

Head Space Analysis에 의한 n-Dodecane-1-Decanol, n-Dodecane-1-Dodecanol과 1-Decanol-1-Dodecanol계의 등온 기액 평형

박소진 · 강 용 · 이태종* · 최명재** · 이규원**

충남대학교 공과대학 화학공학과

*경북대학교 공과대학 화학공학과

**한국 화학 연구소

Isothermal vapor-liquid equilibria of n-Dodecane-1-Decanol, n-Dodecane-1-Dodecanol and 1-Decanol-1-Dodecanol systems by Head Space Analysis

So Jin Park, Yong Kang, Tae Jong Lee*, Myoung Jai Choi**
and Kyu Wan Lee**

Department of Chemical Engineering, Chungnam University Tae-Jeon, Korea

*Department of Chemical Engineering, Kyungpook University Taegu, Korea

**Korea research Institute of Chemical Technology, Tae-Jeon, Korea

요 약

n-dodecane-1-decanol, n-dodecane-1-dodecanol 및 1-decanol-1-dodecanol계의 140°C 등온 기액평형 데이터를 static method로써 Head Space Gas Chromatography (H.S.G.C)를 이용하여 측정하였다. 액상의 비이상성을 고려하여 계산된 활동도계수는 Margules, Van Laar, Wilson, NRTL g^E 모델을 이용하여 상관관계를 구하였으며, Redlich-Kister의 열역학적 일치성 시험을 통해 데이터의 신빙성을 확인 하였다. 측정한 이성분계중 n-dodecane-1-decanol계는 최소 공비점을 가짐을 알 수 있었다.

Abstract—Isothermal vapor-liquid equilibrium data have been measured for binary systems n-dodecane-1-decanol, n-dodecane-1-dodecanol, and 1-decanol-1-dodecanol at 140°C by using head space gas chromatography (H.S.G.C) as a static method. The activity coefficients, calculated taking into account the nonideality of the liquid phase, were correlated with the conventional g^E model, Margules, van Laar, Wilson, NRTL equations. These equilibrium data were thermodynamically consistent by Redlich-Kister test, among these data, system n-dodecane-1-decanol has minimum azeotrope.

1. 서 론

고급 알코올계 세제는 생분해성이 높고 기포력이 높은 새로운 형태의 저수질오염 계면활성제로써, 이들의 원료가 되는 C_{10-18} 유분을 자연계로부터 공급 받기에는 많은 어려움이 있으며, 유류파동에 따른 에틸렌 가격의 인상에 따라 저가 원료로의 전환이 필요하게 되었다. 현재 천연 야자유를 원료로 한 일급 지방 알코올과 유사한 성능으로 함께 사용되고 있는 이급 지방 알코올은 N-파라핀의 액상 산화반응에 의하여 제조되며^{1,2)} 우리의

경우 이를 수입에 의존하고 있다. 따라서 이급 지방 알코올과 수입 대체를 위한 공업화를 위해서는 N-파라핀의 산화반응에서 생성되는 알코올과 미량의 부산물 사이의 상호 분리가 필요하게 된다. 즉, 산화반응의 생성물로는 이급 알코올과 파라핀류 그리고 미량의 케톤이 포함되어 있으므로 증류공정에 의한 생성물의 분리 및 정제에 있어서 산화반응 혼합물에 함유된 각 성분계간의 기액평형 데이터가 필요하다^{3,4)}. 본 연구에서는 모델 화합물의 선정에 있어서 유사한 성능을 지니며, 구하기가 보다 용이한 n-dodecane, 1-decanol, 1-dodeca-

noi간의 상평형 데이터를 보정곡선 없이 직접 열역학적 관계수식으로부터 평형 데이터를 계산해낼 수 있는 수정된 head space analysis 방법⁵⁻⁷⁾으로 측정하여 분리 공정설계 자료로 제시하고자 한다. 각 이성분계의 실험 데이터는 Margules⁸⁾, Van Laar⁹⁾, Wilson¹⁰⁾, NRTL¹¹⁾식의 범용 g^E 모델에 연결하여 상관관계를 알아보았으며, Redlich-Kister의 열역학적 일치성시험을 통해 실험의 정확도도 평가 하였다.

