

Static method를 이용한 DMF, NMF 포함계의 고액 평형 측정

황태원, 오종혁, 한규진, 박소진
충남대학교 공과대학 화학공학과

Determination of Solid-liquid Equilibria by using Static method containing of DMF and NMF

Tae-won Hwang, Jong-Hyeok Oh, Kyu-Jin Han, So-Jin Park
Department of Chemical Engineering, Chungnam National University

서론

화학공업은 원료에 화학적 변화를 주어 의식주와 문화생활에 중요한 역할을 하는 여러 가지 제품을 생산하는 공업으로, 화학공정을 중심으로 전후 물리적 공정을 수반하게 된다. 그러나 좀 더 면밀히 살펴보면 전체 공정중 화학변화가 차지하는 공정보다는 반응전후의 원료물질과 제품의정제, 분리처리공정에 많은 시간과 노력을 요하며, 분리정제공정의 물리적 조작은 시설투자비와 운전비에서 50% ~ 80% 이상을 차지하는 주요공정이 된다. 따라서 이 공정의 기술여하에 따라서 의약품, 염료, 농약 등 고부가가치 정밀화학제품과 고순도 반도체원료 등 수많은 첨단 신소재물질의 창출이 가능해지고 생산가를 낮추어 경제성을 좌우할 수 있게 된다.

열분리공정(thermal separation process)은 산업현장에서 분리공정중 가장 확실하고 일반적으로 사용이 되며 증류, 추출, 흡수, 흡착, 결정화등 평형단에 기초한 물질전달을 이용하는 분리법이 주종을 이룬다. 따라서 혼합물 분리를 위한 공정 설계에는 정확한 상평형 데이터를 비롯하여 다양한 물성 및 열역학적 성질을 필요로 하고, 이의 확보여부는 산업적으로는 최적의 분리공정 설계에 직결되어 막대한 에너지와 생산비의 절감 요인으로 작용하게 된다.

열분리공정중 고액평형(SLE; solid-liquid equilibrium)을 이용하는 결정화에 의한 분리공정은 기액평형을 이용하는 증류공정보다 작은 용해잠열(기화잠열의 1/2~1/10)을 이용하기 때문에 근본적으로 에너지를 크게 절감할 수 있는 공정이다. 그럼에도 불구하고 지금까지 액상 화합물의 분리공정은 90% 가까이 증류공정에 의해 수행되고 있으며, 상평형에 대한 연구 또한 기액평형에 관한 것이 대부분이다. 따라서 에너지 절감의 측면에서 용매추출이나 결정화에 의한 분리공정이 적극적으로 요구되는 상황에서, 용매추출이 또 한번의 증류를 포함한다는 것을 생각하면 실질적인 의미의 방향전환은 SLE를 이용하는 결정화가 보다 유리할 수 있다. 현재까지 SLE를 이용하는 액상화합물의 분리공정의 실용화는 몇몇의 식품공업에 국한되어 왔으나, SLE의 연구와 함께 보다 많은 결정화에 의한 분리공정의 실용화가 이루어 질 것으로 생각된다.

본 연구에서는 자체 제작한 장치로 정적방법(static method)을 이용하여 1-dodecanol+N,N-methylformamide, p-xylene+N,N-methylformamide, 1-dodecanol+N-methylformamide 및 water+N-methylformamide 계를 측정하였다. 측정된 SLE 데이터는 NRTL식에 의해 계산된 값과 비교해 보았다.

이론

용해결정화 과정을 이해하기 위해서는 열역학적으로 표현되는 고액 상평형도를 참고로 하는 것이 좋다. 고액 상평형도는 대상 물질계에 따라 그 형태가 서로 다르지만 2성분계의 형태는 다음과 같이 구분할 수 있다.

- 단순 공융계(simple eutectic system),

- 부분 공용계(partial solid solution system),
- 완전 공용계(complete solid solution system)

그 중 이성분계의 가장 일반적인 형태인 단순 공용계의 상평형도를 Fig. 1에 도시하였는데, a 점에 있는 용액은 냉각되면 계의 온도가 하강하면서 b 점에 이르러서는 A 성분이 결정화되기 시작한다. 한 성분의 결정이 형성됨에 따라서 용액에 남아 있는 다른 성분의 농도는 감소되며 이것은 용액의 결정화 온도를 약간 떨어지게 하여 계의 상태는 조작선 bc를 따라서 이동하게 된다. 계속 결정화가 진행되면 이성분계 혼합물에서는 두 성분이 동시에 결정화되는 점인 e에 도달하게 되는데 이 온도와 조성이 공용점(eutectic point)이며, 공용점에 이르면 물질을 분리하지 못하게 된다[1].

