

에스테르화 反應을 同伴하는 系의 氣液平衡
(Formic Acid-Methanol and Formic Acid-Ethanol)

林鎮男 · 裴星烈 · 李鎬泰
漢陽大學校 工科大学 化學工學科

(1983 년 3 월 2 일 접수)

Vapor-Liquid Equilibrium Accompanied by Esterification Reaction
(Formic acid-Methanol and Formic acid-Ethanol Systems)

Jin-Nam Rhim, Seung-Youl Bae and Ho-Tae Lee
*Department of Chemical Engineering, College of Engineering,
Hanyang University, Seoul 133, Korea*

(Received March 2, 1983)

要 約

에스테르화 反應을 同伴하는 Formic acid-Methanol, Formic acid-Ethanol 系에 대한 氣液平衡 data 를 개량된 Othmer 平衡裝置를 使用하여 大氣壓下에서 실험하였다.

측정된 data 를 氣液平衡比와 溫度로 상관시켰고 그 기울기를 蒸發潛熱로부터 計算한 값과 비교하였다.

Formic acid 에 대한 活動度係數는 측정된 data 와 氣相에서의 會合을 나타내는 이량체화 평형정수로부터 구하였고 Formic acid 를 제외한 成分의 活動度係數는 氣相을 理想氣體로 간주하여 구하였다.

ABSTRACT

Vapor-liquid equilibri of formic acid-methanol and formic acid-ethanol systems which are accompanied with esterification reaction were measured at atmospheric pressure.

The relation of vapor-liquid equilibrium ratio(y_i/x_i) and temperature were obtained from the measured data. The activity coefficients of formic acid were calculated from the measured data and the dimerization equilibrium constant, taking into account association of vapor phase. For the other components, the activity coefficients were calculated by regarding vapor phase

as an ideal gas, and the gradients of the activity coefficients vs. $1/T$ were about zero. Accordingly, the gradients of vapor liquid equilibrium ratio vs. temperature were compared with the values calculated from the molal latent heat of vaporization, and the values were found to be in good agreement.

As a result, isobaric vapor-liquid equilibrium accompanied with reaction could be correlated with molal latent heat of vaporization.

1. 緒 論

反應을 同伴하는 系의 氣液平衡은 反應으로 生成된 目的物質의 分離 뿐만 아니라 異性質體 混合物과 같이 化學구조나 比揮發度 등이 거의 같아 分離가 곤란한 系에 대하여 目的物質 이외의 物質을 選擇적으로 反應을 시킴으로써 比揮發도가 다른 物質로 變化시켜 分離하는 데에 必要한 요소이다. 최근 에스테르化 反應을 同伴하는 系의 氣液平衡에 관하여 몇몇 研究者¹⁻⁴⁾들에 의하여 研究되어 왔으나 溶液中에 存在하는 유기산의 氣相에서의 會合을 고려하지는 않았다.

本 研究에서는 에스테르化 反應이 일어나는 Methanol-Formic acid 系와 Ethanol-Formic acid 系에 대하여 대기압하에 氣液平衡을 실측하여 상관방법을 검토하였고 유기산인 Formic acid에 대하여는 氣相에서의 會合을 고려한 이량체화(Dimerization) 平衡定數를 使用하여 活動度係數를 구하였다.

2. 實驗裝置 및 方法

2-1. 實驗裝置

氣液平衡의 測定에는 容量 1000cc의 개량된 Othmer 平衡裝置를 使用하였다. 加熱과 교반을 위하여 裝置側面을 니크롬선으로 감고 그 위에 석면을 입혔으며, 아래는 加熱式 자력교반기를 使用하였다(Fig. 1 참조). 試藥은 特級을 使用하였으며 그 物性值를 Table 1에 나타내었다.

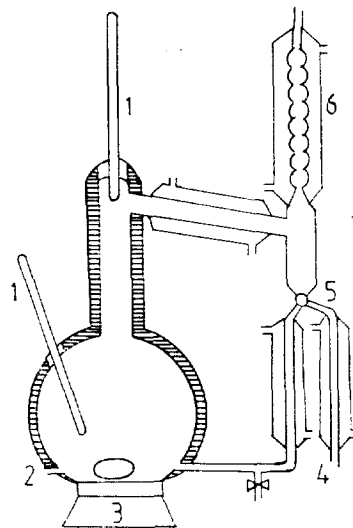
2-2. 實驗 方法

酸과 알코올을 여러가지의 混合比로 組合하여

(10種) 大氣壓下에서 加熱하여 끓기 시작하는 전에서 15分마다 氣液兩側에서 試料를 채취하여 分析하였다.

