

## 고밀도의 이산화탄소와 윤활유의 상호용해도 측정

배효광<sup>†</sup> · 서정태

영남대학교 화학공학 및 공업화학부  
(1998년 7월 28일 접수, 1999년 2월 9일 채택)

### Measurement of Mutual Solubility of Carbon Dioxide and Lubricating Oil at High Pressure

Hyo-Kwang Bae<sup>†</sup> and Jung-Tae Seo

School of Chem. Eng. of Tech., Yeungnam Univ.,  
214-1 Dae-Dong, Kyongsan 712-749, Korea  
(Received 28 July 1998; accepted 9 February 1999)

#### 요 약

유통형인 고압기액평형측정 장치를 사용하여 고밀도상태의 이산화탄소와 윤활유분의 상호 용해도를 298.15 K, 308.15 K, 328.15 K와 343.15 K의 온도와 2 MPa에서 20 MPa 사이의 압력범위에서 측정하였다. 윤활유분을 순수한 단일성분으로 가정하고 평균분자량, 임계특성값을 Kesler-Lee의 상관관계식에 의하여 추정하고 상태방정식에 의한 기-액양상 중의 이산화탄소와 윤활유분의 상호용해도를 계산하여 계산값과 측정값을 비교하였으며 작은 편차로 잘 일치하였다.

**Abstract** – The mutual solubility of carbon dioxide and lubricating oil was measured at the temperatures 298.15 K, 308.15 K, 328.15 K, 343.15 K and the pressure range between 2 MPa and 20 MPa, by using the flow-type apparatus for high pressure gas-liquid equilibrium. Supposing the lube oil fraction as a pure pseudocomponent, the average molecular weight, critical properties and acentric factor were estimated by Kesler-Lee correlation. The solubilities of carbon dioxide in liquid phase and lube oil in gas phase were predicted by using an equation of state. The average absolute deviations between observed and calculated concentration of each phase were not great.

**Key words** : Solubility, Carbon Dioxide, Lubricating Oil, High Pressure

#### 1. 서 론

국내에서 다량으로 배출되고 있는 폐윤활유를 재활용하기 위해서는 기존의 방법인 황산 및 황철백토에 의한 화학적 처리방법과 감압하에서 고온증류하여 불순물을 제거하는 물리적인 방법이 제안되고 있다[15]. 전자는 처리량이 소량이지만 산슬러지 등의 부생폐기물이 다량 생성되고 처리비용이 고가이며 후자의 처리공정은 감압하에서 높은 온도에서 증류하기 때문에 에너지의 소모가 많은 단점이 있다. 한편 초임계유체를 용매로 사용하면 낮은 온도에서 폐윤활유의 처리가 가능하기 때문에 에너지의 소모가 감소되고 극히 소량의 추출잔류물만이 폐기될 뿐만 아니라 감압하므로써 용매인 기체를 윤활유로부터 완전히 분리할 수 있는 장점이 있다. 초임계유체로 사용되는 물질은 윤활유와 상호용해도가 큰 프로판 등과 같은 포화탄화수소와 극성이 없고 무독, 무취, 무독성의 이산화탄소가 많이 사용되고 있다. 특히 이산화탄소는 원유의 증강회수(enhanced oil recovery)에 사용되는 용매로써 고온과 고압에서 탄화수소와 잘 혼합되어 원유의 유동성이 크게 증가된다는 사실이 밝혀져 있다[16, 17]. 또한 캐나다 등에서 생산

되는 Bitumen oil로부터 기름성분을 추출하는 용매로서도 Mehrota와 Svrcek[2]은 이산화탄소를 그 대상으로 사용하였다. Jamaluddin 등[10]은 중유유분 및 Bitumen oil 중의 이산화탄소의 용해도를 측정하고 Martin의 상태방정식[11]을 사용하여 용해도를 정확하게 추산할 수 있음을 보였다.

본 연구에서는 초임계유체를 용매로 사용하여 폐윤활유 중의 윤활기유 성분을 연속적으로 추출할 수 있는지를 검토하는 기초실험으로써 고압하에서 고밀도 상태의 이산화탄소와 윤활유간의 상호용해도를 측정하였다. 유통형의 고압기액평형 측정장치를 사용하여 평형상태의 액상과 기상 시료를 얻고 중량법으로 용해도를 측정하였다. 또한 윤활유분과 이산화탄소의 상호용해도를 Peng-Robinson의 상태방정식[12]을 사용하여 계산하고 용해도의 실험값과 비교하였다.

