

## 초임계 이산화탄소내에서 2-Hydroxypropyl Acrylate 와 2-Hydroxypropyl Methacrylate 계의 기액 상평형과 모델링

최민용, 최정일, 변헌수\*, 유기풍<sup>1</sup>  
여수대학교 화학공학과, <sup>1</sup>서강대학교 화학공학과  
(hsbyun@yosu.ac.kr\*)

### Vapor - Liquid Phase Equilibria and Modeling for 2-Hydroxypropyl Acrylate and 2-Hydroxypropyl Methacrylate in Supercritical Carbon Dioxide

Min-Yong Choi , Jung-Il Choi, Hun-Soo Byun\* and Ki-Pung Yoo<sup>1</sup>  
Department of Chemical Engineering, Yosu National University,  
<sup>1</sup>Department of Chemical Engineering, Sogang University  
(hsbyun@yosu.ac.kr\*)

#### 서론

최근들어 화학공업의 발달에 따라 초임계유체기술은 종래의 용매의 개념을 타파하는 새로운 용매로서 소재, 물질, 공정 분야 등 많은 분야에서 긴밀한 연관관계가 있으며 산업의 경쟁력을 뒷받침하는 기술로서 그 이용이 기대되고 있다. 선진국에서는 환경용매에 대한 새로운 기술 환경 변화에 탄력적으로 대응하기 위하여 초임계유체기술을 기술경쟁력의 원천이 되는 핵심기술분야로 지정하여 국가차원에서 전략적으로 육성하고 있다. 초임계유체공정은 기존의 반응 및 분해, 추출, 증류, 결정화, 흡수, 흡착, 건조, 세정 등의 공정에서의 에너지 다소비, 저효율, 저품질, 저속, 환경에의 악영향 등과 같은 기술적 난제를 해결할 수 있는 새로운 혁신 기술이다. 초임계유체 공정기술은 초기에는 추출, 크로마토그래피, 분획 등에 많은 연구가 이루어져 왔으나 최근에는 고분자 공정, 의약품공정, 반도체공정, micro-machine 제조공정, 청정 반응공정 분야에 집중적인 관심을 받고 있다. 이에 관련된 연구는 Byun[1]이 CO<sub>2</sub> - 프로필 아크릴레이트와 CO<sub>2</sub> - 프로필 메타아크릴레이트계에 대한 고압상거동을 보였으며, 또한 CO<sub>2</sub> - 비닐아크릴레이트[2]계는 45 - 125°C 와 138 bar 까지 실험하여 보고하였다. 최근들어 Byun 등[3]은 고압에서 폴리 [헥실 (메타)아크릴레이트] - 초임계 용매 - 모노머 혼합물의 상거동실험을 나타내었으며, Byun 과 Choi[4]는 알킬아크릴레이트 고분자 중합을 하기 위한 최적조건도 제시하였다.

본 연구는 초임계 유체인 이산화탄소 내에서 이산화탄소 - 2-hydroxypropyl acrylate 계와 이산화탄소 - 2-hydroxypropyl methacrylate 계에 대한 실험을 수행하여 압력-조성관계에 대한 결과를 얻었다. 실험결과를 이용하여 Peng-Robinson 방정식으로 모델링을 하였으며, 온도에 독립적인 혼합물 상호작용 최적 파라미터를 얻었다.

## 실험

본 연구에 사용된 2-hydroxypropyl acrylate [ $M_w=130.14$ , 75%, 1-methyl-2hydroxyethyl acrylate 25%]와 2-hydroxypropyl methacrylate [ $M_w=144.17$ , 75%, 1-methyl-2hydroxyethyl methacrylate 25%]는 Scientificpolymer Inc 사에서 공급 받아 더이상 정제 없이 그대로 실험에 사용하였으며, 초임계 용매인 이산화탄소는 대성산소 (99.9% purity)에서 공급 받아 그대로 실험에 사용하였다.