液相平衡反應으로서는 反應이 平衡에 도달하면 液組成과 沸點이 일정하여지므로 氣液平衡의 測定은 非反應系의 경우와 같이 취급된다. 그러나 反應이 進行되고 있는 동안은 液組成이 變化하므로 주입된 液은 완전히 混合되게 하고 氣液이 平衡에 도달하는 시간을 단축시키기 위하여 蒸氣滯留量(hold up 量)을 充分히 줄여 氣相滯留部의 量을 液量의 20% 이하가 되도록 하였다. 또한 分縮을 막기 위하여 蒸氣의 溫度를 液의 溫度보다 $2\sim 3^{\circ}\text{C}$ 높게 유지하였다.

氣相과 液相의 組成은 GC(Japan Shimadzu 4



1. Thermometer
2. Sampling trap for liquid phase
3. Hot plate magnetic stirrer
4. Sampling trap for vapor phase
5. Cock
6. Reversible cooler

Fig. 1. Exerimental apparatus

Table 1. Physical properties of Reagents used

Materials	Source	Density		Refractive Index	
		Measured	Literature	Measured	Literature
Methano	Merck	$d^{25}=0.7862$	0.7866 ⁽⁵⁾	$n_d^{25}=1.3260$	1.3265 ⁽⁵⁾
Ethanol	Merck	$d^{25}=0.7859$	0.7851 ⁽⁵⁾	$n_d^{25}=1.3599$	1.3594 ⁽⁵⁾
Formic acid	Merck	$d^{20}=1.2197$	1.2206 ⁽⁶⁾	$n_d^{20}=1.3708$	1.3714 ⁽⁷⁾

APT type)를 사용하여 분석하였고 操作條件은 column(2mL, 5mm ϕ)에 Porapak N을 충전시켰으며 carrier gas로는 H₂,流速은 60 cc/min으로 하였다. 試料는 氣液兩側에서 1 cc 이하로 취하여 냉수로 냉각시킨 micro syringe로 5 μ l씩 취하여 分析하였다.

本實驗에서는 촉매를 사용하지 않았고 試料를 취한 후 5°C 이하의 냉각수로 냉각하여 시료 채취 후의 반응을 최소한으로 막았다. 液相側試料는 채취 후 1分 이내에 GC에 주입하였으며 氣相側 試料의 채취 후 保存時間은 15分 정도였다. 또한 試料가 GC에 머무르는 동안의 反應量은 예비실험에서 무시할 수 있었다.

3. 實驗結果 및 考察結論

3-1. 氣液平衡比

氣液平衡比($K_i = y_i/x_i$)는 組成, 溫度, 壓力의 함수이나 本實驗에서는 常壓에서 行하였고 等물 반응이므로 溫度만의 함수로써 表示된다. 實驗結果를 성분별로 각각의 組合比에 대하여 K_i 와 T 와의 관계를 Fig. 2, 3, 4, 5, 6, 7에, 그리고 K_A 와 t 와의 관계를 Fig. 8에 도시하였으며 組合比別로 기호를 달리 하였다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 formic-acid를 제외한 成分에 대해서는 각각의 組合比에 대하여 점들이 직선관계로 연결되었으나 組合比에 관계없이 모든 점들이 어느 정도의 오차를 갖는 직선관계를 나타낸다고 볼 수 있으며 formic acid는 組合比에 관계없이 모든 점이 직선관계를 나타내고 있다. 따라서 각 成分에 대하여 최소자승 오차법으로 다음과 같은 식을 결정하였다.

