報 文
화학공학 제4권 제2호
J. KIChE, Vol. 4, No. 2
August, 1966

醋酸—물系 氣液平衡에 對한 鹽 添加 效果*

林 鎭 男**·孫 秉 淸***

Salt Effect in Vapor-Liquid Equilibrium of Acetic Acid-Water System

Chin-Nam Rhim*, Byung-Chung Shon*

*Dept. of Chem. Eng., Inha Technical College

Vapor-liquid equilibrium data at atmospheric pressure were obtained for the acetic acid-water system containing magnesium nitrate, cupric nitrate or cadmium nitrate of various concentrations. These data were obtained with a view to ascertaining the possibility of separating acetic acid and water under condition of reversed relative volatility by extractive distillation with increasing salt concentration. The results show a considerable effect of magnesium nitrate or cudric nitrate addition, with a reversal taking place at approximately 10 weight % magnesium nitrate, and 11 weight % cupric nitrate in the liquid phase. A method of graphical representation which is facilitated the interpolation of salt concentration is proposed, and the data is examined by the simple empirical equation which correlates the salt effect.

緖 言

普通 醋酸과 물의 分離는 蒸溜에 依하여 이루어지고 있다. 그러나 常壓蒸溜에 依하여는 容易하게 分離되지 않으므로 補助的인 技術을 必要로 하는 方法이 使用되고 있다. 卽 buthylacetate와 같은 물과 混合되지 않는 有機物質과 azeotropic distillation에 依하여 蒸溜塔 低部로 부터 나오는 醋酸을 再蒸溜하는 方法(Othmer process), ethylether나 ethylacetate로 液液抽出하고, 分別蒸溜에 依하여 抽出物로 부터 溶劑를 除去하는 方法, wood oil을 加하여 reflux없이 簡單히 抽出蒸溜하고 蒸溜罐 下部의 混合物인 wood oil—醋酸을 二次的으로 眞空蒸溜하여 分離하는 方法(Suida process)等이 있다.[1] 또 無機酸의 添加에 依한 影響[2]과 醋酸—물 氣液平衡의 高壓에 依한 影響[3]이 注目되어 왔다. 分離해야 할 醋酸水溶液은 一般的으로 大端히 稀薄한 것으로서 이것을 簡單한 抽出蒸溜에 依하여 醋酸을 蒸溜罐 上部로, 그리고 混合物(물)을 下部로 除去 分離하는 方法이 最近 累次 實驗 發展되고 있다. 鹽添加에 依한 抽出蒸溜의 경우 有機物質의 水溶液에 有機物質에서 보다도 물에 더 잘 溶解되는 無機鹽이 添加되면 有機物質의 물에 對한 溶解度가 減少, 卽 活量係數가 增加(salting-out)되고, 물의 活量係數는 減少(salting-in)하여, 有機物質의 相對揮發度가 커지므로 分離가 可能하게 된다.

여기서는 醋酸—물의 二成分系에 $Mg(NO_3)_2$, $Cu(NO_3)_2$, $Cd(NO_3)_2$를 添加하여 鹽의 濃度 一定인 경우, 氣液平衡을 測定하여 鹽의 種類 및 濃度의 影響을 調査하였다.

§1. 實驗裝置 및 方法

1. 平衡蒸溜裝置

使用한 裝置는 攪拌이 充分하고, 平衡到達時間이 短縮된다는 長點을 가진 Colburm 型 (Fig. 1)이며, 鹽을 包含하는 液相試料를 送入하기 爲하여 便利하도록 送入口를 別途로 붙였다.

醋酸—물系의 實驗에 依해 얻은 實驗値가 文獻値[4,5]와 Fig. 2와 같이 잘 一致했다.

