

초임계 유체내의 나프탈렌의 용해도

金正林[†] · 金泰健 · 景鎮範
한양대학교 이과대학 화학과
(1988. 2. 16 접수)

Solubilities of Naphthalene in Supercritical Fluids

Jeong-Rim Kim[†], Ho-Kun Kim, and Jin-Burm Kyong

Department of Chemistry, Hanyang University, Ansan 425-170, Korea

(Received February 16, 1988)

요약. 임계점 이상의 여러 온도와 압력에서 암모니아내의 나프탈렌의 용해도를 측정함으로써 용해도와 암모니아의 밀도 사이의 관계를 간단한 식으로 나타낼 수 있었다. 이 식을 이용하여 더 높은 압력이나 더 낮은 압력에서의 용해도를 계산할 수가 있으며, 이로부터 용해에 수반되는 에너지 변화와 엔트로피변화를 구하고, 초임계 이산화 탄소내의 나프탈렌의 용해도 자료로부터 얻어진 결과와 비교하였다. 또한 나프탈렌과 암모니아 사이의 상호작용 비리알 계수를 결정하여 나프탈렌과 이산화탄소 사이의 경우와 비교 검토하였다.

ABSTRACT. The solubilities of naphthalene in ammonia could be measured at various temperatures and pressures above the critical point of ammonia to represent the relationship between the solubility and the density of ammonia at desired temperature and pressure by means of a simple equation. This equation allows a calculation of the solubilities at higher and lower pressures.

Using the equation, the solution energies, the solution entropies, and the second cross virial coefficients between naphthalene and ammonia have been determined to be compared with those in the case of the dissolution of naphthalene in supercritical carbon dioxide.

서 론

고온, 고압하에서의 유체는 특별한 비이상성을 나타내는데 최근에 초임계 상태의 유체를 이용한 물질의 분리조작에 관한 연구가 관심을 끌고 있다¹. 초임계상태의 유체는 액체 상태와는 다른 용매의 거동을 나타내기 때문에 특별한 용해효과가 나타나기도 하고², 운반성질은 기체와 액체의 중간에 해당한다. 지금까지 임계점이 비교적 낮은 유체에 대하여 용해효과를 부분적으로 연구한 바가 있는데, 에틸렌내의 나프탈렌의 용해도에 대해서는 Diepen 등³이 285~308 K의 온도와 40~100 bar의 압력에서 연구하였고, Gunst⁴는 289.5~296.5 K의 온도와 1~170 bar

의 압력에서 연구하였다. 또 이산화 탄소내의 나프탈렌의 용해도에 대해서는 McHugh⁵ 등이 308~337.9 K의 온도와 82~291 bar의 압력에서 연구하였다. 앞에서의 연구는 공통적으로 2성분계의 상위 임계점 부근에서 상평형 거동을 고찰한 것이 특징이다.

그런데 Rowlinson⁶은 2성분계의 압력-온도 거동과 초임계 추출에 관한 문제를 고찰하였고, Modell 등⁷은 이산화탄소-나프탈렌 및 에틸렌-나프탈렌으로 이루어질 2성분계에 대하여 적당한 상태방정식에 의하여 임계점을 계산하는 방법을 제안하였다.

본 연구에서는 지금까지 사용된 것과는 다르게 더 간편한 용해도 측정장치를 이용하여 초임

계 암모니아내의 나프탈렌의 용해도를 쉽게 측정할 수 있는 실험법을 소개하고, 용액의 비이상성을 검증하여 용액내 성분의 퓨가시티 정의로부터 용해작용의 증가인자(Enhancement Factor)를 설정하고 나프탈렌의 용해도와 암모니아의 밀도 사이에 간단한 관계식을 유도해냄으로써 낮은 압력이나 높은 압력으로 내삽 또는 외삽할 수 있는 장치를 마련하였다. 그리고 실험 결과로부터 용해에 수반되는 에너지 변화와 엔트로피변화를 구하고, 나프탈렌 암모니아 사이의 상호작용 비리알 계수를 계산하여 문헌⁵에서 얻은 나프탈렌과 이산화 탄소로 된 계와 비교 검토하였다.

