

Water-Ethylene Glycol, Methanol-Ethylene Glycol, Pentanol-Ethylene Glycol에 대한 기액평형

이현송 · 윤지호 · 이 혼

한국과학기술원 화학공학과
(1992년 2월 7일 접수, 1992년 8월 31일 채택)

VLE for the Systems Water-Ethylene Glycol, Methanol-Ethylene Glycol and Pentanol-Ethylene Glycol

Hyun-Song Lee, Ji Ho Yoon and Huen Lee

Dept. of Chem. Eng., Korea Advanced Institute of Science and Technology, Taejon 305-701, Korea
(Received 7 February 1992; accepted 31 August 1992)

요 약

기상 재순환 장치로 상압 760 ± 5 mmHg에서 water-ethylene glycol, methanol-ethylene glycol, pentanol-ethylene glycol 이성분계에 대한 기액평형 데이터를 구하였으며, 각각에 대해서 Wilson, UNIQUAC, NRTL식을 이용하여 상관관계를 구하였다.

Abstract—Isobaric vapor-liquid equilibria for the three binary systems water-ethylene glycol, methanol-ethylene glycol and pentanol-ethylene glycol were measured at 760 ± 5 mmHg by using a vapor recirculatory still. The experimental data were correlated with the Wilson, UNIQUAC and NRTL equations.

1. 서 론

폴리에스터 고분자는 상업적으로 두 단계의 중합공정에 의해 제조되는데, 일단계는 DMT(dimethyl terephthalate)와 glycol의 에스테르 교환반응 또는 TA(terephthalic acid)와 glycol의 에스테르화 반응에 의한 모노머 생성과정이고, 이단계는 과잉 glycol을 제거하여 중합하는 과정이다. DMT 또는 TA공정에서 물과 메탄올이 부산물로 생성되는데, 이와 관련하여 본 연구실에서는 ethylene glycol을 포함한 이성분 및 다성분계의 밀도 및 과잉부피를 측정한다[1].

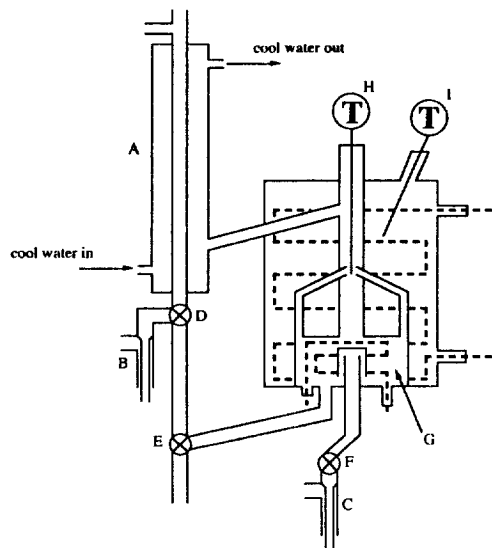
이와 더불어 본 연구에서는 water-ethylene glycol, methanol-ethylene glycol, pentanol-ethylene glycol 이성분계에 대한 기액평형 데이터를 제공하고 이를 Wil-

son, UNIQUAC, NRTL식을 이용하여 상관관계를 구하였다.

2. 실 험

2-1. 실험장치

이성분계의 기액평형을 측정하기 위해서 개선된 John의 기상 재순환 장치를 사용하였고[2], 그 개략도를 Fig. 1에 나타내었다. 실험 중 자주 발생되었던 범람현상을 줄이기 위해서 장치 내에 혼합장치를 따로 부착하여 범람현상을 줄였다. 본 연구 이전에 이미 이 장치를 사용하여 기액평형 실험을 수행하여 발표한 적이 있기 때문에[3] 장치에 대한 건정성을 다시 확인하지 않고 본 실험을 수행하였다. 압력에 대한 조작은 특별한 것을



A : Condenser
B : Vapor Sampling Port
C : Liquid Sampling Port
D, E : 3-way Valve
F : 2-way Valve
G : Equilibrium Cell
H, I : Thermocouple
----- : Heating Coil

Fig. 1. The apparatus for vapor-liquid equilibria.

