

사슬길이가 다른 알킬벤젠술폰산 수용액에서 이소부틸렌의 반응성 흡수와 용해도

임치택* · 이규종 · 김종득

한국과학기술원 화학공학과
(1990년 8월 4일 접수, 1990년 11월 1일 채택)

Reactive Absorption and Solubilities of Isobutylene in the Aqueous Solutions of Alkylbenzenesulfonic Acids with Different Chain Lengths.

Chi-Taek Lim*, Kyu-Jong Lee and Jong-Duk Kim

Department of Chemical Engineering, Korea Advanced Institute of Science and Technology, P.O. Box 150,
Cheongryang, Seoul 130-650

(Received 4 August 1990; accepted 1 November 1990)

요 약

p-Toluenesulfonic acid, ethylbenzenesulfonic acid, dodecylbenzenesulfonic acid, 황산 등 산용액에서 이소부틸렌의 용해도를 측정하고 균일 용액의 산 매체 중에서 산의 작용을 화학적 복합체 모델을 이용하여 설명하였다. 산의 농도의 증가에 따라 용해도는 급격히 증가하였는데 이는 산에 의한 산 복합체 혹은 화학적 반응에 의한 t-butyl alcohol이 생성되기 때문이다. 산의 알킬기의 사슬이 증가하면, 저 농도에서는 몰당 용해효율이 증가하나, 고농도에서는 그 효율이 감소하였다. 그러나 화학적 전환이 예상되는 농도 이상에서는 오히려 증가하여 전이 농도에서 최소치를 나타내었다. 이소부틸렌의 복합체 형성에 의한 평형 반응과 Wilson 모델을 고려하여 활동도 계수를 계산하였는데 계산에 이용된 모든 산에서 화학 평형상수에 따른 영향이 크게 나타났다. 특히 p-toluenesulfonic acid의 경우 황산이나 ethylbenzenesulfonic acid의 경우보다 활동도 계수를 크게 저하시켜 같은 농도에서 산의 흡수효율이 증가하였다. 일정한 산 농도에서 p-toluenesulfonic acid와 dodecylbenzenesulfonic acid의 비를 조절하여 혼합용매를 만들어 이소부틸렌을 흡수시킨 결과 용해효율은 선형적으로 증감하고 있었다. 이는 흡수현상이 마이셀 등 내부 구조에 의한 용해라기 보다는 산도에 의한 화학적 복합체의 형성이 주된 흡수기구이기 때문이다.

Abstract—In the aqueous solutions of p-toluenesulfonic acid, ethylbenzenesulfonic acid, dodecylbenzenesulfonic acid, and sulfuric acid, the solubilities of isobutylene were determined by the volumetric method at 33°C. Following the pseudobinary complexation model, the activities of isobutylene were determined for all acids, based on the Wilson model incorporated with the chemical theory. In solubilizing isobutylene, the significant increase of the equilibrium constant K, and the chemical conversion to tert-butyl alcohol suggested that the chemical complexation of isobutylene with acids might play a key role in the mechanism of the solubilization. By increasing the chain length of alkylbenzenesulfonic acids, it is also found that the efficiencies of acids in solubilizing isobutylene were enhanced at lower concen-

*현주소: 호남정유(주)

trations, but significantly reduced at higher concentrations. After a transition concentration where there appeared minima, the efficiencies of acids were greatly enhanced, indicating that the chemical conversion to *t*-butyl alcohol is triggered by acids. Further, the solubilizing efficiencies of mixed acids consisting of *p*-toluenesulfonic acid and dodecylbenzenesulfonic acid, linearly decreased depending on the effective chain length at a fixed molar concentration of acids, and it may be attributed to the formation of complex by acid rather than to the incorporation of isobutylene into the micelles.

1. 서 론

C₄ 잔사유로부터 이소부틸렌을 회수하는 공정은 공업적으로 황산에 의한 추출, 염산 및 금속 염화물에 의한 흡착 및 탈착, 황산으로 중합한 후 접촉 분해하기도 하나, 이들은 반응기의 부식성이 문제가 될 뿐 아니라 수율이 낮다는 큰 결점을 갖고 있다[1-3]. 최근에는 이러한 분리법에서 야기되는 여러 문제점들을 개선하기 위하여 *p*-toluenesulfonic acid(PTSA)를 매체로 하여 고순도의 이소부틸렌을 분리할 수 있음이 알려졌다[3]. 이러한 분리 공정은 C₄-유분과 흡수제의 접촉에 의한 흡수 공정과 이소부틸렌과 용매의 분리 회수라는 두 가지의 공정으로 되어 있다. 따라서 고압에서의 흡수와 저압에서의 탈착이라는 압력 선택형 조작이 필요하며, 그 용해도는 장치 설계의 중요한 자료가 된다. 이 때의 산 용액으로 황산, PTSA를 사용할 경우 용해도의 증가를 보고한 바 있으나[3, 4], 술포산기를 갖는 알킬벤젠계의 탄화수소기의 영향과 역할에 대한 이해가 부족한 실정이다.

