

Methanol+Dimethyl Carbonate 혼합계의 333.15 K 등온 기-액 평형과 열역학 과잉 물성

한규진 · 박소진[†]

충남대학교 공과대학 신소재공학부
305-764 대전시 유성구 궁동 220
(2005년 2월 1일 접수, 2005년 3월 23일 채택)

Isothermal Vapor-Liquid Equilibria at 333.15K and Thermodynamic Excess Properties for the Binary System of Methanol+Dimethyl Carbonate

Kyu-Jin Han and So-Jin Park[†]

Division of New Materials Engineering, College of Engineering, Chungnam National University,
220, Gung-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-764, Korea
(Received 1 February 2005; accepted 23 March 2005)

요 약

Dimethyl carbonate(DMC)는 낮은 독성과 빠른 생분해성으로 인해 MTBE(methyl *tert*-butyl ether)를 대체할 수 있는 무연가솔린의 첨가제로 주목받는 물질로, 주로 methanol의 carbonylation에 의해 합성되고, 원가절감을 위해 methanol을 출발물질로 한 새로운 DMC 제조공정의 개발이 진행 중에 있다. 이에 필요한 다양한 조건하의 DMC 관련 혼합계의 상평형 자료 및 물성은 Dortmund Data Bank(DDB)검색 결과, 매우 부족하며 무한희석 활동도계수에 대한 자료는 전무한 것으로 나타났다. 이 글에서는 methanol+DMC계의 333.15 K에서의 이성분계 등온 기-액 평형과, 혼합물성으로써 methanol+DMC계의 과잉부피 및 점도편차를 298.15 K에서 측정하였다. 또한, 무한희석상태에서 DMC 용매에서의 methanol의 무한희석 활동도계수를 303.15, 313.15, 323.15 K에서 각각 측정하였으며, 측정값은 modified UNIFAC (Dortmund)식에 의한 계산 값과도 비교하였다.

Abstract – Recently, dimethyl carbonate (DMC) is considered as an alternative of MTBE (methyl *tert*-butyl ether), additive for non-leaded gasoline with their fast biodegradation rate and low toxicity. DMC is usually synthesized so far by oxidative carbonylation of methanol, and recently developed synthetic process is also started with methanol. Since the phase equilibria of the system, consisted of DMC and methanol or other reaction products on different temperature and pressure is necessary for the optimum separation process design and operation. However the reported phase equilibria and physical properties for DMC mixtures in the Dortmund Data Bank (DDB; thermodynamic property data bank) are quite rare. Besides, infinitely dilute properties are not found. In this work, isothermal vapor-liquid equilibria at 333.15 K for methanol+DMC binary system and mixing properties, excess molar volume and viscosity deviation at 298.15 K are directly measured and correlated. Additionally, infinitely dilute activity coefficient of methanol in the DMC solvent at three different temperatures are measured and compared with predicted values using modified UNIFAC (Dortmund).

Key words: Dimethyl Carbonate, Vapor-liquid Equilibrium, Excess Molar Volume, Viscosity Deviation, Infinitely Dilute Activity Coefficient

1. 서 론

화학 산업의 특성상 반응 후 최종제품을 얻기 위해서나, 고부가가치 제품을 얻기 위한 필수적인 공정으로 분리·정제 공정이 수반되게 된다. 특히 청정에너지 및 환경기술, 나노기술, 생명공학, 정보통신기술 등의 특징은 최종제품들이 대부분 고순도로 분리·정제되

어야 하는 만큼, 분리 및 정제기술이 고부가가치 제품의 생산에 있어 중요한 요소가 되며, 분리·정제비용이 생산원가의 70-90%를 차지하는 경우가 대부분이어서 적절한 분리 방법 및 장치의 설계는 막대한 에너지를 절감해 주는 요인이 된다.

Dimethyl carbonate(DMC)는 각종 용매나 Li 2차 전지의 전해용매로 사용이 되었으나, 낮은 독성과 빠른 생분해성으로 인해 무연가솔린의 연료 첨가제로써 주목되고 있다. 특히 전 세계에서 무연가솔린 옥탄가 향상제로 광범위하게 사용되어왔던 MTBE(methyl

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: sjpark@cnu.ac.kr

tert-butyl ether)가 물에 대한 비교적 큰 용해도로 인해 지하수를 오염시키는 관계로 2004년 1월부터 캘리포니아주에서 사용이 전면 금지됨에 따라, DMC가 지하수를 오염시키지 않고 생분해성이 크며 부수적으로 온실가스 저감 효과도 주어, 알코올과 함께 MTBE를 대체할 수 있는 대표적 친환경 연료첨가제로 평가되고 있다[1].

현재 DMC 합성공정은 주로 메탄올의 oxidative carbonylation에 의해 대량생산이 가능하며, 신 개발되는 공정 역시 methanol을 출발물질로 하므로 반응생성물인 DMC와 methanol 등의 혼합물로부터 DMC의 분리·정제 문제가 필수적으로 파생된다[2].

