

CO₂-1-Methyl-2-Pyrrolidinone계와 CO₂-1-1-Ethyl-2-Pyrrolidinone계와의 고압 상거동

정찬열 · 이동현 · 신정수, 변헌수⁺
 여수대학교 화학공학과

High Pressure Phase Behavior of Carbon Dioxide-1-Methyl-2-Pyrrolidinone and
 Carbon Dioxide-1-Ethyl-2-Pyrrolidinone Systems

Chan-Yeul Jung, Dong-Hyun Lee, Jung-Soo Shin, and Hun-Soo Byun⁺

Department of Chemical Engineering, Yosu National University, Chonnam 550-749, Korea

서 론

모든 물질에는 아무리 높은 압력이 가해져도 더 이상 액체로서 남아 있을 수 없는 온도한계가 있다. 또한 아무리 온도를 높여도 기체로 존재할 수 없는 압력 한계가 있다. 우리는 흔히 기름과 물이 도저히 섞일 수 없는 것으로 생각한다. 그러나 현실에서는 높은 압력과 온도를 가하면 물은 액체도 기체도 아닌 초임계 상태가 되어 이런 상태에서 기름과 물은 무한정 섞인다. 최근 초임계 유체의 장점을 이용한 연구는 급격히 증가하여 경쟁적으로 수행되어 왔으며 기존의 용매의 단점인 낮은 효율, 낮은 품질, 환경에의 악영향 또는 기술적 어려움을 해결할 수 있는 새로운 혁신기술로서 주목 받고 있다.[1,3] 식품, 의약품, 고분자, 반도체, 생물공정, 반응공정, 환경공정, 화학공업, 재료공업등에서 각광을 받고 있는 초임계 유체 기술은 온도와 압력의 변화에 대하여 밀도와 용해도가 연속적으로 변하는 초임계 유체만의 독특한 성질을 이용한 것이다. 특히 초임계 이산화탄소는 값싸고, 불연성이고, 쉽게 얻을 수 있으며, 인체에 무해하고 환경오염을 발생시키지 않기 때문에 가장 널리 사용되고 있다. 물이나 이산화탄소등에 높은 온도와 높은 압력을 가하여 기체와 액체의 양쪽 물성을 갖게 하려는 초임계 유체의 연구가 활발해지고 있다.[2,4]

일반적으로 초임계 유체 추출기술을 새로운 분야에 적용시킬 경우에 실험 자료를 열역학적 측면에서 해석하기 위해서는 많은 어려움이 따르는데 이는 임계점 부근에서 혼합물의 상거동 현상이 매우 복잡하게 일어나기 때문이다. 실제 초임계 유체를 이용한 분리기술을 산업분야에 적용시켜보면 액체혼합물 성분은 분자의 크기, 형태, 구조 및 극성 등이 모두 달라지게 되고, 심지어 혼합물의 성질도 제대로 확인되어 있지 않아 상평형 특성을 제대로 이해하기란 매우 어려운 실정이다. 요즈음은 고압하에서 상평형 측정을 위한 방법으로는 시료채취 과정이 배제된 시각적 관찰에 의한 상 분리 경계 및 임계곡선을 결정하는 실험 방법이 널리 이용되고 있다. 이는 간접 측정 방법인 시료채취 없이 상거동을 측정하는 방법으로 시료채취에 문제를 배제한 임계압력 및 온도조건까지 상거동을 관찰할 수 있는 방법이다.[5]

본 연구에서 고압하에서의 이성분계에 대한 상거동의 경계곡선인 기포점과 이슬점을 각각 실험을 통하여 얻었다. 본 연구에서 실험한 결과를 Peng-Robinson (P-R) 상태방정식[6]에 적용하였으며, 모델링하여 결정된 파라미터를 이용하여 CO₂-1-Methyl-2-Pyrrolidinone 과 CO₂-1-Methyl-2-Pyrrolidinone계에 대한 혼합물 임계곡선의 궤적을 나타내었다. Peng-Robinson 상태 방정식에 의해 계산된 계산치와 실험에 의한 실험치를 서로 비교하였다.

실 험

본 연구에 사용된 1-Methyl-2-Pyrrolidinone(Mw=99.13, 99.5% purity) 및 1-Ethyl-2-Pyrrolidinone(Mw=113.16, 99.5% purity)은 Aldrich Chemical 사에서 공급받아 정제없이 사용하였고, 용매인 CO₂는 (주)대성산소(99.9%+ minimum purity)에서 공급받아 정제없이 그

대로 실험에 사용하였다.

본 실험에서 사용한 실험장치는 가변부피조(variable-volume view cell)와 공기 항온조, 압력 발생장치 및 측정부(압력게이지, 디지털멀티미터, 보어스코프, CCD카메라, 모니터)로 구성되어 있으며, 상온, 상압에서 250°C와 350 bar까지 고압 상거동 실험을 할 수 있는 정지형 장치를 사용하였다.

