

초임계이산화탄소와 Oleic acid의 상평형

홍승아, 김재덕*, 강정원¹, 강익중²
 한국과학기술연구원 초임계유체연구실
¹고려대학교 화공생명공학과
²경원대학교 화학공학과
 (jdkim@kist.re.kr*)

Phase Equilibria of Oleic acid with Supercritical Carbon Dioxide

Seung-A Hong, Jae-Duck Kim*, Jeong Won Kang¹, Ik-Joong Kang²
 Korea Institute of Science and technology (KIST), Supercritical Fluid Research Laboratory
¹Korea University, Dept. of Chemical & Biological Engineering,
²Kyungwon University, Dept. of Chemical & Bioengineering
 (jdkim@kist.re.kr*)

서론

초임계유체를 이용한 공정은 새로운 혁신기술로서 식품공업, 화학공업, 의약품공업, 재료공업, 환경산업, 에너지 다소비산업 등의 분야에서 고품질의 제품생산이나 효율향상은 물론 현재 사회문제로 대두되고 있는 환경보호나 에너지 절약 등을 위한 연구가 활발히 진행되고 있어 그 응용범위는 계속 확대되고 있다. 그 중에서 초임계 이산화탄소를 이용하여 유지의 추출, 정제 또는 유지함량을 저감하는 공정을 개발하기 위해서는 초임계 이산화탄소와 유지 사이의 상평형 자료가 필요하다. Oleic acid는 여러 가지 유지성분 중 매우 널리 포함된 지방산으로 올리브기름과 카놀라기름과 같은 식물에서 뿐만 아니라 소, 돼지와 같은 동물의 유지에도 함유되어 있다. 본 연구의 목적은 다양한 조건에서 Oleic acid의 초임계 이산화탄소 내 용해도를 알아보기 위한 것이다. 상평형 측정을 위해 초임계 이산화탄소와 Oleic acid상이 모두 순환되는 상평형 측정장치를 제작하여 실험하였다.

상평형 실험자료는 van der Waals 혼합규칙을 사용한 Peng-Robinson 상태방정식에 의해 모델링 하였으며 실험결과를 오차범위 내에서 상관 가능성을 확인하였다.

본론

초임계유체는 밀도를 이상기체에 가까운 희박상태에서부터 액체밀도에 가까운 고밀도 상태까지 연속적으로 변화시킬 수 있기 때문에 유체의 평형물성(용해도, entrainer 효과), 전달물성(점도, 확산계수, 열전도도) 뿐 만 아니라 분자 clustering 상태를 조절할 수 있다. 또한 상온에서 기체상태인 물질을 초임계유체로 선정하므로 잔존용매의 문제를 해결할 수 있으며, 그중에서 가장 대표적인 초임계유체인 이산화탄소는 인체에 무해하고 환경오염에 미치는 영향이 적은 용매로 무독성, 환경친화성 공정개발이 가능하다. 초임계 이산화탄소와 Oleic acid의 상평형 시험자료를 열역학적 모델로 correlation하여 자료의 건전성을 확인코자 하였다. van der Waals 혼합규칙을 이용한 Peng-Robinson 상태방정식은 다음과 같다[1].

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{aa(T)}{V(V+b)+b(V-b)} \quad (1)$$

$$a = \frac{0.457232(RT_c)^2}{P_c} \quad (2)$$

$$b = \frac{0.077795RT_c}{P_c} \quad (3)$$

$$\alpha(T) = [1 + \kappa(1 - T_r^{0.5})]^2 \quad (4)$$

$$\kappa = 0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2 \quad (5)$$

이성분계 혼합물의 van der Waals 혼합규칙은 다음과 같다.

$$a_m = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij} \quad (6)$$

$$b_m = \sum_i \sum_j x_i x_j b_{ij} \quad (7)$$

$$a_{ij} = \sqrt{a_{ii} a_{jj}} (1 - k_{ij}) \quad (8)$$

$$b_{ij} = \frac{1}{2} (b_{ii} + b_{jj}) \quad (9)$$

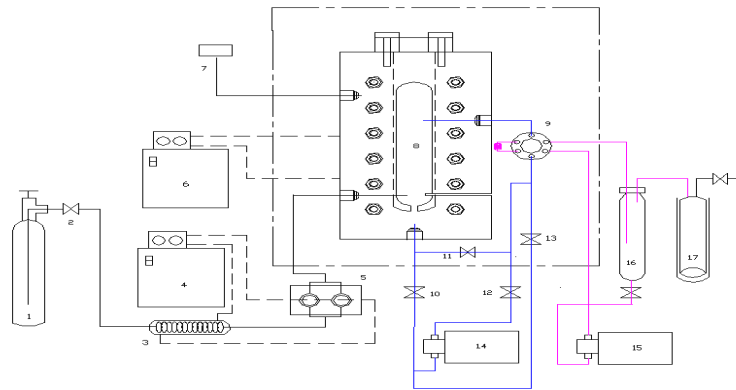
van der Waals mixing rule을 이용한 Peng-Robinson 상태방정식에서 오차 값을 최소화하기 위하여 식(10)과 같은 식을 이용하였다.

