

초임계유체 크로마토그래피를 이용한 지방산의 확산특성 해석

이 승 범 · 성 대 형 · 김 형 수 · 홍 인 권

단국대학교 공과대학 화학공학과
(1996년 4월 27일 접수, 1996년 10월 11일 채택)

Diffusion Characteristics of Fatty Acid using Supercritical Fluid Chromatographic Method

Seung Bum Lee, Dae Hyung Seong, Hyung Su Kim, and In Kwon Hong

Dept. of Chem. Eng., College of Eng., Dankook Univ., Seoul 140-714, Korea
(Received April 27, 1996, Accepted October 11, 1996)

요 약 : 지방산의 분리방법중 증류나 추출 등의 전통적인 방법을 대체할 수 있는 공정으로 초임계유체 크로마토그래피 분리법을 추천할 수 있다. 그러나 지방산을 구성하는 탄소수나 불포화도는 초임계유체내에서 확산특성을 달리 하지만 이들의 정량적인 데이터가 부족하여 초임계유체 크로마토그래피법을 공정화하는데 큰 어려움이 있다. 본 연구에서는 불포화도를 달리하는 지방산들의 초임계 이산화탄소내 확산계수를 CPB법(capillary peak-broadening method)을 기초로 온도(308.15~328.15K)와 압력(13~17MPa)을 변수로 하여 실험적으로 측정하였다. 이성분계 확산계수는 일정한 온도에서 압력이 증가함에 따라 감소하며 일정한 압력에서 온도가 증가함에 따라 증가하였다. 일정한 밀도에서 온도에 따른 확산계수의 영향은 크지 않으며, 밀도와 점도가 증가함에 따라 확산계수는 감소하였다. 또한 Wilke-Chang식과 Funazukuri의 실험식, Matthews-Akgerman식을 초임계 이산화탄소에서의 이성분계 확산계수에 대한 상관식으로서의 이용가능성을 확인한 결과 다른 상관관계식에 비해 RHS(rough hard sphere)에 기초한 자유부피모델인 Matthews-Akgerman식이 잘 일치하는 상관식인 것으로 확인되었다.

Abstract: Supercritical fluid chromatographic method was recommended as an alternative separation method of fatty acids of the conventional method such as distillation or extraction. Although diffusion characteristics are varied by the carbon numbers and the degree of unsaturation of fatty acids, the quantitative data were so rare that the commercialization of supercritical fluid chromatographic method has been hindered. In this study, diffusion coefficients of fatty acids which are differently unsaturated are measured by CPB method in the range of 308.15K to 328.15K and 13MPa to 17MPa in supercritical carbon dioxide. A decrease in the binary diffusion coefficient was observed with an increase in temperature and pressure. Also, the decrease in the binary diffusion coefficient with increasing fluid density and viscosity. Wilke-Chang equation, Funazukuri empirical equation, and Matthews-Akgerman equation are used to correlate the experimental diffusion coefficients of fatty acids in supercritical carbon dioxide. Among the various theoretical equations, Matthews-Akgerman equation based on RHS theory was suggested as a more successful correlation model with experimental data.

