

포름산-물-염화마그네슘계의 등압 기액 상평형 연구

윤세훈 · 김영철* · 이의수** · 김 철†

아주대학교 화학공학과

*한국화학연구소 화학공학부

**동국대학교 화학공학과

(1996년 10월 10일 접수, 1997년 1월 17일 채택)

A Study on the Isobaric Vapor-Liquid Equilibria of Formic Acid-Water-Magnesium Chloride System

Sei-Hun Yun, Yeong-Cheol Kim*, Euy Soo Lee** and Chul Kim†

Department of Chemical Engineering, Ajou University, Suwon 442-749, Korea

*Chemical Engineering Division, Korea Research Institute of Chemical Technology, Taejeon 305-606, Korea

**Department of Chemical Engineering, Dongkuk University, Seoul 100-715, Korea

(Received 10 October 1996; accepted 17 January 1997)

요 약

포름산-물계의 기액 상평형에 염화마그네슘이 미치는 영향을 염농도인자 $f(\text{wt}\% \text{ of H}_2\text{O})/(\text{wt}\% \text{ of MgCl}_2)$ 의 변화에 따라 상압하(760 mmHg)에서 측정하였다. 염이 이온형태를 유지하며 물에만 용해된다는 유사 이성분계를 가정하고 기상에서의 포름산의 이량체 생성반응이 활동도계수에 미치는 영향을 고려하여 기액 상평형 자료를 해석하였다. 염농도 f 인자를 3.2, 2.8, 2.0으로 변화시키며 이에 따른 유사 이성분계의 활동도계수와 상대휘발도의 변화를 연구하였다.

Abstract—Isobaric vapor-liquid equilibria for formic acid-water-magnesium chloride at different charge rate of magnesium chloride using $f(\text{wt}\% \text{ of H}_2\text{O})/(\text{wt}\% \text{ of MgCl}_2)$ factor has been measured at an atmospheric pressure(760 mmHg). In the thermodynamic analysis of the vapor-liquid equilibria, the system has been treated as a pseudo-binary system assuming that the salt was dissolved only in the water in ionic form. The dimerization effect of formic acid in vapor phase has been taken into account to estimate the activity coefficients of pseudo-binary components. Both changes of activity coefficients and relative volatilities have been studied with respect to f values of 3.2, 2.8 and 2.0 in this pseudo-binary system.

Key words: Isobaric Vapor-Liquid Equilibria, f Factor, Pseudo-Binary System, Formic Acid, Water, Magnesium Chloride

1. 서 론

기액 상평형에 염의 첨가로 인해 새로운 상평형을 유도하여 이를 공비혼합물과 같은 분리가 쉽지 않은 혼합물의 분리공정에 활용하고자 하는 많은 연구개발이 수행되어 왔다[1-3]. 따라서 염의 효과를 정량적으로 예측할 수 있는 기액 상평형 계산방법의 개발은 분리공정 설계에 중요한 일이 된다. 그러나 염의 첨가에 따른 기액 상평형의 계산은 대부분이 등온을 기준으로 수행되었으며 등압에서의 상평형 계산방법의 개발과 적용은 극히 최근의 연구결과이다[4-7]. 증류와 같은 분리공정의 대부분이 상압하에 운전되고 있어 염의 효과를 포함한 상평형 모델로 상압하에서의 기액 평형자료를 재구성하는 것은 매우 유용한 일이 될 것이다.

혼합용매에 염을 첨가하면 용해된 전해질과 두 용매의 분자간의 상호작용에 따라 혼합물의 상대휘발도가 영향을 받게 되며 이같은 삼성분 혼합물에서 두 용매의 활동도계수를 보정하는 방법들이 제

시되고 있다. 등압계에서의 염의 효과를 잘 표현할 수 있는 기액 상평형 모델로 semi-empirical Wilson 모델[4], pseudo-binary계의 가정[5,8], modified local composition 모델[9-11], modified Debye-Hückel 모델[12] 등이 있다.

포름산-물계는 전형적인 공비 혼합물의 하나로 기액 상평형 자료는 이미 문헌에 제시되어 있다[13,14]. 저분자 지방산은 기상에서 이량체화, 삼량체화 형성반응을 일으키는 것으로 알려져 있으며 이로 인하여 포름산의 활동도계수를 정하는 것이 상당히 복잡하게 된다[14,15]. 포름산-물계의 공비현상을 제거하기 위해 다양한 종류의 염화물을 사용한 연구결과 염화마그네슘의 효과가 가장 현저한 것으로 알려졌으나 정량적인 평형자료와 평형모델에 의한 예측방법은 제시되지 않았다[2,16]. 본 논문에서는 포름산-물-염화마그네슘 삼성분계의 염농도의 변화에 따른 상압하 기액 상평형 실험자료를 확보하고 유사 이성분계 가정을 도입하여 분리공정 설계에 유용한 활동도계수와 상대휘발도의 정량적인 변화를 소개하였다.

