

MTBE+Methanol 혼합계의 등온 기액평형에 미치는 염효과

박소진[†] · 한규진 · 황태원*

충남대학교 공과대학 화학공학과

*한국전력공사 원자력환경기술원

(1998년 8월 26일 접수, 1999년 4월 13일 채택)

Salt Effect on the Isothermal Vapor-Liquid Equilibrium of MTBE+Methanol System

So-Jin Park[†], Kyu-Jin Han and Tae-Won Hwang*

Dept. of Chemical Engineering, Chungnam National University, Taejeon 305-764, Korea

*Nuclear Environment Technology Institute, KEPCO, Taejeon 305-600, Korea

(Received 26 August 1998; accepted 13 April 1999)

요 약

Methyl *tert*-butyl ether(MTBE)+methanol 혼합계의 등온 기액평형에 대한 염효과(salt effect)를 298.15 K, 308.15 K 그리고 323.15 K에서 headspace gas chromatography(H.S.G.C)를 이용하여 측정하였다. LiCl, NaCl, KCl, LiBr, KBr 등의 염에 의한 MTBE+methanol 혼합계의 기액평형에 미치는 염효과 측정 결과 LiCl과 LiBr에 의한 공비점 이동 효과를 확인하였는데, 사용된 염들이 MTBE에는 거의 용해되지 않기 때문에 MTBE가 풍부한 영역에서는 적은 농도의 염이 포함되는 경우에도 좋은 효과를 나타내었다. 특히 298.15 K와 308.15 K의 온도에서 액상에 LiBr이 포화되어 있을 때 공비점이 완전히 제거되는 효과를 보였다.

Abstract – Salt effects on vapor-liquid equilibrium at 298.15 K, 308.15 K and 323.15 K were measured for the methyl *tert*-butyl ether(MTBE)+methanol system with salts(LiCl, NaCl, KCl, LiBr and KBr) by headspace gas chromatography(H.S.G.C). The azeotrope of MTBE+methanol system was remarkably shifted with LiBr and LiCl. Since salts are nearly insoluble in MTBE, salting-out effect was satisfied even though in the case of relatively very low salt concentration in MTBE-rich region. Especially at 298.15 K and 308.15 K, the azeotropes were eliminated completely when liquid phase was saturated with LiBr.

Key words: Salt Effect, Azeotrope, MTBE, Methanol, VLE

1. 서 론

증류는 현재 공업적으로 사용되는 가장 간단하고 확실한 분리법으로, 공업 전반에 걸쳐 증류에 의한 분리공정이 90% 가까이 사용되고 있다. 그러나 증류에 의한 분리는 타 잠열에 비해 상대적으로 큰 증발잠열을 사용하는 만큼 다에너지 소비공정이고, 열에 민감한 물질의 분리나 특히 공비점을 형성하는 물질들에는 그 한계가 있다. 따라서 추출, 결정화 등 다른 분리공정으로의 다변화가 시도되고 있으나 사용범위와 대량생산 등 기술적인 한계점으로 인해, 기존의 증류공정을 에너지 절감형태로 개수하거나 적절한 공비증류법을 개발하고 있는 것이 세계적인 추세이다[1]. 증류에 의한 분리시 가장 문제점이 되는 공비혼합물의 경우 가압 또는 감압에 의해 공비점을 이동시키는 방법이나, 서로 다른 압력의 two column rectification법 또는 제3의 물질을 사용하여 추출증류하는 방법 등이 이용되고 있다. 이들 중 장치의 에너지 소모 및 초기 투자비의 최소화 측면에서 제3의 물질을 이용하는 방법이 가장 유리하다고 할 수 있다. 제3의 물질을 이용하는 방법은 벤젠, 톨루엔, ethylene glycol, 1,3,5-trimethylbenzene 등

