

고정식 투명 평형조를 사용한 이산화탄소/알킬 알코올 계에 대한 고압 상평형 측정 연구

유정환, 노민정, 유기풍, 이철수*
서강대학교 화학공학과, 고려대학교 화학공학과*

Measurement of High Pressure Fluid Phase Equilibria of Carbon Dioxide/Alkyl alcohol Systems Utilizing Static View Cell

Jung Hwan Ryu, Min Jeong Noh, Ki-Pung Yoo, Chel Soo Lee*
Sogang Univ. Dept. of Chem. Eng., Korea Univ. Dept. of Chem. Eng.*

서론

초임계 유체 추출(Supercritical Fluid Extraction; SFE) 공정은 유체 혼합물에 대하여 상거동을 기술하여야 하고, 압력이 증가함에 따라 여러 공존상들간의 평형에 관련된 연구를 필요로 한다. 최근들어 본 기술은 식품, 의약, 화학 및 정유 공정에 응용되고 있으며, 고압 다중상간의 상거동은 높은 효율의 분리 기술 개발이라는 측면에서 매우 중요한 관심 기술이다. 고압과 관련된 기술을 개발하는데는 유체들간의 고압 상평형 자료가 필요하며, 측정 기술의 개발이 선행적으로 이루어져야 한다. 하지만 비록 간단한 구조의 분자로 구성된 이성분계의 고압 상거동에 있어서도 그 현상은 매우 복잡하고 다양하여 이를 실험적으로 결정하는데는 매우 어려움이 따르는 실정이다.

고압하의 상거동을 측정하는 실험 방법은 여러 가지 형태로 구분될 수 있지만 크게 분석 방법 의하여 직접 시료 채취 방법(Direct Sampling Methods; DSM)과 간접 측정 방법(Indirect Methods; IM)이 있다[1-3]. 직접 시료 채취 방법은 시료 채취 기법에 따라 고정식과 운동식으로 구분되며 시료 채취시 발생하는 외란의 영향으로 임계점에서 벗어난 영역에서 실험이 수행되며, 더 휘발성이 높은 성분이 채취되는 문제점을 가지고 있다. 최근에 들어서는 미량 시료 채취 기법을 사용하여 이러한 문제점을 줄이려는 노력을 시도하고 있으며 고분자계에 대한 응용도 보고되고 있다[4]. 간접 측정 방법은 시료의 채취없이 상거동을 측정하는 방법으로 시료 채취의 문제점을 배제하여 임계조건까지 상거동을 관찰할 수 있는 방법이다. 이러한 측정 방법은 양론적 기술(Stoichiometric technique)이 필수적으로 요구되는 방법으로 투명창을 통한 관찰 및 분석이 필요하며, 온도, 압력의 변환에 따른 상분리를 관찰함에 따라 평형 조성선(Tie Line)을 구할 수 없는 단점을 가지고 있다.

한편, 본 연구에서 대상으로 선정한 이산화탄소-알코올계는 약학과 식품 산업에서 다양한 용도로 사용되고 있으며, 이에 따라 이들 계에 대한 상평형 및 상거동 연구는 여러 분야에서 수행되었다. 알코올계는 분류는 사슬의 크기 및 상업적 응용에 따라 첫째, methanol, ethanol, propanol 등의 짧은 사슬을 지닌 알코올과 둘째, butanol, octanol 등의 중간 크기, 세째, hexadecanol, octadecanol 등의 긴 사슬을 가진 알코올로 분류될 수 있다. 각각의 물질은 초임계 유체 추출, 초임계

유체 크로마토그래피의 공용매(Entrainer), 자동차 연료의 대체 물질, 원유의 초임계 추출능 평가제 및 계면활성제로 사용되는 등 그 응용성이 대단히 넓은 것으로 보고되었다[5]. 이에 따라 이들 물질은 순수하게 얻기 위한 연구가 진행되었으며, 공정의 최적화 조건을 수립하기 위한 상평형 자료와 상거동 이해는 반드시 필요한 연구라 할 수 있다.

본 연구에서는 위와 같은 연구 배경을 기초로 간접 측정 방법의 상평형 장치 중 내부 부피를 변환 시킬 수 있는 고정식 투명 평형조(Static Variable Volume View Cell; SVVVC)를 이용하여 이산화탄소-알킬 알코올 계의 상평형 측정을 실험하였으며, 여러 가지 방법을 동원하여 장치의 신뢰성을 파악하는 연구를 수행하였다.