2. 실험

2-1. 실험장치 및 방법

기액 상평형 실험에는 Sako 등[12]이 사용한 Othmer-type recirculating VLE 장치(Sibata Sci. Tech. Ltd.)를 사용하였다. 기액 상평형 장치의 용기는 350 ml의 크기이며 초기 액상부피는 300 ml 내외로 조절하였다. 기액 상평형 실험에서 압력은 760 ± 2 mmHg 범위 내에서 유지하였으며 상평형 온도는 ASTM 표준온도계를 이용하여 ± 0.1 °C로 측정하였다. 기상 순환과정을 약 4시간 계속하여 평형상태 도달을 확인할 수 있었으며 평형장치로부터 기액 각각의 시료를 3번 채취하여 시료채취와 정량분석에서 발생할 수 있는 오차를 최소화 하였다. 실험의 정확성을 기하기 위해 포름산-물 이성분계의 기액 상평형 실험을 해본 결과 기상의 조성은 약 1.1 mol%의 오차범위에 들었고 평형온도는 0.35 °C의 오차범위에 들었다. 따라서 염이 없는 포름산-물 이성분계에 대하여 본 실험장치로 얻어진 상압 기액 상평형 실험치와 문헌치[14]가 잘 일치한 것으로 나타나 본 실험방법에 의한 기액 평형자료의 수집은 적절하다고 판단할 수 있다.

2-2. 시 약

MgCl₂는 Showa Chem. 제품으로 순도 98% 이상의 시약급을 사용하였고 포름산은 Yakuri Pure Chem.의 순도 98% 이상의 시약급을 사용하였다. 포름산 수용액을 제조하기 위하여 이온교환과 증류를 거친 물을 사용하였다. 기액 상평형 실험에 사용한 모든 시약은 별도의 정제를 거치지 않고 사용하였다.

2-3. 분 석

평형에 도달한 후 기액 두 상에서 각각 시료를 채취하였으며 포름산 농도는 산-염기 적정방법으로 측정하였다. 포름산은 휘발성이 강하므로 시료병을 최대한 냉각시켜 시료를 채취하고 0 °C를 유지하며 적정하였다. 포름산은 적정인자를 알고 있는 1.0 N NaOH 표준용액으로 적정하여 측정하였으며 액상시료 중 염화마그네슘은 0.01 M EDTA 용액으로 적정하여 측정하였다. 기상과 액상 시료의 농도, 측정오차는 ± 0.001 물분율에 해당하였다.

3. 결과 및 고찰

포름산(1)-물(2)-염화마그네슘(3)의 760 mmHg 조건에서의 기액 상평형 실험자료들 Table 1에 나타내었다. 염농도에 따른 평형온도 T와 액상에서의 포름산(x_1), 물(x_2), 염(x_3) 삼성분의 물분율, 기상에서의 포름산의 물분율(y_1)을 나타내었고 뒤에서 소개되는 방법에 의한 계산량을 함께 표시하였다. 포름산-물 이성분계에 무기염이 첨가되는 경우 포름산이 salting-out되므로 이성분계의 경우와 달리 첨가의 순서를 위와 같이 정하였다.

염의 효과를 나타내기 위해 무기염의 농도는 일반적으로 전체 계에 사용되는 물질의 양을 기준으로 물분율, 무계분율로 정리할 수 있지만 염의 농도에 따른 기액 상평형의 변화를 관찰하는데 기존의 Guyer 등[16]이 제시한 f 인자를 편리하게 적용할 수 있다.

$$f = \frac{\text{wt\% of H}_2\text{O}}{\text{wt\% of MgCl}_2} \quad (1)$$

Guyer 등[16]은 염농도가 f=3.0, 2.4에 해당하는 협소한 실험 영역에 대한 단순한 연구결과를 보고하였는데 본 연구에서는 f=∞(salt free), 3.2, 2.8, 2.0에 대한 염농도 변화 효과를 관찰하였다. 포름산의 농도는 10-95 wt%의 범위를 정하였다.

Fig. 1은 Table 1에 정리된 x_1 , y_1 상평형 실험결과를 f 인자에 따

라 기상과 액상의 평형조성을 무계분율로 나타낸 것이며 이때 액상의 농도는 염이 배제된 농도이다. 평형곡선이 f 인자가 감소할수록, 즉 염의 농도가 증가할수록 상방향으로 볼록한 형태(upward convex)가 됨을 알 수 있는데 이러한 경향은 Guyer 등[16]의 결과와 일치한다. Fig. 2는 f 인자에 따른 T - x_1 상평형도 변화 경향을 나타낸 것이다. 액상에서의 포름산의 농도는 염을 배제한 무계분율을 사용하였다. 평형온도의 변화를 보면 포름산의 농도가 희박한 왼쪽 영역에서 평형온도의 현저한 상승을 나타내고 있고 포름산의 농도가 짙은 오른쪽 영역에서는 염이 없는 계의 평형온도와 근접하는 것을 볼 수 있다. 이로부터 물-염화마그네슘 분자간의 상호작용보다 산-염화마그네슘 분자간의 상호작용이 무시할 정도로 작다고 간주할 수 있다.