2. 이 론

H.S.G.C를 이용하여 기액평형 데이터를 측정하는 이론은 기 발표한 바와 같으며¹²⁾, 이는 실험에서 gas chromatography(G.C)에 의해 검출된 각 성분의 크로마토그램 피크 면적이 식 (1)과 같이 그 성분의 증기압에 비례한다는 Kolb의 발견에서부터 시작한다^{13,14)}. 한편 본 실험에서 사용한 20ml 정도의 작은 평형 용기내의 낮은 압력 하에서는 퓨가시티항이 상쇄되고 poynting correction항을 1로 볼 수 있으므로 간략화된 기액평형식은 식 (2)와 같이 쓸 수 있으며, 식 (1)과 (2)를 연결하면 식 (3)과 같이 활동도 계수 γ 를 액상 몰분율과 크로마토그램의 피크 면적항 만으로써 나타낼 수 있다.

$$A_i = C_i p_i \quad A_i^0 = C_i p_i^0 \quad (1)$$

$$Y_i P = X_i \gamma_i p_i^0 \quad (2)$$

$$\gamma_i = A_i / X_i A_i^0 \quad (3)$$

이성분계 에서 활동도 계수의 비 γ_1/γ_2 는 따라서 식 (3)으로부터 식 (4)와 같이 나타낼 수 있다.

$$\gamma_1/\gamma_2 = X_2 A_1 A_2^0 / X_1 A_2 A_1^0 \quad (4)$$

식 (4)와 Gibbs-Duhem 정리로부터 정온하의 열역학적 일치성 시험을 위한 Redlich-Kister의 식 (5)를 연결하면 식 (6)으로 되며, 이로부터 reference 피크의 비인 (A_1^0/A_2^0)를 얻는다.

$$\int_0^1 \ln(\gamma_1/\gamma_2) dX_1 = 0$$

$$\int_0^1 \ln(X_2 A_1 / X_1 A_2) dX_1 = \ln(A_1^0 / A_2^0) \quad (6)$$

한편 각 성분의 활동도계수는 과잉 Gibbs 에너지와 연관하여 이성분계에 대해서 각각 식 (7), (8)과 같이 활동도계수의 비의 항으로 표현할 수 있다.

$$\ln \gamma_1 = \int_{x_0}^1 \ln(\gamma_1/\gamma_2) dX_1 + X_2 \ln(\gamma_1/\gamma_2) \quad (7)$$

$$\ln \gamma_1 = \int_{x_0}^1 \ln(\gamma_1/\gamma_2) dX_1 - X_1 \ln(\gamma_1/\gamma_2) \quad (8)$$

개개의 활동도 계수가 구해지면 간략화된 기액평형식 (2)에 대입하여 각 성분의 분압을 구할 수 있으며 이어서 기상 평형조성을 구할 수 있다. 한편 액상의 농도는 평형 용기내에서 평형에 이르는 동안 glass vial에 처음 주입한 식 (9)의 초기 몰분율 X_i^0 로부터, 미량이 기상으로 휘발된 후 평형에 도달했을 때의 참몰분율 X_1 으로 변하게 되므로, 식 (10)의 X_1 값에 변화가 없을 때까지 Fig. 1의 흐름 도표에 따른 반복법에 의해 계산해 낼 수가 있다.

$$X_i^0 = (V_1 D_1 / M_1) / (V_1 D_1 / M_1 + V_2 D_2 / M_2) \quad (9)$$

$$X_1 = n_1 / (n_1 + n_2), \quad n_i = V_i D_i / M_i - p_i V^0 / RT \quad (10)$$

(V^0 = volume of head space)

3. 실험

3-1. 실험장치

n-dodecane-1-decanol, n-dodecane-1-dodecanol, 1-decanol-1-dodecanol 각 이성분계의 등은 기액평형 실험은 Hewlett Packard제 HP 5890 G.C와 HP 19395 Head Space Analyzer를 사용하였으며, 검출된 피크면적은 HP 3396A integrator를 이용하여 적분하였다. 정확한 시료 주입에는 Metrohm사 Dosimat 645 모터뷰렛을 사용하였으며 기액평형 데이터 계산 및 g^E 모델과의 상관관계 조사에는 IBM PC를 사용하였다.

