

등온하의 에스테르화 반응을 동반하는 기액 평형

—Ethanol-Formic acid 계—

林鎮男 · 裴星烈 · 李鎬泰

漢陽大學校 化學工學科

(1982 년 9 월 6 일 접수)

Isothermal Vapor-Liquid Equilibrium Accompanied with Esterification Reaction

—Ethanol-Formic acid system—

Jin Nam Rhim, Seong Youl Bae, Ho Tae Lee

Department of Chemical Engineering, College of Engineering,
Hanyang University, Seoul 133, Korea

(Received; September 6, 1982)

요 약

Ethanol과 Formic acid가 반응 후 평형에 도달하였을 때 30°C, 40°C, 50°C에서 전증기압을 측정하였고 Gas chromatograph를 이용하여 기상과 액상의 물 분율을 구하였다. 혼합물에 유기산이 존재하면 산이 기상에서 dimer와 trimer를 형성하므로 Lewis fugacity rule을 적용한 'Chemical' theory를 이용하여 modified fugacity coefficient를 구하였고 이로부터 non-random two-liquid (NRTL)식을 이용하여 활동도 계수와 기상의 물 분율을 계산하였다. 이때 사용한 NRTL Parameter는 2 성분 기액 평형 데이터로부터 구하였다.

이상의 실험과 계산으로 구한 기상의 물 분율을 비교하여 비교적 양호한 일치를 보았다.

ABSTRACT

When the reaction between ethanol and formic acid reach its equilibrium, the total pressures were measured at 30°C, 40°C and 50°C, and the compositions in the liquid and vapor phases were obtained by the gas chromatograph.

It was found that the presence of carboxylic acid in the mixture induced both dimerization and trimerization. Therefore the fugacity coefficients must be calculated from 'Chemical' theory which uses Lewis fugacity rule. From the values of the fugacity coefficients obtained, the activity coefficients and the mole fractions were calculated in turn through the non-random

two-liquid (NRTL) equation The parameters for the NRTL equation were obtained from the experimental data for the binary system.

The experimental data on the mole fraction of vapor phase were in a rather good agreement with the computed results.

1. 서 론

반응을 동반하는 계의 기액 평형은 반응과 분리를 하나의 공정으로 수행하는 반응 증류탑의 설계 및 운전이 필요하다.

이에 대한 연구¹⁻⁵⁾는 여러 사람이 행하여 왔으나 대부분 등압에서 실험을 하였다.

반응을 동반하는 계의 자유도는 3이고 등온에서 실험을 하였으므로 나머지 2개의 변수만 구하면 다른 모든 값을 계산으로 구할 수 있게 된다.

따라서 본 연구에서는 등온에서 반응이 평형에 도달한 후, 전 증기압과 액상의 조성을 측정하였고 NRTL 식⁶⁾과 Lewis fugacity 개념을 도입한 'Chemical' theory^{7,8)}를 이용하여 fugacity coefficient, 활동도 계수, 평형 증기의 조성 등을 계산하였다.

2. 실험 장치 및 방법

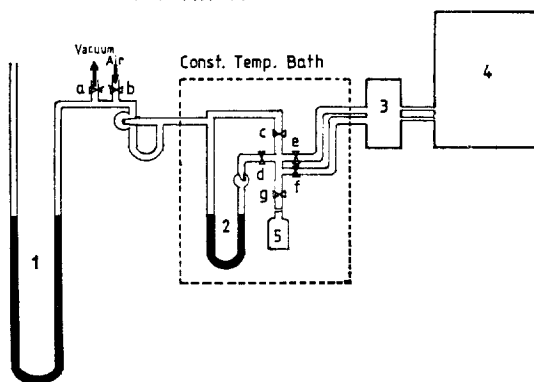
2-1. 실험 장치

본 실험에서는 Fig. 1에 도시한 바와 같은 등온 기액 평형 장치인 Smith-Menzies의 개량된 isoteniscope⁹⁾에 Gas sampler와 Gas chromatograph를 부착하여 사용하였다.

또한 Gas sampler 내부와 연결부분에서 증기의 응축을 방지하기 위하여 니크롬선을 감아 약

70°C로 가열하여 주었다.

장치는 항온조 속에서 일정 온도로 유지시켰으며, 사용한 시약은 특급으로 Table 1에 그의 물성치를 나타내었다.



