

아세트산의 비이상성에 대한 Sebastiani-Lacquaniti 모델을 이용한 연구

류정호 · 홍승호 · 박문기* · 이태종

경북대학교 화학공학과, 경상대학교 환경과학과*

A Study on Non-ideality of Acetic Acid by Sebastiani-Lacquaniti model

Jung Ho Ryu, Sung Ho Hong, Moon Gi Park*, Tae Jong Lee

Department of Chemical Engineering, Kyungpook National University,
Department of Environmental sciences, Kyungsan University*

서론

정확한 상평형 상관식의 예측은 열역학적인 물성치 추산에 도움이 되며, 공정 설계의 효율성과 공정모사 결과의 신뢰도에 직접적인 영향을 미친다. 기존의 회합을 고려하지 않은 이론들로는 물, 알콜, 아민, 카르복실산등과 같이 수소 결합을 형성하는 물질, 즉 회합(association) 성을 가진 물질의 열역학적인 거동을 정확히 예측하기가 어렵다. 그 이유는 기존의 열역학적 이론이 분자의 회합성을 미시적 수준에서 충분히 표현하지 못하기 때문이다. 회합하는 계의 상평형 예측에 있어서 회합성을 나타내는 물질인 아세트산의 회합정도는 온도와 압력과 혼합물에 존재하는 다른 성분들 간의 상호작용에 의존하게 되고, 상평형에서 회합 행위는 비이상성을 나타낸다. 더욱이 낮은 압력에서도 회합하는 물질인 아세트산 기상의 비이상성은 크다[1]. 이에 본 연구에서는 수소 결합으로 인해 새로운 물질들이 형성된다고 가정하여 순수물질들을 단량체와 다량체의 혼합물로 보고 접근한 화학적 이론[2,3]과 Sebastiani와 Lacquaniti의 이론(SL이론)[1]에 NRTL식을 적용하였다. 323.15K와 333.15K에서 아세트산과 n-헥산 이성분계의 상평형 측정이 이루어 졌다. 아세트산의 회합성을 예측하기 위해 문헌치[4] 상평형 자료와 실험치 상평형 자료를 아세트산의 회합성을 고려한 SL이론에 NRTL(SLN모델)식을 적용하여 계산한 값과 Peng-Robinson(PR) 상태방정식에 의해 계산된 값을 서로 비교하였다.

이론

기-액 평형의 조건에서는 각 성분의 기상과 액상 플레시티가 같다. 여기에 플레시티 계수식을 도입하면 다음과 같은 일반적인 기-액 평형식이 된다.

$$y_i \widehat{\phi}_i^G P = \gamma_i x_i \phi_i P_i^0 \exp \int_{P_i^0}^P \frac{v_i^L dP}{RT} \quad (1)$$

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

$$y_i \widehat{\phi}_i P = \gamma_i x_i \phi_i P_i^0 \quad (2)$$

Prigogine과 Defay[5]의 이론에 의해 회합하는 물질인 순수 아세트산과 n-헥산, n-헵탄의 가상의 퓨개시티 계수는 각각 다음과 같다.

$$\phi_A = \frac{P_{A_1}}{P_A^0} \quad (3)$$

$$\phi_B = 1 \quad (4)$$

식 (3)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 (5)식에 의해 구하게 된다. 식 (5)에서 K_2^v 는 이량체 기상의 평형상수이며 온도의 함수로 표시된 문헌치 값[6]을 사용하였다.

$$P_A^0 = P_{A_1} + K_2^v P_{A_1}^2 \quad (5)$$

$$\log K_2^v = \frac{3410}{T} - 11.14 \text{ [mmHg}^{-1} \text{]} \quad (6)$$

아세트산을 포함하는 n-헥산, n-헵탄 이성분계에 대한 가상의 퓨개시티 계수는 각각 다음과 같이 된다.

$$\widehat{\phi}_A = \frac{P_{A_1}}{y_A P} \quad (7)$$

$$\widehat{\phi}_B = \frac{P_B}{y_B P} \quad (8)$$

$$y_B = 1 - y_A \quad (9)$$

식 (7)에서 P_{A_1} 은 아세트산을 포함하는 n-헥산, n-헵탄 이성분계에서 아세트산 단량체의 실제 부분압이고, 식 (8)에서 P_B 는 n-헥산, n-헵탄의 실제 부분압이다. 아세트산이 단량체, 이량체로 존재할 때 아세트산 기상의 겉보기 조성을 실제 기상 조성의 관점으로 표현하면 다음과 같다.

