HWAHAK KONGHAK Vol. 32, No. 3, June, 1994, pp. 425-430
(Journal of the Korean Institute of Chemical Engineers)

초임계 이산화탄소에서 Methoxyphenylacetic Acid 이성체 혼합물의 용해도특성

이형근† · 김춘호 · 최청송*

한국에너지기술연구소 에너지환경연구단
*서강대학교 화학공학과
(1993년 11월 30일 접수, 1994년 2월 15일 채택)

Characteristics of Solid Solubilities of Methoxyphenylacetic Acid Isomer Mixture in Supercritical Carbon Dioxide

Hyung-Keun Lee†, Choon-Ho Kim and Cheong-Song Choi*

Energy and Environmental Research Department, Korea Institute of Energy Research
**Dept. of Chem. Eng., College of Eng., Sogang University*
(Received 30 November 1993; accepted 15 February 1994)

요 약

미량시료채취법을 적용한 연속흐름식의 초임계유체 추출실험장치를 구성하고, 실험대상 물질로 methoxyphenylacetic acid(MPA) 이성체를 택하여 온도 308.2 K, 압력 11-34 MPa하에서 초임계 이산화탄소와 o-/m-MPA, o-/p-MPA 삼성분계 평형용해도를 측정하였다. 삼성분계에서 각각의 용해도는 이성분계에 비해 상승되었으며, 또한 용해도 상승인자는 이산화탄소의 밀도가 증가함에 따라 증가함을 보였다. 용해도상승의 정도는 다른 고체의 이성분계 용해도에 비례하여 증가하는 경향을 보였지만 선택도는 이성분계에 비해 감소됨을 보여 주었다. 용해도 상승인자를 이산화탄소의 밀도에 대한 관계식으로 나타내었으며, 이것을 실험값과 비교한 결과 좋은 상관관계를 보여 주었다.

Abstract—A supercritical fluid extraction system which employed microsampling technique and flow type was built and solubility data for mixture of o-methoxyphenylacetic acid(MPA) with m-, p-MPA in supercritical carbon dioxide were obtained at 308.2 K, over a pressure range 11 to 34 MPa. The ternary solubility was higher than that of binary system, and solubility enhancement factor was increased with density, and a solubility of a given solid in the ternary system was increased relative to that in the binary system in proportion to the solubility of the other solid in carbon dioxide. But selectivity in ternary system became lower than that in binary system. The solubility enhancement factor was expressed as a function of the density of pure carbon dioxide, and a good linear relationship was observed for this system.

1. 서 론

최근들어 국외 뿐 아니라 국내에서도 초임계 유체추출(supercritical fluid extraction)에 대한 관심이 급증하고 있으며, 21세기에 도전하는 분리 문제에 대한 해결책의 하나라는 인식하에서 여러 분야에서 걸쳐 활발히 연구가 진행되고 있다. 이것은 산업체에서 필요로 하는 분리, 정제에 관한 새로운 방법으로 기존 분리공정에

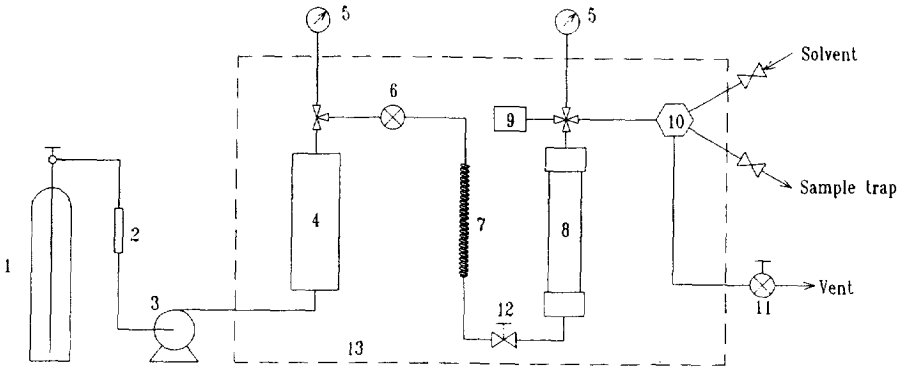

Fig. 1. Schematic diagram of the experimental apparatus.