한편 DMC 관련 상평형과 순수물질 자료는 Dortmund Data Bank (DDB)검색 결과 일부 알코올과의 혼합계에서 기-액평형, 혼합열 및 부피변화 등의 자료가 보고된 바 있으나[3-7], 추출공정설계를 위한 액-액 상평형이나 무한희석 활동도 계수에 대한 자료는 전무한 것으로 나타났다. 따라서 저자들은 DMC와 알코올 및 방향족 관련 혼합계의 상평형과 물성을 실측하고 있으며, 본 연구에서는 methanol+DMC계에 국한하여 333.15 K에서의 이성분계 기-액 평형과, 혼합물 성으로써 methanol+DMC계의 과잉부피 및 점도편차를 293.15 K에서 측정하였다. 또한, 무한희석 시 DMC 용매에서의 methanol의 활동도계수를 303.15 K, 313.15 K와 323.15 K에서 측정하고 모델 식에 상관시켜 보았으며, modified UNIFAC(Dortmund)에 의한 계산값과도 비교하여 보았다.

2. 이론적 고찰

이성분계의 등온 기-액 평형 측정에는 head space gas chromatography (HSGC)를 이용하였다. 기상과 액상이 평형상태에 있는 혼합물내의 한 성분에 대해 플레시티(f)가 같다는 데서부터 기-액 평형 식은 다음의 식 (1)과 같이 된다.

$$y_i \phi_i P = x_i \gamma_i \phi_i^s \exp\left(\frac{V_i(P - P_i^s)}{RT}\right) \quad (1)$$

식 (1)의 플레시티 계수 ϕ_i 와 ϕ_i^s 는 상태방정식과 virial 식 및 대응상태의 원리로부터 유도할 수 있으나, 낮은 압력 하에서 이들은 서로 상쇄시킬 수 있고 지수항인 poynting factor는 1에 수렴되므로 식 (2)와 같이 간단한 기-액 평형 식으로 나타낼 수 있다.

$$y_i P = x_i \gamma_i P_i^s \quad (2)$$

식 (2)에서 증기압 P_i^s 는 식 (3)의 Antoine 식에 의해 계산하였으며

$$\log P_i^s(\text{mmHg}) = A - \frac{B}{t(^{\circ}\text{C}) + C} \quad (3)$$

크로마토그래피의 크로마토그램 피크 면적은 증기압과 비례한다는 Kolb[8]의 결과로부터 HSGC에 의해 검출된 크로마토그램의 피크 면적에 연결된 각 성분의 활동도계수의 대수 값은 다음과 같다.

$$\ln \gamma_1 = \int_0^1 \ln(\gamma_1/\gamma_2) dx_1 + x_2 \ln(\gamma_1/\gamma_2) \quad (4)$$

$$\ln \gamma_2 = \int_0^1 \ln(\gamma_1/\gamma_2) dx_1 + x_2 \ln(\gamma_1/\gamma_2) \quad (5)$$

이성분계에서 각각의 활동도 계수가 구해지면 수정된 Raoult의 법칙인 식 (2)에 대입하여 전체압력 P를 구할 수 있고 이어서 SRK

식 및 물질수지에 의해서 기상 물분율 및 분압을 계산할 수 있다. 보다 구체적인 계산과정 및 수식은 수차례 발표된 바 있다[9, 10].

과잉 물성질은 일반식으로 시량성질(M)에 대해 식 (6)과 같이 나타낼 수 있고, 이를 과잉부피에 적용시켜 이성분계에 대한 혼합계의 과잉물부피 V_{12}^E 는 직접 측정된 혼합물과 순수성분의 밀도로부터 식 (7)과 같이 나타낼 수 있다.

$$M^E \equiv M - M^{id} \quad (6)$$

$$V_{12}^E = \frac{x_1 M_1 + x_2 M_2}{\rho_m} - \left(\frac{x_1 M_1}{\rho_1} + \frac{x_2 M_2}{\rho_2} \right) \quad (7)$$

혼합용액의 점도편차 역시 실험에 의해 측정된 혼합물의 점도와 각 순수성분의 점도 및 조성으로부터 다음의 식 (8)로 구해진다.

$$\Delta \eta = \eta_m - \sum_i x_i \eta_i \quad (8)$$

이를 이성분 혼합계에 대해 전개하면 식 (9)와 같다.

$$\Delta \eta_{12} = \eta_m - (x_1 \eta_1 + x_2 \eta_2) \quad (9)$$

이성분계 과잉물부피와 점도편차는 식 (10)의 Redlich-Kister 다항식[11]에 합치시켜 그 상관관계를 알아보았다.

$$M_{12}^E = x_1 x_2 \sum_i A_i (x_1 - x_2)^{i-1} \quad (10)$$

여기서 A_i 는 Redlich-Kister 다항식의 매개변수로서, 이성분 혼합용액의 시량 물성(M)은 다음의 식 (11)과 같이 표현할 수 있다.

$$M = x_1 M_1 + x_2 M_2 + x_1 x_2 \sum_i A_i (x_1 - x_2)^{i-1} \quad (11)$$

과잉물성에 대한 실험결과와 Redlich-Kister 상관식을 이용한 계산값과의 표준편차의 평균값은 다음의 식 (12)를 이용해 계산하였다.

$$\sigma_{st} = \left[\frac{\sum_i (M_{exp.}^E - M_{cal.}^E)_i^2}{N - n} \right]^{1/2} \quad (12)$$

N은 해당 혼합계의 실험 데이터의 수 그리고 n은 Redlich-Kister 다항식의 매개변수의 수이다.