#### 2. 실험

평형의 기상과 액상 시료를 연속적으로 얻기 위하여 유통형의 평형장치를 제작하였다. 즉, Hutchenson 등[4, 5], Radosz[6, 7], Yu 등[8], Huang과 Radosz[9] 그리고 Jennings 등[10]의 연구와 같은 방식으로 시료와 용매가 연속적으로 공급되고 분리기 내에서 기상과 액상이 분

<sup>†</sup>E-mail : hkbac@ynuucc.yeungnam.ac.kr

리되는 평형장치를 제작하여 사용하였다. 실험장치의 개략도는 저자 등에 의하여 이미 발표된 문헌[18]에 상세히 소개되어 있다. 용매인 고압의 이산화탄소를 일정량으로 흘려 보내면서 용질을 다른 액체 펌프에 의하여 압입하고 직렬로 연결된 2개의 고정혼합기를 지나면서 완전히 혼합되어 서로 용해된 후 분리기에서 기상과 액상이 따로 분리된다. 기-액상의 분리를 관찰할 수 있도록 분리기의 양면에 두께가 15 mm의 강화유리로 된 가시창을 부착하였고 분리기 내에서 액면이 일정하게 유지되도록 액상쪽의 미량조절밸브로써 유량을 조절하였다. 온도와 압력 및 기상과 액상의 유량이 일정하여 분리기 내의 액면이 일정한 상태가 유지된 30분이 경과한 후 기상과 액상의 용매와 용질의 유량을 측정하였다. 분리기의 용적은 약 72 ml이며 물항온조를 사용하여 고정혼합기와 분리기의 온도를 일정하게 유지하였다. 항온조의 온도는  $\pm 0.1$  K 이내로 조절되었고 장치 내의 압력을 배압조절기에 의하여  $\pm 0.1$  MPa 이내로 조절되었다. 분리기를 통과한 기상과 액상의 혼합물은 미량조절밸브에 의하여 대기압으로 감압되면서 이산화탄소와 윤활유로 완전히 분리된다. 일정시간동안 분리된 윤활유는 trap에 포집되고 이산화탄소는 습식 가스미터를 통과하면서 계량되고 외부로 배출된다.

윤활유는 시중에 판매되는 제품을 그대로 사용하였고 순도가 99.6% 이상의 이산화탄소는 정제하지 않고 그대로 사용하였다.

### 3. 결 과

상호용해도를 측정할 때 유통형의 고압 기-액평형장치가 건전하게 조작되는지를 확인하기 위해서 고압의 이산화탄소와 에탄올의 상호용해도를 314.15 K에서 측정하여 Suzuki와 Sue[14], Suzuki 등[13], Jennings 등[9]이 측정한 실험 데이터와 비교하였다.

Fig. 1은 실험값의 용해도를 문헌값[10, 12]과 함께 표시하였다. 측정온도가 0.9 °C 낮은 Suzuki 등[13]의 실험값은 몰분율이 0.5까지는 본 연구결과와 거의 일치하고 있으나 임계압력 근방에서 약간의 차이가 있다. 측정온도가 본 연구와 동일한 Jennings 등[9]의 데이터는 본 연구의 실험값과 거의 잘 일치하고 있는 것으로 보아 본 연구에서 제작된 유통형 고압 기-액평형측정장치를 사용하면 에탄올과 같은 용질과 이산화탄소의 상호용해도는 건전하게 측정됨을 알 수 있었다. 그러나 윤활유와 같이 점성이 큰 물질의 경우 고정혼합기를 통과하면서 이산화탄소와 완전히 혼합되어 평형에 도달한다는 보장이 없으

므로 이산화탄소의 유속을 변화시키면서 용해도의 영향을 측정하여 보았다. Fig. 2는 308.15 K와 5.0 MPa에서 이산화탄소의 유량에 따른 윤활유분 중에 이산화탄소의 용해도를 나타낸 한 예로써 이산화탄소의 유량이 약 700 cm<sup>3</sup>(STP)/min까지 변화여도 용해도가 일정하였다. 따라서 모든 실험은 이산화탄소의 유속을 200 cm<sup>3</sup>(STP)/min 전후에서 실시하였으므로 액상에서 이산화탄소는 포화되었다고 볼 수 있다.