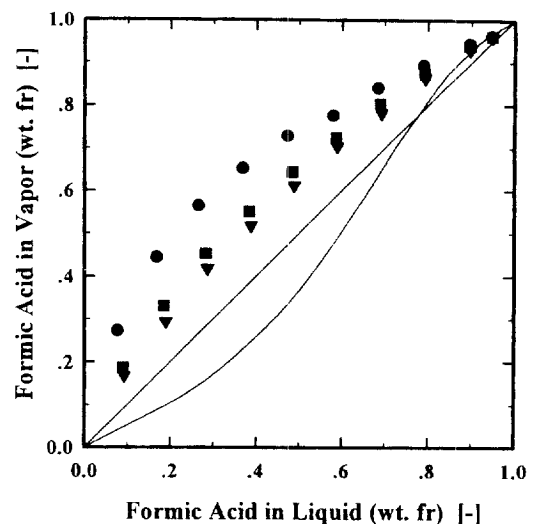


Fig. 1. Effect of salt concentrations on the vapor-liquid equilibria of formic acid-water-magnesium chloride system at 760 mmHg: Salt-free wt. fraction of formic acid in liquid vs. wt. fraction of formic acid in vapor.

(●) f=2.0, (■) f=2.8, (▼) f=3.2, (○) f=∞(salt-free)

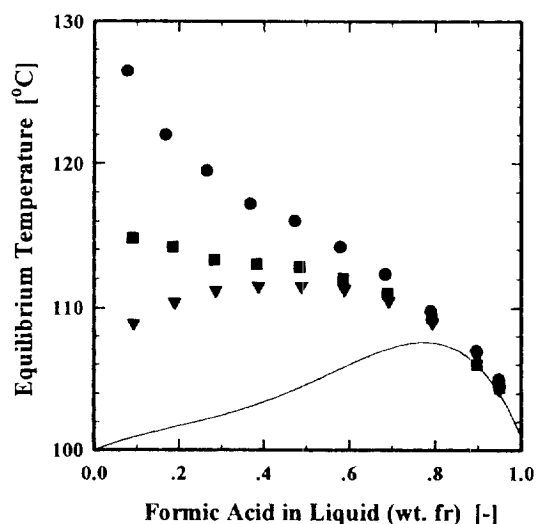


Fig. 2. Effect of salt concentrations on the equilibrium boiling point of formic acid-water-magnesium chloride system at 760 mmHg: Salt-free wt. fraction of formic acid in liquid vs. boiling point.

(●) f=2.0, (■) f=2.8, (▼) f=3.2, (○) f=∞(salt-free)

Table 1. Vapor-liquid equilibria for formic acid(1)-water(2)-magnesium chloride(3) at 760 mmHg