이 론

나프탈렌이 암모니아에 용해되어 포화용액이 될 경우, 임의의 온도 T 와 압력 P 에서 고체상태의 나프탈렌과 용액내의 나프탈렌의 퓨가시티는 같다.

$$f^S_{C_{10}H_8} = f^F_{C_{10}H_8} \quad (1)$$

여기서 $f^S_{C_{10}H_8}$ 는 순수한 고체 상태의 나프탈렌의 퓨가시티 이고 $f^F_{C_{10}H_8}$ 는 용액내의 나프탈렌의 퓨가시티를 나타내는데, 일정 압력 P 에서 혼합물 중의 한 성분의 퓨가시티는 퓨가시티 계수의 정의로부터 다음과 같이 나타낼 수가 있다.

$$f^F_{C_{10}H_8} = \varphi_{C_{10}H_8} X_{C_{10}H_8} P \quad (2)$$

여기서 $\varphi_{C_{10}H_8}$ 와 $X_{C_{10}H_8}$ 는 각각 용액내의 나프탈렌의 퓨가시티 계수 및 몰분율이다. 그런데 순수한 성분의 퓨가시티는 압력과 온도가 독립적으로 변할때의 열역학적 성질로부터 다음과 같은 관계를 유도할 수가 있다.

$$RT \ln \left(\frac{f}{P} \right)_{C_{10}H_8} = \int_0^P \left(\bar{V}_{C_{10}H_8} - \frac{RT}{P} \right) dP \quad (3)$$

여기서 $\bar{V}_{C_{10}H_8}$ 는 순수한 나프탈렌의 몰부피이다.

그러나 순수한 고체라할 지라도 임의의 온도 T 에서는 증기압 P 를 나타내므로 포화증기압하에서 고체상태의 한성분의 퓨가시티는 (3)식을 다음과 같이 쓸 수가 있다.

$$RT \ln \frac{f_{C_{10}H_8}}{P} = \int_0^P \bar{V}_{C_{10}H_8}^* \left(\bar{V}_{C_{10}H_8}^* - \frac{RT}{P} \right) dP + \int_{P_{C_{10}H_8}^*}^P \left(\bar{V}_{C_{10}H_8}^S - \frac{RT}{P} \right) dP \quad (4)$$

(4)식의 오른쪽 첫째항은 포화 증기내의 나프탈렌의 퓨가시티 항, 즉 $RT \ln \frac{f_{C_{10}H_8}^*}{P_{C_{10}H_8}^*} = RT \ln \varphi_{C_{10}H_8}^*$ 을 나타낸다. 따라서 고체 상태의 나프탈렌의 퓨가시티는 다음과 같이 된다.

$$f^S_{C_{10}H_8} = P_{C_{10}H_8}^* \varphi_{C_{10}H_8}^* \exp \left[\int_{P_{C_{10}H_8}^*}^P \left(\frac{\bar{V}_{C_{10}H_8}^S}{RT} \right) dP \right] \quad (5)$$

(2)식과 (5)식을 같게 놓음으로써 다음 관계가 성립한다.

$$X_{C_{10}H_8} \cdot \frac{P}{P_{C_{10}H_8}^*} = \frac{\varphi_{C_{10}H_8}^* \exp \left[\int_{P_{C_{10}H_8}^*}^P \left(\frac{\bar{V}_{C_{10}H_8}^S}{RT} \right) dP \right]}{\varphi_{C_{10}H_8}} \quad (6)$$

(6)식의 오른쪽 항을 증가인자(Enhancement Factor)라고 부르는데, 본 연구에서는 $(X_{C_{10}H_8} \cdot P / P_{C_{10}H_8}^*)$ 을 증가인자(Enhancement Factor)라고 부르기도 한다.

그런데 고체의 증기압 $P_{C_{10}H_8}^*$ 이 실험 압력에 비하여 대단히 낮고, 고체의 몰부피 $\bar{V}_{C_{10}H_8}^S$ 는 압력에 무관하다고 생각할 수 있으므로 (6)식은 다음과 같이 바꾸어 쓸 수가 있다.

$$\ln \left(X_{C_{10}H_8} \cdot \frac{P}{P_{C_{10}H_8}^*} \right) = \frac{P}{RT} \bar{V}_{C_{10}H_8}^S - \ln \varphi_{C_{10}H_8} \quad (7)$$

한편, 성분 혼합물에 대한 비리알 상태 방정식으로 부터 혼합물내의 2 성분 i 의 퓨가시티 계수 φ_i 를 다음과 같은 형태로 얻을 수가 있다.