한편 Dilutor법에 의한 무한희석 활동도계수는, 무한희석상태로 평형 셀에 담겨진 혼합용액에 포화 셀을 통해 용매로 포화된 헬륨 가스를 통과시켜 시간에 따른 용질의 크로마토그램 피크들의 기울기인 식 (13)의 a로부터 용질의 농도 감소율을 결정하고, 역시 이 식을 이용하여 무한희석 활동도계수를 구할 수 있다. 자세한 수식과 계산과정은 문헌[12]에 나타나있다.

$$\gamma_i^\infty = - \frac{n_{solv} RT}{\phi_i^s P_i^s \left(\frac{\dot{V}_{He}(I + P_{solv}^s/P)}{a} + V_g \right)} \quad (13)$$

3. 실험

3-1. 시약

DMC와 methanol은 Aldrich사의 시판시약을 사용하였으며, 가스

크로마토그래피 분석결과 공히 99.9 wt% 이상의 순도를 나타내었고, 측정된 밀도 값은 각각 1.06339와 0.78664로 DDB(Dortmund Data Bank)의 밀도값 1.0633, 0.7866과 유사하므로 더 이상의 정제 없이 Fluka제 분자체 3A로 건조 후 실험에 사용하였다.

3-2. 장치 및 실험방법

Methanol+DMC 혼합계에 대한 333.15 K 등온 기-액 평형 측정에 사용한 HSGC는 HP 19395A headspace sampler(HSS)와 6890 ser. 가스크로마토그래피 및 3394 integrator를 연결하여 사용하였다. 등온 기-액평형의 실험은 평형용기로 사용된 20 ml의 glass vial에 모터 뷰렛과 정밀한 전자저울로 평량한 8 ml의 혼합시료를 주입하여 항온조에 넣은 다음, 2시간 이상 등온을 유지시켜 vial 내에서 휘발된 기상과 액상 사이에 상평형이 도달되게 한 후 기상만을 가스 크로마토그래피로 분석하였다. 검출기에서 적분된 각 성분의 피크면적은 열역학적 관계수식을 이용하여 기-액 평형 조성을 계산하는데 사용된다. HSGC를 이용한 기-액 평형의 자세한 측정과정은 이미 발표된 바와 같다[9, 10].

과잉물부피 결정을 위한 혼합물과 순수성분의 밀도 측정은 digital vibrating tube densimeter(Anton Paar, DMA 58)를 사용하였다. 장치의 측정 오차는 $\pm 1 \times 10^{-5} \text{ g/cm}^3$ 이다. 또한, 점도 편차의 측정은 glass Ostwald capillary를 이용한 precision viscometer system(LAUDA, PVS1)을 이용하여 측정하였다. 시료의 평량에는 A&D사의 HA-202 M 전자저울을 사용하였으며, 무게 측정오차는 $\pm 1 \times 10^{-5} \text{ g}$ 이다.

과잉물부피 측정은 시료를 매 실험 직전에 미리 계산된 물분율에 맞게 제조하여 측정 tube에 주입하고, 시료의 온도가 설정온도에 도달하면 자동으로 진동주기가 측정된다. 진동주기는 장치 내에서 밀도로 변환되어 표시되며, 이 값을 취하여 과잉물부피의 계산에 사용하였다. 또한, 점도편차를 결정하기 위한 동점도 측정에서 각 시료는 Ostwald 점도계에서 정해진 측정온도로 항온 된 후, 자동으로 일정량의 시료가 펌핑되어 모세관을 통해 낙하하는 시간을 측정하고, 낙하시간과 각 capillary의 고유상수로부터 동점도를 결정하게 된다. 낙하시간 측정의 오차는 $\pm 1 \times 10^{-2} \text{ 초(sec)}$ 이다. 동 점도는 동일한 조건에서 측정된 밀도 값을 곱하여 절대점도로 환산하여 점도편차를 계산하였다.

한편 무한희석시의 활동도계수 측정은 비교적 최근에 개발된 측정 장치인 dilutor를 사용하였다. Dilutor법은 무한희석 상태(용질 조성, $x_1 < 0.0001$)의 용질, 용매 혼합물에 용매로 포화된 비활성가스를 통과시켜 분석함으로써 일정량의 용매로부터 이탈되는 용질의 시간에 따른 농도 감소를 측정하고, 그 감소율로부터 직접 무한희석 활동도계수를 계산하는 방법이다. Fig. 1은 실험에 사용한 dilutor 시스템의 개략도로 D 부위에는 용매가 충전되어 있어 측정 셀인 E 부위에서의 용매의 휘발로 인한 손실액을 보전해 준다. 프로그램 된 시간별로 기상에서의 용질물분율이 가스 크로마토그래피로 자동 분석되며, 이 정보로써 무한희석 활동도 계수를 계산할 수 있다. 이 장치는 Krummen 등이 제작한 것과 동일한 장치로, 보다 자세한 내용은 참고문헌[12]에 나타나 있다.

