

이산화탄소+물+2,2,3,3,3-pentafluoro-1-propanol 혼합물의 상거동

신헌용*

¹서울과학기술대학교 화공생명공학과
01811 서울시 노원구 공릉로 232

(2018년 10월 30일 접수; 2018년 11월 6일 수정본 접수; 2018년 11월 7일 채택)

Phase behavior of CO₂ + H₂O + 2,2,3,3,3-pentafluoro-1-propanol mixture

Hun Yong Shin*

¹Department of Chemical and Biomolecular Engineering, Seoul National University of Science and Technology
232, Gongneung-ro, Nowon-gu, Seoul, 01811, Korea

(Received for review October 30, 2018; Revision received November 6, 2018; Accepted November 7, 2018)

요 약

본 연구에서는 물과 이산화탄소의 상호 용해력을 높이기 위한 방법의 하나로, 계면활성제를 이용하여 물과 이산화탄소의 마이크로에멀션 형성하는 조건을 관찰하였다. 물과 이산화탄소의 마이크로에멀션을 형성시키기 위하여 계면활성제 2,2,3,3,3-Pentafluoro-1-propanol을 첨가하였다. 초임계 이산화탄소에 물과 계면활성제인 2,2,3,3,3-Pentafluoro-1-propanol 일 정량을 첨가하여 이에 따른 마이크로에멀션의 구름점(cloud point) 변화와 경향을 살펴보았다. 계면활성제+이산화탄소 계의 경우 상전이 조건은 313.2 ~ 353.2 K 온도범위에서 8.35 ~ 12.69 MPa이였으며, 물+계면활성제+이산화탄소 계의 경우 온도범위 318.2 ~ 338.2 K에서 7.83 ~ 17.28 MPa에 이르는 압력 범위에서 구름점을 보였다.

주제어 : 물, 이산화탄소, 2,2,3,3,3-pentafluoro-1-propanol, 고압상평형

Abstract : In this study, microemulsion formation of water and carbon dioxide was investigated by using surfactant as one of the methods for increasing the mutual solubility between water and carbon dioxide. The surfactant 2,2,3,3,3-Pentafluoro-1-propanol was added to form a microemulsion of water and carbon dioxide. The cloud point change and trend of micro emulsion were investigated by adding water and a certain amount of surfactant, 2,2,3,3,3-Pentafluoro-1-propanol to supercritical carbon dioxide. In the case of surfactant + carbon dioxide system, it was 8.35 ~ 12.69 MPa in temperature range of 313.2 ~ 353.2 K. In the case of water + surfactant + carbon dioxide system, the temperature ranged from 318.2 ~ 338.2 K to pressure range 7.83 ~ 17.28 MPa.

Keywords : Water, Carbon dioxide, 2,2,3,3,3-pentafluoro-1-propanol, High pressure phase equilibrium

1. 서 론

초임계 공정에서 널리 사용되고 있는 이산화탄소는 값이 저렴하고, 비연성, 무독성, 화학적 비활성, 재활용성 그리고 초임계 상태에 용이하게 접근할 수 있는 등 여러 장점들로 인해 공업적으로 널리 이용되고 있는 물질이다. 그러나 이러한 장점에도 불구하고, 이산화탄소가 극성 물질에 대한 용해력이 거의 없는 무극성 유체이기 때문에 용매로서 이산화탄소를 이용한 응용분야의 개발이 늦어지고 있다[1-5]. 이산화

탄소에 비극성이나 극성이 낮은 저분자 물질이 주요 대상 물질로 사용되고 있으며, 초임계 이산화탄소에 대하여 용해도가 작은 극성 물질이나 높은 분자량의 물질의 적용이 제한적이다. 초임계 이산화탄소의 약한 용해력을 향상시키기 위하여 가장 효과적인 방법으로 초임계 이산화탄소와 물을 포함한 단일상 혼합물 혹은 에멀션 혼합물이 가장 효과적인 방법으로 주목 받고 있다[6,7]. 초임계 이산화탄소를 이용한 마이크로에멀션은 적은에너지 사용(건조가 필요없음), 환경친화성, 마이크로에멀션의 높은 수용력, 밀도조절에 의한 오염물

* To whom correspondence should be addressed.