1. CO_2 cylinder
2. Line filter
3. Metering pump
4. Solvent reservoir
5. Heise gauge
6. Pressure regulator
7. Preheater
8. Equilibrium cell
9. Thermocouple
10. Sampling valve
11. Micrometering valve
12. Valve, 13. Air bath

비해 많은 장점을 갖고 있으며, 과거의 방법으로는 불가능한 물질의 분리가 가능해 진 것에 원인이 있다고 생각된다[1].

그러나 압력이 높은 조건에서 조업을 해야 하기 때문에 초기 시설투자에 많은 비용이 들고 안전과 수율에 관계되는 문제점이 있을 뿐만 아니라, 또한 무엇보다도 공정의 디자인과 공정규모의 확장시 이용되는 이론적 모델이 현재까지 정립되어 있지 않기 때문에 초임계유체 분리공정의 상용화에 어려움이 따르고 있는 실정이다[2]. 이러한 이유로 인해서 초임계 유체추출은 분리하기가 어려운 물질이거나, 그 생산규모가 크지 않으며 부가가치가 높은 생산물 등에 적용하는 것이 효율적이라 생각된다. 만일 기존공정인 증류나 추출 등의 방법으로 분리가 잘 되고 있다면 현재까지는 그 방법이 초임계 유체추출보다 잇점을 가진 방법일 수도 있으나, 전 세계에서 심각한 문제로 부각되고 있는 환경문제나 식품 등에서 유독용매를 사용하는 경우에 있어서는 우선적으로 초임계유체 응용으로의 전환을 고려해 보는 것도 바람직할 것으로 여겨진다. 이와 관련하여 1970년도 이후에 식품, 의약품공업, 천연물에서 유효성분의 추출 등에 초임계유체를 이용하는 많은 연구가 발표되었으며 일본에서는 식품의 고압처리 공정이 상업화 추진중에 있다[3].

초임계유체를 이용한 여러 가지 분야의 연구중에서 최근에는 물리화학적 특성이 비슷한 방향족 이성체 화합물의 분리에 적용해 보고자 하는 시도가 있었는데[4, 5], 이에 대한 기초 연구로서 초임계유체에서 방향족 이성체를 대상으로한 용해도 측정실험이 수행되어 왔다. Krukonis 등[6]은 hydroxybenzoic acid 이성체를, Chang 등[4]은 methylnitrobenzoate 이성체의 용해도를 측정하였으며, 이성체 고체혼합물의 경우에는 Dobbs 등[7]이 2,3-dimethyl naphthalene과 2,6-dimethyl naphthalene의 용해도를 측정한 결과가 발표되어 있다. 또한 흡착제에 흡착된 xylene 이성체 혼합물을 초임계유체를 이용하여 분리하고자 하거나[8] ,석유화학공업에서 생성된 지방족과 방향족의 분리를 시도한 경우가 있었다[9, 10].

본 연구에서는 상온에서 고체화합물인 o-, m-와 p-MPA 이성체와 초임계 이산화탄소와의 고체혼합물인 o-/m-MPA, o-/p-MPA 삼성분계 평형용해도를 측정하였다. 또한 이성분계에서의 용해도상승인자(solubility enhancement factor) 및 고체혼합물에서 용해도의 상승효과 등의 변화를 고찰하였다.

초임계 이산화탄소와 MPA 이성체 이성분계의 용해도데이타는 이 등[11, 12]에 의해 처음 발표되었으며, o-, m-와 p-MPA 이성체와 초임계 이산화탄소와의 삼성분계연구도 처음 시도된 연구이다.

