

1. 3. 5 Trimethylbenzene-N. Formylmorpholine, m. Xylene-N. Formylmorpholine 계의 기-액 평형

이보성 · 박소진

충남대학교 공과대학 화학공학과
(1986년 11월 18일 접수, 1987년 3월 6일 채택)

Vapor-Liquid Equilibria for Binary Systems: 1.3.5 Trimethylbenzene-N. Formylmorpholine, m. Xylene-N. Formylmorpholine

B.S. Rhee and S.J. Park

Department of Chemical Engineering, College of Engineering, Chungnam National University, Dae-jeon, Korea.
(Received 18 November 1986; accepted 6 March 1987)

요 약

150 mbar에서 1.3.5 Trimethylbenzene-N. Formylmorpholine, m. Xylene-N. Formylmorpholine 계에 대한 기-액 평형 실험을 Dynamic Method에 의해 Recirculating Equilibrium Still에서 수행하고, 이들 측정된 기-액 평형치는 열역학적 일치성을 알아보기 위해 적분법과 Point-to-Point 비교법에 의해 검토된 바 좋은 신뢰성을 보여 주었다.

Abstract—Vapor-liquid equilibrium data for two binary systems: 1.3.5 Trimethylbenzene-N. Formylmorpholine, m. Xylene-N. Formylmorpholine, were determined by dynamic method with recirculating equilibrium still at 150mbar.

These equilibrium data were checked for thermodynamic consistency by using the integral test and the point-to-point test. Our experimental data were thermodynamically consistent.

1. 서 론

Azeotrope를 형성하는 물질의 분리는 가압 또는 감압에 의해 전압을 바꾸어 줌으로써 가능하지만 일반적으로 제 3의 물질을 첨가시켜 Azeotrope를 파괴하는 방법을 많이 이용한다[1-4].

N. Formylmorpholine (이하 N.F.M)은 높은 비점을 가짐으로 인해 Azeotrope를 형성하는 방향족 화합물과 지방족 화합물의 분리 공정에 첨가제로 사용하여 Azeotropic composition을 옮겨 분리를 용이하게 하

는데 사용된다.

이때 지방족 화합물은 탑상제품으로 얻어지며, 탑저 제품으로서는 방향족 화합물과 첨가제로서의 N.F.M의 혼합물을 얻게 된다. 따라서 방향족 화합물로 부터 N. F.M을 회수하여야 하는 또 한번의 분리 공정이 필요하게 된다.

본 실험에서는 방향족 화합물로 사용 빈도가 높은 1.3.5-Trimethylbenzene (이하 Mesitylene)과 m-Xylene을 선택하여 이들과 N.F.M과의 분리 공정을 개발 목적으로 기-액 평형 실험을 수행하였다.

2. 실험

기-액 평형치의 측정에는 dynamic method의 여러 Equilibrium still[5-7] 중 기상과 액상이 모두 순환되는 Gmehling, Onken, Schulte에 의해 제안된 all-glass equilibrium still[8]을 사용하였다.

2-1. 시료 정제

N.F.M, Mesitylene, m-Xylene은 각각 Perkin Elmer F22 Gas Chromatography로 분석하고 Table 1에 명시하였다.

m-Xylene의 경우 충전탑에서 환류비를 7:1로 분별증류한 결과로써 더 이상의 정제없이 사용하였으며, Mesitylene은 Gas Chromatography로 분석한 결과 불순물을 발견할 수 없었으므로 정제없이 직접 실험에 사용하였고, N.F.M은 단순히 molecular sieve 5A로써 탈수시킨 후 Gas Chromatography와 Karl Fischer 수분 측정기로 분석한 것이다.

2-2. 실험 장치

Fig. 1은 기-액 평형 측정 실험에 사용한 장치의 Schematic diagram으로서 A는 항온조를 나타내며, silicone oil을 Equilibrium still B의 액상의 온도와 같은 온도로 유지시켜 still 내부로 순환시킴으로써 still을 외부와 단열시키는 역할을 한다. Equilibrium still B는 용량 250 ml 정도로서 액상과 기상이 Cottrell pump에 의해 동시에 순환되며 평형에 이르도록 설계되었으며, C와 D는 각각 압력조절기와 정밀한 수은 압력계로서 정압상태에서 행한 본 실험을 ± 0.02 mbar까지 정확하게 압력을 유지시켜 주었다.

