

## 초임계유체에 의한 분산염료의 용해와 Entrainer의 영향

진정호, 배효광  
 영남대학교 응용화학공학부  
 경상시 대동 214-1

## Influence of Entrainer on the Dye Solubility in Supercritical Fluids

Jeong-Ho Jeon, Hyo-Kwang Bae  
 School of Chemical Engineering and Technology, Yeungnam Univ.  
 214-1 Dae-Dong, Kyongsan 714-719, KOREA

## 서론

초임계유체에 소량의 공용매를 첨가하면 염료, Naphthalene, Phenanthrene, Pyrene, Acridine 등과 같이 분자량이 큰 난용성 물질의 용해도가 현저히 증가한다. 본 연구에서는 이와 같은 초임계유체+용질+공용매의 3성분계에서 용질의 용해도를 열역학적인 모델로 추산하고자 한다. 초임계상태에 있는 유체를 고압의 액체로 취급하는 액체확장모델을 사용하여 3성분계의 상평형을 계산하고 고압의 이산화탄소와 소량의 공용매를 포함한 혼합용매 중에 용해하는 용질의 용해도를 정량적으로 추산함으로써 보다 낮은 압력에서 운전될 수 있는 초임계유체 염색공정개발에 필요한 기초데이터를 제공한다.

## 이론식과 계산

소량의 공용매를 포함한 고압의 이산화탄소의 혼합용매 중에 용질의 용해도  $x_2$  는 대강 (1)식으로 표현된다[1].

$$\ln x_2 = \frac{\Delta H^f}{RT} \left( \frac{T}{T_m} - 1 \right) - \ln \gamma_2 \quad (1)$$

여기서  $\Delta H^f$ 는 용질의 용해온도( $T_m$ )에서의 용해열이고 R은 기체상수, T는 절대온도이다.  $\Psi_2$ 는 혼합용매 중에 용질의 활성도계수이다. 소량의 공용매를 포함한 초임계이산화탄소 중에 염료와 같이 용질의 용해도가 극히 적은 경우, Gurdial 등[3]은 Purkayastha와 Walkley[4]가 제안한 유효부피분율( $\Phi^*$ )를 사용하여 다음의 식을 제안하였다.

$$RT \ln \gamma_2 = v_2 [A_{12} \Phi_1^{*2} + A_{23} \Phi_3^{*2} + (A_{12} - A_{13} + A_{23}) \Phi_1^* \Phi_3^*] + RT \left( \ln \frac{\Phi_3^* v_2}{x_3^* v_3} + 1 - \frac{\Phi_3^* v_2}{x_3^* v_3} \right) \quad (2)$$

여기서  $\Phi^*$ 는 유효부피분율이며 유효몰분율과  $x^*$ 와의 관계는

$$\Phi_3^* = \frac{x_3^* v_3}{x_1^* v_1 + x_3^* v_3} \quad (3) \quad x_1^* + x_3^* = 1 \quad (4) \quad \text{이다. } \Phi_1^* \text{와 } \Phi_3^* \text{는 } \frac{\Phi_1^*}{\Phi_3^*} = \frac{\Phi_1' (\delta_2 - \delta_3)^2}{\Phi_3' (\delta_2 - \delta_1)^2} \quad (5)$$

$$\Phi_1^* + \Phi_3^* = 1 \quad (6) \text{의 관계가 있다. 여기서 } \Phi_1^{*'} = \frac{x_1 v_1}{x_1 v_1 + x_2 v_2} \quad (7) \quad \Phi_1' + \Phi_3' = 1$$

(8)

(7)과 (8)식에서  $\Phi_1^*$ 과  $\Phi_3^*$ 을 구하고 (3), (4), (5)와 (6)식에서  $\Phi_1^*$ ,  $\Phi_3^*$ 와  $x_1^*$ ,  $x_3^*$ 을 계산하여 (2)식에 대입하면  $\Psi_2$ 를 구할 수 있다. (2)식의 상호교환 에너지밀도인  $A_{12}$ ,  $A_{13}$ ,  $A_{23}$ 은

$$A_{12} = (\delta_{a1} - \delta_{a2})^2 + \delta_{b2}^2 + \delta_{c2}^2 - \beta_{12} \quad (9) \quad A_{13} = (\delta_{a1} - \delta_{a3})^2 + \delta_{b3}^2 + \delta_{c3}^2 - \beta_{13} \quad (10)$$

