

선형 기-액 크로마토그래피에서 농도 분포의 비대칭성에 관한 이론적 해석

노경호 · 이윤용

한국과학기술연구원 분리공정실
(1990년 7월 18일 접수, 1990년 10월 17일 채택)

Theoretical Analysis of Asymmetry of Concentration Profiles in Linear Gas-Liquid Chromatography

Kyung Ho Row and Youn Yong Lee

Separation Process Lab., Korea Institute of Science and Technology
(Received 18 July 1990; accepted 17 October 1990)

요 약

축 방향 분산, 입자간 물질 전달, 세공내의 확산, 액 고정상에서의 확산을 고려한 선형 기-액 크로마토그래피의 수학적 모델을 Laplace 변환과 수치적으로 역변환을 하고 시간 영역에서 해를 구하여 세공 내부 확산 계수, 액 고정상의 확산 계수, 분배 계수, 액 고정상의 두께가 peak의 비대칭에 미치는 영향을 고찰하였다.

작은 세공 내부 확산 계수, 액 고정상의 확산 계수에서는 각기 또는 결합하여서 peak가 비대칭이 된다. 또한 작은 확산 계수의 조건하에서 분배 계수 또는 액 고정상의 두께가 큰 경우에서도 peak는 비대칭이 된다. 이러한 결과로부터 선형 기-액 크로마토그래피에서 긴 tail을 갖는 비대칭의 peak를 피할 수 있는 조건이 제시된다.

Abstract— A mathematical model describing axial dispersion, interparticle mass transfer, intraparticle diffusion, and diffusion in a uniform thickness liquid film is used systematically to investigate the influence of intraparticle diffusivity, diffusivity in stationary liquid phase (SLP), partition coefficient, and thickness of liquid film on the shape of the peaks in gas-liquid chromatography by converting Laplace transformed equations into time domain.

The low diffusivities of intraparticle and/or SLP can cause the asymmetry in chromatographic peaks. Also larger partition coefficient or film thickness at the low diffusivities give the skewed peaks. From these results, a guide is suggested to avoid the asymmetric condition of long-tailing peaks.

1. 서 론

크로마토그래피에서는 주입된 물질의 분리가 충전물이 채워진 관에서 이루어지며 분석 등의 소규모 기기에서부터 대규모 흡착탑에 이르기 까지 사용범위가 광범위하다[1, 2]. 고정층 충전탑인 크로마토그래피를

설계하기 위해서는 주로 파과 곡선을 이용하고 있다.

고정상이 액상인 기-액 크로마토그래피인 경우 다공성 충전물의 세공 내부 표면에 입힌 비휘발성 고정상에서 선택적으로 분리될 물질들이 분배된다. 기-액 또는 액-액 분배 크로마토그래피(partition chromatography)의 모델로서는 Nogare[3]가 세공 내부 확산과 액막

저항을 무시한 단순한 모델이 성립된 이후 Funk와 Houghton[4]이 비선형 용해도, 압력 강하의 영향을 고려한 모델을 제시하였다. Vink[5-7]가 사용한 이론은 크로마토그래피의 관을 여러 부분의 cell로 나누고 각기 비연속적인 단계로 일어난다고 가정하였다. 선형 크로마토그래피에서는 평형 계수가 상수이지만 실제적으로 물질의 양이 많은 경우 액 고정상(stationary liquid phase, SLP)과 이동상(mobile phase)간의 물질의 분배는 비선형이 된다. 이러한 점을 고려한 모델은 Giddings[8]가 통계적인 방법, Yamazaki[9]나 Kocirik[10]은 모멘트 방법, Houghton[11]은 perturbation 방법을 사용하였다. 이러한 수학적 모델들에 의해서 얻은 peak의 형태는 그 크로마토그래피에서의 특성을 나타낸다. 이는 충전물의 구조, 물질과 액 고정상의 평형 관계, 이동상과 고정상간의 물질 전달 등에 관한 정보를 얻을 수 있으며 이로부터 관의 성능을 예측할 수 있다. 크로마토그래피가 적절히 설계되면 peak의 형태는 대칭이 되지만 tail 등의 비대칭을 갖는 peak는 Peclet number, 확산 계수 등의 요인에 의해서 일어난다. 본 고에서는 분배계수가 상수인 선형 기-액 크로마토그래피에서 세공 내부 및 액 고정상의 확산 계수, 분배 계수, 액 고정상의 두께가 peak의 비대칭성에 미치는 영향을 고찰하였다.

