

## MTBE+methanol+benzene, MTBE+methanol+toluene 삼성분계의 313.15K 등온기액평형

오종혁 한규진 원동복 박소진  
충남대학교 공과대학 화학공학과

### Isothermal Vapor-Liquid Equilibria for the Ternary Mixtures of MTBE+methanol+benzene and MTBE+methanol+toluene

Jong-Hyeok Oh, Kyu-Jin Han, Dong-Bok Won, So-Jin Park  
Department of Chemical Engineering, Chungnam National University

#### 1. 서론

상평형 자료와 혼합물의 과잉성질( $v^E$ ,  $h^E$ ,  $\pi^E$ , ...)은 분리공정 설계에 중요한 자료로 사용될 뿐만 아니라, 분자거동의 이해를 위해서도 필수적인 자료이다. 그럼에도 불구하고 이성분계에 대한 자료들은 이미 방대한 양으로 제공되고 있지만, 삼성분계에 대한 자료는 실험적으로나 데이터 처리과정도 비교적 복잡하기 때문에 제공되는 양이 아직은 이성분계에 비해 미미한 상태이다.

자동차 휘발유의 옥탄가 향상제로 사용되어오던 알킬납(tetra methyl lead, tetra ethyl lead)은 납성분 및 독성 공해물질 발생으로 인해 methanol, ethanol, MTBE, TAME, ETBE 등 산소를 함유하는 합산소 화합물로 대체되고 있으며, 이들을 사용함으로써 자동차 배기가스중의 탄화수소, 일산화탄소의 배출량을 감소시킬 수 있어 환경보호라는 범세계적 요구에 부응할 수 있게되었다<sup>(1)</sup>. 따라서 이들 물질의 제조공정이나, 혼합시의 성능평가를 위해 방대한 양의 상평형 및 과잉성질 데이터를 필요로하고 있다.

본 연구에서는 이와 같은 목적에서 MTBE+methanol+benzene, MTBE+methanol+toluene 삼성분 혼합계의 상평형과 이들 삼성분을 구성하는 각 이성분계 즉, MTBE+methanol, MTBE+benzene, MTBE+toluene, methanol+benzene, methanol+toluene 이성분 혼합계의 313.15K에서의 등온기액평형을 정적 기액평형 측정방법의 하나인 Headspace gas chromatography(HSGC)법을 이용하여 측정하였다.

#### 2. 시약 및 실험방법

실험에 사용된 모든 시약은 Merck와 Aldrich사의 시판시약을 사용하였으며, MTBE의 경우 GC 분석결과 99.9 wt%의 순도를 보였으므로 전처리과정 없이 사용하였다. 다른 시약은 molecular sieve 4Å으로 처리하여 수분 등의 불순물을 제거한 후 GC 분석결과 99.8% 이상의 순도로 사용하였다.

313.15K에서의 등온 기액평형은 HSGC를 이용하여 측정하였다. HSGC는 gas chromatography(GC ; HP 5890 series II)와 headspace sampler(HSS ; HP19395A)로 구성되어 있으며, HSS는 electro-pneumatic sampling system과 0.1K의 정확도를 보이는 정밀 항온조로 구성되어있다. Electro-pneumatic sampling system에 의해 포집된 기상 평형조성은 GC로 이동되고 HP-FFAP (Hewlett-Packard, polyethylene glycol-TPA modified, 50m0.2mm 0.3m) capillary column과 thermal conductivity detector(TCD)로 분석하였다. HSGC 방법에서는 실제 액상 평형조성을 분석하지 않으므로, 초기 주입된 액상조성과 열역학적 관계수식 등을 이용하여 실제 액상 평형조성과 전압(total pressure)를 계산하게 된다. 자세한 실험방법 및 계산방법은 기 발표된 자료에 나타나 있다<sup>(2,3)</sup>.