1. 서 론

지방산은 의약 및 식품 분야에서 사용량이 증가하고 있는 천연추출물중 하나이다. 식물의 유지종자(oil seed)에 다량 함유되어 있는 Linoleic acid는 체내에 섭취되어 대사작용에 의해 불포화 C₂₀과 C₂₂ 지방산으로 바뀐 후 prostaglandin으로 합성된다. Prostaglandin은 평활근수축 및 혈압강하작용을 유발하므로 출산시 분만촉진 및 위궤양치료, 기관지 천식의 치료, 혈소판 응고방지를 위해 사용되고 있다[1]. 이러한 Linoleic acid는 유지종자를 추출·농축한 후 증류, 결정화, 요소 분획, 크로마토그래피 분리방법 등의 과정을 거쳐 분리된다[2]. 지방산을 분리하는 방법으로 증류와 추출의 장점을 동시에 갖는 크로마토그래피 분리방법을 사용하므로써 공정의 단순화가 이루어지리라 사료된다. 크로마토그래피 분리방법은 끓는점이 비슷한 구조 이성질체의 분리나 불순물의 제거, 공비를 형성하거나 열적으로 불안정한 물질을 분리하는 데 주로 사용되고 있다. 최초로 산업화된 크로마토그래피공정은 Elf-SRTI(Société Nationale Elf Aquitaine-Société de Recherches Techniques et Industrielles)의 PSGC(Process Scale Gas Chromatography) 공정이다[3]. 크로마토그래피 분리방법 중에서 초임계유체 크로마토그래피 분리공정은 기존의 증류나 추출 등의 방법에서 발생할 수 있는 고온에 의한 변성이나 인체에 유해한 추출용매의 잔류 가능성이 없다. 특히 이동상으로 초임계 이산화탄소를 이용할 경우 임계점이 낮아, 열변성이 없고 분리 후 대기압하에서 기화하여 잔류물질을 남기지 않으므로 후속 공정이 필요치 않기 때문에 증류나 추출을 대체하여 식품 및 의약 분야에서 유용하게 사용될 수 있는 크로마토그래피 분리공정으로 기대되고 있다.

실제공정크기의 크로마토그래피탑을 설계하는 데 있어서 필요한 이론단수는 분리효율을 나타내는 가장 유용한 방법이다. 이론단 상당높이는 van Deemter식으로 주어지는데 와류확산, 분자확산, 물질전달의 합으로 계산할 수 있다[4]. 최적유속에서의 이론단 상당높이는 분자확산의 함수이므로 크로마토그래피공정 설계에 있어 확산계수는 필수적으로 요구되는 기본 데이터이다. 따라서 본 연구에서는 초임계 이산화탄소와 Stearic acid, Oleic acid, Linoleic acid, Linolenic acid의 이성분계 확산계수를 측정하고 이론적 확산모델을 이용하여 분리환경하에서 각 지방산의 확산

정도를 좀더 정확하게 예측하므로써, 새로운 크로마토그래피 분리공정을 개발 및 상용화하는데 필요한 요소들을 제시하고자 하였다.

2. 상관모델

2.1. 액상에서의 확산계수 상관식

대부분의 확산계수 상관식은 Stokes-Einstein식에 기초하고 있는데, 특히 액상의 무한희석용액에서 널리 사용되는 확산계수 상관식은 Eyring 이론과 Stokes-Einstein식에 기초한 Wilke-Chang식[5]이다. Wilke-Chang식은 다음과 같으며, 용질의 영향을 몰부피로, 용매의 영향을 분자량으로 표현한다.

$$D_{12} = 7.4 \times 10^{-8} \frac{T(\phi M_2)^{1/2}}{\mu V_1^{0.6}} \quad (1)$$

여기서 ϕ 는 용매분자들이 결합하여 용질의 확산에 영향을 미치는 정도를 나타내는 회합인자로 용매가 물일 때 2.6, 메탄올일 때는 1.9, 에탄올일 때는 1.5, 비회합용매에 대해서는 1.0이다. 그러나 혼합물에서의 회합인자를 계산하기 위해 필요한 액상에서의 분자간의 힘을 제대로 설명하지 못하기 때문에 오차가 발생하게 된다. 이러한 오차를 줄이기 위해 Scheibel, Reddy-Doraiswamy, Lusi-Ratcliff 등은 회합인자대신 용매와 용질의 비를 이용하는 식을 제안하였고, 이들을 Table 1에 간략히 나타내었다.

Table 1. Typical Model of Diffusion Coefficient Correlation in Liquid Phase

Wilke-Chang model	$D_{12} = 7.4 \times 10^{-8} \frac{T(\phi M_2)^{1/2}}{\mu V_1^{0.6}}$
Scheibel model	$D_{12} = \frac{8.2 \times 10^{-8} T}{\mu V_1^{1/3}} \left(1 + \left(\frac{3V_2}{V_1} \right)^{2/3} \right)$
Reddy-Doraiswamy model	$D_{12} = \Omega \frac{T M_2^{1/2}}{\mu V_1^{1/3} V_2^{1/3}}$ $V_2/V_1 \leq 1.5$ 일 때, $\Omega = 10 \times 10^{-8}$ $V_2/V_1 \leq 1.5$ 일 때, $\Omega = 8.5 \times 10^{-8}$
Lusi-Ratcliff model	$D_{12} = \frac{8.52 \times 10^{-8} T}{\mu V_1^{1/3}} \left(1.40 + \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{1/3} \left(\frac{V_2}{V_1} \right) \right)$

