

# 아세트산과 탄화수소 이성분계에서 회합성에 대한 화학적 이론을 이용한 연구

이진엽, 홍승호, 허남환\*, 이태종  
경북대학교 화학공학과, 포항 산업과학 연구원\*

A study on association of acetic acid with hydrocarbon systems by  
chemical theory

Jinyub Lee, Sungho Hong, Namhwan Huh\*, Taejong Lee  
Department of Chemical Engineering Kyungpook National University  
Research institute of industrial science & technology\*

## 1. 서 론

물, 알콜, 아민, 아세트산 등과 같이 수소 결합을 형성하는 물질, 즉 회합성을 가진 물질의 열역학적인 거동을 예측하기가 어렵다. 그 이유는 기존의 열역학적 이론이 분자의 회합성을 미시적 수준에서 충분히 표현하지 못하기 때문이다. 본 연구에서는 회합성 물질의 열역학적인 거동에 관한 정확한 이론의 개발을 수행하고자 한다. 수소 결합으로 인해 새로운 물질들이 형성된다고 가정하여 순수물질들을 단량체와 다량체의 혼합물로 보고 접근한 화학적 이론[1]과 Sebastiani와 Lacquaniti의 이론(SL이론)[2]에 Margule(SLM모델), Wilson(SLW모델), NRTL(SLN모델)식을 적용하였다. 아세트산의 회합성에 적절한 모델식을 제시하기 위해 문헌치[3] 상평형 자료를 아세트산의 회합성을 고려한 SL이론에 Margule(SLM모델), Wilson(SLW모델), NRTL(SLN모델)식을 적용하여 계산하였다. 이것을 일반적인 기액 평형식에 Margule, Wilson, NRTL식을 각각 적용하여 계산한 값과 서로 비교하였다.

## 2. 이 론

회합하는 물질인 아세트산과 탄화수소 이성분계에 대해서 Marek과 Standart[4,5]의 이론을 적용하여 activity coefficient를 표현하면 다음과 같이 된다.

$$\gamma_i = \frac{y_i \hat{\phi}_i P}{x_i \phi_i P_i^0} \quad (1)$$

식 (1)에서 혼합물과 순수물질의 퓨개시티 계수( $\hat{\phi}_i, \phi_i$ )는 회합을 고려하지 않은 일반적인 퓨개시티 계수가 아니라 아세트산의 회합성이 고려된 가상의 퓨개시티계수이다.

Prigogine과 Defay[6]의 이론에 의해 회합하는 물질인 순수 아세트산과 비회합성분인 탄화수소계의 가상의 퓨개시티 계수는 각각 다음과 같다.

$$\phi_A = \frac{P_{A_1}}{P_A^0} \quad (2)$$

$$\phi_B = 1 \quad (3)$$

식 (2)에서  $P_{A_1}$ 은 순수 아세트산 단량체의 실제 부분압이다. 순수 아세트산이 단량체와 이량체로 존재한다고 가정하면  $P_{A_1}$ 은 순수 아세트산의 증기압을 단량체의 실제 부분압의 함수로 나타낸 식 (4)에 의해 구하게 된다. 식 (4)에서  $K_2^v$ 는 이량체 기상의 평형상수이며 온도의 함수로 표시된 문헌치 값[7]을 사용하였다.

$$P_A^0 = P_{A_1} + K_2^v P_{A_1}^2 \quad (4)$$

$$\log K_2^v = \frac{3410}{T} - 11.14 \quad (5)$$

아세트산과 탄화수소계 이성분에 대한 가상의 퓨개시티 계수는 각각 다음과 같이 된다.

$$\hat{\phi}_A = \frac{P_{A_1}}{y_A P} \quad (6)$$

$$\hat{\phi}_B = \frac{P_B}{y_B P} \quad (7)$$

$$y_B = 1 - y_A \quad (8)$$

식 (6)에서  $P_{A_1}$ 은 아세트산과 탄화수소계 혼합물에서 아세트산 단량체의 실제 부분압이고,

식 (7)에서  $P_B$ 는 탄화수소계의 실제 부분압이다.

아세트산이 단량체, 이량체로 존재할 때 아세트산 기상의 겉보기 조성을 실제 기상 조성의 관점으로 표현하면 다음과 같다.

$$y_A = \frac{y_{A_1} + 2 y_{A_2}}{y_{A_1} + 2 y_{A_2} + y_B} \quad (9)$$

아세트산이 단량체, 이량체로 존재할 때 아세트산과 탄화수소계 이성분에 대한 실험치 압력은 아세트산 단량체, 이량체의 실제 부분압과 탄화수소계의 실제 부분압의 합이 된다.

$$P = P_{A_1} + P_{A_2} + P_B \quad (10)$$

식 (9)와 식 (10)을 정리하면 식 (11)이 된다.

$$y_A P = P_{A_1} + (2 - y_A) K_2^v P_{A_1}^2 \quad (11)$$

아세트산과 탄화수소계 혼합물에서 아세트산의 가상의 퓨개시티 계산을 위한 실제 단량체의 부분압은 식 (11)을 이용하여 구하게되고 탄화수소계의 가상의 퓨개시티 계수는 식 (12)에서 계산된 탄화수소계의 실제 부분압에 의해 구하였다.