#### 3. 결과 및 고찰

MTBE+methanol, MTBE+benzene, MTBE+toluene, methanol+benzene, methanol+toluene 혼합계의 313.15K에서의 등온 기액평형을 HSGC방법을 이용하여 측정하였으며 결과는 Fig. 1에 나타내었다. 실험결과는 Redlich-Kister<sup>(4)</sup>의 열역학적 일치성 시험식을 통해 데이터의 정확성을 검증하였다. 측정된 모든 이성분계는 Raoult의 법칙으로부터 양의 편차를 보였다. 특히 MTBE+methanol, methanol+benzene, methanol+toluene 이성분계는 최소공비점을 가지고 있었으며, 공비점 조성은 내삽에 의해 MTBE+methanol 혼합계는  $x_1=0.751$ 에서, methanol+benzene 혼합계는  $x_1=0.574$ , 그리고 methanol+toluene 혼합계는  $x_1=0.889$ 임을 알 수 있었다. 이때의 압력은 각각 64.04kPa, 46.34kPa, 그리고 36.44kPa 이었다.

측정된 모든 이성분 혼합계는  $g^E$ 모델식(Margules, van Laar, Wilson, NRTL, UNIQUAC)으로 상관관계를 알아보았으며, 측정된 기상평형 조성과 계산된 기상평형 조성을 비교해 본 결과 모든 혼합계에서 2.0 mol% 이내의 작은 편차로 합치되었다. 그룹 기여방법의 하나인 modified UNIFAC(Dortmund) 식으로 동일 온도에서의 상평형을 예측해보았으며, 역시 2.0 mol% 이내의 편차로 일치하는 것을 알 수 있었다. 이들 모델식의 매개변수와 평균편차는 Table 1에 나타내었다.

MTBE+methanol+benzene, MTBE+methanol+toluene 삼성분계의 등온 기액평형을 Fig. 2에 나타내었으며, Wilson parameter를 이용하여 계산한 등압곡선은 Fig. 3에 나타내었다. 각각의 삼성분계는 삼성분계를 구성하는 각각의 이성분계  $g^E$ 모델 매개변수를 이용하여 추산할 수 있으며, 본 연구에서는 (1)식으로 표현되는 Wilson식과 (2)식과 같은 NRTL식을 이용하여 각 삼성분계의 등온 기액평형을 계산해 보았다. 실험에 의해 측정된 값과 예측된 값과의 편차는 Table 2에 나타내었다. Wilson식으로 계산한 결과가 NRTL식으로 계산한 값보다 좀 더 실험값에 일치하는 경향을 보이는 것으로 나타났다.

$$\ln \gamma_i = -\ln \left( \sum_{j=1}^3 x_j A_{ij} \right) + 1 - \sum_{k=1}^3 \frac{x_j A_{ij}}{\sum_{j=1}^3 x_j A_{kj}} \quad (1)$$

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_{j=1}^3 \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_{k=1}^3 G_{ki} x_k} + \sum_{j=1}^3 \frac{x_j G_{ij}}{\sum_{k=1}^3 G_{kj} x_k} \left( \tau_{ij} - \frac{\sum_{k=1}^3 x_k \tau_{kj} G_{kj}}{\sum_{k=1}^3 G_{kj} x_k} \right) \quad (2)$$

#### 4. 결론

313.15K에서의 MTBE+methanol+benzene, MTBE+methanol+toluene 삼성분계와 이를 구성하는 각 이성분계의 등온 기액평형을 HSGC를 이용하여 측정된 결과, 측정된 모든 혼합계는 Raoult의 법칙으로부터 양의 편차를 보이는 것을 알 수 있었으며, MTBE+benzene, MTBE+toluene 이성분계를 제외한 모든 혼합계는 공비점을 가지고 있었다. 측정값은 모두  $g^E$ 모델식으로 상관관계를 알아보았으며 편차는 기상조성 평균편차 2.0 mol% 이내의 작은 값으로 일치함을 보였다. 삼성분 혼합계의 경우 Wilson, NRTL식의 이성분계 매개변수를 이용하여 예측해볼 수 있었으며, 실험값과의 편차도 1% 내외의 작은 값으로 일치하고 있었다.

