

이성분 CO<sub>2</sub> - n-Octyl acrylate 와 CO<sub>2</sub> - n-Octyl methacrylate계의 고압상거동

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

**Phase Behavior of Supercritical CO<sub>2</sub> - n-Octyl acrylate and CO<sub>2</sub> - n-Octyl methacrylate System at High Pressure**

Dung-Hyun Lee, Jung-Il Choi, Hun-Soo Byun\*  
 Department of Chemical Engineering, Yosu National University  
 ( hsbyun@yosu.ac.kr\* )

### 서론

최근들어 들어 초임계 유체를 이용한 기술은 중합 용매로의 사용을 비롯한 여러 분야의 고분자 산업에도 널리 사용되고 있다. 특히 이산화탄소는 임계온도 및 임계 압력이 비교적 낮고 독성이 없으며 불연성이고 여러 화학반응에서 부산물로 얻어지고 있어 가격이 싼 장점으로 인해 중합용매로 각광을 받으며 연구되어오고 있다. 또한 환경이나 식품 그리고 의약 등의 여러 고부가가치 산업에 응용 될 수 있다. 본 초임계 유체를 위한 상평형 연구는 고압하에서 증류, 추출 및 화학반응 등 여러 화학공정을 설계하고 최적화 조건을 산출하기 위하여 반드시 필요하며, 특히 정밀화학제품을 비롯한 고순도 제품을 생산을 위해서는 고순도 분리기술의 기초 자료인 상평형 연구가 활발히 진행되어야 하며 또한 근래에도 많은 연구들이 진행되고 있다.[1,2]

본 연구의 목적은 이성분 CO<sub>2</sub> - n-Octyl acrylate계와 CO<sub>2</sub> - n-Octyl methacrylate계에 대한 용해도 자료를 얻기 위함이며, 이는 압력-조성 평형관계의 상거동 곡선을 얻기 위함이다. 두 계에 대한 혼합물의 압력-조성의 상관관계에 대하여 40, 60, 80, 100, 120°C에서 서로 비교 하였으며, CO<sub>2</sub> - n-Octyl acrylate계는 45 ~ 201 bar 범위에서 CO<sub>2</sub>-n-Octyl methacrylate계는 40 ~ 208 bar 범위에서 실험을 수행하였다.

여기서 얻은 실험 결과를 Peng-Robinson 상태방정식[3]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 n-Octyl acrylate [Mw = 184.28, 96% purity] 및 n-Octyl methacrylate [Mw = 198.30, 95% purity] 시약은 Scientific Polymer Products사의 제품을 그대로 사용하였으며, 이산화탄소는 대성산소(주)(99.8% minimum purity)에서 공급받아 정제 없이 그대로 실험에 사용하였다.

**2. 실험 :** 실험에서 사용한 고압 상거동 실험장치는 Figure.1에서 보여지는 것과 같이 크게 공기 향온조, 가변부피 평형조 및 측정부분으로 구성되어 있으며, 상온 상압 250°C 와 350 bar까지 상거동 실험을 할 수 있는 정지형 장치로서 자세한 내용은 Byun등 [5,6]

에 의해 발표된 보문에 자세히 서술하였으나 본문에서는 간단히 기술하고자 한다.

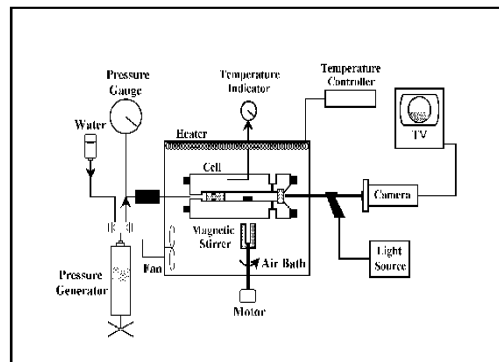


Figure. 1. Schematic diagram of the experimental apparatus used in the this study.