· **Van't Hoff equation.**

$$x_i = \frac{1}{\gamma_i} \left\{ \exp \left[\frac{\Delta H^{fus}(T_{m_i})}{R} \left(\frac{1}{T_{m_i}} - \frac{1}{T} \right) \right] \right\}$$

· **NRTL equation.**

$$\ln \gamma_1 = x_2^2 \left[\tau_{21} \left(\frac{G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} \right)^2 + \frac{G_{12} \tau_{12}}{(x_2 + x_1 G_{12})^2} \right]$$

$$G_{12} = \exp(-a\tau_{12}) \quad \tau_{12} = \frac{b_{12}}{RT}$$

실험

1. 시약

실험에 사용한 시약은 Aldrich, Merck사의 시판 시약으로 Molecular sieves, 3A로 drying 후 GC로 분석한 결과 순도 99.5wt% 이상이었다. 본 실험에 사용된 시료의 성질중 Van't Hoff식에 의한 고액평형 계산을 위해 필요한 순수물의 물성을 Table. 1에 나타내었다. Table 1에서 H_m 은 물질의 용융잠열로 단위는 kJ/mol , T_m 은 물질의 융점으로 단위는 절대온도(K), $M.W.$ 는 분자량을 나타낸다.[2]

2. 실험방법

본 실험에서는 혼합계의 융점을 측정하기 위한 방법으로 정적방법(static method)으로 고체 결정의 관찰법을 사용하였는데, 이를 위해 본 실험실에서 자체 제작한 장치의 개략도를 Fig. 2에 나타내었다. 먼저 외부와의 단열을 위해 vacuum pump(GAST, DOA-P104-AA)를 이용하여 vacuum jacket을 진공상태로 만든다. SLE를 측정하고자 하는 혼합계의 조성을 맞추어 equilibrium cell 안에 gastight syringe(Hamilton, 10ml)와 needle(30cm)을 이용하여 주입하고, cell을 액체 질소에 살짝 담겼다 꺼내어 삼중관에 넣으면 Teflon-coated stirring bar(TFN Spinbar, 2.5cm)가 돌면서 작은 결정들이 생기게 되는데, 약간의 평형시간을 준 후 항온조(FTS, MC480A1)의 온도를 0.1°C씩 높혀가며 순환시켜 결정이 완전 용해되어 액체 상태가 되는 온도를 융점으로 정했다. Equilibrium cell 안 혼합물의 온도는 thermo couple(NAMAS, T100-250-1D)과 정밀 온도계(ASA, F250)로 확인하였고 자석교반기(Corning, PC-320)를 이용하여 교반해 주었으며, Cell 안의 용액의 제습용으로 질소기체를 통과시켰다.

결과 및 토론

1-dodecanol+N,N-dimethylformamide 계의 고액측정결과는 Fig. 3에서 도시한것과 같이 공용점이 존재하지 않았으며, 실험값과 NRTL식에 계산된 값의 평균 편차는 2.9400 K로

비교적 작은 편차를 보였다. p-xylene+N,N-dimethylformamide 계의 고액측정 결과는 Fig. 4에 도시한 것과 같이 공융점이 존재하지 않았으며, 실험값과 NRTL식에 계산된 값과 평균 편차는 0.1816 K로 전 농도 범위에 걸쳐 잘 일치하였다. 1-dodecanol+N-methylformamide 계의 고액측정 결과는 Fig. 5에 도시하였으며, 공융점이 존재하지 않았으며 실험값과 NRTL 식에 계산된 값과 평균 편차는 1.223 K로 비교적 작은 편차를 보였다. water+N-methylformamide 계의 고액측정 결과는 Fig. 6에 도시하였으며 water 조성 0.6311에서 공융점이 존재하였으며, 이때의 평균온도는 222.43 K이었다. 실험값과 NRTL 식에 계산된 값과의 표준 편차는 0.7590 K로 비교적 작은 편차를 보였다.

참고문헌

1. Heist, J. A.: "Freeze crystallization, Chemical Engineering", May 7(1979). 2. Dortmund Data Base
2. Robery H. Perry and Don Green, "Perry's Chemical Engineers' Handbook", 6th ed., Published by Mc Graw-Hill, Inc.

Table 1. Properties of organic compounds which is used in this experiment[2]

substance	M.W.	$H_m(kJ/mol)$	$T_m(K)$
1-dodecanol	186.32	31.3794	296.95
p-xylene	106.17	16.7934	286.08
water	18.02	4.9364	273.15
N,N-dimethylformamide	73.101	16.1428	209.85
N-methylformamaide	59.07	14.2902	268.92

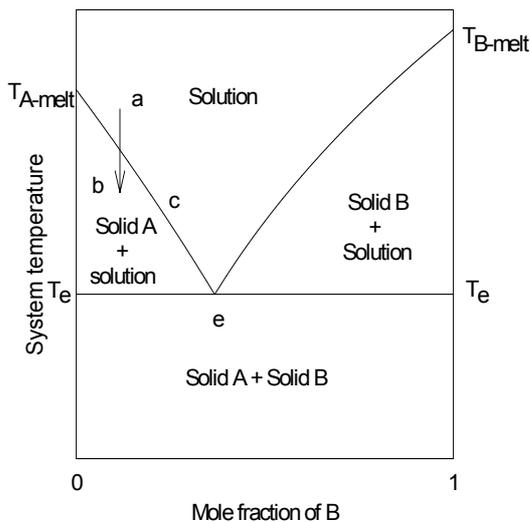


Fig. 1. Sample phase diagram of eutectic mixture.

