

Differential Ebulliometry를 이용한 무한희석시의 활동도계수 측정

한선덕, 오종혁, 황태원*, 위영호**, 박소진
충남대학교 공과대학 화학공학과
*한국 원자력연구소
**전력연구원

Determination of the Activity Coefficient at Infinite Dilution by using Differential Ebulliometry

Han Seon-Deok, Oh Jong-Hyeog, Hwang Tae-Won*, Wi Young-Ho**, Park So-Jin
Department of Chemical Engineering, Chungnam National Univ.
*Design Coordination Dept., Korea Atomic Energy Research Institute,
Radioactive Waste Management Projects
**Electric Power Research Dept., Research Center, Korea Electric Power
Research Institute

서론

다성분, 다상계에 있어 chemical activity의 정확한 데이터는 산업적으로 최적의 분리공정 설계에 직결되어 막대한 에너지와 생산비를 절감하고 기존 공정의 이해와 새로운 공정의 개념 확립에 도움을 준다. 또한 학문적으로 분자간력의 규명과 함께 상평형 및 화학평형의 연구에 필수적인 정보가 된다. 따라서 혼합물에 있어 thermophysical 데이터를 추정하려는 노력의 일환으로 과잉 Gibbs 에너지 (g^E)를 중심으로 용액 거동의 모델 연구가 시도되어, 그 동안 관련 연구자들에 의해 기액평형의 방대한 자료를 기초로 Wilson, NRTL, UNIQUAC 등의 g^E 모델식이 개발된바 있다.

그러나 이러한 g^E 모델은 만족할 만한 정확도로 기액평형 데이터를 상관 또는 추산 시킬 수는 있으나 액-액평형이나 혼합열등의 g^E 유도체에 의존하는 용액 거동향을 상관시키거나 추산하는데는 많은 문제점을 내포하고 있다. 따라서 용액 거동의 보다 나은 이해를 위해서는 하나의 용질분자가 다른 용매분자들에 의해 둘러싸인 형태라 할 수 있는 무한희석시의 활동도계수 및 과잉성질을 연구하는 것이 유리하며 이는 이론적, 실질적 양면에서 중요한 의미를 내포하고 있다. 즉 혼합물 내의 중요한 성분과 불순물들은 일반적으로 매우 낮은 농도로 존재하기 때문에, 묽은 용액에서의 거동에 대한 지식은 이 성분 물질의 회수 분리에 직접 사용이 되며 공비점의 존재 유무를 보거나 용매추출등에서 용매의 분리능을 계산하는데 또한 필수적인 데이터가 된다. 이론적으로도 용질과 용질 사이의 interaction이 더이상 존재하지 않아 무한희석 과잉성질이 용매-용질간의 순수한 unlike-pair interaction을 반영하고, 곧바로 분자간력에 대한 정보를 줄 수 있기 때문에, 순수 성분의 성질로부터 혼합물의 거동을 추산하는 perturbation theory를 위한 데이터를 줄 수 있다.

무한희석시의 열역학성질중에 무한희석 활동도계수는 1) 이성분계와 다성분계의 기액평형데이터를 정확히 예측할 수 있으며 2) 공비점이나 상호 용해도를 만족스러운 정확도로 예측할 수 있고 3) 추출공정에 있어 용매의 선택에 결정적인 역할을 하고 용액의 새로운 열역학적 모델을 개발하는데 필수적인 항이 되고 4) 비이상성의 극한을 대변함에 따라 질서와 혼돈 문제의 불명확함에 대해 통계 열

역학자에게 명쾌한 정보를 제공해 줄 수 있다. 이러한 장점에 따라 무한회석시의 활동도계수를 얻을 수 있는 측정 및 estimation법이 연구되어 왔으나, 직접적인 실험데이터에 의존하지 않고 혼합물의 열역학적 성질을 예측하는 것은 매우 복잡한 문제이며, 아직 완전한 방법의 개발 또한 미흡하다. 열역학은 근본적으로 많은 양의 다양한 실험 자료를 일반화한 것이므로 직접적인 측정방법 및 측정데이터는 매우 중요하다. 그러나 무한회석시의 활동도계수에 대한 직접적인 측정은 시료의 순도 및 분석 문제 때문에 많은 제약을 받고 있으며, 측정할 수 있는 방법은 static method에 의한 P-x 데이터로부터 구하는 방법, head space gas chromatography를 이용한 방법, GLC를 이용한 방법, ebulliometry를 이용한 방법 등을 생각할 수 있다. 이 중에서 ebulliometry에 의한 측정법은 휘발성 혼합물에 대한 정확도를 신뢰할 수 있는 전통적 측정법이다.