$$y_A = \frac{y_{A_1} + 2 y_{A_2}}{y_{A_1} + 2 y_{A_2} + y_B} \quad (10)$$

아세트산이 단량체, 이량체로 존재할 때 아세트산과 n-헥산, n-헵탄 이성분계에 대한 실험치 압력은 아세트산 단량체, 이량체의 실제 부분압과 n-헥산, n-헵탄의 실제 부분압의 합이 된다.

$$P = P_{A_1} + P_{A_2} + P_B \quad (11)$$

식 (10)과 식 (11)를 정리하면 식 (12)이 된다.

$$y_A P = P_{A_1} + (2 - y_A) K_2^v P_{A_1}^2 \quad (12)$$

아세트산과 n-헥산, n-헵탄 혼합물에서 아세트산의 가상의 플레시디 계산을 위한 실제 단량체의 부분압은 식 (12)를 이용하여 구하게 되고 n-헥산, n-헵탄의 가상의 플레시디 계수는 식 (13)에서 계산된 n-헥산, n-헵탄의 실제 부분압에 의해 구하였다.

$$P_B = P - P_{A_1} - P_{A_2} \quad (13)$$

실험

본 실험은 순환법에 기초해서 평형셀 내에 있는 혼합물의 기상 또는 액상을 마그네틱 펌프로 순환시켜 평형에 도달하게 하였다. 본 실험에서 사용한 장치를 Fig. 1에 나타내었다. 이 장치의 원리는 시료를 주 순환부에서 순환시키다가 평형에 이르렀을 때, 액상 시료의 채취는 마이크로실린지를 사용하였고, 기상 시료의 채취는 Auto activative Sampling valve를 사용하였다. 분석장치는 영인M600D 가스 크로마토그래피를 사용하여 분석하였다. 검출기는 불꽃이온화 검출기(FID)를 사용하였다. 분석조건은 주입구 온도, 오븐 온도, 검출기 온도를 각각 170, 180, 250°C가 되도록 하였으며 운반기체, 수소, 공기의 유량의 비를 각각 1: 1 :10 이 되도록 조절하였다. 운반 기체로는 질소를 사용하였다. 323.15K, 333.15K의 일정한 온도에서 상평형 실험을 수행하기 위하여 순환식 항온기가 장착된 항온 수조를 사용하였다. 순환식 항온기의 온도는 $\pm 0.1K$ 내에서 유지되었다. 시료의 순환은 3-way 밸브를 이용하여 순환모드를 기상 또는 액상으로 변환하였고, 평형셀 내부의 온도는 열전대식 온도계(TC-200P)를 사용하여 측정하였다. 압력은 Cole-Parmer사의 68971모델을 사용하였다.

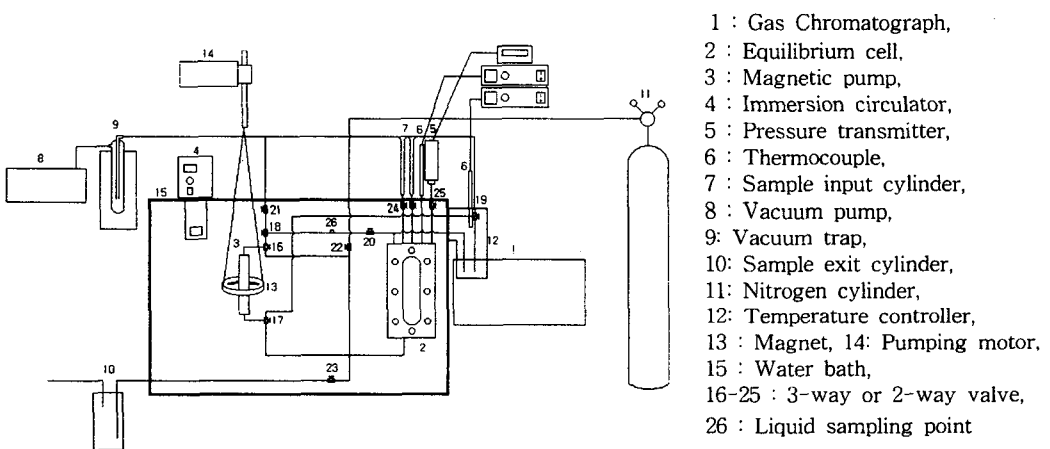


Fig 1. Schematic diagram of vapor-liquid equilibria experimental apparatus.