$$\ln \varphi_i = \frac{2}{V} \sum_{j=1}^2 X_j B_{ij} + \frac{3}{2} \cdot \frac{1}{V^2} \sum_{j=1}^2 \sum_{k=1}^2 X_j X_k C_{ijk} - \ln Z_{mix} \quad (8)$$

여기서 V 는 혼합물의 부피, X_j 와 X_k 는 성분의 몰분율, B_{ij} 와 C_{ijk} 는 각각 제2, 제3 비리알 계수이고 Z_{mix} 는 혼합물의 압축률 인자(PV/RT)_{mix}이다. 만일 압력을 무한히 낮게 하여 상호작용에 대한 외부의 영향을 배제시킬 경우, 본 연구에서 용액중의 나프탈렌의 퓨가시티 계수 $\varphi_{C_{10}H_8}$ 는 (8)식으로부터 다음과 같이 된다.

$$\ln \phi_{C_{10}H_8} = \frac{2}{V} (X_{NH_3} B_{12} + X_{C_{10}H_8} B_{C_{10}H_8}) \quad (9)$$

(9)식에서 B_{12} 는 나프탈렌과 암모니아 사이의 상호작용 비리알 계수이고, $B_{C_{10}H_8}$ 는 나프탈렌 분자들 사이의 제 2비리알 계수이다. 그런데 실험에 의하면 낮은 압력에서 암모니아내의 나프탈렌의 용해도는 매우 작으므로 본 연구에서는 (9)식에서 $X_{NH_3} \approx 1$, 즉 $X_{C_{10}H_8} \approx 0$ 으로 놓을 수가 있다. 따라서 $\frac{1}{V} \rightarrow 0$ 인 낮은 압력 하에서는 $P/RT = 1/V$ 이고 (7)식과 (9)식으로 부터 다음과 같은 관계를 얻게 된다. 즉 $\frac{1}{V_{NH_3}} \rightarrow 0$ 일 때,

$$\ln \left(X_{C_{10}H_8} \cdot \frac{P}{P^*_{C_{10}H_8}} \right) = \frac{1}{V_{NH_3}} \cdot (\mathcal{V}^s_{C_{10}H_8} - 2B_{12}) \quad (10)$$

그러므로 용해도 측정 결과로부터 나프탈렌과 암모니아 사이의 상호작용 비리알 계수 B_{12} 를 결정할 수가 있다.

실험

99.8%의 순도를 유지하고 있는 암모니아(Messer-Griesheim, W. Germany)와 99%이상의 순도를 보장하는 나프탈렌(Merck, W. Germany)을 더 이상 정제하지 않고 사용하였으며, 본 실험에서 사용한 계의 밀도 값은 순수한 암모니아

의 PVT-데이터²⁾에서 얻었다. Fig. 1은 본 실험의 장치를 나타낸 것인데, A에 저장되어 있는 암모니아를 펌프 D에 의하여 실험온도가 유지되고 있는 H를 통과 시키고 나프탈렌이 들어 있는 고압용기 B(내경 17mm, 외경 25mm, 높이 450mm)에서 실험 압력까지 압축 시킨다.

이때 실험 온도는 전기 저항에 의한 온도 조절 장치(Herastat, heraeus-Wittmann, W. Germany)에 의하여 $\pm 0.1^\circ\text{C}$ 범위 이내로 일정하게 유지시킬 수 있었고, 실험압력은 펌프 다음에 연결된 압력 조절장치 E(Kobold, W. Germany)와 확산 시키기 직전의 압력 게이지 F(Wika, W. Germany)에 의하여 ± 1 bar 이내로 일정하게 유지시키고 측정하였다. 나프탈렌으로 포화된 암모니아는 밸브 K를 열어서 대기압하의 플라스크 C로 확산 시키면 고체 나프탈렌이 플라스크 바닥에 침전되고 암모니아 기체는 트랩을 거쳐서 가스 측정기(Rota, W. Germany)로 흐르게 되는데 사용된 암모니아의 양은 이 가스 측정기에 의하여 측정된 물론 추가로 기체 농도의 황산 용액에 의하여 적정함으로써 결정되었다. 또 이 동안에 침전된 나프탈렌의 양은 저울에 달아서 측정하고 용해도를 계산할 수 있었다. 그런데 실험 압력하에서의 용해도 평형은 펌프 D의 눈금을 조절하면서 암모니아의 흐름을 늘