E-mail: hyshin@seoultech.ac.kr; Tel: +82-2-970-6609; Fax: +82-2-977-8317

doi: 10.7464/ksct.2018.24.4.275 pISSN 1598-9712 eISSN 2288-0690

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

의 선택성, 향상된 세정 및 추출효율(높은 침투력, 낮은점도) 등의 장점을 가지고 있다. 이런 연구 중의 하나로, 무극성인 이산화탄소를 연속상으로 하여, 물과 같은 극성 물질을 나노미터나 마이크로미터 사이즈의 미세입자로 분산 시키는 에멀션에 관한 연구가 이루어지고 있다[8-10]. 실제 공정의 적용에 있어서 물+계면활성제+이산화탄소 계의 상거동에 대한 연구가 선행되어야 하므로 계면활성제를 포함한 혼합물의 상거동을 측정하였다. 본 연구에서는 물과 이산화탄소의 상호 용해력을 높이기 위한 방법의 하나로, 계면활성제 말단기에 fluorocarbon과 같은 작용기를 포함한 경우 이산화탄소에 대한 친화력이 좋으므로 fluorocarbon 기를 갖는 2,2,3,3,3-Pentafluoro-1-propanol 계면활성제를 이용하여, 물과 이산화탄소의 마이크로에멀션 현상을 관찰하였다. 물, 계면활성제, 이산화탄소의 양 그리고 물에 대한 계면활성제의 몰 비(W_o = 물의 몰 수/계면활성제의 몰 수)를 변화시키면서 이들이 마이크로에멀션 형성에 미치는 영향을 고찰하였다.

2. 실험

2.1. 재료 및 시약

실험에 사용된 물질로는 이산화탄소($\geq 99.999\%$, Dong-Jin Trading Co. (Korea))를 사용하였고, 계면활성제로 2,2,3,3,3-Pentafluoro-1-propanol (TCI CO LTD, (Japan))사용하였다.

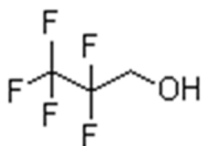


Figure 1. Chemical structure of 2,2,3,3,3-pentafluoro-1-propanol.

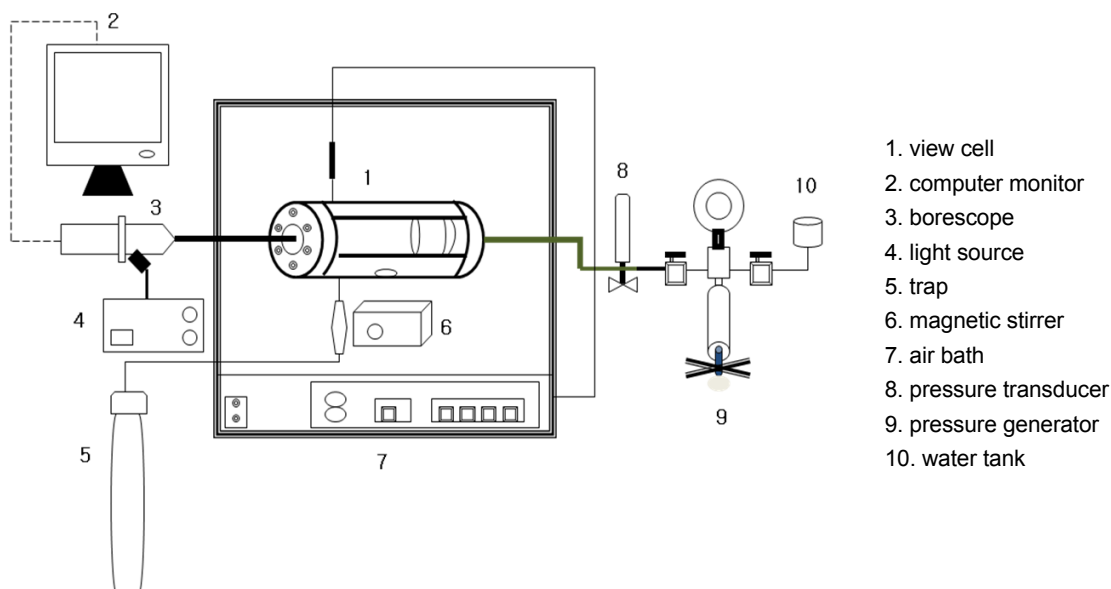


Figure 2. Schematic diagram of the experimental apparatus.

