

불화수소와 할로젠화탄화수소 혼합물의 기-액상평형

강원환, 이윤용
한국과학기술연구원 환경CFC연구부

Vapor-Liquid Equilibria for the Mixtures of Hydrogen Fluoride and Halocarbons

Yun Whan Kang, Youn Yong Lee
Division of Environmental & CFC Technology, Korea Institute of Science & Technology

서론

냉매, 발포제, 세정제 등으로 널리 사용되는 염화불화탄소(chlorofluorocarbon)에 의하여 오존층이 파괴된다는 연구결과에 따라 환경에 미치는 영향이 적은 CFC대체물질이 상용화단계에 있거나 개발단계에 있다. 이들 대체물질들의 물성과 상평형에 대한 연구결과들이 많이 발표되고 있지만 불화수소를 포함하는 계의 상평형 데이터는 분석상의 어려움과 다루기 어려운 점 등으로 인하여 발표된 문헌이 매우 드문 실정이다. CFC대체물질의 일부는 불화수소와 할로젠화탄화수소의 반응에 의하여 생산되므로 불화수소를 포함하는 혼합물의 상거동을 예측할 수 있는 상평형 모델링에 관한 연구들이 최근 들어 이루어지고 있다.[1-5] 불화수소는 분자간의 강력한 회합으로 인하여 포화상태의 순수한 불화수소의 기상 압축인자(gas-phase compressibility factor)가 0.5보다 적고 대부분의 할로젠화탄화수소는 강한 극성을 갖고 있어 이들 혼합물은 불균일상을 이루거나 공비현상을 나타내기도 한다.

본 연구에서는 불화수소계를 포함하는 계의 상거동 예측에 적절한 Lencka와 Anderko[1]의 회합모델에 대한 검토와 CFC-12/HF, HCFC-22/HF, 그리고 HFC-32/HF계의 등은 기-액 상평형을 측정하고 기존의 열역학 모델을 사용하여 correlation하였다.

이론

Lencka와 Anderko[1]는 불화수소의 회합모델을 압축인자(Z)가 물리적인 요인(Z^{ph})과 화학적인 요인(Z^{ch})으로 다음 식으로 나타낼 수 있음을 보였다.

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

여기서 Z^{ch} 은 회합이 없을 때 물질들의 전체몰수(n_0)에 대한 회합이 존재할 때 전체몰수(n_T)의 비로 정의된다.

$$Z^{ch} = \frac{n_T}{n_0} \quad (2)$$

그리고 Z^{ph} 은 회합을 형성하지 않는 단 분자 물질에 대해서 통상의 Peng-Robinson 상태방정식(PR-EOS)으로 나타낼 수 있다.

$$Z^{ph} = \frac{v}{v-b} - \frac{a(T)v}{RT[v(v+b)+b(v-b)]} \quad (3)$$

i-merization 반응의 평형상수는 회합을 이루는 성분의 특성에 의존하는 분포함수 $\left(f(j) = \frac{4.43^{j-1}}{(j-1)!}\right)$ 와 이량화 평형상수(K)의 관계식으로 나타낼 수 있다.

$$K_i = \left[\prod_{j=1}^{i-1} f(j) \right] K^{i-1} \quad (4)$$

식(2)는 순수한 회합성분에 대하여 다음 식과 같다.

$$Z^{ch} = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} K_i \left(Z^{ch} \frac{RT}{v} z_{A_1} \right)^i}{\sum_{i=1}^{\infty} i K_i \left(Z^{ch} \frac{RT}{v} z_{A_1} \right)^i} \quad (5)$$

여기서 $K_I=1$ 이고 z_{A_1} 은 단 분자의 실제 몰분율이다. 식(5)의 $\left(Z^{ch} \frac{RT}{v} z_{A_1} \right)$ 항은 다음의 물질수지 관계식으로 계산된다.

$$\frac{RT}{v} = \sum_{i=1}^{\infty} i K_i \left(Z^{ch} \frac{RT}{v} z_{A_1} \right)^i \quad (6)$$

식(5)와 식(6)에서 Z^{ch} 는 (RTK/v) 의 함수로 나타낼 수 있다.

$$Z^{ch} = F(q) = F\left(\frac{RTK}{v}\right) \quad (7)$$

이량화 평형상수(K)와 Z^{ch} 의 매개변수 a, b 의 온도의존성은 문헌[1]에 나타나 있다.