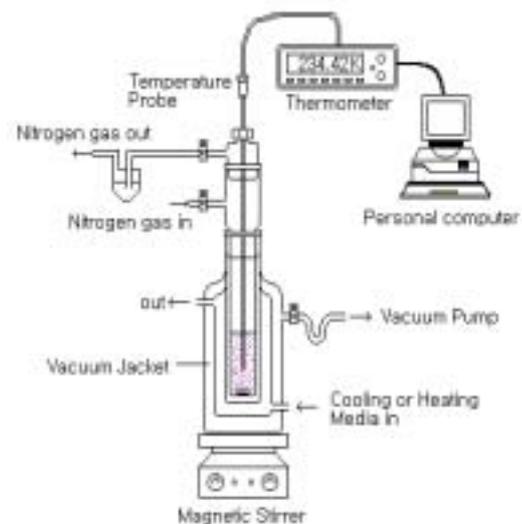


Fig. 2. Schematic diagram of SLE measuring system.

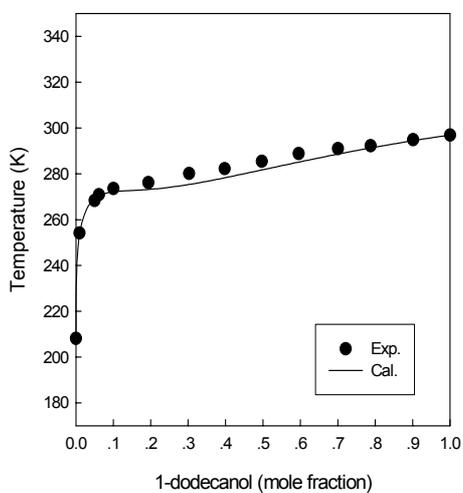


Fig. 3. SLE diagram for 1-dodecanol + N,N-dimethylformamide system.

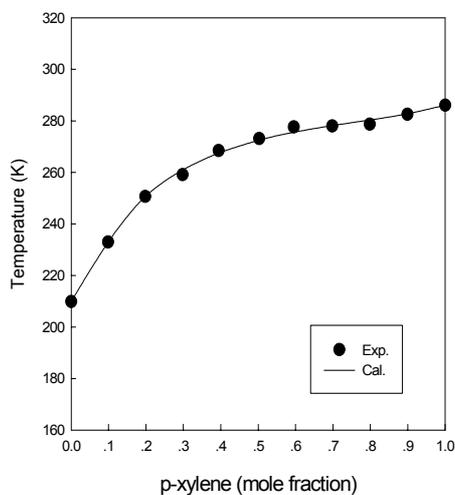


Fig. 4. SLE diagram for P-xylene + N,N-dimethylformamide system.

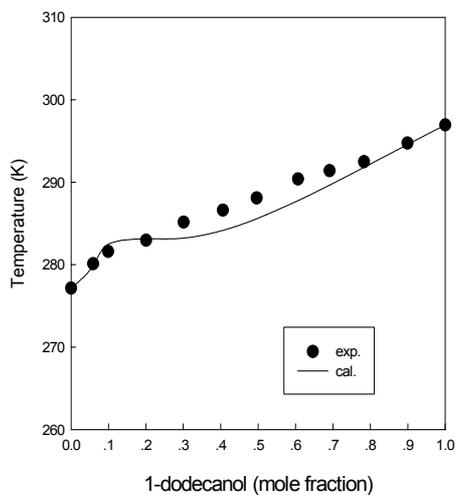


Fig. 5. SLE diagram for 1-dodecanol + N-methylformamide system.

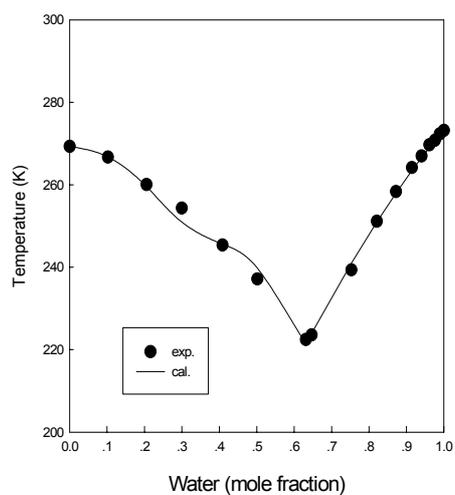


Fig. 6. SLE diagram for water + N-methylformamide system.