$$P_B = P - P_{A_1} - P_{A_2} \quad (12)$$

### 3. 결과 및 고찰

Table 1은 298.15K와 318.15K에서 아세트산과 n-heptane 이성분계의 문헌치 상평형 자료를 일반적인 기액평형식에 Margule, Wilson, NRTL식을 각각 적용하여 계산한 값의 AAD%와 아세트산의 회합성을 고려한 SL 이론에 Margule, Wilson, NRTL식을 각각 적용하여 계산한 값의 AAD%를 비교하여 나타낸 것이다. Table 1에서 아세트산의 회합성을 고려하지 않은 활동도 계수식들은 4-45%의 AAD%를 나타내는 반면에 아세트산의 회합성을 고려한 SLM, SLW, SLN 모델식 들은 4% 미만의 AAD%를 나타냈다. 회합을 고려한 SL 이론에 Margule, Wilson, NRTL식을 각각 적용하여 계산된 값들의 AAD%를 서로 비교해 보면 SLM 모델식이 4.2%, SLW 모델식이 1.5%이고, SLN 모델식이 1.3%의 AAD%를 나타냈다. 따라서 SLN모델이 298.15K와 318.15K에서 회합하는 물질인 아세트산과 n-heptane 이성분계의 상평형 예측에 적절하다는 것을 알 수 있다.

Table 1. Comparison of General activity coefficient equations and SLM, SLW, SLN model considering association about Acetic acid(1)/n-Heptane(2) binary systems[3]

	SL Margule	Margule	SL Wilson	Wilson	SL NRTL	NRTL
	Pressure			AAD(%)		
298.15K	4.1119	45.3642	1.4689	8.1507	0.9539	28.4958
318.15K	3.5193	19.8016	1.4785	4.7136	1.2246	10.2926

$$AAD\% = 100 \times \frac{1}{N} \left| \sum \left( \frac{P_{i, lit} - P_{i, cal}}{P_{i, lit}} \right) \right|$$

#### 4. 결 론

Table 1의 결과에 의해 아세트산의 회합성을 고려한 SL 모델식들이 아세트산과 n-heptane 문헌치[3] 자료에 대해 1-4%의 AAD%를 나타낸 반면에 회합성을 고려하지 않은 일반적인 기액 평형식에 Margule, Wilson, NRTL식을 적용하여 계산한 값은 4-45%의 AAD%를 나타내었다. 아세트산의 회합성을 고려한 SL 모델식들을 서로 비교한 결과 문헌치[3] 자료에 대해 SLM모델이 3-4%, SLW모델이 1.5%, SLN모델이 1.2%미만의 AAD%를 나타내었다. 이에 의해 SLN모델이 298.15K와 318.15K에서 아세트산과 n-heptane 이성분계의 상평형 예측에 적절하다는 결론을 얻었다.

#### 사용 기호

$K_i^v$  imerization equilibrium constant of Acetic acid in vapor phase

$P_i^0$  vapor pressure of pure component i [Kpa]

$P_A$ , true partial pressure of Acetic acid

$P_B$  true partial pressure of n-Hexane

T thermodynamic temperature [K]

$y_i$  vapor composition of component i

$y_A$ , true vapor composition of Acetic acid imer

$y_B$  true vapor composition of n-Hexane

#### 그리스 문자

$\hat{\phi}_i$  fictitious fugacity coefficient of component i at mixture

$\phi_i$  pure fictitious fugacity coefficient of component i

### 참고 문헌

1. Economou, I.G. and Donohue, M.D.: "Chemical Quasi-Chemical and Perturbation

- theories for Associating Fluids", *AIChE.*, 37, 1875-1894(1991).
2. Sebastiani, E. and Lacquaniti, L.: "Acetic Acid -Water System Thermodynamical Correlation of Vapor-Liquid Equilibrium Data.", *Chem. Eng. Sci.*, 22, 1155-1162(1967).
  3. Lark, B.S., Banipal, T.S., Singh, S. and Palta, R.C.: "Excess Gibbs Energy for Binary Mixtures Containing Carboxylic Acids. 1. Excess Gibbs Energy for Acetic Acid + Cyclohexane, + Benzene, and + n-Heptane.", *Chem. Eng. Data.*, 29, 277-280(1984).
  4. Marek, J. and Standart, G.: "Effect of Association on Liquid-Vapor Equilibria. I. Equilibrium Relations for Systems Involving an Associating Component.", *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 19, 1074-1084(1954).
  5. Marek, J. and Standart, G.: "Vapor-Liquid Equilibria in Mixtures Containing an Associating Substance. II. Binary Mixtures of Acetic Acid at Atmospheric Pressure.", *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 20, 1490-1502.11(1954)
  6. Prigogine, I. and Defay, R.: "Chemical Thermodynamics.", Willay, New York, 450-467(1954).
  7. Affsprung, H.E., Findeneegg, G.H. and Kohler, F.: "The Volumetric and Dielectric Behaviour of Acetic Acid in Mixtures with Nonpolar Liquids.", *Am. Chem. Soc.*, 1364-1370(1968).