2.2. Enskog-Chapman 이론에 기초한 상관식

비극성화합물에 대한 Enskog-Chapman 이론에 의

하면, 저압에서의 확산계수에 대한 Schmidt수(Sc)는 증돌적분의 비(A^*)만의 함수로 표현된다[6]. 저압에서는 Enskog-Chapman의 이론[7]을, 고압에서는 고밀도기체에 대한 Dymond의 점도 및 확산계수의 관계식[8]을 사용하여 Schmidt수의 비(Sc/Sc^*)를 계산하였다. 이성분계에서의 Schmidt수의 비는 F_v/A^* 의 함수이며, 고압에서는 밀도가 낮은 기체와 밀도가 높은 기체와의 합으로 표현된다. 밀도가 낮은 기체와의 이성분계 Schmidt수의 값은 1이며 고밀도 기체에서는 F_v/A^* 와 선형비례관계를 갖는다.

Sc/Sc^* 에서 용질의 분자량에 대한 의존성을 보정하기 위해 $(M/m)^{-0.89}$ 항을 첨가한 Funazukuri 실험식은 다음과 같다.

$$\frac{Sc}{Sc^*} = 1 + 2.18 \left(\frac{M}{m}\right)^{-0.089} \left(\frac{F_v}{A^*}\right)^{1.12} \quad (2)$$

$$\frac{Sc}{Sc^*} \approx 1 + 2.45 \left(\frac{M}{m}\right)^{-0.089} F_v^{1.12} \quad (3)$$

또한 Matthews-Akgerman 상관식은 RHS(Rough-Hard-Sphere) 이론에 자유부피효과를 포함시킨 이론이다. 액상과 같은 고밀도유체에 RHS 이론을 적용할 때 오차가 발생하며, 이를 보정하기 위해 Dymond는 보정항을 포함하는 RHS 모델에서 점도와 확산계수에 대한 관계식을 얻었다[8]. 이 식은 Batschinski(Hildebrand)의 자유부피모델[9]과 유사하므로 Chen은 RHS 모델에 자유부피모델을 포함시켜 다음과 같은 식으로 나타내었다[10].

$$D_{12} = \beta T^{0.5} (V_2 - V_D) \quad (4)$$

Matthews-Akgerman은 Chen의 식에서 나타나는 상수항인 V_D 와 β 에 대해 다음과 같은 간단한 관계식을 제안하였다[11].

$$V_D = 0.308 V_C \quad (5)$$

$$\beta = 32.88 M_1^{-0.61} V^{-D} \quad (6)$$

2.3. 확산계수 측정 원리

Taylor와 Aris[12-13]는 모세관 내를 흐르는 유체에서 용질의 확산거동을 제안하였으며, 1960년에 Giddings[14]는 기체 중에서의 확산계수 측정에 사용하였다. Alizadeh[15]는 CPB법을 사용하여 분자 확산계수를 측정하는 방법이 유용함을 확인하였다.

층류로 흐르는 이동상에 델타함수로 주입된 용질은 관의 축방향으로의 대류와 반경방향으로의 분자확산

의 조합으로 확산된다. 이러한 계에 대한 물질수지식에서 관내를 흘러 유출되는 용질의 농도분포를 얻을 수 있다.

$$c = A \left(\frac{D_{eff} \cdot t}{L}\right)^{-\frac{1}{2}} \exp\left[\frac{-(1 - \bar{u}t/L)^2}{4(D_{eff}\bar{u}L)(\bar{u}t/L)}\right] \quad (7)$$

D_{eff} 는 Marrero와 Mason[16]에 의해 주어진 유효 확산계수로 다음과 같이 정의되어진다.

