

올리브오일과 올레산에 대한 염화이불화메탄과 이염화이불화메탄의 용해도

박동명 · 홍원희[†] · 이윤용* · 이윤우* · 최대기*

한국과학기술원 화학공학과
*한국과학기술연구원 대체 CFC 센터
(1993년 9월 21일 접수, 1994년 9월 10일 채택)

Solubility of Chlorodifluoromethane(R-22) and Dichlorodifluoromethane(R-12) in Olive Oil and Oleic Acid

Dong Myung Park, Won Hi Hong[†], Youn Yong Lee*, Youn Woo Lee* and Dae Ki Choi*

Department of Chemical Engineering, Korea Advanced Institute of Science and Technology
*CFC Center, Korea Institute of Science and Technology
(Received 21 September 1993; accepted 10 September 1994)

요 약

낮은 압력 범위와 몇가지 온도(278-338 K)에서 올리브오일과 올레산에 대한 염화이불화메탄(R-22)과 이염화이불화메탄(R-12)의 용해도 값을 구하였다. 용해도에 대한 압력과 온도의존도를 보았으며 R-22에 대한 용해도의 경우에 Raoult의 법칙으로부터 부편차를 보였다. Krichevsky-Kasarnovsky식과 Van't Hoff 표현을 이용하여 용해도 값에 대한 상관관계를 구하였다. 유기 용매에서의 두 가지 가스에 대한 헨리 상수값, 부분 엔탈피 그리고 부분 엔트로피를 구하였다. 온도가 증가함에 따라 용해도는 감소하였고 압력이 증가함에 따라 증가하였다. R-22의 용해도가 R-12보다 높은 값을 보였는데 이를 수소결합이론을 이용하여 정성적으로 설명하였다. 두 가지 가스 모두 올레산보다 올리브기름에 대한 용해도가 더 높은 값을 보였다.

Abstract—The solubilities of chlorodifluoromethane(R-22) and dichlorodifluoromethane(R-12) in organic solvents were measured in the range of low pressures and several temperatures(278-338 K). Organic solvents used in this system were olive oil and oleic acid. Henry's law is applied in the lower temperature range and the solubilities of R-22 show negative deviations from Raoult's law. In this study temperature and pressure dependence were correlated. The correlation of gas solubility data, using Krichevsky-Kasarnovsky equation and Van't Hoff expression are obtained. Values of Henry's constant, partial enthalpy and partial entropy in organic solvents have been determined for both gases. The solubilities increase with increasing pressure and decreasing temperature and both gases are more soluble in olive oil than in oleic acid. The solubilities of R-22 in organic solvents were higher than those of R-12 because of hydrogen bonding between solvents and solutes.

1. 서 론

흡수를 이용한 프레온 가스들의 회수를 위해 용해도의 일반적인 실험이 수행되었다.

지금까지 여러 가지 가스들에 대한 용해도 연구는 많이 수행되었으나[1, 2] 할로겐화된 가스들에 대해서는 문헌에 발표된 값들이 매우 적다. Zellhoefer 등[3, 4]은 낮은 비점의 할로겐화된 탄화수소 냉매들인 CH_3X , CH_2X_2 , CHX_3 , CX_4 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{X}$ 그리고 C_2X_6 (여기서 X는 염소나 불소 원자를 가리킨다.) 등에 대한 여러 용매들에서의 용해도를 보고하였다. 조사한 용매들은 에테르류, 에스테르류, 케톤류, 알데히드류, 알코올류, 아민류, 아미드류, 탄화수소류 등이다. 산소 또는 질소 등의 주개원자(donor atom)를 포함하는 대부분의 많은 용매들이 할로겐화된 탄화수소들을 용해시키며, 적어도 한 개의 수소원자를 포함하는 할로겐화된 탄화수소의 경우에는 Raoult의 법칙에 의해 예측한 값을 초과하는 높은 값을 보인다. 이 사실은 용질과 용매의 주개원자 사이의 수소결합에 기인한다[3-6]. 염소원자 대신에 불소원자로 치환하면 용해도의 증가가 나타나고 이는 불소가 염소에 비해 전기음성도가 더 크기 때문이다. 이 경우 전기 음성도가 클 때 전자를 끌어들이어 강한 쌍극자를 형성하게 되며 이렇게 부분 전하가 유도된 수소는 용매의 주개원자와 강한 수소결합을 일으키게 된다. 최근에 Wisniak 등[5]은 높은 압력 범위에서 냉매로 쓰이는 R-22, R-114에 대한 용해도를 구하였다. 이 냉매들은 요오바(jobba)오일에 대해서 높은 용해도를 보였고, Krichevsky-Kasanovsky식을 이용해서 용해도값에 대한 상관관계를 구하였다.