실험장치를 설명하자면 먼저 혼합물의 압력을 측정하기 위한 압력계지는 허용오차가  $\pm 0.3$  bar 범위 내이며, 실린더 내부의 피스톤에 의해 압축되어진 압력을 측정하는 장치이다. 압력발생기는 물에 의해 압력을 발생시키며, 발생된 압력은 압력계지에 측정된다. 공기항온조는 온도를 일정하게 유지시키기 위해 3.0 cm의 유리섬유를 넣어 단열 하였다. PID type의 온도조절기를 설치하여 공기 항온조의 온도를 조절할 수 있도록 하였다. 이때 항온조 내의 온도는  $\pm 0.3^\circ\text{C}$  내로 조절되었다. View cell 장치의 재질은 고강도를 지닌 스테인레스 합금으로서, 사용가능 부피는 약  $28\text{cm}^3$ 이다. 셀(Cell)의 앞과 뒤에는 피스톤과 사파이어 유리를 설치하였다. 또한 셀 내의 혼합물의 유출을 막기 위해 O-ring과 backup ring을 설치한다. 투명조의 온도측정은 디지털 멀티미터에 백금저항온도계를 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 borescope에 의해 관찰되는데, 이와 연결된 C-Mount Adaptor를 사용하여 비디오 모니터를 통하여 유체의 현상을 볼 수 있다. 이때 연결된 Fiberoptic 케이블은 고밀도 조명기와 투명조 내에 투과 빛을 borescope에 전달하기 위해 연결되어 있는 것이다. 투명조 내의 용액은 셀 외부의 자석에 의해 내부의 자석 막대를 움직이게 함으로써 혼합이 이루어지게 되며, 이때 적당한 온도와 압력에서 상평형에 도달시킨다.

먼저 실험을 하기 앞서, 투명조내의 용매 분해 혹은 원하지 않는 반응물질 및 불순물들을 제거하기 위하여 질소로서 여러 번 정화한다. 실험하고자 하는 용매인 이산화탄소로 다시 2~3회 정화한 다음 시료물질을 저울에 평량하여 투명조 내에 넣은 후 장치의 일부를 설치한다. 용매인 이산화탄소를 주입하기 위해 본 실험에서 제작된 조그만한 고압용기 내에 이산화탄소를 주입한 후 평량한 다음 투명조내에 주입한다. 투명조 내에 주입된 양을 얻기 위하여 이산화탄소의 주입전과 주입 후의 양을 저울로 측정한다. 이때,  $\text{CO}_2$ 에 대한 허용 오차는  $\pm 0.004\text{g}$  이내이다. 그 후 장치를 완전히 설치시키고 하나의 상(phase)에 도달시키기 위하여 임계압력 이상으로 압력을 올리면서 온도를 실험하고자 하는 온도까지 증가시킨다.

실험하고자 하는 시료와 이산화탄소 혼합물을 일정온도와 압력에서 최소한 30~40분 이상 마그네틱바를 회전시키면서 상평형에 도달시킨다. 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. 하나의 자료를 얻

기 위해선 최소 2회 이상의 반복 실험이 필요하며 그 평균값을 자료로 채택하였다.

**결과 및 고찰**

Figure. 1 는 CO<sub>2</sub> - n-Octyl acrylate 계에 대한 압력-조성 평형관계의 상거동 곡선을 나타내었다. CO<sub>2</sub> - n-Octyl acrylate 계의 상거동을 온도 40, 60, 80, 100 및 120°C에서 압력 45 ~ 201 bar의 범위에서 온도가 증가함에 따라 혼합물의 임계점이 증가함을 알 수 있고, 일정압력에서 온도가 증가함에 따라 n-Octyl acrylate의 용해도도 증가하는 것으로 나타났다. 각 온도에서 n-Octyl acrylate의 임계점은 약 87 bar(40°C), 약 122 bar(60°C), 약 156 bar(80°C), 약 183 bar(100°C) 그리고 약 201 bar(120°C)이었다.

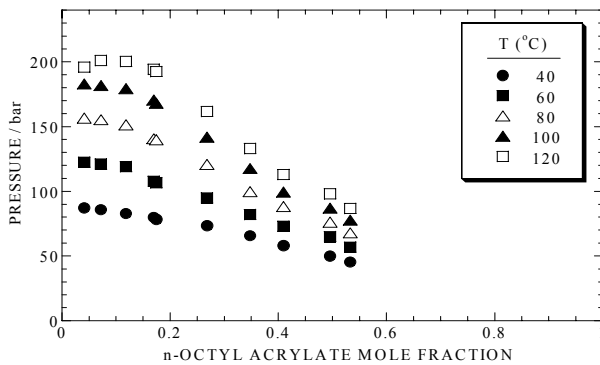


Figure 1. The phase behavior base data of CO<sub>2</sub>-n-Octyl acrylate system

Figure. 2 는 Peng-Robinson 상태방정식에 의하여 n-Octyl methacrylate 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