하지 않고 바로 대기압 상태에서 실험을 수행하였다. 시료의 분석은 HP5890 가스크로마토그래피와 HP3390A 분석기를 사용하였으며 기액평형 데이터는 VAX-11/750 컴퓨터를 사용하여 상관관계를 구하였다.

2-2. 시약

본 실험에 사용된 water, methanol, pentanol, ethylene glycol은 모두 Aldrich제품으로 Gold level이며 보증된 순도는 99.+mol%이었다. 사용된 시약들의 GC 분석결과 이차 피크가 발견되지 않았기 때문에 정제과정이 바로 사용하였다.

2-3. 실험방법

기상 재순환 장치에 약 100 ml의 시료를 넣고 가열한 후 장치 내의 온도가 평형 온도에 도달된 후, 평형 조건에 대한 확실성을 주기 위해서 약 1시간정도 더 지난 후 시료를 채취한다. 실험장치 내의 온도는 오차가 $\pm 1^\circ\text{C}$ 인 Normschliff Gerätebau의 저항 온도계를 사용하여 측정하였으며 시료 채취는 평형상태에 변화를 주지 않기 위해서 기상, 액상순으로 신속히 수행하였다. 시료의 분석은 TCD가 있는 HP5890 GC를 사용하였으며 이 때, water-ethylene glycol, methanol-ethylene glycol계에 대해서는 10% DEGS로 채워진 길이가 6 ft.의 컬럼이 사

Table 1. Experimental results for VLE of methanol(1) and ethylene glycol(2)

T(°C)	x ₁	y ₁
66.70	0.930	0.999
73.20	0.821	0.998
79.60	0.664	0.997
84.70	0.530	0.993
90.20	0.457	0.990
93.80	0.406	0.985
101.40	0.363	0.979
102.70	0.356	0.975
104.90	0.322	0.967
105.10	0.227	0.946
109.90	0.212	0.933
113.00	0.195	0.923
121.50	0.137	0.864
149.60	0.103	0.746
157.50	0.046	0.515
166.30	0.036	0.420
175.20	0.025	0.304
183.50	0.014	0.181
189.10	0.005	0.068

용되었으며 GC의 운전조건은 위의 두 계에 대해서 모두 주입부의 온도는 220°C , 컬럼 내의 온도는 190°C , 분석기의 온도는 250°C 였으며 GC용 helium의 운반기체 유속은 50 ml/min였고 기준기체의 유속은 60 ml/min였다. Pentanol-ethylene glycol계의 경우에는 Carbowax 20 M의 컬럼이 사용되었고 GC의 운전조건은 주입부의 온도는 190°C , 컬럼 내의 온도는 190°C , 분석기의 온도는 220°C 였으며 GC용 helium의 운반기체 유속은 37 ml/min였고 기준기체의 유속은 51 ml/min였다. 피크의 분석은 HP3390A를 사용하였는데 피크의 면적을 calibration하여 무게로 환산하였다. 실험에서 측정한 평형값들은 오차의 추정범위가 $\pm 0.5\%$ 미만이다.

3. 결과 및 고찰

상압하에서 실험을 수행하였는데 이 때 압력의 변화는 $760 \pm 5 \text{ mmHg}$ 이내(오차가 0.7% 미만) 되는 조건에서 실험을 수행하였다. 이 때의 water-ethylene glycol, methanol-ethylene glycol, pentanol-ethylene glycol 이성분계에 대한 기액평형 데이터는 Table 1-3에 각각 나타내었다. Wilson, UNIQUAC, NRTL식을 이용하여 상관관계를 구할 때 기상의 비이상성은 이차 virial상수를 이용하여 계산을 하였으며 이 때 사용된 virial상수는 Hayden과 O'Connell의 방법을 사용하여 계산하였으며,

Table 2. Experimental results for VLE of water(1) and ethylene glycol(2)

