

초임계 이산화탄소 내에서 프로필아세테이트에 대한 고압 상거동

강순만, 콧 칠*, 변헌수¹
 경남대학교 화학공학부, 여수대학교 화학공학부¹
 (kwakchul@kyungnam.ac.kr*)

High Pressure Phase Behavior of Propyl Acetate in the Supercritical Carbon Dioxide

Soon-Man Kang, Chul Kwak*, Hun-Soo Byun¹
 Dep't of Chem. Eng., Kyungnam University, Dep't of Chem. Eng., Yosu National University¹
 (kwakchul@kyungnam.ac.kr*)

서론

초임계 유체를 이용한 새로운 분리기술에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 높은 순도의 제품을 생산하기 위하여 반응전의 처리와 반응 후 제품의 정제에 대한 비용(전체 투자의 50%)은 나로 증가되며 고도의 분리기술을 요구하고 있다. 상거동 자료는 분리기술에 대한 기본공정 설계에 필수적인 것으로 그 중요성이 갈수록 증대되고 있다. 근래에 이와 관련된 많은 연구들이 수행되고 있다.[1] 특히 우리 나라도 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.

근래에는 초임계 유체에 관한 연구가 정밀화학공업분야 뿐만 아니라, 식품공업, 환경공업 및 의약품공업분야 등 고부가가치 산업의 응용성을 바탕으로 많은 연구가 진행되고 있다. 특히 고압에서 증류, 추출 및 화학반응 등 여러 화학공정을 설계하고 최적화 조건을 산출하기 위해서는 상거동에 관한 실험 자료의 획득과 이론적인 이해가 선행되어야 한다.

일반적으로 초임계 유체 추출과 관련된 실험 자료를 열역학적 측면에서 해석하기 위해서는 많은 어려움이 따르는데, 이는 임계점 부근에서 혼합물을 구성하는 다양한 분자들 사이의 상호 작용력이 매우 복잡하게 일어나기 때문이다. 실제 초임계 유체를 이용한 분리에서 액체 혼합물의 성분 분자의 크기, 형태, 구조 및 극성 등이 변하게 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 필요하다. 요즈음은 고압 하에서 상평형 측정을 위한 방법으로는 시료채취 과정이 배제된 시각적 관찰에 의한 상분리 경계 및 임계곡선을 결정하는 실험 방법이 널리 이용되고 있다. 이는 간접측정 방법인 시료채취 없이 상거동을 측정하는 방법으로 시료채취에 문제를 배제한 임계압력 및 온도조건까지 상거동을 관찰할 수 있는 방법이다.[2]

본 연구에서는 고압하에서의 이성분계에 대한 상거동의 경계곡선인 기포점, 이슬점 그리고 임계점을 각각 실험을 통해 얻었다. 본 연구에서 실험한 결과는 Peng-Robinson 상태 방정식에 적용하여 계산된 계산치와 실험에 의해 얻어진 실험 결과치를 비교하였으며, 모델링해서 결정된 최적 파라미터를 이용하여 CO₂-Propyl Acetate계에 대한 혼합물 임계곡선을 나타내었다.

실험

본 연구에서 사용된 Propyl Acetate(순도 99.5%) 시약은 Aldrich Chem.사의 제품을 공급받아 더 이상 정제 없이 그대로 사용하였으며, 이산화탄소(순도 99%이상)은 대성산소(주)

제품을 공급받아 그대로 사용하였다.

본 연구에 사용된 고압 상평형 실험장치는 Figure 1과 같으며 이는 가변부피조 (Variable-volume, view cell)와 공기 항온조, 압력발생장치 그리고 측정부(압력게이지, 디지털멀티미터, 보오스코프, CCD카메라, 모니터)로 구성되어 있으며, 상온 상압에서 250℃와 700 bar까지 고압 상거동 실험을 할 수 있는 정지형 장치를 사용하였다.