3-2. 시료

실험에 사용된 n-dodecane, 1-decanol, 1-dodecanol은 모두 Merck사 제품으로 Molecular Sieve 4Å를 사용하여 drying한 후에 Karl-Fischer 적정기로 분석한 결과 공히 H₂O는 60 ppm 이하였으며 순도는 G.C 분석 결과 99.8% 이상이었으므로 더 이상의 정제 과정없이 실험에 사용하였다.

3-3. 실험방법 및 분석

H.S.G.C에 의한 기액평형 실험은 먼저 평형용기인 20 ml glass vial에 미리한 부피의 비로 모터뷰렛을 이용하여 정확히 4 ± 0.01 ml의 혼합물을 넣고 밀봉한다음, 140°C 로 향온된 H.S.G.C내의 향온조에서 3시간 이상 향온시켜 등은 평형에 도달시킨다. glass vial내에서 평형에 도달한 기상(head space)은 자동시료 채취기(electropneumatic sampling system)에 의해 채취되어 G.C로

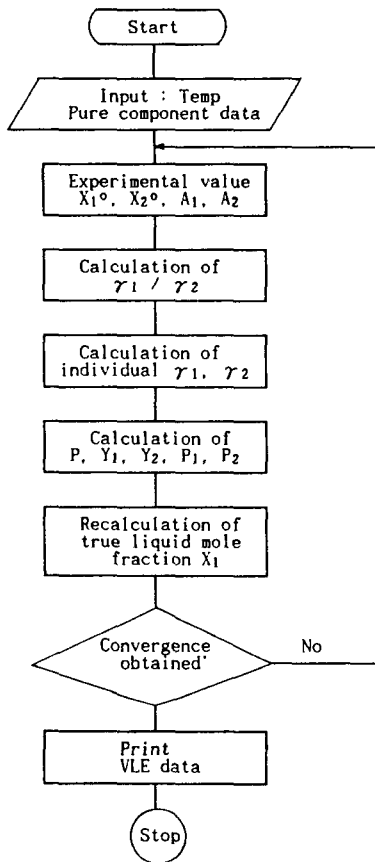


Fig. 1. Flow diagram for the calculation of vapor-liquid equilibrium data.

Table 1. Analysis conditions for the system n-dodecane-1-decanol.

G.C. parameter	TEMP(°C)	Head Space Parameter	TIME
Oven	180	Injection	2 sec
Injection port	200	Analysis	12 min
Detector (FID)	200	Equilibrium time	180 min

보내진 후 기상의 평형조성이 분석된다. 이때 glass vial내의 기상에는 공기가 함께 공존하나, 분석시에는 이 공기 피크를 무시하며, 액상에 용해되는 공기의 양은 적은 용해도로 하여 무시 할 수 있다. 평형용기인 glass vial내 액상의 참 평형조성은 Fig. 1의 흐름도표에 따라 처음 주입된 혼합물에서 기상으로 휘발된 양만큼을 제

Table 2. Analysis conditions for the systems n-dodecane-1-dodecanol and 1-decanol-1-dodecanol.

G.C. parameter	TEMP(°C)	Head Space Parameter	TIME
Oven	230	Injection	2 sec
Injection port	250	Analysis	12 min
Detector (FID)	250	Equilibrium time	180 min

Table 3. The experimental data of the system n-dodecane-1-decanol at 140°C.