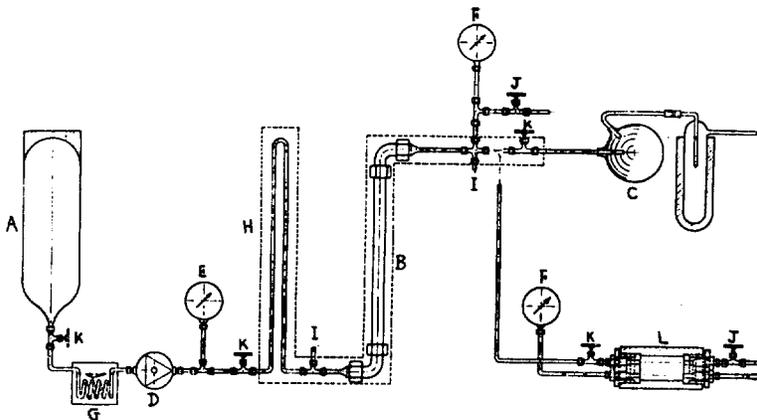


Fig. 1. Apparatus for the Solubility Measurement. A, Solvent Reservoir. B, Autoclave with Solute. C, Glass Vessel accepting the solvated Solid. D, Mattering Pump. E, Pressure Controller. F, Pressure Gauge. G, Cooling System. H, Preheating System. I, Thermocouple. J, Safety Valve. K, Operations Valve. L, Additional Autoclave.

Table 1. Original Values of Solubilities (mole per cent) and the Enhancement Factors of Naphthalene in Supercritical Ammonia as Functions of Temperature and Pressure

T (K)	P (bar)	1/V _{NH₃} (mol/l)	X _{C₁₀H₈} (mol %)	E*	log E*	1	P* _{C₁₀H₈}
						V _{NH₃} ·log E*	
426.95	150	11.628	6.010	49.834	1.6975	6.8500	1.809×10 ⁻¹
	200	20.202	9.207	101.791	2.0077	10.0622	
	250	23.696	9.033	124.834	2.0963	11.3035	
	300	24.390	7.596	125.970	2.1003	11.6128	
	400	26.316	6.210	137.313	2.1377	12.3104	
	500	27.778	5.250	145.108	2.1617	12.8501	
456.95	150	6.494	3.828	13.191	1.1203	5.7968	4.353×10 ⁻¹
	200	11.420	6.775	31.128	1.4932	7.6483	
	250	16.807	9.620	55.249	1.7423	9.6463	
	300	20.202	10.261	70.717	1.8495	10.9228	
	400	22.883	9.168	84.245	1.9255	11.8839	
	500	24.390	7.951	91.328	1.9606	12.4400	
497.15	150	4.929	2.281	2.965	0.4720	10.4426	1.154
	200	7.299	5.899	10.224	1.0096	7.2296	
	250	10.638	8.386	18.167	1.2593	8.4476	
	300	13.614	10.255	26.659	1.4259	9.5480	
	400	18.018	11.684	40.499	1.6074	11.2091	
	500	20.877	11.629	50.386	1.7023	12.2639	

E* indicates $X_{C_{10}H_8} \cdot P / P^*_{C_{10}H_8}$ which is called the enhancement factor.

이거나 낮추어서 유지 시키는데 암모니아의 흐름이 시간당 170g까지는 용해도에 별로 영향을 미치지 않음을 확인하였고 본 실험에서의 암모니아의 흐름은 125g으로 하였다. 본 실험에서의 나프탈렌의 용해도(물분율)에 대한 재현성은 $\pm 10^{-5}$ 이내에서 일치하였다.

결과 및 고찰

초임계 암모니아내의 나프탈렌의 용해도(몰 퍼센트)에 대한 측정값이 Table 1에 나타나 있다.