2. 實驗方法

液相試料로서 여러 濃度의 醋酸, 물, 鹽의 混合溶液을 만들고, 別途로 蒸氣相試料로서 液相試料에 對應하

* 1966년 6월 7일 수리
** 仁荷工大 化工科(現 漢陽大學校 工科大學 化工科)
*** 仁荷工大 化工科

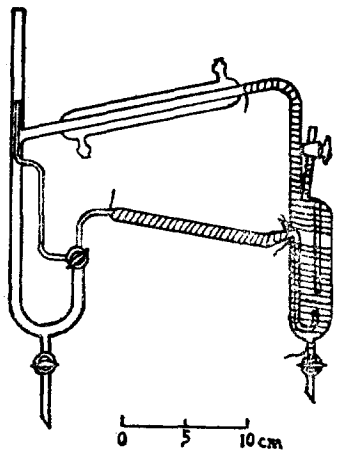


Fig. 1. Vapor Liquid Equilibrium Still

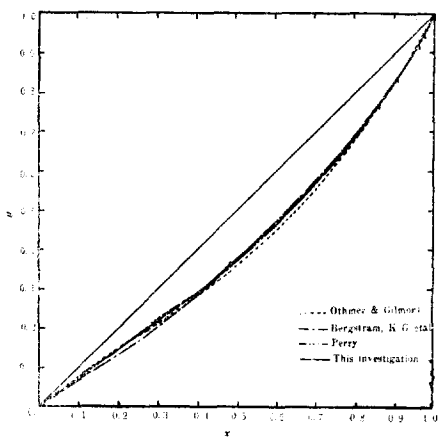


Fig. 2 Vapor-Liquid Equilibrium Behaviour of Acetric Acid-Water System

게 醋酸, 물의 混合液을 만들므로서 實驗에 所要되는 時間을 短시켰고, 또 液相部 內의 鹽의 濃度를 거의 一定하게 維持토록 하였다.

試料를 얻고, 平衡에 到達할 때 까지 加熱을 繼續하고, 이 操作이 끝나면 裝置를 放冷시키고, 이로 부터 液相部와 蒸氣相部의 試料를 各各 準備한 栓付三角 후라스크에 取하여 分析하였다.

3. 試料의 分析

蒸氣相試料中의 醋酸은 NaOH 를 標準液으로 하여 定量하였다. 液相試料는 醋酸과 鹽을 含有하므로 鹽은 "Chelate 滴定法"[6]에 依하여 定量하였고 醋酸은 NaOH 로 定量하였다. 그러나 NaOH 에 依하여 鹽이 沈澱하므로 空實驗에 依하여 補正하였다.

§2. 實驗 結果

實驗한 系의 鹽의 濃度는 Table 1에 表示하였다. x 는 液相中에서 鹽을 除한 醋酸의 mole 分率이며, y 는 蒸氣相中의 醋酸의 mole 分率이다. 測定한 試料中의 鹽의 濃度는 各 曲線이 表示하고 있는 Xi (鹽의 weight

Table 1. Systems Studied

Salt	Ranges of Salt Concentration Xi (Weight %)			
$Mg(NO_3)_2$	3	6	9	10
$Cu(NO_3)_2$	2.5	5	9	11
$Cd(NO_3)_2$	5	11		

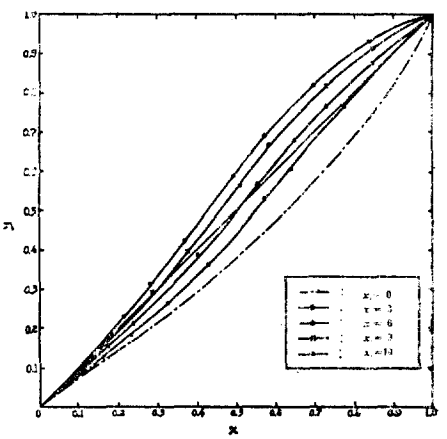


Fig. 3—1 Vapor-Liquid Equilibria at Atmospheric Pressure for Acetic Acid-Water Magnesium Nitrate System

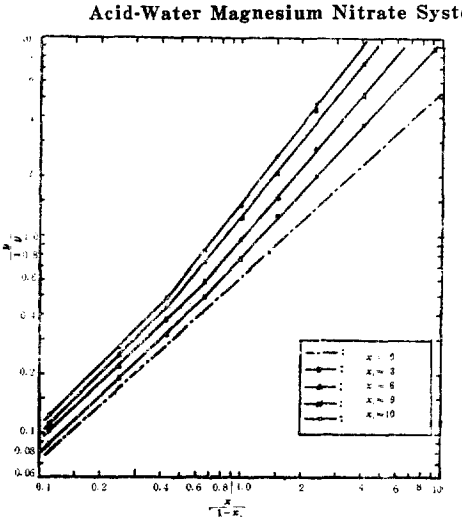


Fig. 3—2 Plot of $y/1-y$ vs $x/1-x$ (Acetic Acid-Water-Magnesium Nitrate System)

%)의 값과 꼭 一致하지 않으므로 Fig. 3—1, 4—1, 5—1의 實線은 實驗 data로 부터 求한 smoothed curve이다.