2-3. 분석

액상과 기상의 분석에는 정밀한 Digital Densimeter (Model OMA 02 D Heraeus/Paar)를 사용하였으며, 이것은 공기와 증류수로써 보정되었다. 측정은 $20 \pm 0.01^\circ\text{C}$ 에서 행하였으며, 이 Densimeter의 정확도는 10^{-4} g/ml 이상이였다. 기-액 평형 실험 전에 각 system에 대하여 18개의 혼합물으로써 검정 곡선을 작성하였으며, 밀도의 측정은 2번 이상 행하여 평균치를 취하였다[9].

2-4. 순수 물질의 증기압 측정

각 순수 물질의 증기압은 dynamic method에 의해 Equilibrium still[10]에서 직접 측정하였으며 압력은 Wallace and Tiernan제 정밀 수은 압력계로 ± 0.02 mbar의 정확도로 측정하였고, 온도는 보정된 수은 온도계로 0.03°C 까지 정확히 측정하였다.

Table 2에는 실험값으로부터 계산된 Antoine 상수를 나타냈다. 이때 Antoine 상수 계산에는 다음 식을 사용하였다.

$$\log P^*(\text{mbar}) = A - B/(t(^{\circ}\text{C}) + c).$$

2-5. 실험방법

실험 수행 전에 Equilibrium still 안을 1 mbar 상태의 진공으로 수 시간 방치하여 만족할 만한 밀폐도를 확인한 후 Methanol-Benzene계로서 예비 실험을 하여 재현성을 확인한 다음, Mesitylene-N.F.M, m-Xylene-N.F.M의 두 이성분계에 대해 기-액평형을 측정하였다. 실험은 150 mbar의 정압상태에서 Equilibrium still 내의 액상의 온도가 일정해진 후, 3시간 동안 계속 액상과 기상을 순환시켜 평형에 도달되었을 때

Table 1. Chemicals for the experiment.

Chemicals	Company	Component	Before treatment (G.C%)	After treatment (G.C%)
N-Formyl-morpholine	Krepp-Kopper	N-Formylmorpholine	99.88	99.94
		H ₂ O	0.12	0.06
Mesitylene	Riedel-de Haen (62743)	Mesitylene	100	100
m-Xylene	MERCK Art. 8688	Ethylbenzene	0.025	0.011
		p-Xylene	0.143	0.032
		m-Xylene	99.455	99.912
		o-Xylene	0.279	0.045