#### REFERENCES

1. 김형민, 석유화학, 한국 석유화학 공업협회, 44 (1993)
2. Park, S.J. et al., HWAHAK KONGHAK, 39, 692(2001)
3. Oh, J.H. and Park, S. J., J. Chem. Eng. Data, 43, 1009(1998)
4. Redlich, O. and Kister, A.T., Ind. Eng. Chem., 40, 345(1948)

Table 1.  $g^E$  model parameters and mean deviation between the calculated and experimental vapor-phase mole fraction( $\Delta y_1$ ) for the binary systems at 313.15K

	$A_{12}$	$A_{21}$	$\alpha$	$\Delta y_1$
MTBE+methanol				
Margules	1.0219	1.0895		0.0019
van Laar	1.0230	1.0903		0.0019
Wilson	-1360.8369	4613.0302		0.0022
NRTL	1799.0230	1218.5638	0.3000	0.0019
UNIQUAC	3420.8682	-706.1606		0.0020
mod. UNIFAC				0.0123
MTBE+benzene				
Margules	0.2212	0.0964		0.0034
van Laar	0.2342	0.1171		0.0037
Wilson	1154.7808	-303.4191		0.0036
NRTL	-1605.0272	2572.2002	0.3000	0.0036
UNIQUAC	332.9894	-332.9976		0.0038
mod. UNIFAC				0.0076
MTBE+toluene				
Margules	0.1087	0.5911		0.0050
van Laar	0.2001	0.8681		0.0022
Wilson	-1913.6076	4704.2108		0.0025
NRTL	4959.0840	-2382.6299	0.3000	0.0035
UNIQUAC	3283.4760	-1905.0838		0.0028
mod. UNIFAC				0.0103
methanol+benzene				
Margules	2.2194	1.4729		0.0176
van Laar	2.3225	1.5112		0.0136
Wilson	788.91708	-61.99501		0.0039
NRTL	2532.04842	5326.2385	0.5152	0.0042
UNIQUAC	-645.0643	5286.2901		0.0067
mod. UNIFAC				0.0167
methanol+toluene				
Margules	2.1977	1.8478		0.0121
van Laar	2.2248	1.8503		0.0115
Wilson	7424.5403	705.58861		0.0034
NRTL	3380.8926	4666.5010	0.4749	0.0041
UNIQUAC	-416.7328	4986.2078		0.0066
mod. UNIFAC				0.0089

Table 2. Mean deviations between the calculated and experimental vapor-phase mole fraction ( $\Delta y$ ) for the ternary systems at 313.15K

	$\Delta y_1$	$\Delta y_2$	$\Delta y_3$	$\Delta y_{\text{mean}}$
MTBE+methanol+benzene				
Wilson	0.0205	0.0179	0.0072	0.0152
NRTL	0.0253	0.0199	0.0091	0.0181
mod. UNIFAC	0.0163	0.0232	0.0171	0.0189
MTBE+methanol+toluene				
Wilson	0.0311	0.0150	0.0213	0.0225
NRTL	0.0333	0.0157	0.0251	0.0247
mod. UNIFAC	0.0169	0.0204	0.0238	0.0204

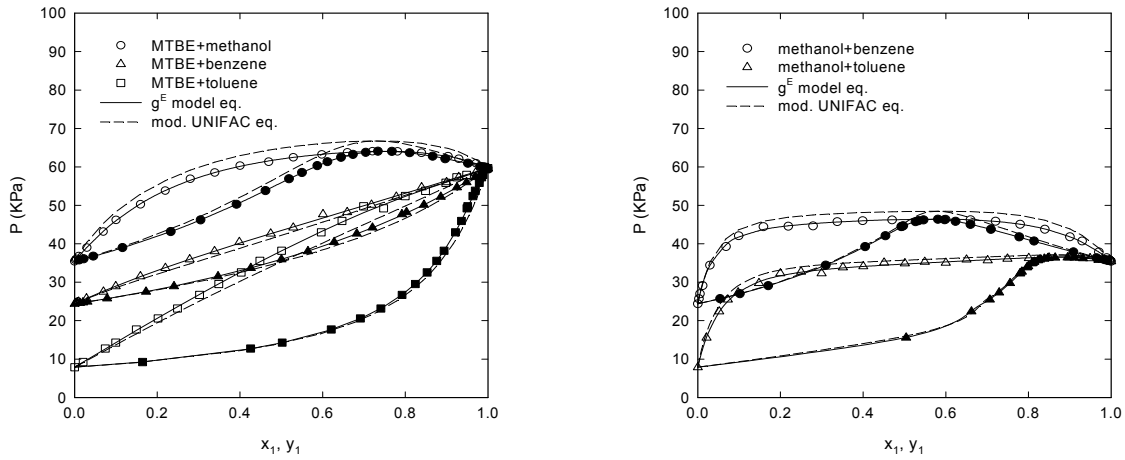


Fig. 1. Isothermal x-y-P diagrams for the some binary systems at 313.15K (hollow symbols are liquid phase).