X ₁	Y ₁	γ ₁	γ ₂	P ₁	P ₂
.029	.093	2.129	1.001	4.74	46.45
.059	.172	2.030	1.003	9.21	44.33
.120	.299	1.853	1.012	17.21	40.40
.150	.350	1.774	1.019	20.81	38.57
.213	.440	1.631	1.038	27.59	35.07
.244	.479	1.568	1.050	30.73	33.41
.309	.537	1.453	1.081	35.57	30.65
.342	.557	1.403	1.100	37.26	29.59
.442	.626	1.272	1.171	43.56	26.06
.511	.674	1.202	1.233	48.54	23.43
.546	.693	1.171	1.270	50.59	22.37
.617	.728	1.118	1.354	54.61	20.40
.654	.748	1.095	1.404	57.02	19.25
.727	.790	1.058	1.518	62.58	16.62
.765	.811	1.042	1.584	65.51	15.28
.841	.857	1.019	1.738	72.37	12.10
.920	.923	1.005	1.927	82.01	6.82
.960	.955	1.001	2.307	87.13	4.06
.961	.957	1.001	2.040	87.37	3.90

거한 조성으로 식 (9), (10) 을 이용하여 반복법에 의해 구할 수 있다.

기상 평형조성의 분석에 있어 carrier gas로는 N₂를 사용하였으며 n-dodecane-1-decanol의 분석에 사용한 고정상은 HP-20 M 0.32 mm 25 m capillary column을 사용하였고, n-dodecane-1-dodecanol, 1-decanol-1-dodecanol계 에 대해서는 HP-1 series 0.2 mm 25 m capillary column을 사용하였다. 그밖의 G.C. 분석조건은 Table 1과 Table 2에 나타내었다.

한편 증기압 계산에 사용한 Antoine 상수는 직접 측 정없이 문헌치를 인용하였다¹⁵⁾.

4. 결과 및 고찰

Table 3, 4, 5에는 각각 140°C 등은 상태에서 측정된 n-dodecane-1-decanol, n-dodecane-1-dodecanol, 1-decanol-1-dodecanol 각 이성분계의 기-액 평형조성과 활동도 계수 및 각 성분의 분압에 대한 실험 데이터를 나타내었다. 측정된 각 실험 데이터는 g^E 모델식과의 상관관계를 보기 위하여 Margules, van Laar, Wilson, NRTL식으로 합치시켜 보았으며, 이렇게 구해진 각 매개변수값으로써 역산한 기상 평형조성의 계산값과 실험데이터를 비교하여 그중 가장 상관관계가 좋았던 모델식의 변수값만 기상조성의 편차 $\Delta Y = |Y_{exp} - Y_{calc}|$ 의 평균값과 함께 Table 6에 명시하였다.

Table 3, 4 의 n-dodecane-1-decanol계 및 n-dodecane-1-dodecanol계의 실험데이터에서 액상혼합물의 비이상성을 나타내주는 척도인 각 성분의 활동도 계수가

1로부터 크게 벗어나지 않는 것으로 보아 이들 이성분계가 적은 비이상성을 나타낼 수 있다. 특히 n-dodecane-1-dodecanol계의 각 성분 활동도계수는 1에서의 편차가 극히 적어 이 혼합물을 이상 혼합물로 생각할 수 있는데, 이것은 같은 탄소수의 비슷한 화학구조를 가진 alkane-alkanol계의 혼합물이기 때문으로 추정된다. Table 5 의 1-decanol- 1-dodecanol계 역시 비슷한 화학구조의 혼합물인 관계로 활동도계수는 1로부터 크게 벗어나지 않음을 알 수 있다. Table 6에는 실험데이터와 가장 잘 합치된 g^E 모델식의 매개변수와 편차만을 나타내었으나 여타 모델의 합치된 매개변수에 의한 기상 평형조성의 평균 편차값 역시 2% 내외로 큰 차이를 보이지 않았다.

