

理想二成分系の 沸點推定法

林 鎭 男*

Prediction of Ideal Binary Boiling Points

Chin-Nam Rhim*

Dept. of Chem. Eng., Hanyang Univ.

Prediction of boiling points in an ideal binary system is possible by using the equation of the form, $t=f(x)$, where t is boiling point and x is mole fraction in the liquid phase. This equation stems from the equation derived by Redlich and Kister⁽²⁾.

1. 序 言

從來 定壓下에 理想的 二成分系の 氣液平衡値와 그 沸點은 各己 純粹成分의 蒸氣壓의 實測値 또는 Antoine 式 Calingaert-Davis 式 등의 도움으로 計算되어 왔다. ⁽¹⁾ 即 Raoult 의 法則을 適用한 다음 式

$$P_1^0 x_1 + P_2^0 x_2 = P \quad (1)$$

에 있어서 溫度를 假定하고 各 純粹成分의 蒸氣壓 P_1^0 와 P_2^0 를 求해서 (1)式에 代入하여 x 를 얻었고 $y = P^0 x / P$ 에 依해 y 를 얻어 $x-y-t$ 를 얻었는데, 여기서 言及되는 새로운 方法은 $t=f(x)$ 의 型을 얻어 x 를 代入함으로써 直接 t 를 얻고자 한 것이다.

2. 새로운 推定法

原理: Redlich 와 Kister⁽²⁾ 는 活性度係數가 混合物의 沸點과는 x 를 통해서 間接적으로 t 와 相關된다고 하여, Gibbs-Duhem 式을 使用하여 다음과 같은 式을 誘導하였다.

$$\left(\frac{1}{1-\alpha_{21}} - x_2 \right) \frac{dt}{dx_2} = S \left[1 + x_2(1-x_2) \frac{d \ln \alpha_{21}}{dx_2} \right] \quad (2)$$

$$\text{여기 } \alpha_{21} = \frac{y_2(1-x_2)}{x_2(1-y_2)} \quad (3)$$

S 는 低壓下에 다음과 같이 定義된다.

$$S \equiv \frac{0.4343}{(1-x_2) \frac{d \log P_1^0}{dt} + x_2 \frac{d \log P_2^0}{dt}} \quad (4)$$

위의 (2)式에 있어서 Raoult 法則에 近似하게 따르는 理想的 二成分系에 있어서는 $d \ln \alpha_{21} / dx_2$ 가 無視됨으로 (2)式은

$$\left(\frac{1}{1-\alpha_{21}} - x_2 \right) \frac{dt}{dx_2} = S \quad (5)$$

과 같이 簡單해진다.

$$\text{i) } \left(\frac{1}{1-\alpha_{21}} - x_2 \right) \frac{dt}{dx_2} = S = \frac{0.4343}{(1-x_2) \frac{d \log P_1^0}{dt} + x_2 \frac{d \log P_2^0}{dt}}$$

여기 $\alpha_{21} (= \frac{P_2^0}{P_1^0})$ 은 兩純粹成分沸點下의 α_{21} 을 求해서 그 平均值 α_{av} 를 使用하고, 蒸氣壓과 溫度와의 關係로서는 다음의 Antoine 式 $\log P_i^0 = A_i - \frac{B_i}{260+t}$ 을 使用하여 (6)式을 積分하면 다음式이 된다.

$$-\frac{1}{260+t} = \frac{0.4343}{(B_2-B_1) \left(\frac{1}{1-\alpha_{av}} + \frac{B_1}{B_2-B_1} \right)} \ln \frac{x_2 + \frac{B_1}{B_2-B_1}}{\frac{1}{1-\alpha_{av}} - x_2} + C$$

ii) S 가 $x_2=0 \sim 1.0$ 사이에서 크게 變化하지 않을 것이므로 兩純粹成分沸點下의 값의 平均值인 S_{av} 을 使用하면 (7)式보다 더욱 簡單한 式을 얻을 수 있다. 即

$$\left(\frac{1}{1-\alpha_{av}} - x_2 \right) \frac{dt}{dx_2} = S_{av} \quad (8)$$

이를 積分하여

$$t = S_{av} \ln \frac{1}{\frac{1}{1-\alpha_{av}} - x_2} + C \quad (9)$$

* 漢陽大學校 工大 化工科

3. 計算例

Benzene(1)—Toluene (2)에 對한 計算例

表 1

	P_c , atm	t_c , °K	t_b , °C	B ※
Benzene (1)	48.6	562	80.1	1499.44
Toluene [(2)]	41.6	594	110.6	1656.95

※ B 의 값은 그 앞欄의 값을 使用하여 Antoine 式으로부터 計算된 값이다.