실험

본 연구에 사용된 비순환 상평형 장치와 실험방법은 Kang과 Lee[6]에 나타나 있다. 평형온도는 ± 0.1 °C의 정확도를 갖는 T형 열전대(Yokogawa Electric Corp., Model STED-210-TT*B)를 사용하여 측정하였으며 압력측정은 gauge pressure transmitter(Yokogawa Electric Corp., Model UNE43-SBS3*B)와 barometer를 사용하였다. 기상조성은 분석하지 않았으며 액상조성은 평형장치에 주입된 무게에서 기상에 존재하는 무게를 보정하여 계산하였다. 보정에 필요한 두 상의 밀도는 Lencka와 Anderko[1]의 불화수소를 포함하는 계의 상평형 모델로부터 추정된 값을 사용하였다.

결과 및 토론

Lencka와 Anderko[1]는 식(7)과 식(8)에 대한 반복적인 수치해 계산의 번거로움을 피하기 위하여 다음의 analytical function을 제안하였다.

$$F(q) = Z^{ch} = \frac{1 + \sum_{k=1}^n a_k q^k}{(1+q)^n} \quad (8)$$

이들은 식(8)에서 변수 n 이 8일 때 수치해를 정확하게 재생한다고 서술하였다. 그러나 함수 $F(q)$ 의 수치해와 식(8)의 함수값을 비교를 Fig. 1에 표시하였다. 이 그림에서 두 결과는 매우 일치함을 나타냈지만 Fig. 2에서 보듯이 순수한 불화수소의 포화상태에서 온도에 대한 기상 압축인자에 미치는 영향은 매우 다르게 나타났다. 수치해를 매우 정확하게 재생하려면 식(8)의 변수 n 이 14차일 때 가능했으며 최소자승법을 사용하여 얻은 매개변수의 값들을 Table 1에 나타냈다. 또한 Anderko와 Prausnitz[2]는 식(4)의 분포함수, $f(j)$ 가 다소 다를 때 Fig. 1에 나타낸 식(8)의 함수값을 보면 q 값이 3 근처에서 단조감소함수가 되지 않는 현상은 문헌[2]의 매개변수 수치를 사용하였을 때 상평형 계산이 불가능한 경우도 받

생하게 된다.

CFC-12/HF, HCFC-22/HF, 그리고 HFC-32/HF계의 등은 기-액상평형 데이터를 각각 Fig. 3 - Fig. 5에 나타냈다. 또한 이들 그림에 Lencka와 Anderko[1]의 PR-EOS에 기초한 회합모델과 액상에 대해 Wilson 모델식[8]을 사용하여 correlation한 결과를 나타냈다. PR-EOS에 van-der Waals type의 one parameter 혼합규칙을 적용하였다. 이 결과에서 Lencka-Anderko 회합모델은 불화수소 농도가 낮을 때 계산값과 실험값의 오차가 더 큼을 알 수 있었다. 더욱이 HFC-32/HF계에 대해서는 Lencka-Anderko 회합모델로 correlation이 불가능 하였다. 이는 회합모델에 사용한 상태방정식과 혼합규칙의 문제일수도 있지만 불화수소만 회합을 이루고 다른 성분은 매우 극성을 갖음에도 불구하고 회합을 하지 않고 또한 두 물질간에도 회합이 없다는 가정 때문이라고 추정된다. 기상은 Lencka-Anderko 회합모델을 사용하고 액상은 기존의 Wilson, NRTL, Margules activity model식을 시험했지만 Wilson 모델식 외에는 일부 계에 대해서 P_x curve에서의 oscillation과 P_y curve의 1차 미분값이 불연속인 특성(액-액상분리를 예측하는 모델에 나타나는 특성)을 나타냈다. 이런 결과로 인하여 액상모델의 매개변수 추정시 적절한 액상모델 선택이 중요할 것이다.

Table 1. New Parameters of equation (8)

a_1	1.370222683D+01	a_8	5.400927054D+03
a_2	6.313480426D+01	a_9	4.872573735D+02
a_3	-4.982531636D+02	a_{10}	-3.951977638D+02
a_4	4.365579859D+03	a_{11}	2.254853246D+02
a_5	-1.099971577D+04	a_{12}	-4.848398127D+00
a_6	1.816765851D+04	a_{13}	2.629693057D+00
a_7	-1.289664641D+04	a_{14}	1.073844331D-01