표에서 Wilson식과 NRTL식의 변수값 A_{ij} 는 i, j 성분간의 분자간력에 연관되어 각각

$$\text{Wilson: } A_{ij} = (\lambda_{ij} - \lambda_{ji})$$

$$\text{NRTL: } A_{ij} = (g_{ij} - g_{ji}) \text{와 같다}^{16)}.$$

Table 4. The experimental data of the system n-dodecane-1-dodecanol at 140°C.

X_1	Y_1	γ_1	γ_2	P_1	P_2
.062	.228	1.265	1.002	2.78	9.42
.093	.323	1.204	1.004	4.40	9.21
.154	.438	1.156	1.010	6.98	8.95
.245	.599	1.090	1.025	11.98	8.32
.304	.727	1.071	1.032	19.08	7.18
.334	.776	1.062	1.036	22.92	6.62
.393	.851	1.045	1.046	31.43	5.50
.422	.873	1.038	1.050	34.94	5.06
.479	.905	1.028	1.059	41.00	4.30
.508	.923	1.023	1.063	45.65	3.78
.565	.957	1.016	1.072	58.73	2.60
.593	.966	1.013	1.075	62.79	2.23
.649	.970	1.009	1.085	62.58	1.96
.677	.971	1.007	1.088	62.42	1.84
.732	.977	1.005	1.095	63.92	1.51
.760	.980	1.004	1.098	65.12	1.32
.814	.987	1.002	1.105	68.01	.919
.841	.989	1.001	1.115	68.40	.785

Table 5. The experimental data of the system n-decanol-1-dodecanol at 140°C.

X_1	Y_1	γ_1	γ_2	P_1	P_2
.035	.211	3.361	1.002	3.56	13.34
.073	.359	3.007	1.007	6.97	12.46
.179	.526	2.433	1.041	11.97	10.78
.282	.587	1.986	1.107	13.29	10.14
.349	.635	1.764	1.169	16.14	9.26
.381	.675	1.671	1.206	18.01	8.69
.446	.724	1.512	1.294	20.66	7.87
.478	.735	1.446	1.345	21.28	7.69
.541	.765	1.332	1.464	23.20	7.14
.572	.799	1.284	1.533	25.46	6.41
.662	.865	1.169	1.782	31.87	4.44
.721	.880	1.113	1.991	32.08	4.38
.779	.898	1.070	2.243	33.97	3.86
.808	.907	1.053	2.387	35.02	3.58
.864	.916	1.026	2.718	36.61	3.37
.892	.920	1.017	2.908	37.64	3.26
.950	.962	1.004	3.374	41.72	1.88

Table 6. Fitted parameters and standard deviations of vapor phase equilibrium composition for each systems.

System	Equation	A_{12}	A_{21}	Δ_{12}	Mean deviation of ΔY
n-Dodecane-1-Decanol	Wilson	-392.447	18.028		0.009
n-Dodecane-1-Dodecanol	NRTL	-691.224	349.256	0.300	0.013
1-Decanol-1-Dodecanol	van Laar	1.28865	1.35760		0.019

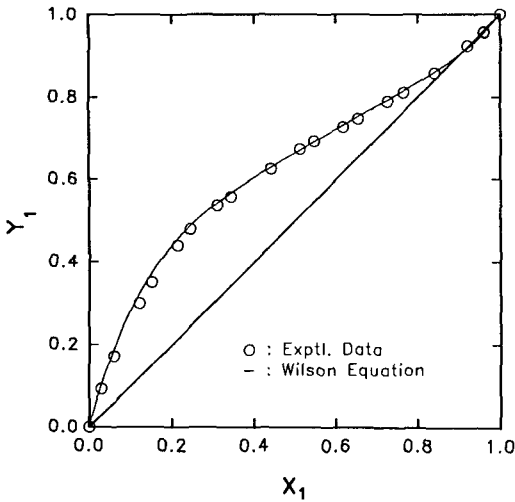


Fig. 2. Vapor-liquid equilibrium compositions of the system n-Dodecane-1-Decanol.