또 Fig 3—2, 4—2, 5—2는 實驗値를 log $y/1-y$와 log $x/1-x$에 對하여 plot한 것이며 直線을 나타내고 있어 鹽濃度가 여기 表示된 값 以外인 경우 그 內插이 極히 便利하다.

實驗한 系는 鹽의 添加에 依하여 모두 醋酸을 salting-out시켜 주며 醋酸의 물에 對한 相對揮發度는 鹽濃度가 높을수록 增大된다.

$Mg(NO_3)_2$는 約 10wt% 程度에서, $Cu(NO_3)_2$는 約 11 wt % 程度에서 거의 逆으로 되는 것을 볼수 있다.

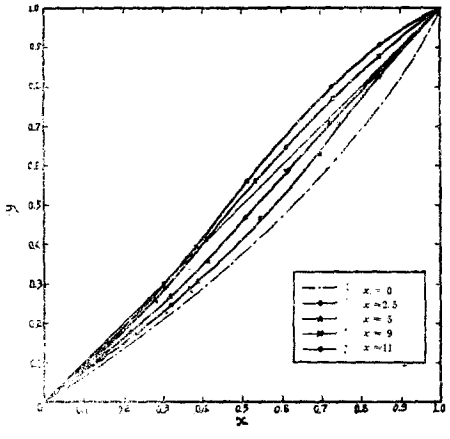


Fig. 4—1. Vapor-Liquid Equilibria at Atmospheric Pressure for Acetic Acid-Water-Cupric Nitrate System

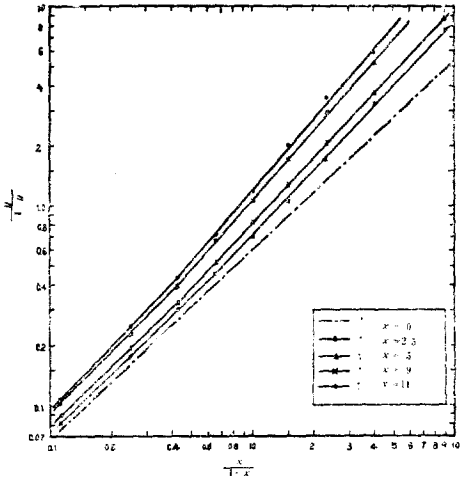


Fig. 4—2. Plot of $y/1-y$, vs $x/1-x$ (Acetic Acid-Water-Cupric Nitrate System)

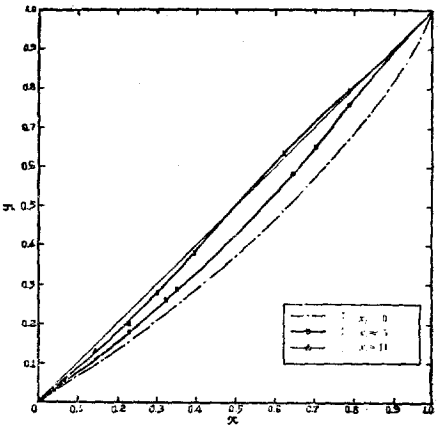


Fig. 5—1. Vapor-Liquid Equilibria at Atmospheric Pressure for Acetic Acid-Water-Cadmium Nitrate System

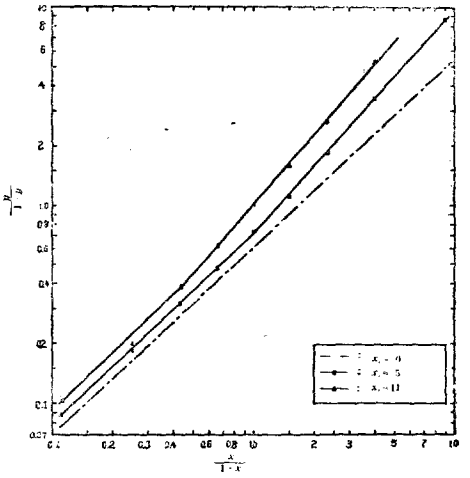


Fig. 5—2 Plot of $y/1-y$ vs $x/1-x$ (Acetric Acid-Water-Cadmium Nitrate System)

§3. 考　察

log $y/1-y$對 log $x/1-x$의 plot는 直線型으로서 鹽效果 內插에 大端히 便利하다고 考慮되며 現在까지 發表된 모든 論文 속의 鹽效果 曲線은 이와같은 表式方法에 依하여 各 鹽濃度에 對한 氣液平衡 關係를 比較的 正確하게 읽을 수 있을 것이다.