Methanol-Formic acid系에 대하여

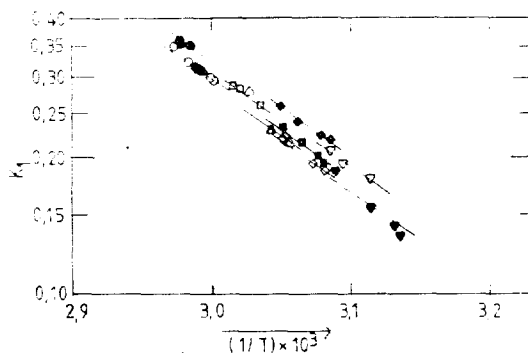


Fig. 2. Correlation between K_1 and $(1/T) \times 10^3$ (Methanol-Formic acid system)

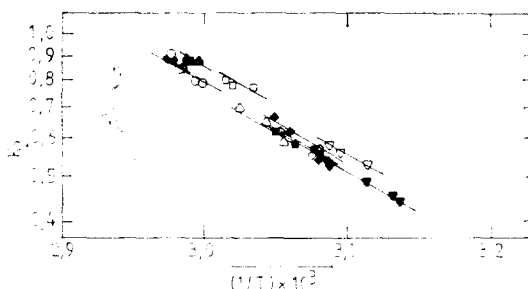


Fig. 3. Correlation between K_2 and $(1/T) \times 10^3$ (Methanol-Formic acid system)

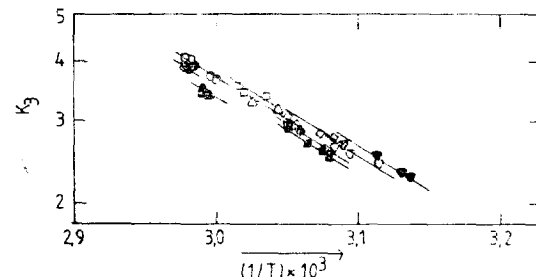


Fig. 4. Correlation between K_3 and $(1/T) \times 10^3$ (Methanol-Formic acid system)

$$\log K_1 = -\frac{2240}{T} + 6.2023 \quad (1)$$

$$\log K_2 = -\frac{1900}{T} + 5.6057 \quad (2)$$

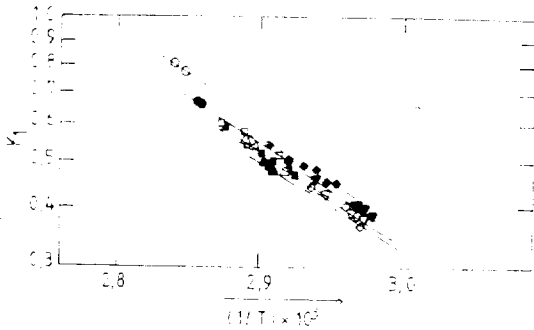


Fig. 5. Correlation between K_1 and $(1/T) \times 10^3$ (Ethanol-Formic acid system)

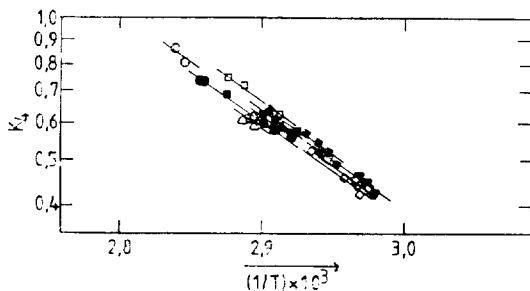


Fig. 6. Correlation between K_4 and $(1/T) \times 10^3$ (Ethanol-Formic acid system)

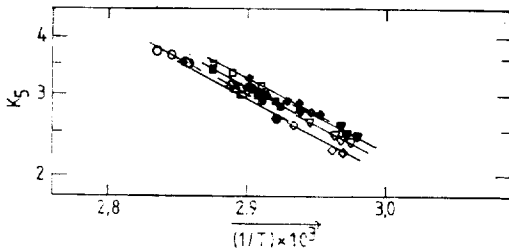


Fig. 7. Correlation between K_5 and $(1/T) \times 10^3$ (Ethanol-Formic acid system)