$$D_{eff} = D_{12} + \frac{r_0^2 \bar{u}^2}{48 D_{12}} \quad (8)$$

$D_{eff}\bar{u}L < 0.01$ 라는 조건이 만족되면 용질의 농도분포는 Gaussian curve로 되며, 피크의 폭은 다음과 같은 관계를 갖는다.

$$\sigma^2(z) = \frac{2D_{12}L}{\bar{u}} + \frac{r_0^2 \bar{u}L}{24D_{12}} \quad (9)$$

본 연구에서 지방산이 확산되기 위해서는 매우 긴 관이 요구되는데 직선형태의 관을 사용할 수 없으므로 원형으로 감아서 사용하였다. 원형으로 감긴 관내를 흐르며 확산되는 유체에는 원심력이 작용하여 피크가 비대칭이 될 수 있어, 원심력의 영향을 무시할 수 있는 $De(Sc)^{0.5} < 10$ 의 조건에서 확산특성을 측정하였다.

이론단높이, H 는 확산계수와 다음의 관계를 갖는다.

$$H = \frac{2D_{12}}{\bar{u}} + \frac{r_0^2 \bar{u}}{24D_{12}} \quad (10)$$

이론단높이로 표현된 확산계수를 실험적으로 결정할 수 있는 식은 다음과 같이 주어진다.

$$D_{12} = \frac{\bar{u}}{4} \left[H \pm \left(H^2 - \frac{r_0^2}{3} \right)^{0.5} \right] \quad (11)$$

Giddings와 Seager[17]는, 식 (11)에서 양의 부호인 경우 최적속도(u_{opt})보다 낮은 속도에서는 확산계수는 유속에 관계없이 일정하나 최적속도보다 높은 경우 유속에 따라 확산계수가 증가하게 되어 확산계수의 측정은 최적속도보다 낮은 속도에서 수행되어야 한다. 그러나 음의 부호인 경우 양의 부호의 경우와 반대로 최적속도보다 높은 경우 유속에 관계없이 확산계수는 일정하다. 따라서 본 실험에서는 최적속도보다 높은 유속에서 실험을 수행하였으므로 음의 부

Table 2. Experimental Diffusion Coefficients

온도(K)	압력(MPa)	밀도(g/cm ³)	점도(cP)	$D_{12} \times 10^4 (\text{cm}^2/\text{s})$			
				Stearic acid	Oleic acid	Linoleic acid	Linolenic acid
308.15	13	0.766925	0.066675	0.6790	0.6850	0.6920	0.5930
	15	0.814306	0.074585	0.6680	0.6790	0.6140	0.5310
	17	0.834107	0.078272	0.5740	0.5540	0.5740	0.4130
318.15	13	0.608613	0.047564	1.0570	1.0360	1.0810	0.9150
	15	0.740772	0.062976	0.7380	0.7470	0.7580	0.6470
	17	0.767916	0.066977	0.7080	0.7120	0.6230	0.5950
328.15	13	0.467505	0.036543	1.6540	1.6340	1.5450	1.4370
	15	0.649144	0.051965	1.1020	0.9280	0.9140	0.9750
	17	0.687495	0.056283	0.8680	0.8370	0.8520	0.8630

호로 확산계수를 계산하였다.

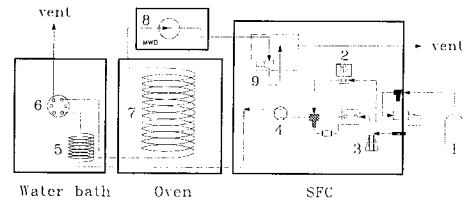
이론단높이는 단지 피크의 0.607배 되는 위치에서
의 피크폭을 측정함으로써 다음식에 의해 결정할 수
있다.