본 연구에서는 많은 유기 용매 중에서 비교적 쉽게 구할 수 있는 올리브기름과 순수 물성이 알려져 있는 올레산에 대한 용해도 연구를 하였으며 용해도의 압력과 온도에 대한 의존도를 보았다. 용해도 값 실험은 278-338 K의 온도범위에서 진행하였으며 Krichevsky-Kasanovsky식과 Van't Hoff 표현을 이용하여 용해도 값에 대한 상관관계를 구하였다. 또한 유기 용매에서의 두 가지 가스에 대한 헨리 상수값, 부분 엔탈피 그리고 부분 엔트로피를 구하였다. 그리고 이들에 대한 용해도 값을 수소결합이론을 이용하여 정성적으로 설명하였다.

2. 실험

2-1. 실험장치 및 방법

본 실험에서 사용된 실험장치는 저압과 상압 이상의 고압에서도 모두 사용할 수 있도록 만들었으며 개략도는 Fig. 1과 같다. 분석은 낮은 압력 범위에서 압력차를

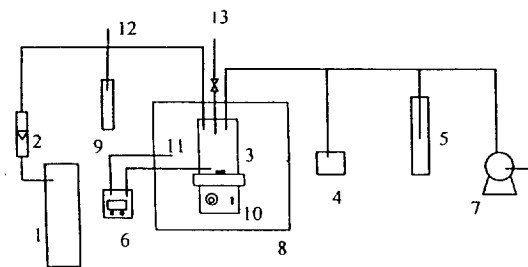


Fig. 1. Experimental apparatus of equilibrium solubility for manometric method.

- | | |
|---------------------------|---------------------------|
| 1. N_2 Cylinder | 7. Vacuum pump |
| 2. Flowmeter | 8. Circulation water bath |
| 3. Equilibrium cell | 9. Gas mixing tank |
| 4. Vacuum gauge | 10. Magnetic stirrer |
| 5. Vacuum trap | 11. Thermocouple |
| 6. Temperature controller | 12. Gas sampling port |
| | 13. Liquid injection port |

이용한 방법을 사용하였고, 상압 근처(0.2 atm 이상)에서 Wisniak 등[5]과 같이 각 성분들의 무게를 미리 알고 하는 수동적인 방법을 사용하여 평형 용해도 값을 구하였다.

장치들은 저압과 고압에서 사용할 수 있도록 관과 부속품 및 밸브로 Swagelok 제품을 사용하였다. 연결부에서 1/4인치관을 사용하였고 가스 주입구는 1/16인치 관을 사용하였다. 용해도 측정장치는 stainless steel로 제작하였으며 압력은 피라니 게이지(DYP1, Vacubrand, Wertheim, West germany)를 이용하였고 1 mbar의 분해도로 측정할 수 있었다. 온도는 K타입의 열전대를 사용하였고 디지털 지시계를 이용하여 값을 읽었다. 그리고 정확도가 0.01 g까지 측정할 수 있는 Sartorius사의 저울을 사용하여 무게를 잴다. 항온 순환조를 이용하여 장치를 일정 온도로 유지하였다.

