

Sulfolane 용제를 포함한 삼성분계 액-액 상평형 측정 및 예측

이성진*

세명대학교

(pappi68@hanmail.net*)

The Measurement and Estimation of Ternary Liquid-Liquid Equilibrium containing Sulfolane

Sungjin Lee*

Semyung University

(pappi68@hanmail.net*)

서론

석유정제 과정 속에서 얻어지는 BTX 성분은 각종 산업원료로서 이용되고 있다. 따라서 이들 성분을 효과적으로 원유 속에서 분리해 내는 것은 산업적으로 중요한 문제이다.

방향족 생산에 추출기술이 도입된 것은 중유 중의 방향족 성분을 제거하는 Edeleanu 공정이 기원이라고 할 수 있으나, BTX 추출생산을 위해 개발된 공정으로는 Modified Sulfur Dioxide Extraction 공정이 시초라고 할 수 있다. 후자의 공정은 두 가지 종류의 용제를 사용하는 기술로서 BTX 추출에는 액체 Sulfur Dioxide 를 사용했으며 비방향족 성분을 제거하기 위해서 Kerosene 을 사용하였다. 하지만 이 공정은 제품의 순도가 좋지 못하여 공업적으로 크게 사용되지 못했다. 1950년 초에는 Silica gel을 이용하여 흡착·분리시키는 기술이 개발되어 Sun Oil Co.의 Arosorb공정 및 California Research Co.의 Cyclic Adsorpt.공정 등이 개발되었으나 공업적으로 크게 성공하지 못하고 동시대에 개발된 UDEX공정에 압도당하게 되었다. UDEX공정은 Dow Chemical Co.에서 제안하고 UOP사에서 발전시켜 1950년대 초에 상업화된 공정으로 Glycol을 용제로 사용하였다. 이 공정은 넓은 범위의 끓는점을 가진 혼합물들 속에서 Aromatic 을 별다른 전처리 없이 분리하는 것이었다. 따라서 고순도의 BTX를 얻을 수 없었다. 이러한 단점을 극복하기 위한 노력으로서 본 연구에서 관심을 둔 Sulfolane 공정이 개발되었다. 이 공정은 Sulfolane 을 용제로 사용하는데 이것의 뛰어난 방향족 성분에 대한 추출능력 때문에 전세계적으로 널리 보급되어 있다.

Sulfolane 용제를 포함한 액-액 상평형 실험 데이터는 충분히 확보되어 있지 않은 상황이다. 이는 이 용제의 특성 때문이다. 즉, sulfolane 은 녹는점이 28℃ 이며 끓는점은 287℃ 이다. 또한 점도는 30℃에서 10.3 cp 이다. 이러한 특성 때문에 용제를 포함한 액-액 상평형 실험을 수행하는 것은 쉽지 않으며, 특히 Sulfolane 공정에서 추출탑으로 유입되는 주 성분 중 하나인 Octane 이 포함된 삼성분계 액-액 상평형에 대한 실험 데이터는 거의 없는 실정이다. 따라서, Sulfolane 공정의 조업 조건을 개선하고 모사하는데, 많은 어려움을 겪고 있다.

이러한 배경 하에서, 본 연구는 Sulfolane 용제의 특성치인 액-액 상평형 데이터를 확보하고 예측모델을 제시함으로써, 추출공정 개선을 위한 기초자료를 제공하고자 했다. 단, 실험시스템은 sulfolane, p-xylene, octane 으로 이루어진 삼성분계 시스템을 선정하였다. 상온 액-액 상평형 장치는 Haddas 와 Edmister 의 장치를 응용하여 제작하였

고, 상분리된 각각의 시료를 채취하였으며, 가스크로마토 그래피를 이용하여 시료의 조성을 분석하므로써 액-액 상평형 실험값을 결정했다. 예측 모델로는 국부조성이론에 기반을 둔 활동도 계수 모델식을 활용했으며, 그것을 통한 예측값을 실험값과 비교 검토하였다. 또한, 상온에서 얻어진 이성분계 파라미터의 온도의존성을 고찰하였고, 그 결과를 고온 액-액 상평형 예측으로 확장해 보았다.