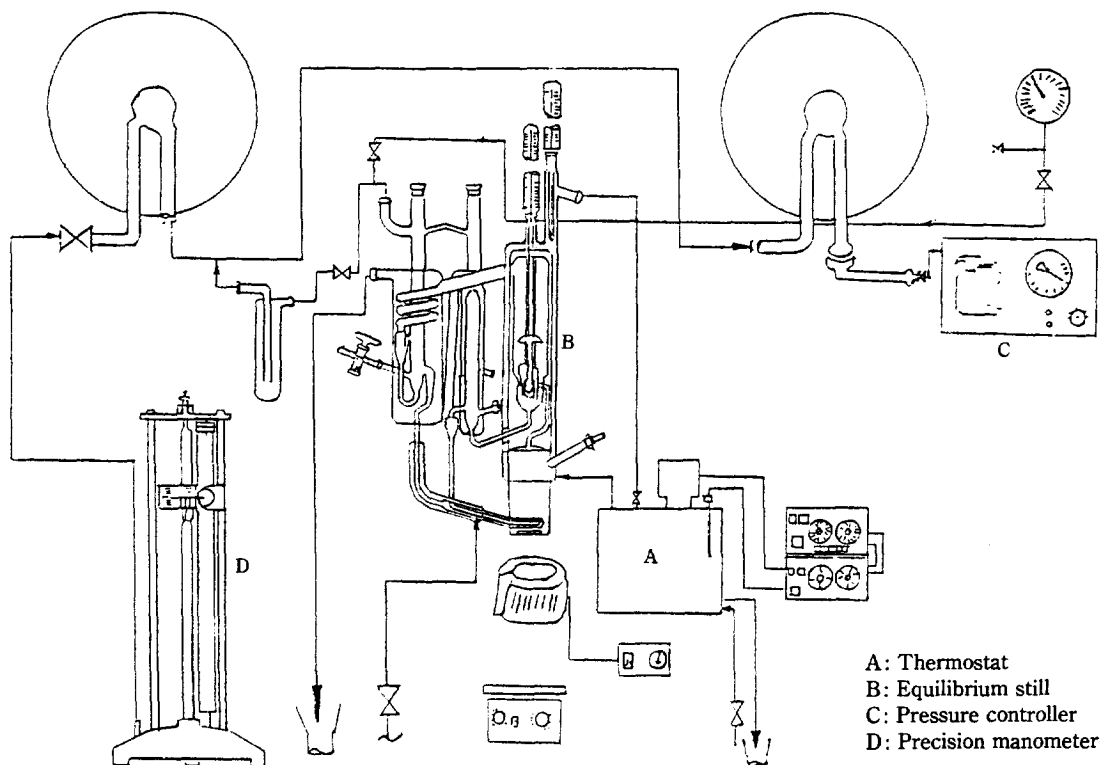


Fig. 1. Schematic diagram of vapor-liquid equilibrium apparatus.

Table 2. Antoine constants of each chemicals (mbar).

Chemicals	A	B	C
Mesitylene	7.42685	1734.37281	227.24094
m-Xylene	7.09103	1437.15621	212.55186
N. Formylmorpholine	5.99866	1047.63366	104.13788

에 각각 액상과 기상 of 응축분을 채취하여 digital densimeter로 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

Mesitylene-N.F.M과 m. Xylene-N.F.M의 두 이성분계에 대한 기-액 평형 측정값과 Margules[11], Van Laar[12], Wilson[13], UNIQUAC[14] 등의 Fitted constant[15, 16]를 Table 3과 4에 표시하였으며, 이들 상수로 부터 계산된 기상 of 조성과 실험에 의한 기상 of 조성이 비교되어 그에 따른 평균 편차를 명시하였다.

Table 3, 4에서, Wilson, NRTL, UNIQUAC, Model의 A_{ij} 는 다음과 같다.

$$\text{Wilson } A_{ij} = (\lambda_{ij} - \lambda_{ii}) \text{ in cal/mol}$$

$$\text{NRTL } A_{ij} = (g_{ij} - g_{jj}) \text{ in cal/mol}$$

$$\text{UNIQUAC } A_{ij} = (u_{ij} - u_{jj}) \text{ in cal/mol}$$

다음 Fig. 2는 Table 3에 명시된 Van Laar 와 NRTL 상수로 부터 계산된 기상 of Mesitylene의 조성과 실험에 의해 측정된 조성의 편차를 액상에 대하여 도시한 것이며, Fig. 3은 역시 같은 방법으로 Table 4에 명시된 상수로 부터 계산된 기상 of m. Xylene에 대한 조성과 실험에 의한 조성의 편차를 도시한 것이다.

Fig. 2, 3에서 보는 바와 같이 Mesitylene-N.F.M., m. Xylene-N.F.M의 두 이성분계에서 공통적으로 초기 농도에서 비교적 큰 편차를 보이는 것은, 각 계에서 두 물질간의 큰 비점의 차이로 기인된 실험상의 오차가 있었을 것으로도 생각할 수 있다.

Fig. 4는 Mesitylene과 N.F.M의 X.Y도표로서 Mesitylene이 액상에서 10% 정도 존재할 때 평형 상태의 기상에서는 80% 이상이 존재하여 두 물질간에 큰

Table 3. Experimental data and fitted constant of the system 1.3.5 Trimethylbenzene-N.F.M at system pressure 150 mbar.