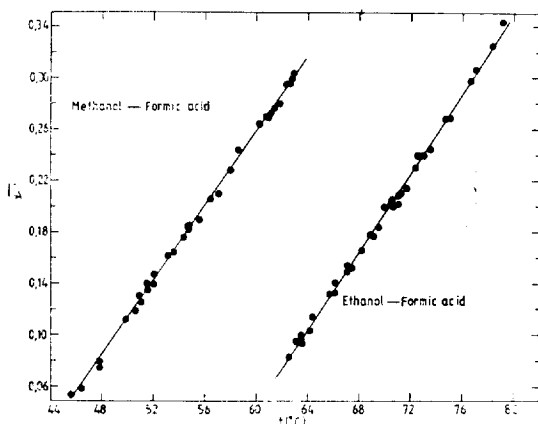


Fig. 8. Correlation between K_A and $t(^{\circ}\text{C})$

$$\log K_3 = -\frac{1490}{T} + 5.0195 \quad (3)$$

$$K_A = 0.0145t - 0.61 \quad (4)$$

Ethanol-Formic acid 系에 대하여

$$\log K_1 = -\frac{2110}{T} + 5.8446 \quad (5)$$

$$\log K_4 = -\frac{2100}{T} + 5.8923 \quad (6)$$

$$\log K_5 = -\frac{1510}{T} + 4.8233 \quad (7)$$

$$K_A = 0.0154t - 0.8790 \quad (8)$$

Water 는 式 (1)과 (5)에서 보듯이 기울기와 절편이 거의 같고 formic acid 는 式 (4)와 (8)에서 보듯이 기울기는 거의 같고 절편이 약간 다른 것을 알 수 있다. 이는 두 系에서 高沸點物質인 water 와 formic acid 는 거의 독자적인 거동을 한다고 생각된다.

3-2. 活動度係數

Formic acid 를 제외한 成分의 活動度係數 γ 값은 氣相을 理想氣體로 간주하여

$$\gamma_i = y_i \pi / x_i P_i^0 \quad (9)$$

式 (9)로 計算하여 $\log \gamma_i$ 와 $\frac{1}{T}$ 로 도시하면 그 기울기가 거의 0인 직선관계로 얻어진다(Fig. 9, 10, 11, 12, 13, 14). 그러나 유기산인 formic acid 는 氣相에서 심한 會合現象이 있으므로 會合을 고려하지 않은 式 (9)를 使用할 수 없다. 따라서 Sebastiani,⁸⁾ Wisniak,⁹⁾ Carta¹⁰⁾ 등이 이량체화 평형정수(K_D)를 使用하여 제시한 式

$$\gamma_A = \frac{[1 + K_D y(2-y)P]^{\frac{1}{2}} / 2(2-y)K_D}{[(1 + 4K_D P_S)^{\frac{1}{2}} - 1] / 2K_D} \quad (10)$$

(10)을 使用하였고 formic acid 에 대한 이량체

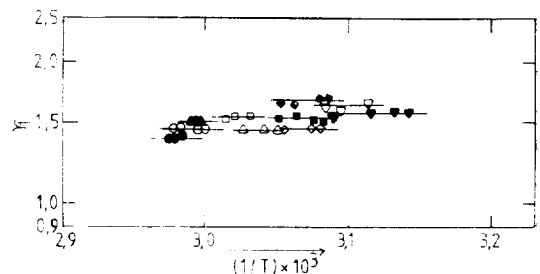


Fig. 9. Correlation between γ_1 and $(1/T) \times 10^3$ (Methanol-Formic acid system)

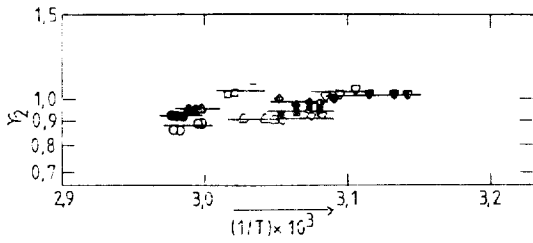


Fig. 10. Correlation between γ_2 and $(1/T) \times 10^3$ (Methanol-Formic acid system)

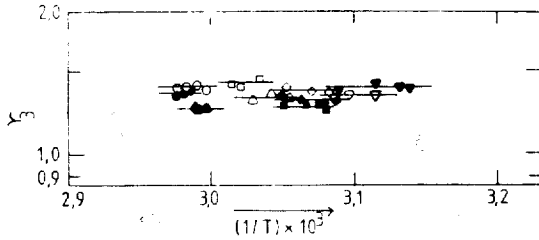


Fig. 11. Correlation between γ_3 and $(1/T) \times 10^3$ (Methanol-Formic acid system)

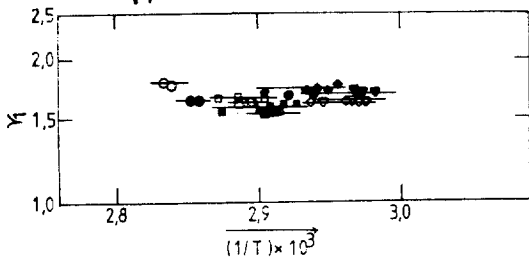


Fig. 12. Correlation between γ_1 and $(1/T) \times 10^3$ (Ethanol-Formic acid system)