먼저 압력을 안정시킨 뒤 기체 상태방정식에 의해 기체상의 무게를 결정하고 처음과 나중의 무게 차를 용해된 양으로 보았다. 실험전에 장치의 모든 부분을 적절한 용매로 깨끗이 씻고 연결 부위 곳곳을 단단히 계가 되도록 잘 연결한 다음 반응기 내를 진공으로 유지시킨 뒤에 저울로 그 무게를 측정하였다. 그 다음 일정량의 오일을 용기에 넣고 용질을 기체 상태로 넣어준 다음 교반기로 계속 저어주면서 평형상태에 도달할 때까지 기다리다가 두 시간 정도 온도와 압력 변화가 없을 때 무게를 재서 녹은 양을 결정하였다. 또한 압력과 온도를 변화시키면서 이러한 실험을 계속하였다. 실제로 녹은 양은 낮은 압력에서 5-30 g 정도이며 각각의 경우에 대해 3번 이상의 실험을 수행하였다. 이 값들은 무게에 대

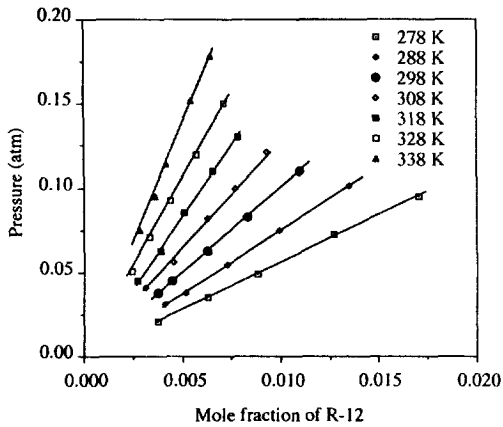


Fig. 2. Solubility of R-12 in oleic acid at low pressure.

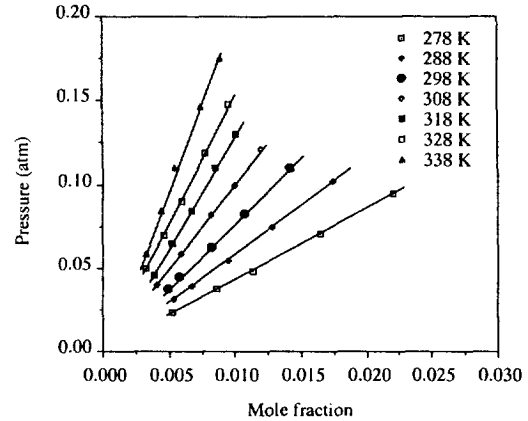


Fig. 3. Solubility of R-12 in olive oil at low pressure.

Table 1. Solubility of R-12 in oleic acid at low pressure

278 K		288 K		298 K		308 K		318 K		328 K		338 K	
x	P(bar)	x	P(bar)	x	P(bar)	x	P(bar)	x	P(bar)	x	P(bar)	x	P(bar)
0.0038	0.021	0.0041	0.031	0.0038	0.038	0.0031	0.041	0.0027	0.045	0.0024	0.051	0.0029	0.075
0.0063	0.035	0.0052	0.038	0.0045	0.045	0.0045	0.056	0.0039	0.063	0.0034	0.071	0.0036	0.095
0.0088	0.049	0.0073	0.055	0.0063	0.063	0.0063	0.082	0.0051	0.085	0.0044	0.092	0.0042	0.114
0.0127	0.072	0.0099	0.075	0.0083	0.083	0.0077	0.100	0.0066	0.110	0.0057	0.120	0.0055	0.152
0.0170	0.095	0.0135	0.101	0.0110	0.11	0.0093	0.121	0.0078	0.130	0.0072	0.150	0.0064	0.178

해서 ± 0.01 g, 압력에 대해서 ± 0.002 bar의 오차 범위 내에서 재현성을 보였다.

압력차 방법[1]을 이용한 용해도 측정은 기체 유량기와 압력계를 사용하여 녹아 들어가는 양을 체크하는 방법으로 장치되는 Fig. 1과 같다. 실험은 위와 유사한 순서에 의해 수행되며 교반기로 저어주면서 압력을 관찰하며 포화상태가 될 때까지 계속하였다.