4. 결과 및 고찰

HSGC를 이용해 333.15 K에서 측정된 methanol+DMC 이성분계의 등온 기-액평형 데이터를 Table 1과 Fig. 2에 각각 나타내었다.

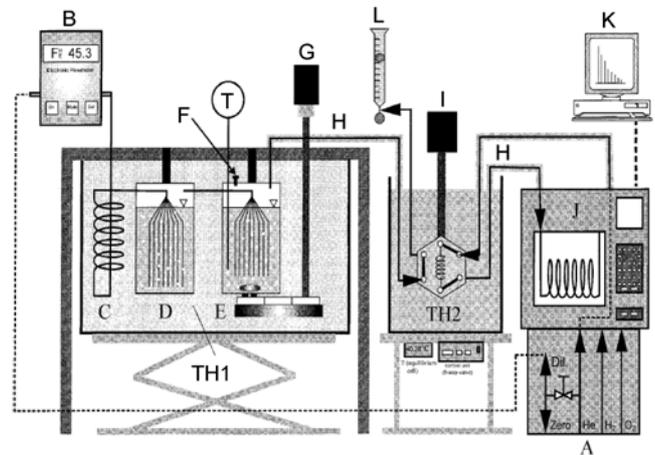


Fig. 1. Schematic diagram of the dilutor system.

- A: Carrier gas
- B: Elec. flowmeter
- C: Heating coil
- D: Saturation cell
- E: Equilibrium cell
- F: Septum
- G: Stirring motor
- H: Transfer line
- I: Sampling valve
- J: GC
- K: PC
- L: Bubble flowmeter
- TH1, TH2: thermostats

기-액평형 측정결과로써 내삽에 의하여 methanol 조성 약 0.853과 압력 88.34 kPa에서 최소공비점이 존재함을 알 수 있었다. 기-액평형 실험자료는 g^E model인 Margules, van Laar, Wilson 그리고 NRTL의 네 가지 식을 이용하여 상관시켜 보았으며, 모든 식에 의한 상관 값과 실험값의 기상평형 조성 평균편차는 약 1%의 오차로 합치되었다. 상관식들 간에 methanol+DMC계를 상관시키는데 있어 특별히 우열을 찾아볼 수 없었으나, Margules 식에 의한 상관값이

Table 1. Isothermal vapor-liquid equilibria for methanol(1)+DMC(2) binary system at 333.15 K

Model eq.	A_{12}	A_{21}	α	Δy
Margules	0.9229	1.6189		0.0089
van Laar	0.9946	1.6959		0.0101
Wilson	626.3854	601.5509		0.0112
NRTL	1157.2653	-30.2960	0.3	0.0101

P/kPa	x_1	y_1	γ_1	γ_2
39.16	0.0402	0.1779	2.0540	0.9656
42.63	0.0581	0.2625	2.2786	0.9610
46.53	0.0789	0.3415	2.3828	0.9577
52.75	0.1181	0.4425	2.3401	0.9600
63.40	0.1894	0.5711	2.2632	0.9657
67.37	0.2269	0.6095	2.1419	0.9797
76.82	0.3479	0.6905	1.8043	1.0498
79.81	0.4098	0.7150	1.6481	1.1095
81.93	0.4686	0.7335	1.5176	1.1833
85.16	0.5904	0.7661	1.3078	1.4000
86.18	0.6491	0.7799	1.2255	1.5563
87.19	0.7096	0.7980	1.1606	1.7460
88.06	0.7704	0.8200	1.1094	1.9874
88.36	0.8302	0.8389	1.0567	2.4139
88.32	0.8798	0.8697	1.0333	2.7565
87.89	0.9202	0.8986	1.0158	3.2144
87.46	0.9395	0.9174	1.0108	3.4379
86.86	0.9598	0.9380	1.0047	3.8568
85.88	0.9804	0.9658	1.0012	4.3295