f	T(°C)	x ₁	x ₂	x ₃	y ₁	y ₂	y ₃	Γ _{1F}	Γ ₂	α ₁
2.0	126.5	0.029	0.879	0.092	0.128	2.1975	0.9439	3.4384	0.9522	4.4624
	122.0	0.067	0.846	0.087	0.238	1.9842	0.9605	2.8522	0.9893	3.9579
	119.5	0.114	0.804	0.082	0.337	1.7562	0.9359	2.3654	0.9894	3.5828
	117.2	0.172	0.752	0.076	0.423	1.5565	0.9265	1.9923	1.0079	3.2137
	116.0	0.241	0.680	0.069	0.512	1.3835	0.8801	1.7006	0.9889	2.9970
	114.2	0.329	0.610	0.061	0.575	1.1977	0.9181	1.4273	1.0612	2.5135
	112.3	0.435	0.514	0.051	0.674	1.1160	0.8843	1.2803	1.0714	2.4377
	109.8	0.572	0.389	0.039	0.768	1.0361	0.9004	1.1461	1.1511	2.2481
	107.0	0.753	0.225	0.022	0.869	0.9641	0.9671	1.0291	1.3213	1.9846
	105.0	0.868	0.120	0.012	0.911	0.9276	1.3623	0.9695	1.9260	1.4141
2.8	114.8	0.035	0.898	0.067	0.082	1.5924	0.9250	2.6434	0.9306	2.3151
	114.2	0.076	0.861	0.063	0.162	1.4694	0.8852	2.2123	0.9028	2.2081
	113.3	0.126	0.814	0.060	0.244	1.3636	0.8740	1.9026	0.9087	2.0958
	113.0	0.184	0.760	0.056	0.325	1.2453	0.8421	1.6409	0.8955	1.9830
	112.8	0.255	0.695	0.050	0.414	1.1554	0.8020	1.4494	0.8774	1.9273
	112.0	0.341	0.614	0.045	0.507	1.0803	0.7815	1.2973	0.8851	1.8529
	111.0	0.447	0.516	0.037	0.615	1.0276	0.7489	1.1844	0.8882	1.8438
	109.3	0.582	0.390	0.028	0.730	0.9814	0.7346	1.0882	0.9234	1.8088
	106.0	0.759	0.225	0.016	0.860	0.9733	0.7366	1.0306	1.0055	1.8187
	104.4	0.871	0.120	0.009	0.906	0.9347	0.9925	0.9718	1.4030	1.3255
3.2	108.9	0.036	0.905	0.059	0.0737	1.6159	1.0281	2.7279	1.0345	1.9945
	110.4	0.079	0.865	0.056	0.141	1.3492	0.9466	2.0648	0.9632	1.7884
	111.2	0.129	0.818	0.053	0.220	1.2673	0.8813	1.7896	0.9126	1.7901
	111.5	0.189	0.762	0.049	0.296	1.1557	0.8438	1.5402	0.8915	1.6988
	111.5	0.259	0.696	0.045	0.382	1.0842	0.8096	1.3717	0.8784	1.6575
	111.3	0.345	0.616	0.039	0.483	1.0361	0.7690	1.2499	0.8645	1.6650
	110.5	0.452	0.515	0.033	0.585	0.9802	0.7562	1.1352	0.8868	1.6074
	109.0	0.585	0.390	0.025	0.714	0.9631	0.7214	1.0683	0.9011	1.6651
	106.7	0.762	0.224	0.014	0.840	0.9284	0.7606	0.9912	1.0238	1.5441
	104.3	0.872	0.120	0.008	0.905	0.9354	0.9210	0.9717	1.3019	1.3114
∞	101.8	0.100	0.900	-	0.049	0.4732	0.9893	0.8464	0.9933	0.4637
	102.9	0.171	0.829	-	0.093	0.5090	0.9866	0.8216	0.9976	0.4971
	104.2	0.260	0.740	-	0.164	0.5673	0.9730	0.8262	0.9985	0.5583
	106.0	0.368	0.632	-	0.282	0.6520	0.9206	0.8546	0.9755	0.6745
	107.1	0.478	0.522	-	0.433	0.7483	0.8473	0.8990	0.9441	0.8340
	107.6	0.536	0.464	-	0.518	0.7898	0.7966	0.9160	0.9041	0.9303
	107.6	0.589	0.411	-	0.595	0.8255	0.7557	0.8350	0.8839	1.0252
	107.6	0.591	0.409	-	0.598	0.8269	0.7537	0.9367	0.8829	1.0295
	107.1	0.679	0.321	-	0.721	0.8772	0.6780	0.9592	0.8558	1.2217
	105.9	0.782	0.218	-	0.838	0.9182	0.6042	0.9744	0.8156	1.4420
∞	104.6	0.845	0.155	-	0.898	0.9446	0.5586	0.9857	0.7859	1.6149
	102.3	0.9595	0.0405	-	0.9755	0.9658	0.5575	0.9830	0.8321	1.6806

*From Ref. (13) and (14).

3-1. 유사 이성분계의 가정

기액 상평형의 열역학적 취급을 단순화하기 위해 무기염이 이온으로 존재하며 액상에만 용해되어 있다고 가정할 수 있다[5, 12]. 포름산은 강전해질의 성격이 없고 물에서 약한 산성을 띠고 있다. 포름산에 대한 염화마그네슘의 용해도를 측정하고 용해열을 측정하여 상호작용의 종류와 세기를 알고자 하였으나 용해도와 열적 효과는 측정할 수 없었다. 일반적으로 무수 무기염이 물에 용해될 때 발열을 동반하는데 무수 염화마그네슘이 물에 용해되는 경우 -36.3 Kcal/gmol의 상당한 해리엔너지를 가진다[17]. 그러므로 포름산-물-염화마그네슘 삼성분계의 액상은 순수 포름산(I)과 물+염(II)의 유사 이성분계로 간주할 수 있다.

기액 상평형에 도달하였을 때 위와 같이 정의된 유사 성분들의 활동도계수는 다음과 같이 표현된다.

$$\gamma_i = \frac{y_i \phi_i P}{x_i P_i^s} \quad (2a)$$

$$\gamma_{II} = \frac{y_{II} \phi_{II} P}{x_{II} P_{II}^s} \quad (2b)$$

식 (2)에서 x_i , x_{II} 는 각각 액상에서의 유사성분 I과 II의 몰분율로서 $x_i = x_1$ 이고 $x_{II} = x_2 + x_3$ 이다. y_i 와 y_{II} 는 각각 기상에서의 유사성분 I과 II의 몰분율로 $y_i = y_1$ 이며 $y_{II} = 1 - y_1$ 이다. 그리고 ϕ_i , ϕ_{II} 는 기상에서의 유사성분 I과 II의 퓨개시터 계수들로서 기상의 비이상성을 고려하는 인자들이다. 또한 P는 평형계의 전체압력을 나타내고 P_i^s 와 P_{II}^s 는 각각 유사성분 I과 II의 증기압을 나타내며 평형온도 T에서 측정 또는 계산될 수 있는 양이다. 유사성분 II의 증기압은 평형온도와 염의 농도에 의존하며 다음의 식 (3)과 같이 온도 의존성과 농도 의존성을 분리하여 독립적으로 취급하는 것이 편리하다[8].

