

액체혼합물중 용질의 탈거속도로 부터 무한희석 활동도계수의 정확한 결정

李 夏 政

화 학 공 학 과

(1983. 4. 29 접수)

〈요 약〉

불활성기체로 액체혼합물중에 녹아 있는 용질을 탈거시켜서 용질농도의 감소속도로 부터 무한희석활동도 계수(γ_i^∞)를 구하고 다른방법으로 얻은 문헌값과 비교하여 정확한 값을 확인하였다. 이 결과로부터 탈거법을 비휘발성용매계에는 물론이고 휘발성용매계에도 적용하여 γ_i^∞ 를 구할 수 있음을 알았다. 그리고 실험 조작과 해석상의 문제점을 면밀하게 검토하였다.

Accurate determination of activity coefficients at infinite dilution by measuring the stripping rates of solutes in liquid mixtures

Ha Chung Lee

Department of Chemical Engineering.

(Received April 29, 1983)

〈Abstract〉

The activity coefficients at infinite dilution of several solutes were determined by measuring the stripping rates of solutes in nonvolatile and volatile solvents. The results agree quite well with those in the literature obtained by other experimental methods. As the result, it is found that the stripping method can be applied to even volatile-solvent systems. In addition, experimental technique and the questions of data reduction are discussed and thoroughly examined.

I. 서 론

조성변화에 따른 액체활동도계수중에서도 무한희석활동도계수(γ_i^∞)는 용매로 완전히 둘러싸인 용질의 거동을 반영하므로 용액의 비이상성을 가장 민감하게 나타낸다. 바꾸어 말하면 γ_i^∞ 는 Gibbs-Duhem 식의 경계조건이 되므로 활동도계수에 대한 반이론식(Wilson 식등)¹⁾들의 파라미터들과 직접 관련된다.

이러한 무한희석활동도계수의 사용은 최초로 Gauthreaux와 Coates²⁾가 1955년에 제안한바 있다. 그당시엔 측정기술의 제약과 해석법의 곤란으로 환

발히 사용할 수 없었으나, 그후 여러가지 방법이 보고되고, γ_i^∞ 를 기-액평형데이터와 관련시키므로써 γ_i^∞ 를 활발히 활용하게 되었다. 예로서 Tassios^{3,4)}등은 등온기-액평형에 대한 단일 파라미터로 표현된 Wilson 식을 제안하고 기-액크로마토그래피로 결정된 γ_i^∞ 로부터 중간농도에서 활동도계수들 추산하는데 성공하였고, 최근 Prausnitz⁵⁾등은 UNIFAC의 상호작용파라미터를 결정할 때 무한희석활동도계수의 유용성을 보고하였다. 이러한 연구 보고로부터 γ_i^∞ 의 측정값이 활동도계수에 관한 반이론식들의 파라미터를 결정할 때 대단히 중요함을 인식할 수 있다.

부한회색광동도계수의 측정 및 해석법으로는 1) 중간농도에서 기-액평형데이터로부터 회색범위에서 외삽하거나 파인Gibbs 자유에너지에 관한 실현식에 맞추어서 결정하는 방법^{13,16}과, 2) 회색범위에서 정압하에 비점^{2,7,8} 또는 정온하에 전체증기압^{9,16}을 측정하여 구하는 방법과, 3) 기-액크로마토그래프(GLC)에 의하여 머무른 시간을 측정하여 결정하는 방법^{7,10,11}과, 4) 탈거에 의한 액체혼합물 중 용질농도의 감소속도로 부터 구하는 탈거법^{11,12} 등이 있다.

이러한 측정방법들은 각각 장단점이 있으나 대략 살펴보면 기-액평형데이터의 방법은 회색범위에서 데이터의 정확성에 따라 크게 좌우되며, 비점과 증기압곡선의 방법은 조성으로 표시된 온도(또는 압력)함수에 관한 표현식의 형태와 사용하는 상태 방정식에 의존하고, GLC는 칼럼내의 증진물과 용질 사이의 상호작용으로 사용이 제한된다.

그러나 탈거법은 용질의 탈거속도로 부터 γ_{∞} 를 결정하기 때문에 신속하고 조작이 간편하다.

여기에서는 아직도 널리 사용되고 있지 않은 탈거법을 택하여 조작조건과 해석법을 면밀히 검토하고 동시에 비휘발성용매계에는 물론이고 휘발성용매계에도 적용하여 다른방법들의 결과와 비교하고자 한다.

