

초임계유체를 이용한 RESS공정에서 생성된 미분말의 특성

박미진 · 김영삼 · 김익천 · 김선욱[†]

울산대학교 공과대학 화학공학부
(1999년 9월 21일 접수, 1999년 12월 31일 채택)

Characteristics of Fine Particles Prepared by RESS Process Utilizing Supercritical Fluid

Mi-Jin Park, Young-Sam Kim, Ick-Cheun Kim and Sunwook Kim[†]

School of Chemical Engineering, University of Ulsan
(Received 21 September 1999; accepted 31 December 1999)

요 약

초임계유체를 재료분야에 응용하는 연구 중에 RESS(Rapid Expansion of Supercritical Fluid Solutions)공정은 기존의 방법과는 달리 입경 및 입경분포가 작은 입자들을 용이하게 얻을 수 있을 뿐만 아니라 생성된 입자에 잔류 용매가 존재하지 않는 유망한 공정이라 할 수 있다. 본 연구에서는 초임계유체로 탄산가스를 사용하고 연구 대상 물질로 2-naphthol을 선택하였으며 RESS공정에서 여러 변수들의 영향을 고찰하였다. 실험변수는 capillary의 직경 및 길이, extractor 온도와 압력, preheater 온도, crystallizer 압력 등이며 이들이 분말의 직경 및 분포에 어떤 영향을 미치는지 연구하였다. 실험결과 extractor의 압력과 온도가 증가할수록 입자의 크기가 감소하였으며 preheater의 온도에는 비교적 insensitive하였다. Crystallizer의 압력을 증가시키면 입자의 크기가 증가함을 알 수 있었다. Capillary dimension의 영향을 보면 capillary의 직경이 일정할 때 capillary의 길이가 증가할수록 입자의 크기가 감소하였으며, 길이가 일정한 경우 capillary 직경이 커질수록 입자의 크기가 증가하였다. 또한 각 실험조건에서 얻은 입자들의 직경과 과포화도를 도시한 결과 아주 좋은 상관관계가 있음을 알 수 있었다.

Abstract – Among materials-related applications of supercritical fluid it may be said that RESS(Rapid Expansion of Supercritical Fluid Solutions) process is promising to produce particles which have small sizes and narrow size distributions without residual solvent in the produced particles. In this work supercritical carbon dioxide and 2-naphthol have been selected and the effects of various experimental variables in the RESS process are investigated. The experimental variables include capillary diameter and length, extractor temperature and pressure, crystallizer pressure and preheater temperature. The results show that the diameter of the particle becomes larger with increasing extractor pressure and temperature although the particle sizes are relatively insensitive to the temperature of preheater. Larger particles can be obtained with increasing crystallizer pressure. In terms of the effects of capillary dimension the particle size decreases with increasing capillary length, while it increases with increasing capillary diameter. Moreover, when the particle diameter is related to the degree of supersaturation, we can get excellent correlations between them.

Key words: Supercritical Fluid, RESS, Fine Particle, 2-Naphthol

1. 서 론

초임계유체 응용기술은 최근 20여년 간 미국, 일본, 독일 등 선진 외국의 화학산업 분야에서 관심을 모으고 있는 새로운 기술의 하나인데 초기에는 주로 기존의 방법으로 분리하기 어려운 물질들의 추출 및 정제에 많은 연구 및 상용화가 진행되어 왔으나, 최근에는 추출뿐만 아니라 환경, 폐수처리, 화학 반응 및 재료 공정 등 실로 다양한 분야로 확대되어 전세계적으로 활발한 연구가 진행되고 있다.

초임계유체에 관련된 국내 연구는 1980년대 중반부터 대학의 연구진들을 중심으로 이루어져 왔는데, 초기에는 주로 상평형 계산, 용해도 측정 등 초임계유체 분리공정에 관련된 연구가 대부분이었다. 최근에는 국내의 연구도 아주 다양해져서 상평형 이론 및 실험, 천연물 및 oil에서 유효성분의 분리, 환경관련 연구뿐만 아니라 환경친화적인 염색공정, 초임계유체 내에서의 물질전달 연구 및 화학반응 등의 분야로 연구영역이 점차 확대되고 있다[1-5].

초임계유체 내에서의 용해도 특성을 이용한 미세 분말을 제조하는 방법은 초임계유체에 물질을 용해시키고 급속히 팽창시키는 RESS(Rapid Expansion of Supercritical Fluid Solutions)공정과 초임계유체를 anti-

