

초임계 이산화탄소 내에서 Isodecyl acrylate 와 Isodecyl methacrylate 계의 고압 상거동

공효두, 신정수, 이하연, 변헌수*
전남대학교 공학대학 화학시스템공학과
(hsbyun@yosu.ac.kr*)

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

Hyo-Du Gong, Jung-Soo Shin, Ha-Yeon Lee, Hun-Soo Byun*
Department of Chemical System Engineering, Chonnam National University,
(hsbyun@yosu.ac.kr*)

서론

최근 들어 초임계 유체를 이용한 새로운 분리기술에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 상거동 자료는 분리기술에 대한 기본공정 설계에 필수적인 것으로 그 중요성이 갈수록 증대되고 있다. 근래에 이와 관련된 많은 연구들이 수행되고 있으며, 특히 우리나라도 정밀 정밀화학공업분야에서 필요로 하는 분리, 정제에 대한 연구가 활성화되어야 할 것이다. 고압 상평형은 높은 효율의 분리기술에 이용된다는 측면에서 중요한 관심분야가 되고 있으며, 여러 나라에서 에너지 절약을 위한 연구개발의 관심의 대상이 되고 있다.[1-3] 일반적으로 초임계 유체 추출과 관련된 실험자료를 열역학적 측면에서 해석하기 위해서는 많은 어려움이 따르는데, 이는 임계점 부근에서 혼합물을 구성하는 다양한 분자들 사이의 상호작용력이 매우 복잡하게 일어나기 때문이다. 실제 초임계 유체를 이용한 분리에서 액체혼합물의 성분 분자의 크기, 형태, 구조 및 극성 등이 달라지게 되고, 심지어 혼합물의 성질도 제대로 확인되어 있지 않아 상평형 특성을 잘 이해하기란 매우 어려운 실정이다. 이와 같은 복잡한 상거동 현상을 해석하기 위해서는 비교적 해석하기 쉬운 이성분계 상거동 현상의 이해를 통해 접근하는 것이 필요하다고 판단된다. 본 연구는 이성분 CO₂ - Isodecyl acrylate계와 CO₂ - Isodecyl methacrylate계에 대한 용해도 자료를 얻기 위함이며, 이는 압력-조성 평형관계의 상거동 곡선을 얻기 위함이며, 두 계에 대한 혼합물의 압력-조성의 상관관계에 대하여 40, 60, 80, 100 및 120°C에서 비교하였으며, CO₂ - Isodecyl acrylate계는 37 ~ 216 bar 범위에서 CO₂ - Isodecyl methacrylate계는 58 ~ 220 bar 범위에서 실험을 수행하였다. 여기서 얻은 실험 결과를 Peng-Robinson 상태방정식[4]에 적용하여 독립적인 상호작용 파라미터를 얻었다. 결정된 파라미터를 이용하여 압력-조성에 관련한 계산치를 얻고, 이로부터 실험에 의한 실험치와 이론치를 서로 비교하여 열역학적으로 해석하고자 한다.

실험

1. 시약 : 본 실험에 사용된 모너머인 Isodecyl acrylate [Mw = 184.0, 100% purity]이고, Isodecyl methacrylate [Mw = 226.36, 95% purity]시약은 Scientific Polymer Products사의 제품을 그대로 사용하였다. 초임계 유체인 이산화탄소는 대성산소(주)(99.9% minimum purity)에서 공급 받아 사용하였다.

2. 실험 : 실험에서 사용한 고압 상거동 실험장치는 Figure.1에서 보여지는 것과 같이 크

계 공기 항온조, 가변부피 평형조 및 측정부분으로 구성되어 있으며, 상온 상압 250°C와 350 bar까지 상거동 실험을 할 수 있는 정지형 장치로서 자세한 내용은 Byun 등 [5,6]에 의해 발표된 보문에 자세히 서술하였으나 본문에서는 간단히 기술하고자 한다.

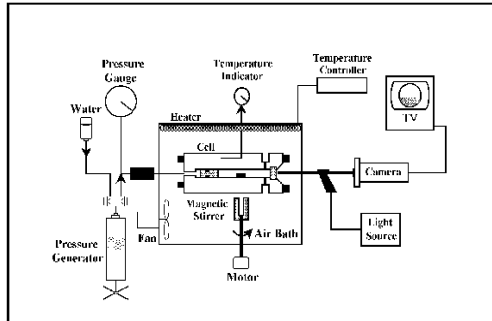


Fig. 1. Schematic diagram of the experimental apparatus used in this study.