$$P_{II}^s = P_2^s(T) \epsilon(x_1') \quad (3)$$

즉, $P_2^s(T)$ 는 순수한 물에 대한 증기압의 온도 의존성을 나타내고 $\epsilon(x_1')$ 는 순수한 물의 증기압에 대한 보정인자로 유사성분 II에서 단지

Table 2. Equations and their parameters to estimate the vapor pressures of water and water-magnesium chloride

Component	Equation & Parameter	Err%*	Reference
H ₂ O	$\log P_{\text{sat}}^{\circ}[\text{mmHg}] = A + B/[T(K) + C]$ A = 8.07131 B = -1730.630 C = -39.724	-	19
H ₂ O-MgCl ₂	$P_{\text{H}_2\text{O}}^{\circ}[\text{mmHg}] = P_{\text{H}_2\text{O}}^{\circ}(T) \epsilon(x_1^{\circ})$ $\epsilon(x_1^{\circ}) = 1 + Ax_1^{\circ} + B(x_1^{\circ})^2$ A = -2.323819 B = -45.17720	0.42	8
	$\epsilon(x_1^{\circ}) = 1 + Ax_1^{\circ} + B(x_1^{\circ})^2 + C(x_1^{\circ})^3$ A = -1.739131 B = -67.76353 C = 193.8038	0.1	

*Err% = $100 \sum |P_{\text{sat}}^{\circ} - P_{\text{exp}}^{\circ}| / P_{\text{exp}}^{\circ} / N$, x_1° : salt concentration in pseudo-component II, $x_2/(x_2 + x_3)$.

염의 물분율 $x_1^{\circ} = x_1/(x_2 + x_3) = 1/(1+f)$ 에 종속된다.

증기압 보정인자 $\epsilon(x_1^{\circ})$ 는 Jaques and Furter의 방법[8]으로 구하여 Table 2에 정리하였다. 물-염화마그네슘계에서 염의 농도에 따른 비점의 변화는 CRC handbook[18]의 자료와 Sako 등[12]의 실험식을 비교하여 구하였고 순수물의 증기압은 Antoine 식의 매개변수를 문헌[19]에서 택하였다.

유사성분 II의 염농도의 물분율 x_1° 에 따른 증기압 보정인자 ϵ 을 Table 2에서 보는 바와 같이 x_1° 의 2차식, 3차식과 같은 polynomial로 전개하여 사용하게 되는데 여기서는 좀더 정확하게 상관할 수 있는 3차식을 사용하기로 한다.

$$\epsilon = 1 - 1.739131x_1^{\circ} - 67.76353(x_1^{\circ})^2 + 193.8038(x_1^{\circ})^3 \quad (4)$$

표기식인 계수 $\phi_i = \phi_{ii} = 1.0$ 으로 하여 식 (2)로부터 기상의 비이상성을 고려하지 않고 기상에서의 소중합체의 형성반응을 무시하여 겉보기 활동도 계수(apparent activity coefficient) γ_i 와 γ_{if} 를 구할 수 있다. Table 1에 유사 이성분계 가정에 의하여 x_i , y_i 평형자료로부터 얻어진 겉보기 활동도 계수를 수록하였다.

3-2. 활동도 계수의 보정

지방산 계열의 저분자량 화합물들은 기상에서 소중합체를 형성하는 것으로 알려졌다. 포름산은 기상에서 단순하게 이량체 생성반응이 진행되는 것으로 가정할 수 있는데[13, 14, 20] Taylor와 Bruton[20]은 50-150 °C 온도 범위에서 포름산 이량체 생성반응에 대한 평형상수 K_{2f} 를 다음과 같이 소개하였다.

$$\log K_{2f} = \frac{3083}{T} - 10.743 \quad (5a)$$

$$K_{2f} = \frac{\bar{P}_{2f}}{P_{1f}^2} \quad (5b)$$

\bar{P}_{2f} 는 포름산 이량체의 분압을 나타내고 \bar{P}_{1f} 는 단분자의 분압을 나타내며 T는 절대온도이다. 포름산 단분자의 분압 \bar{P}_{1f} 와 증기압 P_{1f}° 를 Chueh[15]와 유사한 방법으로 평형상수 K_{2f} 로 표현할 수 있다.