본 연구에서는 최근 무연가솔린의 새로운 옥탄가 향상제(Octane booster)와 유기용매로 사용이 급증함에 따라 독일 Heidelberg 대학, 프랑스의 Marseille Cedex, 스페인의 Valladolid대학 등의 연구소에서 그 물성 연구를 국가적인 지원아래 수행하고 있는 MTBE, TAME 등의 혼합물을 중심으로 differential ebulliometry를 이용하여 무한회석 활동도계수를 측정하고 그 결과를 정리하였다.

실험

Differential ebulliometry는 ebullimeter를 두개 이상 사용하여 처음 양쪽의 ebullimeter에 solvent만 넣고 일정압력하에 가열한 후 quartz thermometer를 이용하여 온도 probe 를 보정한다음, 다른 한쪽의 ebullimeter에만 solute를 가하면서 온도의 차이를 측정하여 무한회석시의 활동도계수를 구하는 방법으로 한 system의 무한회석 활동도계수 측정에 8-9 시간 정도가 소요된다. 본 연구에 사용된 Differential ebulliometry는 Tranpe와 Eckert에 의해 제안된 방법으로[2,3], 장치를 조금 수정하여 Fig.1과 같이 ebullimeter를 series로 연결하여 하나의 solvent에 대하여 동시에 여러 다른 solute에 대한 무한회석 활동도계수를 측정할 수 있게 했다.

온도의 측정은 Hewlett Packard quartz thermometer model 2804를 사용하여 0.0001 °C의 resolution으로 측정하였으며 압력의 조절은 Baratron 390 HA transducer sensor head, Baratron 250 controller와 Baratron 270 conditioner를 조합한 MKS Baratron 기기를 사용하여 ±0.1 mmHg의 정확도로 측정하였다. 각 ebullimeter는 magnetic stirrer에 의하여 가열과 혼합을 하였다. 균일한 혼합과 빠른 평형온도의 도달을 목적으로 stirrer의 rpm은 가능한 2000 rpm정도의 빠른 속도를 취하여 solvent 및 solute + solvent의 혼합물을 교반하였다.

Ebullimeter에 주입하는 solvent는 300cm³ 정도이며 계산된 일정한 압력에 도달한 후 steady state의 비점을 보일 때까지 기다렸다가 reference ebullimeter와 solute가 채워진 ebullimeter의 온도 차이를 quartz thermometer를 이용하여 읽는다.

결과

무한회석 활동도계수의 계산에는 희박용액에서 실험적으로 측정하는 ΔT-x 데이터로부터 식(1)을 사용하여 계산할 수 있다[1].

$$\frac{\left[-\frac{dP_2^s}{dT} \Big|_{x_1} \frac{dT}{dx_1} \Big|_P \right] \left[1 - \frac{v_2 P_2^s}{RT} + \frac{P_2^s}{\varphi_2^s} \cdot \frac{d\varphi_2^s}{dP} \Big|_{x_1} \right] + P_2^s}{\varphi_1^s P_1^s \exp[v_1(P - P_1^s)/RT]} = \gamma_1^\infty \quad (1)$$