2. 실험장치 및 방법

2-1. 실험방법

초임계용매를 이용하여 고체용질의 평형용해도를 측정하기 위한 실험장치는 Fig. 1에서 보는 바와 같이 이산화탄소 공급부, 추출부 그리고 회수부의 세부분으로 이루어졌으며 미량시료채취법(micorsampling method)을 적용한 연속흐름식이다. 이산화탄소를 용매저장조(solvent reservoir)에 공급하기 위해 실린더로 하단부까지 튜브를 설치하고 metering pump(Milton Roy Co., Model 920490)를 이용하여 가압하였으며, 압력조절기(Tescom 26-1-21-24-008)를 이용하여 일정압력으로 추

출조(equilibrium cell)에 공급하였다. 추출조의 압력은 Heise Gauge(0-40 MPa)를 이용하여 측정하였다. 이 경우에 압력측정의 최대오차는 full scale 압력의 ±0.5 %이었다. 추출조는 내경 0.79 cm, 길이 30 cm인 sus 316 튜브를 이용하였으며 내부 부피는 15 cm^3이었다. 압력 저장조로부터 용매가 추출조로 공급될 때 압력과 온도가 평형에 이르게 하기 위해 예열기(preheater)를 설치하였으며, air bath는 PID 온도조절기(HY-AT96)를 이용하여 추출조내의 온도를 ±0.1℃로 조절할 수 있었다.

초임계유체를 이용하여 각 물질의 용해도를 측정하기 위하여 먼저 고체용질을 추출조에 넣고, air bath의 온도를 일정하게 유지하였다. 추출조의 입구와 출구에는 유리솜(glass wool)을 채웠으며, 용질은 삼등분하여 추출조에 충전하고 층사이에는 유리솜을 넣어 용매가 추출조를 통과할 때 용질이 압착(compaction)되는 현상을 방지하였다[6].

용매유속의 변화가 용해도에 미치는 영향을 비교하기 위하여 일정 압력하에서 0.1-1.0 L/min의 범위에서 o-MPA의 용해도를 측정한 결과 용해도는 유속의 변화와 무관함을 보였다.

평형에 도달한 후에 추출조로부터 고체용질로 포화된 유체는 sampling valve(Rheodyne 7010)의 sample loop (부피 : 106.07 μl)를 통하여 연속적으로 유출되었다. Sample loop의 부피 측정 및 그밖의 자세한 실험방법은 참고문헌 11, 12에 명시된 방법과 동일하게 수행하였다 [11, 12].

2-2. 사용 시약

o-MPA(98%), m-MPA(purity 99.5%), p-MPA(99%)는 Aldrich Chemical사의 것을, p-hydroxbenzaldehyde (99+%)는 Tokyo Kasei사의 것을 사용하였다. 고순도 이산화탄소(99.9%이상)는 안전가스(주)의 것을 사용하였으며 위의 시약은 더 이상의 정제없이 사용하였다.

2-3. 분석 방법

채취된 시료는 gas chromatography(HP 5890A)를 이용하여 분석하였으며 p-hydroxybenz aldehyde를 internal standard로 사용하였다. 사용된 검출기는 flame ionization detector, 칼럼은 HP-1(25 m×0.22 mm×0.25 μm)이었으며, integrator는 HP 3396 integrator를 사용하였다. 또한 시료주입을 자동으로 하기 위해 HP 7673A auto injector를 설치하여 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. MPA이성체의 이성분 용해도 측정

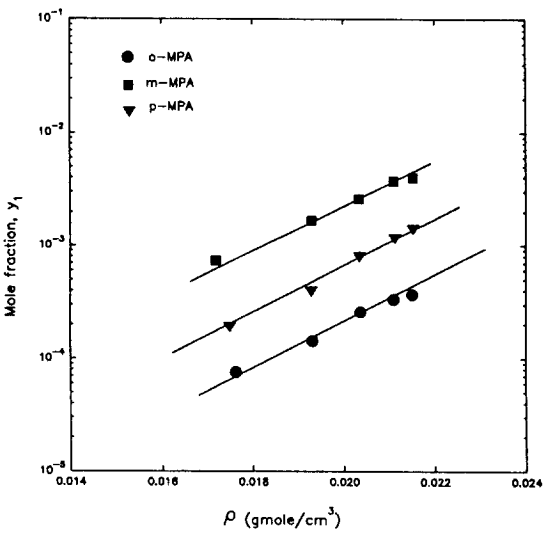

Fig. 2. Solubility versus density of carbon dioxide for o-, m-, p-MPA in supercritical carbon dioxide at 308.2 K.