액상의 분리제를 이용하는 방법과 염을 이용하는 방법으로 구분되며, 염을 이용하는 방법이 생성물의 순도나 초기 투자비 및 에너지 소비량의 측면에서 액상의 분리제를 이용하는 방법보다 유리하다. 왜냐하면 액상의 분리제를 이용하는 경우 탑상제품에 분리제 성분이 불순물로 포함되어 이를 제거하기 위한 또다른 정류공정을 필요로 하게 되지만, 염을 이용하는 경우에는 염 자체가 비등하지 않기 때문에 비말동반 등을 제거하기 위한 조건만 보장될 경우, 탑상제품에는 염이 존재하지 않아 고순도 제품을 위해 별도의 정류를 필요치 않고 염을 사용하기 위한 추가 장비 역시 필요치 않기 때문이다. 또한 탑저제품을 간단한 증발장치에 연결하면 손쉽게 염을 재생하여 사용할 수 있다는 이점도 갖는다. 염을 이용한 공비혼합물의 증류를 위해서는 최적의 염을 선정하는 일과 최적의 운전조건을 주기 위한 염효과를 규명해야 할 필요가 있으며, 이들은 증류공정설계에 필요한 기액평형 조성연구와 염효과에 의한 공비점 조성변화를 추적함으로써 해결할 수 있다[2, 3]. 현재 염효과와 관련한 연구들은 크게 세 가지로 구분되어 수행되어 오고 있다. 즉 기액평형에서의 염효과, 분리제로서 용해된 염을 이용하는 추출증류, 그리고 액상과 혼합용매의 구조에 미치는 비휘발성 전해질의 효과연구 등이다[4-9].

최근 들어 환경문제의 심각성이 대두됨에 따라 1993년 1월 이후

[†]E-mail : sjpark@hanbat.chungnam.ac.kr

미국에서는 대기정화법(Clean Air Act:CAA)의 제정으로 휘발유의 산소함량을 2.7 wt% 이상으로 규정하였으며, 선진 각국에서도 이에 준하는 규제치를 마련하여 자동차의 배기가스에 의한 대기오염을 방지하고자 노력하고 있다. 국내에서도 이에 부응하여 휘발유의 산소함량을 0.5 wt% 이상으로 규정하고, 또한 기존의 휘발유 옥탄가 향상제인 사에틸납에 기인하는 납의 함량을 0.013 g/l이하로 규제한 바 있다. 따라서 전세계적으로 관련업계에서는 자동차 배기가스에서 방출되는 중금속에 의한 대기오염을 방지할 목적으로 기존의 옥탄가 향상제인 사에틸납을 제거한 무연휘발유를 개발하였다. 무연휘발유는 옥탄가 향상제로 산소계 화합물인 에테르 화합물을 사용함으로써 부수적으로 일산화탄소의 방출도 줄이는 효과가 있으며, 특히 연료인 휘발유와 비슷한 특성을 지녀 다른 첨가제 기능 물질들에 비해 선호되는 물질이다. 현재 사용되는 에테르계 산소화합물질은 MTBE(methyl *tert*-butyl ether)로서, 국내에서도 1994년부터 첨가제용 수준의 MTBE를 생산하기 시작하였다. 최근 들어 MTBE는 휘발유 첨가제뿐만 아니라 새로운 유기용매로서 사용이 급증함에 따라 1990년 이후 전세계적으로 생산량 증가율이 최고인 물질이다. MTBE는 그 제조공정에서 methanol과 *iso*-butylene의 촉매반응에 의해 제조되기 때문에 액상인 methanol을 불순물로 함유하게 되는데 MTBE와 methanol의 이성분 혼합계는 공비점을 포함하고 있어 분리·정제에 큰 어려움이 있다. 따라서 MTBE를 생산하고 휘발유 첨가제로서의 최적 사용을 위해서는 methanol과의 혼합물의 열물성 및 분리기술에 대한 연구가 필요하다[10]. 그러나 현재까지의 염효과에 의한 분리기술 연구는 주로 알코올+물+염의 혼합계가 주류를 이루고, 최근에 Oldenburg 대학의 Gmehling[11] 등이 H.S.G.C(headspace gas chromatography)에 의한 염효과 측정 가능성을 제시하였지만 이 역시 많은 검증이 필요한 상태이며, 특히 에테르 등의 물질이 포함되는 새로운 혼합계에 대한 염효과와 규명을 위해서는 실측에 의한 데이터가 매우 부족한 상태이다.

따라서 본 연구에서는 상용 증류공정 상에서 공비점을 형성하는 혼합물의 효율적 분리를 위한 분리제 개발에 이용하기 위해, 본 연구자들이 이전까지 사용해왔던 등온 조건하에서의 기액평형 측정장치인 H.S.G.C[12-14]를 이용하여 휘발유의 옥탄가 향상제로 각광받는 합산소 에테르 화합물인 MTBE와 methanol과의 혼합물을 모델로 실험실적인 기액평형 자료를 측정하고 그에 따른 염효과 특성들을 규명하였다.