[†]E-mail: swkim@uou.ulsan.ac.kr

solvent로 사용하는 GAS(Gas Anti-Solvent)공정으로 크게 나눌 수 있다. 현재 공업적으로 생산되는 많은 고체 물질들은 입자의 크기나 분포가 즉시 사용하기 어려운 경우가 많기 때문에 기계적인 분쇄나 재결정을 통한 크기 조절이 많이 이루어지고 있다. 그러나 통상적으로 사용되고 있는 이러한 방법들도 열에 약한 물질이나 분쇄하기 어려운 물질의 경우에 부적합한 경우가 많고, 아주 미세한 입자나 입경 분포가 좁은 물질의 제조에는 한계가 있는 것이 사실이다. 이러한 문제점을 해결하는 방법의 하나로 초임계유체를 응용한 RESS공정이 미분말 제조에 대한 유망한 공정의 하나로 관심을 끌고 있는데 RESS공정은 기존의 방법에 비해 좁은 입경 분포의 미분말을 얻을 수 있을 뿐만 아니라 미세 입자로 만들기 어려운 의약품, 고분자, 염료, 화약 등 여러 가지 물질의 size reduction에 활용될 수 있는 방법이라고 할 수 있다. 화학물질이 용해되어 있는 초임계유체를 갑자기 감압시키면 용해된 물질이 미세 분말의 형태로 석출된다는 것은 이미 많은 연구자에 의해 언급되어 왔으나 이러한 현상을 미분말 제조에 직접적으로 적용한 것은 Krukoniis[6]에 의해 처음으로 시도되었다고 생각된다. Krukoniis는 초임계 CO₂와 propylene을 이용하여 aluminum isopropoxide, β -estradiol, ferrocene, 염료, polypropylene 등 다양한 물질들의 미세 분말을 얻을 수 있었는데, 본래 물질보다 훨씬 입경분포가 좁고 크기가 100배 이상 감소된 입자를 제조하였다. 그 이후에 RESS에 대한 연구는 Larson과 King[7], Smith와 공동연구자[8-11], Mohamed와 공동연구자[12, 13] 및 여러 연구자[14-18]에 의해 활발하게 이루어져 왔다. Mohamed와 공동연구자들은 RESS공정에 의해 생산된 naphthalene과 Lovastatin powder의 crystallinity와 particle size에 미치는 여러 가지 실험변수들의 영향을 고찰하였다. 또한 최근에는 Domingo 등 공동연구자들[17]이 CO₂+salicylic acid+benzoic acid, CO₂+phenanthrene+benzoic acid와 같은 ternary system에서 cosolute가 용해도 및 생성된 particle의 특성에 어떤 영향을 미치는지 살펴보았다.

이와 같이 RESS공정은 기존의 방법과는 달리 입경 및 입경분포가 작은 입자들을 용이하게 얻을 수 있고 생성된 입자에 잔류 용매가 거의 존재하지 않는 환경 친화적인 공정이기 때문에 앞으로 미세 입자의 제조공정으로 각광을 받을 것으로 예상할 수 있다. 그러나 현재까지 많은 연구가 진행되어 왔지만 RESS공정에 의해 생성된 입자의 특성에 영향을 미치는 인자에 대한 이해가 부족한 형편이며, 앞으로 RESS공정의 개발을 위해서는 다양한 운전 변수에 대한 연구가 이루어져야 한다고 생각한다. 한 가지 예로 과포화도와 관련된 것이다. RESS공정에 의해 재결정된 입자의 특성은 과포화도와 많은 관련이 있음이 알려져 있으나 지금까지 다른 연구자들의 연구는 팽창 후의 crystallizer의 압력을 대기압에 가까운 낮은 압력으로 하였기 때문에 과포화도 자체를 구할 수 없을 뿐만 아니라 입자 크기와 과포화도 간의 관계를 정량적으로 해석하기 불가능하였다. 그런데 본 연구에는 crystallizer의 압력을 용해도가 실험적으로 측정 가능한 압력으로 설정하고 용해도 및 과포화도를 구하여 팽창후에 생성된 입자의 크기와 과포화도 간의 상관관계를 설명하는 것이 중요한 연구과제로 포함되어 있다.

따라서 본 연구에서는 RESS공정을 이용하여 초임계유체에 유기화합물을 용해시키고 팽창시켜 미분말을 얻는 실험을 수행하고, 압력, 밀도, 팽창온도 및 팽창에 사용되는 capillary tube의 dimension 뿐만 아니라 과포화도가 미분말의 크기와 특성에 어떤 영향을 미치는지 체계적으로 분석하고자 한다. 이를 통하여 RESS공정에서 여러 가지 변수의 영향에 대한 해석이 가능해질 것이며 더 나아가서는 RESS공정의 설계 및 효율적인 운전에 커다란 도움이 될 것으로 생각된다.

2. 실험장치 및 실험방법

본 연구에서 초임계유체로 탄산가스를 사용하고, 미분말 제조 대상

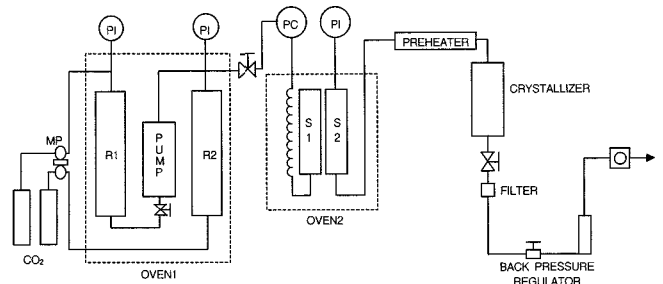


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

물질로는 2-naphthol을 선택하였다. 실험에서 2-naphthol을 사용한 이유는 초임계 CO₂내에서 2-naphthol의 용해도가 비교적 크며, 다른 연구자[19]에 의하여 용해도 data가 압력과 온도에 따라 측정되어져 있어 실험 data의 해석에 활용될 수 있기 때문이다.