- (1) Mercury Manometer
- (2) Balancing Manometer
- (3) Gas Sampler
- (4) Gas Chromatograph
- (5) Sample Bottle

(a, b, c, d, e, f, g) Vacuum Cock

Fig. 1. Schematic Diagram of Experimental Apparatus

2-2. 실험 방법

Fig. 1의 시료병에 산과 알코올을 일정조상 비로 평량하여 넣은 뒤 장치에 끼운 후, 액체질소를 사용하여 시료속에 녹아 있는 기체를 제거하고, ⁹⁾ 항온조 속에 약 20 시간 정지하여 반응을 시킨다. 반응이 평형에 도달한 것을 balan-

Table 1. Physical Properties of Reagents Used

Materials	Source	Density		Refractive Index	
		Measured	Literature	Measured	Literature
Ethanol	MERCK	$d^{20}_D = 0.7912$	0.7915 ⁹⁾	$n^{25}_D = 1.3291$	1.3292 ⁹⁾
Formic acid	Hayashi Chemicals	$d^{25}_D = 1.2136$	1.2139 ¹⁰⁾	$n^{25}_D = 1.3690$	1.3693 ¹⁰⁾

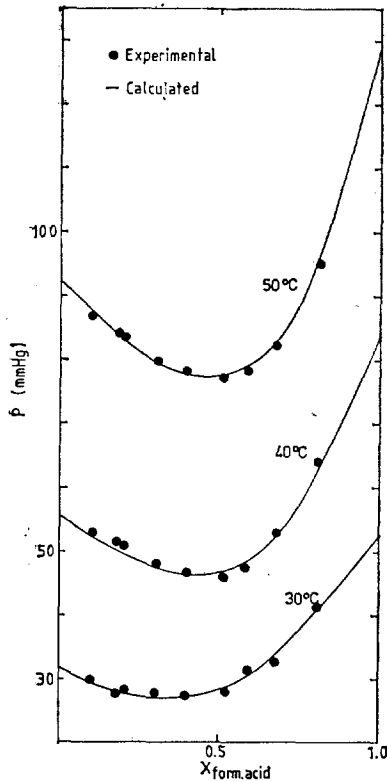


Fig. 2. Total Pressure for the Formic acid (1)-Water(2) System at 30°C, 40°C and 50°C

cing manometer 로 감지하고 그 때의 증기압을 측정한다. 증기압의 측정이 끝나면 Gas sampler 로 증기를 Gas chromatograph (Japan Shimadzu GC-4APT)에 주입시켜 분석하고 이것이 끝나면 시료병을 장치에서 분리하여 micro syringe 로 액상을 정확히 $5\mu\text{l}$ 씩 취하여 Gas chromatograph 로 분석하였다. 분석조건으로 column 충전물은 chromosorb 101 을 사용하였고 column 의 온도는 120°C , Detector 와 injection port 의 온도는 200°C 로 유지하였다. 이때 문제가 되는 것은 Gas sampler 와 Gas chromatograph 에 머무르는 동안의 반응량이나 Gas sampler 내에 머무르는 시간은 극히 짧으므로 무시할 수 있었고 Gas chromatograph 내에서의 반응량은 예비실험을 통하여 무시할 수 있음을 확인하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3-1. 실험 데이터

Ethyl formate-Formic acid 계와 Formic acid-Water 계의 두 2 성분계에 대하여 전 조성 범위에 걸쳐 30°C , 40°C , 50°C 에서 전 증기압을 측정하여 Fig. 2 와 Fig. 3에 나타내었다. 또한 Ethanol 과 Formic acid 가 반응이 일어난 후, 4 성분계 (Ethanol(1)-Water(2)-Ethyl formate (3)-Formic acid(4))에 대하여도 각 온도에서 측정한 전 증기압을 Table 2 와 Fig. 4, 5, 6에 나타내었고 Gas chromatograph 로 분석한 기상과 액상의 물 분율을 Table 2에 나타내었다.