이소부틸렌은 액상의 술포산 수용액에 흡수되어 복합체 상태로 존재하며, 산의 농도가 진하거나 반응온도가 높을 때는 복합체가 탈수되어 *tert*-butyl alcohol(TBA)로 전환된다[5]. 이 TBA는 액상의 표면장력, 점도 등을 변화시켜, 다시 이소부틸렌의 흡수에 영향을 끼치게 되어 이소부틸렌의 용해도를 현저하게 변화시킨다[1]. 이러한 이소부틸렌의 흡수현상은 화학반응을 수반하며 더구나 산의 농도가 진할 경우에는 복합체가 탈수되어 TBA가 형성되는 제 2의 반응이 진행되기 때문에 흡수현상을 정량적으로 묘사하기는 쉽지 않다. 일반적으로 흡수에 대하여 묽은 용액에서 Henry 상수에 대해 Setchnow의 관계식이나 다항전개에 의한 방법을 주로 이용해 왔으나[5], 이러한 관계식들은 산의 농도가 진할 때는 상당한 오차를 유발하며 결정해야 할 매개 변수가 많을 뿐만 아니라 액상에 존재하는 반응 생성물이 용해에 끼치는 영향을 거의 고려할 수 없고 용액내의 물리적 현상에 대하여 아무런 설명을 할 수 없다는 단점을 지니고 있다. 김 등[3, 4]은 묽은 농도의

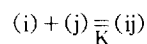
산(acid)에 불포화 탄화수소가 용해할 때의 반응 메카니즘에 준하여 이소부틸렌이 PTSA 수용액에 용해할 때의 가상적인 메카니즘에 따라 화학복합체 모델을 선정하고 가상 이성분(pseudobinary) 모델로 열역학적 계산을 수행하였다. 따라서 액상에서 일어나는 화학반응을 묘사할 수 있는 용액 모델을 이용하면 어느 정도까지는 정량적으로 데이터를 분석할 수 있다.

기-액 흡수 분리에서 흡수정도는 상평형 등식에 의하여 결정되는데 기상과 액상이 평형상태에 존재하기 위하여는 두 상간의 플루게시티(fugacity)가 같아야 한다. 즉,

$$y_i P = x_i \gamma_i P_{i, sat} \quad (1)$$

이며, y_i 는 기상에서의 i 의 몰분율, P 는 총압력, 그리고 x_i 는 액상에서의 i 의 몰분율, $P_{i, sat}$ 는 i 성분의 포화증기압이며 γ_i 는 i 성분의 활동도 계수이다. 여기서 저압에서 기상의 상태가 이상성에 가까우므로 기상의 플루게시티계수와 기준상태의 플루게시티 계수의 비를 1로 두었다.

2개 또는 그 이상의 순수한 액체들의 혼합물의 성질은 액상 중에서의 분자간 인력에 의하여 결정된다[6-8]. Dolezalek은 혼합물을 이루고 있는 구성분자에는 반응초기의 구성분자 i, j 는 물론 그 밖의 여러 가지 중간체가 존재하며, 용액은 이들의 이상적인 혼합물이라 가정하였고, van Laar는 i, j 이외의 어떠한 분자종의 존재도 무시하고 $i-i, i-j$ 그리고 $j-j$ 사이에 작용하는 분자간 힘의 차이로 설명하였다[8]. 그러나 포화된 비극성 액체의 단순한 용액에 대하여 화학적 힘을 무시하는 것은 타당하지만 수소 결합이나 전하의 이동으로 복합체(complex)를 형성하는 혼합물에 대하여 화학적 힘을 무시할 수는 없다[6-8]. 따라서 계의 과잉에너지는 물리적인 것과 화학적인 것의 합으로 생각할 수 있다. 성분 i 와 j 가 화학적으로 결합하여 가상적인 중간체 ij 를 만든다고 생각하고 이 때의 평형상수를 K 로 두면,



로 나타낼 수 있다. 여기서 K 는 i, j 가 ij 복합체를 이룰

때의 화학 평형상수이다. Prigogine과 Defay[9]와 같이 측정 가능한 성분의 반응 초기의 활동도 계수와 평형 상태의 활동도 계수를 다음과 같이 놓으면[10],

$$\gamma_i = \delta_i \gamma_i' \quad (2)$$

여기서 δ_i 는 화학적인 결합에 의한 활동도이며 활동도 계수 γ_i' 는 기존의 적절한 물리적 모델[6, 7]을 이용하면 된다.