Table 1에는 298.15 K, 308.15 K, 328.15 K와 343.15 K에서 압력이 2.0 MPa에서 20 MPa로 변할 때의 상호용해도의 측정데이터를 나타내었다. 여기서 x와 y는 윤활유상과 이산화탄소상 중의 이산화탄소의 무게분율이며  $\Delta x$ 와  $\Delta y$ 는 실험값과 4절에서 설명하는 계산값의 차를 나타낸다. Table 1의 결과를 그림으로 표시한 것이 Fig. 3이다. 298.15 K와 308.15 K 온도에서 압력이 증가함에 따라 윤활유상에 이산화탄소의 용해도는 증가하나 일정한 압력이상에서는 압력에 상관없이 용해도가 거의 일정하였다. Mehrotra와 Srceek[2]는 역청유 중에 이산화탄소, 메탄, 에탄 등의 용해도 및 혼합물의 점도를 측정하였으며 299 K의 온도에서 이산화탄소가 용해될 때 일정한 압력이상에서는 압력이 증가하여도 용해도와 점도가 더 이상 증가하지 않는다는 실험 결과를 얻었다. 이러한 결과는 본 연구의 용해도 실험결과인 Fig. 3의

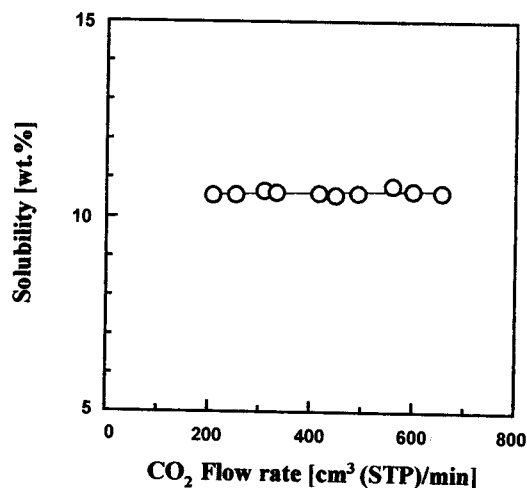


Fig. 2. Effect of CO<sub>2</sub> flow rate on CO<sub>2</sub> solubility in lube oil (at 308.15 K and 5.0 MPa).

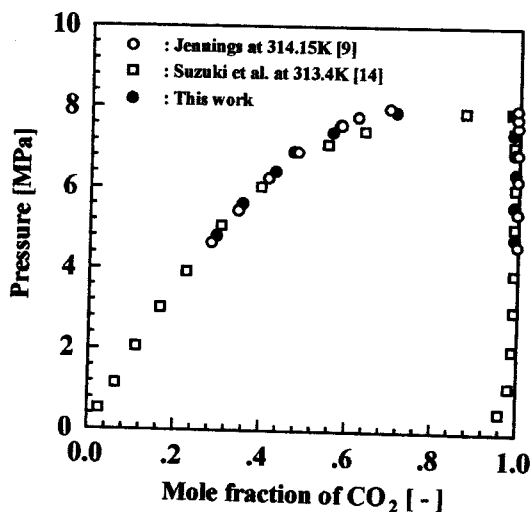


Fig. 1. Vapor-liquid equilibrium for carbon dioxide and ethanol system at 314.15 K.

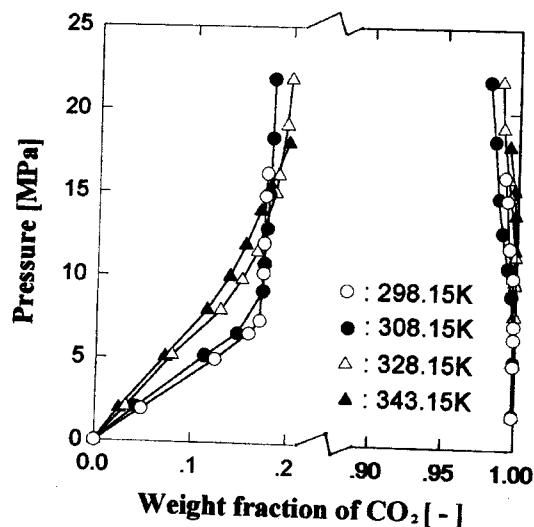


Fig. 3. Mutual solubility of lube oil and carbon dioxide at high pressure.