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. PID type의 온도조절기(Han Young Co., Model DX)를 설치하여 공기 항온조의 온도를 조절할 수 있도록 하였다. 이 때 항온조 내의 온도는 ± 0.3 °C 내로 조절되었다. View cell 장치의 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. 먼저 실험을 하기 앞서, 투명조내의 원하지 않는 불순물들을 제거하기 위하여 질소로서 2~3번 정화한 후 이산화탄소로 다시 2~3회 정화한 다음 시료물질을 저울에 평량(허용오차: ± 0.002 g)하여 투명조 내에 넣은 후 장치의 일부를 설치한다. 용매인 이산화탄소를 주입하기 위해 조그만한 고압용기(High Pressure Equipment Co., working volume : ~30cc)내에 용매를 주입한 후 평량한 다음 투명조 내에 용매에 대한 허용 오차는 ± 0.004 g 이내에서 주입 한다. 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) 일 때의 압력을 기록한다. 하나의 자료를 얻기 위해선 최소 2회 이상의 반복 실험이 필요하며 그 평균값을 자료로 채택하였다.

결과 및 고찰

Figure. 2 는 CO₂ - Isodecyl acrylate 계에 대한 압력-조성 평형관계의 상거동 곡선을 나타내었다. 이성분 CO₂ - Isodecyl acrylate 계의 상거동을 온도 40, 60, 80, 100 및 120℃에서 압력 37 ~ 216 bar의 범위에서 온도가 증가함에 따라 혼합물의 임계점이 증가함을 알 수 있고, 일정압력에서 온도가 증가함에 따라 Isodecyl acrylate의 용해도도 증가하는 것으로 나타났다. 각 온도에서 Isodecyl acrylate의 임계점은 약 89 bar(40℃), 약 129 bar(60℃), 약 165 bar(80℃), 약 193 bar(100℃) 그리고 약 216 bar(120℃)이었다.

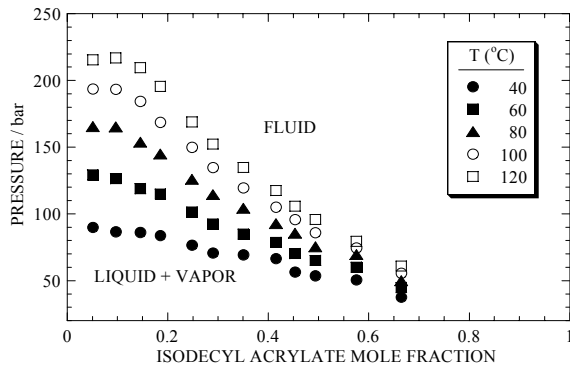


Figure 2. The phase behavior base data of CO₂-Isodecyl acrylate system

Figure. 3 는 Peng-Robinson 상태방정식에 의하여 Isodecyl acrylate 계에 대한 혼합물 파라미터의 값(k_{ij} 와 n_{ij})를 결정하기 위하여 순성분 파라미터를 이용하여 80℃에서 계산한 계산치와 실험치를 서로 비교하여 가장 잘 어울리는 곡선을 선택하여 그 값을 최적 파라미터로 선정하여 계산치와 비교하였다.

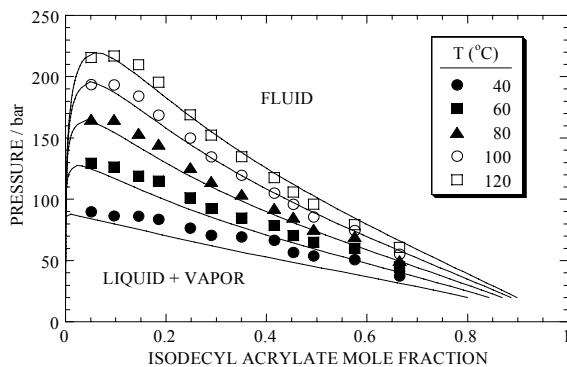


Figure 3. Comparison of the experimental data for CO₂-Isodecyl acrylate system with calculated values obtained Peng-Robinson equation of state

Figure 4. 는 80℃에서 실험치와 Peng-Robinson 상태방정식에 의한 값을 비교하여 좋은 일치를 보이는 최적파라미터 값을 선택하였다. 따라서 파라미터인 $k_{ij}=0.0000$ 과 $n_{ij}=0.0000$ 일때의 곡선과 좋은 일치를 보이는 값은 $k_{ij}=0.0233$ 과 $n_{ij}=-0.0342$ 를 서로 비교하였다.