2-2. 시료

사용된 재료들 중에 이염화이불화메탄(R-12), 염화이불화메탄(R-22) 가스는 Aldrich Chemical사의 시약으로 순도는 99.99%이고 올리브오일과 올레산은 SIGMA Chemical사의 제품을 사용하고 순도는 99%이다. 올리브기름은 포화지방 탄화수소로 구성되며 사용된 시료는 298 K에서 밀도가 914 kg/m^3 이고 점도는 $71 \text{ mPa}\cdot\text{s}$, 평균 몰랄 질량은 343.24 kg/kmol 그리고 끓는점이 598-813 K이다.

3. 결과 및 고찰

용해도 실험은 278-338 K의 온도범위에서 낮은 압력과 상압하에서 수행되었으며, 용매의 증기압이 상당히

낮아서 용매가 기화하지 않는다고 가정하고 얻어진 값들을 상태방정식[6]을 이용하여 몰 비로 바꾸어 용해도 값을 나타내었다. 계산에서 용매에 용질을 섞을 때의 부피 변화는 무시하였다.

Fig. 2에서 5에는 주어진 온도에서 압력에 대한 농도 변화를 나타내었다. 낮은 압력 범위의 값들 중에서 Fig. 2에 올레산에 대한 R-12의 용해도 값을 나타내었으며 Fig. 3에 올리브기름에 대한 R-12의 용해도를 도시하였다. Table 1과 2에 이들에 대한 실험값들을 나타내었다. 더 높은 압력 범위(0.2 atm 이상)에서의 용해도 곡선을 Fig. 4와 5에 나타내었다.

이 그림들로부터 올리브기름에 대한 R-22, R-12의 용해도 경향을 알 수 있으며 이들은 모두 압력이 증가함에 따라 용해도의 증가를 보였다. Fig. 4에서는 또한 올레산과 올리브기름에 대한 R-22의 용해도를 비교하였다. 여기서 R-22가 같은 조건에서 올리브오일에 더 잘 녹는 것을 알 수 있었다. 낮은 압력 범위에서는 Fig. 2와 3과 같이 Henry 법칙을 따랐고, R-22의 경우에는 Fig. 4와 5에서처럼 압력이 증가할수록 Raoult 법칙으로부터 부편차를 보였다.

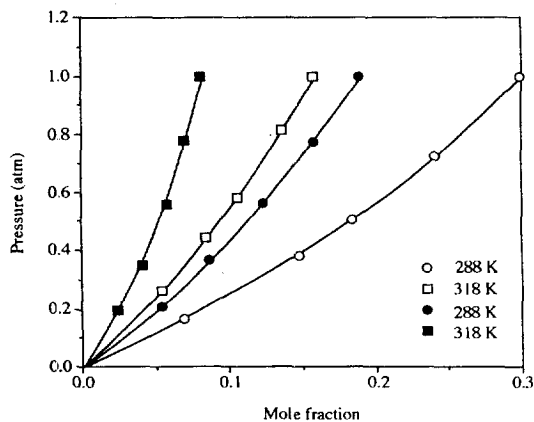
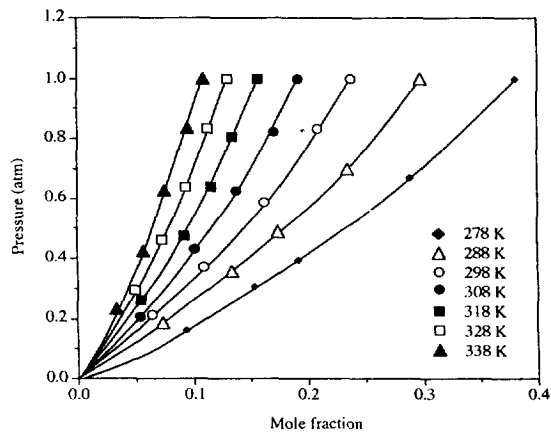
온도와 압력에 대한 용해도값의 상관관계 식은 압력에 대한 의존도의 경우 Krichevsky-Kasanovsky 식[7]