Table 1. Solubilities of o-, m-, and p-MPA isomer in supercritical carbon dioxide at 308.2 K

P(MPa)	Density(mol/L)	10^3 y_1
(1) o-MPA		
12.2	17.62	0.08
18.1	19.31	0.14
24.0	20.37	0.26
30.0	21.10	0.33
33.7	21.51	0.37
(2) m-MPA		
11.7	17.19	0.73
18.0	19.30	1.68
23.9	20.34	2.60
30.0	21.10	3.72
33.9	21.53	3.98
(3) p-MPA		
12.1	17.49	0.19
18.0	19.29	0.40
24.0	20.35	0.81
30.3	21.13	1.18
33.9	21.53	1.44

Fig. 2는 308.2 K에서 MPA이성체의 용해도를 이산화탄소의 밀도에 따라 도시한 것으로서, 여기서 이산화탄소의 밀도는 IUPAC과 Vargaftic data[13, 14]로부터 얻어진 값들을 IMSL의 cubic splin interpolation method를 이용하여 구하였다. 이들 각각의 데이타를 Table 1에 나타내었다. 그림에서와 같이 용해도는 밀도의 변

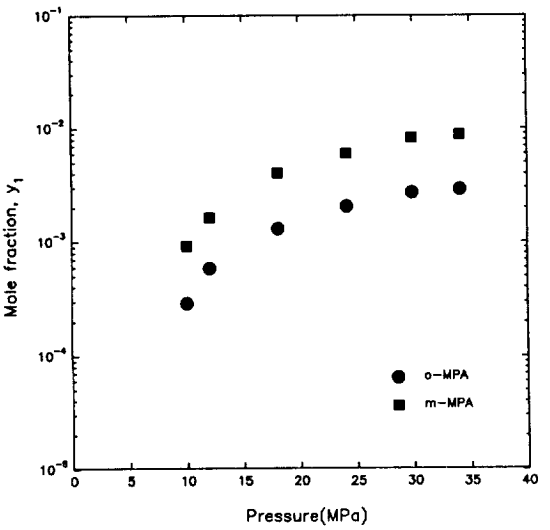

Fig. 3. Solubility versus pressure for o-/m-MPA isomer mixture in supercritical carbon dioxide at 308.2 K.

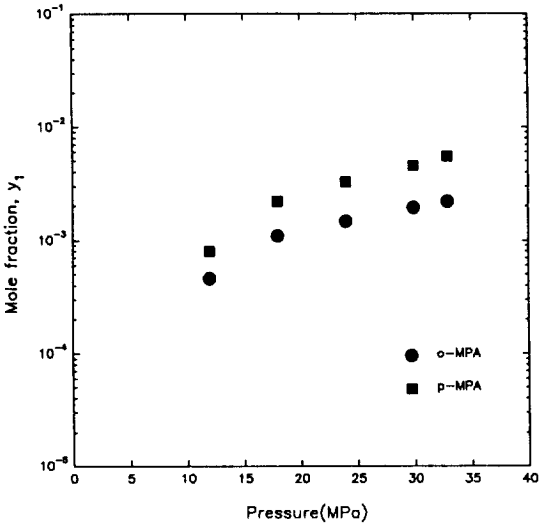

Fig. 4. Solubility versus pressure for o-/p-MPA isomer mixture in supercritical carbon dioxide at 308.2 K.

화에 직선성이 있음을 보여 주고 있으며, 이것은 각각의 용해도값이 단순히 각 용질의 증기압효과만을 나타낸 결과라 할 수 있다. 또한 그림에서와 같이 용해도는 압력에 따라 증가하는 경향을 보였으며, m-MPA의 용해도가 제일 높고, o-MPA가 가장 낮은 용해도를 보였다. 본 실험결과로 볼 때 용융점이 가장 낮은 m-MPA(344.2-346.2 K)가 가장 높은 용해도를 보였으며 다음으로 낮은 p-MPA(359.2-361.2 K)의 용해도는 m-MPA보다 다소 낮고, 용융점이 가장 높은 o-MPA(395.2-398.2 K)는 가장 낮음을 보였으며, 이것은 Krukonis 등의 실험결과[6]와 같은 경향을 보여 주고 있다.