초임계유체를 이용한 RESS공정의 실험장치는 통상의 용해도 측정장치에 crystallizer부분을 추가한 것이며 원하는 실험변수의 영향을 살펴보기 위해서는 다소의 수정이 필요하다. 본 연구에서는 팽창 전과 후의 온도 및 압력을 조절할 수 있을 뿐만 아니라 crystallizer 부분의 상부에 위치한 capillary tube를 교체할 수 있어야 하는데, 이와 같은 점을 고려하여 본 연구에서 설치한 실험장치의 개략도가 Fig. 1과 같다.

실험장치는 크게 초임계유체의 저장, 추출부분, 결정화 및 유량측정 부분의 3부분으로 나눌 수 있다. 실험에 사용될 고체를 용해시키고 석출시키는데 사용될 CO₂는 먼저 고압 compressor(Maximator, DLE 15-75-01)를 이용하여 유체저장조(R1, R2) 내로 가압되며, 저장조는 air bath 내에 설치되어 있는데 PID 온도조절기(RKC Inst. Co, REX-C900)를 이용하여 원하는 온도로 일정하게 유지된다. 용매저장부의 고압유체는 pressure control valve(Tescom model 26-1021-24)를 통하여 원하는 압력으로 추출기(S1, S2)에 공급되는데 추출기에는 실험에 사용될 solute가 모래와 함께 충전되어 있다. 추출기내에 고온 모래를 solute와 같이 섞어 충전한 것은 유체가 충전탑내에서 channelling과 막힘 현상이 없이 잘 흐를 수 있도록 하기 위함이다.

추출기를 나오는 유체는 고체화합물이 용해되어 포화상태를 유지하고 있는데 crystallizer로 들어가기 전에 유체의 온도를 조절하기 위하여 preheater를 설치하였다. 추출기와 preheater의 온도는 PID controller(RKC Inst. Co., REX-P100)를 이용하여 조절하였다. 추출기와 preheater를 나오는 유체를 valve와 capillary tube를 통하여 crystallizer에서 감압하면 용해되어 있던 solute가 석출되어 미분말을 얻을 수 있는데 이를 filter에서 포집하여 분말의 직경 및 입경분포를 분석한다. Crystallizer의 온도를 조절할 수 있도록 하였으며 압력은 back pressure regulator(Tescom model 26-1721-24)를 사용하여 조절하였다. 추출기를 나와 감압된 유체는 rotameter와 flow totalizer를 이용하여 유량이 측정된 후 대기로 방출된다.

실험은 먼저 추출기내에 시료를 채우고 reservoir 및 추출기의 온도를 원하는 온도가 되도록 일정기간 유지한다. 그와 동시에 추출기 이후의 system을 acetone으로 세척하고 순수한 CO₂로 건조시켜 tube나 crystallizer내에 solid가 존재하지 않도록 한다. 실험을 시작하기 전에 crystallizer 및 tube 내에 원하는 압력의 순수한 CO₂를 주입하고 crystallizer 및 preheater의 온도가 실험온도에 도달할 때까지 기다린다. 모든 system의 온도가 원하는 값에 stabilize된 다음에 pressure control valve를 열어 추출기 내에 실험압력에 도달하도록 하며 중간 valve를 열고 filter 다음의 back pressure regulator로 crystallizer의 압력을 조절하여 유체가 흐를 수 있도록 한다. 전체 system의 압력, 온도 및 flow가 정상상태에 도달한 다음 1시간 정도 분말을 collect하고 실험 후에 filter

부분만을 분리하여 생성된 시료를 채취한다. 한 조건에서의 실험이 완료된 후에는 추출기 이후의 부분을 세척하고 앞에서 언급한 방법과 동일한 방법으로 다른 조건에서의 실험을 수행하였다. 본 실험에서는 초기에 particle size analyzer(Malvern instruments, MASTERSIZER 2000)를 이용하여 분석을 시도하였으나 분석 중에 입자가 파쇄되는 현상이 나타나서 사진판독으로 결정의 크기를 결정하였다.

3. 결과 및 고찰

본 연구에서는 초임계유체를 사용하는 RESS공정을 이용하여 유기 화합물을 석출시킴으로써 미세 크기를 갖는 물질을 제조하고 운전변수가 입자의 특성에 미치는 영향을 분석하고자 한다. 초임계유체 내에서 고체물질의 용해도는 유체의 압력, 온도에 따라 크게 변화되는데, 고압의 초임계유체에 solute를 용해시키고 이를 낮은 압력으로 팽창시키면 아주 커다란 supersaturation이 발생하여 용해되어 있던 solute가 미분말로 석출된다. 따라서 supersaturation 정도 및 생성된 미분말의 크기와 morphology는 용해시키는 압력, 온도 및 팽창되는 압력과 온도에 따라 크게 좌우되며 팽창에 사용되는 capillary tube의 직경 및 길이에 따라 변화될 것으로 예상할 수 있다. 또한 입자의 크기는 preheater의 온도에 따라 변화되며[12] 급팽창 후에 과냉각되는 것을 방지하기 위하여 preheater의 온도를 고온으로 유지하였기 때문에 본 연구에서는 preheater의 온도를 실험변수로 선택하였다. 이와 같은 이

유로 본 연구에서 사용한 실험변수는 capillary 직경 및 길이, extractor 온도와 압력, preheater temperature, crystallizer 압력 등이며 본 연구의 실험변수 및 실험범위를 요약한 것이 Table 1과 같다.