Table 1. Experimental result and deviation between experimental and calculated x and y

Temp.[K]	Press.[MPa]	x	y	$\Delta x$	$\Delta y$
298.15	1.96	0.048	0.999	0.0146	-0.0010
	5.00	0.124	0.999	0.0001	-0.0010
	6.57	0.159	0.999	-0.0309	-0.0010
	7.36	0.170	0.999	-0.0147	-0.0008
	10.20	0.173	0.998	-0.0049	-0.0020
	11.96	0.173	0.995	0.0004	-0.0050
	14.81	0.174	0.993	0.0099	-0.0070
	16.18	0.175	0.991	0.0148	-0.0090
	2.06	0.043	0.999	0.0128	-0.0010
	5.20	0.113	0.999	0.0103	-0.0010
308.15	6.57	0.147	0.999	0.0020	-0.0010
	9.12	0.173	0.997	-0.0155	-0.0021
	10.79	0.174	0.994	-0.0144	-0.0057
	12.85	0.176	0.990	-0.0088	-0.0099
	14.90	0.178	0.987	-0.0017	-0.0130
	18.33	0.180	0.984	0.0094	-0.0160
	21.86	0.181	0.980	0.0195	-0.0200
	2.06	0.032	0.999	0.0093	-0.0010
	5.20	0.079	0.999	0.0093	-0.0010
	7.94	0.129	0.999	0.0080	-0.0010
328.15	9.81	0.151	0.999	-0.0025	-0.0010
	11.47	0.166	0.999	-0.0068	-0.0003
	15.00	0.184	0.995	-0.0028	-0.0042
	16.08	0.187	0.993	-0.0003	-0.0063
	19.12	0.195	0.989	0.0098	-0.0108
	21.86	0.199	0.988	0.0182	-0.0119
	1.96	0.025	0.999	0.0065	-0.0010
	5.10	0.072	0.999	0.0155	-0.0010
	7.94	0.115	0.999	0.0160	-0.0010
	10.00	0.138	0.999	0.0069	-0.0010
343.15	11.86	0.154	0.999	-0.0027	-0.0008
	13.92	0.169	0.999	-0.0086	-0.0000
	15.39	0.179	0.998	-0.0084	-0.0004
	18.04	0.197	0.994	0.0001	-0.0045

x, y : weight fraction of carbon dioxide in lube oil-rich phase and carbon dioxide-rich phase respectively.

$\Delta x$ ,  $\Delta y$  : deviation between experimental and calculated value.

경향과 거의 동일하였다.

#### 4. 고 찰

윤활유는 탄소수가 다양한 탄화수소의 혼합물이므로 그 혼합물의 분자량, 탄소수 또는 비점 등의 분포함수가 규정되면 연속의 열역학에 의하여 기-액의 평형관계가 계산될 수 있다[20-23]. 그러나 본 연구에 사용된 윤활유분에 대하여 극히 국한된 물성만이 알려졌기 때문에 위의 방법으로 평형계산을 할 수 없었다. Jamaluddin 등[10]은 Martin[11]의 상태방정식을 사용하여 증유, 역청유에 대한 이산화탄소의 용해도 및 포화액체밀도를 추산하였다. 이들은 증유의 유분을 가상의 단일성분이 라고 생각하고 Kesler-Lee[1]의 상관관계를 사용하여 가상적인 성분의 임계값들을 계산하였다. 본 연구에서도 이 연구자들과 동일한 방법으로 윤활유의 물성값을 추산하였다. 두 온도에서 윤활유의 비중과 평균 비점으로부터 문헌[19]과 동일방법으로 추정된 윤활유분의 평균분자량은 642, 임계온도는 961.9 K, 임계압력은 0.419 MPa, 편심계수는 1.558이다. Peng과 Robinson[12]의 상태방정식을 사용하여 이산화탄소

와 윤활유분의 기상과 액상의 조성을 계산하였다. 실험값 중에서 기상과 액상의 조성보다 온도와 압력이 더욱 정확하게 측정되었다고 추정되므로 온도와 압력으로부터 목적함수를  $\Sigma(|\Delta x| + |\Delta y|)$ 로 하여 이산화탄소의 기상과 액상의 조성인 x와 y값을 추산하고 계산값과 실험값을 비교한 결과를 Table 1에 나타내었다. 또한 Table 2에는 각 온도에서의 평균절대값편차(AAD)와 상태방정식 중의 상호작용파라미터를 나타내었다. 윤활유분은 가상적인 순수성분으로 가정하여 구한 임계값들을 사용하였음에도 불구하고 AAD값은 상당히 작다. 특히 액상의 AAD값이 기상측의 AAD값보다 큰 것은 이미 예상될 수 있다. 액상측의 이산화탄소와 윤활유의 유량측정이 기상보다 어려워서 기상측보다 측정이 부정확하다고 볼 수 있기 때문이다.