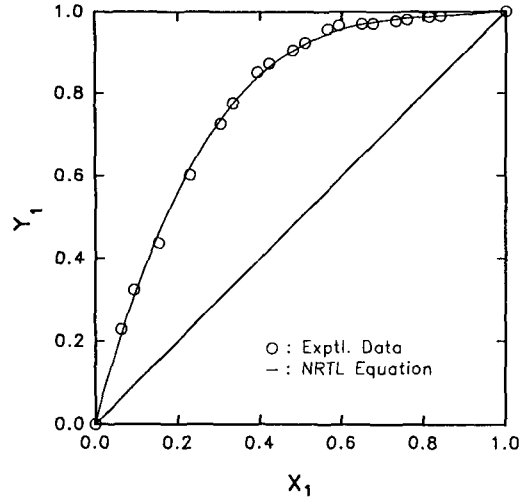


Fig. 3. Vapor-liquid equilibrium compositions of the system n-Dodecane-1-Dodecanol.

Fig. 2, 3, 4는 내삽의 용이성을 위해 각 이성분계에 대한 기액평형 조성을 X-Y선도상에 작도한 것으로 실선은 각계에 대해 가장 적은 오차로 합치된 g^E 모델식의 매개변수에 따른 계산값을 나타낸다.

Fig. 2의 n-dodecane-1-decanol계의 경우 기액상 조성의 편차는 크지 않아 Raoult의 법칙으로부터 약하게 벗어난다는 것을 알 수 있으나 n-dodecane 조성 약 0.93에서 공비점을 보여 이 공비점을 파괴하기 위해서는 감압 등 압력의 변경이나 제 3의 물질을 첨가시키는 등의 적절한 분리조건이 요구된다. 실선은 Wilson식에 의한 계산값이다.

Fig. 3은 n-dodecane-1-dodecanol계의 기액 평형 조성도표로써 두 물질의 비교적 큰 비점차이로 인하여 저비점의 n-dodecane이 낮은 농도영역에서 급격히 휘발하여 $X_1=0.8$ 이상에서는 기상에 거의 n-dodecane만이 존재하는 것을 볼 수 있으며 실선은 역시 가장 적은 편차로 합치된 NRTL식에 의한 계산값이다.

Fig. 4는 1-decanol-1-dodecanol계의 기액평형 조성도표로써 공비점은 보이지 않으나 1-decanol 물 분율 0.9 이상에서는 기액상 평형 조성이 거의 같아짐에 따라 증류방법에 의한 고 순도의 탑상제품을 얻기 위해서는 많은 이론단수를 소요할 것이라는 것을 예측할 수 있다. 실선은 van Laar식에 의한 계산값이다.

한편 각 계에 대하여 식 (4)의 Redlich-Kister의 적분법에 따라 열역학적 일치성 시험을 수행한 결과 모두 $\pm 2\%$ 내외의 오차로 정확히 일치함으로써, 열역학적 관계 수식으로부터 보정곡선없이 기액평형 데이터를

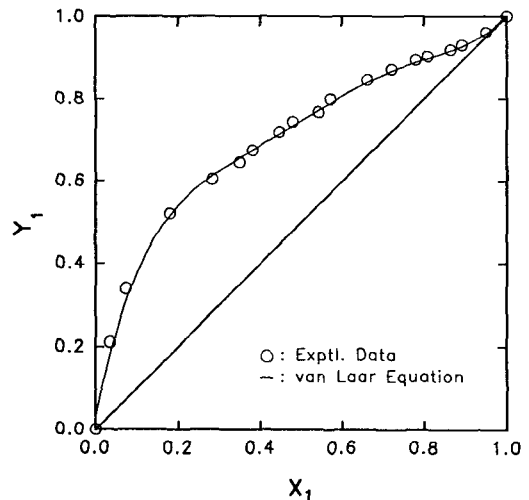


Fig. 4. Vapor-liquid equilibrium compositions of the system 1-Decanol-1-Dodecanol.