실험방법은 먼저 실험에 앞서 투명조내의 불필요한 물질들을 제거하기 위하여 질소로서 여러 번 정화한다. 용매인 이산화탄소로서 다시 3-4 회 정도 정화한 다음, 시료인 2-hydroxypropyl acrylate(혹은 2-hydroxypropyl methacrylate)을 약 0.5-8.0 g 범위(허용오차 :  $\pm 0.002g$ )내에서 저울에 평량하여 투명조내에 넣은 후 장치의 일부를 설치한다. 용매인 이산화탄소를 주입하기 위해 본 실험에서 제작된 조그만 한 고압용기( $\sim 30$  cc)내에 이산화탄소를 주입한 후 평량한 다음 투명조내에 약 0.5~8.0g(허용오차 :  $\pm 0.004g$ )을 주입한다. 투명조내에 주입된 양을 알기 위해 이산화탄소의 주입 후의 양을 저울에 측정하여 이산화탄소의 양을 알 수 있다. 그 후 장치를 완전히 설치시키고 하나의 상(1-phase)에 도달시키기 위하여 임계압력 이상에서 압력을 일정하게 두고 온도를 실험하고자 하는 온도 까지 증가시키고, 투명조내의 자석막대(magnetic bar)로 교반한다. 실험하고자 하는 시료인 2-hydroxypropyl acrylate(혹은 2-hydroxypropyl methacrylate)와 이산화탄소가 서서히 용해되어 원활하게 자석막대가 회전하면서 하나의 상으로 만든다. 혼합물이 하나의 상에서 일정온도와 압력에서 최소한 30-40 분이상 유지하면 상평형에 도달한다. 원하는 온도, 압력에서 상평형에 도달하였다면, 그때 임의의 온도에서 기포점(bubble point)과 이슬점(dew point)에 도달할 때까지 서서히 압력을 내린다. 투명조내의 현상에서 기포점은 기포가 처음 생기는 순간으로 정의되며, 이슬점은 이슬이 처음 맺히는 순간으로 정의된다. 기포점과 이슬점을 얻은 후, 다시 압력을 증가시키면 하나의 상으로 다시 돌아온다. 이때 혼합물에 대한 성질 및 물성변화는 없으므로 반복 실험은 원하는 온도에서 계속 할 수 있다. 이때 하나의 점을 얻는 데 최소한 3 회 이상의 반복 실험하여 평균을 계산하여 자료로 선정하였다.

## 결과 및 고찰

Figure 1 는 이산화탄소 - 2-hydroxypropyl acrylate 계에 대한 압력-조성 평형관계의 상거동 곡선을 나타내었다. 이산화탄소 - 2-hydroxypropyl acrylate 계의 상거동은 온도 40, 60, 80, 100 및 120°C 에서 압력 55 - 260 bar 범위까지 실험을 수행하였다. Figure 1 에서 보는 바와 같이 압력-조성 평형관계 곡선에서 윗 부분은 유체영역이고 아랫부분은 액체와 액체의 영역이다. 또한 이산화탄소 - 2-hydroxypropyl acrylate 계의 압력-조성 평형곡선에서 온도가 증가함에 따라 용질인 2-hydroxypropyl acrylate 의 용해도가 증가하는 것으로 나타났다. 각 온도에서 혼합물 임계점의 간격은 온도가 증가할수록 감소함을 알 수 있었고, 또한 각

온도 중 어디에서 삼상은 관측되지 않았다. Figure 1 에서 보여주는 압력-조성 곡선은 type-1 유형을 보여준다[5,6]. Figure 2 는 이산화탄소 - 2-hydroxypropyl methacrylate 계에 대한 압력-조성 평형관계의 상거동 곡선을 나타내었다. 이산화탄소 - 2-hydroxypropyl methacrylate 계의 상거동은 온도 40 - 120°C 에서 압력 48 - 237 bar 범위까지 실험하였다. Figure 2 에서 보는 바와 같이 이산화탄소 - 2-hydroxypropyl methacrylate 계의 압력-조성 평형곡선에서 온도가 증가함에 따라 이산화탄소의 용해도가 감소하는 것으로 나타났다. 각 온도에서 혼합물 임계점은 온도가 증가할수록 압력이 증가함을 알 수 있었고, 또한 5 가지의 각 온도에서 삼상(liquid + vapor + solid) 은 관측되지 않았다. Figure 2 에서 보여주는 압력-조성 곡선은 type-1 유형을 나타내었다. 본 실험에서 얻은 이산화탄소 - 2-hydroxypropyl acrylate 계와 이산화탄소 - 2-hydroxypropyl methacrylate 계의 실험 자료를 Peng-Robinson 상태방정식에 상관하여 얻은 계산치와 실험에 의해 얻은 실험치를 비교하여 가장 잘 어울리는 곡선을 최적 파라미터로 선정하였다

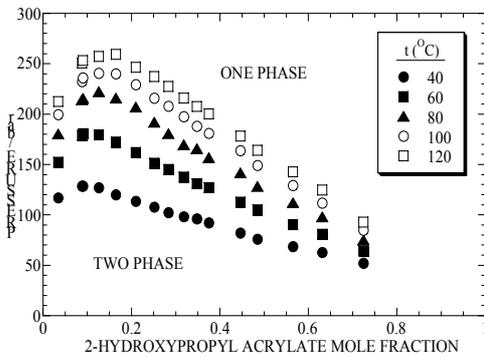


Figure 1. Pressure-composition experimental data of carbon dioxide-2-hydroxypropyl acrylate system

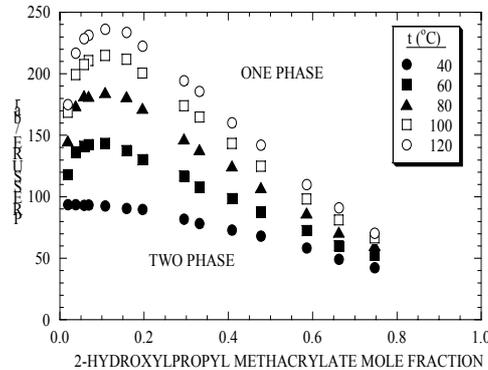


Figure 2. The phase behavior data of carbon dioxide-2-hydroxypropyl methacrylate system

이산화탄소 - 2-hydroxypropyl methacrylate 계의 혼합물 파라미터를 얻는 과정을 대표적으로 나타내었다. 온도 80°C 에서 실험치와 Peng-Robinson 상태방정식에 의한 값을 비교하여 좋은 일치를 보이는 최적파라미터 값을 선택하였다.