II. 실험

1. 시료 및 장치

시료는 시중에서 쉽게 구입할 수 있는 것으로서

아세톤, 에틸알코올과 n-프로필알코올만은 1급이었고, 나머지는 모두 특급시약이었다. 물은 실험실에서 2차증류하여 사용하였다. 그런데 시료의 제조회사(Junsei Chemical Co. Ltd. 등)가 각각 달라서 20°C에서 알질을 측정하고 기체크로마토그래프(GC)로 분석하였다. 표 1에 표시한 것과 같이 굴절율은 문헌¹⁸과 잘 일치하고 GC로 분석한 순도는 99%이상이며 더 이상 정제하지 않았다.

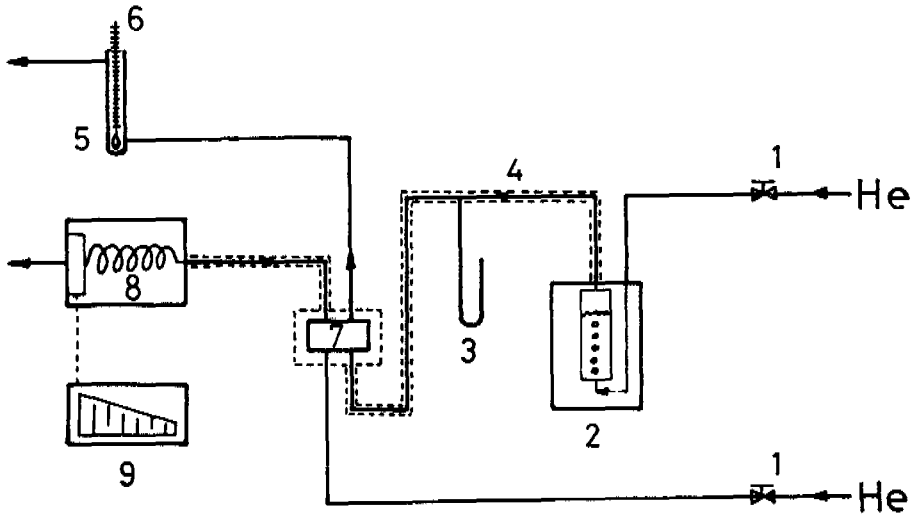
장치는 그림 1과 같이 회색플라스크, 시료채취발브, 기체크로마토그래프와 연결부분으로 구성되어 있다. 액체혼합물은 회색플라스크에 담아서 불활성기체(헬륨)로 탈거시키고, 용액성분으로 포화된 통과기체는 시료채취발브를 통하여 GC에 주입되며, 주입된 기체시료는 정량분석된다. 회색플라스크로부터 GC칼럼에 이르는 연결부분은 가열테이프로 회색플라스크내의 온도보다 높게 유지하여 포화기체의 응축을 막아준다. 기체의 배출구에는 비누거품유량계를 달고 동시에 온도계도 설치하여 유량을 보정할 수 있도록 한다. 그리고 회색플라스크내의 압력을 측정하기 위하여 압력계를 달았다.

회색플라스크는 그림 2와 같이 자켓을 달아서 액체혼합물을 항온시킬 수 있도록, 통과기체의 정제부피를 적도록, 통과기체가 비말을 동반하지 않도록, 그리고 액체혼합물이 잘 혼합되고 기-액접촉을 크게 하기 위하여 불활성기체를 회색플라스크의 하부로 부터 불어 넣으면서 자석젓개로 강력히 교반되도록 설계 하였다.

GC는 Pye Unicam Ltd.의 104크로마토그래프에 수소염이온검출기를 설치한 것이며, 칼럼은 길이

Table 1. Purity of substances.

Substance	Refractive index at 20°C		Purity (%)
	Experimental	Literature ¹⁸	
Aniline	1.5857	1.5855	99+
Ethylene glycol	1.4317	1.4318	99+
n-Hexane	1.3753	1.3749	99+
Benzene	1.5011	1.5011	99+
Acetone	1.3592	1.3588	99+
MeOH	1.3291	1.3286	99+
EtOH	1.3616	1.3616	99+
PrOH	1.3857	1.3856	99+
iso-PrOH	1.3776	1.3771	99+
Water	1.3330	1.3330	



- | | | |
|-------------------|------------------------|-----------------------|
| 1. Needle valve | 4. Heating tape | 7. Gas-sampling valve |
| 2. Dilution flask | 5. Soap-film flowmeter | 8. Gas chromatograph |
| 3. Manometer | 6. Thermometer | 9. Recorder |

Fig. 1. Schematic diagram of equipment.