$A_{23} = (\delta_{a2} - \delta_{a3})^2 + (\delta_{b2} - \delta_{b3})^2 + \delta_{c2}^2 - \delta_{c3}^2 - \beta_{23}$  (11) 에서 계산된다. 여기서  $\delta_{a1}$ 은 이산화탄소의 분산기여 용해도파라미터이며 Giddings[6]의 방법으로 계산하였다.  $\delta_a$ ,  $\delta_b$ ,  $\delta_c$ 는 분산, 극성, 수소결합으로 기인되는 용해도파라미터를 의미한다. 이산화탄소와 Phenanthrene, Fluorene 등과 같이 비극성, 비수소결합의 용질인 경우에는 실질적으로  $\delta_b$ ,  $\delta_c$ 는 0이다. 이와같은 용질의  $\delta_{a2}$ 는  $\delta_{a1}$ 과 같으며 Fedors[5]가 제안한 group기여법으로 계산한 내부에너지 변화( $\Delta E_2$ )와 용질의 몰부피( $v_2$ )를 사용하여 다음의 (12)식과 같이 계산하였다. 여기서  $\delta_2 = (\Delta E_2 / v_2)^{1/2}$  (12).

극성 또는 수소결합을 나타내지만 분자의 구조가 비교적 간단한 용질인 경우에는 각각의 용해도파라미터  $\delta_d$ ,  $\delta_p$ ,  $\delta_h$ 를 추산하는 방법이 제시되고 있으나[2] 본 연구에서 취급한 분산염료인 C.I. disperse red 60이나 Acridine의  $\delta_h$ ,  $\delta_p$ 는 분자의 구조가 복잡하여 group기여방법[2]으로 추정하기가 매우 어렵다. 이러한 경우에  $\delta_{d2}$ 는 (12)식에서 계산한  $\delta_2$ 와 동일하다고 가정하였다. 공용매인 Acetone, Ethanol의  $\delta_{d3}$ ,  $\delta_{h3}$ ,  $\delta_{p3}$ 는 문헌[3]에서 제시한 방법과 같이 온도의 영향을 고려하여 계산하였다. 식(9), (10), (11)중의  $\beta_{ij}$ 는 분산, 극성, 수소결합을 제외한 기타의 분자간 상호작용력에 상응하는 응집에너지밀도를 나타내는 값이며 본 연구에서는 구성하는 2성분계의 용해도 실험값으로부터 구하였다. 본 연구에서 취급한 성분들의 물성값과 용해도parameter를 종합하여 Table 1에 정리하였다.

Table 1. Physical properties of solutes and cosolvent at 298.2 K.

Solute or Cosolvent	T <sub>m</sub> [K]	H <sub>f</sub> [cal/mol]	$\Delta U$ [cal/mol]	$v$ [cm <sup>3</sup> /mol]	Solubility parameter[cal/cm <sup>3</sup> ] <sup>1/2</sup>			
					$\delta$	$\delta_d$	$\delta_p$	$\delta_h$
Phenanthrene	369.5 <sup>a)</sup>	4455 <sup>a)</sup>	17970 <sup>c)</sup>	145.6 <sup>c)</sup>	11.1 <sup>f)</sup>	-	-	-
Fluorene	388 <sup>iii)</sup>	4678.5 <sup>a)</sup>	16690 <sup>c)</sup>	136.9 <sup>c)</sup>	11.0 <sup>f)</sup>	-	-	-
Acridine	384.2 <sup>a)</sup>	4707.6 <sup>a)</sup>	19740 <sup>c)</sup>	137.1 <sup>c)</sup>	12.0 <sup>f)</sup>	-	-	-
C.I. Disperse Red 60	459.2 <sup>a)</sup>	5392 <sup>b)</sup>	35270 <sup>c)</sup>	388.9 <sup>c)</sup>	14.8 <sup>f)</sup>	-	-	-
Acetone	-	-	-	74.0 <sup>d)</sup>	9.77 <sup>d)</sup>	7.58 <sup>d)</sup>	5.08 <sup>d)</sup>	3.42 <sup>d)</sup>
Methanol	-	-	-	40.7 <sup>iii)</sup>	14.47 <sup>d)</sup>	7.38 <sup>f)</sup>	6.01 <sup>d)</sup>	10.90 <sup>d)</sup>
Ethanol	-	-	-	58.73 <sup>e)</sup>	12.76 <sup>e)</sup>	6.16 <sup>e)</sup>	5.47 <sup>e)</sup>	9.77 <sup>e)</sup>

a) : ref.[7]    b) : Measured in this work    c) : Estimated from Fedors[5] group contribution method  
d) : ref. [3]    e) : ref. [2]    f) : calculated by Eq. (12)