결과 및 고찰

Table 1은 298.15K와 318.15K의 문헌치 상평형 자료를 아세트산의 회합성을 고려한 SLN 모델식과 PR(Peng-Robinson) 상태 방정식에 각각 적용하여 계산된 값의 AAD%를 나타낸 것이다. 아세트산의 회합성을 고려하지 않은 PR 상태방정식은 문헌치 상평형 자료에 대해 4% 정도의 AAD%를 나타낸 반면 아세트산의 회합성을 고려한 SLN 모델식은 2% 미만의 AAD%를 나타냈다. ($AAD\% = 100 \times \frac{1}{N} \left| \sum \left(\frac{P_{i, lit} - P_{i, cal}}{P_{i, lit}} \right) \right|$)

Table 1. Comparison of SLN model with association Peng-Robinson equation for Acetic acid(1)/n-Heptane(2) binary system[4]

	SLN model	Peng-Robinson equation
	Pressure	AAD(%)
298.15K	0.9539	3.5588
318.15K	1.2246	4.124

위의 결과에 의해 아세트산의 회합성을 고려하지 않은 기존의 PR 상태방정식이 회합하는 물질인 아세트산을 포함하는 이성분계의 상평형 예측에 적절하지 않다는 것을 알 수 있고, 아세트산의 회합성을 고려한 SLN 모델식이 298.15K와 318.15K에서 아세트산과 n-헵탄 이성분계의 상평형 예측에 적절하다는 것을 알 수 있다.

323.15K와 333.15K에서 아세트산과 n-헵산 이성분계의 실험치 상평형 자료를 아세트산의 회합성을 고려한 SLN 모델식과 PR 상태방정식에 각각 적용하여 계산한 결과에서 SLN 모델식이 PR 상태방정식 보다 323.15K와 333.15K에서 아세트산과 n-헵산 이성분계의 상평형 예측에 적절하다는 것으로 나타났다.

결론

아세트산의 회합성을 고려한 SLN 모델식이 298.15K와 318.15K의 아세트산과 n-헵탄 이성분계 문헌치 상평형 자료에 대해 1.4% 미만의 AAD%를 나타낸 반면에 PR 상태방정식은 4% 정도의 AAD%를 나타냈다. 이에 의해 298.15K와 318.15K에서 아세트산과 n-헵탄 이성분계의 상평형 예측에 SLN 모델식이 적절하다는 것을 알았다.

323.15K와 333.15K에서 아세트산과 n-헵산 이성분계의 상평형 측정자료를 아세트산의 회합성을 고려한 SLN 모델식과 아세트산의 회합성을 고려하지 않은 PR 상태방정식에 각각 적용하여 계산된 값으로부터 아세트산 액상 조성이 약 0.9보다 작은 영역에서는 아세트산의 회합성을 고려한 SLN 모델식이 아세트산의 회합성을 고려하지 않은 P-R 상태 방정식보다 아세트산과 n-헵산 이성분계 혼합물의 상평형 예측에 적절하다는 것을 알 수 있다.

사용기호

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

K_2^l : dimerization equilibrium constant of Acetic acid in liquid phase

P_i^0 : vapor pressure of pure component i [kpas]

P_{A_i} : 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_i} : true vapor composition of Acetic acid imer
 y_B : true vapor composition of n-Hexane

그리스문자

$\hat{\phi}_i$: fictitious fugacity coefficient of component i at mixture
 ϕ_i : pure fictitious fugacity coefficient of component I

참고문헌

1. Sebastiani, E., Lacquaniti, L. "Acetic Acid -Water System Thermodynamical Correlation of Vapor-Liquid Equilibrium Data.", Chem. Eng. Sci. **22**, 1155 (1967)
2. Ioannis, G. Economou and Marc, D. Donohue, "Chemical Quasi-Chemical and Perturbation theories for Associating Fluids.", AIChE, J., **37**, 1875-1894. (1991)
3. Prausnitz, J., Lichtenthaler, R., Azevedo, E. "Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria." ;Prentice-Hall : Englewood Cliffs NJ, PP 137-142, 333-348, (1986)
4. Lark, B. S., Banipal, T. S., Singh, S, 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 (1984)
5. Prigogine, I., Defay, R. "Chemical Thermodynamics." ; Longmans. Green and Co. Ltd. ; London., PP 450-467 (1954)
6. Affsprung, H. E., Findenegg, G. H., Kohler, F. "The Volumetric and Dielectric Behaviour of Acetic Acid in Mixtures with Nonpolar Liquids.", Am. Chem. Soc. **1364-1370** (1968)