질은 Diatomite(100~120메쉬)이고, 정지상인 탄화수소분석시 Apiezon L 과 알코올분석시에는 폴리에틸렌글리콜 400 을 각각 사용하였다. 시료채취발브는 상기회사의 제품이였다.

2. 실험조작

희석플라스크내에 존재하는 정체부피(v_s)로 인하여 오차가 발생할 수 있다. 정체부피란 통과기체가 흐르지 않고 머물러 있는 공간을 말한다. 만약 통과기체가 정체부피와 혼합이 일어나지 않는다면 기체가 희석플라스크의 부피를 v_s 만큼 통과하지 않는 것과 같다. 그러나 실험중 혼합이 일어난다면 통과기체의 농도를 변화시킬 것이다. 이런 경우에 용매가 비휘발성이고 용질은 용매중에 무한희석되어 있고 정체부피와 완전히 혼합된다고 가정하면 정체부피내에서 용질몰수의 시간변화는 미분식으로 다음과 같이 표시된다. g'_i 는 통과기체를 $v(=D_1 \cdot t)$

$$\frac{dg'_i}{dv} = \frac{n_i P_i^0}{N_{i0} RT} \cdot r_i^\infty - \frac{g'_i}{v_s} \quad (1)$$

cm^3 통과시킨후 정체부피내에 존재하는 용질의 몰수이다. (1) 식중 용질의 몰수(n_i)는 시간의 함수이므로 이점을 고려하여 적분하면 다음과 같다.

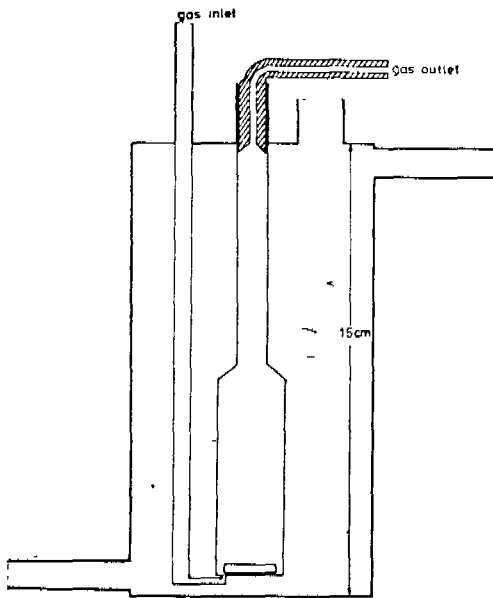


Fig. 2. Dilution flask.

150cm 와 내경 0.4cm 의 유리제품이였다. 충전물

$$\frac{g'}{v_d} = \frac{n_{i0} P_0}{N_{s0} RT} \cdot \gamma_i^\infty \cdot \exp(-ax) \cdot \frac{1}{1-a} \cdot [1 - \exp(-x+ax)] \quad (2)$$

단

$$x \equiv \frac{E_1 \cdot t}{v_d}, \quad a \equiv \frac{\gamma_i^\infty P_0}{N_{s0} RT} \cdot v_d$$

D_1 은 증기를 포함한 포화기체의 유속을 의미하고 기타기호들은 "해석방법"에서 사용한 것과 같다. (2)식으로부터 단위정체부피내에서 용질몰수의 시간 변화와 통과기체의 단위부피중 몰수의 시간변화 등 계산하여 비율(%)를 그림 3에 그려서 정체부피내에 이미 존재하는 용질농도가 통과기체의 농도에 어떻게 영향을 미치는가를 살펴 보았다. 이 그림으로부터 변수 a 가 0.02보다 적은 조건하에서 통과기체를 정체부피의 5배 이상 통과시키면 정체부피로 인한 오차가 2%이내로 억제될 수 있음을 알 수 있다. 실제로 정체부피내의 혼합은 완전혼합보다 가변적 일어난 것이므로 정체부피에 의한 영향은 이보다 훨씬 적을 것으로 예상된다. 여기서