3-1. Extractor 압력 및 온도의 영향

RESS공정에서 extractor 압력이 particle size에 나타내는 영향을 살펴보기 위하여 extractor의 온도를 45 °C로 일정하게 유지시키고, extractor의 압력을 150, 200, 250, 300 bar로 변화시키면서 실험을 수행하였다. 이때 Table 1에서 보는 바와 같이 preheater의 온도는 80 °C, crystallizer의 온도 및 압력은 45 °C, 110 bar로 일정하게 유지하였으며, 사용된 capillary의 직경은 0.01 inch이고 길이는 5 cm이었다. 여러 차례 실험을 반복한 결과 extractor의 압력이 높을수록 입자의 크기가 감소함을 확인할 수 있었는데, 이것은 압력이 증가하면 초임계 CO₂에 대한 2-naphthol의 용해도가 커져서 capillary를 통하여 crystallizer로 급팽창시킬 때 solute의 과포화도뿐만 아니라 과포화속도 및 분사속도가 증가하기 때문이라고 생각된다. Extractor의 압력변화에 따른 입자크기를 측정하여 정리한 graph가 Fig. 2와 같은데 extractor의 압력이 높아질수록 입자의 크기는 작아지고, 입자의 distribution도 좁아짐을 알 수 있다.

또한 extractor의 온도가 입자의 특성에 미치는 영향을 알아보기 위해서 extractor의 압력은 200 bar로 일정하게 유지시키고 온도를 35, 45, 55 °C로 각각 변화시키면서 실험을 수행하였다. 이 경우 preheater의 온도, crystallizer의 온도와 압력, capillary의 직경과 길이는 앞의 extractor 압력 실험과 동일한 조건을 사용하였다. 실험결과 extractor의 온도가 높아질수록 입자의 크기가 감소하고 입경분포도 좁아졌는데, 이것은 extractor 압력변화의 영향에 따른 입자크기 결과와 같이 extractor의 압력과 온도가 높을수록 과포화도가 커지면서 급팽창시 더 미세한 입자를 얻을 수 있는 것으로 설명할 수 있다. Extractor의 온도에 따른 입경의 변화는 Fig. 3에 정리되어 있다.

3-2. Preheater 온도의 영향

Extractor에서 나온 유체는 crystallizer로 들어가기 전에 preheater를 지나면서 예열되는데, 이 preheater의 온도를 60, 70, 80 °C로 변화시

Table 1. Experimental variables in RESS experiment

| No. | Capillary | | Extractor | | Preheater | Crystallizer | |
|-----------------------|------------|-------------|--------------|------------|------------|--------------|------------|
| | Dia. (in.) | Length (cm) | Press. (bar) | Temp. (°C) | Temp. (°C) | Press. (bar) | Temp. (°C) |
| Extractor pressure | | | | | | | |
| 1 | 0.01 | 5 | 150 | 45 | 80 | 110 | 45 |
| 2 | 0.01 | 5 | 200 | 45 | 80 | 110 | 45 |
| 3 | 0.01 | 5 | 250 | 45 | 80 | 110 | 45 |
| 4 | 0.01 | 5 | 300 | 45 | 80 | 110 | 45 |
| Extractor temperature | | | | | | | |
| 5 | 0.01 | 5 | 200 | 35 | 80 | 110 | 45 |
| 2 | 0.01 | 5 | 200 | 45 | 80 | 110 | 45 |
| 6 | 0.01 | 5 | 200 | 55 | 80 | 110 | 45 |
| Preheater temperature | | | | | | | |
| 7 | 0.01 | 5 | 200 | 45 | 60 | 110 | 45 |
| 8 | 0.01 | 5 | 200 | 45 | 70 | 110 | 45 |
| 2 | 0.01 | 5 | 200 | 45 | 80 | 110 | 45 |
| Crystallizer pressure | | | | | | | |
| 9 | 0.01 | 5 | 200 | 45 | 80 | 70 | 45 |
| 10 | 0.01 | 5 | 200 | 45 | 80 | 90 | 45 |
| 2 | 0.01 | 5 | 200 | 45 | 80 | 110 | 45 |
| 11 | 0.01 | 5 | 200 | 45 | 80 | 130 | 45 |
| 12 | 0.01 | 5 | 200 | 45 | 80 | 150 | 45 |
| Capillary diameter | | | | | | | |
| 2 | 0.01 | 5 | 200 | 45 | 80 | 110 | 45 |
| 13 | 0.02 | 5 | 200 | 45 | 80 | 110 | 45 |
| 14 | 0.04 | 5 | 200 | 45 | 80 | 110 | 45 |
| Capillary length | | | | | | | |
| 15 | 0.01 | 1 | 200 | 45 | 80 | 110 | 45 |
| 2 | 0.01 | 5 | 200 | 45 | 80 | 110 | 45 |
| 16 | 0.01 | 10 | 200 | 45 | 80 | 110 | 45 |