Table 1. Physical properties of substances used in this study

Substance	Chemical fomular	M.W.	Tc (K)	Pc (MPa)	Vc ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$)
Carbon dioxide	CO_2	44.01	304.10	7.38	94.07
2,2,3,3,3-pentafluoro-1-propanol	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$	150.05	498.23	4.08	290.5

2,2,3,3,3-Pentafluoro-1-propanol의 구조식을 Figure 1에 나타내었다. 사용한 물은 HPLC급($\geq 99.9\%$, Arcos, (USA))을 사용하였다. 시험에 사용된 모든 물질은 정제 없이 사용하였다. 사용된 시료의 열역학적 물성을 Table 1에 나타내었다.

2.2. 실험장치

본 연구에 사용된 고압 상거동의 실험장치는 가변부피 반응 셀을 이용한 장치이다[11-14]. 이 장치는 기체-액체 혼합물의 기포점 데이터를 약 50 MPa 근처까지 실험을 수행하여 얻을 수 있다. 전체 구성도를 Figure 2에 나타내었다. 이 장치는 내부의 부피를 자유롭게 조절할 수 있는 가변부피 평형 셀을 지니며 평형 셀 내부의 부피를 변화시킴으로써 압력을 조절할 수 있도록 피스톤이 내장되어있다. 고압 가변부피반응셀 장치는 내경이 2.0 cm 이고 길이 25 cm이며 사용 가능한 부피는 약 50 mL로 구성되어 있으며, 이로부터 구름점을 얻을 수 있다. 피스톤의 길이는 약 2.5 cm이고, 세 개의 O-ring을 끼워 반응셀 내를 움직인다. 평형 셀 내부의 피스톤의 위치 조절은 압력조절기에 의해 피스톤 부분의 물에 의해 압력을 움직인다. 평형 셀의 앞부분에는 투명한 강화유리를 끼워 넣는다. 강화유리의 직경 주위에 테프론과 뒷받침 링을 끼워 평형 셀 내의 혼합물의 유출을 막는다. 투시창 내의 용액은 셀

외부의 자석에 의해 내부의 자석 막대를 움직임으로 혼합이 이루어진 후 적당한 온도와 압력에서 상평형에 도달시킨다.

혼합물의 압력을 측정하기 위한 압력변환기[Keller AG fur Druckmesstechnik, model PA-21R]와 압력게이지[Daeyon C&I, model IND-1]는 허용오차가 ±0.1 bar의 범위 내이며, 압력조절기(Model 52-6-15, High pressure Equipment Co., USA)를 이용하여 피스톤 뒤쪽의 유체에 의해 압력을 조절한다. 셀의 온도는 ±0.2 K 범위에서 유지되는 공기 항온조에 의해 이루어지고 반응기내의 온도는 273 ~ 373 K의 범위에서 ±0.05 K의 오차가 있는 thermocouple을 이용한 디지털 지시계(Model DX3-KCWNH Hanyong Nux Co.)에 의해 나타난다. 셀의 내부는 보어스코프(Olympus Corp., model R100-038-000-50)와 모니터에 연결된 CCD 카메라(Veltek international Inc., model CVC5520)를 이용하여 셀에 부착되어있는 강화유리를 통하여 관찰된다. 셀 내에 주입되어 있는 물, 계면활성제, 그리고 이산화탄소는 셀 내에 들어있는 마그네틱 바를 교반해줌으로써 혼합되며, 교반속도는 셀 외부의 교반기에 의해 조절된다.