실험

• 시료 선정

일반적으로 상평형에 관련된 실험은 고순도의 순수 성분을 사용하여 혼합물을 만들어 실험에 사용한다. 따라서 본 연구에서도 고순도의 시료를 실험에 사용하였다. 사용된 이산화탄소는 서울특수가스사에서 공급하는 99.999%(GC 검증)를 사용하였고, 알코올류는 Merck사에서 공급하는 HPLC급(99.9%)을 전처리 없이 바로 실험에 사용하였다.

• 실험장치 및 방법

본 실험에 사용된 상평형 측정 장치는 자체 제작된 고정식 가변 부피 투명 평형조(SVVVC) 장치로 개략적인 구성을 그림 1에 나타내었다. 장치의 주요 구성은 크게 고압 가변 부피 투명조(5.7cm O.D., 1.59cm I.D., 30cc 가용부피, 1.9cm O.D., 1.3cm 두께-사파이어 창), 유체 정량 운송 장치(ISCO syringe type pump; model 260D) 및 부피 변환 장치(NOVA high pressure hand pump 550.0202.1), 그리고

고 평형조 내부 관찰을 위한 관측 장비(Olympus Boroscope system)로 나뉜다. 평형조는 최고 250°C, 40MPa까지 견딜 수 있고 재질은 스테인레스강(stainless steel 316)으로 제작되었다. 평형조 내부는 교반 막대와 O-ring이 부착된 피스톤이 삽입되어 혼합과 내부 부피를 변환시켜주는 역할을 한다. 온도와 압력 제어는 공기조(Jeio Tech; FO-600M) 내에서 이루어졌다.

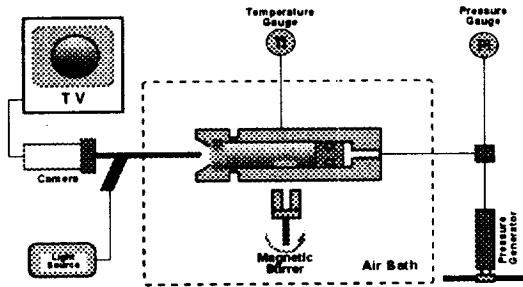


Fig.1. Schematic diagram of high pressure-variable view cell apparatus.

본 장치를 사용한 양론적 정량 실험 방법은 다음과 같다. 대상 용매(알코올 계열)를 정량 피펫을 사용하여 평형조 내에 일정량을 주입하고, 일정 조건(40°C,

13.8MPa)에서 정량 운송 장치로 이산화탄소를 설정 몰분율이 되도록 평형조에 주입한다. 다음으로 평형조 내부의 온도를 일정하게 유지시키고, 평형조 내의 혼합물을 가압 및 교반하여 단일상을 만든다. 30분 이상 교반한 후 단일상으로 유지된 상을 부피 변환 장치로 감압하면서 첫 방울이 형성되는 압력을 측정하여 상평형을 결정하였다. 위와 같은 실험을 동일 온도에서 3회 이상 반복하였으며, 이러한 과정을 30-210°C 온도 구간에서 매 5°C마다 반복 수행하였다. 본 실험에서는 온도와 압력 측정을 혼합물이 존재하는 평형조 내에서 직접 측정하였으며, 측정기 부착시 발생하는 잉여 공간을 최대한 줄여(0.5cc 미만) 실험을 수행하였다.

결과 및 고찰

본 연구에서는 간접 측정 방법인 양론적 정량 방법을 사용하여 이산화탄소-알킬 알코올 계의 상평형을 측정하였다. 본 연구에서 상평형 측정에 사용한 고정식 가변 부피 투명 평형조(SVVVC)의 장치 신뢰성을 확인하기 위하여 기존의 연구자들이 보고한 상평형 데이터[6,7]와 본 연구의 결과를 비교하였으며, 비교 결과 중 하나를 그림 2에 나타내었다. 그림 2에서 보듯이 이산화탄소의 몰분율이 낮은 쪽과 높은 쪽에서는 기존의 데이터와 벗어나는 것을 확인할 수 있었으며, 이러한 경향은 다른 계에서도 비슷하게 발생하는 것으로 보아 혼합물을 형성하는데 있어 몰분율의 차이가 크게 생길 때 나타나는 실험상의 오차로 생각된다.