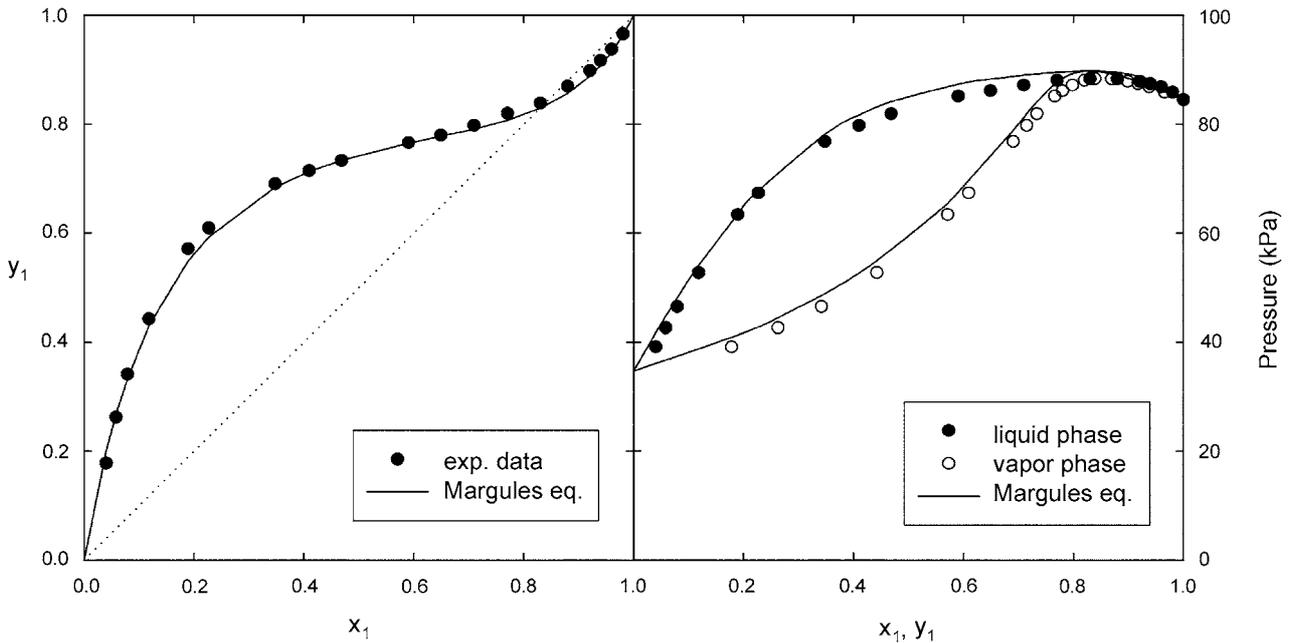


Fig. 2. Isothermal VLE for methanol(1)+DMC(2) system at 333.15 K.

0.89%의 편차로 가장 좋은 결과를 보였다. Table 1에는 각 g^E 모델식의 매개변수와 이로부터 재계산된 실험값과의 기상조성 평균편차값을 함께 제시하였다. Fig. 2에서 실선으로 나타낸 것은 g^E model 중 Margules 식에 의한 계산결과를 나타낸 것이다.

Methanol+DMC 혼합계의 혼합물성으로서는 과잉몰부피와 점도 편차 그리고 온도변화에 따른 무한희석활동도계수를 각각 측정하였다. 순수 및 혼합물의 밀도의 측정은 건조공기와 순수한 물을 각각 표준물질로 사용하여 비교 측정하였다. 이때 공기는 압축성 유체가므로 압력까지 고려한 식 (14)를 사용하여 밀도를 계산하였고, 이때는 섭씨온도(°C)이다. 그리고 물의 밀도는 문헌[13]에 주어진 값을 사용하였다.

$$\rho_{air} = \frac{0.00129}{(1 + 0.00367t^{\circ C})} \times \frac{P/mmHg}{760} \quad (14)$$

Ostwald 점도계로 측정한 유체의 점도는, 동점도(kinematic viscosity, ν)로서 혼합시료의 경우 동 점도는 혼합시료의 밀도로부터 절대점도(absolute viscosity, η)값으로 환산하였다. 과잉몰성과 연결하여 실제 혼합물의 점도 값은 혼합물을 구성하는 각 순수성분의 조성 및 점도 값으로부터 얻어지는 이상용액의 점도와의 차를 점도 편차로 나타낼 수 있다. 점도는 시강성질이므로 점도편차($\Delta\eta$)는 과잉몰성의 범주에 포함되지 않으나, 혼합시 거동의 전달현상 등에서의 적용면에서 과잉몰성과 유사하게 취급할 수 있다.

Methanol+DMC 이성분계에 대해 298.15 K에서 측정된 밀도와 과잉몰부피를 Table 2와 Fig. 3에 나타내었다. Table 3에는 동일 혼합물계에 대해 측정된 동점도로부터 각각 결정된 점도편차 값과 밀도로부터 환산한 절대점도를 함께 나타내었다. Fig. 4는 혼합물 전 조성에 따른 점도편차를 나타내 준다. 그림에서와 같이 과잉몰부피와 점도편차 모두 이상성으로부터 음의 편차를 보이고 있다. 과잉몰부피와 점도편차는 혼합물 내에서 서로 다른 성분간에 작용하는 힘에 의해 결정되므로, 과잉몰부피의 결과로부터 methanol의 극성에 의

Table 2. Experimental densities and excess molar volumes for the methanol(1)+DMC(2) binary system at 298.15 K

x_1	$\rho(g/cm^3)$	$V^E(cm^3/mol)$	x_1	$\rho(g/cm^3)$	$V^E(cm^3/mol)$
0.0000	1.06339	0.0000	0.4943	0.97591	-0.0643
0.0445	1.05738	-0.0037	0.5430	0.96378	-0.0640
0.1002	1.04948	-0.0122	0.5987	0.94882	-0.0629
0.1510	1.04190	-0.0230	0.6598	0.93085	-0.0606
0.1984	1.03445	-0.0356	0.6988	0.91843	-0.0567
0.2488	1.02598	-0.0432	0.7493	0.90103	-0.0483
0.2994	1.01698	-0.0534	0.8110	0.87769	-0.0404
0.3495	1.00744	-0.0595	0.8518	0.86080	-0.0339
0.3967	0.99784	-0.0634	0.9019	0.83812	-0.0231
0.4474	0.98682	-0.0650	0.9621	0.80780	-0.0104
0.4475	0.98681	-0.0644	1.0000	0.78664	0.0000