본 실험의 방법에 대하여 간단히 기술하고자 한다. 먼저 평형조내의 불순물을 제거하기 위해 질소로써 수 차례 정화한 후 용매인 CO₂로 3~4회 정화한다. 평형조내에 시료(1-Methyl-2-Pyrrolidinone 또는 1-Ethyl-2-Pyrrolidinone)를 최대 0.7g(허용오차 : ±0.002g)을 평량하여 조(cell)에 넣은 후 장치를 일부 설치한다. CO₂를 주입하기 위해 본 실험에는 제작된 고압용기(High Pressure Equipment Co., working volume : ~28 cc)를 사용하였고, 용기에 먼저 CO₂를 주입한 후 평량한 다음 평형조내로 주입한다. 이때 주입된량은 CO₂의 주입 전과 후의 용기무게를 측정함으로써 알 수 있다. CO₂의 무게는 ±0.004 g의 오차범위를 포함하고 있다. CO₂의 주입이 완료되면 장치를 완전히 설치하고, 하나의 상(1-Phase)에 도달시키기 위해 평형조의 압력을 임계압력 이상에서 압력을 일정하게 두고 온도를 실험하고자 하는 온도까지 조절한다. 이 때 평형조 내부의 자석을 움직여 완전히 용해되도록 조절한다. 만약 상평형에 도달했다면, 하나의 자료를 얻기 위하여 최소한 2회 이상의 반복실험을 통하여 얻은 자료의 평균값을 자료로 채택을 하였다.

결과 및 고찰

고압하에서 CO₂-1-Methyl-2-Pyrrolidinone계와 CO₂-1-Ethyl-2-Pyrrolidinone계의 상거동 자료를 얻기 위하여 실험을 수행하였다. 이성분계의 기포점(bubble point), 이슬점(dew point) 및 임계점(critical point)은 최소한 2회 이상 수행하여 ±0.3 bar 및 ±0.2°C 범위 내에서 실험의 재현성을 보였다. 또한 이성분계의 몰분율에 대한 축적된 오차는 1.0%미만이였다. CO₂-1-Methyl-2-Pyrrolidinone계의 상거동은 온도 45, 65, 85, 105 및 125°C에서 압력 48~225 bar 범위까지 실험하였으며, 이에 대한 자료는 Fig. 1에 나타내었다. CO₂-1-Ethyl-2-Pyrrolidinone계의 상거동은 온도 40, 60, 80, 100 및 120°C에서 압력 17~232 bar 범위까지 실험하였으며, 이에 대한 자료는 Figure 2에 나타내었다. Fig. 1과 Fig. 2에서 CO₂-1-Methyl-2-Pyrrolidinone 계와 CO₂-1-Ethyl-2-Pyrrolidinone계의 압력-조성(P-x) 평형관계에서 곡선의 위 부분은 하나의 상 영역이고 곡선의 아래 부분은 기체와 액체가 공존하는 두 상의 영역이다.

CO₂-1-Methyl-2-Pyrrolidinone계와 CO₂-1-Ethyl-2-Pyrrolidinone계는 온도가 증가함에 따라 혼합물의 임계점도 증가하는 것으로 나타났다. 또한, 일정 압력일 때, 온도가 증가하면 CO₂의 용해도는 감소하고 용질인 시료 물질의 용해도는 증가하였다.

CO₂-1-Methyl-2-Pyrrolidinone계와 CO₂-1-Ethyl-2-Pyrrolidinone계에서 얻은 실험자료를 P-R 상태방정식을 이용하여 모델링을 하였다. P-R상태방정식 계산에 필요한 순성분 파라미터를 이용하여 CO₂-1-Ethyl-2-Pyrrolidinone계에서 조절된 최적 파라미터의 결정은 80°C에서 P-R 상태방정식에 의한 계산치와 실험값을 서로 비교하여 가장 잘 어울리는 곡선일 때를 최적 파라미터의 값으로 결정하였다. 결정한 최적 파라미터를 이용하여 그 외의 온도 40, 60, 100 및 120°C에서도 적용하여 나타내었으며, 그 결과 실험치와 계산치는 좋은 일치를 보였다. 또한 CO₂-1-Methyl-2-Pyrrolidinone계도 동일한 방법으로 계산을 수행하여 최종 파라미터의 값을 구하고 그 외의 온도에서도 동일한 방법으로 수행하였다.

