

초임계 이산화탄소 내에서 2-Phenoxyethyl acrylate와
2-Phenoxyethyl methacrylate에 대한 고압 상거동

최정일, 최민용, 방춘호, 이동현, 변헌수*
여수대학교 화학공학과
(hsbyun@yosu.ac.kr*)

Phase Behavior of Supercritical CO₂-2-phenoxyethyl acrylate and
CO₂-2-phenoxyethyl methacrylate System at High Pressure

Jung-Il Choi, Min-Yong Choi, Chun-Ho Bang, Dong-Hyun Lee, Hun-Soo Byun*
Department of Chemical Engineering, Yosu National University
(hsbyun@yosu.ac.kr*)

서론

석유화학공학에서 탄화수소화합물의 상거동을 파악하는 것은 매우 중요한 사항 중 하나이며 화합물의 성분에 대하여 온도 압력 체적에 따른 열역학적 성질과 물성을 구할수 있다. 고압하에서 증류, 추출 및 화학반응 등 여러 화학공정을 설계하고 최적화 조건을 산출하기 위하여 본 연구는 반드시 필요하며, 특히 정밀화학제품을 비롯한 고순도 제품을 생산을 위해서는 고순도 분리기술의 기초 자료인 상평형 연구가 활발히 진행되어야 한다.[1,2]

본 연구는 초임계용매인 이산화탄소를 이용한 CO₂-2-phenoxyethyl acrylate 와 CO₂-2-phenoxyethyl methacrylate 계의 이성분계에 대한 상평형 데이터를 얻기 위해 실험을 수행하였다. 연구에서의 혼합물 Critical point의 관측은 Equilibrium cell을 통한 borescope를 이용하여 관찰 하였으며 두 계에 대한 혼합물의 압력 - 조성(P-x)의 상관관계에 대하여 40, 60, 80, 100, 120℃에서 서로 비교 하였으며, CO₂-2-phenoxyethyl acrylate계는 51 ~ 314 bar 범위에서 CO₂-2-phenoxyethyl methacrylate계는 50 ~ 303 bar 범위에서 실험을 수행하였다.

일정 압력에서의 2-phenoxyethyl acrylate와 2-phenoxyethyl methacrylate의 용해도는 온도가 증가할수록 증가함을 알 수 있었다. 실험결과는 Peng-Robinson 상태방정식으로 온도에 독립적인 파라미터를 이용하여 계산한 실험치와 계산치를 비교하여 나타내었다.

실험

본 연구에 사용된 2-phenoxyethyl acrylate [CAS:48145-04-6] 및 2-phenoxyethyl methacrylate [CAS:10595-06-9] 시약은 Scientific Polymer(Sp²)사의 제품을 그대로 사용하였으며, CO₂는 대성산소(주) 제품을 순도 99.8%이상의 것을 그대로 사용하였다.

실험에서 사용한 고압 상거동 실험장치는 Figure. 1 에서 보여지는 것과 같이 크게 공기 항온조, 가변부피 평형조 및 측정부분으로 구성되어 있으며, 상온 상압 250℃와 350 bar 까지 상거동 실험을 할 수 있는 정지형 장치로서 자세한 내용은 Byun [3]등에 의해 발표 된 보문에 자세히 서술되어 있고 본문에서는 간단히 기술하고자 한다.

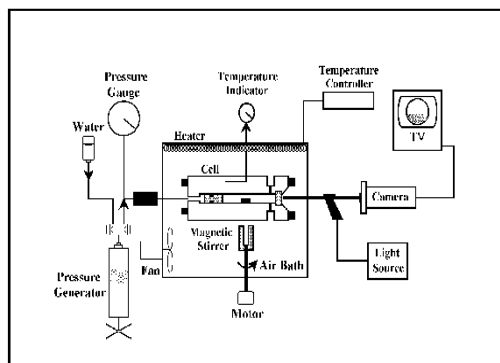


Figure. 1. Schematic diagram of the experimental apparatus used in the this study.