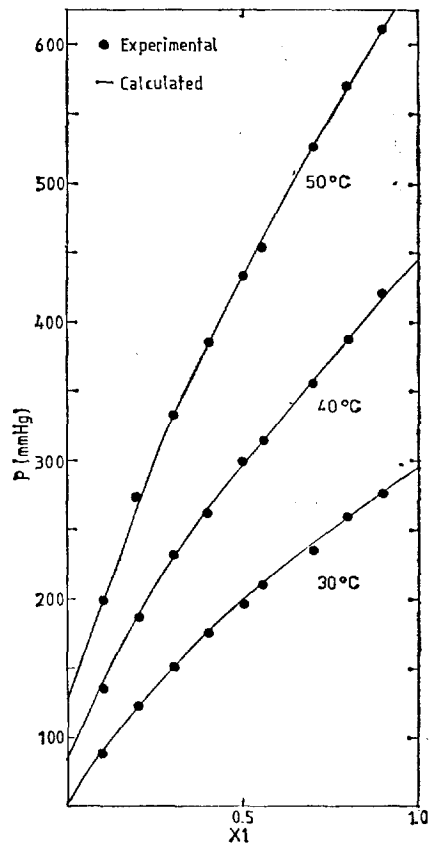


Fig. 3. Total Pressure for the Ethyl formate (1)-Formic acid(2) System at 30°C , 40°C and 50°C

Table 2. Experimental Data of the EtOH(1)-Water(2)-Et formate(3)-Formic acid(4) System at 30°C, 40°C and 50°C.

Temp. (°C)	P (mmHg)	x ₁	x ₂	x ₃	x ₄	y ₁	y ₂	y ₃	y ₄
30	89.0	0.0134	0.3173	0.1015	0.5668	0.0170	0.1018	0.5648	0.3614
	143.5	0.0395	0.3237	0.1542	0.4826	0.0622	0.1025	0.6507	0.1846
	192.0	0.0744	0.3170	0.2024	0.4062	0.1092	0.0877	0.6831	0.1200
	219.5	0.1196	0.3123	0.2484	0.3197	0.1052	0.1007	0.6640	0.1301
	231.0	0.1885	0.3016	0.2615	0.2484	0.1138	0.0852	0.7047	0.0963
	215.0	0.2907	0.2604	0.2370	0.2119	0.1542	0.0790	0.7450	0.0218
	198.5	0.4156	0.2378	0.1853	0.1613	0.2099	0.0928	0.6832	0.0141
	161.5	0.5957	0.1775	0.1262	0.1006	0.3011	0.1105	0.5655	0.0229
	104.5	0.7839	0.1109	0.0507	0.0545	0.4241	0.1017	0.4641	0.0101
40	136.0	0.0097	0.3284	0.1107	0.5512	0.0360	0.1291	0.6648	0.1701
	207.0	0.0144	0.3449	0.1711	0.4696	0.0375	0.1084	0.7100	0.1441
	268.5	0.0451	0.3471	0.2360	0.3718	0.0550	0.0984	0.7866	0.0600
	302.0	0.1029	0.3428	0.2757	0.2886	0.1007	0.1077	0.7515	0.0401
	318.5	0.1639	0.3345	0.2884	0.2132	0.1309	0.0834	0.7556	0.0301
	315.0	0.2716	0.2991	0.2695	0.1598	0.1761	0.0743	0.7281	0.0215
	290.5	0.4041	0.2582	0.2346	0.1131	0.2122	0.0763	0.6898	0.0217
	261.5	0.5623	0.2008	0.1701	0.0668	0.2447	0.0963	0.6301	0.0289
	200.0	0.7752	0.1112	0.0907	0.0229	0.3502	0.0715	0.5347	0.0436
50	200.5	0.0031	0.3423	0.1222	0.5324	0.0200	0.2073	0.6726	0.1001
	400.5	0.0091	0.3660	0.2165	0.4084	0.0263	0.1641	0.7695	0.0401
	452.5	0.0215	0.3619	0.2671	0.3495	0.0298	0.1211	0.8093	0.0398
	511.5	0.0973	0.3534	0.2988	0.2505	0.0953	0.1143	0.7662	0.0242
	532.5	0.1567	0.3495	0.3134	0.1804	0.1364	0.1088	0.7301	0.0247
	521.5	0.2565	0.3187	0.2805	0.1443	0.1916	0.0909	0.6872	0.0303
	502.5	0.3827	0.2687	0.2711	0.0775	0.2013	0.0938	0.6832	0.0217
	461.5	0.5474	0.2052	0.2082	0.0392	0.2511	0.1340	0.5813	0.0336
	396.5	0.7577	0.1166	0.1158	0.0099	0.2739	0.1443	0.4817	0.1001