T(°C)	x ₁	y ₁
110.00	0.798	0.993
116.40	0.613	0.985
124.30	0.559	0.977
124.50	0.553	0.976
126.00	0.482	0.971
128.10	0.426	0.963
129.50	0.411	0.962
130.50	0.388	0.955
131.20	0.365	0.952
135.20	0.289	0.926
136.00	0.283	0.924
138.00	0.241	0.909
142.50	0.216	0.887
149.00	0.178	0.852
158.10	0.129	0.776
167.40	0.102	0.706
178.60	0.065	0.563
184.20	0.034	0.379

Table 3. Experimental results for VLE of pentanol(1) and ethylene glycol(2)

T(°C)	x ₁	y ₁
173.90	0.0341	0.3361
166.80	0.0695	0.5218
160.90	0.0904	0.5969
158.30	0.1058	0.6381
153.80	0.1436	0.7113
151.40	0.1972	0.7752
150.00	0.2409	0.8062
148.80	0.2809	0.8276
147.90	0.3062	0.8425
146.90	0.3469	0.8570
146.20	0.3761	0.8695
145.50	0.4084	0.8772
144.70	0.4616	0.8901
144.60	0.5071	0.8961
143.40	0.5560	0.9072
142.90	0.6211	0.9167
141.90	0.6744	0.9237
141.10	0.7339	0.9330
140.50	0.7992	0.9414
139.90	0.8278	0.9461
139.20	0.8713	0.9545
138.70	0.9109	0.9654
138.40	0.9269	0.9660
138.00	0.9609	0.9807

Table 4. Wilson, UNIQUAC, NRTL parameters for the system methanol(1) and ethylene glycol(2)

	A ₁₂	A ₂₁	AAD of y ₁
Wilson	-4775.8	4541.6	0.0002
UNIQUAC	2983.8	-3900.0	0.0003
NRTL	-1960.7	-1900.0	0.004

Table 5. Wilson, UNIQUAC, NRTL parameters for the system water(1) and ethylene glycol(2)

	A ₁₂	A ₂₁	AAD of y ₁
Wilson	1360.0	3185.2	0.0002
UNIQUAC	-1670.7	1455.5	0.0008
NRTL	356.84	350.00	0.0016

Table 6. Wilson, UNIQUAC, NRTL parameters for the system pentanol(1) and ethylene glycol(2)

	A ₁₂	A ₂₁	AAD of y ₁
Wilson	-1636.1	7500.0	0.0002
UNIQUAC	4231.6	-1428.5	0.0005
NRTL	1973.0	2000.0	0.0002

여기서 사용된 mixing rule을 그대로 사용하였다[4]. 각 물질에 대한 증기압은 Antoine식을 이용하여 구하였으며 활성도 계수는 Wilson, UNIQUAC, NRTL식을 이용하여 구하였다. 위의 방법을 이용하여 계산한 기상의 조성값과 실험에서 얻은 기상의 조성값의 차이를 줄이기 위해서 활성도 계수에 대한 세 식들의 계수를 조정하여 상관관계를 구하였다. 세 식의 계수를 계산하기 위해서 maximum likelihood method[5]를 사용하였는데, 이를 사용한 이유는 maximum likelihood method가 無偏向의 예측을 하고 가장 작은 계산상의 분산을 갖기 때문이다. Maximum likelihood method는 다음과 같은 가정에 기반을 두고 있다.

(1) 실험데이터의 오차는 실험값의 단위와 비교해 볼 때 작다.

(2) 한 실험데이터의 오차는 다른 데이터의 오차에 영향을 받지 않는다.

(3) 모델식은 실험데이터 오차의 분산보다 적은 범위에서 실험값을 예측할 수 있다.

(4) 실험데이터의 오차는 정규분포를 보이며 그 평균은 0이다.