따라서 파라미터인  $k_{ij} = 0.000$  과  $n_{ij} = 0.000$  일 때의 곡선과 좋은 일치를 보이는 값은  $k_{ij} = 0.0222$  와  $n_{ij} = -0.0471$  를 서로 비교하여 Figure 3 에 나타내었다. 그 결과 80°C 에서 최적 혼합물 파라미터 값은  $k_{ij} = 0.0222$  와  $n_{ij} = -0.0471$  로 결정하였다. Figure 3 에서 보는 바와 같이  $k_{ij}$  의 값을 증가시키면 혼합물 임계점이 이동하거나 임계점이 증가하고,  $n_{ij}$  의 값을 증가 및 감소시키면 그래프의 중간 아래쪽이 볼록하게 올라가거나 오목하게 내려감을 알 수 있다. 결정된 최적 파라미터를 이용하여 그 외 실험 온도인 40, 60, 100 및 120°C 에 적용하였으며, 그 결과를 상평형 실험으로부터 얻어진 자료와 Peng-Robinson 상태방정식으로부터 얻어진 계산치 비교하여 Figure 4 에 나타내었다.

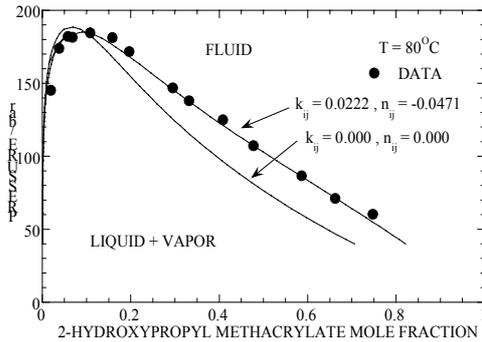


Figure 3. Comparison of the best fit of Peng-Robinson Equation of state to the carbon dioxide-2-hydroxypropyl methacrylate system at 80°C

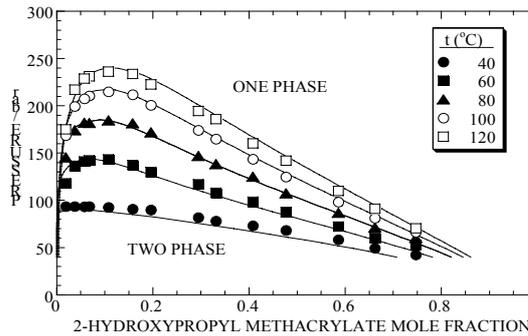


Figure 4. Comparison of the experimental data for the carbon dioxide-2-hydroxypropyl methacrylate system with calculated values obtained Peng-Robinson equation of state

## 결론

초임계 이산화탄소와 2-hydroxypropyl acrylate 및 2-hydroxypropyl methacrylate 계의 고압 상거동에 대해 연구하였다. 압력-조성 관계에서 혼합물인 이산화탄소 - 2-hydroxypropyl acrylate 계는 40, 60, 80, 100 및 120 °C 에서 압력은 260 bar 이고, 이산화탄소 - 2-hydroxypropyl methacrylate 계에서는 40, 60, 80, 100 및 120°C 에서 압력은 237 bar 까지 얻을 수 있었다. 2-hydroxypropyl acrylate 와 2-hydroxypropyl methacrylate 의 용해도는 이산화탄소 - 2-hydroxypropyl acrylate 와 이산화탄소 - 2-hydroxypropyl methacrylate 계에서 일정압력하에서 온도가 증가함에 따라 용해도는 증가한다. 2-hydroxypropyl acrylate 와 2-hydroxypropyl methacrylate 계의 혼합물 임계곡선은 전형적인 type-I 의 상거동을 보인다. 실험 결과 이산화탄소 - 2-hydroxypropyl acrylate 와 이산화탄소 - 2-hydroxypropyl methacrylate 계는 Peng-Robinson 상태방정식을 모델링 하였다.

## 참고문헌

- [1] Byun, H. S., Fluid Phase Equilib., 198 299(2002).
- [2] Byun, H. S., Shin, J. S., J. Chem. Eng. Data , 48, 97 (2003).
- [3] Byun, H. S., Kim, J. G., Yang, J. S., Ind. Eng. Chem. Res., 43, 1543(2004)
- [4] Byun, H. S., Choi, M. Y., Korean J. Chem. Eng., 21, 874(2004)
- [5] McHugh, M. A. and Krukoinis, V. J. : "Supercritical Fluid Extraction: Principles and Practice", 2<sup>nd</sup> ed., Butterworth, Stoneham, MA.(1993)
- [6] C. F. Kirby, and McHugh, M. A. : Chem. Rev., 99, 565(1999)