Constants	A_{12}	A_{21}	α_{12}	Mean Deviation in Y
Margules	1.1703	1.4957		0.0053
Van Laar	1.2029	1.5001		0.0060
Wilson	374.4530	953.7352		0.0058
NRTL	1179.6427	-55.3007	0.0872	0.0043
UNIQUAC	429.0184	-95.5414		0.0048

Experimental Data						$X_1 = 1.3.5$ Trimethylbenzene		
T(°C)	X_1	Y_1	T(°C)	X_1	Y_1	T(°C)	X_1	Y_1
169.75	0.0000	0.0000	129.35	0.1218	0.8099	108.10	0.6535	0.9525
168.70	.0035	.0599	122.85	.1772	.8636	107.00	.7409	.9620
167.32	.0044	.0906	120.00	.2120	.8850	106.20	.7972	.9677
161.90	.0138	.2518	115.80	.2886	.9092	104.90	.8917	.9798
153.42	.0315	.4486	113.83	.3417	.9223	104.40	.9243	.9852
145.50	.0513	.6038	111.75	.4269	.9323	103.72	.9650	.9943
140.30	.0720	.6825	109.80	.5297	.9436	102.85	1.0000	1.0000
132.35	.1059	.7793	109.02	.5908	.9469			

Table 4. Experimental data and fitted constants of the system m-Xylene-N.F.M at system pressure 150 mbar.

Constants	A_{12}	A_{21}	α_{12}	Mean Deviation in Y
Margules	0.9972	1.4004		0.0053
Van Laar	1.0102	1.4402		0.0053
Wilson	295.6747	835.9675		0.0056
NRTL	854.3008	189.7730	0.2956	0.0058
UNIQUAC	370.9870	-75.7845		0.0058

Experimental Data						$X_1 = m.$ Xylene		
T(°C)	X_1	Y_1	T(°C)	X_1	Y_1	T(°C)	X_1	Y_1
169.75	0.0000	0.0000	99.75	0.2287	0.9558	83.79	0.7810	0.9878
165.00	.0033	.1422	93.85	.3243	.9689	82.93	.8350	.9897
157.80	.0112	.3288	91.25	.3940	.9740	82.22	.8809	.9913
135.20	.0476	.7289	88.23	.5094	.9802	81.62	.9123	.9929
125.83	.0711	.8243	86.85	.5803	.9817	80.31	.9776	.9973
119.65	.0920	.8678	85.83	.6399	.9834	79.78	1.0000	1.0000
110.12	.1412	.9140	84.52	.7280	.9867			

휘발도의 차이를 보이는 것을 알 수 있다.

실선은 NRTL식에 의해 도식된 것으로 측정값과 정확히 일치하고 있음을 보여준다.

Fig. 5는 Mesitylene-N.F.M 계의 액상과 기상의

조성에 따른 비점을 도식한 것으로 NRTL식에 의한 실선과 정확히 일치함을 보여주며, 이슬점 곡선과 비점 곡선이 큰 폭의 차이를 보임을 나타낸다.

Fig. 6은 m-Xylene과 N.F.M 계의 X.Y의 관계도

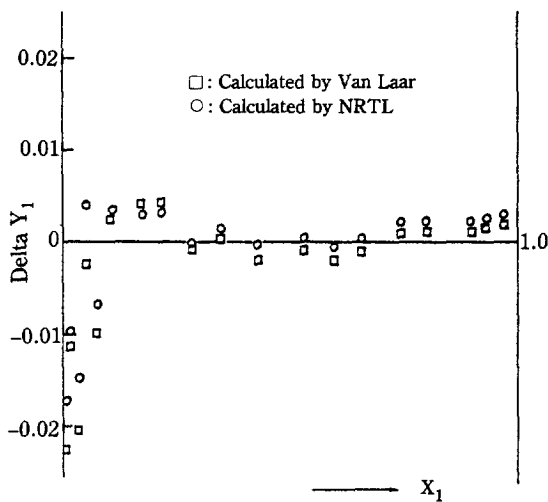


Fig. 2. Y_1 deviation between experimental data and calculated data in the system of 1,3,5 Trimethylbenzene-N.Formylmorpholine at 150 mbar.