Table 4-6에는 Wilson, UNIQUAC, NRTL식을 사용하여 계산하였을 때 기상의 조성값과 실험값의 차이의 평균을 각 식의 계수와 함께 나타내었다. Table에서 쓰인 AAD는 절대평균오차(average absolute deviation)를 의미한다. Fig. 2-4는 각각의 계에 대한 평형 그래프를 실

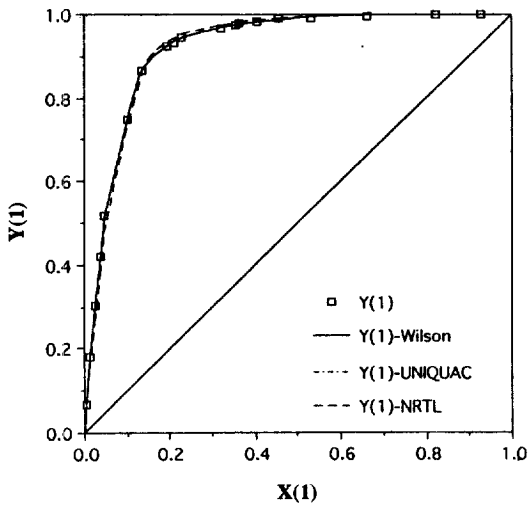


Fig. 2. VLE of methanol(1) & ethylene glycol(2).

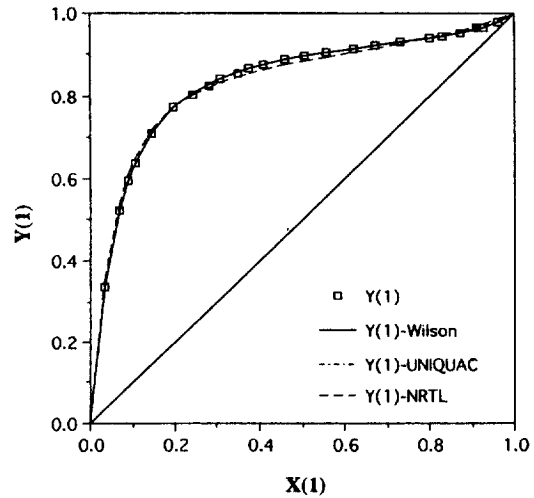


Fig. 4. VLE of pentanol(1) & ethylene glycol(2).

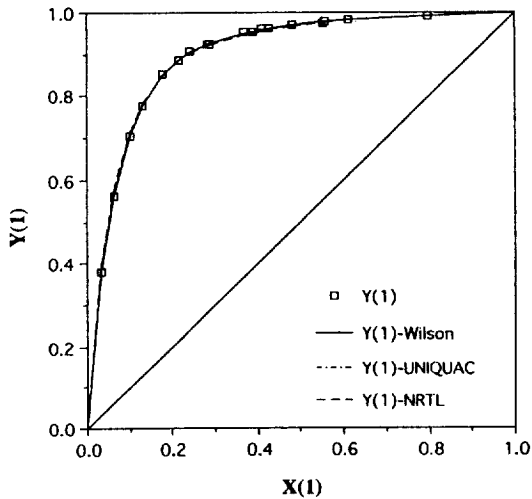


Fig. 3. VLE of water(1) & ethylene glycol(2).

험값과 계산값을 비교하여 나타내었다. 계산에 쓰인 각 물질들의 Antoine 상수, 액체의 몰부피 등 여러 가지의 물리적 파라미터는 문헌[6, 7]에서 인용하였다. 그림과 표에서 알 수 있듯이 본 연구에서 수행한 세 이성분계는 Raoult의 법칙에서 양의 편차를 보이고 있으며 계산값과 실험값의 차이가 대부분 0.001보다 작은 값을 나타내어 Wilson, UNIQUAC, NRTL식에 의해 계산한 값과 실험값이 좋은 상관관계를 보여주고 있다. Table에 제시된 계산결과를 보면 Wilson, UNIQUAC, NRTL 세 식 중 Wilson식의 오차가 작은 것으로 미루어 가장 좋은 상관관계를 보여주고 있음을 알 수 있으며 NRTL식이 가장 열등한 상관관계를 나타내고 있다.