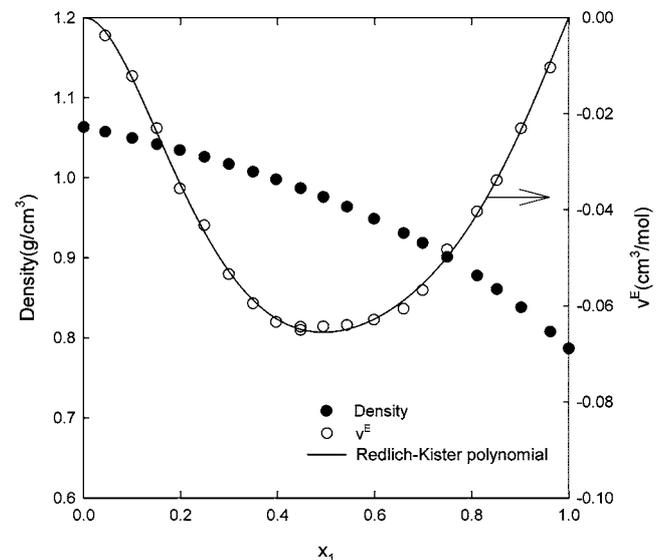


Fig. 3. Measured densities and excess molar volumes for binary system of methanol(1)+DMC(2) system at 298.15 K.

해 DMC 분자와 강한 분자간력이 작용하는 것으로도 볼 수 있으나, 점도편차가 음의 값을 가지는 것으로 보아 두 성분 간의 인력은 약하게 작용하며 두 성분의 구조적인 차이에 의해 혼합시 몰부피가 감소하는 것으로 볼 수 있다. 실험에 의한 과잉몰부피와 점도편차는 Redlich-Kister 다항식에 합치시켜 그 상관관계를 계산하였으며, Table 4에 실험값으로부터 결정된 Redlich-Kister 매개변수 A_i 와 평균편차 σ_{st} 값을 함께 나타내었다. 과잉몰부피의 경우 계산 결과에 따라, 실험결과는 5개의 매개변수를 가지는 다항식에, 그리고 점도편차 측정결과는 4개의 매개변수를 가지는 다항식을 이용하여 계산하였다. Fig. 3과 4에서 실선은 합치된 Redlich-Kister 다항식의 매개변수로 재계산된 값을 보여준다. 그림에서와 같이 실험값을 상관시킨 계산결과는 실험값과 근소한 편차로 잘 일치하고 있음을 확인할 수 있다.

한편 무한희석시의 물성 측정에서, 무한 희석상태의 끝단을 직접 측정한다는 것은 불가능한 일이고, 다만 실험이 허용하는 범위 안에서 가장 근접한 값을 구하고 이 값으로부터 무한희석상태의 끝단을 예측하는 것이 필요하다. 통상 측정데이터로부터 실험식을 구함으로써 미지의 값을 예측하는 것이 일반적인 방법인데, 이런 실험

Table 3. Measured kinematic viscosities and viscosity deviations for the methanol(1)+DMC(2) binary system at 298.15 K

x_1	ν (cSt)	η (mPa·sec)	$\Delta\eta$ (mPa·sec)
0.0000	0.5843	0.6212	0.0000
0.0498	0.5703	0.6027	-0.0158
0.1002	0.5637	0.5917	-0.0239
0.2002	0.5591	0.5782	-0.0319
0.4000	0.5535	0.5518	-0.0472
0.5000	0.5585	0.5442	-0.0492
0.6001	0.5692	0.5396	-0.0482
0.6999	0.5839	0.5359	-0.0464
0.8000	0.6092	0.5372	-0.0396
0.9500	0.6785	0.5524	-0.0160
1.0000	0.7189	0.5656	0.0000

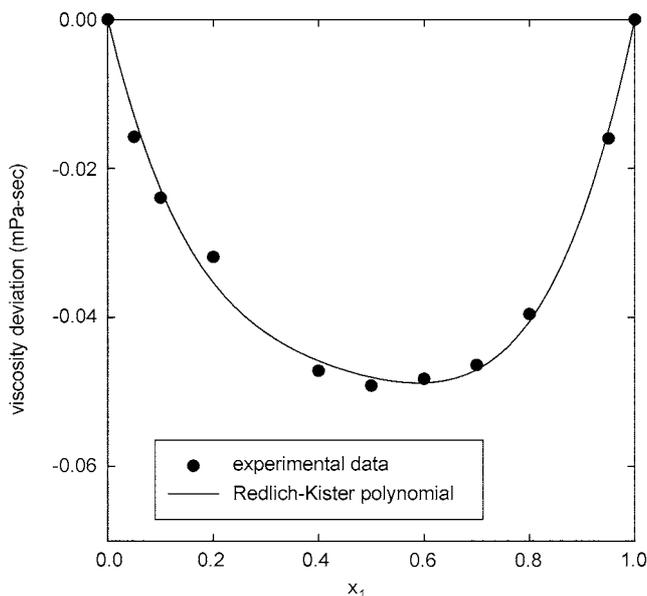


Fig. 4. Viscosity deviations for the binary system of methanol(1)+DMC(2) at 298.15 K.