2.3. 실험방법

초임계 상태에서 물과 계면활성제 그리고 이산화탄소를 마이크로에멀션을 형성시키고 구름점을 측정하기 위한 실험과정은 다음과 같다. 반응셀 내부에 불순물을 완전히 제거하고 일정한 물 비($W_0 = \text{mole of water/mole of surfactant}$)의 물과 계면활성제를 넣는다. 그리고 셀 내부를 이산화탄소로 3~4 차례 purge시켜서 셀 내부의 공기 및 inert gas를 완전히 제거시킨다. 이때 셀 내부에 들어있는 물과 계면활성제의 손실이 없도록 주의하여야 한다. 그런 후 이산화탄소를 셀 내부에 주입한다. 이산화탄소의 주입량은 주입 전, 후 용기의 무게를 측정하여 계산한다. 시료 준비를 한 후 공기 순환형 항온조를 이용하여 실험하고자 하는 온도로 반응셀 내부의 온도는 맞춘다. 셀 안의 시료전체가 액상에 이르도록 하기 위하여 압력발생기를 통하여 셀 내의 압력을 증가시킨다. 그리고 마그네틱바를 이용하여 마이크로에멀션이 형성되도록 교반한다. 약 12시간 이상 교반하면 셀 내의 물과 계면활성제는 사라지고 투명하고 단일한 한 상이 되는데 이 상태가 마이크로에멀션 상태이다. 셀 내의 압력은 압력발생기에 의하여 계속 유지되고, 공기순환형 항온조에 의해 온도를 유지시킨다. 물, 계면활성제 그리고 이산화탄소 시스템이 원하는 온도에서 마이크로에멀션 상태가 일정하게 유지되면 pressure generator을 이용하여 셀 내부가 흐려질 때까지 서서히 감압한다. 계속 감압하다 보면 셀 내부가 완전히 불투명한 상태가 되어 내부의 마그네틱바와 피스톤이 모습이 관찰되지 않을 정도로 어두운 상태가 되는 지점을 구름점(cloud point)으로 측정한다. 한 온도에서 측정을 마치면, 셀의 온도를 변화시킨 후, 위와 같은 과정을 반복하여 실험한다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 구름점 (Cloud point)의 결정

구축된 고압 상평형 측정 장치의 건전성을 확립하기 위해 CO₂

+에탄올계의 기-액 상평형 데이터와 문헌에 보고되는 데이터와 측정된 데이터를 비교하였다[14]. 303.1 K에서 측정된 기-액 평형 데이터는 문헌의 데이터와 잘 일치하였다. 측정된 이산화탄소 액상 조성 데이터는 상태방정식의 상관 결과와 오차 평균 0.01 이내로 일치함을 확인하여 장치의 신뢰성을 확인하였다.

이산화탄소(1)+ 물(2)+ 계면활성제(3)의 시스템이 단일상의 마이크로에멀션을 형성하고 원하는 온도에 도달하기 위하여 항온조를 설정온도까지 가열한다. 반응 셀 내부의 온도가 항온조의 온도와 같아질 때까지 충분한 시간을 둔다. 항온조의 온도를 올림과 동시에 압력조절기를 이용하여 유체를 주입하고 반응 셀의 압력을 구름점 측정압력 범위 이상으로 상승시켜서 상이 단일상으로 되게 한다. 단일상으로 유지되었을 때 서서히 압력조절기를 이용하여 압력을 서서히 감소시

Table 2. Phase behavior of CO₂ + 2,2,3,3,3-pentafluoro-propanol system

Temperature (K)	Pressure (MPa)	Mole fraction of CO ₂
313.2	8.35	0.9878
313.2	8.44	0.9906
313.2	8.63	0.9935
313.2	8.92	0.9956
313.2	9.41	0.9959
313.2	9.50	0.9959
323.2	9.31	0.9878
323.2	9.39	0.9906
323.2	9.52	0.9935
323.2	9.70	0.9956
323.2	10.18	0.9959
323.2	10.38	0.9959
333.2	9.78	0.9878
333.2	9.89	0.9906
333.2	10.27	0.9935
333.2	10.74	0.9956
333.2	11.30	0.9959
333.2	11.53	0.9959
343.2	10.22	0.9878
343.2	10.38	0.9906
343.2	10.71	0.9935
343.2	11.40	0.9956
343.2	11.99	0.9959
343.2	12.06	0.9959
353.2	10.76	0.9878
353.2	10.92	0.9906
353.2	11.34	0.9935
353.2	11.81	0.9956
353.2	12.50	0.9959
353.2	12.69	0.9959