실험결과에 대한 thermodynamic consistency test를 수행하여 기존의 문헌과 비교를 해보았을 때 본 연구에서 측정한 값이 기존 문헌의 값보다 consistency에서 대체로 더 좋은 결과를 보임을 알 수 있었다. Water-ethylene glycol계에 대해서 기존의 문헌[8]의 경우와 비교를 위해서 적분법[9]과 미분법[10]에 의하여 계산을 하였을 경우 문헌값의 경우에는 각각 42.9%와 0.06232이고 실험값의 경우에는 각각 1.02%와 0.08255이다. 이때 여기서 적분법에 의해서 계산된 값은 $\ln(\gamma_1/\gamma_2)$ 를 x_1 에 대해서 적분을 하였을 때 계산되는 면적을 $\ln(\gamma_1/\gamma_2)$ 의 절대값을 x_1 에 대해서 적분을 하였을 때의 면적에 대해서 백분율을 취한 것이다. Thermodynamic consistency를 만족하기 위해서는 이 값이 0이 되어야 하지만 일반적으로 실험상의 오차와 적분법을 적용하기 위해서 사용된 몇 가지 가정때문에 2-3% 이내로 그 범위를 정한다. 여기서 구한 실험결과는 적분법에 의한 결과에는 만족하는데 문헌의 결과는 그 차이가 너무 크다고 할 수 있다. Thermodynamic consistency test는 필요 조건일 뿐 충분조건이 아니기 때문에-특히 적분법일 경우에는 더욱 그러하다-consistency test에 만족한다고 하여도 그 데이터의 신빙성에는 아직도 의심이 있는 것이다. 미분법의 경우에 계산된 결과는 문헌[10]에서 제시한 방법에 따라 기상의 조성을 계산한 후 실험값과 비교하여 그 root mean square(RMS)를 나타낸 것이다. 미분법의 경우에는 RMS가 0.01 이하가 되어야 한다고 보고가 되어 있으나 여기에 제시된 값 모두가 이 범위를 벗어나고 있다. 이것은 미분법에서 가정하고 있는 몇 가지 사실들이 ethylene glycol계에 대해서는 잘 적용이

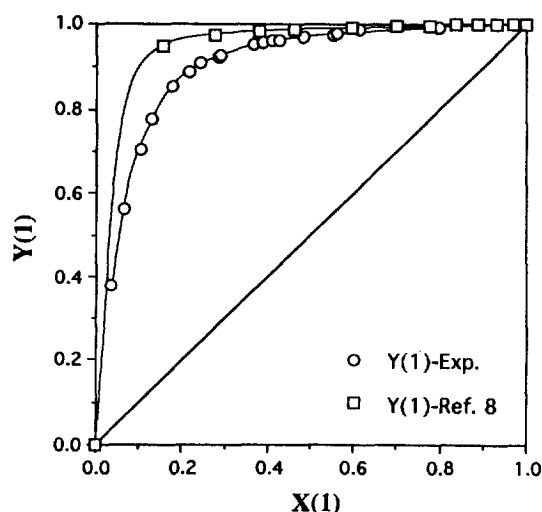


Fig. 5. VLE of water(1) & ethylene glycol(2)-comparison of experimental and reference data.

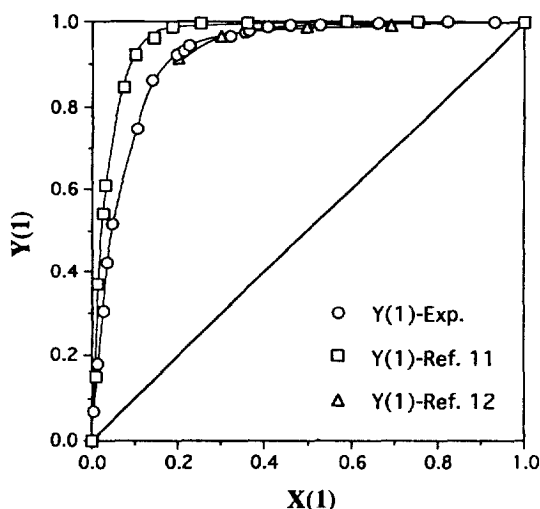


Fig. 6. VLE of methanol(1) & ethylene glycol(2)-comparison of experimental and reference data.