3-2. MPA이성체의 삼성분계 용해도 측정

Fig. 3은 초임계 이산화탄소에서 308.2 K에서의 o-MPA와 m-MPA의 혼합물의 삼성분계 평형용해도를 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 압력의 증가에 따라 용해도가 증가하는 경향은 이성분계와 같으나, 용질 각각의 용해도는 고체/고체상호작용에 의한 excimer의 생성[16]으로 인해 이성분계에 비해 상승되었음을 보여주고 있다. 이 경우에 각각의 상승정도는 상대용질의 이성분계 용해도에 비례하여 증가하는 경향을 갖게 되며[7], 따라서 o-MPA와 m-MPA의 용해도차이는 이성분계에 비해 크게 감소함을 알 수 있다.

Fig. 4는 초임계 이산화탄소에서 o-MPA와 p-MPA혼합물의 삼성분계 용해도를 나타내는 것으로서 Fig. 3과 비슷한 경향을 보여 주고 있으며, 이들의 실험데이타를 Table 2에 나타내었다. 그러나 초임계 이산화탄소에서 m-MPA와 p-MPA혼합물의 경우에는 실험온도 308.2 K에서 혼합물에 의한 용융점강하(melting point depression)현상[7]으로 인해 일부 고체가 용융됨을 볼 수 있었다.

Fig. 5는 초임계 이산화탄소에서 o-MPA의 이성분계

Table 2. Experimental solubility data of MPA isomer mixture in CO_2 at 308.2 K

(1) o-/m-MPA

P(MPa)	Density (mol/L)	10^3 y	
		o-MPA	m-MPA
10.0	15.90	0.29	0.92
12.1	17.51	0.59	1.64
18.1	19.31	1.30	4.03
24.2	20.37	2.05	6.00
29.9	21.09	2.71	8.26
34.1	21.55	2.90	8.79

(2) o-/p-MPA

P(MPa)	Density (mol/L)	10^3 y	
		o-MPA	m-MPA
12.0	17.38	0.46	0.80
18.0	19.29	1.09	2.20
24.0	20.36	1.47	3.26
30.0	21.09	1.94	4.52
33.0	21.42	2.20	5.49

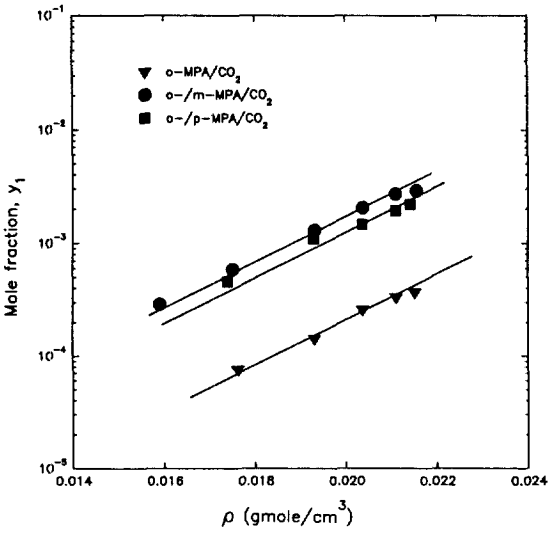

Fig. 5. Solubility versus density of carbon dioxide for o-MPA in binary and ternary mixture in supercritical carbon dioxide at 308.2 K.

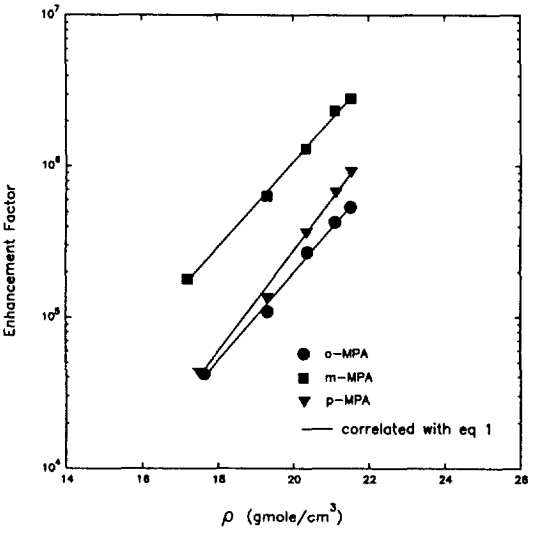

Fig. 6. Relationship between enhancement factor and density of carbon dioxide for MPA isomer in supercritical carbon dioxide at 308.2 K.