2. 수학적 모델

기-액 크로마토그래피에서는 고체 충전물내의 표면에 액상의 고정상으로 입혀 있다. 이 충전물 내부에는 수많은 세공이 다양한 크기와 형태로 존재하며 액 고정상이 고체의 내부 표면에 입힌 두께는 실험적으로 측정하기는 곤란하여 균일한 두께로 입혔다는 가정으로 수학적 모델을 세우게 된다[12-15]. 크로마토그래피의 관내에서 물질은 입자간에서 충전물의 세공으로, 액 고정상으로 단계적으로 이동한다. 균일한 액 고정상의 두께, 선형 분배 계수, 구형의 고체 충전물 입자, 무시할 만한 압력강하의 가정하에서 수학적 모델식은 세 단계로 나뉘어서 각기 다음식으로 표시된다.

이동상인 경우,

$$\frac{\partial c}{\partial t} + u \frac{\partial c}{\partial z} = \frac{E}{\epsilon} \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} - \frac{3}{r_p} \frac{1-\epsilon}{\epsilon} D_e \frac{\partial q}{\partial r} \Big|_{r=r_p} \quad (1)$$

고상 입자 내부인 경우,

$$\epsilon_p \frac{\partial q}{\partial t} = D_e \frac{1}{r_p} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial q}{\partial r} \right) - A_p k_s \left(q - \frac{n|x=\delta}{K} \right) \quad (2)$$

액 고정상인 경우,

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} \quad (3)$$

초기 및 경계조건은 다음과 같다.

$$c=q=n=0 \quad (\text{for } t=0, z>0) \quad (4)$$

$$c=c_0(t) \quad (\text{for } t>0, z=0) \quad (5)$$

$$c=\text{finite} \quad (\text{for } t>0, z \rightarrow \infty) \quad (6)$$

$$\frac{\partial q}{\partial r} = 0 \quad (\text{for } t>0, r=0) \quad (7)$$

$$\frac{\partial n}{\partial x} = 0 \quad (\text{for } t>0, x=0) \quad (8)$$

$$D_e \frac{\partial q}{\partial r} = k_f (c - q) \quad (\text{for } t>0, r=r_p) \quad (9)$$

$$D_i \frac{\partial n}{\partial x} = k_s \left(q - \frac{n}{K} \right) \quad (\text{for } t>0, x=\delta) \quad (10)$$

위의 (1)-(3) 식과 초기 및 경계조건 (4)-(10)의 Laplace domain에서의 해는 관의 길이가 L이면 다음과 같다.

$$C(s) = C_0(s) \exp \left\{ \frac{L}{2} \left[\frac{u_0}{E} - \left(\left(\frac{u_0}{E} \right)^2 + 4\lambda \right)^{1/2} \right] \right\} \quad (11)$$

$$\lambda = \frac{\epsilon}{E} \left\{ s + \frac{3(1-\epsilon)}{r_p \epsilon} k_f \left(1 - \frac{\sinh(\lambda_2 r_p)}{r_p} \lambda_1 \right) \right\} \quad (12)$$

$$\lambda_1 = \frac{r_p k_f}{D_e \lambda_2 \cosh(\lambda_2 r_p) + \left(k_f - \frac{D_e}{r_p} \right) \sinh(\lambda_2 r_p)} \quad (13)$$

$$\lambda_2 = \left\{ \frac{1}{D_e} (\epsilon_p s + A_p k_s) - \frac{A_p k_s^2 \cosh \lambda_3}{D_e K \sqrt{\frac{s}{D_i}} \lambda_3 + D_e k_s \cosh \lambda_3} \right\}^{1/2} \quad (14)$$

$$\lambda_3 = \delta \sqrt{\frac{s}{D_i}} \quad (15)$$

식 (11)에서 원료는 pulse로 주입되기 때문에 $C_0(s)$ 는 1이다. 위의 식 (11)-(15)는 해석적으로 역변환하기가 거의 불가능하기 때문에 Dang과 Gibilaro[16]에 의해서 제안된 방법으로 수치적으로 역변환하여 시간 영역에서 해를 구하였다.