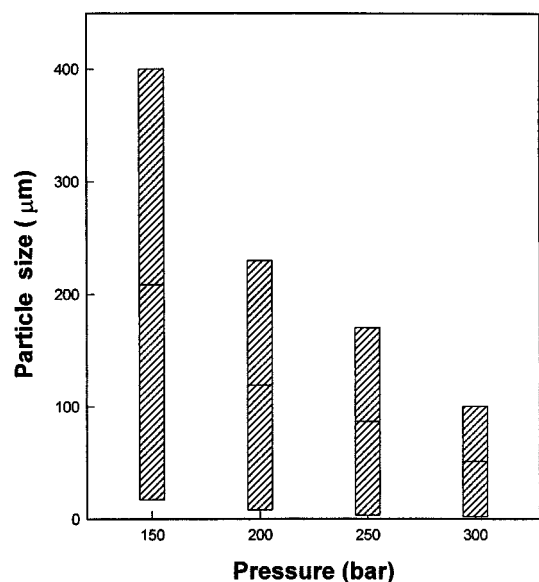


Fig. 2. Effect of extractor pressure on the particle size and its distribution in RESS process(extractor temp.: 45 °C, crystallizer press.: 110 bar, crystallizer temp.: 45 °C).

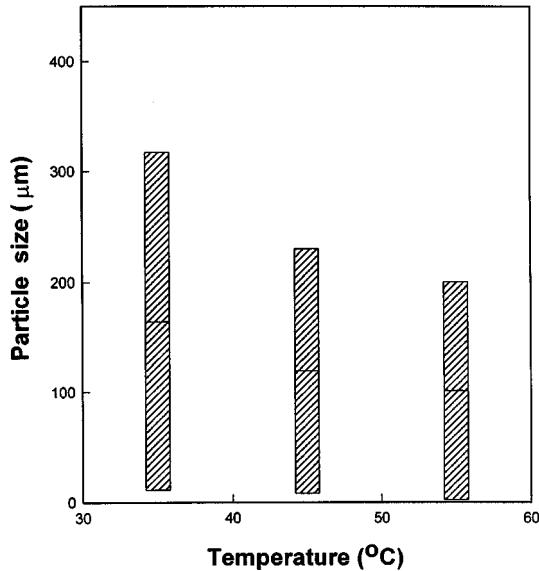


Fig. 3. Effect of extractor temperature on the particle size and its distribution in RESS process(extractor press.: 200 bar, crystallizer press.: 110 bar, crystallizer temp.: 45 °C).

키면서 실험을 수행하였다. 이 실험에서 extractor의 압력과 온도는 각각 200 bar, 45 °C이었으며 나머지 조건은 Table 1에 나타나 있듯이 앞의 실험들과 동일하다. 실험결과 preheater의 온도가 70 °C, 80 °C일 경우에는 생성된 입자의 크기가 별로 차이가 없었으나(2-230 μm), 60 °C 경우에는 높은 온도에 비하여 확실하게 큰 입자(5-380 μm)를 얻을 수 있었다. Preheater의 온도변화는 extractor의 압력, 온도 또는 다음에 언급할 다른 변수에 비하여 영향이 작으나 preheater의 온도가 증가할수록 대체적으로 입자의 크기가 작아지는 것으로 판단된다.

3-3. Crystallizer 압력의 영향

Crystallizer 온도가 45 °C로 일정한 상태에서 압력을 70, 90, 110, 130, 150 bar로 각각 변화시키며 실험을 수행하였다. 이때 extractor의 온도와 압력을 45 °C, 200 bar, preheater 온도는 80 °C로 유지하였다. 실험결과가 Fig. 4에 정리되어 있는데 crystallizer의 압력이 커질수록 팽창 전후의 용해도 차이가 작아져서 입자의 크기는 커지고 입경분포는 넓어졌다. 그런데 입자 크기를 보면 90 bar 보다 110 bar에서 갑자기 증가하고 있는데 이것은 90 bar 이상의 압력에서 2-naphthol의 용해도가 크게 증가하여 extractor에서 용해된 solute의 농도와 crystallizer 조건에서의 포화 용해도 값의 차이가 줄어들어 결과적인 과포화도가 감소하기 때문이라고 생각된다. 따라서 crystallizer의 압력이 70 bar와 90 bar인 조건에서는 입자크기가 비슷하고, 110 bar일 때 입자크기는 갑자기 커져 압력이 높을수록 더 큰 입자를 얻을 수 있었다. 과포화도면에서 보면 crystallizer의 압력이 증가할수록 과포화도가 감소하여 생성된 입자의 크기가 커지고 입경분포도 넓어지게 됨을 알 수 있다.

3-4. Capillary dimension의 영향

RESS공정에서 유체의 급팽창은 capillary tube에서 이루어지는데 capillary의 직경이 생성된 입자에 미치는 영향을 연구하기 위하여 capillary의 길이를 5 cm로 고정하고 외경이 1/16"인 capillary의 내경을 0.01, 0.02, 0.04 inch로 변화시키면서 실험을 진행하였다. Capillary의 직경이 커지면 Fig. 5에서 보는 바와 같이 입자의 크기는 더 커지는 것이 관찰되었으며, 입자들은 아주 미세한 입자부터 400 μm 내외의 큰 입자까지 아주 광범위한 분포를 보여 포집시 입자가 깨어졌을 가능