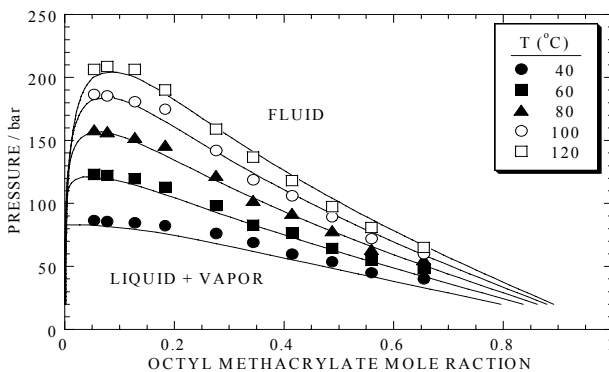


Figure 2. Comparison of the experimental data for CO<sub>2</sub>-n-Octyl methacrylate system with calculated values obtained Peng-Robinson equation of state

Figure 3. 는 80°C에서 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  $k_{ij}=0.0508$  과  $n_{ij}=-0.0167$ 를 서로 비교하여 나타내었다.

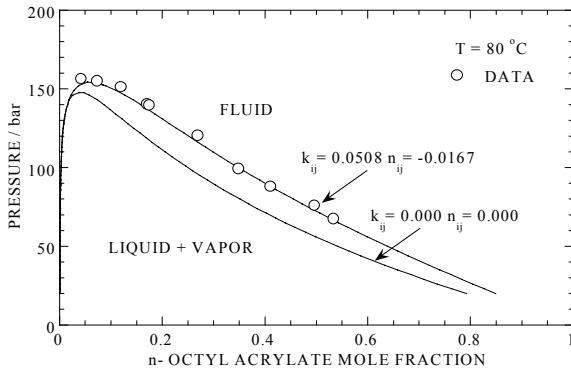


Figure 3.  
Comparison of the best fit of Peng-Robinson Equation of state to CO<sub>2</sub>-n-Octyl acrylate system at 80°C

Figure 4. 는 실험치와 이론치를 서로 비교하여 곡선이 변화하는 과정을 나타내었다 보는 바와 같이  $k_{ij}$ 의 값을 증가시키면 n-Octyl methacrylate 혼합물의 임계점이 이동하거나 임계압력이 약간 증가하고,  $n_{ij}$ 의 값이 감소하면 그래프의 중간 아래쪽이 볼록하게 올라감을 알 수 있다.

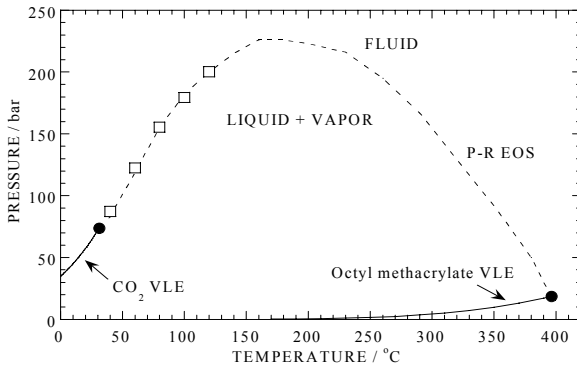


Figure 4.  
Pressure-temperature diagram for CO<sub>2</sub>-n-Octyl methacrylate system.

## 결론

고압에서 n-Octyl acrylate계에 대한 압력-조성 평형관계를 40, 60, 80, 100 및 120°C와 압력은 45~201 bar 범위에서 실험하였으며 n-Octyl methacrylate계의 상거동을 40, 60, 80, 100 및 120°C의 온도에서 압력 40~208 bar 범위까지 실험을 하였다. 두 계에 대한 일정 압력에서 n-Octyl acrylate와 n-Octyl methacrylate의 용해도는 온도가 증가할수록 증가함을 알 수 있었다. 또한 본 연구에서 실험한 결과는 Peng-Robinson상태방정식을 이용하여 계산하였다.

## 감사

본 연구는 산업자원부 / 에너지 관리공단 프로젝트형 사업지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

## 참고문헌

1. Byun, H. S. and Jeon, N. S. : Fluid Phase Equilibria 167, 113 (2000)
2. Kwak, c. and Byun, H. S. : J. Korean Ind. Eng. Chem. (Korean Version), 10, 324(1999)
3. Peng, D. Y. and Robinson, D. B., 1976, A New Two-Constant Equation of State, Ind. Eng. Chem. Fund., 15(1), 59-64.
4. Byun, H. S., DiNoia, T.P. and McHugh M. A.: J. Chem. ENG. Data, 45, 810(2000).
5. Reid, R. C., Prausnitz, J. M. and Polling, B.E.: "The Properties of Gases and Liquids,"