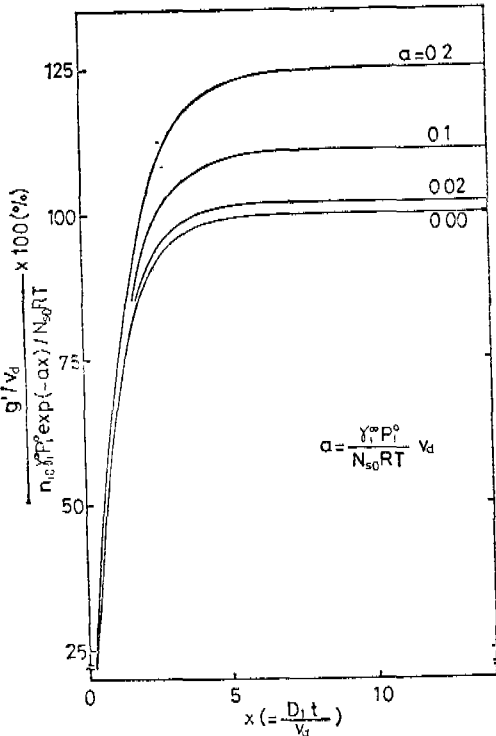


Fig. 3. The effect of moles of a solute already present in the stagnant volume on those in inert-gas stream.

측정한 제는 에틸렌글리콜-n-헥산제에서만 a 가 0.02전후이었고 나머지는 모두 훨씬 작았다.

그리고 (3)식에 혼합기체중 용질의 몰가시티계수가 포함되어 있으므로 통과기체는 불활성기체인 헬륨을 사용하였다. 헬륨이 액체혼합물을 통과하는 동안에 용질로 포화되어야 한다. 이점을 점검하기 위하여 아닐린-벤젠제에 대하여 동일한 조건하에서 기체유속(25~120cm³/min)만 변화시켜서 γ_i^∞ 를 구해 보았으나 변하지 않았다. 또한 표 2에 수록한 측정값은 GLC의 결과와 잘 일치하여서 기포와 자석젯개로 액체혼합도 잘 되고 통과기체도 포화된 것으로 해석된다.

그 밖에 최석플라스크내의 전열과 발생되는 압력차와 헬륨의 예열문제등의 영향은 무시할 수 있었다. 최석플라스크내의 압력은 대기압보다 0.7kPa 정도 낮았다.

그러나 탈거법은 액체혼합물에서 용질농도의 감소속도로부터 무한희석활동도계수를 구하기 때문에 통과기체의 유속을 정확하게 측정해야 한다. 그래서 비극-거품유량계로 유속과 동시에 유량제내의 통과기체의 온도를 측정하여, 온도와 비누거품에서 생긴 수증기압도 보정하였다.

무한희석범위는 일반적으로 10⁻³몰분율이하로 간주되고 있다. 여기서는 아닐린-n-헥산제의 최초농도들 3×10⁻⁵~5×10⁻⁴ 범위에서 변화시키면서 조사하였다. γ_i^∞ 가 26.25~27.09로서, 농도차에 의한 영향을 받지 않음을 재확인 하고, 1×10⁻³ 이하의 농도에서 실험을 행하였다.

3. 데이터의 해석방법

최석플라스크를 통과하는 불활성기체가 용액의 증기로 포화되어 액체혼합물을 떠나간다면 기체와 액체의 몰가시티가 같아야 한다. 그러므로 액체중 변화하는 용질몰수와 최초 용질몰수와의 비(n_i/n_{i0})를 용질의 평형증기조성으로서 무한희석 범위에서 표시할 수 있다. 만약 용매가 휘발성물질이고, GC 검출기의 감도가 선형적이라면 평형증기의 조성이 다시 GC의 봉우리면적(S)으로 치환되어 다음식으로 표시된다. 이 식에서 $\ln(\phi_i/\phi_{i0})$ 는 생략

$$\ln \frac{n_i}{n_{i0}} = \ln \frac{S_i}{S_{i0}} + \ln \frac{\phi_i}{\phi_{i0}} + \ln \left(1 - \frac{P}{P - P_i^\circ} \cdot \frac{DP_i^\circ}{RTN_{s0}} \cdot t \right) \quad (3)$$

될 수 있다. 왜냐하면 무한희석되어 있는 용질의

증기압은 통과기체의 조성에 변화를 주지 못하기 때문이다. 비휘발성용매의 경우에는 (3)식에서 마지막 남은 생략하면 필요한 관계식이 얻어진다.