Table 3. Physical properties of MPA isomer

Compound	T_m(K)	P^{sv}(Pa)
o-MPA	395.2-398.2	0.0232
m-MPA	344.2-346.2	0.0477
p-MPA	359.2-361.2	0.0527

Table 4. Coefficient of Eq. (1)

Compound	A	B(cm^3/gmol)
o-MPA	−1.2438	0.6719
m-MPA	0.9320	0.6475
p-MPA	−2.8337	0.7682

와 또한 m- 또는 p-MPA와의 삼성분계에서 o-MPA의 용해도를 이산화탄소 밀도변화에 따라 도시한 것이다. 그림에서와 같이 o-MPA의 용해도는 용매밀도가 증가함에 따라 증가하는 경향을 보여 주고 있으며, o-/m-MPA/CO_2계는 o-/p-MPA/CO_2계에 비해 용해도가 높았는데 이것은 이성분계에서 p-MPA 보다 m-MPA의 용해도가 높음으로 인해 삼성분계에서 o-MPA 의 용해도 상승정도가 이에 비례하여 증가된 결과[7]라 할 수 있다.

3-3. 용해도 상승효과

용해도 상승인자 E는 일반적으로 $E=py_2/p_2^{sv}$로 나타낼 수 있으며, 여기서 p_2^{sv}는 주어진 온도에서 용질의 증기압이고, y_2는 평형용해도, p는 시스템의 압력을 나타낸다. 본 연구에서는 기존에 발표된 MPA의 이성체의 증기압데이타가 없으므로, 극성이 크고 분자량이 큰 물질의 경우에도 기존 식에 비해 그 성능이 우수한 Wagner 식 [15]을 이용하여 그 값을 구하였으며, 이들의 결과를 Table 3에 나타내었다.

Fig. 6은 위의 계산결과를 이용하여 초임계 이산화탄소에서 MPA 이성체 이성분계의 용해도 상승인자, E와 이산화탄소의 밀도를 도시한 것으로 상승인자의 대수는 밀도에 대하여 직선성을 잘 보여 주고 있으며 이론적 관계식과 좋은 상관관계를 보여 주고 있다. 여기서 사용한 이론적 관계식은 다음과 같으며 계수 A와 B의 값은 Table 2에 나타내었다.

$$\ln E = A + B\rho_1 \qquad (1)$$

여기서 ρ_1은 이산화탄소의 밀도(g-mole/cm^3)이다.

Fig. 7은 초임계 이산화탄소와 m-, 또는 p-MPA의 이성분계와 o-MPA가 포함된 삼성분계에서의 용해도 상승인자의 값을 이산화탄소 밀도변화에 따라 도시한 것이다. 그림에서와 같이 삼성분계에서 m-, p-MPA 각각의 용해도는 이성분계에 비해 상승되었으며, 상승의 정도는 m-MPA에 비해 p-MPA가 큰 것을 보여 주고 있다. 즉 이성분계에서 m-MPA의 용해도 상승인자는 p-MPA에 비해 전구간에 걸쳐 4.8-5.2배 정도 높았으나, 삼성분계에서 2.4-2.8배정도로 감소된 것을 알 수 있다. 이러한 결과를 비추어 볼 때 초임계 이산화탄소를 이용하여 MPA 이성체 혼합물을 분리할 경우에는 cosolvent를