2. 이론적 고찰

2-1. 염효과(Salt Effect)

증류에 의한 액상 혼합물의 분리에서 분리능은 식 (1)의 비휘발도(relative volatility)로 나타낸다.

$$\alpha_{ij} = \frac{K_i}{K_j} = \frac{y_i/x_i}{y_j/x_j} \quad (1)$$

비휘발도는 농도와 온도에 매우 의존성이 강하며, 공비점에서는 비휘발도가 1이 되어 일반적인 증류에 의한 순수성분의 분리는 불가능하게 된다. 이러한 계에 염이 첨가되면 Fig. 1에 보이는 바와 같이 염의 작용에 의해 성분간의 분자간력과 비휘발도를 변화시켜 기상에서 한 성분의 조성이 커지는 결과를 보이고, 이에 따라 공비점이 이동되거나 제거되는 효과를 기대할 수 있다.

기액평형식은 낮은 압력하에서 푸게시티 계수를 상쇄하고 poynting factor를 1로 하여 간단하게 유도된 식 (2)를 사용하였다.

$$y_i P = x_i \gamma_i P_i^s \quad (2)$$

H.S.G.C를 이용한 기액평형 계산법은 본 연구자들이 전보[12-14]에

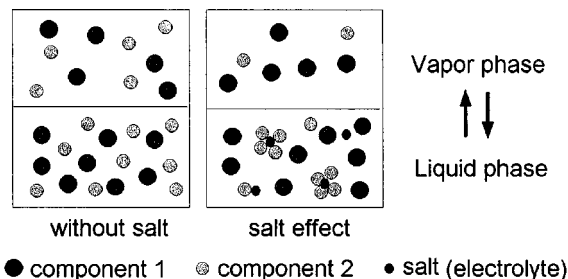


Fig. 1. Salt effect on the vapor-liquid equilibrium.

서 수 차례 보고한 바 있다.

3. 실험

3-1. 실험장치

기액평형에 미치는 염효과를 측정하는데 사용한 headspace gas chromatography(H.S.G.C)는 Hewlett Packard사의 HP 19395A head space sampler(H.S.S.)와 동(同)사의 5890 ser.II gas chromatography를 연결하여 사용하였다. H.S.S. 내의 oil bath는 25 °C에서 150 °C까지 ± 0.1 °C로 항온되며 평형용기로 사용되는 24개의 vial을 수용할 수 있다. 10-25 cm³의 glass vial의 비교적 크기 작은 밀폐된 공간에서 평형에 도달한 기상은 H.S.S. 내의 electropneumatic sampling system에 의해 포집되어 G.C에서 분석된다. 분석은 열전도도 분석기(thermal conductivity detector, TCD)를 사용하였고, 시료의 분리를 위해서 고정상으로 polyethylene glycol이 코팅되어 있는 모세관 컬럼을 사용하였으며, 이동상으로는 99.99% 이상의 순도를 가지는 헬륨가스를 사용하였다.

3-2. 시약

본 연구에서 사용한 MTBE와 methanol은 각각 Aldrich사와 Junsei사의 시판시약을 사용하였고, 순도는 G.C 분석 결과 99.8 wt%와 99.7 wt%를 각각 나타내었으며 molecular sieve를 이용하여 drying하였을 때 모두 99.9 wt% 이상의 순도를 나타냈으므로 이를 실험에 사용하였다. 염효과 측정에 사용된 염들은 모두 99% 이상의 순도를 가지는 Fischer사의 시판시약들이며, oven에서 120 °C의 온도로 48시간 이상 건조하여 일정한 무게를 가지는 것을 확인한 후 실험에 사용하였다.

3-3. 실험방법

3-3-1. 등온 기액평형 측정

H.S.S. 내의 항온조 온도를 실험을 수행하고자 하는 평형온도로 조절한 후, 계산된 조성비에 맞게 micro balance를 이용해 정확하게 중량을 평량하여 평형용기로 사용된 20 ml의 glass vial에 8 ml 정도의 혼합시료를 각각 주입한다. 이렇게 제조된 시료가 담긴 vial들을 항온조에 넣고 2시간 이상 등온을 유지시켜 vial 내에서 휘발된 기상과 액상 사이에 상평형이 도달되게 한 후 기상만을 G.C에서 분석하게 된다. 각각의 혼합시료에 대해 검출되고 적분된 각 성분의 피크면적을 이용하여 열역학적 관계식과 물질수지로부터 기액평형 조성을 계산한다.