화학적 영향은 혼합물내에서 성분 i 와 성분 j 가 서로 강하게 작용하여 복합체(complex) ij 를 형성한다고 보아 Dolezalek의 가정에 따라 각 종들의 활동도는 혼합초기의 물분자로 계산되며 활동도 계수는 다음 식으로 주어진다[9].

$$\delta_i = \frac{a_i}{x_i} = \frac{kx_i - 2 + 2(1 - kx_i x_j)^{1/2}}{kx_i^2} \quad (3)$$

여기서 $k = 4K/(K+1)$ 이며 K 값에 따라 0에서 4의 값을 갖는 반응척도에 대한 매개 변수이다. 그러나 이 값은 앞서 제시된 바와 같이 액상에서 일어나는 여러 가지의 물리 화학적 현상을 대표하고 있는 만큼[3] 각 산들의 분자구조와 용해능력의 연구에는 어려움이 없지 않다.

본 연구에서는 이소부틸렌의 용해도에 대한 술폰산의 알킬기에 따른 용해도를 살펴보고 이소부틸렌-산(isobutylene-acid) 용액을 가상적인 이성분계(pseudobinary)에 대한 복합체 형성 이론을 이용하여 흡수에 대한 열역학적인 검토를 수행하고 분자 구조적 특징에 따른 영향을 검토하고자 한다.

2. 실험방법 및 장치

실험에 사용된 시료는 황산 99.8%외에 유기산들은 모두 동경화성(Tokyo Kasei) 제품으로 p-toluenesulfonic acid(PTSA) 99%, 이소부틸렌 99.3%, ethylbenzenesulfonic acid(EBSA) 99%, dodecylbenzenesulfonic acid(DBSA) 98.5%의 높은 순도를 갖는 제품이므로 정제하지 않고 사용하였다. 증류수는 Wheaton사의 Autostill 5 증류기로 이중 증류하여 사용하였다.

저압(최고 3기압)에서의 용해도를 측정할 수 있는 장치를 제작 설치하여 PTSA의 용해도 측정과 같은 방법으로 용해도를 측정하였으며[3], 기기배치, 실험 방법, 정확도는 앞서 발표한 바와 같다[3, 4]. 물의 부분압을 측정하기 위하여 isoteniscope를 제작하여 설치하였다. 항온조는 0.5°C로 유지하고, 압력의 급격한 변

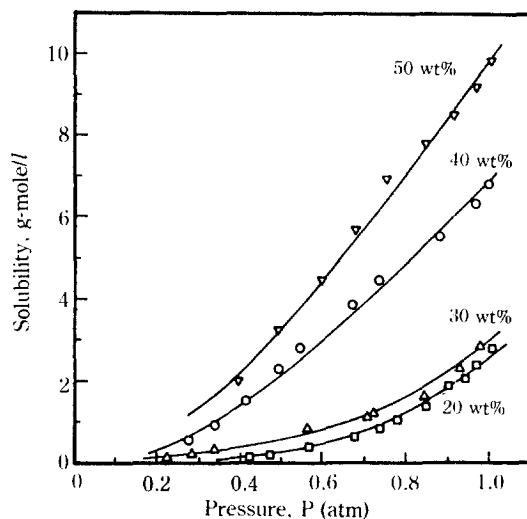


Fig. 1. Solubilities of isobutylene in aqueous solutions of ethylbenzenesulfonic acid at 33°C.

화를 막기 위해 pyrex로 된 2000 ml의 진공 완충장치를 설치하고, 압력을 조절하는 공기 주입선에는 고 진공 콧을 사용하였다. 유기산 수용액이 주입되는 용기는 부피가 20 ml이며, pyrex로 제작하였다.

3. 결과 및 검토

3-1. 유기산에서의 이소부틸렌의 용해도

저온, 저압에서 여러 가지 조성의 알킬벤젠술폰산 수용액에 대하여 이소부틸렌의 용해도를 측정하였다. 이소부틸렌의 용해도를 계산하기 위하여는 이온을 포함하는 4성분계, 또는 5성분계 계산을 하여야 하나 반응액상의 조성을 알 수 없으므로 가상 이성분계로 가정하여 계산을 수행하였다[3]. 각 유기산의 농도를 일정하게 두고 기상의 압력 변화에 따라서 용해도의 변화를 관찰하면 압력의 증가에 따라 용해도도 증가하는 것이 관찰되었다[3, 4]. EBSA의 농도를 일정하게 두고 용해도를 측정하여 Fig. 1에 예시하였다. 본 실험 조건하에서 PTSA, SA와 EBSA 수용액 모두 20 wt%에서는 용해도가 0.0028-0.0031(gmole/cc)로 작은 값을 보이고 있으나 40 wt%에서는 급격히 증가한 값을 보이고 있다. 각 압력에서 용해도는 PTSA가 가장 크며, SA, EBSA, DBSA 수용액 순이었다.