3. 모델에 사용된 매개 변수의 결정

Table 1. Fixed parameters used in the calculations

K [18]	$0.00167 \exp(6875.0/RT)$
δ [3]	$W_L / (\rho_L A_s w_s)$
k_f [19]	$D_M (1 + 0.725 \text{Re}^{0.50} \text{Sc}^{0.33}) / r_p$
k_R [20]	$\frac{12.5 D_M}{r_p} \left(\frac{1 - \epsilon_p}{\epsilon_p} \right)$
E [14]	$0.71 D_M + r_p u_o^{1.54}$

모사에 사용된 물질은 디에틸에테르($\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$)이고 비점은 34.6°C 이다. 모사조건은 관의 길이가 100 cm로 하였으며, 입자 크기는 45/60 mesh ($r_p = 0.0136$ cm), A_p 와 A_s 는 각각 $13000 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$, $27000 \text{ cm}^2/\text{g}$ 이다 [17]. 온도는 35°C 로 일정하다고 하였으며 크로마토그래피관의 공극률(ϵ)은 0.41 [3], 이동상의 유속(u_o)은 10 cm/sec로 고정하였다.

Table 1에는 모델식에 사용된 매개 변수를 나열하였다. 디에틸에테르의 35°C 에서의 분배 계수(K)는 126.3이다. 분자 확산 계수 (D_M)은 Chen과 Othmer 식에 의해서 구하였다[21]. 액 고정상으로는 디노닐프탈레이트가 사용되었고 박막의 두께(δ)는 liquid loading (액 고정상의 무게와 고체 충전물의 무게의 비)이 20 %인 경우 $0.127 \mu\text{m}$ 로 계산되며 이 경우 입자 내부 공극률(ϵ_p)은 다음식에 의해서

$$\epsilon_p = \epsilon'_p - \delta A_p \quad (16)$$

0.66 [22]으로 된다. ϵ'_p 는 액 고정상이 없는 경우의 입자 내부 공극률이다. 위 식에 의해서 박막의 두께가 0.2, 0.3, 0.4, 0.5 μm 가 됨에 따라 입자 내부 공극률은 각각 0.52, 0.39, 0.26, 0.13이다.

4. 결과 및 고찰

일정한 두께를 가진 액 고정상의 수학적 모델에 사용된 매개 변수중에서 축 방향 분산 계수를 제외한 선형기-액 크로마토그래피 peak의 비대칭에 관여한다고 생각되는 D_e , D_i , K, δ 의 영향을 고찰하였다.

4-1. D_e 와 D_i 의 영향

Fig. 1은 고정된 액 고정상에서의 확산 계수(D_i , $6.5 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{sec}$)와 분배 계수 (K, 126.3)에서 세공 내부 확산 계수 (D_e)의 크기에 따른 peak의 형태를 보여주고 있다. Frequency 영역에서의 매개 변수 산출법에 의한 D_e 의 값은 $0.001 \text{ cm}^2/\text{sec}$ 이다 [14]. 이 범위와 이 보다

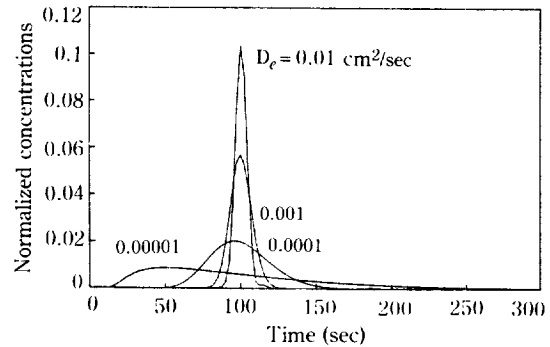


Fig. 1. Effect of D_e on elution peaks.
($D_i = 6.5 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{sec}$, $K = 126.3$)

