

혼합법칙과 화학적이론을 이용한 아세트산의 회합성 연구

이진엽*, 조정호**, 이태종*
 경북대학교 화학공학과*, 동양대학교 화학공학과**

A Study the association of acetic acid using Mixing rules and Chemical Theory

Jin Yeup Lee*, Jung Ho Cho**, Tae Jong Lee*
 Department of Chemical Engineering, Kyungpook National University*
 Department of Chemical Engineering, Dong Yang University**

1. 서론

정확한 상평형 상관식의 예측은 열역학적인 물성치 추산에 도움이 되며, 공정 설계의 효율성과 공정모사 결과의 신뢰도에 직접적인 영향이 있다. 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.

회합을 하는 분자들의 분자간 결합은 대부분 수소결합의 형태를 이루고 있다. 이 수소결합은 순수물질의 열역학적 물성 뿐만 아니라, 혼합물의 열역학적 물성에도 많은 영향을 끼친다. 일반적인 영향으로 회합성을 가지는 물질은 비슷한 분자량을 가진 비 회합물질에 비해 끓는점이 높고 증기압이 낮다.[1]

이에 본 연구에서는 화학적 이론[2,3]을 기초로 하여 Andelko가 제안한 회합 상태방정식과 Peng-Robinson(P-R), Soave-Readlich-Kwong(S-R-K) 상태방정식을 이용하여 회합성을 가진 물질인 아세트산의 열역학적인 거동을 예측하였다. 또 Panagioutopoulos가 제안한 혼합법칙을 회합 상태방정식의 물리적 기여항에 적용하여보았다. 아세트산의 회합성을 예측하기 위해 문헌치[4] 상평형 자료와 323.15K와 333.15K에서 아세트산과 노르말헥산 이성분계의 상평형 실험을 통하여 얻어진 실험치 상평형 자료를 사용하였다.

2. 이론

Ikonomou와 Donohue[5]는 압축인자 Z가 화학적 기여항과 물리적 기여항으로 나누어질 수 있음을 보여 주었다. 이에 의해 Anderko[6,7]는 압축인자 Z를 화학적 기여항과 물리적 기여항으로 나누어 식을 유도하였다.

$$Z = Z^{bh} + Z^{ch} - 1 \quad (1)$$

식 (1)에서 압축인자에 대한 화학적 기여항은 회합성 물질에 대해 다량체가 형성되는 것으로 가정하면 다음과 같이 된다.

$$Z^{ch} = x_a F \left(\frac{RTKx_a}{V} \right) + \sum_{k=1 \neq a} x_k \quad (2)$$

아세트산이 단량체와 이량체가 형성된다고 가정하면 식 (2)는 식 (3)으로 표현된다.

$$Z^{(ch)} = 1 - \frac{x_a}{2} - \frac{V}{8RTK} \left(1 - \sqrt{1 + \frac{8RTKx_A}{V}} \right) \quad (3)$$

위 식에서 K 값은 이량체 평형상수이다.

$$\ln K = -11.14 + \frac{3410}{T} (\text{mmHg}^{-1}) \quad (4)$$

식 (1)에서 압축인자에 대한 물리적 기여항은 PR 상태방정식을 사용하였고, 다음과 같이 표현 된다.

$$Z^{Ph} = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T_c)}{V(V+b) + b(V-b)} \quad (5)$$

$$a = a_c a, \quad a_c = 0.45724 \frac{R^2 T_c^2}{P_c}, \quad a^{1/2} = 1 + k(1 - T_r^{1/2})$$

$$k = 0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2 \quad b = 0.077796 \frac{R T_c}{P_c}$$

PR 상태방정식에 사용된 혼합법칙은 하나의 수정인자를 가지는 van der waals 혼합법칙을 사용하였다.

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij} \quad b = \sum_i x_i b_i \quad (6)$$

$$a_{ij} = a_i^{1/2} a_j^{1/2} (1 - k_{ij}) \quad (7)$$

k_{ij} ; interaction parameter ($ji = ij$)

Panagiotopoulos는 회합성을 가지는 물질에 대해서 정확하게 예측 할 수 있는 혼합법칙을 제시하였다.