Fig. 2는 일정한 압력하에서 산의 농도변화에 따른 용해도 변화를 도시하였다. 반응시간을 충분히 하면서

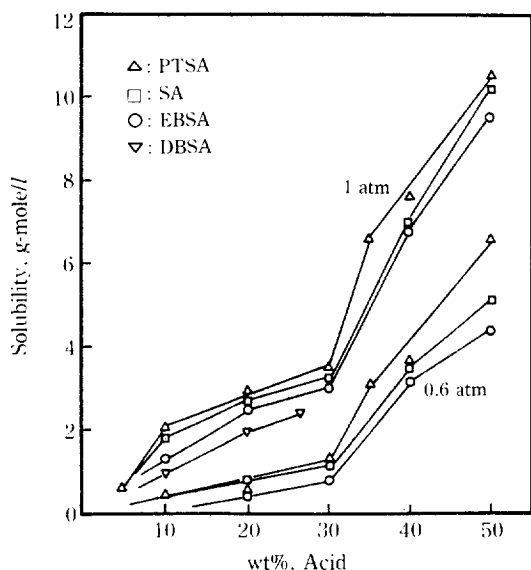


Fig. 2. Solubilities of isobutylene in aqueous solutions of acids at 1 atm and 0.6 atm and at 33°C.

33°C와 일정한 압력에서 유기산용액의 농도를 바꾸어 가면서 용해도를 관찰하면, 용해도는 일반적으로 산의 농도가 증가함에 따라 증가하였는데, 이는 이소부틸렌의 π -전자 때문에 Lewis 염기로서 작용할 수 있기 때문이다[6-8]. 또한 증가폭은 저농도에서 보다 고농도에서 크게 나타나는데, 이는 산의 농도가 증가함에 따라 이소부틸렌을 용해하는 것 이외에도 다른 용해 메카니즘이 포함되어 나타나는 현상이며, G.C. 분석시 상당량의 TBA가 관찰되었다[3]. 이소부틸렌의 용해도는 반응압력에 따라 크게 좌우되며, 산의 농도가 묽은 경우보다 진할 경우에 더 크게 나타났다. 이러한 현상은 압력이 증가함에 따라 물리적 흡수는 물론 화학반응이 더 잘 일어나 용해도를 증가시키는 것으로 해석할 수 있다.

Fig. 1, 2에서는 각 유기산에 따라 수용액의 각 농도에서 압력이 증가함에 따라 이소부틸렌의 용해도가 증가하고 있다. 20 wt% 유기산 수용액에서의 이소부틸렌의 용해도는 저압에서는 큰 변화가 없다가 압력이 증가하면서 용해도가 서서히 증가하고 있으며, 40 wt%에서는 압력이 증가함에 따라 급격히 용해도가 증가하고 있다. 1기압하에서도 유사한 경향을 보여 주고 있다. 이러한 경향은 공통적으로 나타나 약 30 wt%까지를 보면 액 중에서의 용해에는 한계점이 있는 것으로 생각된다. 즉 산의 농도가 진해지면 이소부틸

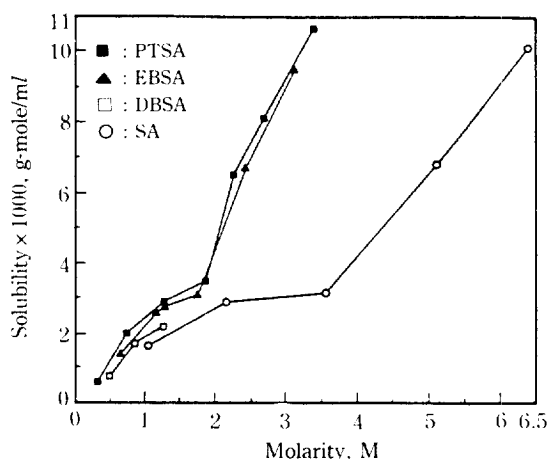


Fig. 3. Solubilities of isobutylene in various molar concentrations of acids at 1 atm and 33°C.

렌과 산과의 사이에 일어나는 상호작용 이외에 산 자체의 해리(dissociation) 정도의 변화나 유기산 분자들 간의 상호작용에 의하여 활동도가 감소할 수 있다. 해리의 경우 산의 농도 증가에 따라 양성자(proton)의 양은 증가하나 해리평형에 도달하게 되므로 모든 산에 대하여 유사한 경향을 보일 것으로 예상된다. 한편 산 분자들 사이의 상호작용은 자발적인 결집체인 마이셀(micelles)이 형성되므로 분자들의 활동도를 저해할 것으로 생각되나 이는 DBSA의 경우 이외에는 가능하지 않기 때문에 전자의 가능성이 더욱 높다고 할 수 있다. 따라서 본 실험실에서 제안된 산-염기(proton-base) 상호작용[3]이 본 실험 자료의 설명에 적당하다고 생각된다. 이 실험자료를 Fig. 3에서처럼 산의 몰농도로 바꾸어 보면 몰농도에서의 용해도를 나타낼 수 있다. 이 때 황산의 경우 산의 해리정도는 높으나 음이온들의 역할이 유기산과는 반대의 역할을 하고 있음을 알 수 있다. 황산의 경우 음이온은 이온세기를 증가시켜 용해하고자 하는 이소부틸렌에 대하여 염의 작용을 하는 반면 다른 음이온들은 이온세기를 증가시키나 스스로 이소부틸렌에 대한 용매의 역할을 하게 되므로 용해량을 더욱 향상시키는 효과를 나타내게 된다. 그러나 사슬길이의 증가는 자기 결집성도 증가시키기 때문에 전체적으로 산의 활동도는 수소이온 농도, 이온세기, 용매 작용, 분자들의 자기결집(micellization)에 의한 종합적인 현상으로 파악해야 한다. 황산의 경우는 수소이온과 이온의 세기로, PTSA, EBSA는 여기에 사슬길이에 의한 용매현상이 추가되어야 하며 DBSA는 사슬간의 상호작용에 의하여 위의 모든

