

이성분 CO₂-*tert*-butyl acrylate 와 CO₂-*tert*-butyl methacrylate계의 고압상거동

최정일, 최민용, 이동현, 유기풍¹, 변헌수*
 여수대학교 화학공학과, ¹서강대학교 화공생명공학과
 (hsbyun@yosu.ac.kr*)

**High Pressure Phase Behavior for Binary CO₂-*tert*-butyl acrylate
 and CO₂-*tert*-butyl methacrylate System**

Jung-Il Choi, Min-Yong Choi, Dung-Hyun Lee, Ki-Pung Yoo¹, Hun-Soo Byun*
 Department of Chemical Engineering, Yosu National University
¹Department of Chemical and Biomolecular Engineering, Sogang University
 (hsbyun@yosu.ac.kr*)

서론

액체 혼합물을 분리하기 위한 석유화학공업에서 분리공정개발은 매우 중요한 관심 분야이며, 이는 또한 환경이나 식품 그리고 의약 등의 여러 고부가가치 산업에 응용 될 수 있다. 본 초임계 유체를 이용한 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 CO₂-*tert*-butyl acrylate계와 CO₂-*tert*-butyl methacrylate계에 대한 용해도 자료를 측정하며, 이는 압력-조성 평형관계의 상거동 곡선을 얻기 위함이다.

본 실험은 시료채취 과정이 배제된 sapphire window를 통한 시각적 관찰에 의해 상분리를 관찰한 것이다.[3] 두 계에 대한 혼합물의 압력-조성의 상관관계에 대하여 40, 60, 80, 100, 120°C에서 서로 비교 하였으며, CO₂-*tert*-butyl acrylate계는 23 ~ 139 bar 범위에서 CO₂-*tert*-butyl methacrylate계는 33 ~ 147 bar 범위에서 실험이 수행되었다.

얻어진 실험 결과를 Peng-Robinson 상태방정식[4]에 적용하여 독립적인 상호작용 파라미터를 얻었다. 결정된 파라미터를 이용하여 압력-조성에 관련한 계산치를 얻고, 이로부터 실험에 의한 실험치와 계산치를 서로 비교하여 열역학적으로 해석하고자 한다.

실험

본 연구에 사용된 *tert*-butyl acrylate 및 *tert*-butyl methacrylate 시약은 PolySciences사의 제품을 그대로 사용하였으며, 이산화탄소는 대성산소(주) 제품을 순도 99.8%이상의 것을 그대로 사용하였다. 실험에서 사용한 고압 상거동 실험장치는 Figure. 1 에서 보여지는 것과 같이 크게 공기 항온조, 가변부피 평형조 및 측정부분으로 구성되어 있으며, 상온 상압 250°C와 350 bar까지 상거동 실험을 할 수 있는 정지형 장치로서 자세한 내용은 Byun등 [5,6]에 의해 발표된 보문에 자세히 서술되어 있고 본문에서는 간단히 기술하고자 한다.

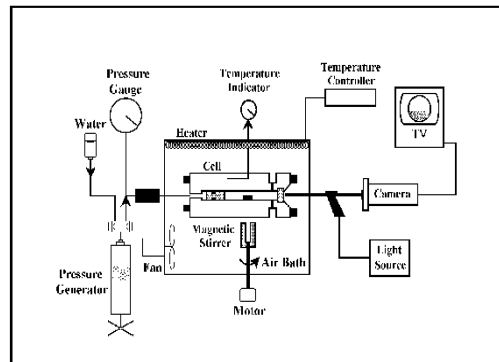


Figure. 1. Schematic diagram of the experimental apparatus used in the this study.

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. 공기항온조는 온도를 일정하게 유지시키기 위해 3.0cm의 유리섬유를 넣어 단열 하였다. PID type의 온도조절기(Han Young Co., Model DX)를 설치하여 공기 항온조의 온도를 조절할 수 있도록 하였다. 이 때 항온조 내의 온도는 $\pm 0.3^{\circ}\text{C}$ 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 하기에 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 평량(허용오차: $\pm 0.002\text{g}$)하여 투명조 내에 넣은 후 장치의 일부를 설치한다. 용매인 이산화탄소를 주입하기 위해 본 실험에서 제작된 조그만한 고압용기(High Pressure Equipment Co., working volume $\sim 30\text{cc}$)내에 이산화탄소를 주입한 후 평량한 다음 투명조내에 주입한다. 투명조 내에 주입된 양을 얻기 위하여 이산화탄소의 주입전과 주입후의 양을 저울로 측정한다. 이때, CO₂에 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 얻기 위해선 최소 2회 이상의 반복 실험이 필요하며 그 평균값을 자료로 채택하였다.

결과 및 고찰

Figure. 1 는 *tert*-butyl acrylate-CO₂ 계에 대한 압력-조성 평형관계의 상거동 곡선을 나타내었다. 이성분 *tert*-butyl acrylate-CO₂ 계의 상거동을 온도 40, 60, 80, 100 및 120℃에서 압력 23 ~ 139 bar의 범위에서 온도가 증가함에 따라 혼합물의 임계점이 증가함을 알 수 있고, 일정압력에서 온도가 증가함에 따라 *tert*-butyl acrylate의 용해도도 증가하는 것으로 나타났다. 각 온도에서 *tert*-butyl acrylate의 임계점은 약 116 bar(80℃), 약 129 bar(100℃) 그리고 약 139 bar(120℃)이었다.