본론

1. 삼성분계 액-액 상평형 예측

액-액 상평형을 계산하기 위해서 우선 실험을 통한 상평형 데이터의 확보가 필수적이다. 실험을 통해 얻어진 데이터를 토대로 UNIQUAC, NRTL 모델식[1998]의 상호작용파라미터를 추산함으로써 액-액 상평형을 이루는 Tie line 조성을 계산하여 이를 실험치와 비교한다. 계산방법은 k상에서 j 성분의 실험치 tie line 데이터를 $X_{jk}^{exp}(i)$ 라 하고, 계산치 tie line 데이터를 $X_{jk}^{cal}(i)$ 라 할 때 다음의 목적함수,

$$F = \sum_{i=1}^n \min \sum_{j=1}^3 \sum_{L=1}^2 (X_{jL}^{exp}(i) - X_{jL}^{cal}(i))^2 \quad (2)$$

을 최소화 시켰다. 목적함수를 최소화시키는 파라미터를 추산하는 과정에서 UNIQUAC, NRTL 모델식을 혼합깁스자유에너지식과 결합하여 $X_{jk}^{cal}(i)$ 을 계산하고, 이를 tie line 실험치와 상호 연관시켰다. 한편, UNIQUAC, NRTL 모델 내의 τ_{ij} 값은 i-j 쌍의 상호에너지 파라미터와의 차가 되므로 U_{ij} (혹은, g_{ij})와 U_{ii} (혹은, g_{ii})에 똑같은 값을 더해도 τ_{ij} 값은 변하지 않으므로 과도깁스에너지도 변하지 않는다. 이는 U_{ij} (혹은, g_{ij}) 중에 하나를 임의로 선택해도 최소화 계산도중 고정할 수 있다는 의미가 된다.

그러므로 본 연구에서 추산하려고 하는 모델 내의 파라미터는 Varhegyi 과 Eon[1977]이 제시한 방법에 의해 NRTL 모델식에서는 g_{11} 을 UNIQUAC 모델식에서는 U_{11} 을 고정시켰으며, 또한 NRTL 식에서 a_{13} 와 a_{23} 를 기액 상평형 계산 결과로부터 얻어진 파라미터로 대체하여 고정시켰다. 따라서, NRTL 식에서는 다음의 6개의 초기 파라미터를 고정시켰고,

$$g_{22}, g_{33}, g_{12}, g_{13}, g_{23} \quad (\text{cal/mol}) \quad (3)$$

UNIQUAC 식에서는 다음의 5개 파라미터,

$$U_{22}, U_{33}, U_{12}, U_{13}, U_{23} \quad (\text{cal/mol}) \quad (4)$$

를 초기파라미터로 설정하여 Hook-Jeeve[1961]의 Direct search method 로 일정한 증분만큼 씩, 초기 파라미터에 더하거나 감해서 목적함수(F)를 최소화 시키는 증분을 취함으로써 tie line 데이터가 각 단계에서 계산되었다.

한편, 각 모델에 있는 파라미터가 물리적으로 의미있는 용해도 곡선을 나타내기 위해서 부분혼합 영역에 들어오는 초기 파라미터를 제한하였고, 만약 부분혼합 영역에 들

어오지 않으면 컴퓨터 계산을 정지하도록 하였다. 또한 목적함수 최적화 계산 도중 발산을 방지하기 위해서 과도깁스자유에너지는 평형상에서 최소가 된다는 제한 조건 하에서 파라미터의 하한치와 상한치를 정해주었다.

또한, 실험으로 구한 액-액 상평형 데이터와 각 모델에 의해 계산된 계산치에 대한 Root-Mean-Square-Deviation(RMSD) 는 다음식,

$$\text{RMSD} = 100 \cdot \left(\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^3 \sum_{L=1}^2 \frac{(X_{iL}^{\text{exp}}(i) - X_{iL}^{\text{cal}}(i))^2}{6n} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (5)$$

으로부터 계산되었다. 여기서 n 은 Tie line 갯수이다. RMSD 는 실험치와 계산치의 일치정도를 나타내는 척도이다.

2. 삼성분계 액-액 상평형 실험

2-1 실험시약

본 연구에서는 Sulfolane, p-xylene, octane 등을 포함한 삼성분계 시스템을 선정하여 상온 액-액 상평형 실험을 수행하였다. Sulfolane은 순도 99.5% 인 Fluka 사의 제품, n-Octane과 p-Xylene 은 순도 99%인 Janssen사의 제품을 전처리 없이 그대로 사용하였다..