실험장치를 설명하자면 먼저 혼합물의 압력을 측정하기 위한 압력게이지(Heise gauge, Dresser Industries, Model CM-124914)는 허용오차가 ± 0.3 bar 범위 내이며, 실린더 내부의 피스톤에 의해 압축되어진 압력을 측정하는 장치이다. 압력발생기(High Pressure Equipment Co., Model 37-5,75-60)는 물에 의해 압력을 발생시키며, 발생된 압력은 압력게이지에 측정된다. 공기항온조는 온도를 일정하게 유지시키기 위해 3.0cm의 유리섬유를 넣어 단열 하였다. PID type의 온도조절기(Han Young Co., Model DX)를 설치하여 공기 항온조의 온도를 조절할 수 있도록 하였다. 이 때 항온조 내의 온도는 $\pm 0.3^{\circ}\text{C}$ 내로 조절되었다. View cell장치의 재질은 고강도를 지닌 스테인레스 합금 Nitronic 50[®] (Armco Specialty Steels Corp.)으로서, 사용가능 부피(working volume)는 약 28cm³이다. 셀(Cell)의 앞과 뒤에는 피스톤과 사파이어 유리(General Ruby and Sapphire Corp.)를 설치하였다. 또한 셀 내의 혼합물의 유출을 막기 위해 O-ring과 뒷받침 링(backup ring)을 설치한다. 투명조의 온도측정은 디지털 멀티미터(YOKOGAWA, Model 7563, accuracy $\pm 0.005\%$)에 백금저항온도계(platinum resistance thermal: Thermometrics Corp., Class A)를 연결하여 측정하였다. 이때 백금저항온도계는 투명조의 열이 잘 전달될 수 있게 표면에 부착하였다. 직접 내부를 관찰할 수 있는 부분의 구성은 Borescope, C-Mount Adaptor 그리고 비디오 모니터로 되어 있다. 투명조 내부에서 일어나는 혼합물의 현상을 사파이어 유리로 통하여 외부에 설치되어 있는 borescope(Olympus Corp., Model R100-038-000-50)에 의해 관찰되는데, 이와 연결된 C-Mount Adaptor(WATEC Co., Model Wt-202B)를 사용하여 비디오 모니터(Samsung, Model SPM-14HC)를 통하여 유체의 현상을 볼 수 있다. 이때 연결된 Fiberoptic 케이블은 고밀도 조명기 (Olympus Optical Co., Model ILK-5)와 투명조 내에 투과 빛을 borescope에 전달하기 위해 연결되어 있는 것이다. 투명조 내의 용액은 셀 외부의 자석에 의해 내부의 자석 막대를 움직이게 함으로서 혼합이 이루어지게 되며, 이때 적당한 온도와 압력에서 상평형에 도달시킨다.

실험하고자 하는 용매인 이산화탄소로 다시 2~3회 정화한 다음 시료물질을 저울에 평량(허용오차: $\pm 0.002\text{g}$)하여 투명조 내에 넣은 후 장치의 일부를 설치한다. 용매인 이산화탄소를 주입하기 위해 본 실험에서 제작된 조그만한 고압용기내에 이산화탄소를 주입한 후 평량한 다음 투명조내에 주입한다. 그 후 장치를 완전히 설치시키고 하나의 상(phase)에 도달시키기 위하여 임계압력 이상으로 압력을 올리면서 온도를 실험하고자 하는 온도까지 증가시킨다. 원하는 온도와 압력에서 상평형에 도달하였다면 그 때 고정된 온도에서 압력을 천천히 내리면서 기포점(bubble point)과 이슬점(dew point), 임계점(critical point) 일때의 압력을 기록한다. 자료를 얻은 후 다시 압력을 증가시켜 하나의 상으로 되돌아 오면 동일한 방법으로 자료를 얻는다.

결과 및 고찰

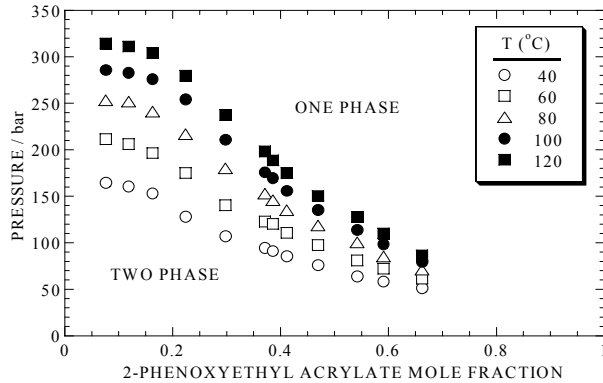


Figure 1.
The phase behavior base data of CO₂-2-phenoxyethyl acrylate system

Figure. 1 는 CO₂-2-phenoxyethyl acrylate 계에 대한 압력-조성 평형관계의 상거동 곡선을 나타내었다. 이성분 CO₂-2-phenoxyethyl acrylate 계의 상거동을 온도 40, 60, 80, 100 및 120°C에서 압력 51 ~ 314 bar의 범위에서 온도가 증가함에 따라 혼합물의 임계점이 증가함을 알 수 있고, 일정압력에서 온도가 증가함에 따라 2-phenoxyethyl acrylate의 용해도도 증가하는 것으로 나타났다. 각 온도에서 2-phenoxyethyl acrylate의 임계점은 약 164 bar(40°C), 약 211 bar(60°C), 약 253 bar(80°C), 약 285 bar(100°C) 그리고 약 314 bar(120°C)이었다.