$$\text{objective function} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left[\left| \frac{y_{i,\text{exp}} - y_{i,\text{cal}}}{y_{i,\text{exp}}} \right| + \left| \frac{P_{i,\text{exp}} - P_{i,\text{cal}}}{P_{i,\text{exp}}} \right| \right]^2 \quad (10)$$

Oleic acid 와 이산화탄소의 상평형 실험은 대정화금에서 제공 받은 Oleic acid와 신양 산소회사에서 제공받은 순도 99.95 (wt%)의 이산화탄소를 사용하였다. 여러 온도와 압력 범위에서 Oleic acid와 이산화탄소 사이의 상평형 조성을 측정하기 위하여 초임계상과 유지상을 모두 순화시켜 빠른 시간 내에 평형에 도달하게 하는 circulation type의 상평형 실험장치를 제작하였으며 그 상세도를 Figure 1 에 나타내었다.

이 실험의 온도 조건은 333.15 K ~ 373.15 K, 압력 조건은 85 bar ~ 350 bar 이었다. 실험 방법은 다음과 같다. 우선 실험 장치내의 불순물을 제거한 뒤 equilibrium cell 내의 Oleic acid를 1/3 정도 채운다. Figure 1 의 Constant Temperature Circulator (6)을 이용하여 실험에 적당한 온도로 온도를 올린다. 이산화탄소 cylinder의 main valve를 열어 이산화탄소를 넣은 다음 Figure 1 의 Feed Pump (5)를 이용하여 원하는 압력으로 맞춘 후 leak가 없는지 검사한다. Leak가 없음을 확인한 후 electric heater와 circulator를 작동시켜 system의 온도를 일정하게 유지시켜 온도와 압력이 실험하고자 하는 점에 도달되면 기체상과 액체상간에 평형이 빨리 도달되도록 Circulation Pump (14)를 작동시킨다. Figure 2 를 보면 알 수 있듯이 약 5 시간 정도 안정된 상태로 초임계상과 유지상을 순환시키면 평형에 도달된 것으로 간주하고 각각의 조성을 알기 위해 sampling을 실시하였다. 기체상 sampling은 sampling valve에 의해 sampling loop에 시료를 채취한 후 시료 중에 포함된 이산화탄소를 의 Vapor Holder (17)로 포집하여 mass cylinder로 부피를 측정하여 질량으로 환산하였다. 그리고 sampling loop에 있는 Oleic acid의 양은 Figure 1 의 solvent pump

(15)를 작동시켜 n - Hexane에 용해시켜 Gas Chromatography (Hewlett Packard 5890) 를 이용하여 농도를 분석하였다. 유지상도 동일한 방법으로 sampling하여 분석하였다. 일정한 온도와 압력에서 초임계상과 유지상의 조성을 측정 한 뒤 온도와 압력을 변화시키면서 위의 실험을 반복하였다.



- | | |
|------------------------------------|-----------------------|
| 1. CO ₂ Cylinder | 10. Switching Valve |
| 2. CO ₂ Cylinder Valve | 11. Switching Valve |
| 3. Cooling condenser | 12. Switching Valve |
| 4. Low Temperature Circulator | 13. Switching Valve |
| 5. Feed Pump | 14. Circulation Pump |
| 6. Constant Temperature Circulator | 15. Solvent Pump |
| 7. Pressure Gauge | 16. Solvent Reservoir |
| 8. Equilibrium Cell | 17. Vapor Holder |
| 9. Sampling Valve | |

Figure 1. 상평형 실험장치

Figure 2를 보면 온도는 60 °C 압력은 90 bar 의 조건에서 상평형 실험을 수행하였을 때 Oleic acid는 5 시간 정도 흐른 뒤 평형에 도달한다는 것을 알 수 있다. 이 실험에서는 5 시간 정도 충분히 작동시켜 평형에 도달했다고 간주하고 다른 조건에서의 실험도 5시간 후 실험을 하였다. 온도는 333.15 ~ 373.15 K 에서, 압력은 85 ~ 350 bar 의 범위에서 수행하였으며 그 결과를 Figure 3 에 나타내었다.