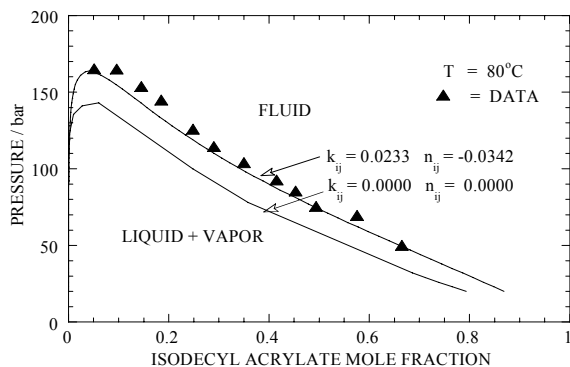


Figure 4. Comparison of the best fit of Peng-Robinson Equation of state to CO₂-Isodecyl acrylate system at 80℃

Figure 5.에서 보는 바와 같이 그림은 Isodecyl acrylate와 이산화탄소의 순성분의 증기압과 그리고 Peng-Robinson 상태방정식에 의해 계산된 임계곡선으로 나타내었다. CO₂ - Isodecyl acrylate계는 임계 혼합곡선이 두 성분의 임계점 사이에서 연속이고 단일액상만이 나타나는 전형적인 type- I 분류 형태로 나타내었다. Figure 5.보는 바와 같이 k_{ij} 의 값을 증가시키면 혼합물의 임계점이 이동하거나 임계압력이 약간 증가하고, n_{ij} 의 값이 감소하면 그래프의 중간 아래쪽이 볼록하게 올라감을 알 수 있다.

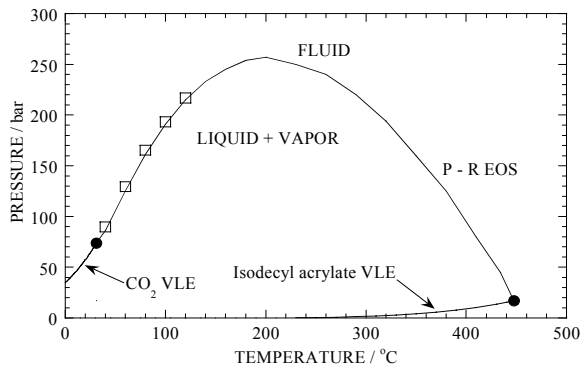


Figure 5. Pressure-temperature diagram for CO₂-Isodecyl acrylate system.

결론

본 연구는 고압하에서 이산화탄소-Isodecyl acrylate와 이산화탄소-Isodecyl methacrylate계의 이성분계에 대한 상평형 데이터를 얻기 위해 실험을 수행하였다. 이 실험에서 압력-조성 평형관계를 실험한 결과 온도 40, 60, 80, 100 및 120°C에서 이산화탄소-Isodecyl acrylate계에 대한 압력 37~216 bar 범위에서 실험하였으며, 이산화탄소-Isodecyl methacrylate계의 압력은 58~220 bar 범위에서 실험을 수행하였다. 또한 일정 압력에서 Isodecyl acrylate와 Isodecyl methacrylate의 용해도는 압력이 증가할수록 증가함을 알 수 있었다. Peng-Robinson (P-R) 상태방정식에 적용하여 모델링한 결과 전형적인 type- I 으로 분류되는 형태이고 파라미터를 이용하여 혼합물 임계곡선의 궤적을 나타내었다. 두 계의 최적 파라미터 결정은 80 °C에서 잘 어울리는 곡선을 선택하여 최적 값으로 선택하였다. Peng-Robinson 상태 방정식에 의해 계산된 계산치와 실험에 의한 실험치를 서로 비교하였으며, 그결과는 좋은 일치를 보였다.

감사

본 연구는 에너지 관리공단 프로젝트형 지원사업으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. J. M. Prausnitz, R. N. Lichtenthaler, and E. G. Azevedo, "Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria", 3thed., Prentice Hall, New Jersey (1999).
2. H. S. Byun, B. M. Hasch, and M. A. McHugh, Fluid Phase Equilib., 115. 179 (1996).
3. H. S. Byun and N. S. Jeon, Fluid Phase Equilib., 167. 113 (2000)
4. Peng, D. Y. and Robinson, D. B., 1976, A New Two-Constant Equation of State, Ind. Eng. Chem. Fund., 15(1), 59-64.
5. Byun, H. S., DiNoia, T.P. and McHugh M. A.: J. Chem. ENG. Data, 45, 810(2000).
6. Reid, R. C., Prausnitz, J. M. and Polling, B.E.: "The Properties of Gases and Liquids," 4th ed., McGraw-Hill, New York, NY(1987).