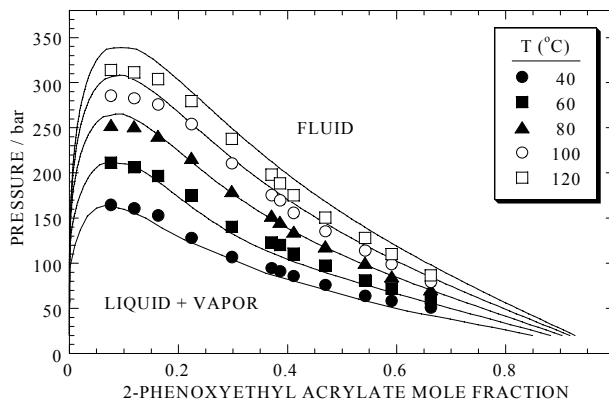


Figure 2.
Comparison of the experimental data for CO₂-2-phenoxyethyl acrylate system with calculated values obtained Peng-Robinson equation of state

Figure. 2 는 Peng-Robinson 상태방정식에 의하여 CO₂-2-phenoxyethyl acrylate 계에 대한 혼합물 파라미터의 값(k_{ij} 와 n_{ij})를 결정하기 위하여 순성분 파라미터를 이용하여 80°C에서 계산한 계산치와 실험치를 서로 비교하여 가장 잘 어울리는 곡선을 선택하여 그 값을 최적 파라미터로 선정하여 계산치와 비교하였다

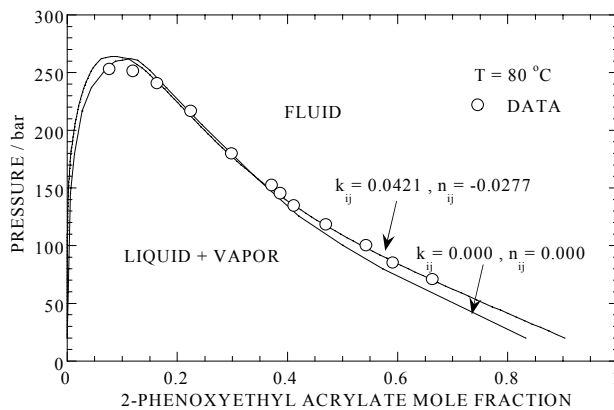


Figure 3.
Comparison of the best fit of Peng-Robinson Equation of state to CO₂-2-phenoxyethyl acrylate system at 80°C

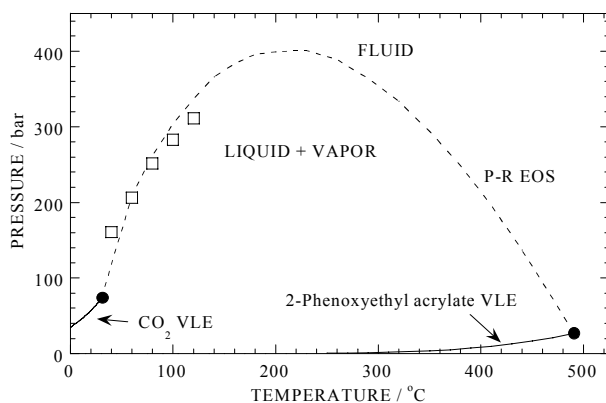


Figure 4.
Pressure-temperature diagram for CO₂-2-phenoxyethyl acrylate system. The open circles are critical points determined from isotherms measured in this study.

Figure 3.4 는 80°C에서 실험치와 Peng-Robinson 상태방정식에 의한 값을 비교하여 좋은 일치를 보이는 최적과라미터 값을 선택하였다 따라서 파라미터인 $k_{ij}=0.0000$ 과 $n_{ij}=0.0000$ 일때의 곡선과 좋은 일치를 보이는 값은 $k_{ij}=0.0421$ 과 $n_{ij}=-0.0277$ 를 서로 비교하여 나타내었으며 실험치와 이론치를 서로 비교하여 곡선이 변화하는 과정을 나타내었다

결론

고압에서 2-phenoxyethyl acrylate계에 대한 압력-조성 평형관계를 40, 60, 80, 100 및 120°C와 압력은 50 ~ 314 bar 범위에서 실험하였으며 2-phenoxyethyl methacrylate계의 상거동을 40, 60, 80, 100 및 120°C의 온도에서 압력 50 ~ 303 bar 범위까지 실험을 하였다. 두 계에 대한 일정 압력에서 2-phenoxyethyl acrylate와 2-phenoxyethyl methacrylate의 용해도는 온도가 증가할수록 증가함을 알 수 있었다. 또한 본 연구에서 실험한 결과는 Peng-Robinson상태방정식을 이용하여 계산하였다.

감사

본 연구는 산업자원부 / 에너지관리공단 프로젝트형 사업지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Yeo, S. D., Kim, M. S. and Lee, J. S., "Recrystallization of Sulfathiazole and Chlorpropamide using the Supercritical Fluid Anti Solvent Process, " J. of Supercritical Fluids, 25, 143-154(2000)
2. Byun, H. S., Hasch, B. M., McHugh, M. A., Mahling, G. O. and Buback, M.: Macromolecules, 29, 1624(1996).
3. Byun, H. S., Hasch, B. M. and McHugh, M. A.: Fluid Phase Equilibria, 115, 179(1996).