KIGAS Vol.3, No.3, December, 1999
(Journal of the Korean Institute of Gas)

초산과 n-heptane 이성분계의 회합성에 대한 화학적 이론을 이용한 연구

홍 승 호 · 이 진 엽 · 이 태 종
경북대학교 화학공학과

(1999년 9월 17일 접수, 1999년 12월 11일 채택)

A study for an association of acetic acid with n-heptane based on the chemical theory

Sungho Hong · Jinyub Lee · Taejong Lee
Department of Chemical Engineering, Kyungpook National University
(Received 17 September 1999 ; Accepted 11 December 1999)

요 약

초산의 회합성을 설명할 수 있는 모델식을 비교 제안하기 위해 298.15K와 318.15K의 실험치 자료를 화학적 이론이 고려된 전개식과 일반적인 기액 평형식에 Margules, Wilson, NRTL식을 각각 적용하여 계산한 값들을 서로 비교하였다. 회합성이 고려된 모델식을 적용하여 계산한 값이 실험치와 잘 일치하였다.

Abstract: To propose a model equation, an acetic acid and n-heptane binary vapor liquid equilibrium system were investigated at 298.15K and 318.15K. Pressure was theoretically estimated using an association model based on the chemical theory, in conjunction with Margules, Wilson, NRTL models. Results were compared with those of calculated values without considering association. The theoretically calculated results of association model equations show a good agreement with the experimentally observed values.

Keyword: Association, Vapor-liquid equilibrium,

1. 서 론

물, 알콜, 아민, 초산과 같이 수소 결합을 형성하는 물질, 즉 회합성을 가진 물질의 열역학적인 거동을 이론적으로 예측하기가 어렵다. 그 이유는 기존의 열역학적 이론이 분자의 회합성을 미시적 수준에서 충분히 표현하지 못하기 때문이다[1].

Sebastiani와 Lacquaniti(SL전개식)는 초산이 수소 결합으로 인해 새로운 물질들을 형성한다고 가정하여 설명된 화학적 이론을 적용하여 식을 전개하였다[2,3]. 본 연구에서는 화학적 이론에 의해 초산을 단량체와 이량체의 혼합물로 고려하였다. 초산의 회합성 예측에 적절한 모델식을 제시하기 위해 초산과 n-heptane 실험치 자료를 초산의 회합성이 고려된 SL전개식에 Margules (SLM모델), Wilson (SLW모델), NRTL (SLN모델)식을 적용하여 각각 계산하였다[4]. 이것을 회합성이 고려되지 않은 기액 평형식에 Margules, Wilson, NRTL식을 적용하여 계산한 값과 서로 비교하였다. 298.15K와 318.15K에서 초산과 n-heptane의 상평형 예측에 적절한 모델식을 제시하고자 한다.

†주저자 : leetj@bh.kyungpook.ac.k

2. 이 론

회합하는 물질인 초산과 n-heptane 이성분계에 대해서 Marek과 Standart [5,6]의 이론을 적용하여 활동도 계수를 표현하면 다음과 같이 된다.

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

식 (1)에서 혼합물과 순수물질의 퓨개시티 계수($\hat{\phi}_i$, ϕ_i)는 가상 퓨개시티 계수이다. 가상 퓨개시티 계수는 초산의 회합성이 고려된 퓨개시티 계수이다.

Prigogine과 Defay [7]의 이론에 의해 회합하는 물질인 순수 초산과 비회합성
분인 n-heptane의 가상 퓨개시티 계수는 각각 다음과 같다.

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

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

식 (2)에서 P_{A_1}은 순수 초산 단량체의 실제 부분압이다. 순수 초산이 단량체와 이량체로 존재한다고 가정하면 P_{A_1}은 순수 초산의 증기압을 단량체의 실제 부분압의 함수로 나타낸 식 (4)에 의해 구하게 된다. 이 식에서 K_2^v는 이량체 기상의 평형상수이며 온도의 함수로 표시된 문헌치를 사용하였다[8].

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

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

초산과 n-heptane 이성분계에대한 가상 퓨개시티 계수는 각각 다음과 같이 표현된다.

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

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

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

식 (6)에서 P_{A_1}은 초산과 n-heptane의 혼합물에서 초산 단량체의 실제 부분압이고, 식 (7)에서 P_B는 n-heptane의 실제 부분압이다.

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

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

여기서, y_A는 초 y_{A_1}산의 측정 가능한 기상 겉보기 조성이며, 와 y_{A_2}는 측정 할 수 없는 실제 기상의 단량체, 이량체의 조성을 나타낸다. y_B는 n-heptane의 측정 할 수 없는 실제 기상의 조성을 나타낸다.

초산이 단량체와 이량체로 존재할 때 초산과 n-heptane 이성분계에 대한 실험치 압력은 초산 단량체와 이량체의 실제 부분압과 n-heptane의 실제 부분압의 합이 된다.