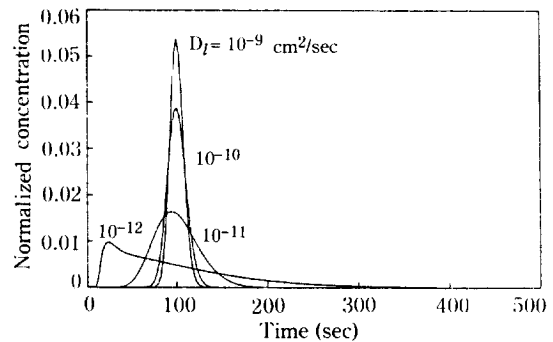


Fig. 2. Effect of D_i on elution peaks.
($D_e = 0.001 \text{ cm}^2/\text{sec}$, $K = 126.3$)

큰 값 ($0.01 \text{ cm}^2/\text{sec}$)에서는 peak가 대칭성을 갖고 또한 관의 효율이 매우 크다는 것을 알 수 있다. 세공 내부 확산 계수가 크면 물질이 세공에서 액 고정상보다는 역확산에 의하여 고체 충전물을 빠져나가 관내에서의 체류시간이 작아져서 빨리 나온다. 그러나 이와는 반대로 D_e 가 작아짐에 따라서 물질이 세공 내부로 더욱 깊숙이 확산되어 들어가며 결과적으로 peak의 모양이 긴 tail을 갖는 비대칭이 된다.

세공 내부 확산 계수(D_e , $0.001 \text{ cm}^2/\text{sec}$)와 분배 계수 (K, 126.3)를 일정한 값으로 유지시키면서 액 고정상의 확산 계수(D_i)의 변화에 따른 peak의 형태가 Fig. 2에 나타나 있다. 디에틸에테르와 이동상으로 질소가 사용되고 35°C 의 조건에서 Wilke와 Chang식 [23]에 의한 액 고정상의 값은 $6.5 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 이다. 이 값과 $10^{-9} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 의 범위에서는 peak의 모양이 Fig. 2에서 보는 바와 같이 대칭성과 고효율 (high efficiency)을 가짐을 알 수 있다. 이 값이 $10^{-10} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 이하로 작아짐에 따라서 peak는 점점 폭이 넓어지고 긴 tail을 갖는 비대칭이 된다. 내부 확산 계수와 액 고정상의 확산 계

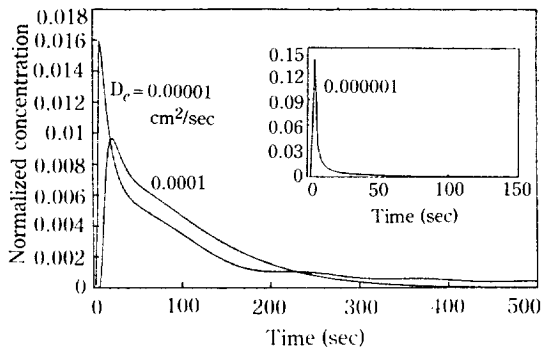


Fig. 3. Asymmetry in elution peaks at low D_e and D_r
($D_e = 10^{-12}$ cm²/sec, $K = 126.3$)

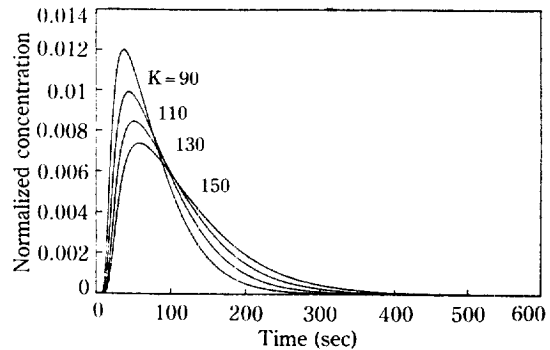


Fig. 5. Asymmetry in elution peaks with K at low D_e
($D_e = 0.000001$, $D_r = 6.5 \times 10^{-7}$ cm²/sec)