鹽의 效果에 關하여는 ion, 有機溶媒, 물 사이의 相互關係의 總合的인 影響으로 매우 複雜해, 여기서는 簡單히 陽 ion의 ion 半徑이 적어 질수록 鹽效果는 增加한다는 定性的인 事實[7,8]을 얻는데 努力한 것이다.

Goldschmidt에 依하면 ion 半徑[9]은

Mg^{+2}	0.78 Å
Cu^{+2}	1.01 Å

Cd^{+2} 1.03 Å

로서, 鹽效果도 Cd^{+2}—Cu^{+2}—Mg^{+2}의 順으로 增加하여 이는 本實驗과 잘 一致한다.

우리가 얻은 實驗値를 다음의 Setschenow[8,10]式에 依하여 作圖하면 Fig. 6과 같다.

$$\log y_s/y_{so}=k_m \cdot m$$

k_m: 鹽效果를 表示하는 parameter.

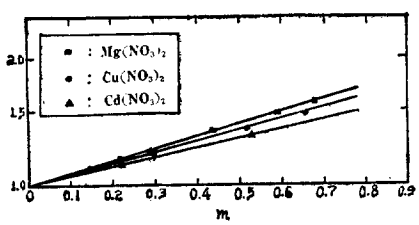
m: 液中의 鹽濃度 {g-mole/kg salt-free liquid}

y_s: 鹽을 含有한 경우, 液組成 x에 平衡인 蒸氣組成 {醋酸의 mole 分率}

y_{so}: 鹽을 含有하지 않은 경우 同一 液組成에 平衡인 蒸氣組成 {醋酸의 mole 分率}

이들 그림으로부터 鹽效果를 나타내는 parameter k_m을 求하면 Table 2와 같다.

Table 2에서 보는 바와 같이 Mg ion의 salting-out effect가 가장 좋다.



Molar concentration of salt in liquid phase [g moles/kg salt free liquid]

Fig. 6 Typical Plot of y_s/y_{s_o} vs m

§4. 結 論

醋酸—물 二成分系의 氣液平衡에 미치는 鹽類 影響의 實驗 結果에 對하여 $\log y/1-y$ 對 $\log x/1-x$의 線圖로 表示해 본 結果 鹽의 各種 濃度에 對한 內挿이 極히 便利한 直線型의 線圖를 얻었다.

鹽效果는 陽 ion의 半徑이 減少함에 따라 커진다. 더욱 同一한 鹽의 境遇 그 濃度가 增加할 수록 그 效果도 커진다.

Table 2. Salt effect parameters for acetic acid-water system.

Salt	parameter k_m
$Mg(NO_3)_2$	0.245
$Cu((NO_3)_2$	0.236
$Cd(NO_3)_2$	0.222

Literature Cited

1. Shreve, R. N.; Chemical Process Industries, pp704~709, New York, McGraw-Hill Book Co. Inc., (1950)
2. Garwin, L., & Hutchison, K. E.; Ind. Eng. Chem., **42**, 727, (1950)
3. Othmer, D. F., Silvis, S. J., & Spiel, A., Ind. Eng. Chem., **44**, 1864, (1952)
4. Ju Chin Chu; Distillation Equilibrium Data, pp208~210. New York, Reinhold Publishing Co. (1950)
5. Perry, J. H.; Chemical Engineer's Hand Book., 4th ed. pp13—4, McGraw-Hill Book Co.
6. 上野景平著, Chelate 滴定法, 東京, 南江堂.
7. A. I. Johnson, & W. F. Furter. The Can. J. of Chem. Eng. p. 78, June (1960)
8. F. A. Long, & W. F. McDevit, Chem. Rev. **51**, 119 (1952)
9. 化學便覽, p 1019, 丸善株式會社(新版) (1958)
10. Fumitake Yoshida, Akira Yasunishi & Yukikazu Hamada, Chem. Eng., (Japan) **28**, No. 2 133(1964)