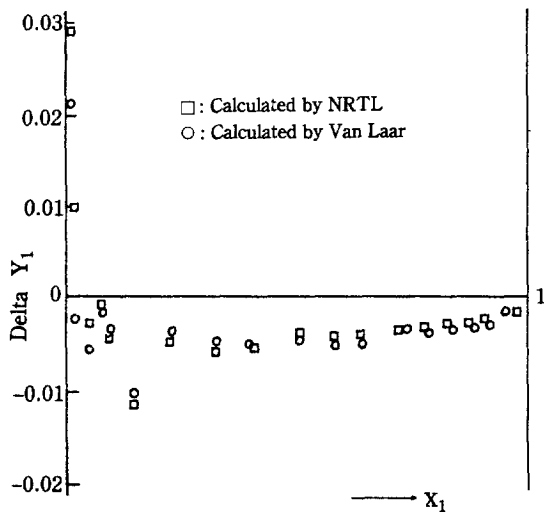


Fig. 3. Y_1 deviation between experimental data and calculated data in the system of m. Xylene-N.Formylmorpholine at 150 mbar.

로써 m. Xylene이 N.F.M과의 큰 비점의 차이로 인해 초기 mole 농도에서 급격히 휘발되어, 액상에서 m. Xylene의 20 mole%농도 이후 부터는 거의 일정한 조성의 m. Xylene이 기상에 존재함을 알 수 있다.

Fig. 7은 m.Xylene-N.F.M계의 액상과 기상의 비점을 m.Xylene의 조성에 따라 도시한 것으로써, 역시

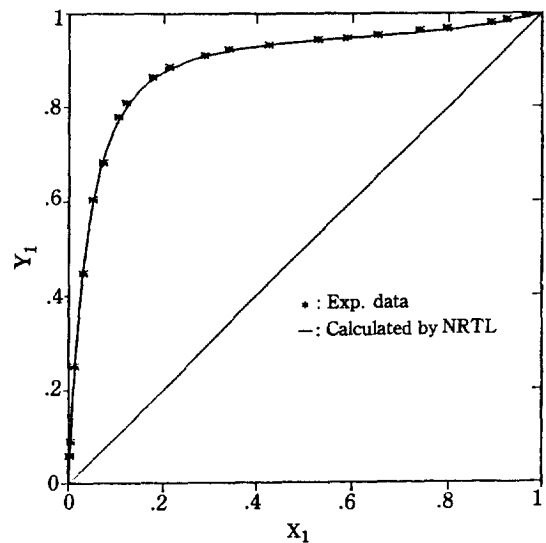


Fig. 4. X,Y diagram of the system 1,3,5 Trimethylbenzene-N.Formylmorpholine at 150 mbar.

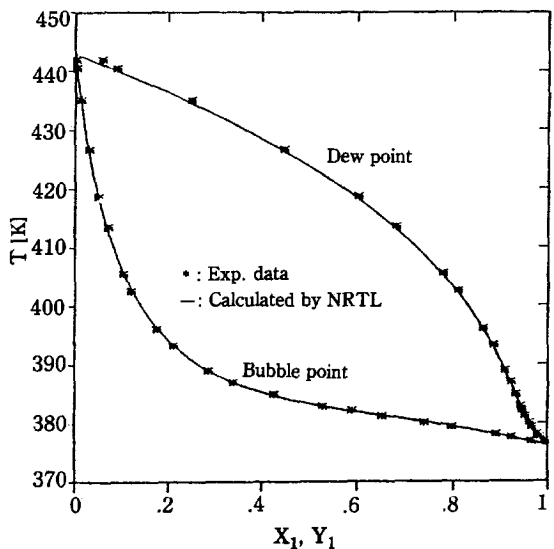


Fig. 5. Boiling point diagram of the system 1,3,5 Trimethylbenzene-N.Formylmorpholine at 150 mbar.

큰 비점의 차이로 인해 이슬점 곡선과 비점 곡선이 큰 폭의 차이를 보이고 있음을 나타낸다. 실선으로 표시된 것은 NRTL식에 의해 역시 계산된 것으로, 실험 값과 잘 일치함을 보여준다.