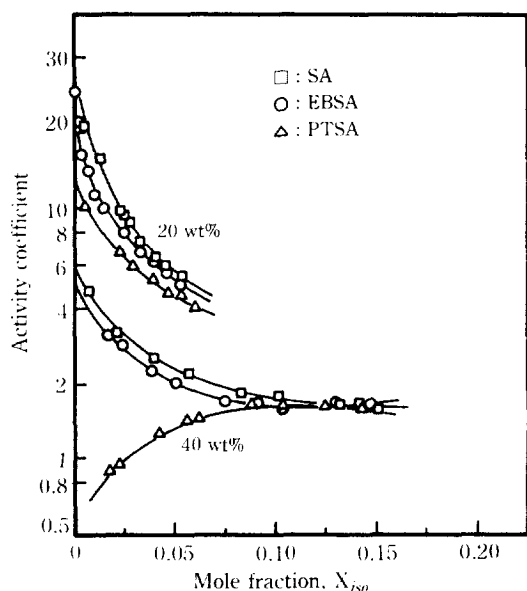


Fig. 4. Activity coefficients of isobutylene in aqueous solutions of acids.

현상 뿐만 아니라 분자결집체의 효과가 상대적으로 크게 작용한다. 여기서 수소이온 농도와 용매는 용해도를 증가시키는 방향으로, 이온세기와 자기결집은 감소시키는 방향으로 작용하게 된다.

3-2. 활동도 계수

식(1)에서 보는 바와 같이 액상에 있어서 이소부틸렌의 용해도는 액상에서의 활동도 계수가 중요한 함수이다. 활동도 계수가 작은 값이면 큰 값보다 흡수 효율이 뛰어나다고 말할 수 있으며, 순수한 액체에 가까우면 활동도 계수는 1이 된다. 그러므로 P_1 은 용매의 포화 증기압과 같게 되며, 용질의 부분압력(P_2)는 전체 압력에서 실험으로 측정된 용매의 증기압을 빼면 된다. 33°C에서 용질인 이소부틸렌의 포화증기압으로 3.787 기압을 이용하였다. 데이터를 정량적으로 해석하기 위하여 액상 용액은 평형을 이루며 흡수시 TBA로의 전환은 없다고 가정한다. 그러면 등식(1)을 이용할 수 있고 γ_1 는 기존의 적절한 물리적 모델을 이용하면 된다 [3]. PTSA의 경우 산의 농도에 따라 물리적 흡수를 Redlich-Kister 모델(3 parameter)로 고려해 주면서 화학 평형의 K값의 변화에 따른 이소부틸렌의 활동도 계수 γ_2 의 값을 도출하여 보았는데 비교적 γ_2 의 거동을 잘 묘사할 수 있었다[3]. 또한 K의 값이 증가함에 따라 γ_2 의 값이 감소함을 알 수 있는데, 위의 사실들로부터 활동도 계수는 K에 의하여 크게 변화하며, 세부변동은

Table 1. Equilibrium constants and Wilson parameters*

Wt%		K	A_{12}	A_{21}
EBSA	50%	0.1150	1.9902	0.1723
	40%	0.0976	1.6089	0.1531
	30%	0.0100	1.2925	0.0628
	20%	0.0050	1.1770	0.0154
SA	50%	0.0983	1.7994	0.1342
	40%	0.0504	1.5249	0.1276
	30%	0.0050	1.1153	0.0771
	20%	0.0032	1.0109	0.0740
PTSA	50%	0.5204	0.0266	1.7834
	40%	0.4770	0.0786	1.1415
	30%	0.0705	0.9355	0.1350
	20%	0.0583	0.9949	0.0383

* Wilson model

$$\frac{g^E}{RT} = -x_1 \ln(x_1 + A_{12}x_2) - x_2 \ln(x_2 + A_{21}x_1)$$

물리적 상호작용에 의하여 결정됨을 알 수 있었다.