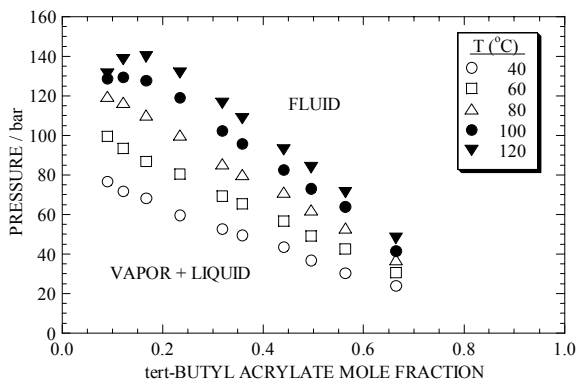


Figure 1. The phase behavior base data of CO₂-*tert*-butyl acrylate system.

Figure. 2 는 Peng-Robinson 상태방정식에 의하여 *tert*-butyl acrylate-CO₂계에 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

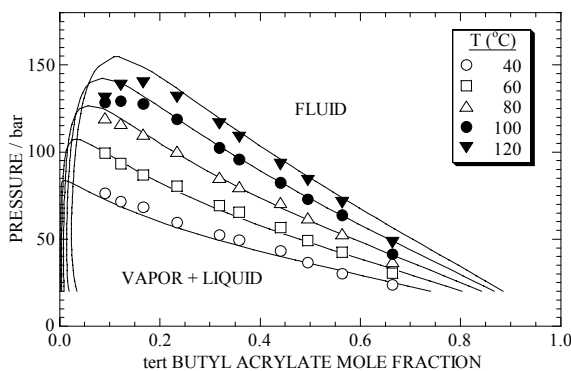


Figure 2. Comparison of the experimental data for CO₂-*tert*-butyl acrylate system with calculated values obtained Peng-Robinson equation of state.

Figure 3. 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 $k_{ij}=-0.0160$ 과 $n_{ij}=-0.0495$ 를 서로 비교하여 나타내었다.

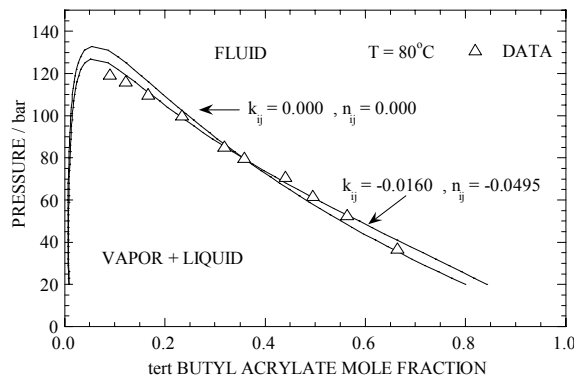


Figure 3. Comparison of the best fit of Peng-Robinson Equation of state to CO_2 -*tert*-butyl acrylate system at 80°C .

Figure 4. 는 실험치와 이론치를 서로 비교하여 곡선이 변화하는 과정을 나타내었다 보는 바와 같이 k_{ij} 의 값을 증가시키면 *tert*-butyl acrylate- CO_2 혼합물의 임계점이 이동하거나 임계압력이 약간 증가하고, n_{ij} 의 값이 감소하면 그래프의 중간 아래쪽이 불룩하게 올라감을 알 수 있다.

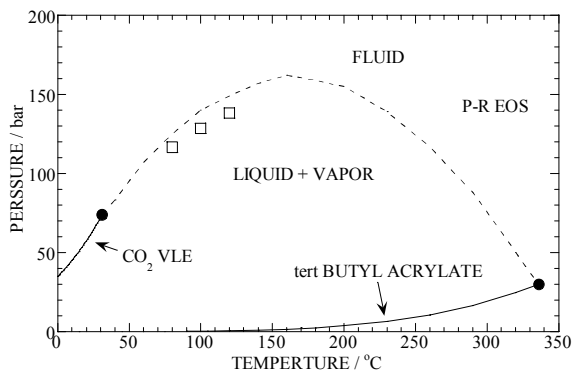


Figure 4. Pressure-temperature diagram for CO_2 -*tert*-butyl acrylate system. The open circles are critical points determined from isotherms measured in this study.

결론

고압에서 *tert*-butyl acrylate- CO_2 계에 대한 압력-조성 평형관계를 40, 60, 80, 100 및 120°C 와 압력은 23~139 bar 범위에서 실험하였으며 *tert*-butyl methacrylate- CO_2 계의 상거동을 40, 60, 80, 100 및 120°C 의 온도에서 압력 33~147 bar 범위까지 실험을 하였다. 두 계에 대한 일정 압력에서 *tert*-butyl acrylate와 *tert*-butyl methacrylate의 용해도는 온도가 증가할수록 증가함을 알 수 있었다. 또한 본 연구에서 실험한 결과는 Peng-Robinson상태방정식을 이용하여 계산하였다.

참고문헌

1. Byun, H. S., Hasch, B. M. and McHugh, M. A., 1996, Phase Behavior and Modeling of the Systems CO_2 -Acetonitrile and CO_2 -Acrylic acid, Fluid phase Equilibria, 115, 179-192.
2. Byun, H. S., Hasch, B. M., McHugh, M. A., Mahling, G. O. and Buback, M.: Macromolecules, 29, 1624(1996).
3. Byun, H. S., Hasch, B. M. and McHugh, M. A.: Fluid Phase Equilibria, 115, 179(1996).
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).