$$H = \frac{\bar{u}^2 W_{0.607}^2}{4L} \quad (12)$$

3. 실험

Fig. 1은 capillary peak-broadening(CPB)법을 이용하여 확산계수를 측정할 수 있는 실험장치의 개략도이다. Hewlett-Packard사의 초입계유체 크로마토그래피(HP model G1205A, SFC)에 20 μ l sample loop를 갖는 6구 Rheodyne 7125 밸브 주입기를 연결하여 시료를 메탄함수로 이동상에 주입하였다. 이동상으로는 순도 99.999%의 이산화탄소를 사용하였고, Stearic acid, Oleic acid, Linoleic acid, Linolenic acid를 에탄올에 녹여 1000ppm의 용액을 제조하여 확산계수를 측정하였다. 실험에서 사용된 지방산은 탄소수가 18로 같으며, Stearic acid는 포화지방산이고 Oleic acid는 불포화도가 1, Linoleic acid는 2, Linolenic acid는 3이다. 실험시 3개의 펄스가 용리되는 동안 피크의 겹침이 발생하지 않도록 35분 간격으로 주입하였다. 주입된 시료는 확산컬럼(ID = 0.0858cm)을 통해 확산하게 되는데, 길이가 다른 두 개의 확산컬럼(길이 1860.5cm와 348.0cm)을 이용하여, 긴 컬럼에서 얻은 피크의 폭에서 짧은 컬럼에서 얻은 피크의 폭을 빼는 방법으로 초기분산과 무머무를 부피(dead volume)의 효과를 제거하였다.

검출기로는 MWD(multi-wavelength detector)를



1. CO₂ cylinder
2. Supercritical fluid pump
3. Modifier pump
4. Pulse damper
5. CO₂ preheater
6. Solute pulse injector
7. Diffusion column
8. UV-vis. detector
9. Variable restrictor

Fig. 1. Scheme of SFC with diffusion column.

사용하였으며, 각각의 지방산들의 최대흡수파장은 UV-vis. spectrophotometer를 이용하여 결정하였다. 포화지방산인 Stearic acid의 경우 200, 210, 220nm, 불포화지방산인 Oleic acid, Linoleic acid, Linolenic acid의 경우에는 210, 215, 220nm에서 흡수가 최대가 되었다.

4. 결과 및 고찰

4. 1. 용매변수의 영향

308.15, 318.15, 328.15K의 일정한 온도조건과 압력 13, 15, 17MPa에서 실험적으로 얻은 확산계수 데이터 중에서 상대오차 10% 이내에 있는 4개의 값을 평균하여 그 결과를 Table 2에 나타내었다.

초입계 이산화탄소내에서 확산계수의 압력에 대한 영향을 확인하기 위하여 온도를 일정하게 유지시키며

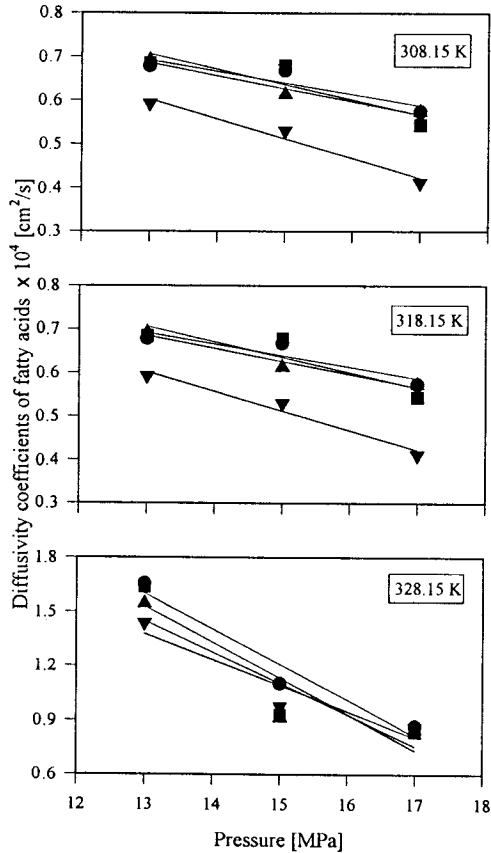


Fig. 2. Diffusion coefficient of fatty acids in SC-CO₂ with pressure.