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

식 (9)에서 우변항을 부분압의 함수로 변형하여, 식 (10)을 대입 정리하면 식 (11)이 된다.

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

초산과 n-heptane 혼합물에서 초산의 가상 퓨개시티 계산을 위한 실제 단량체의 부분압은 식 (11)을 이용하여 구하였고 n-heptane의 가상 퓨개시티 계수는 식 (12)에서 계산된 n-heptane의 실제 부분압에 의해 구했다.

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

3. 결과 및 고찰

298.15K와 318.15K에서 초산과 n-heptane 이성분계 자료와 본 연구에서 제안한 식에 의

해 계산된 값들을 비교 분석하였다.

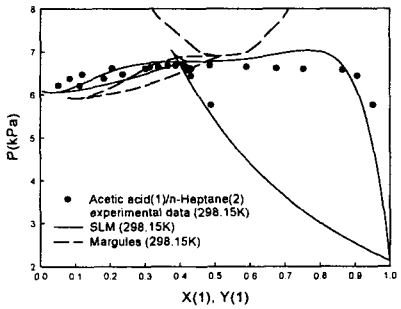

Fig. 1. The P-X-Y diagram of the SLM model and Margules equation for the acetic acid(1)/n-heptane(2) binary system at 298.15K.

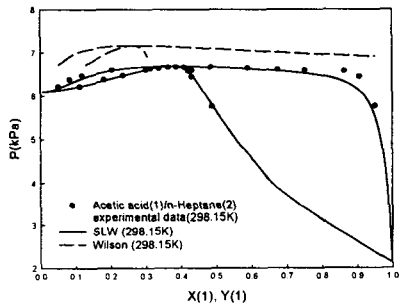

Fig. 2. The P-X-Y diagram of the SLW model and Wilson equation for the acetic acid(1)/n-heptane(2) binary system at 298.15K.

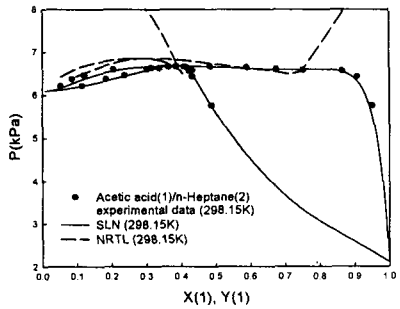

Fig. 3. The P-X-Y diagram of the SLN model and NRTL equation for the acetic acid(1)/n-heptane(2) binary system at 298.15K.

298.15K의 초산과 n-heptane 이성분계에서 초산의 회합성을 고려한 SLM, SLW, SLN모델과 일반적인 기액 평형식에 Margules, Wilson, NRTL식을 적용하여 계산한 결과를 Fig. 1, Fig. 2, Fig. 3에 각각 나타내었다. 이들 그림에서 점은 실험치를 나타내며, 실선은 회합성을 고려한 모델에 의해 계산된 값을 표현하고, 점선은 일반적인 상관식에 활동도 계수식을 적용하여 계산한 값을 나타낸다.

Fig. 1, Fig. 2, Fig. 3에서 초산의 회합성을 고려한 SLM, SLW, SLN 모델에 의해 계산된 추산치가 일반적인 기액 평형식에 Margules, Wilson, NRTL식을 적용하여 각각 계산된 값보다 초산/ n-heptane 실험치 자료에 상당히 일치한다는 것을 볼 수 있다[4].

Table 1. A Comparison of General activity coefficient equations and SLM, SLW, SLN models considering association for the Acetic acid(1)/n-Heptane(2) binary system[4].

	SL Margules	Margules	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

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

이것을 298.15K에서 초산과 n-heptane 이성분계 실험치 자료와 각 모델에 의해 계산한 값과의 편차를 absolute average deviation %(AAD%)로 Table 1에 나타내었다. 회합성을 고려한 모델의 경우 1 - 4%, 회합성을 고려하지 않은 모델은 8 - 45%의 AAD%로 나타났다[4].

318.15K의 초산과 n-heptane 이성분계에서 초산의 회합성을 고려한 SLM, SLW, SLN모델과 일반적인 기액 평형식에 Margules, Wilson, NRTL식을 적용하여 계산한 결과를 Fig. 4, Fig. 5, Fig. 6에 각각 나타내었다. 이들 그림에서 사용된 기호들은 Fig. 1, Fig. 2, Fig. 3에서 설명과 동일하다.

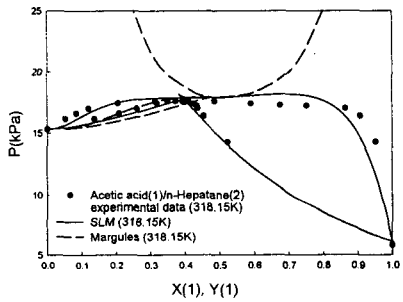

Fig. 4. The P-X-Y diagram of the SLM model and the Margules equation for acetic acid(1)/n-heptane(2) binary system at 318.15K.