Table 1에서 암모니아 밀도 $1/V_{NH_3}$ 는 각 실험 온도와 압력에서의 몰부피의 값으로부터 계산되었고, 실험 온도에서 순수한 나프탈렌의 포화증기압 $P^*_{C_{10}H_8}$ 는 문헌¹⁰의 증기압-온도 관계자료로부터 계산되었다. Table 1의 $(V_{NH_3} \cdot \log(X_{C_{10}H_8} \cdot P / P^*_{C_{10}H_8}))^{-1}$ 과 $1/V_{NH_3}$ 사이의 관계는 Fig. 2에서 보는 바와 같이 각 온도에서 기울기가 0.369 (*최소자승법으로 계산함)인 평행한 직선을 나타내고 있다. 또 Fig. 2의 각 직선의

절편을 그 온도에 대하여 도시하면 Fig. 2의 점선으로 나타낸 바와 같이 직선이 되는데 최소자승법으로 계산한 이 점선의 기울기는 2.79×10^{-2} 이고 절편은 -9.32 이다.

이상과 같은 관계를 종합하면 초임계 암모니아내의 나프탈렌의 용해도 $X_{C_{10}H_8}$, 압력 P, 온도 T 사이에는 다음과 같은 관계식으로 나타낼 수가 있다.

$$\log X_{C_{10}H_8} = \frac{1}{V_{NH_3}} (2.79 \times 10^{-2} T - 9.32 + \frac{0.369}{V_{NH_3}})^{-1} + \log P^*_{C_{10}H_8} - \log P \quad (11)$$

한편 (11)식에 따라 일정 온도에서 여러 압력에 대한 나프탈렌의 용해도 변화율 도시하면 Fig. 3에서 보는 바와 같이 본 실험의 결과와 잘 일치하고 있음을 알 수가 있다.

또한 증가인자(Enhancement Factor)의 온도 의존성을 알아보기 위하여 $\log(X_{C_{10}H_8} \cdot P / P^*_{C_{10}H_8})$ 대 $1/T$ 과 $\log(X_{C_{10}H_8} \cdot P / P^*_{C_{10}H_8})$ 대 $\log T$ 를 등

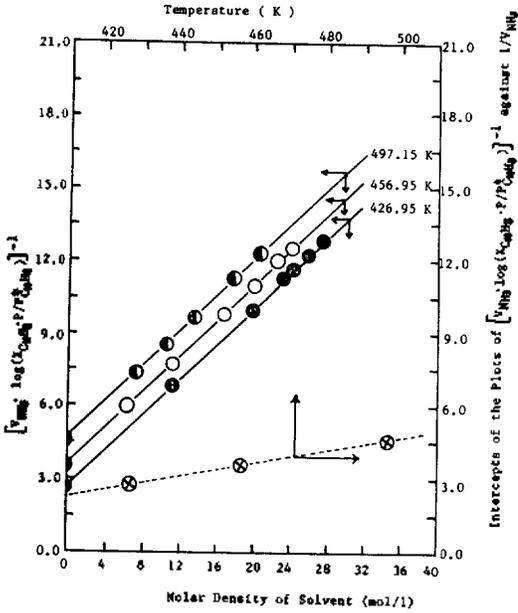


Fig. 2. Plots of $[V_{NH_3} \cdot \log(X_{C_{10}H_8} \cdot \frac{P}{P^*_{C_{10}H_8}})]^{-1}$ against $1/V_{NH_3}$ at several temperatures. Temperature dependence of their intercepts is also shown.

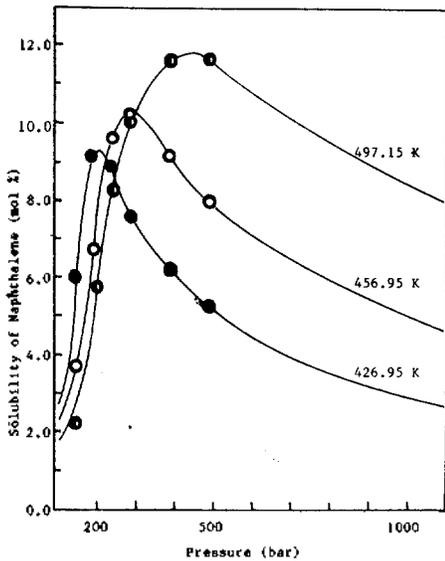


Fig. 3. Isotherms of the solubilities of naphthalene in supercritical ammonia as functions of pressure. The measured points and the curves calculated by Eq. (11) are shown.