Fig. 4에는 EBSA, SA, PTSA 수용액에서 이소부틸렌의 활동도 계수를 산의 조성에 대하여 나타내었다. 각 점들은 실험결과이며, 선들은 Wilson식을 고려한 식 (2)로 실험결과를 만족시키는 매개 변수들을 Marquart 방법으로 최적화하여 나타낸 것이다. PTSA 수용액에서의 활동도 계수가 EBSA나 SA 수용액보다 훨씬 낮은 것을 볼 수 있으며, 산의 농도가 증가함에 따라 활동도 계수는 점차 감소하고 있으므로 앞에서의 용해도와 같은 해석을 할 수 있다. 즉 낮은 농도에서는 물리적 흡수가 지배적이어서 활동도 계수가 큰 값을 보이며, 용해도 역시 작은 반면에 고농도에서는 화학 복합체 형성이 활발하여 활동도 계수가 현저히 작은 값을 보이면서 이소부틸렌의 용해를 촉진시킨다. 특히 PTSA 경우 1보다 작은 활동도 계수를 보여주고 있다.

Table 1은 계산에 사용된 각 산에서의 값을 나타내었는데 대체로 30 wt% 농도 이하에서는 각 유기산에서의 평형상수 값이 작아도 활동도 계수를 적절히 예측할 수 있었지만 산의 농도가 증가하면 평형상수가 커지면서 예측이 어렵게 된다. 저농도 산 수용액에서 단순히 “물리적 힘”만으로 활동도 계수를 예측할 수 있으나, 고농도 산 수용액에서는 화학반응, 즉 복합체 형성이나 TBA로 전환이 활발하여 예측이 어렵게 되기 때문이다.

3-3. 산의 탄화수소 사슬의 영향

3-3-1. 산 용액의 흡수효율 (efficiency)

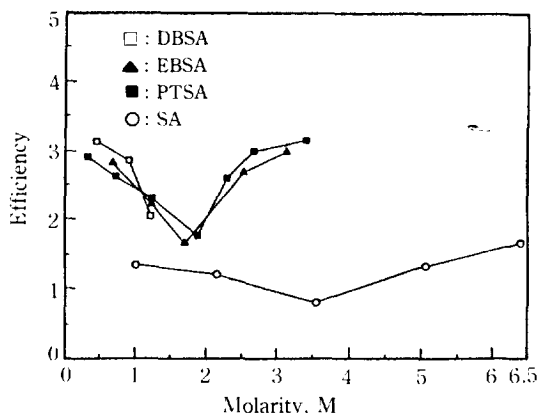


Fig. 5. Solubilization efficiencies of acids for isobutylene. Efficiency was defined as moles of isobutylene absorbed to moles of acid in the solution.

각 유기산 수용액의 이소부틸렌에 대한 흡수효율을 조사하기 위하여 물에 대한 흡수를 무시하고 유기산 1몰당 흡수되는 이소부틸렌의 몰 수를 흡수효율(efficiency)로 정의하여 Fig.5에 각 산의 흡수효율을 농도에 따라 도시하였다. 각 산 수용액에서 농도가 증가함에 따라 흡수효율이 감소하다가 어떤 농도를 경계로 하여 증가하고 있다. 이것은 산 용액에서 흡수는 물리적인 흡수와 화학적인 흡수의 합인데 산의 농도가 증가함에 따라 물리적인 흡수는 감소하고 반면 화학적인 흡수는 점차 증가하여 고농도에서는 아주 큰 흡수효율을 보이는데, 이는 이소부틸렌이 산과 반응하여 복합체를 형성하거나 TBA로 전환을 하기 때문이다. 반면 저농도에서 흡수능이 큰 이유는 물리적인 흡수가 지배적이거나, 산의 농도가 상대적으로 낮으므로 상의 활동도가 크기 때문이다. 이는 순수한 물에 대한 이소부틸렌의 용해도가 0.517×1000^{-1} gmole/cc 이므로 극한의 희박 용액에서 산용액의 흡수효율은 무한대의 값을 갖는 것과 같다. 황산의 흡수효율이 유기산보다 현저히 작은 값을 보이는데 이는 유기산에서 볼 수 있는 사슬의 분자구조에서 현격한 차이가 있기 때문이다. 유기산(R-SO₃H)의 알킬의 탄소 수가 증가함에 따라 저농도에서는 분자가 큰 유기산의 큰 흡수효율을 갖는 반면, 농도의 증가에 따라 급격히 최소점에 이르는 것이 관찰되었다. 이는 저농도에서 탄소 수가 증가함에 따라 유기산의 산도가 증가하나 더 높은 농도에서는 마이셀 혹은 분자 결집으로 상대적 활동도가 감소하기 때문이다. 산의 농도가 높아 최소치 이상에서는 화학적 결합, TBA의 생성과 이소부틸렌에 대한 용해 효과 증대

등에 힘입어 분자당 용해효율이 크게 증가하게 된다.