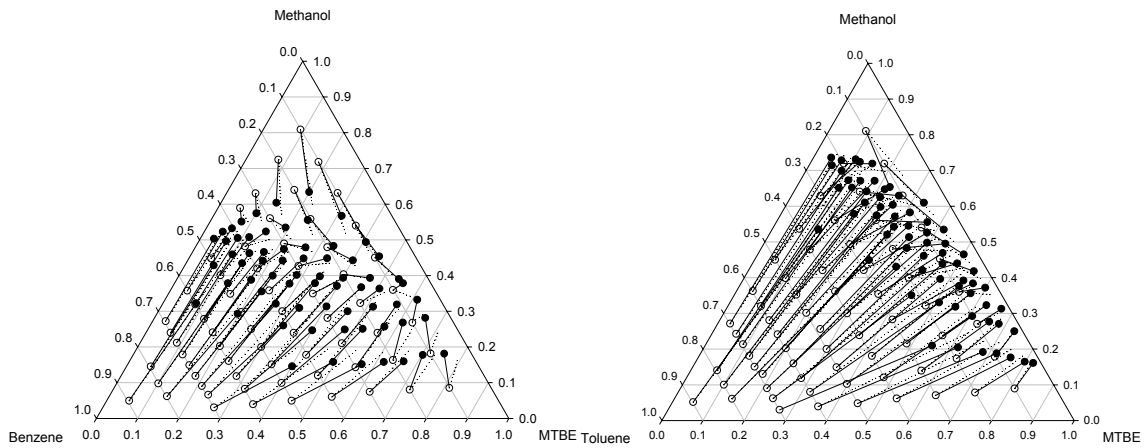


Fig. 2. Ternary VLE diagrams of MTBE+methanol+benzene and MTBE+methanol+toluene at 313.15K( ● : liquid phase, ○ : vapor phase).

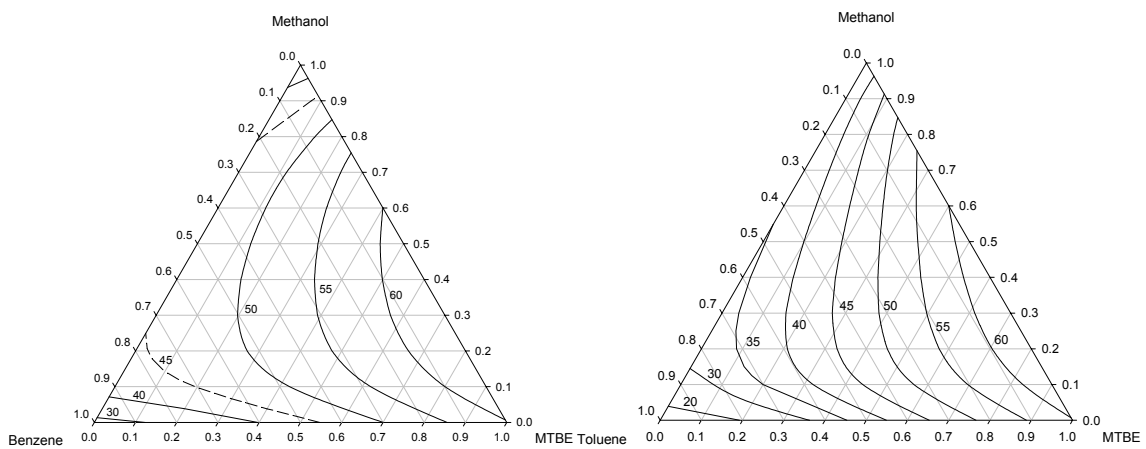


Fig. 3. Isobar lines in kPa as a function of the ternary liquid composition of MTBE+methanol+benzene and MTBE+methanol+toluene at 313.15K.