Table 4. The correlated Redlich-Kister parameters and standard deviation for V^E and $\Delta\eta$ of the methanol(1)+DMC(2) system at 298.15 K

Parameter	A_1	A_2	A_3	A_4	A_5	σ_{st}
V^E	-0.2620	0.0063	0.0047	-0.1320	0.1395	0.0010
$\Delta\eta$	-0.1921	-0.0313	-0.1247	0.0111		0.0019

식을 구하기 위해서는 다항식을 이용한 보간이나 최소자승법 등과 같이 여러 가지 수치해석법이 이용된다. 그러나 보간 다항식의 문제점은 실험데이터의 구간 밖일 경우 정확한 근사를 할 수 없다는 점이며, 데이터의 분점구간이 큰 경우나 고차 다항식으로 차수가 늘어남에 따라 정교도가 떨어진다. 따라서 실험에 의해 분석 가능한 범위의 무한희석상태를 만들고, 그때의 무한희석 성질을 측정할 수 있다면, 외삽과 수치해석 등의 복잡한 과정과 오차 없이 혼합물의 무한희석 성질을 결정하는 것이 가능할 것이다.

Dilutor법은 용질의 몰 농도를 0.0001이하로 하여 직접 측정하는 방법으로 이 글에서는 303.15, 313.15 그리고 323.15 K 온도에서 DMC 용매에 대한 methanol 용질의 무한희석 활동도 계수를 측정하였다. 측정된 methanol의 무한희석 활동도 계수 값은 측정온도별로 각각 4.294, 3.847, 3.504 이었고, 온도의존성은 Fig. 5에 실선으로 나타낸 바와 같이 99.94%의 정확도로 1차 식에 잘 합치됨을 확인할 수 있다. 또한, 그림에 실험결과와 modified UNIFAC(Dortmund) 식의 새로운 매개변수[14]를 이용하여 예측된 무한희석 활동도 계수 계산 값을 비교하여 함께 나타내었는데, 측정값과 UNIFAC 계산값이 작은 편차로써 일치함을 확인할 수 있으며, 온도의존성을 나타내는 $1/T$ VS. $\ln\gamma_i^\infty$ 의 기울기도 비슷한 결과를 얻을 수 있었다. 그리고 methanol+DMC 이성분계의 혼합시 과잉 몰 엔탈피 데이터[6]로부터 구한 methanol의 무한희석시 부분 과잉 몰 엔탈피 값을 이용하여 무한희석활동도계수의 온도의존성 $\left(\left[\frac{\partial \ln \gamma_i^\infty}{\partial T}\right]_{P,x} = -\frac{\bar{H}_i^{E,\infty}}{RT^2}\right)$ 을 계산한 결과 914.01/K로 실험값 998.9/K과 비교적 근사한 결과를 보임으로 실험값의 정확성을 간접 확인할 수 있었다.

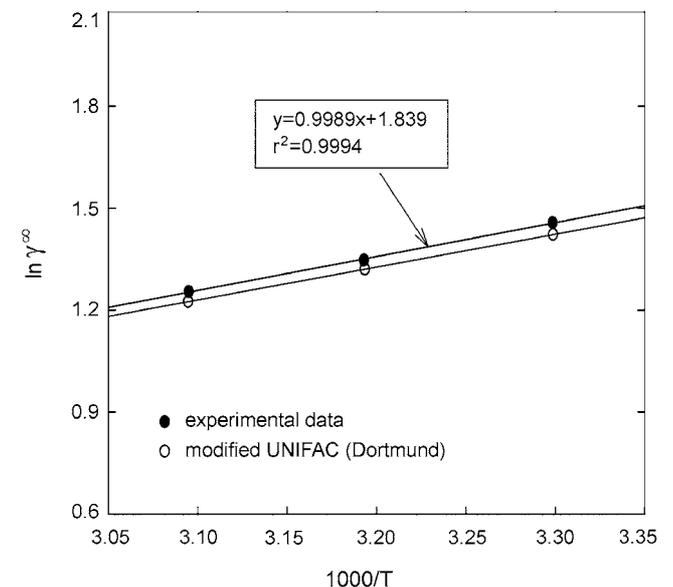


Fig. 5. Activity coefficients at infinite dilution of methanol in DMC at 303.15, 313.15 and 323.15 K.

5. 결 론

친환경 기술인 첨가제 DMC의 제조과정에서 파생되는 혼합계로써 methanol+DMC 이성분계의 333.15 K 기-액평형과 298.15 K에서의 과잉몰부피, 점도 편차 및 303.15K-323.15 K 범위에서의 온도 변화에 따른 무한희석시의 활동도계수를 측정하였다. 기-액평형 데이터 해석결과 methanol 조성 0.853과 압력 88.34 kPa에서 최소공비점을 보였으며, 과잉성질의 경우 methanol의 극성으로 인해 이상성으로부터 음의 편차를 보였다. 무한희석 활동도계수는 온도증가에 따라 감소하였으며, 온도의존성은 99.94%의 직선도를 보였고, UNIFAC 식에 의한 계산값과도 유사하게 일치하였다. 또한, 혼합시의 엔탈피 변화 값이 음의 값을 가짐은 온도증가시 무한희석 활동도계수가 감소함과 일치하며, 이로부터 계산된 무한희석 활동도계수 값과도 근사하므로 측정값의 정확성을 간접 확인할 수 있다.