참고문헌

1. Lencka, M. and Anderko, A.: *AIChE J.*, **39**(3), 533(1993).
2. Anderko, A. and Prausnitz, J. M.: *Fluid Phase Equilibria*, **95**, 59(1994).
3. Chai Kao, C. P., Paulaitis, M. E., Sweany, G. A., and Yokozeki, M.: *Fluid Phase Equilibria*, **108**, 27(1995).
4. Twu, C. H., Coon, J. E., and Cunningham, J. R.: *Fluid Phase Equilibria*, **86**, 47(1993).
5. Economou, I. G. and Peters, C.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **34**(5), 1868(1995).
6. Kang, Y. W. and Lee, Y. Y.: *J. Chem. Eng. Data*, **41**(2), xxx(1996).
7. Lee, J., Kim, H., Lim, J. S., Kim, J. D., and Lee, Y. Y.: *J. Chem. Eng. Data*, **41**(1), xx(1996).
8. Wilson, G. M.: *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 127(1964).
9. Wilson, L. C., Wilding, W. V., Wilson, G. M.: *AIChE Symp. Ser.*, **85**(27), 51(1989).

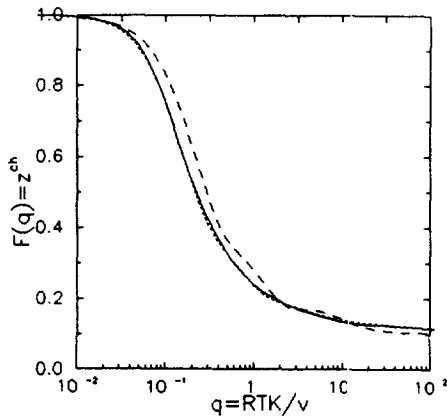


Fig. 1. Comparison of numerical and analytical solutions of the function $F(q)$: (—) numerical, (---) calculated using eq (8), (-·-) reference (2).

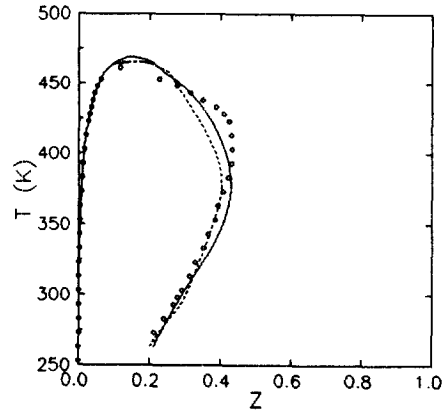


Fig. 2. Vapor-liquid coexistence curve of pure HF: (—) numerical, (---) analytical.

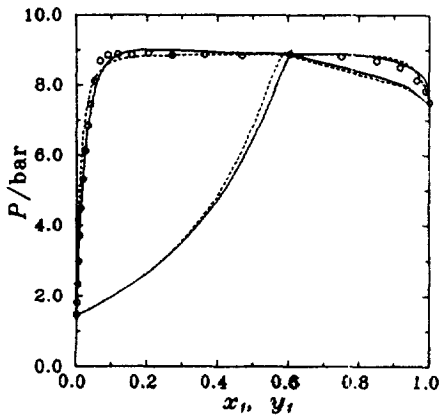


Fig. 3. Equilibrium curve for CFC-12(1)/HF(2) at 30°C: (○) experimental; (—) association model; (---) Wilson model.

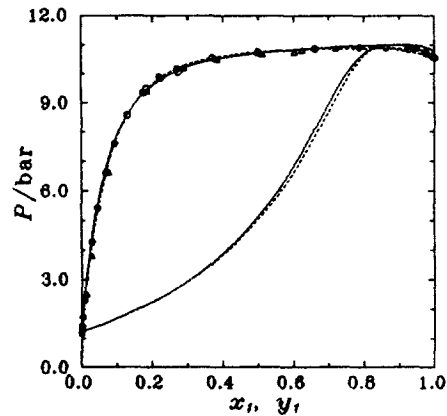


Fig. 4. Equilibrium curve for HCFC-22(1)/HF(2) at 25°C: (○) experimental; (△) Wilson et al. (9); (—) association model; (---) Wilson model.

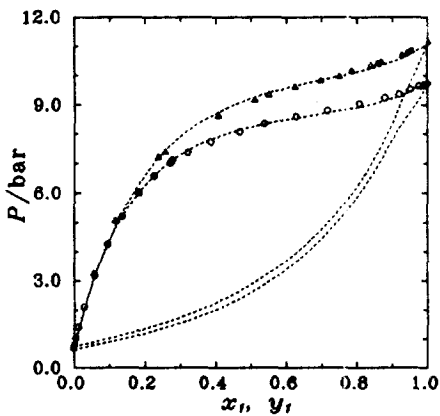


Fig. 5. Equilibrium curve for HFC-32(1)/HF(2): (○) experimental at 6°C; (△) Lee et al. (7) at 10°C; (---) Wilson model.