

초산메틸－메타놀공비혼합물을 효과적으로 분리하기 위한 합리적인 이온액체선택에 관한 계산열력학적연구

장대현, 장철수

최근 물질분리에서 흔히 이용되는 정류, 공비증류, 추출증류의 성능을 높이는데 이온액체가 효과적으로 이용된다는것이 알려지면서 이에 대한 실험적연구와 함께 계산열력학적연구[1-5]가 많이 진행되고있다.

우리는 비전해질혼합물에 이온액체를 첨가할 때 계의 기－액상평형에 미치는 영향을 계산열력학적으로 추산할수 있는 수학적모형을 구성하고 그것을 해석하는 방법을 제기하여 폴리비닐알콜생산공정에서 중요하게 제기되는 초산메틸과 메타놀의 공비혼합물을 보다 적은량으로 효과적으로 증류분리할수 있는 합리적인 이온액체의 종류와 조성을 밝히기 위한 연구를 하였다.

1. 이론적기초

기－액상평형에 미치는 이온액체의 영향추산방법 기－액상평형추산모형폴이를 등온기－액상평형추산과 등압기－액상평형추산인 경우로 갈라 고찰하자.

등온기－액상평형을 추산한다는것은 T 와 x 가 주어졌을 때 P 와 y 를 구하는 문제[5]이므로 다음식으로 등온기－액상평형을 추산할수 있다.

$$\begin{cases} y_i = \frac{x_i \gamma_i(T, x) P_i^0(T)}{\sum_{j=1}^m x_j \gamma_j(T, x) P_j^0(T)}, & i = \overline{1, m} \\ y_i = 0, & i = \overline{m+1, n} \\ P = \sum_{j=1}^m x_j \gamma_j(T, x) P_j^0(T) \end{cases}$$

등압기－액상평형추산문제는 P 와 x 가 주어졌을 때 T 와 y 를 구하는 문제이므로 T 에 대한 한변수대수방정식 $f(T) = P - \sum_{j=1}^m x_j \gamma_j(T, x) P_j^0(T) = 0$ 을 풀어 T 를 구하고

$$\begin{cases} y_i = x_i \gamma_i(T, x) P_i^0(T) / P, & i = \overline{1, m} \\ y_i = 0, & i = \overline{m+1, n} \end{cases}$$

을 풀어 y 를 구하는 방법으로 추산할수 있다.

기-액상평형에 미치는 이온액체의 영향추산모형 비전해질혼합물계에 이온액체를 첨가하는 경우 이온액체가 비전해질혼합물계의 기-액상평형에 주는 영향을 추산하기 위하여 기-액상평형추산모형의 액상조성계산방법을 고찰하자.

액상조성이 $(x_1^0, x_2^0, x_3^0, \dots, x_m^0)$ 인 m 성분 비전해질혼합물계에 액상조성이 $(x_{m+1}^0, x_{m+2}^0, x_{m+3}^0, \dots, x_n^0)$ 인 $n-m$ 성분 이온액체를 물질량비 α 로 첨가하였을 때 이온액체가 포함된 혼합물계에서 매 성분의 액상조성 $x_i (i=\overline{1, n})$ 는
$$x_i = \frac{n_i}{\sum_{j=1}^n n_j} = \frac{x_i^0}{1+\alpha} (i=\overline{1, m}) \text{ 와 } x_i = \frac{n_i}{\sum_{j=1}^n n_j} = \frac{x_i^0}{1+1/\alpha} (i=\overline{m+1, n})$$
에 의하여 계산할수 있다. 여기

서 n_j 는 혼합물에서 매 성분의 몰수이다.

추산모형을 리용하여 프로그램 ILVL-PE를 작성하여 초산메틸과 메타놀의 공비혼합물에 서로 다른 이온액체들과 그량을 변화시키면서 첨가할 때 계의 압력이 0.1MPa인 경우 초산메틸과 메타놀혼합물의 기-액상평형을 계산열력학적으로 추산하였다.

2. 추산결과 및 고찰

먼저 초산메틸과 메타놀의 공비혼합물에 이온액체 $[\text{BMIM}]^+[\text{OTF}]^-$ 의 물질량비(비전해질성분의 총물질량에 대한 첨가되는 이온액체의 물질량의 비)를 0.05씩 증가시키면서 첨가할 때 계의 압력이 0.1MPa인 경우 초산메틸과 메타놀혼합물의 기-액상평형(등압 $y-x$ 선도)을 계산열력학적으로 추산하였다.(그림 1) 여기서 x_1 은 1성분의 액상몰분률, y_1 은 1성분의 기상몰분률이다.