Table 2. Solubility of R-12 in olive oil at low pressure

278 K		288 K		298 K		308 K		318 K		328 K		338 K	
x	P(bar)	x	P(bar)	x	P(bar)	x	P(bar)	x	P(bar)	x	P(bar)	x	P(bar)
0.0053	0.024	0.0053	0.031	0.0049	0.038	0.0041	0.041	0.0035	0.045	0.0031	0.051	0.0032	0.059
0.0085	0.039	0.0067	0.039	0.0058	0.045	0.0058	0.059	0.0050	0.065	0.0044	0.071	0.0044	0.084
0.0114	0.048	0.0094	0.055	0.0081	0.063	0.0081	0.082	0.0065	0.085	0.0057	0.092	0.0055	0.110
0.0165	0.071	0.0128	0.075	0.0107	0.083	0.0099	0.100	0.0085	0.110	0.0074	0.120	0.0074	0.147
0.0220	0.095	0.0175	0.102	0.0142	0.110	0.0120	0.121	0.0101	0.130	0.0092	0.150	0.0089	0.175

Table 3. Solubility of R-22 in olive oil

278 K		288 K		298 K		308 K		318 K		328 K		338 K	
x	P(bar)	x	P(bar)	x	P(bar)	x	P(bar)	x	P(bar)	x	P(bar)	x	P(bar)
0.095	0.163	0.076	0.188	0.066	0.215	0.053	0.200	0.055	0.263	0.050	0.295	0.034	0.225
0.153	0.291	0.134	0.348	0.108	0.369	0.103	0.428	0.090	0.475	0.072	0.450	0.056	0.425
0.190	0.375	0.173	0.475	0.161	0.588	0.139	0.626	0.112	0.648	0.090	0.648	0.076	0.619
0.288	0.659	0.231	0.694	0.205	0.825	0.168	0.820	0.133	0.804	0.112	0.825	0.090	0.838
0.381	1.013	0.298	1.013	0.238	1.013	0.192	1.013	0.157	1.013	0.130	1.013	0.109	1.013

Fig. 4. Solubility of R-22 in olive oil and oleic acid.
(Filled: oleic acid, hollow: olive oil)Fig. 5. The measured and the correlated solubility of R-22 in olive oil.
(line: calculated, symbols: measured)

에 의해 제시된 형태로 표현되며, 온도에 대한 의존도는 Van't Hoff 표현[8]을 사용할 수 있다. 기상의 가스가 순수하다고 가정하면 푸게시티 상수는 실험 범위 내에서 1이라고 할 수 있으며[9] 용매가 비휘발성이라는 가정 하에 Krichevsky-Kasanovsky식을 Van't Hoff 표현을 결합하여 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$x_2 = P \exp(A + BP) \exp(-C/T) \quad (1)$$

Table 3에 나타난 실험 값들을 식 (1)을 이용하여 실험식과 상관관계를 나타내 보면 Fig. 5와 같이 실험치와 잘 맞게 표현할 수 있었다. 매개변수는 Maximum likelihood 방법[10, 11]을 이용하여 이들 매개변수 A, B,

Table 4. Solubility data for R-12 and R-22 in olive oil and oleic acid at 1 atm

Solvent	Olive oil		Oleic acid	
	R-12	R-22	R-12	R-22
278 K	0.262	0.381	0.172	0.198
288 K	0.189	0.298	0.124	0.157
298 K	0.140	0.238	0.093	0.125
308 K	0.106	0.192	0.070	0.105
318 K	0.081	0.157	0.052	0.094
328 K	0.066	0.130	0.033	0.084
338 K	0.051	0.109	0.021	0.076

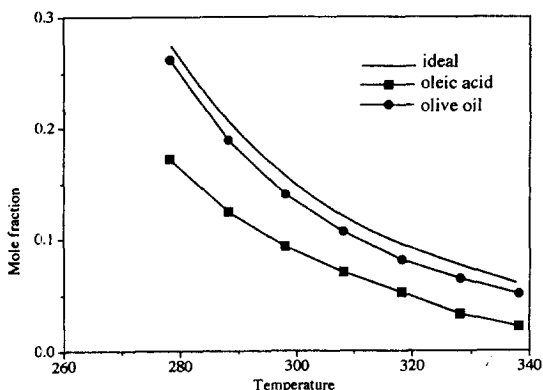


Fig. 6. Solubility of R-12 in olive oil and oleic acid as a function of temperature.