3-3-2. 등온 기액평형에 미치는 염효과 측정

염효과 측정의 경우 기액평형 측정시와 동일한 방법으로 시료를 제조하게 되는데, 염효과 측정시는 액상시료를 투입하기 전에 미리 계산된 염농도에 맞게 염을 먼저 vial에 넣는 점만이 다르다. 또한 제조된 시료를 항온조에 넣은 후 5시간 이상 항온을 유지하여 평형에 이르도록 하는데, 이는 염의 작용에 의해 특정 성분의 휘발도가 감소하여 완전한 평형에 이르기 전에 분석이 시작되는 것을 방지하기

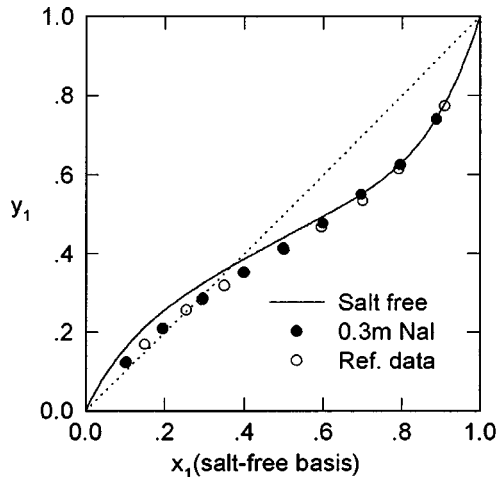


Fig. 2. Salt effect of NaI for ethanol+ethyl acetate at 323.15 K(Comparison with reference[11] data).

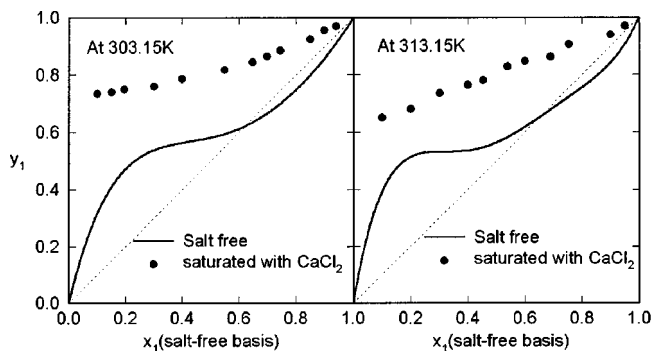


Fig. 3. Salt effect of CaCl_2 for *iso*-propanol+water at 303.15 K and 313.15 K.

위해서이다.

4. 결과 및 고찰

4-1. 예비실험

H.S.G.C에 의한 MTBE+methanol 혼합계의 염효과 측정에 앞서, 실험의 재현성과 실험장치의 건전성을 알아보기 위해 문헌[11]과 동일한 조건에서 예비실험을 실시하였다. H.S.G.C를 이용한 323.15 K의 평형온도 하에서의 ethanol+ethyl acetate 혼합계의 기액평형과 그에 미치는 sodium iodide의 염효과 측정 결과 Fig. 2에 나타난 바와 같이 실험값과 문헌값이 매우 잘 일치하고 있음을 확인할 수 있었다. 또한 여러 연구자들에 의해 많은 연구가 이루어졌던 alcohol+water [15]계에 대해 역시 예비실험을 실시하여 *iso*-propanol+water 혼합계에 대해 칼슘염 염인 CaCl_2 를 시료의 액상에 포화시켰을 때의 염효과를 303.15 K와 313.15 K의 평형온도 하에서 측정하고 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 두 온도에서 모두 *iso*-propanol의 비휘발도가 큰 폭으로 증가하여 공비점이 완전히 제거됨을 보여 H.S.G.C에 의한 염효과 측정이 가능함을 확인하였다.