Antoine 式을 使用하여 두 沸點에서 얻은 α_{21} 값의 平均値 α_{av} 는 0.40 이다.

i) (7)式을 使用할 경우

(7)式속의 定數를 決定하기 爲하여 境界條件으로서 $x_2=0$ 때 $t=80.1^\circ\text{C}$ 를 代入하면 $c=-0.00337$ 을 얻는다. 따라서

$$-\frac{1}{260+t} = \frac{0.4343}{1762.57} \ln \frac{x_2+9.52}{\frac{1}{0.6}-x_2} - 0.00337 \quad (10)$$

(10)式을 使用한 計算結果는 表 2 에 실렸다.

ii) (9)式을 使用할 경우

$$S = \frac{0.4343}{(1-x_2) \frac{d \log P_1^0}{dt} + x_2 \frac{d \log P_2^0}{dt}}$$

$x_2=0$ 때 $t=80.1^\circ\text{C}$ 임으로

$$S_1 = \frac{0.4343}{\frac{d \log P_1^0}{dt}} = \frac{0.4343}{B_1} = \frac{0.4343}{B_1} (260+t) = 33.502$$

同様히

$$S_2 = 35.949$$

$$S_{cv} = \frac{1}{2} (S_1 + S_2) = 34.7$$

따라서 (9)式에 $x_2=0$ 때 $t=80.1^\circ\text{C}$ 를 代入하여 $c=97.8$ 을 얻는다. 卽

$$t = 34.7 \ln \frac{1}{\frac{1}{0.6}-x_2} + 97.8 \quad (11)$$

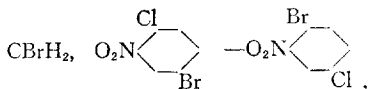
이 式을 使用한 計算例도 表 2 에 실렸다.

表 2

x_2	t (10)式으로計算	t (11)式으로計算	t 實測值
0	80.10	80.10	80.10
0.22	84.65	85.00	85.00
0.42	89.50	90.40	90.00
0.59	94.60	95.30	95.00
0.742	100.00	100.20	100.00
0.89	105.80	105.70	105.00
1.0	112.00	111.87	110.60

4. 考 察

이 推定法이 正確한 結果를 주려면 假定에서와같이 $d \ln \alpha / dx$ 가 크게 變化하지않아야 한다. 이와같은 Raoult 法則에 近似한 理想의 二成分系는 相當數⁽³⁾있다. 卽 $\text{H}_2\text{O}-\text{D}_2\text{O}$, $\text{CH}_3\text{COCH}_3-\text{CD}_3\text{COCD}_3$, d -Campher- l -Campher, Methylfulmarate-Methylmaleinate, $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}-\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$, $\text{H}_2\text{ClC}-\text{CClH}_2-\text{H}_2\text{BrC}-$



$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$, d -Chloräpfelsäure- l -Chloräpfelsäure, d -Bromcampher- l -Bromcampher, Fumarsäure-Maleinsäure, o -Xylol- p -Xylol, o -Xylol- m -Xylol, o -Kresol- m -Kresol, $\text{CH}_3\text{OH}-\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $\text{CH}_3\text{COOCH}_3-\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$, $\text{C}_6\text{H}_6-\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ 등.

5. 結 論

表 2 에서 볼수 있는 바와같이 計算値가 實測値에 相當히 잘 맞는다. 그리고 (9)式이 (7)式보다 훨씬 使用하기에 便利하다. 卽 理想二成分系沸點은 그 成分物質의 臨界値와 沸點만 알면 (9)式등의 使用으로 相當히 正確하게 推算될 수 있다.

記 號

P_1^0, P_2^0 —vapor pressure of the pure components
 x, y —mole fractions of the component in the liquid and vapor, respectively
 P —total pressure
 α_{21} —relative volatility
 t —boiling point
 S —slope factor in Equation (2)
 A_i, B_i —constants in Antoine equation,
 $\log P_i = A_i - \frac{B_i}{T-13}$
 T —absolute temperature
 C —integral constant

Subscript

1, 2, i —kind of components
 $av.$ —average
 c —critical
 b —boiling

引用 文獻

- (1) McCabe & Smith: Unit Operations of Chemical Engineering
- (2) O. Redlich & A. T. Kister: I. & C. E. **40**, 341, (1948)
- (3) Kortüm und Meisenheimer: Die Theorie der Destillation und Extraktion von Flüssigkeiten