결 론

고압에서 CO₂-1-Methyl-2-Pyrrolidinone계에 대한 압력-조성 평형관계를 45, 65, 85, 105 및 125°C와 압력 48~250 bar 범위에서 실험하였으며, CO₂-1-Ethyl-2-Pyrrolidinone계에 대한 압력-조성 평형관계를 40, 60, 80, 100 및 120°C와 압력 17~232 bar 범위에서 실험하였다. 본 연구범위 내에서의 실험결과는 전형적인 type-I으로 분류되는 형태이고 각각의 온도에서 모두 삼상(LLV)이 관찰되지 않았다.

CO₂-1-Methyl-2-Pyrrolidinone과 CO₂-1-Ethyl-2-Pyrrolidinone계에 대해 동일한 압력에서 1-Methyl-2-Pyrrolidinone 와 1-Ethyl-2-Pyrrolidinone의 용해도는 온도가 증가함에 따라 증가함을 보였다.

감 사

본 연구는 과학기술부·한국과학재단 지정 지역협력연구센터인 여수대학교 설비자동화 및 정보시스템 연구개발센터의 연구비 지원에 의해 연구되었음.

참고문헌

1. Byun, H. S., Hasch, B. M. and McHugh, M. A.: *Fluid Phase Equilibria*, 115, 179,(1996).
2. Byun, H. S. and Jeon, N. S.: *Fluid Phase Equilibria*, 167, 113,(2000).
3. K. Sattler and H. j. Feindt, "Thermal separation process", CCNY, New York,(1994).
4. G. Wellinghoff and K. Wintermantel, *Int. Chem. Res. Eng.*, 34, 17,(1994).
5. Deiter, U. K. and Schneider, G. M., *Fluid Phase Equilibria*, 29, 145,(1986).
6. Peng, D. Y. and Robinson, D. B.: *Ind. Eng. Chem. Res. Fundam.*, 15, 59,(1976).

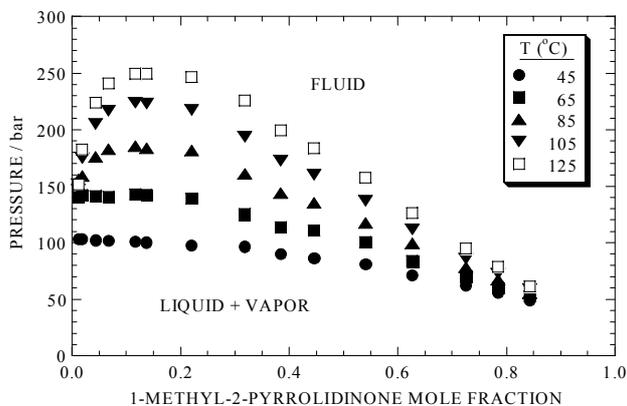


Figure 1. Experimental data isotherms for the carbon dioxide-1-methyl-2-pyrrolidinone system obtained in this work.

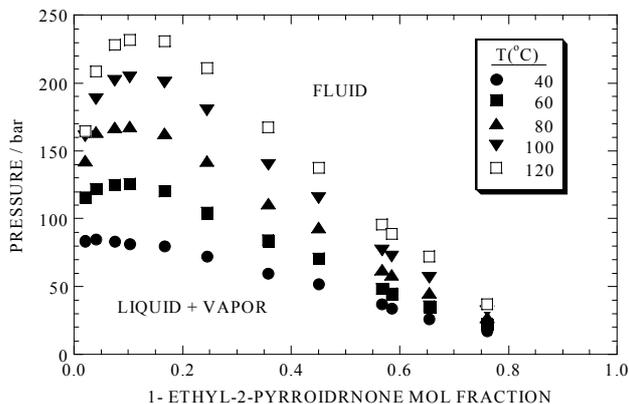


Figure 2. Pressure-composition isotherms for the carbon dioxide-1-ethyl-2-pyrrolidinone system obtained in this work.

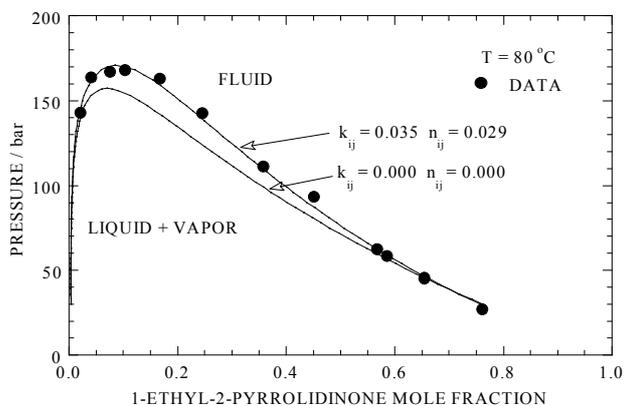


Figure 3. Comparison of the best fit of Peng-Robinson equation of state to carbon dioxide-1-ethyl-2-pyrrolidinone system obtained in this work (●) at 80 °C