부피점을 가지고 도시하면 직선성을 잘 나타내는

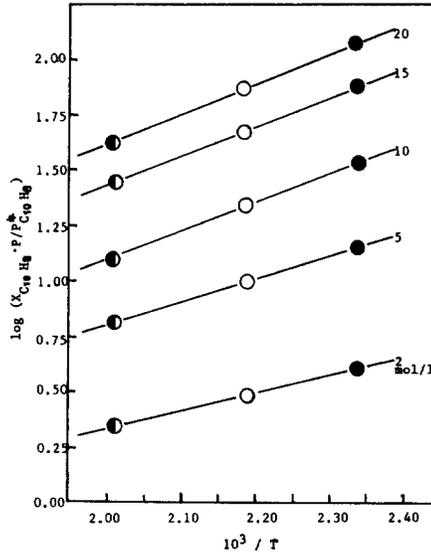


Fig. 4. Isochoric temperature dependence of enhancement factor.

데 하나의 예를 Fig. 4에 나타내었다. 그러나 등압점을 가지고 도시하면 250 bar 이상의 높은 압력에서만 직선성이 나타난다.

이와같은 현상은 높은 압력에서 용질의 용해에 수반되는 열역학적 일관성이 나타나고 정규 용액 (Regular Solution) 모델¹¹의 체계에 잘 부합되는 경우라고 할 수가 있다. 따라서 등부피점에 의한 $\log(X_{C_{10}H_8} \cdot P / P^*_{C_{10}H_8})$ 을 $1/T$ 에 대하여 도시한 직선의 기울기로 부터 용해에 따른 에너지 변화 ΔU 를 계산하였고, 밀도에 따른 ΔU 의 변화에 대해서는 나프탈렌-이산화 탄소 계의 자료⁵로부터 얻은 결과와 비교하여 Fig. 5에 나타내었다. 그리고 등부피점에 의한 $\log(X_{C_{10}H_8} \cdot P / P^*_{C_{10}H_8})$ 을 $\log T$ 에 대하여 도시한 직선의 기울기로부터 용해 엔트로피 ΔS_v 를 계산하였고, 그 변화 모습도 Fig. 6에 나타내었다.

Fig. 5와 Fig. 6으로부터, 나프탈렌이 이산화탄소에 용해할 경우 보다는 암모니아에 용해할 때가 더 잘 쉬이며(에너지적으로 안정), 이것은 나프탈렌에 대한 친화도가 이산화 탄소보다는 암모니아가 더 크다는 사실을 나타낸다. 또한 나프탈렌-암모니아 계의 경우 보다는 나프탈렌-이산화 탄소계가 정규 용액 (Regular Solution)

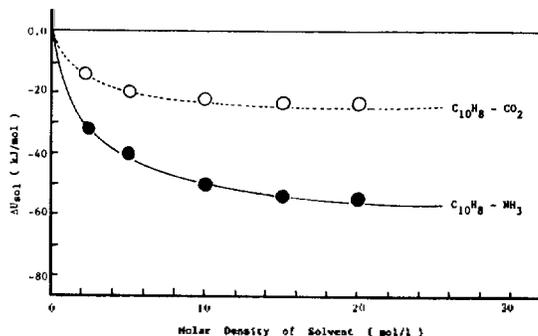


Fig. 5. Solution energies at constant volume as a function of molar density.

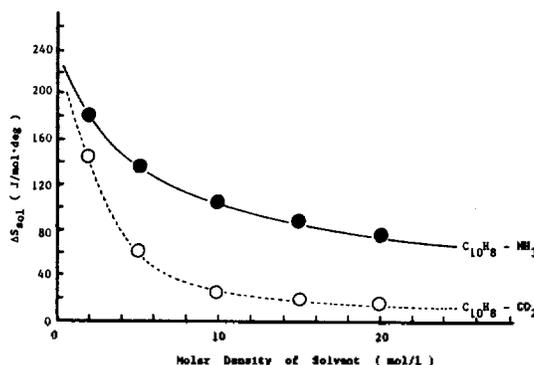


Fig. 6. Solution entropies at constant volume as a function of molar density.