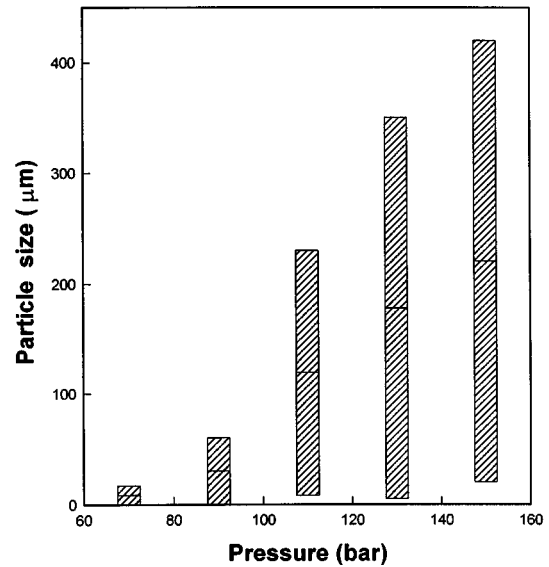


Fig. 4. Effect of crystallizer pressure on the particle size and its distribution in RESS process(extractor press.: 200 bar, extractor temp.: 45 °C, crystallizer temp.: 45 °C).

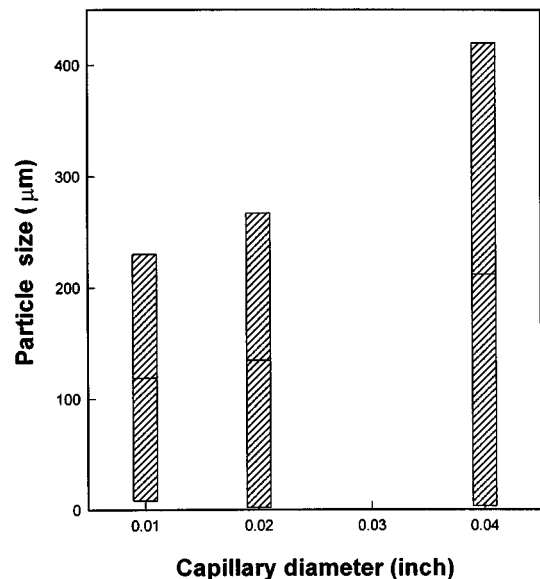


Fig. 5. Effect of capillary diameter on the particle size and its distribution in RESS process(extractor press.: 200 bar, extractor temp.: 45 °C, crystallizer press.: 110 bar, crystallizer temp.: 45 °C, capillary length: 5 cm).

성이 있는 것으로 보인다.

Capillary 길이 변화 실험에서는 직경은 0.01 inch로 고정하고 길이를 1, 5, 10 cm로 변화시키면서 실험을 하였다. Capillary의 길이가 길수록 tube의 막힘 현상이 심하여 실험에 어려움이 많았다. Capillary의 길이변화에 따른 입자크기가 Fig. 6에 나타나 있는데 capillary의 길이가 길어질수록 입자 크기가 작아지고, 입경 분포도 좁아짐을 알 수 있었는데 이 원인을 해석하기 위해서는 앞으로 다양한 실험과 이론적인 해석이 필요하다고 생각된다.

3-5. 과포화도에 따른 입자크기 변화

앞에서 여러 변수들에 대한 입자크기 변화와 분포를 알아본 바와

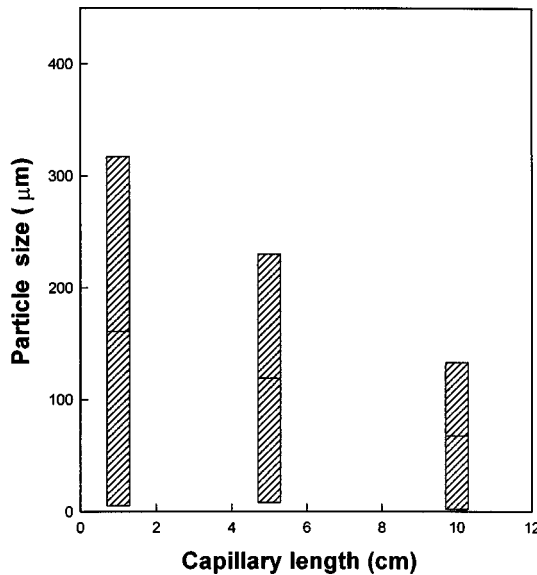


Fig. 6. Effect of capillary length on the particle size and its distribution in RESS process(extractor press.: 200 bar, extractor temp.: 45 °C, crystallizer press.: 110 bar, crystallizer temp.: 45 °C, capillary diameter: 0.01 inch).

같이 RESS공정에 의해 재결정된 입자의 특성은 과포화도와 많은 관련이 있음을 알 수 있다. 일정한 capillary tube(내경 0.01 in., 길이 5 cm)와 preheater 온도(80 °C) 상태에서 각 extractor의 온도와 압력, crystallizer의 압력변화에 따라 생성된 입자의 크기와 과포화도 사이의 상관관계를 고찰하고자 한다. 본 연구의 커다란 특징 중의 하나가 팽창후의 crystallizer의 압력을 대기압에 가까운 낮은 압력으로 하지 않고 70-110 bar 사이의 값을 사용한 것인데 이것은 다른 연구자들의 실험 내용과 여러 가지 의미에서 커다란 차이가 있는 것이다. 본 연구와 같은 실험조건을 사용함으로써 crystallizer 압력 조건에서 용해도 값을 알게 되고 결과적인 과포화도를 구할 수 있게 되어 팽창 후에 생성된 입자의 크기와 과포화도 간의 상관관계에 대한 해석이 가능하게 된다.