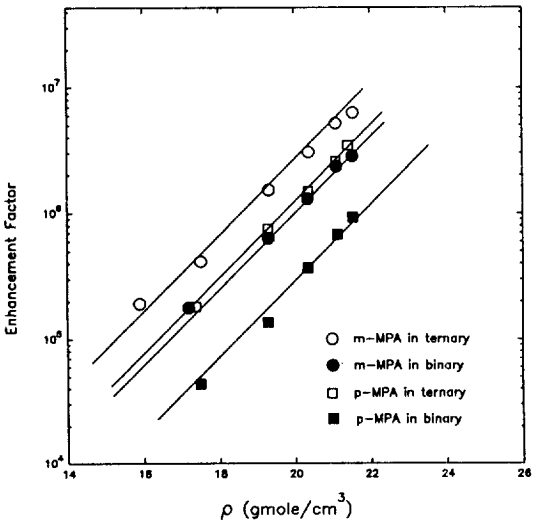

Fig. 7. Enhancement factor versus density of carbon dioxide for m-, p-MPA in the binary and ternary system at 308.2 K.

이용하거나 결정화 등의 다른 분리공정과의 연계작업이 필요할 것으로 예상된다[11].

4. 결 론

본 연구에서는 미량시료채취법을 적용한 연속흐름식의 초임계유체 추출실험장치를 구성하고 실험대상물질로 MPA 화합물의 이성체를 택하여 온도 308.2 K, 압력 11-34 MPa하에서 초임계 이산화탄소와 o-/m- MPA, o-/p-MPA 삼성분계 평형용해도를 측정하였다. 삼성분계에서 o-, m-, p-MPA 각각의 용해도는 이성분계에 비해 상승되었으며, 각 이성체간의 용해도비율은 이성분계에 비해 감소됨을 보였다. 또한 용해도 상승인자는 이산화탄소밀도가 증가함에 따라 증가하는 경향을 보였으며, 상승정도는 다른 고체의 이성분계에서의 용해도에 비례하여 증가하는 경향을 보였지만 용해도 비율은 이성분계에 비해 오히려 감소됨을 보여 주었다. 용해도 상승인자를 이론적 관계식으로 나타내고 실험값과 비교한 결과, 좋은 상관관계를 보여 주었다.

감 사

본 연구는 과학기술처에서 시행한 특정연구개발사업의 일환으로 수행된 것으로, 연구비를 지원해 주신 과학기술처에 감사드립니다.

참고문헌

1. Lee, H. K., Park, S. D., Kim, C. H., Kim Y. I. and Choi, I. S.: *Energy R & D,* **10**(4), 109(1988).
2. Brennecke, J. F. and Eckert, C. A.: *AIChE J.,* **35**(9), 1409(1989).
3. Anon : *Chemical Engineering, Feb.*, 25(1990).
4. Chang, H. and Morrell, D. G.: *J. Chem. Eng. Data,* **30**, 247(1985).
5. Kurnik, R. T. and Reid, R. C.: *Fluid Phase Equilibria,* **8**, 93(1982).
6. Krukonis, V. J. and Kurnik, R. T.: *J. Chem. Eng. Data,* **30**, 247(1985).
7. Dobbs, J. M., Wong, J. M., Lahiere, R. J. and Johnston, K. P.: *Ind. Eng. Chem. Res.,* **26**, 56(1987).
8. Sako, T., Sato, M. and Yamene, S.: *Journal of Chemical Engineering of JAPAN,* **23**(6), 771(1990).
9. Dimitrelis, D. and Prausnitz, J. M.: *J. Chem. Eng. Data,* **34**(3), 286(1989).
10. de Hann, A. B. and de Graauw, J.: *Separation Science and Technology,* **25**(13) 1993(1990).
11. Lee, H. K.: Ph. D. Dissertation, Sogang Univ., Seoul, Korea(1992).
12. Lee, H. K., Kim, C. H., Kim, S. and Choi, C. S.: *J. Chem. Eng. Data,* **39**, 163(1994).
13. Angus, S., Armstrong, B. and de Reuck, K. M.: "International Thermodynamic Tables of the Fluid State Carbon Dioxide", First Edition, Pergamon Press(1976).
14. Vargaftik, N. B.: "Handbook of Physical Properties of Liquids and Gases", Springer-Verlag, Berlin (1983).
15. Vetere, A.: *Fluid Phase Equlibria,* **62**, 1(1991).
16. Brennecke, J. F. and Eckert, C. A.: *AIChE J.,* **35**(9), 1409(1989).