2-2 실험장치

상온 액-액 상평형 데이터를 얻기위해서 Haddad 와 Edmister[1972]의 실험장치를 응용하여 제작하였다. $\pm 0.1^\circ\text{C}$ 의 오차범위를 갖는 항오조를 사용하였고, 150ml 정도의 평형셀을 사용하였으며, 평형셀 안의 상변화를 관찰하기 위해서 투명한 재킷을 제작하였다. 장치 개략도는 다음 Fig.1 과 같다.

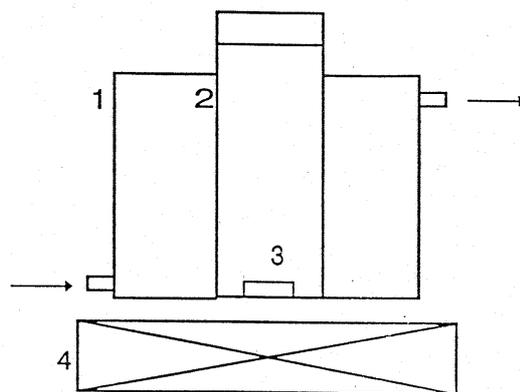


Fig.1 The experimental apparatus for liquid-liquid equilibria at room temperatures

- | | |
|-------------------------|---------------------|
| 1. Jacket | 2. Sample bottle |
| 3. Magnetic stirrer bar | 4. Magnetic stirrer |

2-3 실험방법

항온을 유지하고 있는 평형셀 안에 액체혼합물을 넣고 충분한 시간동안 교반하였다. 교반을 멈추고, 평형상태에 도달하도록 2-3 시간 동안 방치해 두었다. 두 개의 주사기를 통해 갈라진 두상의 아랫상과 윗상에서 시료를 채취했다. 채취된 시료의 조성은 FID 검출기가 장착된 가스크로마토그래피를 통해 분석했다. 이와같은 실험조작을 전체 조성이 다른 액체혼합물에 대해 반복하였다. 또한 온도를 달리해가며 실험을 수행했다.

3. 상호작용 파라미터의 온도 의존성과 확장

실험 데이터가 없는 영역에 대한 모사는 대체로 두 가지 방법이 사용된다.

첫째, 그룹기여방법으로써, UNIFAC과 ASOG 모델식[1968]을 이용하는 경우이다. 이 방법은 분자 종류보다 훨씬 적은 작용기를 활용하여 실용적으로 효과적인 상평형 수행능력을 지니며, 특히 실험 데이터가 전혀 없을 경우에도 대략적인 예측을 할 수 있다는 장점이 있다. 그러나, 모사능력이 비교적 낮으며, 따라서 정량적인 예측을 하기에는 한계가 있다는 단점도 동시에 지니고 있다. 둘째, 다른 온도 조건에서 구해진 파라미터의 온도의존성을 이용하여 온도확장시키는 방법이 있다. 이 방법은 비슷한 온도 조건의 파라미터가 있으면, 그룹기여방법 보다는 정량적으로 훨씬 정확한 예측을 수행할 수 있다는 장점을 지닌다.

온도 318.15 K 에서, sulfolane+p-xylene+ octane 계의 상온 액-액 상평형 실험 데이터를 토대로 구해진 상호작용 파라미터를 가지고, 고온인 372.35 K 까지 확장시켜서 기존 문헌에 나와 있는 고온 액-액 상평형 실험값과 비교해 보았다. 이때, RMSD 값은 3.9865 이었다.

결론

Sulfolane, p-xylene, octane 이 포함된 삼성분계 상온 액-액 상평형 실험을 수행하였다. 활동도 계수 모델식을 활용하여, 액-액 상평형 모사를 수행했으며, 그 예측값은 실험값과 상당히 유사하였다. 또한, 상온에서 얻어진 이성분계 파라미터의 온도의존성을 이용하여 고온 액-액 상평형 예측으로 확장해 실험값과 비교해 보았으며, 그 결과 RMSD 값은 3.9865 이었다.

참고문헌

1. Varhegyi,G. and Eon.C., I&EC Fundam., 16, 182(1977)
2. Reid, C.R., Prausnitz, J.M. and Poling, B.E., The Properties of Gases and Liquids , 4nd ed., McGraw-Hill, New York(1998).
3. Hooke,R. and Jeeves,T.A., J.Assoc.Comp.Mach., 8, 212(1961).
4. P.O.Haddad and W.C.Edmister, J.Chem.Eng., 17, 275(1972).
5. Varhegyi,G. and Eon.C., I&EC Fundam., 16, 182(1977)
6. Renon,H. and Prausnitz,J.M., AIChE, 14, 135(1968a)