본 연구에서는 시료를 분석없이 상평형 데이터를 구하는 관계로 실험 시간을 매우 단축할 수 있었고, 온도와 압력을 혼합물이 존재하는 평형조에서 직접 측정하였기 때문에 부피 변화시 발생하는 온도와 압력의 변화를 관찰할 수 있었다. 또한, 상분리 관찰에 있어 혼합물의 자석 교반기의 사용 유무에 따라 공존 곡선(coexistence curve)과 스피노달 곡선(spinodal curve)을 추가적으로 확인할 수 있었다. 하지만 혼합물의 임계점으로 접근함에 따라 상분리 관찰이 어려워지는 문제 점도 확인할 수 있었다.

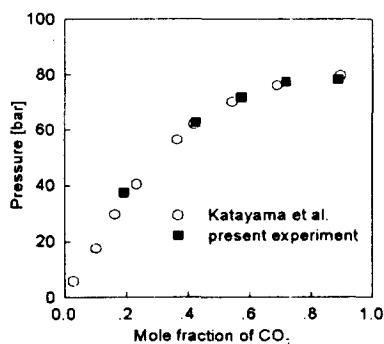


Fig. 2. Comparison of experimental data for the phase equilibria of CO₂-methanol system at 313.15 K.

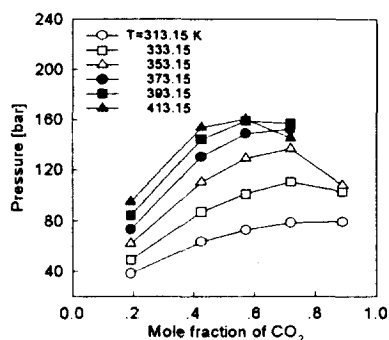


Fig. 3. Pressure-composition behavior of the CO₂-methanol system.

연구 결과 중 이산화탄소-메탄올 계의 상평형을 그림 3,4에 나타냈으며, 그림3의 경우는 P-x도이며, 그림 4는 P-T도를 나타내었다. 또한 이산화탄소-옥탄올의 P-x도를 그림 5에 나타내었다.

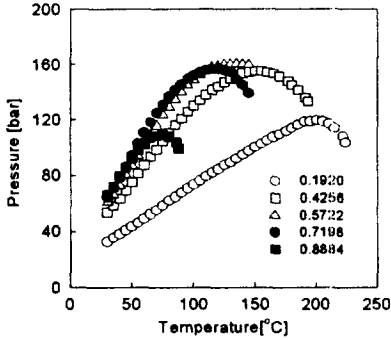


Fig. 4. Pressure-temperature behavior of the CO₂ - methanol system.

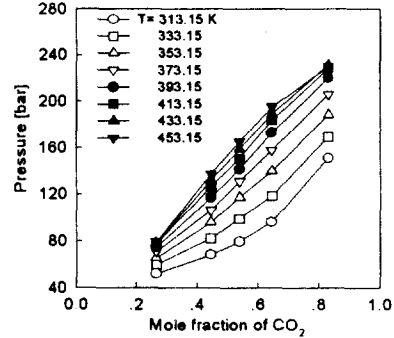


Fig. 5. Pressure-composition behavior of the CO₂ - octanol system.

참고문헌

1. Rosa, E., Paolo, A. and Ireneo, K. 1990. High pressure fluid phase equilibria: Experimental methods and systems investigated(1978-1987). Fluid Phase Equilibria, 57: 1-33.
2. U.K. Deiter and G.M. Schneider. 1986. High pressure phase equilibria: Experimental methods. Fluid Phase Equilibria, 29: 145-160.
3. Weber, W., Zeck, S. and Knapp, H., 1984. Gas solubilities in liquid solvents at high pressures: apparatus and results for binary and ternary systems of N₂, CO₂ and CH₃OH. Fluid Phase Equilibria, 18: 253-278.
4. Mchugh, M and Kruonis, V. Supercritical fluid extraction, 2nd ed.; Butterworth-Heinemann: Boston, 1994; Chapter 4, p85
5. Arne Starby and Jorgen Mollerup 1993. Mutual solubilities of mono-alcohol and carbon dioxide: A review of experimental data. Fluid Phase Equilibria. 89: 351-381.
6. Kazunari Ohgaki. and Takashi Katayama. 1975. Isothermal vapor-liquid equilibria for systems ethyl ether-carbon dioxide and methyl acetate-carbon dioxide at high pressures. J. Chem. Eng. Data. vol 20. 264.
7. Kazunari Ohgaki. and Takashi Katayama. 1976. Isothermal vapor-liquid equilibrium data for binary systems containing carbon dioxide at high pressure: Methanol-carbon dioxide, n-hexane-carbon dioxide and benzen-carbon dioxide systems. J. Chem. Eng. Data. vol 21. 53.