3-3-2. 혼합 유기산에서의 용해도

Fig. 5에서 유기산의 이소부틸렌의 흡수효율이 1 M 농도를 경계로 유기산의 농도가 낮은 경우에는 사슬 길이가 짧은 유기산의 효율이 큰 분자와 비교하여 상대적으로 작은 값을 갖고 있으나 높은 농도에서는 반대로 큰 값으로 전환되는 현상을 볼 수 있다. 이 영역에서 유기산의 알킬에 대한 효과를 알아보기 위하여 알킬의 탄소 수가 1인 PTSA와 12인 DBSA 및 그 혼합액을 사용하여 일정한 유효길이(effective length, L)를 갖는 혼합한 유기산 수용액을 제조하여 이소부틸렌의 용해도를 측정하였다. 전체 산의 몰 수가 일정하도록 1.226 gmole/cc로 고정하고 DBSA와 PTSA를 변화하여 그 상대적인 양을 조정하여 혼합 용액의 유효길이를 다음과 같이 결정하였다. 즉,

$$L = \frac{M_b \times 1 + M_d \times 12}{M_b + M_d} = X_b + 12 X_d \quad (4)$$

여기서 M_b 와 M_d 는 각각 PTSA와 DBSA의 몰 수이고 X_b , X_d 는 몰 분율이다. L은 유기산의 평균 길이를 나타내며 여기서는 혼합유기산의 특징을 나타내는 설계 변수로 사용하였다. 실로 이러한 실험은 가상 3 성분계의 계산을 수행하여야 하나 산의 성질이 비슷하고 개별적인 성분의 구분이 무의미하므로(실험상으로도 선형으로 나타났다) 본문에서는 유효사슬길이의 형태로 변수화하였다.

Fig. 6은 1.226 gmole/cc 유기산 수용액에서 유기산의 탄소수가 증가할 때 이소부틸렌의 용해도와 흡수효율을 나타내고 있다. 유효사슬길이가 2로 제조된 유기산 수용액과 순수한 EBSA 수용액에서의 이소부틸렌의 용해도는 거의 일치하였다. 알킬벤젠술포산은 친수성인 술포기와 친유성인 알킬벤젠으로 구성되어 수용액에서 분자들이 해리하고 산에 의한 반응성 흡수가 일어난다. 1.226 gmole/cc의 농도 영역에서는 물리적 흡수 영역으로 단순히 유기산 용액과 이소부틸렌 분자의 물리적 작용으로 주로 흡수가 일어난다. DBSA의 분자들은 서로 결합(self-association)하여 군집된 분자군 상태로 이소부틸렌을 흡수하기 때문에 흡수효율이 농도가 증가함에도 불구하고 크게 감소한다. DBSA가 마이셀을 형성하고 그 농도의 증가에도 불구하고 그 흡수효율이 감소하는 것으로 보아 마이셀 내부에서의 용해보다 DBSA의 산으로서의 역할이 더욱 중요함을 제시하고 있다. 혼합 산용액의 경우 사슬길이의 증가는 마이셀의 양을 증가시키며 대신 자유

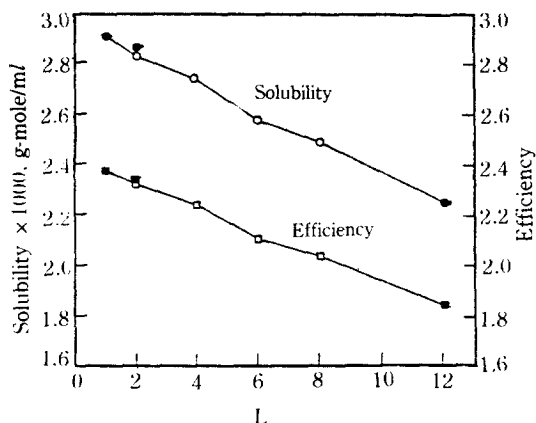


Fig. 6. Solubilities of isobutylene and efficiencies of acids in aqueous solutions of mixed acids of p-toluenesulfonic acid and dodecylbenzenesulfonic acid with effective chain lengths. Effective chain length (L) was defined as $L = \frac{M_p \times 1 + M_d \times 12}{M_p + M_d}$

산농도의 감소를 예측할 수 있는데 역시 산의 효율이 감소하는 것을 알 수 있다. 낮은 산농도의 경우 이와는 반대되는 결과를 얻을 수 있는데 유리산의 농도가 상대적으로 많고 마이셀이 적기 때문에 산에 의한 DBSA에 의한 용해도 증가가 반영되기 때문이다.

같은 친수그룹을 갖으나 소수성 분자단의 사슬길이가 다른 유기산은 분자들끼리의 상호작용과 산의 해리정도가 다를 수가 있고 이로 인한 이소부틸렌의 용해도의 차이를 나타내고 있다. 산농도의 증가에 따라 화학적 전환이 증가하나 산의 단위 분자당 흡수효율의 변화에 영향을 끼치기까지는 1.5-2 gmole/cc의 산농도가 되어야 함도 알 수 있다. 그리고 물리적인 힘이 지배적인 영역에서 유효사슬길이 혹은 혼합 유기산에 따른 변화는 비교적 농도에 따라 선형적으로 변하고 있다. 그러나 유효길이보다 실제 분자단을 바꾸어 전체체가 모두 마이셀화하는 유기산의 경우에도 용해도가 선형적으로 변해갈 것인지는 현재 알려진 바 없고 차후의 연구과제로 남겨 두고자 한다.