$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} \cdot [1 - k_{ij} + (k_{ij} - k_{ji})x_i] \quad (8)$$

여기서 k_{ij} 는 interaction parameter이고 $ij \neq ji$ 이다. 따라서 이성분계에 대해서 두 개의 수정인자를 가진다. $ij = ji$ 일 경우 기존의 van der waals 혼합법칙과 같은 형태가 된다.

Fugacity coefficient를 물리적인항과 화학적인 항으로 보고서 정리하면 식 (9), (10) 표현 된다. 화학적인 영향의 Fugacity coefficient는 다음과 같이 표현 된다.

$$\ln \phi_i^{(ch)} = -\frac{1}{2} \left(\ln \left(2 \sqrt{1 + \frac{8RTKx_i}{v}} + 2 + \frac{8RTKx_i}{v} \right) - \ln 4 \right) \quad (9)$$

van der waals 혼합법칙을 적용한 물리적인 영향의 fugacity coefficient는 다음과 같이 표현 된다.

$$\ln \phi_i^{(ph)} = -\ln Z + \frac{b_i}{b} (Z^{(ph)} - 1) - \ln \frac{v-b}{v} + \frac{a}{2\sqrt{2}bRT} \left(\frac{2\bar{a}_i}{a} - \frac{b_i}{b} \right) \ln \frac{v - (\sqrt{2}-1)b}{v + (\sqrt{2}+1)b} \quad (10)$$

3. 실험

본 실험은 순환법에 기초해서 평형셀 내에 있는 혼합물의 기상 또는 액상을 펌프를 이용하여 순환시켜 평형에 도달하게 된다. Fig.1은 본 실험에서 사용한 장치의 장치도이다. 이 장치의 원리는 시료를 주 순환부에서 순환시키다가 평형에 이르렀을 때, 액상의 채취는 마이크로실린지를 사용하였고, 기상은 샘플링 밸브 내에 잡혀 있는 시료를 온라인으로 분석장치인 영인M600D 가스 크로마토그래피를 사용하여 분석하였다. 검출기로는 불꽃이온화 검출기(FID)를 사용하였다. 분석조건은 주입구 온도, 오븐 온도, 검출기 온도를 각각 170, 180, 250°C가 되도록 하였으며 운반기체, 수소, 공기의 유량은 각각 1: 1 :10 이 되도록 조절하였다. 운반 기체로는 질소를 사용하였다. 50°C와 60°C의 일정한 온도에서 상평형 실험을 수행 하기 위하여 순환식 항온기가 장착된 항온 수조를 사용하였다. 순환식 항온기의 온도는 $\pm 0.1^\circ\text{C}$ 이내에서 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 68971-06모델을 사용하였으며, 이 압력변환기의 정확도는 전체 측정 가능 범위(0-23psia)의 $\pm 0.1\%$ full-scale 이었다.