압력과 온도에 따른 2-naphthol의 용해도는 Dobbs[19]에 의해 측정되었는데 본 연구에서는 Dobbs의 용해도 data를 이용하여 extractor와 crystallizer 압력, 온도 조건에서 용해도를 구하고 식 (1)에 정의된 과포화도(S)를 각 실험조건에서 계산하였다.

$$S = \frac{C_i^E}{C_i^C} \quad (1)$$

여기서 C_i^E 와 C_i^C 는 extractor 조건에서의 용해도와 crystallizer 조건에서의 용해도를 각각 나타낸다. 과포화도에 따른 입자크기 변화를 extractor와 crystallizer의 압력과 온도에 대하여 Fig. 7에 나타내었다. 실험 조건에 따라 입경분포가 커다란 차이가 나기 때문에 Fig. 7에서 입자 크기는 각 실험조건에서 얻을 수 있는 최대값을 사용하였다.

이와같이 생성된 입자의 크기가 과포화도에 따라 변화하는 현상을 설명하기 위하여 결정화에 관한 간단한 식을 도입하고자 한다[20]. 결정화 과정에서 입자가 생성되는 과정은 일반적으로 핵 형성, 핵 성장 및 소멸, 결정 성장 등으로 이루어져 있다고 알려져 있다. 초기에 핵이 생성되고 성장하여 particle을 형성하기 위해서는 critical nucleus 크기 이상이 되어야 하는데 결정화 과정에서는 핵 성장과 소멸이 일어나면서 critical nucleus보다 커다란 분자들의 집합체만이 결정체를 형성하게 된다. Critical nucleus의 생성 속도식은 다음과 같이 표현된다[20].

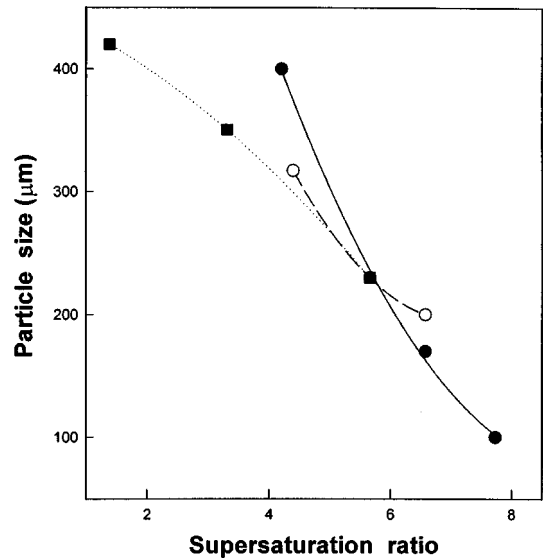


Fig. 7. Particle size variation of 2-naphthol with supersaturation ratio in RESS process using supercritical carbon dioxide(●: extractor press., ○: extractor temp., ■: crystallizer press.).

$$\text{Rate} = Z \exp[-\Delta G_{\max}/RT] \quad (2)$$

여기서 Z 는 collision frequency이고, ΔG_{\max} 는 Gibbs free energy를 나타내는데 다음의 식으로 표현된다.

$$\Delta G_{\max} = B/[RT \ln S]^2 \quad (3)$$

식 (3)의 B 는 system의 물성치로부터 구할 수 있는 상수이고, S 는 과포화도를 나타낸다. 따라서 과포화도가 크게 되면 식 (2), (3)으로부터 critical nucleus의 생성속도가 증가함을 알 수 있다.

RESS공정에서 갑자기 감압하여 과포화도가 커질 때 생성된 입자의 크기가 감소하는 것을 앞의 식 (2), (3)을 이용하여 정성적인 설명을 할 수 있다. 결정화는 핵 형성, 핵 성장 및 소멸, 결정 성장 등의 과정을 거치기 때문에 초기에 과포화도가 아주 크게 되면 식 (2), (3)에서 보는 바와 같이 critical nucleus의 생성속도가 커져서 갑작스런 nucleation이 일어나며, 이미 용액 중에는 결정 성장에 충분한 solute가 존재하지 않기 때문에 결정 성장이 많이 일어나지 않아 아주 작은 입자들을 형성하게 되는 것으로 이해할 수 있다.

4. 결 론

RESS공정을 이용하여 입자를 제조함에 있어 실험변수들이 입자의 특성과 입경분포에 미치는 영향을 살펴보았는데 본 연구를 통하여 얻은 결론은 다음과 같다.

Extractor의 압력과 온도를 증가시키면 solute의 용해도가 증가되기 때문에 팽창 후의 용해도와 차이가 커지게 되고 과포화도 역시 커지게 되어 입자의 크기는 작아지고, 입경분포는 좁아지게 된다. 팽창 후의 압력에 대한 영향을 살펴보면 crystallizer의 압력이 커질수록 팽창 전후의 용해도 차이가 작아지므로 입자의 크기가 커지며 입경분포는 넓어졌다. 이것도 역시 과포화도로 일관되게 설명할 수 있는데 crystallizer의 압력이 증가할수록 과포화도가 감소하게 되어 입자의 크기가 커지고 입경분포도 넓어지게 된다. Capillary의 직경이 커지면 입자의 크기는 증가하였으며 길이에 대해서는 capillary의 길이가 길어질수록 입자 크기가 작아지고, 입경 분포도 좁아졌는데 capillary dimension에 대한 영향은 앞으로 좀더 많은 연구와 이론적인 해석이 필요하다고 생각된다. Preheater의 온도변화는 extractor의 압력, 온도 또는 crys-

tallizer의 압력 및 capillary의 dimension의 영향에 비하여 영향이 작으나 preheater의 온도가 증가할수록 대체적으로 입자의 크기가 작아지는 것으로 판단된다.