되지 않는 것이기 때문으로 생각된다. 이것은 특히 과잉엔탈피를 추정하는데 있어서의 문제라고 생각된다. Methanol-ethylene glycol계에 대해서 앞의 두 방법을 적용해 보면 기존 문헌[11]의 결과에 대해서는 적분법일 때와 미분법일 때가 각각 35.1%, 0.6857이고 본 연구에서 측정한 결과에 대해서는 각각 0.0907%, 0.03552이었다. 여기서도 water-ethylene glycol계와 마찬가지로 본 연구에서 얻은 결과가 더 나은 값을 보이고 있음을 알 수 있다. 1-Pentanol-ethylene glycol의 경우는 본 연구에서 측정한 값을 적분법과 미분법에 적용했을 때

각각 1.54%, 0.05115를 보이고 있어 앞의 두 계와 비슷한 값을 보이고 있음을 알 수 있다. 기존의 문헌에 제시된 결과와의 비교를 위해서 Fig. 5와 6에 각각 water-ethylene glycol과 methanol-ethylene glycol계에 대한 문헌의 결과와 본 연구에서 측정한 결과를 함께 나타내었다.

4. 결 론

본 연구에서 알아본 water-ethylene glycol, methanol-ethylene glycol, pentanol-ethylene glycol의 세 계는 비이상성이 강한 계들을 알 수 있었다. 또한 이들 계에 대한 상관관계 분석결과 예측된 값과 실제값의 차이가 대부분 1.0% 내외이며 Wilson, UNIQUAC, NRTL식을 이용하여 좋은 계산값을 얻을 수 있었다. 또한 여기서 측정한 값들에 대한 thermodynamic consistency test도 수행하였다. 이와 같이 여기서는 ethylene glycol에 대한 이성분계의 기액평형 결과를 폴리에스터 고분자의 중합공정의 설계에 기본적인 데이터로 제공하였다.

사용기호

A_{12}, A_{21} : adjustable parameters used in Wilson, UNIQUAC, NRTL equation

T : temperature of the system

x_i : liquid phase mole fraction of component i

y_i : gas phase mole fraction of component i

참고문헌

1. Lee, H., Hong, W.-H. and Kim, H.: *J. Chem. Eng. Data*, **35**, 371(1990).
2. Raviprasad, A., Venkateswar Rao, K. and Chiranjivi, C.: *Indian Chem. Eng.*, **19**, 29(1977).
3. Lee, Y. Y., Kang, Y.-W., Hong, W.-H. and Lee, H.: *J. Chem. Eng. Data*, **33**, 155(1988).
4. Hayden, J. G. and O'Connell, J. P.: *Ind. Eng. Chem. Pros. Des. Dev.*, **14**, 209(1975).
5. Kemeny, S. and Manczinger, J.: *Chem. Eng. Sci.*, **33**, 71(1978).
6. Prausnitz, J. M. et al.: "Computer Calculation for Multicomponent Vapor-Liquid and Liquid-Liquid Equilibria", Prentice-Hall(1980).
7. Reid, R. C., Prausnitz, J. M. and Poling, B. E.: "The Properties of Gases & Liquids", 4th ed., McGraw-Hill(1988).
8. Kireev, V. A. and Popov, A. A.: *Zh. Prikl. Khim.*, **7**, 489(1934).

9. Redlich, O. and Kister, A. T.: *Ind. Eng. Chem.*, **40**, 345(1948).
10. Van Ness, H. C., Byer, S. M. and Gibbs, R. E.: *AIChE J.*, **19**, 238(1973).
11. Baker, T. H., Fisher, G. T. and Roth, J. A.: *J. Chem. Eng. Data*, **9**, 11(1964).
12. Chandramouli, V. V. and Laddha, G. S.: *J. Sci. Ind. Research*, **21**, 269(1962).