계산해 내는 수정된 H.S.A법에 따른 본 실험이 정확히 진행되었음을 보여주며, 이로써 이들 열역학 데이터를 분리공정 설계를 위한 기초자료로 제시할 수 있다.

5. 결 론

본고에서 제시한 n-dodecane-1-decanol, n-dodecane-1-dodecanol, 1-decanol-1-dodecanol계의 140°C 등온

기액평형 데이터로부터 n-dodecane-1-decanol계만이 n-dodecane 액상 몰분율 약 0.94에서 최소공비점을 가지며, 1-decanol-1-dodecanol계가 액상의 비이상성의 척도인 활동도 계수로 볼때 가장 큰 비이상성을 보임을 알았다. Redlich-Kister의 적분법에 의한 열역학적 일치성시험은 모두 $\pm 2\%$ 정도로 잘 일치하였으며, 각 g^E model식 중에서 n-dodecane-1-decanol계는 Wilson식이 n-dodecane-1-dodecanol 계의 경우는 NRTL식이, 1-decanol-1-dodecanol계는 van Laar식이 실험데이터와 가장 상관관계가 좋은 식으로 평가되었다.

사용기호

A_i	: Peak area of chromatogram for component i in solution
A_i^0	: Peak area of chromatogram for pure component i
A_{12}, A_{21}	: Parameter used in Margules, van Laar, Wilson equation
C_1	: Calibration constant
D_i	: Density of component i
g_{ij}	: Parameter for interaction between components i and j in the NRTL equation
M_i	: Molecular weight of component i
n_i	: Number of Mole
P	: Total pressure
P_i	: Partial pressure of component i
p_i	: Vapor pressure of component i in solution
p_i^0	: Vapor pressure of pure component i
V_1	: Molar volume of pure liquid component i
X_i	: liquid phase mole fraction of component i
Y_i	: Vapor phase mole fraction of component i

그리이스 문헌

α_{ij} : Nonrandomness parameter in the NRTL

equation

: Activity coefficient of component i

: Interaction energy between components i and j in the Wilson equation

참고문헌

1. Boss, B. D. and Hazlett, R. N.: Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., **14**, 2 (1975).
2. Veselov, V. V. and Sippeva, Z. V.: Int. Chem. Eng., Jan. 12 (1965).
3. Wankat, P. C.: "Equilibrium staged separations", Elsevier Pub.Co. (1988).
4. Bravo, J. L.: Annual Report 1988, Separation Research Program Center for Energy Studies, Univ. of Texas at Austin (1988).
5. Park, S. J. Choi, B. H. and Rhee, B. S.: The first Korea-Japan Symposium on Separation Technology, Kyongju (1987).
6. Park, S. J. Choi, B. H. and Rhee, B. S.: HWAHAK KONGHAK, **25**, 5 (1987).
7. Park, S. J. and Rhee, B. S.: HWAHAK KONGHAK, **28**, 4 (1990).
8. Margules, M. and Sitzungsber, M.: Akad. Wiss. Wien, **104**, 1243 (1895).
9. van Laar : J. Z. Phys. Chem., **72**, 723 (1910).
10. Wilson, G.M.: J. Am. Chem. Soc., **86**, 127 (1964).
11. Renon, H. and Prausnitz, J.: AIChE J., **14**, 135 (1968).
12. Hussam, A. and Carr, P. W.: Anal. Chem., **57**, 793 (1985).
13. Kolb, B.: CZ-Chemie Technik, **2** (1972).
14. Kolb, B.: J. Chromatography, **122** (1976).
15. Dean, J. A.: "Lange's Handbook of chemistry" 12th ed., McGraw-Hill (1979).
16. Gmehling, J. Onken, U. and Arlt, W.: "Vapor-liquid equilibrium data collection", DECHEMA (1981).