### 결과 및 검토

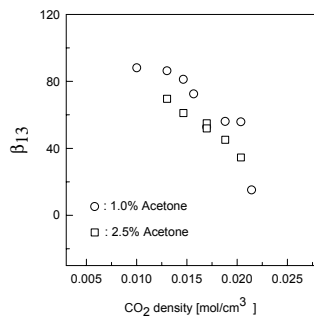
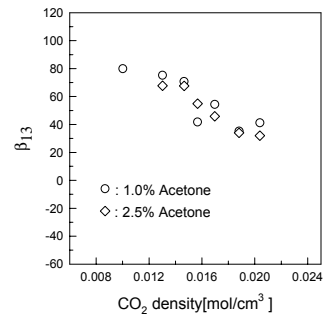
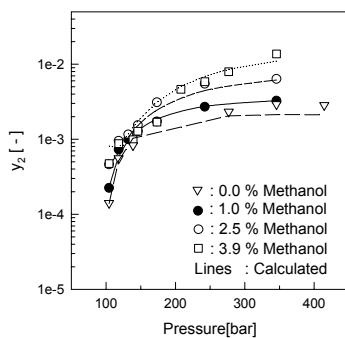
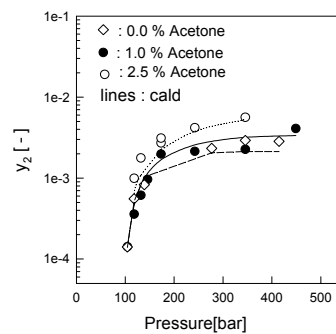
공용매를 포함한 초임계상태의 이산화탄소에 용해하는 용질의 용해도를 계산하는 절차는 ① 이산화탄소(1)+용질(2), 용질(2)+공용매(3)의 2성분계의 용해도 실험값으로부터  $\beta_{12}$ 와  $\beta_{23}$ 를 얻는다. 즉, 이산화탄소(1)+용질(2)+공용매(3)의 혼합물을 형성하는 3성분계와 동일온도에서 (9)식의  $\beta_{12}$ 를 2성분계 용해도데이터로부터 구하고 이산화탄소의 밀도의 함수로 표시한다(Table 2). (11)식의  $\beta_{23}$ 는 공용매에 용해하는 용질의 용해도데이터로부터 얻는다(Table 3). ② 3성분계의 온도와 압력의 조건에서 이산화탄소와 공용매의 상분리가 일어나지 않기 때문에 이산화탄소(1)+공용매(3)의 2성분계로부터 (10)식의  $\beta_{13}$ 를 얻을 수 없다. 따라서 3성분계 혼합용매 중의 용해도 실험데이터로부터  $\beta_{13}$ 을 얻어서 이산화탄소의 밀도의 함수로 나타낸다(Figs. 5, 6). ③ 이렇게 구한  $\beta_{12}$ ,  $\beta_{23}$ ,  $\beta_{13}$ 를 사용하여 임의의 공용매농도에서 용질의 농도를 계산할 수 있다(Figs. 7-10).

Table 2.  $\beta_{12}$  vs. density of carbon dioxide.

System	$\beta_{12} = a_0 + a_1v_1^{-1} + a_2v_2^{-2}$			Data source
	$a_0$	$a_1$	$a_2$	
CO2(1)+Phenanthrene(2)	52.8505	-4014.50	$2.9932 \times 10^4$	[8, 9, 10]
CO2(1)+Fluorene(2)	58.1949	-4627.27	$5.3644 \times 10^4$	[11]
CO2(1)+Acridine(2)	75.8757	-6081.68	$9.0828 \times 10^4$	[11]
CO2 (1)+C .I. disperse red 60(2)	46.8033	-5402.11	$1.0639 \times 10^5$	[12]

Table. 3 Estimated and experimental solubility of solute(2) in solvent(3).

Solute(2)	Solvent (3)	Temp. [K]	Solubility [mole fraction]		$\beta_{13}$	Reference
			Estimated by UNIFAC	Measured		
Phenanthrene	Acetone	293.2	0.0971	0.115	45.3	[8]
	Methanol	293.2	0.0091	0.0064	139.3	[8]
Fluorene	Acetone	293.2	0.0479	-	42.9	this work
	Acetone	323.2	0.1684	-	43.6	this work
C I Disperse Red 60	Acetone	305.8	-	$2.357 \times 10^{-3}$	32.3	this work
	Ethanol	305.8	-	$2.485 \times 10^{-4}$	120.3	this work
C I Disperse Red 60	Acetone	333.3	-	$5.220 \times 10^{-3}$	31.9	this work
	Ethanol	333.3	-	$5.159 \times 10^{-4}$	111.6	this work
C I Disperse Red 60	Acetone	283.3	-	$1.478 \times 10^{-3}$	33.2	this work
	Ethanol	283.3	-	$1.923 \times 10^{-4}$	128.5	this work
Acridine	Acetone	323.2	0.1856	-	51.2	this work
	Methanol	323.2	0.0274	-	148.4	this work

Fig. 5  $\beta_{13}$  vs.  $\text{CO}_2$  density for Carbon dioxide(1) + Phenanthrene(2)+Acetone(3) at 323.2 K.Fig. 6  $\beta_{13}$  vs.  $\text{CO}_2$  density for Carbon dioxide(1) + Fluorene(2)+Acetone(3) at 323.2 K.Fig. 7 Experimental and calculated  $y_2$  for Carbon dioxide(1)+Phenanthrene(2)+Methanol(3) system at 323.2 K.Fig. 8 Experimental and calculated  $y_2$  for Carbon dioxide(1)+Phenanthrene(2)+Acetone(3) system at 323.2 K.