3-2. NRTL parameter의 결정

4 성분계의 NRTL parameter는 Ethanol-Water 계⁹⁾와 Ethyl formate-Ethanol 계¹⁰⁾는 문헌치를 사용하였고 Formic acid-Water 계와 Ethyl formate-Formic acid 계는 실험으로 얻은 데이터로부터 계산한 2 성분 parameter를 사용하였으나 반응이 일어나는 Ethanol-Formic acid 계와 Ethyl formate-Water 계에 대하여는 4 성분 데이터로부터 직접 계산하였다. 계산방법은 측정된 전 증기압과 계산된 증기압의 차이로부터 계산되는 목적함수 $\sum (P_{exp} - P_{cal})^2$ 을 최소

로 하는 parameter를 구하는 방법, 즉 non-linear least square method를 이용하여 구하였다.

다성분계의 NRTL 식은

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_{j=1}^N \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_{k=1}^N G_{ki} x_k} + \frac{\sum_{j=1}^N \frac{x_j G_{ij}}{\sum_{k=1}^N G_{ki} x_k}}{\left(\tau_{ij} - \frac{\sum_{l=1}^N x_l \tau_{lj} G_{lj}}{\sum_{k=1}^N G_{kj} x_k} \right)} \quad (1)$$

여기서

$$G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ij}) \quad (2)$$

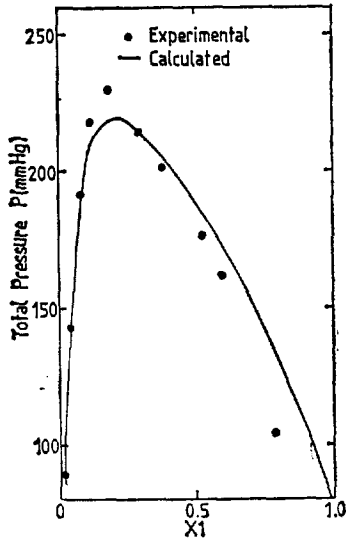


Fig. 4. Total Pressure for the Ethanol(1)-Water(2)-Ethyl formate(3)-Formic acid(4) System at 30°C

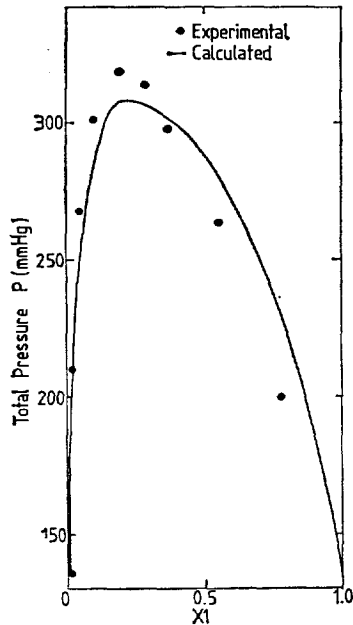


Fig. 5. Total Pressure for the Ethanol(1)-Water(2)-Ethyl formate(3)-Formic acid(4) System at 40°C

$$G_{ji} = \exp(-\alpha_{ij}\tau_{ji}) \quad (3)$$

nonrandomness constant α_{ij} 는 문헌^{6,11)}으로 부터 구하였다.

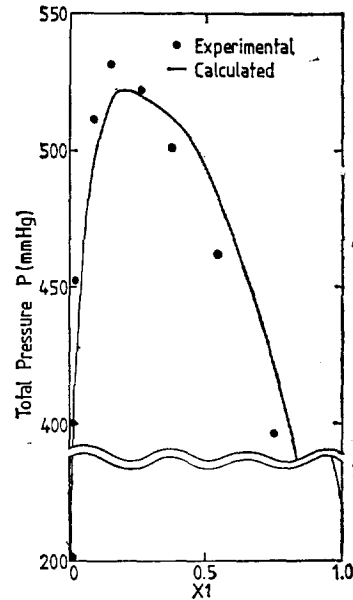


Fig. 6. Total Pressure for the Ethanol(1)-Water(2)-Ethyl formate(3)-Formic acid(4) System at 50°C