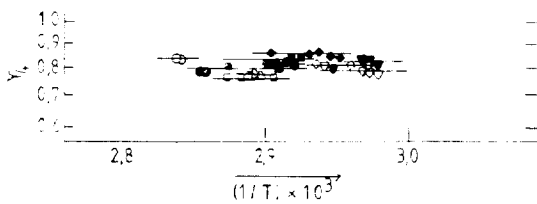


Fig. 13. Correlation between γ_4 and $(1/T) \times 10^3$ (Ethanol-Formic acid system)

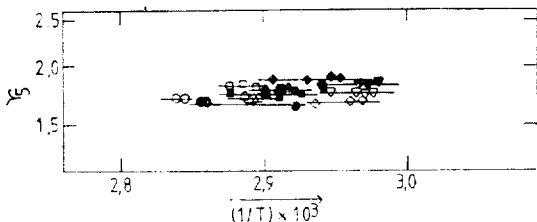


Fig. 14. Correlation between γ_5 and $(1/T) \times 10^3$ (Ethanol-Formic acid system)

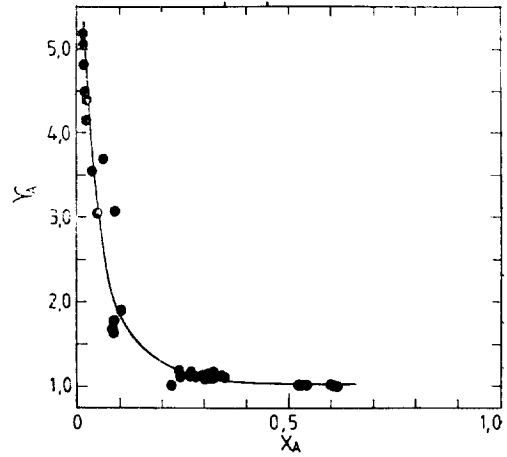


Fig. 15. Correlation between γ_A and x_A (Methanol-Formic acid system)

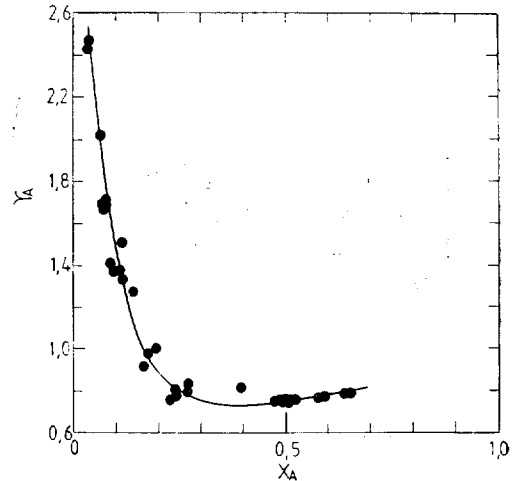


Fig. 16. Correlation between γ_4 and x_A (Ethanol-Formic acid system)

화 평형정수는 Taylor¹¹⁾에 의해서 제시된 식 $\log K_D = 3083/T - 10.743$ (11)을 사용하였다. 그리고 식 (10), (11)을 이용하여 계산된 활동도계수를 Fig. 15와 16에 나타내었다.

3-3. 氣液平衡比와 蒸發潛熱

氣液平衡比와 蒸發潛熱의 관계를 다음 식과 같이 나타낼 수 있다.^{4, 12, 13)}

$$\begin{aligned} \frac{d(\log K_i)}{d(1/T)} &= \frac{d(\log \gamma_i)}{d(1/T)} + \frac{d(\log P_i^0)}{d(1/T)} \\ &= \frac{k_i}{2.303 R} - \frac{\lambda_i}{2.303 R} \end{aligned}$$

Table 2. Comparison between A_i and $\lambda_i/2.303R$

Methanol-Formic acid		Ethanol-Formic acid		latent heat	
Component	$A_i(\text{exp.})$	Component	$A_i(\text{exp.})$	$\lambda_i^{(14)}$	A_i
Water	2.24×10^3	Water	2.11×10^3	9717	2.13×10^3
Methanol	1.90×10^3			8426	1.84×10^3
		Ethanol	2.10×10^3	9260	2.02×10^3
Methylformate	1.49×10^3			6740	1.47×10^3
		Ethylformate	1.51×10^3	7200	1.57×10^3

$$= A_i \quad (12)$$

여기서 k_i 는 비례상수, i 는 각 성분을 나타낸다.