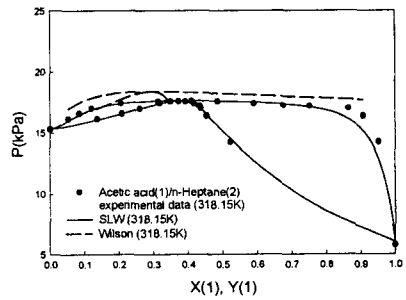

Fig. 5. The P-X-Y diagram of the SLW model and Wilson equation for the acetic acid(1)/n-heptane(2) binary system at 318.15K.

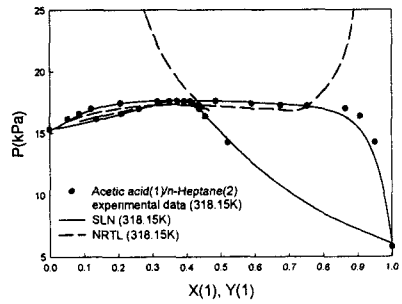

Fig. 6. The P-X-Y diagram of the SLN model and NRTL equation for the acetic acid(1)/n-heptane(2) binary system at 318.15K.

Fig. 4, Fig. 5, Fig. 6에서 나타난 경향은 SLM모델보다 SLW모델이 보다 나은 결과를 나타내고, SLW모델보다 SLN모델이 보다 좋은 결과를 보여주었다. 여기서, 초산의 회합성을 고려한 SLM, SLW, SLN 모델에 의해 각각 계산된 값이 일반적인 기액 평형식에 Margules, Wilson, NRTL식을 적용하여 각각 계산된 값보다 초산과 n-heptane의 실험치 자료에 상당히 일치한다는 것을 알수 있다.

Table 1에서 보면 앞에서 얻은 것과 같이 초산의 회합성이 고려되지 않은 활동도 계수식들은 4-20%의 AAD%를 나타내는 반면에 초산의 회합성을 고려한 SLM, SLW, SLN 모델들은 4% 미만의 AAD%를 나타냈다. 회합을 고려한 모델이 회합을 고려하지 않은 모델보다 잘 맞는 것을 알 수 있다. 298.15K와 318.15K에서 회합성을 고려한 SL전개식에 Margules, Wilson, NRTL식을 각각 적용하여 계산된 값들의 AAD%를 서로 비교해 보면 SLM 모델이 4.2%, SLW 모델이 1.5%, SLN 모델이 1.3%로서 SLN모델이 회합하는 물질인 초산과 n-heptane 이성분계 상평형 예측에 가장 적절하다는 것을 알 수 있다.

4. 결 론

그림과 Table 1에서 보는 바와 같이 회합성을 고려한 SL모델에서 계산된 값이 회합성을 고려하지 않은 모델에서 계산된 값들보다 초산/n-heptane 이성분계 조성값에 일치하였다.

회합성을 고려한 SL모델 중에서도 SLN모델이 초산과 n-heptane 이성분계의 예측에 뛰어났다.

감 사

본 연구를 위해 연구비를 지원해주신 경북대학교에 감사를 드립니다.

사 용 기 호

K_2^v : dimerization equilibrium constant of acetic acid in vapor phase, [$mmHg^{-1}$]

P_i^0 : vapor pressure of pure component I, [kPa]

P_{A_1} : true partial pressure of acetic acid -monomer, [kPa]

P_{A_2} : true partial pressure of acetic acid -dimer, [kPa]

P_B : true partial pressure of n-heptane, [kPa]

T : absolute temperature, [K]

y_i : vapor composition of component i

y_{A_1} : true vapor composition of acetic acid-monomer

y_{A_2} : true vapor composition of acetic acid-dimer

y_B : true vapor composition of n-heptane

그리스 문자

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

ϕ_i : pure fictitious fugacity coefficient of component i

참 고 문 헌

1. Casellan, G. W., "Physical Chemistry.," Addison - wesley, 612-614(1983).
2. Economou, I.G. and Donohue, M.D.: "Chemical Quasi-Chemical and Perturbation theories for Associating Fluids.," AIChE., 37, 1875-1894(1991).
3. Sebastiani, E. and Lacquaniti, L.: "Acetic Acid -Water System Thermodynamical Correlation of Vapor-Liquid Equilibrium Data.," Chem. Eng. Sci., 22, 1155-1162(1967).
4. 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).
5. 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).
6. 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)
7. Prigogine, I. and Defay, R.: "Chemical Thermodynamics.,", Wiley, New York, 450-467(1954).
8. Affsprung, H.E., Findenegg, G.H. and Kohler, F.: "The Volumetric and Dielectric Behaviour of Acetic Acid in Mixtures with Nonpolor Liquids.," Am. Chem. Soc., 1364-1370(1968).