모델에 더 잘 적용된다는 사실을 알 수가 있고, 양쪽 계가 10mol/l 이상의 밀도(약 250 bar 이상의 압력)에서 정규용액(Regular Solution) 모델에 잘 접근함을 알 수가 있다. (11)식을 이용하면 낮은 압력의 극한에서의 용해도를 내삽하여 얻을 수가 있고 이로부터 나프탈렌과 암모니아 사이의 상호작용 비리알 계수 B_{12} 를 구할 수가 있는데, 이를 위해서 (10)식과 (11)식을 서로 비교하면 다음과 같은 관계를 얻을 수가 있다.

$$\lim_{\frac{1}{V} \rightarrow 0} \left[V_{\text{NH}_3} \cdot \log \left(X_{\text{C}_{10}\text{H}_8} \cdot \frac{P}{P^{\ominus}} \cdot \frac{1}{C_{10}\text{H}_8} \right) \right]^{-1} = \frac{2.303}{V^S_{\text{C}_{10}\text{H}_8} - 2B_{12}} = 2.79 \times 10^{-2} T - 9.32 \quad (12)$$

여기서 $V^S_{\text{C}_{10}\text{H}_8}$ 와 B_{12} 의 단위는 liter/mol 이고 T 는 ∇ 는 절대온도 이다.

순수한 고체 나프탈렌의 몰부피 $V^S_{\text{C}_{10}\text{H}_8}$ 는 문

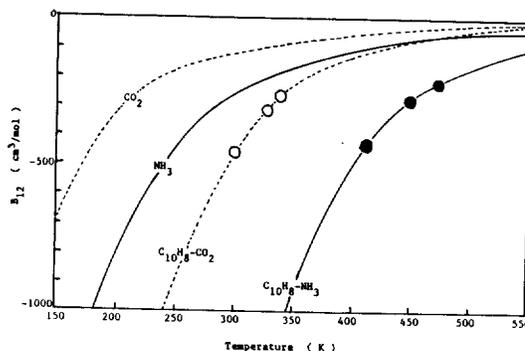


Fig. 7. Second cross virial coefficients of naphthalene and solvents as a function of temperature.

헌¹⁰의 밀도 데이터로부터 계산하였는데 그 값은 0.131 liter/mol 이다. (12)식에 의하여 나프탈렌과 암모니아 사이의 상호작용 비리알 계수를 구하였고 나프탈렌과 이산화 탄소로 된 계에 대하여 같은 방법으로 얻어진 결과를 Fig. 7에서 비교할 수 있도록 나타내었다.

일정 온도에서 제 2비리알 계수가 작은 것은 상호작용의 인력이 강함을 의미하는데, Fig. 7로부터, 용매분자들 사이의 인력 보다는 용질 용매 사이의 인력이 더 강하고 나프탈렌과의 인력은 암모니아 분자가 이산화 탄소 분자보다도 더 강하다는 것을 알 수가 있다. 이와같은 사실은 Fig. 5와 Fig. 6으로 나타낸 결과와도 잘 일치하고 있다.

인 용 문 헌

1. Emerging Technologies No. 15, "Supercritical Fluids Processing", Technical Insights Inc., N. J., 1985.
2. M. Modell, R. Robey, V. Krukonis, R. deFilippi, and D. Oestreich, paper presented at the 87th National Meeting, AIChE, Boston, 1979
3. G. A. M. Diepen and F. E. C. Scheffer, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 4085 (1948)
4. C. A. van Gunst, Dissertation, Delft, 1950
5. M. McHugh and M. E. Paulaitis, *J. Chem. Eng. Data*, **25**, 327 (1980)
6. J. S. Rowlinson, "Liquid and Liquid Mixtures", 2nd Ed., Butterworths, London, 1969

7. M. Modell, G. Hong, and A. Heiba, paper presented at the 72nd Annual Meeting, AIChE, 1979
8. J. M. Prausnitz, R. N. Lichtenthaler, and E. G. de Azevedo, "Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria", 2nd Ed., P. 101, Prentice-Hall N. J., 1986
9. P. Davies, Ammonia presented in "Thermodynamic Functions of Gases", F. Din (ed.), vol. 1, pp. 94-95, Butterworths, London, 1956
10. Kirk-Othmer, "Encyclopedia of Chemical Technology", 2nd Ed., vol. 13, p. 672, John Wiley & Sons, 1967
11. J. H. Hildebrand, J. M. Prausnitz, and R. L. Scott, "Regular and Related Solutions", van Nostrand Reinhold Co., N. Y., 1970