이들 이성분계에 대한 기-액 평형 데이터는 그의

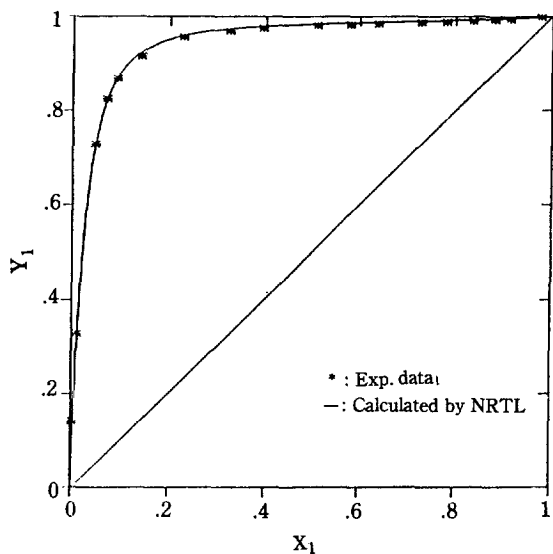


Fig. 6. X.Y diagram of the system m.Xylene-N.Formylmorpholine at 150 mbar.

정확도를 알아 보기 위해 Redlich-Kister[17] 및 Herington[18]에 의한 Area test와 Van ness, Byer, Gibbs[19]에 의해 개발되어 Christiansen과 Fredenslund[20]에 의해 수정된 Point-to-Point test에 의해서 검토한 결과, Area test로는 Mesitylene-N.F.M 계의 경우 4%의 편차를 보였으며, m.Xylene-N.F.M 계의 경우에도 1.36%의 적은 편차를 보였다.

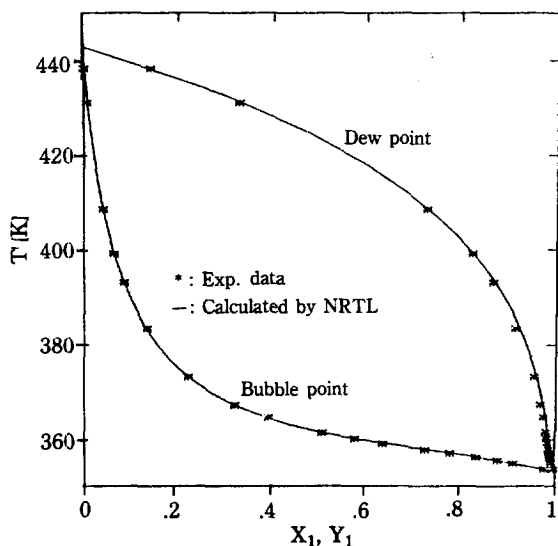


Fig. 7. Boiling point diagram of the system m.Xylene-N.Formylmorpholine at 150 mbar.

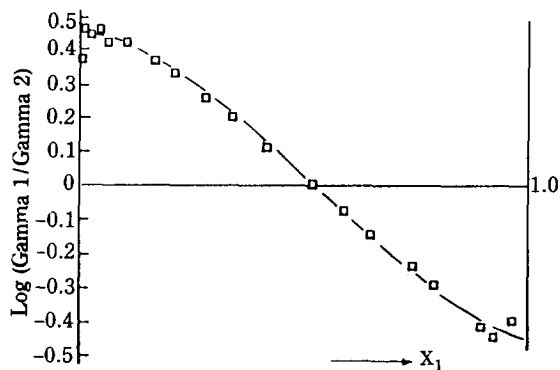


Fig. 8. Thermodynamic consistency test of the system 1.3.5 Trimethylbenzene-N.Formylmorpholine at 150 mbar.

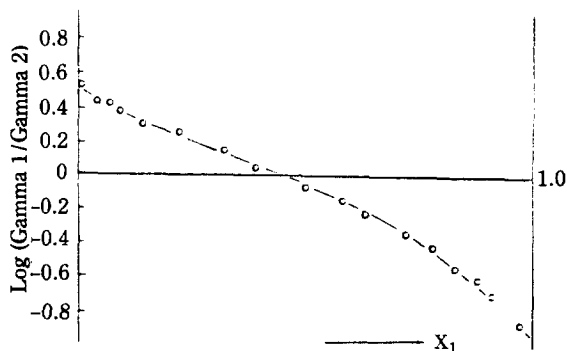


Fig. 9. Thermodynamic consistency test of the system m.Xylene-N.Formylmorpholine at 150 mbar.

Fig. 8, 9는 Area test를 위해 두 이성분계에 대해 $\log \gamma_1/\gamma_2$ 를 각각 액상의 Mesitylene과 m.Xylene의 mole 농도에 대해 도시한 것이다.