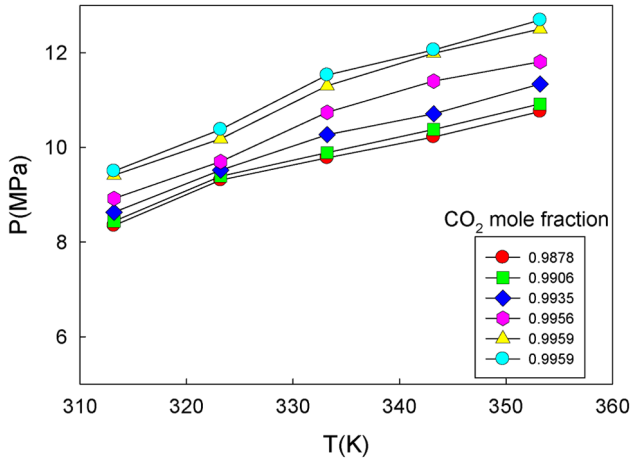


Figure 3. Phase behavior of CO₂ + 2,2,3,3,3-pentafluoro-1-propanol system.

켜 반응 셀 내의 압력을 감소시킨다. 압력을 감소시키면서 구름점이 발생하게 되는데, 압력을 올리고 내림을 반복하여 구름점이 생성되는 정확한 압력을 찾아서 그 때의 온도와 압력을 기록한다.

3-2. 이산화탄소 + 2,2,3,3,3-Pentafluoro-1-propanol system

물과 이산화탄소간의 마이크로에멀션을 형성시키기 위해서 첨가되는 계면활성제(2,2,3,3,3-Pentafluoro-1-propanol)의

Table 3. Phase behavior of CO₂ + H₂O + 2,2,3,3,3-pentafluoro-propanol system (W_0 = mole of water/mole of surfactant)

Temperature (K)	Pressure (MPa)	W_0
318.2	7.83	1.0168
323.2	8.56	
328.2	8.78	
333.2	8.93	
338.2	9.02	
318.2	7.71	1.3627
323.2	8.97	
328.2	9.65	
333.2	10.08	
338.2	10.37	
318.2	10.98	1.5921
323.2	12.43	
328.2	12.93	
333.2	13.27	
318.2	12.53	1.6420
323.2	13.96	
328.2	15.8	
333.2	16.58	
338.2	17.28	

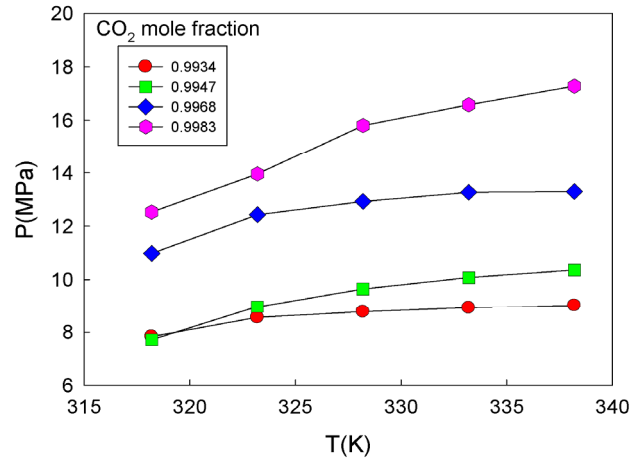


Figure 4. Phase behavior of CO₂ + H₂O + 2,2,3,3,3-pentafluoro-1-propanol system.

이산화탄소 내에서 용해력을 확인하기 위하여 이산화탄소와 계면활성제의 농도를 다르게 하여 온도범위 313.2 ~ 353.2 K에서 측정하였을 때 8.35 ~ 12.69 MPa의 압력범위에서 구름점을 얻었다. 이산화탄소의 물분율이 증가할수록 구름점 압력은 점점 높아짐을 볼 수 있었다. 실험조건은 Table 2에 나타내었으며 실험결과는 Figure 3에 나타내었다.