실험방법은 여기서는 간단히 기술하고 자세한 사항은 보문[3]을 참고하길 바란다. 먼저 고온, 고압에서 평형조 내부의 용매 분해 혹은 원하지 않는 반응물질을 제거하기 위하여 질소 그리고 이 실험에서 용매로 사용된 이산화탄소로 3~4회 정화하였다. 주사기를 사용하여 시료 물질의 일정량을 허용오차 0.002g의 저울에 달아서 평형조 내부로 주입한 후 장치의 일부를 세팅한다. 원하는 용매를 주입하기 위해 본 실험을 위하여 제작된 소형 고압 용기(~30cm³)에 용매를 주입한 후 무게를 단 다음 평형조 내에 일정량을 주입한다. 평형조 내에 주입 전과 주입후의 양을 저울에 측정하여 용매의 주입량을 확인한다. 그 후 장치를 완전히 조립하고 일정 온도에서 단일상(1-phase)에 도달시키기 위하여 임의의 압력을 가하면서 평형조 내부의 자석 막대를 회전시켜 용질이 완전히 용해되도록 한다. 그 후 시스템이 완전히 평형상태에 도달할 수 있도록 충분한 시간 동안 일정 온도와 일정 압력을 유지한다. 원하는 온도와 압력에서 상평형에 도달하면 그때의 온도를 유지하면서 기포점 또는 이슬점에 도달할 때까지 서서히 압력을 내린다. 현상학적으로 평형조 내에서 기포점은 기포가 처음 발생하는 순간으로 정의되며, 이슬점은 이슬이 처음 맺히는 순간으로 정의된다. 기포점과 이슬점을 얻은 후, 다시 압력을 가하면 하나의 상으로 다시 돌아온다. 이때 혼합물에 대한 성질 및 물성변화는 없으므로 원하는 온도에서의 반복실험은 계속 가능하다. 하나의 점을 얻는데 최소한 2회 이상 실험하여 그 값의 평균을 계산하여 자료로 선정하였다. 이와 같은 실험을 각각의 다른 온도에서도 계속 적용하였다.

결과 및 토론

본 연구에서는 고압 하에서 CO₂-Propyl Acetate계의 이성분계 상거동 자료를 얻었으며, 본 실험장치의 정확도는 발표된 보문[4]에 수록되어 있다. 실험결과의 재현성은 ±0.5bar의 오차 범위였고, 상거동 자료의 물분율은 0.002 내의 오차를 포함하고 있다. 그리고 CO₂-Propyl Acetate계의 누적오차는 0.4%였다.

CO₂-Propyl Acetate계의 상거동은 온도 40, 60, 80, 100 그리고 120℃에서 압력 17~127 bar 범위 내에서 실험하여 Figure 2에 나타내었다. 이성분 CO₂-Propyl Acetate계는 온도가 증가함에 따라 혼합물 임계점은 증가하는 것으로 나타났다. 또한 일정 압력에서 온도가 증가하면 CO₂의 용해도는 감소하고 각 온도에서의 혼합물의 임계점 사이의 간격은 온도가 증가할수록 점차 감소함을 알 수 있었다.

본 연구에서 얻은 실험 자료를 Peng-Robinson 상태방정식[5]을 이용하여 모델링하였다.

Peng-Robinson 상태방정식 혼합법칙

$$(1) \quad a = \sum \sum x_i x_j a_{ij}$$

$$(2) \quad a_{ij} = (1 - k_{ij})(a_i a_j)^{1/2}$$

$$(3) \quad b = \sum \sum x_i x_j b_{ij}$$

$$(4) \quad b_{ij} = (1 - \eta_{ij})(b_i + b_j)/2$$

CO₂-Propyl Acetate계에 대한 순성분의 임계온도, 임계압력, 그리고 이심인자는 문헌[6]을 이용하였다. Peng-Robinson 상태방정식 계산에 필요한 순성분 파라미터와 실험값을 서로 비교하여 가장 어울리는 곡선일 때를 최적 파라미터 값의 값으로 결정하였다. Figure 3은 CO₂-Propyl Acetate계에서 $k_{ij}=0$ 및 $\eta_{ij}=0$ 일 때, 그리고 실험 데이터와 가장 좋은

일치를 보이는 값($k_{ij} = -0.0206$ 와 $\eta_{ij} = -0.0096$)과 서로 비교하여 곡선이 변화되는 과정을 나타내었다. 따라서 CO₂-Propyl Acetate계의 혼합물 파라미터의 최적값은 $k_{ij} = -0.0206$ 와 $\eta_{ij} = -0.0096$ 으로 결정되었다. 결정된 최적값을 이용하여 각각의 계에서 조절된 최적 파라미터의 결정은 80°C에서 Peng-Robinson 상태방정식에 의해 계산되었다. CO₂-Propyl Acetate계에서 각각의 최적 파라미터를 이용하여 압력-조성(P-x) 관계의 곡선을 온도 40, 60, 80, 100 그리고 120°C에 적용하여 실험치와 계산치를 비교한 결과를 Figure 2에 나타내었다. Figure 4는 CO₂-Propyl Acetate계의 최적 파라미터와 임계 물성치를 이용하여 각각의 계에 대한 혼합물 임계점의 궤적을 나타내었다. Figure 4에서 보는 바와 같이 그림은 Propyl Acetate와 이산화탄소의 순성분의 증기압과 그리고 Peng-Robinson 상태방정식에 의해 계산된 임계곡선으로 나타내었다. CO₂-Propyl Acetate계는 임계 혼합곡선이 두 성분의 임계점 사이에서 연속이고 단일액상만이 나타나는 전형적인 type- I [7] 분류 형태로 나타났다. 또한 CO₂-Propyl Acetate계는 각각의 온도에서 모두 삼상(LLV)이 관찰되지 않았다.