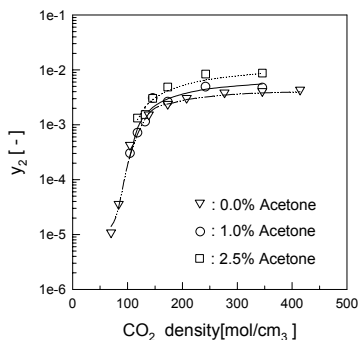


Fig. 9 Experimental and calculated  $y_2$  for Carbon dioxide(1)+Fluorene(2)+Acetone(3) system at 323.2 K.

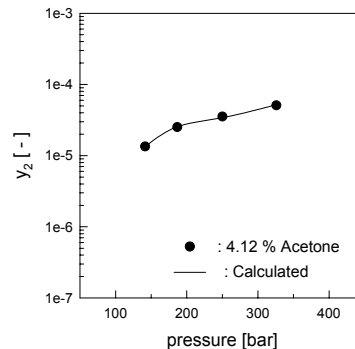


Fig. 10 Experimental and calculated  $y_2$  for Carbon dioxide(1)+C.I. disperse red 60(2)+Acetone (3) system at 333.2 K.

## 결론

- ① 2성분계 실험데이터에서 얻은 (9)식의  $\beta_{12}$ 는 온도에 거의 무관하며 초임계상태의 이산화탄소의 밀도에만 관계된다.
- ② 상온, 상압에서 Acetone과 Ethanol에 대한 C.I. disperse red 60의 용해도를 측정하고 측정데이터로부터  $\beta_{23}$ 를 얻었다. 이것은 온도에 무관하였다. 또한 Acetone, Ethanol의 공용매에 대한 Fluorene, Phenanthrene, Acridine 등과 같은 난용성 고체의 용해도로부터 구한  $\beta_{23}$ 도 온도에 관계없이 거의 일정하였다.
- ③ 일정농도의 공용매를 포함하는 초임계이산화탄소 중의 용질의 용해도실험데이터로부터  $\beta_{13}$ 를 구하고 ①과 ②과정에서 구한 일반화된  $\beta_{12}$ ,  $\beta_{23}$ 를 사용하면 Phenanthrene, Fluorene, Acridine과 분산염료인 C. I. disperse red 60 등과 같은 난용성고체의 용해도를 비교적 정확하게 추산할 수 있다.

## 참고문헌

- [1] Prausnitz J. M. Lichtenthaler, R. N. and de Azevedo G. E. : " Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria", Prentice-Hall, NJ, 1986.
- [2] Barton, A. F. M. : "CRC Handbook of Solubility Parameters and other Cohesive Parameters", CRC press. Ind, Boca. Raton, Florida. 1983.
- [3] Guradial, G. S., Macnaughton, S. J, Tomasko. D. L. and Foster, N. R. : Ind. Eng. Res., 32, 1488-1497 (1993).
- [4] Purkayastha and Walkley, J. : Can. J. Chem., 50834 (1972).
- [5] Fedors, R. F. : Polym. Eng. Sci., 14, 147 (1974).
- [6] Giddings, J. C., and Myers, M. N. : Science(Washington D. C.), 162, 67-73(1968).
- [7] Lide, D. L. editor : "CRC Handbook of Chemistry and Physics", 71st Ed., CRC Press, 1990-1991.
- [8] Kurnik, R. T., Holla, S. J. and Reid, R. C. : J. Chem. Eng. Data, 26, 47-51(1981).
- [9] Barna, L., Blanchard, J.-M., Rauzy, E. and Berro, C. : Ibid, 41, 1466-1469(1996).
- [10] Johnston, K. P., Ziger, D. H. and Eckert, C. A. : IEC Fundam., 21, 191-197(1982).
- [11] Schmitt, W. J. and Reid, R. C. : J. Chem. Eng. Data, 31, 204-212(1986).
- [12] Lee, J. W, Min, J. M. and Bae, H. K. : J. Chem. Eng. Data, 44(4), 684-687(1999).