또한 유가티시의 등식 관계로 부터 시간에 따른 용매와 용질몰수의 변화를 나타내는 미분방정식을 각각 세우고 무한희석범위라는 제한된 조건하에 식이 간략화 된다. 이 식들을 각각 적분하여 감소하는 용질의 몰수(n)와 최초 몰수(n_0)와의 비를 얻고 (3)식과 연립하여 풀면 GC 분석으로 부터 γ_∞ 를 구할 수 있는 비휘발성용매에 대한 해석식 (4)와

$$\ln \frac{S_t}{S_0} = -\frac{D}{RT} \cdot \phi_i \frac{I_i P_i^0}{N_{i0}} \cdot \gamma_\infty t \quad (4)$$

휘발성용매에 대한 해석식 (5)가 유도된다. 여기서 n 와 N 은 컵식플라스크에 존재하는 용질과 용매의 몰수이고, P_i^0 와 P_i^s

$$\ln \frac{S_t}{S_0} = \left(\frac{\phi_i I_i P_i^0}{P_i^s} \cdot \gamma_\infty - 1 \right) \cdot \ln \left(1 - \frac{P}{P_i^s} \cdot \frac{D P_i^0}{RT N_{i0}} \cdot t \right) \quad (5)$$

는 희석플라스크내의 온도(TK)에서 순수한 용질과 용매의 증기압이고, I_i 는 용질의 포인팅인자이고 ϕ_i 와 ϕ_i^s 는 각각 순수한 용질과 혼합기체중 용질의 퓨가시티계수이고, 하첨자 "0"은 희석플라스크에 취한 피초시모에 대한 것을 의미한다. t 는 탈거하기 시각한 후 경과시간이고, D 는 순수한 헬륨의 유속이다. 이 식들에서 퓨가시티계수와 포인팅인자를 1로 놓으면 Leroi 등¹²⁾이 유도한 식과 동일하다. 실제로 실험조건하에서 포인팅인자는 거의 1에 가까웠고, 순수한 성분의 퓨가시티계수도 0.973~1.00로서 무시할 수 있어서 해석할 때에는 이들의 영향은 고려하지 않았다.

Table 2. A comparison between the infinite-dilution activity coefficients of solutes in nonvolatile solvents at 25°C by the stripping method and those in the literature by experimental methods.

System	This work, Eq. (4)	Literature	
		(stripping) ¹²⁾	(G. L. C.) ¹⁴⁾
Aniline-Benzene	2.34	2.24	2.20
-n-Hexane	27.09	26.63	27.0
-n-Hexane	26.25		
Ethylene glycol			
-Benzene	33.20	31.84	31.0
-n-Hexane	794.30	220.	625.

III. 결과 및 검토

탈거법의 정확성을 검토하기 위하여 우선 비휘발성용매(아닐린과 에틸렌글리콜)와 용질(n-헥산과 벤젠)로 이루어진 2성분계를 선택하여 25°C에서 공우리면적의 비를 측정하여 시간에 대한 관계를 그림 4에 그렸다. 그림에서 직선관계가 성립하므로 기울기로 부터 (4)식에 의하여 γ_∞ 를 구하였다.

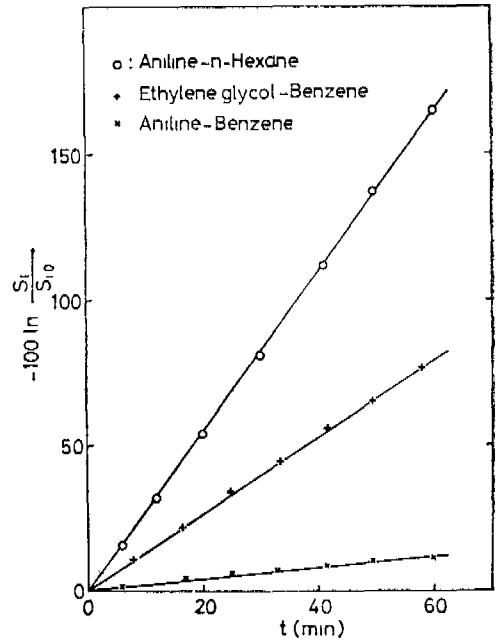


Fig. 4. A plot of $(\ln S_t/S_0)$ vs. time for two solutes in nonvolatile solvents at 25°C.