결론

본 연구를 통하여 CO₂-Propyl Acetate계에 대한 압력-조성(P-x) 평형관계를 온도 40, 60, 80, 100 그리고 120°C와 압력 17~127 bar에서 기포점, 노점 그리고 임계점을 각각 얻을 수 있었다. CO₂-Propyl Acetate계의 실험 결과 용해도는 온도가 증가할수록 증가함을 알 수 있었으며 각각의 온도에서 모두 삼상(LLV)이 관찰되지 않았으며 이 계는 전형적인 type- I의 형태를 띠는 것을 알 수 있었다. 실험 결과는 Peng-Robinson 상태방정식을 적용하였으며 이에 온도에 무관한 두 파라미터를 조절하여 최적 파라미터값($k_{ij} = -0.0206$, $\eta_{ij} = -0.0096$)을 얻었다.

참고문헌

1. H. S. and N. S. Jeon, Fluid Phase Equilibria, 167, 113(2000)
2. H. S. Byun and M.A. McHugh, Ind. Eng. Chem. Res., 39, 4658(2000)
3. H. S. Byun, B. M. Hasch, M. A. Mchugh, Fluid Phase Equilib. 115, 179 (1996)
4. U. K. Deiter and G. M. Schneider, Fluid Phase equilib., 29, 145 (1986)
5. D. Y. Peng and D. B. Robinson, Ind. Eng. Chem. Fundam., 15, 59(1976)
6. Robert C. Reid, John M. Prausnitz and Bruce E. Poling, The Properties of Gases & Liquids 4th, 694 (1986)
7. M. A. McHugh and V. J. Krukoni, "Supercritical Fluid Extraction : Principles and Practice", 2th ed., Butterworth, Stoneham (1993)

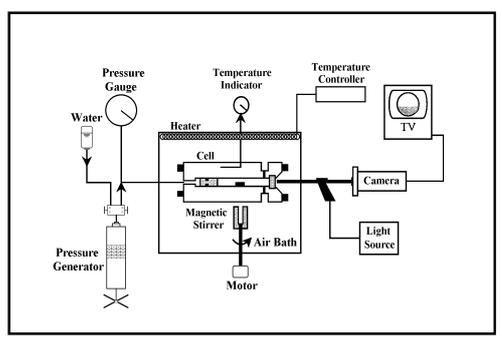


Figure 1. Schematic diagram of the high pressure experimental apparatus used in this study.

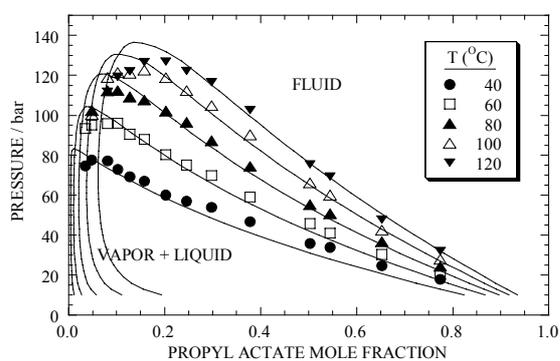


Figure 2. Comparison of the experimental data for the CO₂-propyl acetate system with calculation obtained with Peng-Robinson equation of state with $k_{ij} = -0.0206$, $\eta_{ij} = -0.0096$.

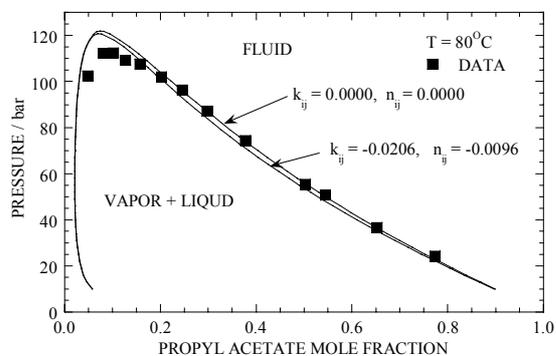


Figure 3. Comparison of the best fit of Peng-Robinson equation of state to CO₂-propyl acetate system at 80°C

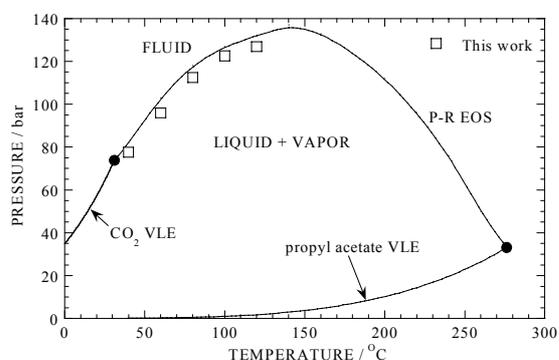


Figure 4. Pressure-temperature diagram for the CO₂-propyl acetate system. The open circles are critical points determined from isotherms measure in this study.