4-2. MTBE+Methanol 혼합계의 기액평형에 대한 염효과

예비실험을 통해 H.S.G.C를 이용한 염효과 측정의 가능성과 그 타당성을 확인하였으므로 MTBE+methanol 혼합계에 대한 323.15 K 등은 기액평형과, 알칼리족 금속원소인 양이온과 할로젠 원소인 음이온이 결합된 염들인 LiCl, NaCl, KCl, LiBr 그리고 KCl이 액상 혼합

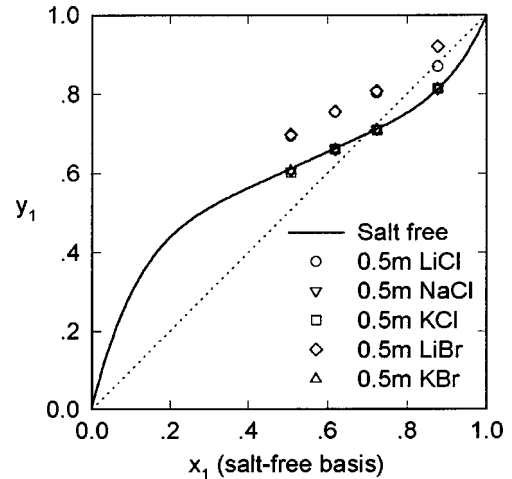


Fig. 4. Salt effects of various salts for MTBE+methanol at 323.15 K.

물에 0.5 m(mol/kg-solvent)로 용해되어 있을 때의 염효과를 측정하여 Fig. 4에 나타내었다. 측정 결과로부터 LiCl과 LiBr이 MTBE+methanol 혼합계에 비교적 좋은 효과를 보였으므로 이들 염들을 이용해 온도에 따른 염효과를 측정하였다.

리튬계 염인 LiCl과 LiBr을 시료의 액상에 포화로 용해시켜 MTBE+methanol 혼합계의 298.15 K 등은 기액평형에 미치는 염효과를 측정한 결과, LiCl의 경우에는 혼합용액에 포화되고 나서 평형용기의 바닥에 남은 잔류 염의 양에 따라 기상 조성의 변화가 크게 영향을 받아 실험의 재현성 측면에서 결과의 신뢰도가 매우 낮았다. 그러나 LiBr을 염으로 도입한 경우에는 LiBr이 액상에 포화되었을 경우 Table 1과 Fig. 5에 나타난 바와 같이 전체 조성에서 MTBE의 비휘발도가 크게 증가하여 염을 포함하지 않은 경우 298.15 K에서 약 0.78이었던 공비점이 완전히 제거되는 효과를 보였으며, 308.15 K하에서도 MTBE 조성 약 0.77의 공비점이 완전히 제거됨을 볼 수 있다. 323.15 K에서는 MTBE 조성 약 0.69에서의 공비점이 298.15 K와 308.15 K에서의 결과와 마찬가지로 MTBE의 비휘발도가 큰 폭으로 증가하였으나 공비점이 완전히 제거되지는 않고 MTBE 조성 약 0.95로 이동됨을 확인하였다. Table 2와 Fig. 6에는 최적의 염농도의 결정을 위해 LiBr이

Table 1. Vapor-liquid equilibrium data for MTBE(1)+methanol(2)+LiBr

x_1^{*a}	y_1	α_{12}	x_1^i	y_1	α_{12}
Salt free			Saturated with LiBr		
298.15 K					
0.0298	0.1093	3.9938	0.0496	0.7762	66.5095
0.0563	0.1954	4.0704	0.1000	0.8440	48.7192
0.0927	0.2848	3.8962	0.1478	0.8611	35.7324
0.1424	0.3742	3.6012	0.1998	0.8757	28.2082
0.2015	0.4533	3.2857	0.2484	0.8793	22.0400
0.2715	0.5199	2.9050	0.3000	0.8828	17.5768
0.3676	0.5795	2.3711	0.3494	0.8939	15.6883
0.4034	0.5952	2.1746	0.3998	0.8960	12.9360
0.4536	0.6225	1.9862	0.4255	0.8994	12.0716
0.5497	0.6689	1.6549	0.4806	0.9002	9.7482
0.5975	0.6894	1.4948	0.5498	0.9145	8.7642
0.6424	0.7119	1.3758	0.5989	0.9191	7.6064
0.7318	0.7583	1.1498	0.6492	0.9239	6.5590
0.8005	0.7947	0.9647	0.6944	0.9343	6.2582
0.8609	0.8377	0.8341	0.7481	0.9431	5.5766
0.9004	0.8699	0.7395	0.8000	0.9636	6.6190
0.9669	0.9437	0.5741	0.8497	0.9653	4.9180
			0.8987	0.9729	4.0539
			0.9472	0.9800	2.7241