5. 결 론

황산, EBSA, DBSA와 PTSA 수용액에 대한 이소부틸렌의 용해도를 주로 1기압 이하 그리고 33°C에서 측정하여 유기산 수용액상에서의 이소부틸렌의 거동을 관찰하였다. 압력이 증가함에 따라 각 유기산 수용액

상에서의 이소부틸렌의 용해도는 산의 농도가 30 wt% 이하에서 서서히 증가하였으며, 고농도에서는 압력에 비례하여 급격히 증가하였다. 전 농도 구간(wt%)에서 유기산의 농도가 증가함에 따라 이소부틸렌의 용해도는 증가하였다. 1기압과 33°C 등온에서 유기산 수용액에 따른 이소부틸렌의 용해도는 PTSA에서 가장 큰 값을 나타냈으며, 다음으로 SA, EBSA, DBSA 순이었다.

측정 범위에서 이소부틸렌의 용해도는 화학반응에 의한 용해도 특성을 뚜렷이 나타내었으며, 이소부틸렌의 복합체 형성에 의한 반응효과를 고려한 활동도 계수를 계산하여 본 결과 화학 평형상수 K의 영향이 크게 나타났다.

유기산의 흡수효율은 어떤 농도 이하에서는 감소하였고 그 농도 이상에서는 유기산의 흡수효율(efficiency)이 크게 증가하였다. 저농도에서는 유기산의 알킬의 탄소 수가 증가함에 따라 유기산의 흡수효율의 감소가 급격하였으며, 황산의 흡수효율은 유기산보다 작은 경향을 보여주고 있다. 유기산의 사슬길이가 마이셀을 형성하는 경우에도 용해효율이 감소하는 것으로 보아 이소부틸렌의 용해는 산에 더욱 지배되고 있음을 알 수 있었다. 사슬길이가 다른 두 산(PTSA, DBSA)을 혼합하여 혼합산용액을 만들어 흡수실험을 하였으나 여기에서 비이상성이 나타나지 않은 것으로 보아 사슬길이에 따른 액상 구조보다 술폰산의 영향이 지배적임을 알 수 있다. 그러나 사슬길이에 따라 용해효율이 감소하고 있는 것은 이 사슬이 산의 세기에 영향을 미치기 때문이다.

감 사

본 연구는 과학재단의 목적 기초 연구비 지원에 의하여 이루어진 연구결과의 일부로서 당 재단에 감사드립니다.

NOMENCLATURE

- a : activity
- A_{12} : Wilson parameter
- A_{21} : Wilson parameter
- K : chemical equilibrium constant
- L : effective chain length of mixed acid
- M_p : moles of p-toluenesulfonic acid
- M_d : moles of dodecylbenzenesulfonic acid
- P : total pressure
- P_i : partial pressure of component i
- $P_{i,sat}$: saturated pressure of pure component i

- x_i : apparent mole fraction of component i in the liquid phase
 y_i : apparent mole fraction of component i in the gas phase
 δ_i : activity coefficient of component i defined by chemical theory
 γ_i : activity coefficient of component i in the liquid phase defined by physico-chemical theory
 γ'_i : activity coefficient of component i in the liquid phase defined by physical model
 DBSA : dodecylbenzenesulfonic acid
 EBSA : ethylbenzenesulfonic acid
 PTSA : para-toluenesulfonic acid
 SA : sulfuric acid
 TBA : tert-butyl alcohol

REFERENCES

1. Gehlawat, J.K. and Scharma, M.M: *Chem. Eng. Sci.*, **23**, 1173 (1968).
2. Popovic, M. and Decker, W.D.: *Chem. Eng. Sci.*, **30**, 913 (1975).
3. 이규중, 김종득, 이윤용: *화학공학*, **24**, 495 (1986).
4. Kim, J.-D., Lim, C.T., Lee, K.J. and Lee, Y.Y.: *Chem. Eng. Sci.*, **43**, 1591 (1988).
5. Decker, W.D.: *J. Chem. Eng. Data*, **21**, 176 (1976).
6. Prausnitz, J.M., Lichtenthaler, R.N. and de Azevedo, E.G.: *Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase-Equilibria*, 2nd ed., Prentice-Hall, Inc. N.J., 1986.
7. Rivas, O.R. and Prausnitz, J.M.: *AIChE J.*, **25**, 975 (1979).
8. Harris, H.G. and Prausnitz, J.M.: *I&EC Fundamentals*, Wilhelm Memorial 8, 180 (1969).
9. Prigogine, I. and Defay, R.: *Chemical Thermodynamics*, Chap. 26, London: Longmans Green & Co. (1954).
10. Taft, R.W.: *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 5372 (1952).