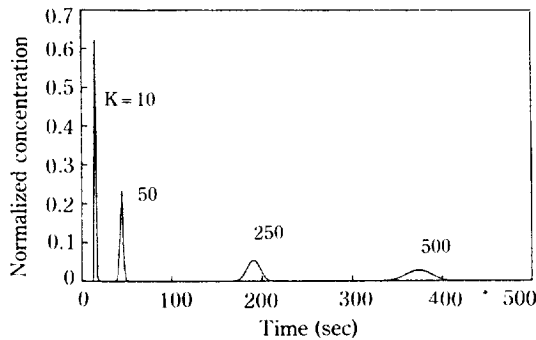


Fig. 4. Effect of K on elution peaks.
($D_e = 0.001$, $D_r = 6.5 \times 10^{-12}$ cm²/sec)

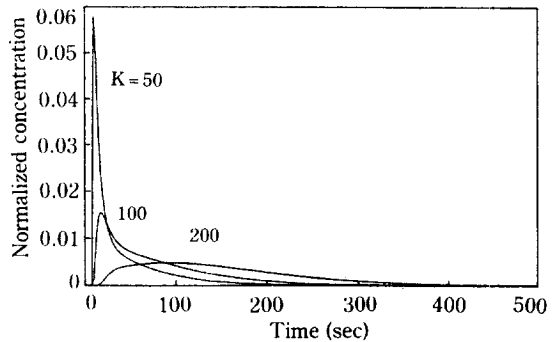


Fig. 6. Asymmetry in elution peaks with K at low D_r
($D_e = 0.001$, $D_r = 6.5 \times 10^{-12}$ cm²/sec)

수의 비대칭성이 생기는 값의 차이는 전자는 기체상 태이고, 후자는 액체 상태이기 때문이다.

Fig. 3에서는 액 고정상의 확산 계수가 매우 작고 (10^{-12} cm²/sec), 세공 내부 확산 계수도 비대칭성이 생기기 시작하는 조건에서의 peak의 형태가 나타나 있다. 비교하기 쉽도록 내부 확산 계수가 제일 작은 경우 (0.000001 cm²/sec)는 이 그림내에 삽입하였다. 확산 계수들이 작으면 물질이 액 고정상으로 용해되고 또한 액 고정상을 빠져 나오는데 오랜 시간이 소요되어 peak의 폭은 넓어지게 된다. 그러나 이 값들이 더욱 작아지면 액 고정상에 용해될 정도의 시간이 충분하지 못하여서 결과적으로 관내의 체류시간이 매우 작아져서 초기에서부터 예리한 peak가 나오기 시작한다.

4-2. K의 영향

기-액 크로마토그래피에서 분배 계수(K)는 관내의 액 고정상의 부피와 단위 이동상 부피당 물질의 무게 비로서 정의된다[24]. 크로마토그래피에서 물질이 분

리되는 원리는 물질마다 액 고정상과의 고유의 분배 계수의 차이가 있기 때문이다. 분배계수가 작으면 관 내의 체류시간이 작아져서 빨리 나오게 된다. 동일한 물질에 대해서도 Fig. 4에서 보는 바와 같이 분배계수의 크기에 따라 peak의 체류시간과 효율이 달라진다. 이 경우의 세공 내부 확산 계수와 액 고정상의 확산 계수는 각각 0.001 , 6.5×10^{-7} cm²/sec이며 이 조건하에서는 분배 계수의 크기와 상관없이 peak가 대칭이다. 그러나 세공 내부 확산 계수가 작거나(Fig. 5) 액 고정상의 확산 계수가 작으면(Fig. 6), 분배 계수가 증가함에 따라 peak의 비대칭 정도가 심해진다. 이는 체류시간에 직접 영향을 미치는 분배 계수와 작은 확산 계수의 복합에 의해서 peak가 비대칭이 되기 때문이다.