실험결과에서 일정한 온도에 따라 초임계 이산화탄소와 Oleic acid의 용해도는 압력이 커짐에 따라 증가한다. 이러한 현상은 항상 초임계 이산화탄소와 oil의 상평형 자료를 보면 발생된다는 것을 알 수 있다[2]. 이것은 초임계 용매가 용매 화합물로 밀도 증가와 관련된 것으로 추측된다.

두 상은 측정 범위에서 온도를 증가 시킴으로써 온도가 높아질수록 용해도는 낮아진다는 것을 알 수 있었다. 이것은 Oleic acid의 기체 압력과 용매 밀도 사이의 상관도 때문이다. 온도가 증가할 때 이산화탄소의 밀도는 감소하고 그 때문에 용해도는 감소한다. Figure 3 에서와 같이 실험한 자료는 혼합된 요인들의 van der Waals와 Peng-Robinson 상태방정식 사이의 상관관계를 잘 입증하였다.

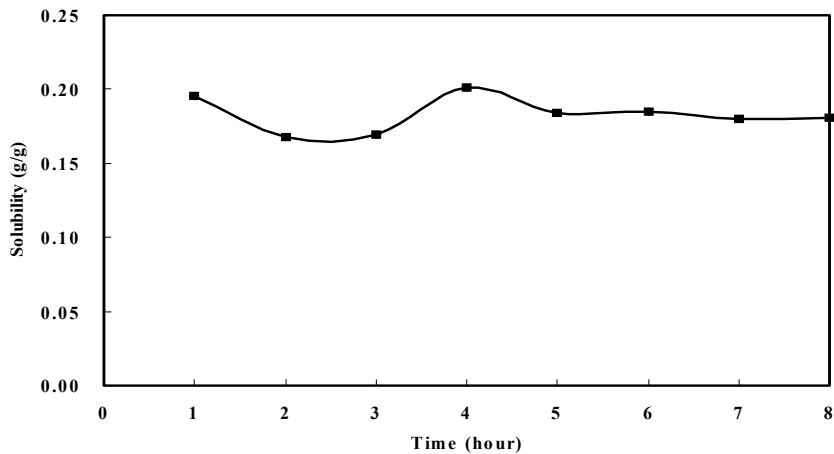
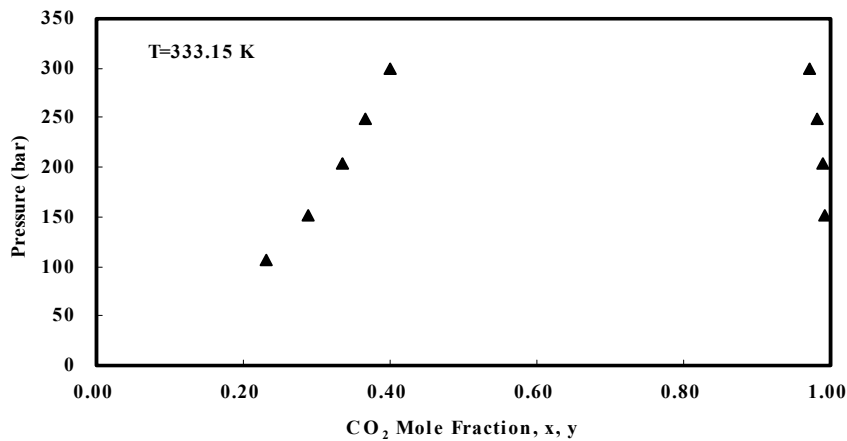


Figure 2. 시간에 따른 용해도

Figure 3. 온도와 압력에 따른 Oleic acid / SCCO₂ 용해도

결론

초임계상과 유지상이 모두 순환되는 상평형 측정 장치를 제작하여 이산화탄소와 Oleic acid 사이의 상평형 자료를 얻었으며 이 자료를 van der Waals 혼합규칙을 사용한 Peng-Robinson 상태방정식에 의해 모델링 한 결과 실험결과는 오차범위 내에서 상관 가능함을 확인하였다.

참고문헌

- [1] D.Y. Peng, D.B. Robinson, "A new two-constant equation of state", Ind. Eng. Chem. Fundam. Vol. 15, pp. 58-64, 1976
- [2] J.E. Rodrigues, M.E. Araujo, F.F.M. Azevedo, N.T. Machado, "Phase equilibrium measurements of Brazil nut oil in supercritical carbon dioxide", J. of Supercritical Fluids, Vol. 34, pp. 223-229, 2005