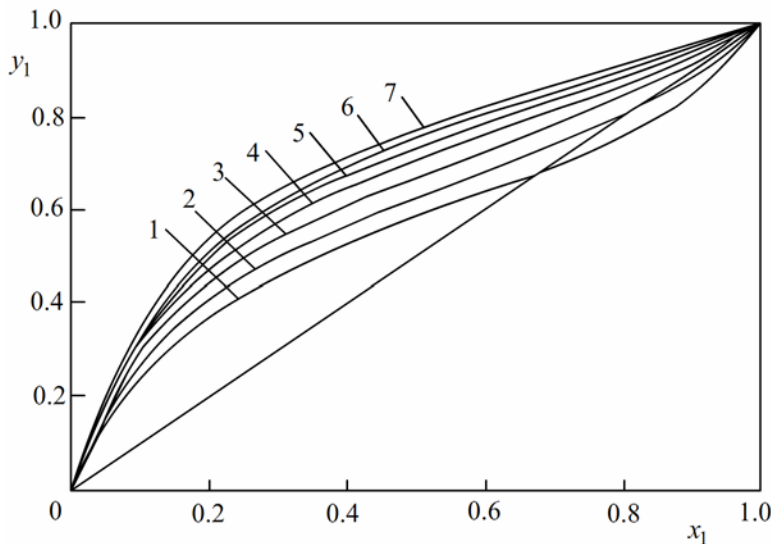


그림 1. $[\text{BMIM}]^+[\text{OTF}]^-$ 를 첨가할 때 기-액상평형추산결과
1-7은 물질량비가 각각 0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25, 0.30인 경우

그림 1에서 보는바와 같이 비전해질혼합물의 총물질량에 대한 이온액체의 물질량비가 증가함에 따라 공비점이 점차 없어지며 0.10정도에서 공비점이 완전히 없어진다.

다음으로 초산메틸과 메타놀의 공비혼합물에 이온액체 $[\text{OMPYR}]^+[\text{BTI}]^-$ 를 첨가할 때 우와 같은 방법으로 초산메틸과 메타놀의 혼합물의 기-액상평형(등압 $y-x$ 선도)을 계산열력학적으로 추산하였다.(그림 2)

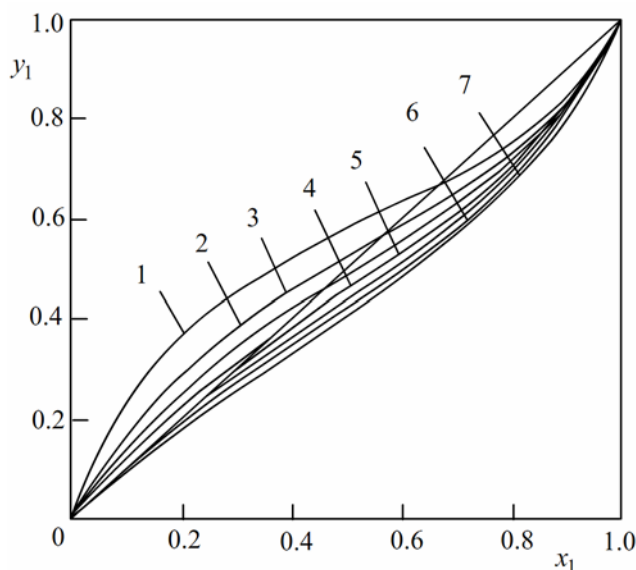


그림 2. $[\text{OMPYR}]^+[\text{BTI}]^-$ 를 첨가할 때 기-액상평형추산결과
1-7은 그림 1에서와 같음

그림 2에서 보는바와 같이 이온액체 $[\text{OMPYR}]^+[\text{BTI}]^-$ 의 물질량비가 증가함에 따라 공비점이 0.65로부터 점차 감소하면서 아래쪽으로 이동하다가 없어졌다. 즉 혼합물에 이온액체를 첨가할 때 공비점이 없어지는것이 아니라 오히려 공비점이 더 뚜렷해졌다가 나중에는 $y-x$ 선도가 45°선 윗쪽으로부터 아래쪽으로 완전히 변화된다. 이 특성을 물질분리에 독특하게 리용할수 있다고 본다.