Formic acid 이외의 成分에 대하여서는 $d(\log \gamma_i)/d(1/T)$ 가 거의 0이므로 식 (12)의 우변 제 2항의 蒸發潛熱로부터 A_i 값을 추산할 수 있다. 따라서 문헌치¹⁴⁾의 蒸發潛熱로부터 계산된 A_i 값과 실측하여 구한 A_i 값을 비교하여 Table 2에 나타내었다. Table 2에서 알수 있듯이 두 값들은 거의 일치하고 있으며 실측한 氣液平衡 data로부터 A_i 값을 구하면 대략적인 蒸發潛熱도 구할 수 있음을 알 수 있다.

4. 結 論

1. 에스테르化 反應을 同伴하는 Methanol-Formic acid 系와 Ethanol-Formic acid 系에 대하여 氣液平衡關係를 실측하여 data의 상관방법을 검토하였다.
2. Formic acid가 포함된 系에 대하여 氣相에서의 會合을 고려한 이량체화 平衡定數를 利用하여 活動度係數를 구하였다.
3. Formic acid를 제외한 成分에 대하여 실측하여 구한 A_i 와 $-\lambda_i/2.303R$ 값과 비교하여 양호하게 일치함을 알았다. 따라서 A_i 값을 蒸發潛熱로부터 구할 수 있다.

Nomenclature

- A Slope of $\log K_i$ vs. $(1/T) \cdot 10^3(\text{K})$
 B Intercept of $\log K_i$ vs. $(1/T) \cdot 10^3(-)$
 K Vapor-liquid equilibrium ratio $(-)$
 k Constant of equation(12) $(-)$
 P Vapor pressure(mmHg)
 R Gas constant(Kcal)(mol) $^{-1}(\text{K})^{-1}$
 T Temperature(K)
 t Temperature($^{\circ}\text{C}$)
 x Mole fraction of liquid phase $(-)$
 y Mole fraction of vapor phase $(-)$
 γ Activity coefficient $(-)$
 λ Molal latent heat of vaporization(Kcal)
 $(\text{mol})^{-1}(\text{atm})$
 π Total pressure(mmHg)

Superscript

- o Pure component state

Subscript

- D Dimerization
 i Component, 1, 2, 3, 4 & 5 designate water, methanol, methyl formate, ethanol, ethyl formate
 A Formic acid

REFERENCES

1. A. Rius, J.L. Otero and A. Maccron.

- Chem. Eng. Sci., **10**(1959), 105.
2. M. Hirata and H. Komatsu, Kagaku Kogaku, **30**(1966), 129.
 3. R.W. Hawes and R.L. Kabel, [AIChE J., **14**(1968), 606.
 4. I. Suzuki, H. Komatsu and M. Hirata, J. Chem. Eng. Japan, **3**(1970), 152.
 5. J.A. Dean, "Lange's Handbook of Chemistry," 12th ed., McGraw-Hill Book Co., N.Y., 1979.
 6. J.R. Bartow and C.C. Hsu, J. Chem. Eng. Data, **14**(1969), 184.
 7. "Handbook of Chemistry and Physics," 45th ed., Chemical Rubber Co., Akron, Ohio, 1964.
 8. E. Sebastiani and L. Lacquaniti, Chem. Eng. Sci., **22**(1967), 1155.
 9. A. Tamir and J. Wisniak, Chem. Eng. Sci., **30**(1975), 335.
 10. R. Carta, S. Dernini and R.D. Santis, J. Chem. Eng. Data, **24**(1979), 100.
 11. M.D. Taylor and J. Bruton, J. Amer. Chem. Soc., **74**(1952), 4151.
 12. M. Hirata and H. Komatsu, Kagaku Kogaku, **33**(1969), 1188.
 13. Y. Nishi, Kagaku Kagaku; **36**(1972), 401.
 14. R.C. Reid, J.M. Prausnitz and T.K. Sherwood, "The Properties of Gases and Liquids," 3rd ed., McGraw-Hill Book Co., N.Y., 1977.