#### 5. 결 론

유통형의 고압 기-액평형장치를 사용하여 298.15 K, 308.15 K, 328.15 K, 343.15 K의 온도와 2 MPa-20 MPa의 압력범위에서 윤활유분과 이산화탄소의 상호용해도를 측정하였다. 304.15 K에서 이산화탄

**Table 2. Optimum parameters of Peng-Robinson equation of state and average absolute deviation(AAD) of carbon dioxide weight fraction**

Temp.[K]	Opt. parameter	ADD of x	AAD of y
298.15	0.0648	0.0234	0.0002
308.15	0.0688	0.0221	0.0005
328.15	0.0812	0.0189	0.0003
343.15	0.0845	0.0247	0.0001

x, y : See the footnote of Table 1.

소와 에탄을 혼합물의 기액평형을 측정하여 문헌값과 거의 일치함으로서 유통형 실험장치가 건전함을 확인하였다.

유탄기유분의 물성치를 Kesler-Lee의 상관관계에서 구하고 유분과 이산화탄소의 상호용해도를 간단한 3차식의 상태방정식으로 상관시켜 보았다. 측정값 중에서 온도와 압력의 측정이 조성의 측정보다 비교적 정확하였으므로 계의 압력과 온도로부터 기상과 액상의 조성을 추정하는 flash계산을 실시한 결과 기상과 액상조성의 평균절대값편차는 실험한 온도범위에서 각각 0.019-0.025와 0.0002-0.0005이며 실험값과 잘 일치하였다.

### 참고문헌

1. Kesler, M. G. and Lee, B. I.: *Hydrocarbon Processing*, **March**, 153 (1976).
2. Mehrotra, A. K. and Svrcek, W. Y.: *Can. J. Chem. Eng.*, **66**, 656 (1988).
3. Hutchenson, K. W., Robers, J. R. and Thies, M. C.: *J. Supercritical Fluids*, **4**, 7(1991).
4. Hutchenson, K. W., Robers, J. R. and Thies, M. C.: *J. Supercritical Fluids, Fluids Phase Equilibria*, **60**, 309(1990).
5. Radosz, M.: "Supercritical Fluid Technology," edited by Penninger, J. M. L. et al., Elsevier Sci. Pub., 179(1985).
6. Radosz, M.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **26**, 731(1987).
7. Yu, J. M., Huang, S. H. and Radosz, M.: *Fluid Phase Equilibria*, **53**, 429(1989).
8. Huang, S. H. and Radosz, M.: *Fluid Phase Equilibria*, **60**, 81(1990).
9. Jennings, D. W., Lee, R. J. and Teja, A. S.: *J. Chem. Eng. Data*, **36**, 303(1991).
10. Jamaluddin, A. K. M., Kalogerakis, N. E. and Chakma, A.: *Fluid Phase Equilibria*, **64**, 33(1991).
11. Martin, J. J.: *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **18**(2), 81(1979).
12. Peng, D. and Robinson, D. B.: *Ind. Eng. Fundam.*, **15**, 59(1976).
13. Suzuki, T., Tsuge, N. and Nagahama, K.: *Fluid Phase Equilibria*, **67**, 213(1991).
14. Suzuki, K. and Sue, H.: *J. Chem. Eng. Data*, **35**, 63(1990).
15. Lee, D. K., Park, S. D., Kim, S. H., Lee, J. Y., Lee, K. H. and Lee, K. S.: *HWAHAK KONGHAK*, **30**, 681(1992).
16. Nagahama, K.: *J. Japan Petrol. Inst.*, **27**, 506(1984).
17. Nagahama, K.: *J. Japan Petrol. Inst.*, **82**, 63(1985).
18. Bae, H. K. and Lee, J. Y.: *HWAHAK KONGHAK*, **36**, 584(1998).
19. American Petroleum Institute: "Technical Data Book-Petroleum Refining", 3rd Ed., 2B2.1, 2B2.2, 1976.
20. Lee, S. Y., Kim, S. Y. and Yoo, K. P.: *Korean J. Chem. Eng.*, **10**, 10(1993).
21. Park, J. and Kim, H.: *Korean J. Chem. Eng.*, **10**, 71(1993).
22. Willman, B. and Teja, A. S.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **26**, 948(1987).
23. Cotterman, R. L. and Prausnitz, J. M.: *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **24**, 434(1985).