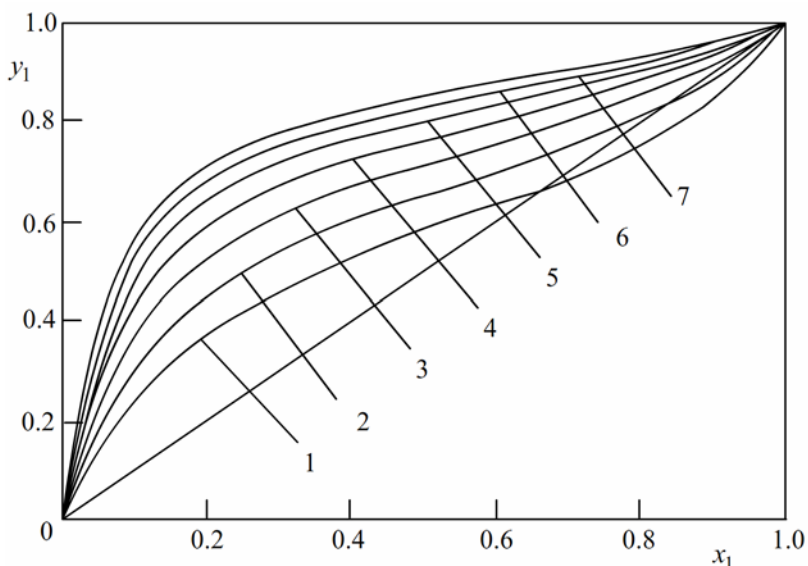


그림 3. $[\text{EMIM}]^+[\text{BF}_4]^-$ 를 첨가할 때 증기-액체상평형추산결과
1-7은 그림 1에서와 같음

다음으로 초산메틸과 메타놀의 혼합물에 이온액체 $[\text{EMIM}]^+[\text{BF}_4]^-$ 를 첨가할 때 기-액 상평형의 변화를 추산(그림 3)하였는데 물질량비가 증가함에 따라 공비점의 변화가 매우 크다가 물질량비 0.08정도에서 완전히 없어지며 이 경우에도 45°선 웃쪽으로 많이 치우쳐져 분리도가 $[\text{BMIM}]^+[\text{OTF}]^-$ 보다도 훨씬 커진다.

이러한 결과는 이온액체 $[\text{EMIM}]^+[\text{BF}_4]^-$ 가 현재까지 고찰된 이온액체들중 공비점과파와 분리도증가에 가장 좋은 물질이라는것을 알수 있다. 실제로 $[\text{EMIM}]^+[\text{BF}_4]^-$ 는 초산메틸과 메타놀계의 공비점과파에 가장 좋은 이온액체 $[\text{C4MIM}]^+[\text{Cl}]^-$ 의 최소물질량비 0.123[5]보다도 더 작고 분리도도 더 높으므로 $[\text{C4MIM}]^+[\text{Cl}]^-$ 보다 $[\text{EMIM}]^+[\text{BF}_4]^-$ 이 더 좋다는것을 알수 있다.

맺 는 말

비전해질혼합물계의 기-액상평형에 주는 이온액체의 영향을 계산열력학적방법으로 추산하여 초산메틸-메타놀공비혼합물을 증류법으로 효과적으로 분리할수 있는 합리적인 이온액체의 종류와 조성을 결정하였다.

참 고 문 헌

- [1] S. Nebig et al.; Fluid Phase Equilibria, 302, 220, 2011.
- [2] S. Nebig et al.; Fluid Phase Equilibria, 294, 206, 2010.
- [3] J. Cai; J. Chem. Eng. Data, 56, 2884, 2011.
- [4] V. Dohnal et al.; Chem. Eng. J., 237, 199, 2014.
- [5] Zhigang Zhang et al.; Fluid Phase Equilibria, 401, 1, 2015.

주제107(2018)년 7월 5일 원고접수

A Computational Thermodynamic Study on the Selection of Reasonable Ionic Liquid to Efficiently Separate Methyl Acetate-Methanol Azeotrope

Jang Tae Hyon, Jang Chol Su

We determined a kind of reasonable ionic liquid and its composition which could efficiently separate methyl acetate-methanol azeotrope by distillation method by predicting the effect of ionic liquid on vapor-liquid phase equilibrium of non-electrolyte mixture system with computational thermodynamic method.

Key words: ionic liquid, methyl acetate, methanol