본 연구에서는 crystallizer에서의 압력을 70-110 bar 사이로 설정하여 팽창 전후의 용해도 및 과포화도를 구할 수 있었기 때문에 과포화도가 입자 크기에 미치는 영향을 정량적으로 확인할 수 있었다. Extractor 압력과 온도, crystallizer의 압력을 변화시킨 실험조건에서 과포화도에 따른 실험결과를 살펴보면 과포화도가 클수록 입자크기가 증가하고 입경 분포도 좁아졌는데, 여러 조건의 실험결과가 한 개의 공통적인 직선으로 표현될 수 있을 정도로 상당히 우수한 상관관계를 보였다.

본 연구에서 extractor의 압력과 온도, crystallizer의 압력, preheater의 압력 및 capillary dimension 등과 같은 다양한 실험변수들에 대해 고찰하였지만 급팽창으로 인한 capillary에서의 온도 변화 등과 같은 좀 더 넓은 범위의 변수들에 대해 체계적인 연구가 이루어진다면 RESS 공정을 이용한 미분말 제조의 이론적인 이해와 공정설계에 기여를 하리라 생각되어진다.

감 사

본 연구는 1998년 울산대학교의 연구비에 의하여 연구된 것으로 울산대학교에 감사드립니다.

사용기호

| | |
|-----------------------------|--|
| B | : constant depending on the properties of system in Eq. (2) |
| C | : concentration [mol/cm ³] |
| C _i ^E | : concentration of solute in the extractor [mol/cm ³] |
| C _i ^C | : concentration of solute in the crystallizer [mol/cm ³] |
| G | : Gibbs free energy |
| R | : gas constant |
| S | : supersaturation ratio defined by Eq. (1) |
| T | : temperature [K] |
| Z | : collision frequency |

참고문헌

1. Chang, K. H., Bae, H. K. and Shim, J. J.: *Korean J. Chem. Eng.*, **13**, 310 (1996).

2. Ryu, Y. K., Roh, D. S. and Lee, C. H.: *HWAHAK KONGHAK*, **36**, 56 (1998).
3. Joung, S. N., Ahn, S. H., Yoo, K. P., Noh, M. J., Han, J. H. and Han, S. H.: *HWAHAK KONGHAK*, **36**, 92(1998).
4. Kim, S. Y., Kim, H. L., Bae, S. Y. and Yoo, K. P.: *HWAHAK KONGHAK*, **36**, 293(1998).
5. Bae, H. K. and Lee, J. Y.: *HWAHAK KONGHAK*, **36**, 584(1998).
6. Krukoni, V. J.: "Supercritical Fluid Nucleation of Difficult to Commminute Solids," presented at the AIChE Annual Meeting, San Francisco, November(1984).
7. Larson, K. A. and King, M. L.: *Biotech. Prog.*, **2**(2), 73(1986).
8. Matson, D. W., Petersen, R. C. and Smith, R. D.: *Adv. Ceramic Mater.*, **1**(3), 242(1986).
9. Matson, D. W., Petersen, R. C. and Smith, R. D.: *Mater. Lett.*, **4**, 429 (1986).
10. Matson, D. W., Fulton, J. L., Petersen, R. C. and Smith, R. D.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **26**, 2298(1987).
11. Peterson, R. C., Matson, D. W. and Smith, R. D.: *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 2100(1986).
12. Mohamed, R. S., Halverson, D. S., Debenedetti, P. G. and Prud'homme, R. K.: *ACS Symp. Ser.*, **406**, 355(1989).
13. Mohamed, R. S., Debenedetti, P. G. and Prud'homme, R. K.: *AIChE J.*, **35**(2), 325(1989).
14. Tavana, A. and Randolph, A. D.: *AIChE J.*, **35**(10), 1625(1989).
15. Chang, C. J. and Randolph, A. D.: *AIChE J.*, **35**(11), 1876(1989).
16. Reverchon, E. and Donsi, G.: *J. Supercritical Fluids*, **6**, 241(1993).
17. Domingo, C., Wubbolts, F. E., Rodriguez-Clemente, R. and van Rosmalen, G. M.: "Rapid Expansion of Supercritical Ternary Systems: Solute+Cosolute+CO₂," Proceeding of 4th ISSF, **vol A**, 59(1997).
18. Nagahama, K. and Liu, G.-T.: "Supercritical Fluid Crystallization of Solid Solution," Proceeding of 4th ISSF, **vol A**, 43(1997).
19. Dobbs, J. M.: Ph.D. Dissertation, University of Texas, Austin, Texas (1986).
20. Gallagher, P. M., Coffey, M. P., Krukoni, V. J. and Klasutis, N.: *ACS Symp. Ser.*, **406**, 334(1989).