3-3. 평형 증기 조성의 계산

일반적으로 fugacity coefficient는 다음의 (4)식⁷⁾과 같이 second virial 계수를 이용하여 구한다.

$$\ln \phi_i = (2 \sum_{j=1}^N y_j B_{ij} + B_{mixture}) \frac{P}{RT} \quad (4)$$

그러나 (4)식은 혼합물 중에 유기산이 존재하여 기상에서 dimer와 trimer가 형성되는 비이상성이 심한 용액계에 대하여는 잘 맞지 않는다. 이를 보정하기 위하여 우선 monomer i 와 j 가 결합하여 dimer ij 를 형성한다고 가정하면



이 monomer i 에 대한 fugacity coefficient ϕ_i^* 는 (6)식과 같이 표시되며 일종의 Lewis fugacity rule에 속한다 할 수 있다.^{7,8)}

$$\ln \phi_i^* = \frac{B_i^F D}{RT} \quad (6)$$

그리고 실제 i 성분의 fugacity coefficient는 (7)식과 같이 된다.⁷⁾

$$\phi_i = \frac{z_i \phi_i^*}{y_i} \quad (7)$$

여기서 z_i 는 monomer i 와 j , dimer ij 중

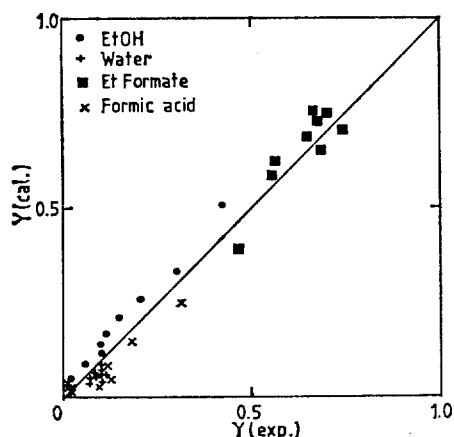


Fig. 7. Comparison of Calculated and Experimental Vapor Phase Mole fraction at 30°C

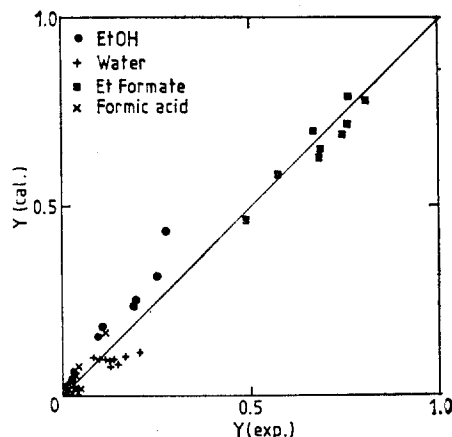


Fig. 9. Comparison of Calculated and Experimental Vapor Phase Mole fraction at 50°C

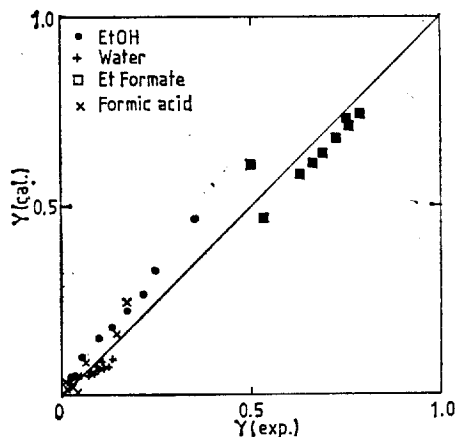


Fig. 8. Comparison of Calculated and Experimental Vapor Phase Mole fraction at 40°C

의 monomer i 의 몰 분율이다. 또한 (6)식의 B_{ij}^F 는 Hayden과 O'Connell이 비이상성을 고려하여 제안한 second-virial 계수로써 (9)식과 같이 표시된다.¹²⁾

$$B_{ij} = B_{ij}^F + B_{ij}^D \quad (8)$$

$$B_{ij}^F = (B_{\text{nonpolar}}^F)_{ij} + (B_{\text{polar}}^F)_{ij} \quad (9)$$

$$B_{ij}^D = (B_{\text{metastable}})_{ij} + (B_{\text{bound}})_{ij} + B_{\text{chemical}})_{ij} \quad (10)$$