Table 3. A comparison between the infinite-dilution activity coefficients of solutes in volatile solvent at 55°C by the stripping method and those in the literature by experimental methods.

System	nonvolatile, Eq. (4)	volatile, Eq. (5)	Literature ¹⁵ (G. L. C.)
Water			
-MeOH	2.31	2.13	2.14
-EtOH	5.94	5.32	5.11
-PrOH	21.20	18.53	20.44
-iso-PrOH	14.11	12.25	(12.63) ⁸

Table 4. A comparison of the infinite-dilution activity coefficients of solutes in nonvolatile and volatile solvents at various temperatures with those in the literature and the partial molar excess enthalpies of these systems.

System	Temp. °C	nonvolatile, Eq. (4)	volatile, Eq. (5)	Literature (V. L. E.)	Others
Aniline-EtOH	40	2.69	2.69	2.65 ¹⁶	$h^{E\infty} = 1.30$ (kcal/g-mole)
	55	2.46	2.45	2.47 ¹⁶	
Water-Acetone	15	5.85	5.83		$\bar{h}^{E\infty} = -2.60$ (10.81) ⁸
	30	7.65	7.42		
	45	9.85	8.99		

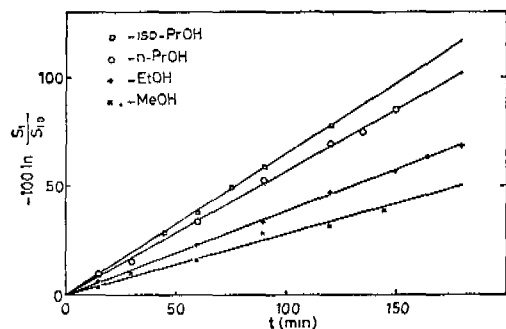


Fig. 5. A plot of $(\ln S_t/S_0)$ vs. time for several alcohols in water at 55°C.

표 2에 표시한 바와 같이 GLC와 탈거법에 의한 문헌값^{12,14}과 잘 일치한다. 특히 에틸렌글리콜-n-헥산계에 대한 값은 Lerou의 결과와는 다르게 GLC에 의한 문헌¹⁴값과 잘 비교된다. 이것은 정제부피의 영향을 줄인데 기인하는 것으로 생각된다. 그러므로 탈거법이 넓은 γ_1^∞ 의 범위에서 적용될 수 있음을 보여 준다.

그리고 이 방법을 휘발성용매제에도 적용하여 보았다. 용매로서 물을, 용질로서 저급알코올을 사용하여 55°C에서 면적비를 측정하여서 시간에 대한

관계를 그림 5에 그렸다. 여기서 점은 측정값이고 실선은 (5)식으로 계산한 값을 나타낸다. 시간이 경과함에 따라서 직선관계에서 약간 뒤로 벗어나는 경향을 보인다. 이것은 용매의 증기압으로 인하여 유속의 증가를 가져오기 때문인 것으로 생각된다. 이메이타된 비휘발성용매에 대한 (4)식과 휘발성용매에 대한 (5)식으로 해석한 결과는 뚜렷한 가이를 보인다. 물론 물이 높은 휘발성을 가지기 때문에 (5)식으로 해석하는 것이 타당하다. 이 값을 GLC에 의한 문헌값¹⁵과 함께 표 3에 표시하였다. i-프로필알코올을 제외하고 문헌¹⁵과 10%이내로 일치하고 있다. i-프로필알코올의 γ_1^∞ 는 100°C에서의 비점측정에 의한 결과와 큰 차이가 예상된다. 그러나 이상의 비교로부터 탈거에 의한 결과가 보다 신뢰성이 큰 것으로 판단 된다. 그리고 휘발성용매계의 측정값이 문헌과 잘 일치한다는 점에서 통과기체가 용매성분의 증기압으로 포화되었음도 알 수 있다.

