, New York (1979).
- Horsley, L.H. : *Ann. Chem.*, **19**, 508 (1947).
- Hirata, M., Ohe, S., and Nagahama, K. : "Computer-aided Data Book of Vapor-Liquid Equilibria," Kodansha, Tokyo (1975).
- Prausnitz, J.M., Anderson, T., Grens, E., Eckert, C., Hsieh, R., and O'Connell, J. : "Computer Calculations for Multicomponent Vapor-Liquid and Liquid-Liquid Equilibria," Englewood Cliffs, N.J. (1980).
- Hayden, J.G. and O'Connell, J. : *Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev.*, **14**, 209 (1975).
- Fredenslund, A., Gmehling, J. and Rasmussen, P. : "Vapor-Liquid Equilibria Using UNIFAC", Elsevier, Amsterdam (1977).
- Gmehling, J., Rasmussen, P. and Fredenslund, A. : *Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev.*, **21**, 118 (1982).
- Yen, L.C. and Woods, S.S. : *AIChE Journal*, **12**, 95 (1966).
- Reid, R.C., Prausnitz, J.M. and Sherwood, T.K. : "The Properties of Gases and Liquids", 3rd ed., McGraw-Hill, N.Y. (1977).