이상에서 구한 성분 i 에 대한 fugacity coefficient ϕ_i , NRTL 식으로 계산된 활동도 계수

γ_i , 순성분 i 의 포화 증기압 P_i^s 로부터 (11)식과 같이 계산된 f_i^o 등

$$f_i^o = P_i^s \phi_i^s \quad (11)$$

을 사용하여 다음의 (12), (13)식과 같이 전 증기압과 기상 몰 분율을 계산하였다.

$$y_i P = x_i f_i^o \gamma_i / \phi_i \quad (12)$$

$$P = \sum_{i=1}^N y_i P \quad (13)$$

이상의 결과를 실험값과 비교하여 Fig. 7, 8, 9에 도시하였다.

모든 계산은 Subroutine Program¹³⁾을 이용하여 계산기(CDC cyber 174-16)로 처리하였다.

4. 결 론

반응을 동반하는 계의 기-액 평형에 있어서 반응이 평형에 도달한 후 4 성분계(Ethanol(1)-Water(2)-Ethyl formate(3)-Formic acid(4))에 대하여 30°C, 40°C, 50°C에서 전 증기압과 액상의 몰 분율을 측정하여 등온에서의 평형 증기의 조성, fugacity coefficient, 활동도 계수 등을 계산하였다.

그러나 반응을 동반하여 그 거동이 복잡하므로 어느 정도의 편차는 있으나 비교적 일치함을 알았다.

Nomenclature

B_{ij}	Second virial coefficient for $i-j$ interaction
B_{ij}^F	Free contribution to the second virial coefficient for $i-j$ interaction
$\langle B_{\text{metastable}} \rangle_{ij}, (B_{\text{bound}})_{ij}, (B_{\text{chemical}})_{ij}$	Metastable, bound and chemical contribution to the second virial coefficient for $i-j$ interaction
B_{ij}^D	Sum of metastable, bound and chemical contribution to the second virial coefficient for $i-j$ interaction
f_i^o	Pure component reference fugacity of component i
G_{ij}	NRTL parameters in equation (1), (2) and (3)
ij	Dimer of monomer i and monomer j
P	Total pressure
P_i^s	Vapor pressure of pure component i
R	Gas constant
T	Absolute temperature
x_i	Liquid phase mole fractions of component i
y_i	Vapor phase mole fractions of component i
z_i	True vapor phase mole fraction of species i at equilibrium
α_{ij}	Nonrandomness constant in equation (2) and (3)
γ_i	Activity coefficient of component i
τ_{ij}	NRTL parameter in equation (1)
ϕ_i	Fugacity coefficient of component i
ϕ_i^s	Fugacity coefficient of pure component i

ϕ_i^* Fugacity coefficient of the true species i

Literature Cited

1. J.N. Rhim and K.T. Lee, J.K.I.Ch.E., 6 (1968), 77.
2. M. Hirata and H. Komatsu, Kagaku Kogaku, 30 (1966), 129.
3. I. Suzuki, H. Komatsu and M. Hirata, J. Chem. Eng. Japan, 3 (1970), 152.
4. R.W. Hawes and R.L. Kabel, AIChE Journal, 14 (1969), 606.
5. A. Rius, J.L. Otero and A. Maccron, Chem. Eng. Sci., 10 (1959), 105.
6. H. Renon and J.M. Prausnitz, AIChE Journal, 14 (1968), 135.
7. J.M. Prausnitz, T. Anderson, E. Grens, C. Ecker, R. Hsien and J. O'Connell, "Computer Calculation for Multicomponent Vapor-Liquid and Liquid-Liquid Equilibria," Englewood Cliffs, N.J. (1980).
8. J.M. Prausnitz, "Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria," Englewood Cliffs, N.J. (1969).
9. J.N. Rhim, S.Y. Bae and J.W. Rhim, Research Report 12 (1981), 188, Research Institute of Industrial Sciences Hanyang University.
10. A. Tamir and J. Wisniak, Chem. Eng. Sci., 30 (1975), 355.
11. I. Nagata, T. Ohta, M. Ogura and S. Yasuda, J. Chem. Eng. Data, 21 (1976), 310.
12. J.G. Hayden and J.P. O'Connell, Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 14 (1975), 209.