한편 Point-to-Point test에 의한 실험값과 측정값의 기상 mole 농도의 차이 ΔY 도 Mesitylene-N.F.M 계의 경우 0.0271을 보였고, m.Xylene-N.F.M 계의 경우는 0.00549를 보여 두 이성분계 모두 정확도의 필요조건을 갖추었다고 사료된다.

4. 결 론

150mbar의 정압상태로 Mesitylene-N.F.M, m.Xylene-N.F.M 계의 기-액 평형 데이터를 조사하여 도표로 나타내 본 결과 Azeotropic point는 없었으며, 이들 계의 열역학적 일치성 검사 결과 좋은 일치성을

보였다.

각 계에 대해 가장 일반적인 Model 식들에 대한 상수를 구하고 측정값과 비교해 본 결과 Mesitylene-N.F.M., m. Xylene-N.F.M 계에 대해 모두 적은 편차로써 잘 일치하였으며, 그 중 Mesitylene-N.F.M. 계에 대해서는 NRTL 식이, m-Xylene-N.F.M. 계에 대해서는 Van Laar 식이 가장 적은 편차로써 근접하는 것을 확인하였다.

NOMENCLATURE

- A : Constant in the antoine vapor pressure equation
 A_{ij} : Parameter used in the Margules, Van Laar, Wilson, NRTL, UNIQUAC equation
 B : Constant in antoine vapor pressure equation
 C : Constant in antoine vapor pressure equation
 g_{ij} : Interaction parameter in the NRTL equation
 P^* : Vapor pressure
 T, t : Temperature
 u_{ij} : Interaction parameter in the UNIQUAC equation
 X_i : Mole fraction of component i in the liquid phase
 Y_i : Mole fraction of component i in the vapor phase

Greek Letters

- α_{ij} : Nonrandomness parameter in the NRTL equation
 γ_i : Activity coefficient of component i in the liquid phase
 λ_{ij} : Interaction parameter in the Wilson equation

REFERENCES

1. Billet, R.: Distillation Engineering, Chemical Publishing Co., (1979).
2. Jost, W.: *Chem. Ing. Techn.*, **3**, 64 (1951).
3. Dunn, C.L. and Miller, R.W., et. al.: *Am. Inst. Chem. Engrs.*, **41**, 631 (1945).
4. Guinot, H. and Clark, F.W.: *Inst. Chem. Eng.*, London, **16**, 181 (1938).
5. Kato, M. and Konishi, H., et. al.: *J. Chem. Eng. data*, **15**, 3 (1970).
6. Venkatachalapati, O. and Maripuri, et. al.: *J. Chem. Eng. data*, **17**, 3 (1972).
7. Johnson, A.I. and Furter, W.F.: *Can. J. Technol.*, **34**, 413 (1957).
8. Gmehling, J., Onken, U. and Schulte: *J. Chem. Eng. data*, **25**, 29 (1980).
9. Joo, H.J. and Arlt, W.: *J. Chem. Eng. data*, **26**, 138 (1981).
10. Hala, E., Pick, J., Fried, V. and Vilim, O.: Vapor Liquid Equilibrium, Pergamon Press, Oxford (1967).
11. Margules and Sitzungsber, M.: *Akad. Wiss. Chem.*, **104**, 1243 (1895).
12. Van Laar: *J.Z. Phys. Chem.*, **72**, 723 (1910).
13. Wilson, G.: *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 127 (1964).
14. Abrams, D.S. and Prausnitz, J.M.: *J. AIChE*, **21**, 116 (1975).
15. Gmehling, J., Onken U. and Arlt, W.: Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection, DECHEMA (1981).
16. Weidlich, U. and Gmehling, J.: *Am. Chem. Soc.*, **30**, 95 (1985).
17. Redlich, O. and Kister, A.: *Ind. Eng. Chem.*, **40**, 341 (1948).
18. Herington, E.F.G.: *J. Inst. Petrol.*, **37**, 457 (1951).
19. Van ness, H., Byer, S. and Gibbs, R.: *J. AIChE*, **19**, 238 (1973).
20. Christiansen, L.J. and Fredenslund, A.: *J. AIChE*, **21**, 49 (1975).