4-3. δ 의 영향

분배 크로마토그래피가 흡착 크로마토그래피(adsorption chromatography) 보다 좋은 점의 하나는 분

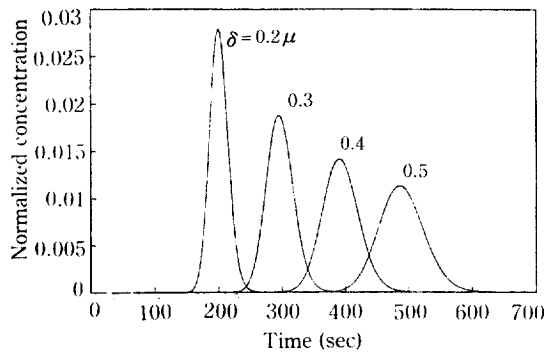


Fig. 7. Effect of δ on elution peaks.

($D_e = 0.001$, $D_l = 6.5 \times 10^{-7}$ cm²/sec, $K = 126.3$)

리하고자 하는 물질의 다양성에 있다. 이는 이용할 수 있는 액 고정상이 많다는 것이다. 기-액 크로마토그래피의 고체 충전물 내부는 고체, 액 고정상, 이동상이 지날 수 있는 부분(pore spacing)의 세 부분으로 구성되어 있다. 따라서 액 고정상이 두꺼울수록 물질이 세공으로 확산되어 액 고정상으로 깊이 침투하여 관 밖으로 나오는 시간이 오래 걸리면서 폭이 넓어진다(Fig. 7). 분배 계수의 경우와 같이(Fig. 5), 내부 확산 계수가 작으면(0.000001 cm²/sec) 액 고정상 박막의 두께에 따라 비대칭성이 분배 계수보다 두드러진다. 특히 $\delta = 0.5 \mu\text{m}$ 일 때 tail이 매우 길어서 용출시간은 약 1800초 정도까지 된다(Fig. 8).

5. 결 론

축 방향 분산, 입자간 물질 전달, 세공내의 확산, 액 고정상에서의 확산을 고려한 수학적 모델을 이용하여 peak의 비대칭성에 대한 결과를 요약하면 다음과 같다.

1. 작은 내부 확산 계수(<0.0001 cm²/sec) 또는 작은 액 고정상의 확산 계수($<10^{-11}$ cm²/sec)에서는 peak가 비대칭이 되는 조건이다. 또한 이 두 확산 계수가 동시에 작은 조건하에서는 peak의 높이가 초기에 급격히 증가하고 긴 tail을 갖는 형태를 가졌다.

2. 위의 작은 확산 계수의 조건하에서는 분배 계수 또는 액 고정상의 두께가 커지면 peak가 비대칭이 되었는데 액 고정상의 두께는 peak의 tail에 큰 영향을 미쳤다.

3. 1과 2의 결과로부터 긴 tail을 갖는 비대칭의 peak를 피할 수 있는 조건이 제시된다.

NOMENCLATURE

A_p : surface area of porous particle per unit volume

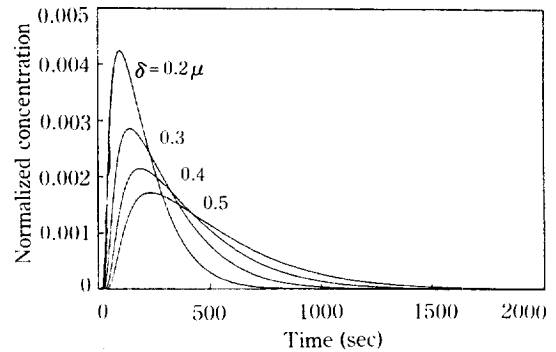


Fig. 8. Asymmetry in elution peaks with δ at low D_e .

($D_e = 0.000001$, $D_l = 6.5 \times 10^{-7}$ cm²/sec, $K = 126.3$)