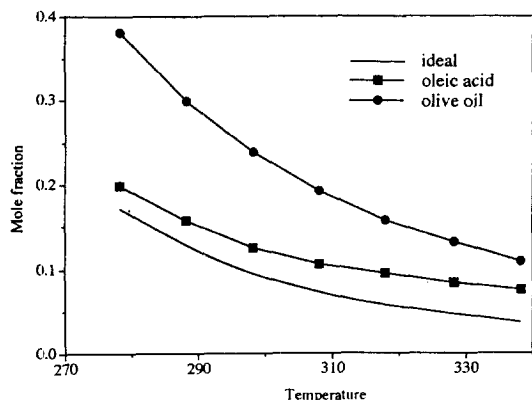


Fig. 7. Solubility of R-22 in olive oil and oleic acid as a function of temperature.

Table 5. Parameters for Eq. (2)

	\bar{A}	$C(K)$
olive oil/R-12	-10.654	2590.4
oleic acid/R-12	-13.087	3177.7
olive oil/R-22	-8.0015	1957.2
oleic acid/R-22	-7.0567	1497.7

C 값을 구하였다.

계산된 값은 다음과 같다.

$$(A, B, C)^T = (-7.797, -0.41353, -2016.364)^T$$

일정 압력인 1기압에서 측정된 R-12와 R-22의 용해도 값들을 Table 4에, Fig. 6과 7에는 온도에 따른 용해도 변화를 이상 용해도와 비교하여 나타내었다.

올레산과 올리브오일 모두에 대해서, R-22의 경우는

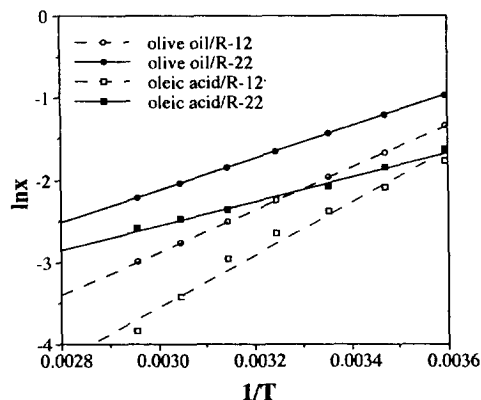


Fig. 8. Test of Eq. (3) for both gases.

Table 6. Molar heat of solution and partial molar entropy change of gas

	$\Delta \bar{h}_2 (\text{cal gmol}^{-1} \text{K}^{-1})$	$\Delta \bar{S}_2 (\text{cal gmol}^{-1})$
olive oil/R-12	-5154.9	-16.8
olive oil/R-22	-3894.8	-12.7
oleic acid/R-12	-6323.6	-20.7
oleic acid/R-22	-2980.4	-9.7

용질의 수소와 용매의 주개원자 간에 수소 결합을 이뤄 Raoult의 법칙에 의해 예측된 값보다 더 높은 용해도 경향을 Fig. 6에서 보였고, R-12의 경우에는 탄소원자 주위 모두가 할로겐화되어(fully halogenated) 수소결합을 이루지 못하여 Fig. 7에서와 같이 이상 용해도보다 더 낮은 값의 경향을 보였다.

압력이 일정할 때 식 (1)은 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$\ln x_2 = \bar{A} - C/T \quad (2)$$

Fig. 6과 7에 식 (2)를 이용하여 온도 의존도의 값에서 상관관계를 구하여 Table 5에 나타내었다.

한편 용액의 부분 엔탈피와 부분 엔트로피를 다음의 관계식에 의해서 얻을 수 있다.

$$(\partial \ln x_2 / \partial 1/T)_P = -\Delta \bar{h}_2 / R \quad (3)$$

$$(\partial \ln x_2 / \partial \ln T)_P = \Delta \bar{S}_2 / R \quad (4)$$

$\ln x_2$ 를 $1/T$ 에 대해서 도시하면 Fig. 8과 같이 직선을 얻을 수 있는데, 이것은 용액의 부분 엔탈피인 $\Delta \bar{h}_2$ 값이 온도에 관계없이 일정함을 나타낸다. 그리고 $\ln x_2$ 를 $\ln T$ 에 대해서 도시한 직선의 기울기를 통하여 부분 엔트로피인 $\Delta \bar{S}_2$ 값을 구할 수 있는데 이 값으로 온도에 따른 용해도 경향을 알 수 있다. 위에서 구한 부분 엔탈피와