Table 1. Continued

x_1^{sat}	y_1	α_{12}	x_1^*	y_1	α_{12}
Salt free			Saturated with LiBr		
308.15 K					
0.0496	0.2136	5.2045	0.0501	0.7105	46.5336
0.0997	0.3112	4.0798	0.1497	0.7983	22.4797
0.1494	0.3587	3.1845	0.2479	0.8209	13.9018
0.1995	0.4546	3.3445	0.3480	0.8538	10.9383
0.2486	0.4897	2.9005	0.4494	0.8892	9.8347
0.2989	0.5300	2.6450	0.5009	0.9062	9.6266
0.3501	0.5666	2.4268	0.5488	0.9136	8.6908
0.4005	0.5960	2.2083	0.5996	0.9291	8.7561
0.4501	0.6228	2.0172	0.7013	0.9345	6.0763
0.4992	0.6468	1.8371	0.7485	0.9412	5.3760
0.5490	0.6696	1.6649	0.7967	0.9395	3.9600
0.5992	0.6937	1.5149	0.8488	0.9521	3.5388
0.6488	0.7152	1.3593	0.9012	0.9639	2.9228
0.7012	0.7387	1.2047	0.9483	0.9714	1.8520
0.7475	0.7612	1.0767			
0.7993	0.7895	0.9418			
0.8505	0.8202	0.8019			
0.8974	0.8623	0.7160			
0.9460	0.9155	0.6184			
323.15 K					
0.0310	0.1268	4.5391	0.0498	0.5128	20.0905
0.0595	0.2025	4.0136	0.1004	0.6358	15.6355
0.0898	0.2790	3.9222	0.1520	0.6661	11.1276
0.1575	0.3875	3.3842	0.1999	0.7015	9.4042
0.2256	0.4590	2.9123	0.2502	0.7148	7.5115
0.2929	0.5079	2.4916	0.3004	0.7373	6.5367
0.3628	0.5467	2.1182	0.3491	0.7468	5.4997
0.4303	0.5817	1.8411	0.3975	0.7580	4.7455
0.5076	0.6147	1.5476	0.4505	0.7722	4.1350
0.5726	0.6417	1.3368	0.5019	0.7915	3.7662
0.6360	0.6684	1.1536	0.5499	0.8095	3.4798
0.7035	0.7000	0.9834	0.6002	0.8386	3.4623
0.7774	0.7388	0.8099	0.6510	0.8510	3.0603
0.8410	0.7828	0.6814	0.7031	0.8820	3.1564
0.9096	0.8501	0.5636	0.7480	0.8915	2.7676
0.9382	0.8848	0.5059	0.8020	0.9126	2.5778
0.9537	0.9085	0.4820	0.9028	0.9438	1.8067
0.9865	0.9693	0.4321	0.9506	0.9517	1.0229
			0.9812	0.9607	0.4684

^amole fraction of MTBE in liquid phase on a salt-free basis

Table 2. Vapor-liquid equilibrium data for MTBE(1)+methanol(2)+LiBr at 323.15 K with different salt concentrations

x_1^*	y_1	α_{12}	x_1^*	y_1	α_{12}
m=0.2 mol/kg			m=0.5 mol/kg		
0.0482	0.1918	4.6892	0.0482	0.1972	4.8535
0.0992	0.3108	4.0943	0.0992	0.3405	4.6873
0.2003	0.4489	3.2510	0.2003	0.4799	3.6833
0.2935	0.5221	2.6301	0.2935	0.5585	3.0458
0.4083	0.5860	2.0511	0.4083	0.6305	2.4730
0.5083	0.6458	1.7637	0.5083	0.6917	2.1701
0.6204	0.7029	1.4475	0.6204	0.7515	1.8501
0.7245	0.7600	1.2044	0.7245	0.8072	1.5927
0.8042	0.8049	1.0044	0.8042	0.8548	1.4335
0.8784	0.8686	0.9147	0.8784	0.9185	1.5601
m=0.75 mol/kg			m=1.0 mol/kg		
0.0482	0.2296	5.8882	0.0482	0.2485	6.5329
0.0992	0.3607	5.1232	0.0992	0.4174	6.5051
0.2003	0.5204	4.3311	0.2003	0.5595	5.0707
0.2935	0.5923	3.4971	0.2935	0.6436	4.3466
0.4083	0.6818	3.1052	0.4083	0.7304	3.9258
0.5083	0.7551	2.9827	0.5083	0.7929	3.7034
0.6204	0.8190	2.7676	0.6204	0.8581	3.6997
0.7245	0.8909	3.1061			