다음엔 비휘발성용매제(아닐린-에틸알코올)와 휘발성용매제(물-아세톤)에 대하여 온도를 변화시켜서 무한희석활동도계수를 측정하여 표 4에 기록하였다. 비휘발성용매인 경우에는 어느식으로 해석하여도 차이가 없으나, 용매가 물인 경우에는 차이를

보이므로 (5)식으로 해석해야 함은 나타낸다. 아닐린-에틸알코올계의 γ_1^∞ 는 기-액평형데이터에 의한 값과¹⁶⁾ 정확하게 같다. 이 온도범위에서 γ_1^∞ 의 변화로부터 부분몰과잉엔탈피(\bar{h}^E)를 구하여 보았다. 그리고 물-아세트산에 대해서도 15~45°C 범위에서 γ_1^∞ 를 측정하여 부분몰과 잉엔탈피(-2.6 kcal/mol)도 구했다. 이 값은 혼합열측정에서 얻은 문헌값(-0.27~-2.30)¹⁷⁾과 거의 같다. 이러한 사실은 단지 탈거법의 신뢰성을 나타내는 것으로 해석 된다.

그러나 용질의 증기압이 낮은 때는 탈거법의 실험오차가 커진다는 점을 고려할 때, 다른조건하에 있는 계에 대해서도 이처럼 정확한 \bar{h}^E 를 일반적으로 기대하기는 어려울 것으로 생각 된다. 표 4의 팔호내의 γ_1^∞ 는 100°C에서 비점곡선으로부터 얻은 문헌값¹⁸⁾이다.

IV. 결 론

희석플라스크내의 액체혼합물은 기포의 더불어 자석agitator 강력히 교반시키면 완전혼합되고 동과기체도 쉽게 포화시킬 수 있다. 농도에 대한 GC 검출기의 보정없이도 봉우리의 면적비로 부터 무한희석활동도계수를 정확히 구할 수 있어서 탈거법은 다른 방법에 비하여 조각이 간편하며 신속하다. 그리고 희석플라스크를 설계할 때에는 정제부피의 영향을 2%이내로 억제하기 위해서 실험조건 α 를 0.02이내로 유지해야 한다.

실제로 저당한 조건하에서 탈거법으로 비휘발성용매 또는 휘발성용매와 용질로 이루어진 몇가지 2성분계에 적용하여 γ_1^∞ 를 구하였고, 문헌과 비교하여 정확한 값을 확인하였다. 이 결과, 탈거법은 비휘발성용매계에는 물론이고 휘발성용매계에도 적용할 수 있음을 알았다.

참 고 문 헌

1. G.M. Wilson, J. Am. Chem. Soc., 86, 127

(1964).
 2. K.F. Gautreaux, Jr., and J.Coates, AIChE J., 1, 496 (1955).
 3. D.P. Tassios, AIChE J., 17, 1367(1971).
 4. A.S. Bogeatzcs and D.P. Tassios, Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev., 12, 274 (1973).
 5. J.A. Zarkarian, F.E. Anderson, J.A. Boyd, and J.M. Prausnitz, Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev., 18, 657 (1979).
 6. T.M. Letcher and G.Netherton, J. Chem. Thermodynamics, 7, 353 (1975).
 7. C.A. Eckert, B.A. Newman, G.L. Nicolaidis and T.C. Long, AIChE J., 27, 33 (1981).
 8. K. Kojima, K. Tochigi, H. Seki and K. Watase, Kagaku Kogaku, 32, 149 (1968).
 9. P.J. Maher and B.D. Simith, Ind. Eng. Chem., Fundam., 18, 354 (1979).
 10. A.T. James, A.J.P. Martin, Analyst, 77, 915 (1952).
 11. E. Santacesaria, D. berlendis and S. Carra, Fluid Phase Equillria, 3, 167 (1979).
 12. J.C. Leroi, J.C. Masson, H. Renon, J. F. Fabries, and H. Sannier, Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev., 16, 139 (1977).
 13. K.F. Wong and C.A. Eckert, Ind. Eng. Chem., Fundam., 10, 20 (1971).
 14. C.H. Deal and E.L. Derr, Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev., 3, 394 (1964).
 15. R.E. Pecsar and J.J. Martin, Anal. Chem., 38, 1661 (1966).
 16. P.J. Maher and B.D. Smith, J. Chem. Eng. Data, 24, 16 (1979).
 17. J.N. Rhim and K.C. Kim, Hwahak Konghak, 15, 33 (1977).
 18. Vaclav Sedivec and Jan Flek, "Handbook of Analysis of Organic Solvents," M.R. Masson, Wiley, New York, U.S.A., 1976.