감 사

이 논문은 한국에너지관리공단의 에너지기술 학술진흥 사업(과제번호: 2003-E-ID03-P-02-0-000)의 연구비지원에 의해 연구되었으며, 이에 감사드립니다.

사용기호

A, B, C	: Antoine constant
A_i	: Redlich-Kister parameter
a	: slope of chromatogram [1/sec.]
\dot{V}_{He}	: flow rate of He gas
$\bar{H}_i^{E,\infty}$: partial molar excess enthalpy at infinite dilution
M_i	: real extensive property of component i
M^{id}	: ideal extensive property
M^E	: excess property
M_{exp}^E	: experimental excess property
M_{cal}^E	: calculated excess property
N	: number of experimental data point
n	: number of Redlich-Kister parameters
n_{solv}	: mole number of solvent
P	: pressure [Pa]
P_i^s	: saturated vapor pressure [Pa]
P_{solv}^s	: saturated vapor pressure of solvent [Pa]
R	: universal gas constant [J/mol K]
T	: absolute temperature [K]
V^E	: excess volume [cm ³ /mol]
V_g	: volume of gas space in the measuring cell [m ³]
x_p, y_i	: vapor and liquid phase mole fraction
γ_i	: activity coefficient
γ_i^∞	: activity coefficient at infinite dilution
η_i	: viscosity of component i [mPa·sec]
η_m	: viscosity of mixture component [mPa·sec]
$\Delta\eta$: deviation of viscosity between ideal and real mixture

ρ_i	: density of component i [g/cm ³]
ρ_m	: density of mixture component [g/cm ³]
σ_{st}	: standard deviation
ϕ_i	: fugacity coefficient
ϕ_i^s	: saturated fugacity coefficient

참고문헌

1. Won, W., Feng, X. and Lawless, D., "Separation of Dimethyl Carbonate/Methanol/Water Mixtures by Pervaporation Using Crosslinked Chitosan Membranes," *Separation and Purification Technology*, **31**(2), 129-140(2003)
2. Bertilsson, F. and Karlsson, H. T., "CO₂ Utilization Options. Part II: Assessment of Dimethyl Carbonate Production," *Energy Conv. Manage*, **37**(12), 1733-1739(1996).
3. Harris, H. G. and Prausnitz, J. M., "Relative Lewis Acidities of Polar Organic Solvents from Chromatographic Measurements," *J. Chromat. Sci.*, **7**, 685-689(1969).
4. Romano, E., Trenzado, J. L., Gonzales, E., Matos, J. S., Segade, L. and Kiminez, E., "Thermophysical Properties of Four Binary Dimethyl Carbonate+1-Alcohol Systems at 288.15-313.15 K," *Fluid Phase Equilibria*, **211**(2), 219-240(2003).
5. Francesconi, R. and Comelli, F., "Excess Molar Enthalpies and Excess Molar Volumes of Binary Mixtures Containing Dimethyl Carbonate+Four Butanol Isomers at (288.15, 298.15, and 313.15) K," *J. Chem. Eng. Data*, **44**(1), 44-47(1999).
6. Comelli, F. and Francesconi, R., "Isothermal Vapor-Liquid Equilibria Measurements, Excess Molar Enthalpies, and Excess Molar Volumes of Dimethyl Carbonate+Methanol, +Ethanol, and+Propan-1-ol at 313.15," *J. Chem. Eng. Data*, **42**(4), 705-709(1997).
7. Canosa, J., Rodriguez, A. and Tojo, J., "Densities, Refractive Indices and Speeds of Sound of the Ternary Mixtures (Dimethyl Carbonate+Methanol+Ethanol) and (Dimethyl Carbonate+Methanol+1-Propanol) at T=298.15 K," *J. Chem. Thermodyn.*, **35**(12), 2021-2031(2003).
8. Kolb, B., "Application of an Automated Head-Space Procedure for Trace Analysis by Gas Chromatography," *J. Chromatography*, **122**, 533-568(1976).
9. Park, S. J. and Lee, T. J., "Vapor-Liquid Equilibria and Excess Molar Properties of MTBE+Methanol and +Ethanol Mixtures," *Korean J. Chem. Eng.*, **12**(1), 110-114(1995).
10. Park, S. J. and Oh, J. H., "Isothermal Vapor-Liquid Equilibria of 2-Methoxy-2-methylbutane(TAME)+n-Alcohol(C1-C4) Mixtures at 323.15 and 333.15 K," *J. Chem. Eng. Data*, **42**(3), 517-522(1997).
11. Redlich, O. and Kister, A. T., "Algebraic Representation of Thermodynamic Properties and the Classification of Solutions," *Ind. Eng. Chem.*, **40**(2), 345-348(1948).
12. Krummen, M., Gruber, D. and Gmehling, J., "Measurement of Activity Coefficients at Infinite Dilution in Solvent Mixtures Using the Diluter Technique," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **39**(6), 2114-2123(2000).
13. Perry, R. H., "Perry's Chemical Engineer's Handbook," McGraw-Hill(1984).
14. Gmehling, J., Unpublished Parameter(Personal Communication), Oldenburg, Germany(2003).