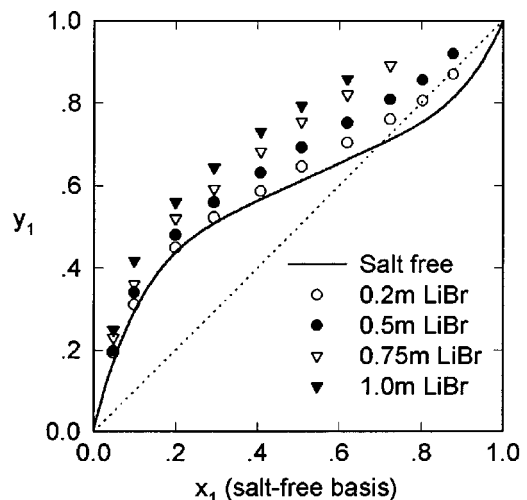


Fig. 6. Salt effects of LiBr for MTBE+methanol at 323.15 K with different salt concentrations.

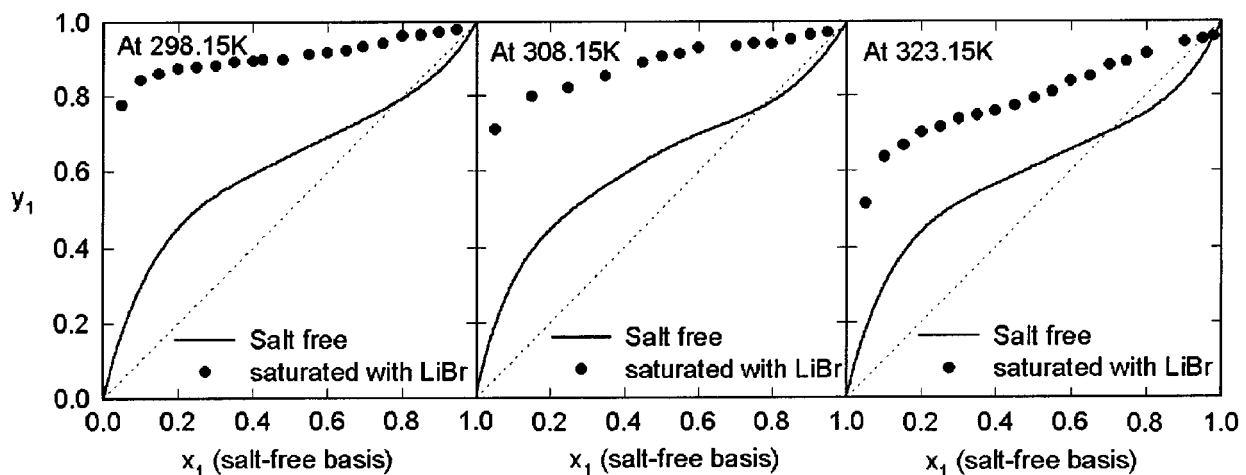


Fig. 5. Salt effect of LiBr for MTBE+methanol at 298.15 K, 308.15 K and 323.15 K.

0.2, 0.5, 0.75 그리고 1.0 m(mol/kg-solvent)로 용해되어 있을 때의 323.15 K에서의 염효과를 나타내었으며, 염농도가 증가할수록 공비점 이동현상이 뚜렷해짐을 알 수 있다.

5. 결 론

본 연구에서는 비교적 간편하고 정확한 등은 기액평형 측정장치인 H.S.G.C를 이용하는 새로운 염효과 측정법을 도입하여 MTBE+methanol 혼합계의 기액평형에 미치는 염효과를 측정하고 다음과 같은 결론을 얻었다.