- [cm²/cm³]
 A_s : surface area of porous particle per unit mass [cm²/g]
 c : concentration of solute in mobile phase [gmol/cm³]
 c_o : inlet concentration of solute [gmol/cm³]
 $C(s)$: Laplace transform of $c(t)$
 D_e : intraparticle diffusivity [cm²/sec]
 D_l : diffusivity in SLP [cm²/sec]
 D_M : molecular diffusivity [cm²/sec]
 E : axial dispersion coefficient [cm²/sec]
 k_f : interparticle mass transfer coefficient [cm/sec]
 k_g : intraparticle mass transfer coefficient with respect to SLP [cm/sec]
 K : partition coefficient
 L : column length [cm]
 n : concentration of solute in SLP [gmol/cm³]
 q : concentration of solute in pore spacing [gmol/cm³]
 r : radial distance [cm]
 R : gas constant
 Re : Reynolds No.
 r_p : radius of porous particle [cm]
 s : variable of Laplace transform
 Sc : Schmidt No.
 SLP : stationary liquid phase
 t : time [sec]
 T : column temperature [K]
 u : interstitial velocity of carrier gas [cm/sec]
 u_o : superficial velocity of carrier gas [cm/sec]
 w_L : weight of SLP [g]
 w_s : weight of solid support [g]
 x : distance perpendicular to surface of porous particle [cm]
 z : axial distance [cm]

Greek Letters

- $\lambda, \lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$: values defined by Eq. (12) to Eq. (15)
 δ : film thickness of SLP [μm]
 ϵ : void fraction of chromatographic column
 ϵ_p : intraparticle porosity with presence of SLP
 ϵ'_p : intraparticle porosity with the uncoated porous particle
 ρ_L : density of SLP [g/cm^3]

REFERENCES

- Bailly, M. and Tondeur, D.: *Chem. Eng. Sci.*, **37**, 1199 (1982).
- Barker, P.E., England, K. and Vlachogiannis, G.: *Chem. Eng. Res. Des.*, **61**, 241 (1983).
- Nogare, S.D. and Juvet, R.S.: "Gas-Liquid Chromatography: Theory and Practice", John Wiley & Sons, Inc., New York (1962).
- Funk, J.E. and Houghton, G.: *Nature*, **29**, 389 (1960).
- Vink, H.: *J. Chromatogr.*, **20**, 305 (1965).
- Vink, H.: *J. Chromatogr.*, **20**, 496 (1965).
- Vink, H.: *J. Chromatogr.*, **25**, 71 (1966).
- Giddings, J.C.: "Dynamics of Chromatography: Part I. Principles and Theory", Marcel Dekker, Inc., New York (1965).
- Yamazaki, H.: *J. Chromatogr.*, **27**, 14 (1967).
- Kocirik, M.: *J. Chromatogr.*, **30**, 459 (1967).
- Houghton, G.: *J. Chromatogr.*, **15**, 5 (1964).
- Row, K.H.: Ph.D. Thesis, Korea Advanced Institute of Science & Technology, Seoul (1986).
- Row, K.H. and Lee, W.K.: *Korean J. Chem. Eng.*, **3**, 7 (1986).
- Row, K.H. and Lee, W.K.: *J. Chem. Eng. Japan*, **19**, 173 (1986).
- Alkarasani, M.A. and McCoy, B.J.: *Chem. Eng. J.*, **23**, 81 (1982).
- Dang, N.D.P. and Gibilaro, L.G.: *Chem. Eng. J.*, **8**, 157 (1974).
- Chromosorb Diatomite Supports for Gas-Liquid Chromatography, Johns-Manville (1984).
- Moon, I., Row, K.H. and Lee, W.K.: *Korean J. Chem. Eng.*, **2**, 155 (1985).
- Foo, S.C. and Rice, R.G.: *AIChE J.*, **21**, 16 (1975).
- Ergun, S.: *Chem. Eng. Pro.*, **48**, 227 (1952).
- Chen, N.H. and Othmer, D.F.: *J. Chem. Eng. Data*, **7**, 37 (1962).
- Row, K.H. and Lee, W.K.: "Separation by Gas-Liquid Chromatography", Cheremisinoff, N.P. (Editor), Handbook of Heat and Mass Transfer, Vol. 3: Catalysis, Kinetics, and Reactor Engineering, Chapter 22, Gulf Publishing Company, Houston (1989).
- Wilke, C.R. and Chang, P.: *AIChE J.*, **1**, 264 (1955).
- McNair, H.M. and Bonelli, A.J.P.: "Basic Gas Chromatography", Varian Aerograph, Berkeley (1969).