Table 7. Henry's constants of R-22

Temperature(K)	Henry's constant(bar)
278	1.564
288	2.349
298	3.025
308	3.582
318	4.271
328	5.238
338	5.900

엔트로피값들을 Table 6에 나타내었다. Table 6에서 부분 엔트로피의 부호가 음수인 경우는 온도가 올라감에 따라 용해도값이 작아지는 것을 의미한다.

또한 Krichevsky-Kasanovsky 식을 이용하여 R-22에 대한 헨리 상수값을 구하여 Table 7에 나타내었다.

4. 결 론

몇 가지 온도하에서 올리브오일과 올레산에 대한 염화이불화메탄과 이염화이불화메탄의 용해도 값을 구하였다. R-22의 용해도의 경우에 Raoult의 법칙으로부터 불편차를 보였다. Krichevsky-Kasanovsky식과 Van't Hoff 표현을 이용하여 용해도 값에 대한 상관관계를 구하였다. 유기 용매에서의 R-22에 대한 헨리 상수값, R-22와 R-12에 대한 부분 엔탈피 그리고 부분 엔트로피를 구하였다. 온도가 증가함에 따라 용해도는 감소하였고 압력이 증가함에 따라 증가하였다. 올리브오일과 올레산 모두에 R-22의 용해도가 R-12보다 높은 값을 보였는데 이를 수소결합이론을 이용하여 정성적으로 설명하였다. R-12와 R-22 모두에 대해서 올레산보다 올리브기름의 경우에 높은 용해도 값을 보였다.

감 사

본 연구는 한국과학재단의 목적기초(과제번호: 91-03-00-06) 연구비 지원 및 CFC 센터의 연구비지원으로 수행되었으며, 이에 대하여 감사사를 드립니다.

사용기호

A : constant in Eq. (1) [dimensionless]

B : constant in Eq. (1) [bar^{-1}]

C : constant in Eq. (1) [K]

P : total pressure [bar]

R : gas constant [$82.06 \text{ atm cm}^3 \text{ gmol}^{-1} \text{ K}^{-1}$]

T : absolute temperature [K]

x_2 : mole fraction of gas in the oil phase

\hat{A} : constant in Eq. (2) [dimensionless]

$\Delta \bar{h}_2$: molar heat of solution of the gas [cal gmol^{-1}]

$\Delta \bar{S}_2$: partial molar entropy change of gas [$\text{cal K}^{-1} \text{ gmol}^{-1}$]

참고문헌

1. Battino, R. and Clever H. L.: *Chem. Rev.*, **72**, 395 (1968).
2. Wisniak, J. and Hershkowitz, M.: "Solubility of Gases and Liquids. A Literature Source Guide", Elsevier(1983).
3. Zellhoefer G. F.: *Ind. Eng. Chem.*, **29**, 584(1937).
4. Zellhoefer G. F., Copley, M. J. and Marvel, C. S.: *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 1337(1938).
5. Wisniak, J. and Touvia, K.: *Indian Journal of Technology*, **27**, 96(1989).
6. Altunin, V. V., Geller, V. Z. and Kremenevskaya, E. A.: "Thermophysical Properties of FREONS", Springer-Verlag, Berlin(1987).
7. Prausnitz, J. M., Lichtenthaler, R. N. and de Azevedo, E. G.: "Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria", 2nd ed., Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ(1986).
8. van Vuuren, D. S., Hunter, J. R. and Heydenrych, M. D.: *Chem. Eng. Sci.*, **43**, 1291(1988).
9. Sandler, S. I.: "Chemical and Engineering Thermodynamics", 2nd ed., Wiley, New York, NY(1989).
10. Anderson, T. F., Abrams, D. S. and Grens, E. A.: *AIChE J.*, **24**, 20(1978).
11. Scales, L. E.: "Introduction to Non-Linear Optimization", Springer-Verlag, New York, NY(1988).