$$\bar{P}_{1f} = \frac{-1 + [1 + 4Py_i K_{2f} (2 - y_i)]^{1/2}}{2K_{2f} (2 - y_i)} \quad (6)$$

$$P_{1f}^{\circ} = \frac{-1 + (1 + 4K_{2f} P_{1f}^2)^{1/2}}{2K_{2f}} \quad (7)$$

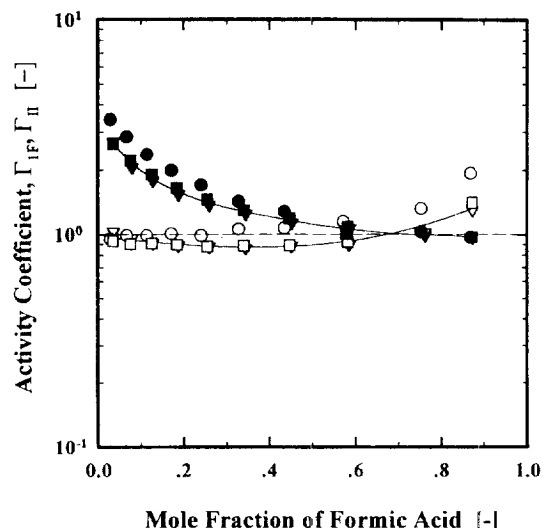


Fig. 3. Experimental solvent activity coefficient for the system of formic acid-water-magnesium chloride system at 760 mmHg.

Experimental $\log \Gamma_{if}$ (●) $f=2.0$, (■) $f=2.8$, (▼) $f=3.2$, $\log \Gamma_{II}$ (○) $f=2.0$, (□) $f=2.8$, (▽) $f=3.2$, Empirical model (---).

기상에서의 이량체 형성 평형반응을 고려하는 chemical theory[21] 형태를 기상의 비이상성을 고려하여 보정된 활동도 계수 Γ 를 구할 수 있다.

$$\Gamma_{if} = \frac{P_{if}}{(x_i P_{if}^{\circ})} \quad (8)$$

$$\Gamma_{II} = \frac{\bar{P}_{II}}{(x_{II} \bar{P}_{II}^{\circ})} \quad (9)$$

$$\bar{P}_{II} = (1 - y_f)(P + \bar{P}_{2f}) \quad (10)$$

식 (8)에서 각 평형온도에서의 P_{if}° 의 값은 Gmehling 등[19]의 자료에서 얻은 매개변수들을 이용하는 Antoine 식으로 계산된다.

기액 평형 실험자료에 대한 액상의 유사성분 I과 II의 활동도계수를 위의 방법으로 계산하여 Table 1에 보정되지 않는 겉보기 표기식 계수와 함께 수록하였다.

Fig. 3은 유사 이성분계의 상대휘발도 Γ_{if} 와 Γ_{II} 를 물분율 x_i 의 변화에 대해 semi-log graph로 나타낸 것이다. 유사성분 I(포름산)의 활동도 계수는 포름산의 농도가 묽어질수록 점차 증가하며 동일한 포름산의 농도에서 f 인자가 증가함에 따라 감소하는 경향을 보여준다. 이러한 경향은 저농도 영역에서 더욱 현저히 관찰되며 $f < 2.0$ 의 경우에 급격한 활동도의 변화가 예상된다. Pena 등[5]은 $x_1^{\circ} \leq 0.045$ 의 농도에서 유사성분 I의 활동도 계수 $\ln \gamma_{if}$ 를 x_i 의 5차식으로 나타내고 유사성분 II의 활동도 계수 $\ln \gamma_{II}$ 는 x_{II} 의 3차식으로 표현하였다. Fig. 3에 의하면 f 인자가 2.8 이상인 $x_1^{\circ} \leq 0.067$ 의 농도영역에서 Pena 등[5]의 방법으로 활동도 계수를 비교적 정확하게 예측할 수 있다.

3-3. 활동도계수의 추정

포름산-물-염화마그네슘계를 유사 이성분계로 가정하고 염의 농도 0.067 물분율 이하의 구간에서 Pena 등[5]이 제안한 형태로 염화마그네슘염의 첨가에 의한 포름산의 salting-out 효과를 추산할 수 있는 경험식을 도출하였다.

$$\ln \Gamma_{if} = (1.19874 - 4.420401 x_f + 10.80064 x_f^2 - 9.506166 x_f^3)(1 - x_f)^2 \quad (11a)$$

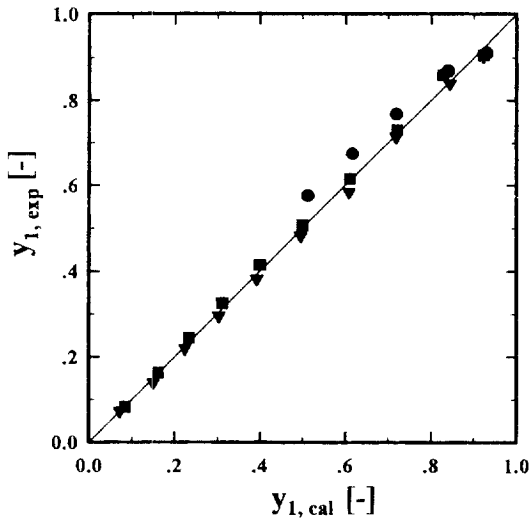


Fig. 4. Comparison of calculated vapor composition $y_{1,cal}$ (formic acid) with experimental values $y_{1,exp}$.
(●) $f=2.0$, (■) $f=2.8$, (▼) $f=3.2$