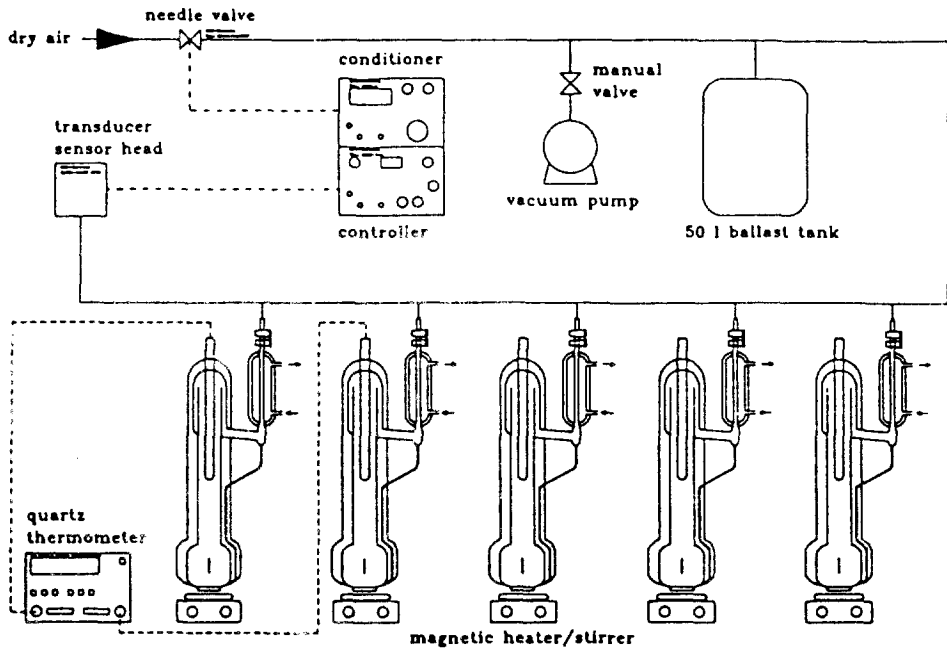


Fig. 1. Experimental setup used to measure activity coefficients at infinite dilution by ebulliometry.

여기서 플레시티계수는 SRK식을 사용하여 계산하고 포화압력은 Antoine식으로 계산하였다. 이상적인 경우 윗 식은 식(2)와 같이 간략화 된다.

$$\varphi_1 = \varphi_1^s = 1$$

$$[v_1(P - P_1^s)/RT] = 0 \rightarrow \exp[v_1(P - P_1^s)/RT] = 1$$

$$\frac{1}{P_1^s} \left[\frac{dP}{dx} \Big|_T - P_2^s \left[\frac{v_2}{RT} \cdot \frac{dP}{dx_1} \Big|_T - \frac{1}{\varphi_2^s} \cdot \frac{d\varphi_2^s}{dx_1} \Big|_P - 1 \right] \right] = \gamma_1^{\infty} \quad (2)$$

무한희석 활동도계수는 모두 50~85℃의 범위에서 측정하였으며, 측정된 모든 계는 Raoult의 법칙으로부터 모두 양의 편차를 보였다. 반복실험에 의해 추정된 측정오차는 3% 미만이었다. Table 1에는 MTBE, TAME등 각 유기물질의 이성분계에 대해 측정된 무한희석 활동도계수를 나타내었다.

Table 1. Experimental activity coefficient at the infinite dilution by means of differential ebulliometry.

solute	press(torr)	temp(°C)	γ^∞	solute	press(torr)	temp(°C)	γ^∞
solvent : methanol				solvent : ethanol			
cyclohexane	423.26	50.54	17.314	cyclohexane	225.14	50.54	8.618
ethanol	425.50	50.54	2.723	methanol	225.16	50.42	0.979
ethanol	214.51	35.74	3.619	MTBE	225.18	50.42	2.476
MTBE	423.39	50.54	3.252	TAME	225.15	50.42	3.180
TAME	425.49	50.54	4.946				
solvent : 1-propanol				solvent : 2-propanol			
cyclohexane	470.55	85.01	4.598	cyclohexane	289.01	60.25	4.826
MTBE	470.61	85.01	1.623	MTBE	289.01	60.25	1.881
TAME	470.58	85.01	2.107	TAME	289.01	60.25	2.328
solvent : 1-butanol				solvent : cyclohexane			
cyclohexane	208.11	84.63	3.023	ethanol	275.51	50.59	33.631
MTBE	208.20	84.64	1.190	1-propanol	271.49	50.05	25.996
TAME	208.15	84.64	1.673	2-propanol	274.58	50.58	19.170
				1-butanol	271.53	50.05	21.769
				iso-butanol	274.51	50.58	17.290
solvent : MTBE				solvent : TAME			
methanol	645.42	50.33	3.324	methanol	221.30	50.54	4.206
ethanol	645.43	50.35	2.693	ethanol	221.42	50.56	3.793
1-propanol	645.58	50.28	10.341	1-propanol	218.84	50.10	1.612
2-propanol	645.74	50.35	4.619	2-propanol	217.33	50.17	3.226
1-butanol	645.65	50.29	26.924	1-butanol	217.31	50.10	8.469
TAME	645.65	50.29	4.407	MTBE	218.96	50.10	1.178

참고문헌

1. Dallinga, L., Dissertation Universität Oldenburg (1993)
2. Trampe, D. M., Eckert, C. A., *J. Chem. Eng. Data*, **35**, 156 (1990)
3. Dallinga, L., Schiller, M., Gmehling, J., *J. Chem. Eng. Data*, **38**, 147 (1993)