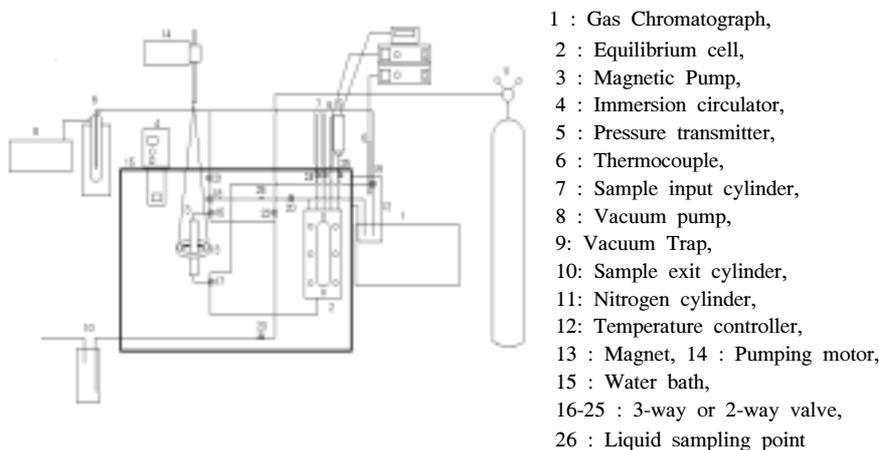
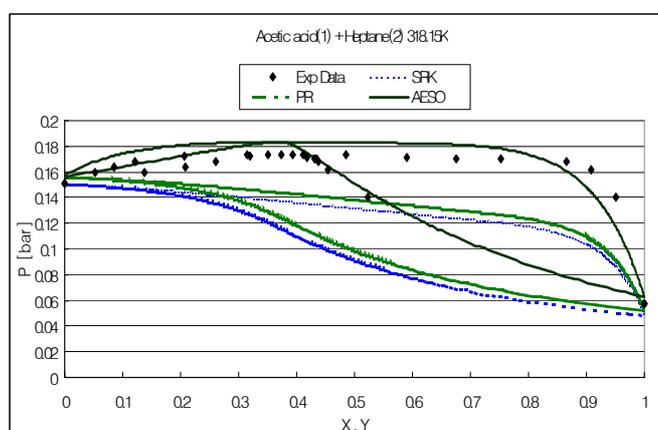
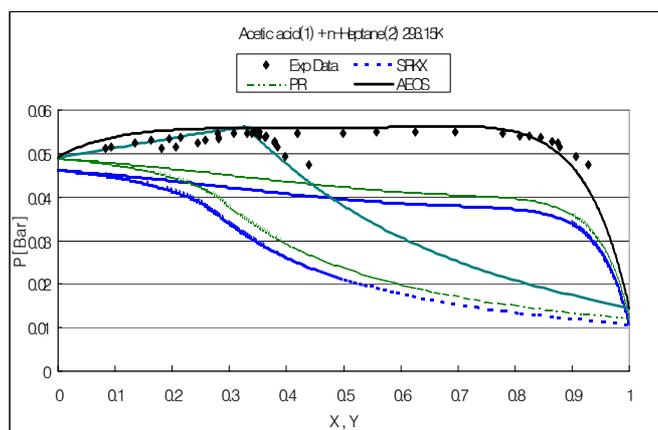


Fig 1. Schematic diagram of vapor-liquid equilibria experimental apparatus.

4. 결과 및 고찰

회합으로 인한 회합성을 고려한 모델식과 고려하지 않은식을 비교하여 실험치를 묘사한 결과 회합성을 고려한 AEOS상태방정식이 회합성을 가진 아세트산 이성분계 혼합물의 비이상성 묘사에 적절함을 알 수 있었다.



참고문헌

1. Prausnitz, J., Lichtenthaler, R., Azevedo, E. "Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria.", Prentice-Hall, 1986, PP 137-142. 333-348
2. Marek, J., Standart, G. "Effect of Association on Liquid-Vapor Equilibria. I. Equilibrium Relations for Systems Involving an Associating Component.", Collect. Czech. Chem. Commun. 1954, 19, 1074-1084
3. Marek, J., Standart, G. "Vapor-Liquid Equilibria in Mixtures Containing an Associating Substance. II. Binary Mixtures of Acetic Acid at Atmospheric Pressure.", Collect. Czech. Chem. Commun. 1954, 20, 1490-1502.
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. 1984, 29, 277-280
5. Ioannis, G. Economou and Marc, D. Donohue, "Chemical Quasi-Chemical and Perturbation theories for Associating Fluids.", AIChE, J. 1991, 37, 1875-1894.
6. Anderko, A. "A Simple Equation of State Incorporating Association." Fluid Phase Equilibria, 1989a, 45, 39-67.
7. Anderko, A. "Extension of the AEOS Model to Systems Containing any Number of Associating and Inert Components." 1989, 50, 21-52.