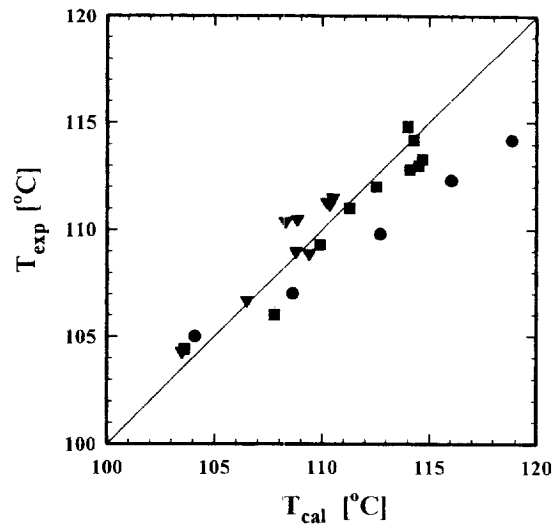


Fig. 5. Comparison of calculated boiling points with experimental values.
(●) $f=2.0$, (■) $f=2.8$, (▼) $f=3.2$

$$\ln \Gamma_H = (0.7468163 - 2.783517 x_H)(1 - x_H)^2 \quad (11b)$$

식 (11)에서 결정된 γ 값을 식 (6)-(10)에 대입하여 풀이하면 액상과 평형에 있는 기상의 조성 y_i 와 평형온도 T 를 구할 수 있다. 평형온도와 평형조성을 동시에 결정하여야 할 경우에는 가정된 평형온도로 부터 식 (3)-(8), (11a)를 이용하여 y_i 와 T 를 결정하고 식 (11b)로는 Γ_H 를 구한 다음, 얻어진 y_i 를 식 (9), (10)에 대입하여 다시 Γ_H 를 얻는다. 이 Γ_H 를 식 (11b)에서 구한 Γ_H 와 서로 비교하여 일정 오차범위 내에서 일치될 때까지 반복계산함으로써 y_i 와 T 를 동시에 결정할 수 있다. 평형온도를 알 경우에는 위의 경우와 같이 식 (3)-(8), (11a)에서 간단하게 y_i 를 계산할 수 있다. Fig. 4와 5는 각각 식 (11)을 이용하여 계산된 기상의 평형조성과 계의 평형온도를 실험치와 비교한 결과이다. 실험치와 계산치의 차이는 다음과 같이 나타났다.

$$\begin{aligned} y_{exp} - y_{cal} : \text{mean} &= 0.017 \\ \text{standard deviation} &= 0.024 \\ T_{exp} - T_{cal} : \text{mean} &= 1.28 \text{ } ^\circ\text{C} \\ \text{standard deviation} &= 1.70 \text{ } ^\circ\text{C} \end{aligned}$$

Fig. 4와 5에서 보는 바와 같이 추산결과가 실험치와 잘 일치되고 있어 염농도 0.067 몰분율 이하(또는 f 인자 2.8 이상)의 조건에서 식 (11)을 포름산-물-염화마그네슘계의 기액 평형을 예측하는데 이용할 수 있다.

3-4. 상대휘발도의 변화와 f 인자

상대휘발도는 식 (12)와 같이 나타내며 염이 용해되어 있는 계의 상대휘발도와 염의 농도의 관계를 Johnson과 Furter[22]는 식 (13)과 같은 경험식으로 나타내었다.

$$\alpha_s = \frac{y_1/x_1}{y_2/x_2} \quad (12)$$

$$\ln(\alpha_s/\alpha_0) = k_1 x_3 \quad (13)$$

식 (12)에서 α_s 는 염 존재하의 상대휘발도가 되며 α_0 는 염이 제외된 계에서의 상대휘발도를 나타내고 x_3 는 염의 몰분율을 의미하며 k_1 는 염의 종류에 따라 결정되는 상수이다. $f=3.2, 2.8, 2.0$ 의 변화에 대한 본 실험결과를 식 (13)으로 잘 재현할 수 있으며 이 경우 k_1 값은 약

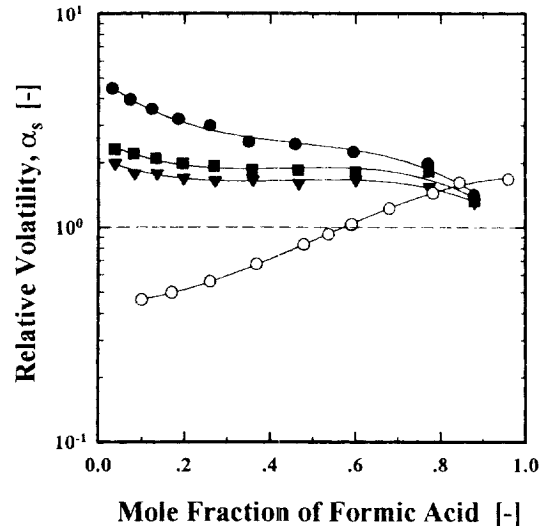


Fig. 6. Experimental relative volatility for the system of formic acid-water-magnesium chloride system at 760 mmHg.
 $\log \alpha_s$, (●) $f=2.0$, (■) $f=2.8$, (▼) $f=3.2$, (○) $f=\infty$ (salt-free)

31.0으로 결정할 수 있는 것으로 나타났다.