3.3. 이산화탄소 + 물 + 2,2,3,3,3-Pentafluoro-1-propanol system

다양한 물 비(W_0 = 물의 몰수/계면활성제의 몰수)를 변화시켜 각각의 경우에 대하여 구름점의 변화를 살펴보았다. 실험조건은 Table 3에 나타내었다. 물과 계면활성제의 물 비(W_0)를 1.02, 1.36, 1.59, 1.64의 비율로 변화시켜 단일상의 마이크로에멀션을 형성시켰으며 온도범위 318.2 ~ 338.2 K에서 관찰하였을 때 압력 7.83 ~ 17.28 MPa에 이르는 범위에서 구름점을 보였다.

실험 결과를 보면 물 비(W_0)와 이산화탄소의 물분율이 커짐에 따라 구름점의 압력이 점점 증가하는 경향을 보였다. 4가지 다른 조성에서 온도변화에 따른 구름점 압력변화는 Figure 4에 나타내었다.

3.4. 일정한 물 비(W_0)에서 마이크로에멀션의 이산화탄소량의 의존성

물의 조성이 매우 큰 영역에서 일정한 물 비(W_0)값에서 형성된 마이크로에멀션의 구름점을 살펴보았다. W_0 값을 83, 88로 고정하고 이산화탄소의 양을 증가시키에 따라 이산화탄소에 대한 물과 계면활성제의 농도를 동시에 변화되는 현상을 살펴보았다. 이산화탄소의 양이 가장 적을 때 마이크로에멀션의 구름점은 가장 높은 압력을 나타내었고, 가장 양이 많을 때 가장 낮은 압력을 나타내었다. 실험결과는 Figure 5에 나타내었다.

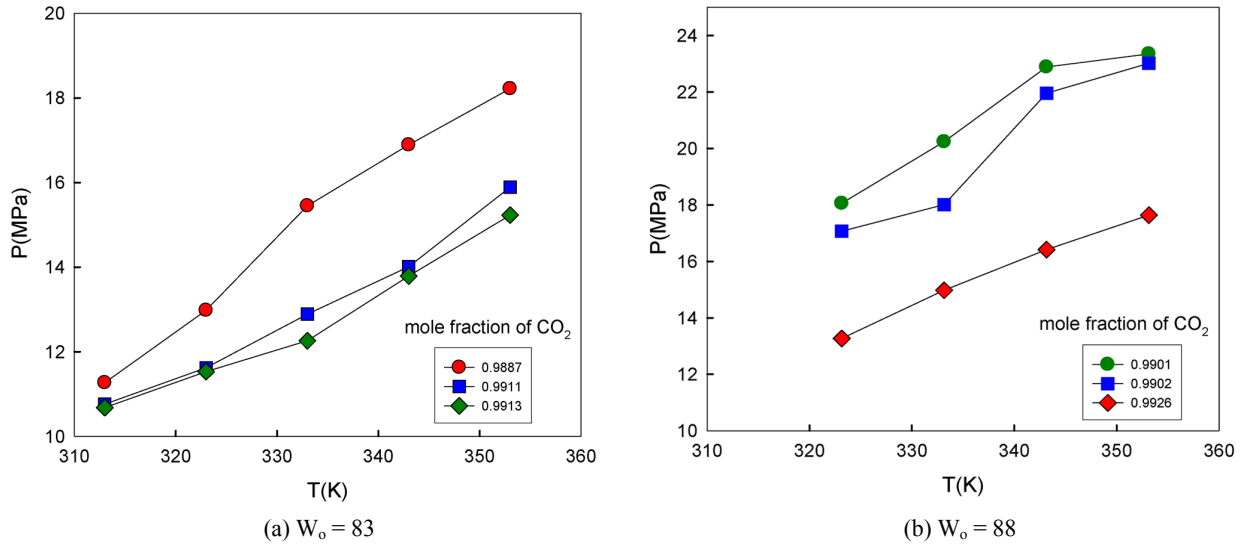


Figure 5. Phase behavior of CO₂ + H₂O + 2,2,3,3,3-pentafluoro-1-propanol system at high W₀ ratio. [(a) W₀ = 83, (b) W₀ = 88].