MTBE+methanol 혼합계에서 나트륨과 칼륨계열의 염은 염효과를 보이지 않았고, 리튬계열의 염 중에서 LiBr에 의한 공비점 이동 및 제거 효과가 우수함을 알 수 있었다. 또한 LiBr은 MTBE에는 거의 용해되지 않기 때문에 MTBE가 풍부한 영역에서는 전체 용액에 대해서 매우 적은 농도의 염이 용해되어 있음에도 좋은 염효과를 나타내었다. 최적의 염농도는 0.5 m 정도로 판단되는데, 그 이하의 농도에서는 공비점 이동이 그다지 크게 보이지 않고, 그보다 큰 농도에서는 MTBE가 풍부한 영역에서 용액에 포화상태가 되기 때문이다. 본 연구에서 확인한 MTBE+methanol 혼합계에 미치는 LiBr의 염효과를 실제 공정에 적용시킨다면, 염 자체는 비등되지 않기 때문에 증류탑의 모든 단계 염이 존재하게 하기 위해서는 탑상제품으로부터 환류되는 부분에서 염이 투입되어 증류탑에 공급되는 형태로 기존의 증류탑을 개수하는 방법을 고려할 수 있고, 탑저제품을 증발장치로 연결하여 용매를 제거한 염을 다시 공정에 투입시키는 방법을 적용할 수 있다. 또한 MTBE+methanol 계의 경우 낮은 평형온도일수록 LiBr의 염효과가 좋은 것으로 나타났으므로 감압하에서의 증류공정에 염효과를 적용하는 것도 좋을 것으로 생각된다. 그러나 최적의 운전 조건과 염의 최적 농도 등의 결정을 위해 더욱 다양한 염과 광범위한 조건하에서의 연구가 이루어져야 할 것이다.

감 사

본 연구는 충남지방중소기업청과 대전시 및 새한산업과의 제5차년도 산학연 공동기술개발 지역 컨소시엄 과제로 수행된 결과이며, 이에 감사의 뜻을 표합니다.

사용기호

K : equilibrium constant

m : molal concentration [mol/kg-solvent]

P : total pressure [torr]

P_i : partial pressure of component i

R : gas constant [$6.23356 \times 10^4 \text{ cm}^3 \cdot \text{torr} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$]

T : temperature [K]

x_i : liquid phase mole fraction of component i

y_i : vapor phase mole fraction of component i

그리스 문자

α_{ij} : relative volatility between component i and j

γ_i : activity coefficient of component i

참고문헌

1. Humphery, J. L. and Siebert, A. F.: "Separation Technologies-An Opportunity for Energy Savings", *Chem. Eng. Prog.*, **March**, 32(1992).
2. Furter, W. F.: *Can. J. Chem. Eng.*, **55**, 229(1977).
3. Sada, E., Morisue, T. and Tsuboi, N.: *Adv. Chem. Sci.*, **155**, 75 (1976).
4. Dobroserdov, L. L. and Bagrov, I. V.: *Zhurnal Prikladnoi Khimii*, **40** 926(1967).
5. Shneerson, A. L., Miniovich, M. A., Filippova, Zh. M., Soroka, S. N. and Platonov, P. A.: *Russian Journal of Physical Chemistry*, **39**, 744 (1965).
6. Morrison, J. F., Baker, J. C., Meredith III, H. C., Newman, K. E., Walter, T. D., Massie, J. D., Perry, R. L. and Cummings, P. T.: *J. Chem. Eng. Data*, **35**, 395(1990).
7. Jaques, D. and Furter, W. F.: *Ind. Eng. Chem.*, **13**, 238(1974).
8. Ohe, S.: *Physical Science Data*, **43**, 39(1991).
9. Ohe, S., Yokoyama, K. and Nakamura, S.: *J. Chem. Eng. Data*, **16**, 70(1971).
10. Velasco, E., Cocero, M. J. and Mato, F.: *J. Chem. Eng. Data*, **35**, 21 (1990).
11. Yan, W., Rose, C. and Gmehling, J.: *J. Chem. Eng. Data*, **42**, 603 (1997).
12. Oh, J. H. and Park, S. J.: *J. Chem. Eng. Data*, **42**, 517(1997).
13. Park, S. J., Choi, B. H. and Rhee, B. S.: *HWAHAK KONGHAK*, **25**, 5(1987).
14. Park, S. J. and Rhee, B. S.: *HWAHAK KONGHAK*, **28**, 4(1990).
15. Oh, S. K. and Campbell, S. W.: *HWAHAK KONGHAK*, **33**, 1(1995).