Fig. 6은 염화마그네슘의 첨가에 의한 포름산(salt-free)의 염을 배제한 농도별 상대휘발도를 semi-log graph로 나타낸 것으로 염이 없는 계는 기준선인 1을 지나 공비점을 가지고 있다. 염이 없는 경우와 유사하게 포름산의 농도에 따른 상대휘발도의 변화곡선에 변곡점이 존재하며 염의 첨가에 따라 포름산의 salting-out 효과가 포름산의 농도가 희박한 영역에서 현격히 커지는 것으로 나타나고 있다.

4. 결 론

포름산-물-염화마그네슘계의 상압하 기액 상평형을 염의 농도별로 포름산 농도를 변화시켜 Othmer-type VLE 장치로 실험하고 이론적인 기액평형 계산을 위해 경험식을 도출하였다. 유사 이성분계의 가정과 기상에서의 포름산의 이량체 생성반응을 고려하여 각각의 활동도계수와 상대휘발도를 구하였으며 염의 몰분율 0.067 이내의

농도영역에서 활동도 계수들을 정량적으로 잘 예측하여 기액 상평형 계산에 유용하게 활용될 수 있는 경험식을 제안하였다.

사용기호

- f : salt concentration factor
 k : constant
 K : equilibrium constant of dimerization of formic acid
 P : system pressure
 \bar{P} : partial pressure
 P° : vapor pressure
 T : equilibrium temperature
 x : mole fraction in liquid phase
 y : mole fraction in vapor phase

그리스 문자

- α : relative volatility
 ϵ : correlation factor for vapor pressure
 γ : apparent activity coefficient
 Γ : activity coefficient for pseudo-binary component
 ϕ : fugacity coefficient

하첨자

- 0 : salt-free
 1 : formic acid
 2 : water
 3 : salt
 I : pseudo-component I, formic acid
 II : pseudo-component II, water+salt
 1F : formic acid monomer in vapor phase
 2F : formic acid dimer in vapor phase
 s : salt based

참고문헌

1. Further, W.F. and Cook, R.A.: *Int. J. Heat Mass Transfer*, **10**,

- 23(1967).
2. Further, W.F.: *Can. J. Chem. Eng.*, **55**, 229(1977).
3. Barba, D., Brandani, V. and Giacomo, D.G.: *Chem. Eng. Sci.*, **40**(12), 2287(1985).
4. Kumage, Y. and Arai, Y.: *Can. J. Chem. Eng.*, **71**, 986(1993).
5. Pena, M. P., Vercher, E. and Andreu, A. M.: *J. Chem. Eng. Data*, **40**(1), 311(1995).
6. Chen, W.C. and Tsai, F.N.: *J. Chem. Eng. Data*, **40**(5), 1151(1995).
7. Iliuta, M. C. and Thyron, F.C.: *J. Chem. Eng. Data*, **41**(3), 402(1996).
8. Jaques, D. and Furter, W.F.: *AIChE J.*, **18**, 343(1972).
9. Sanders, B., Fredenslund, A. and Rasmusen, P.: *Chem. Eng. Sci.*, **41**, 1179(1986).
10. Tan, T. C.: *Chem. Eng. Res. Des.*, **65**, 421(1987).
11. Kikic, I., Fermeglia, M. and Rasmusen, P.: *Chem. Eng. Sci.*, **46**, 2775(1991).
12. Sako, T., Hakuta, T. and Yoshitome, H.: *J. Chem. Eng. Japan*, **17**(4), 381(1984).
13. Plewes, A. C., Pei, D. C. and Code, R. K.: *Can. J. Chem. Eng.*, **June**, 121(1959).
14. Ito, T. and Yoshida, F.: *J. Chem. Eng. Data*, **8**, 315(1963).
15. Chueh, C.F.: *AIChE Symposium Series*, **70**(140), 110(1974).
16. Guyer, A., Guyer, A. Jr. and Johnsen, B. K.: *HELVETICA ACTA*, **38**(108), 946(1955).
17. Perry, R. H. and Chilton C. H.: "Chemical Engineer's Handbook", 5th ed., McGraw-Hill(1973).
18. Lide, D.R.: "CRC Handbook of Chemistry and Physics", 72th ed., CRC Press(1991).
19. Gmehling, J., Onken, U. and Arlt, W.: DECHEMA, Vol. I/1, Frankfurt(1981).
20. Taylor, M.D. and Bruton, J.: *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 4151(1952).
21. Prausnitz, J. M., Anderson, T. F., Grens, E. A., Eckert, C. A., Hsieh, R. and O'Connell, J. P.: "Computer Calculations for Multicomponent Vapor-Liquid Equilibria", Prentice-Hall, Inc.(1980).
22. Johnson, A.I. and Furter, W.F.: *Can. J. Chem. Eng.*, **37**, 78(1960).