4. 결론

친환경적인 용매로 주목받고 있는 이산화탄소를 이용한 초임계 공정에서 극성 물질에 대한 용해도를 높이기 위한 방법으로 적절한 계면활성제를 활용하는 방안이 부각되고 있다. 초임계공정에 계면활성제로 상용화 될 수 있는 2,2,3,3,3-Pentafluoro-1-propanol 계면활성제를 선정하여 제한된 조업 조건에서 상전이에 해당하는 구름점을 측정하였다. 계면활성제에 대한 상전이 압력의 상대적인 값을 비교하여 새로운 초임계 공정설계에 적합한 계면활성제의 선정에 활용될 수 있다.

감사

이 연구는 서울과학기술대학교 교내 학술연구비 지원으로 수행되었습니다.

References

- Taylor, L. T., *Supercritical Fluid Extraction*, John Wiley & Sons, New York, 3 (1996).
- DeSimone, J. M., Guan, Z., and Elsbernd, C. S., "Synthesis of Fluoropolymers in Supercritical Carbon Dioxide," *Science*, **257**, 945-946 (1992).
- Savage, P. E., Gopalan, S., Mizan, T. I., Martino, C. J., and Brock, E. E., "Reaction at Supercritical Conditions; Applications and Fundamentals," *AIChE J.*, **41**(7), 1723(1995).
- Kajimoto, O., "Solvation in Supercritical Fluids: Its Effects on Energy Transfer and Chemical Reactions," *Chem. Rev.*, **99**(2), 355-389(1999).
- Reverchon, E., Dellaporta, C., Ditrolio, A., and Pace, S., "Supercritical Anti-solvent Precipitation of Nano-particles of Superconductor Precursors," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **37**(3) 952-

- 958(1998).
- Consani, K. A., and Smith, R. D., "Observations on the Solubility of Surfactants and Related Molecules in Carbon Dioxide at 50°C," *J. Supercrit. Fluids*, **3**(2), 51-65(1990).
- Lee, C. T., Petros, J. P., Psathas, A., Johnston, K. P., and de Grazia, T. W. R., "Water in Carbon Emulsions; Formation and Stability," *Langmuir*, **15**, 6781-6791(1997).
- Hoefling, T. A., Erick, R. M., and Beckman, E. J., "Microemulsions in Near-Critical and Supercritical Carbon Dioxide," *J. Phys. Chem.*, **95**, 7127-7129(1991).
- Johnston, K. P., Harrison, K. L., Clarke, M. J., Howdle, S. M., Heitz, M. P., Bright, F. V., Carlier, C., and Randolph, T. W., "Water in Carbon Dioxide Microemulsions-An Environment for Hydrophiles Including Properties," *Science*, **271**, 624-626(1996).
- Shim, J. J., Matthew, Z. Y., and Johnston, K. P., "Latexes Formed by Rapid Expansion of Polymer/CO₂ Suspensions into Water. 1. Hydrophilic Surfactant in Supercritical CO₂," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **40**, 536-543(2001).
- Ohde, H., Hunt, F., Kihara, S., and Wai, C. M., "Voltammetric Measurement in Supercritical CO₂ Utilizing a Water-in-CO₂ Microemulsion," *Anal. Chem.*, **72**, 4738-4741(2000).
- McHugh, M. A., and Krukonis, V., *J. Supercritical Fluid Extraction: Principles and Practice*, 2nd ed., Butterworth-Heinemann, Boston(1994).
- Lee, J. M., Lee, B. C., and Lee, S. H., "Cloud Points of Biodegradable Polymers in Compressed Liquid and Supercritical Chlorodifluoromethane," *J. Chem. Eng. Data*, **45**(5), 851(2000).
- Han, J. M., Shin, H. Y., Min, B. M., Han, K. H., Cho, A., "Measurement and Correlation of High Pressure Phase Behavior of Carbon Dioxide + Water System," *J. Ind. Eng. Chem.*, **15**(2), 212-216 (2009).