(● : Stearic acid, ■ : Oleic acid, ▲ : Linoleic acid, ▼ : Linolenic acid)

압력에 따른 지방산의 이성분계 확산계수를 측정하여 Fig. 2에 나타내었다. 각각의 온도에서 압력이 증가할수록 지방산의 확산계수는 감소하는 경향을 알 수 있는데, 이는 저압에서 용매의 밀도와 점도가 고압에서 보다 작아서 확산이 활발하게 일어나기 때문인 것으로 사료된다. 일정한 온도, 각 압력에서 불포화정도가 증가할수록 확산계수가 감소하였고, 308.15K와 318.15K의 온도에서 불포화정도가 증가함에 따라 확산계수가 감소하는 경향을 나타내었다. 일정한 압력에서 지방산의 확산계수의 온도변화에 따른 영향을 Fig. 3에 나타내었다. 온도가 증가함에 따라 확산계수가 증가하는 경향이 있음을 관찰할 수 있었으며, 저압에서의 확산계수가 온도에 높은 의존성을 보이는

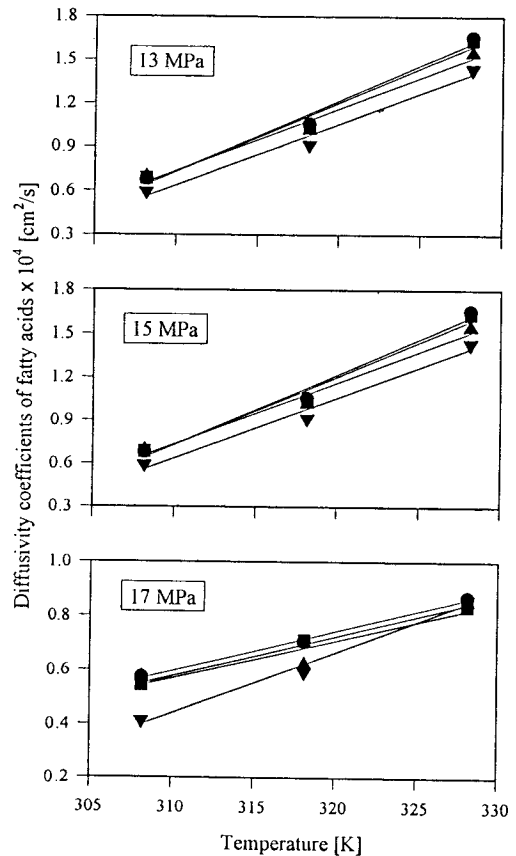


Fig. 3. Diffusion coefficient of fatty acids in SC-CO₂ with temperature.

(● : Stearic acid, ■ : Oleic acid, ▲ : Linoleic acid, ▼ : Linolenic acid)

데, 이는 압력에 따른 유체 밀도의 온도 의존성과 연관시켜 이해할 수 있다. 초임계 이산화탄소에서 측정된 지방산의 확산계수를 일정한 밀도하에서 온도변화에 따라 계산하였다. Swaid와 Schneider는 일정한 밀도에서 온도가 10K 증가할 때의 확산계수의 변화는 10% 이하이어서 실험오차보다 적다[18]는 결과를 발표했는데, 본 실험에서도 같은 경향이 있는 것으로 확인되었다.

Fig. 4는 확산계수의 용매밀도에 대한 영향을 나타내었다. 용매밀도의 증가에 따라 지방산의 확산계수가 감소하는데, 이러한 현상은 용질분자의 경로와 관련하여 설명될 수 있다. 용매의 밀도가 증가함에 따라 몰부피는 감소하게 되어 용매를 통한 분자의 이동

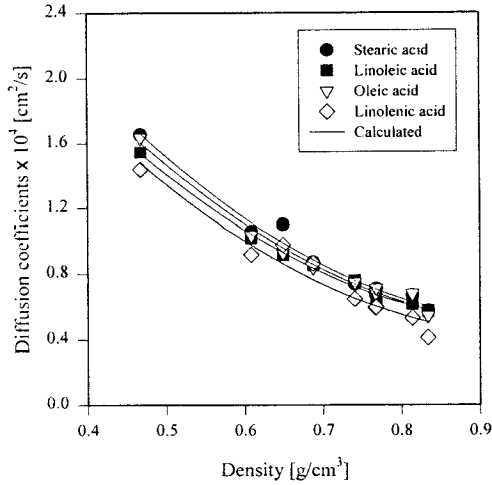


Fig. 4. Diffusion coefficient of fatty acids in SC-CO₂ with CO₂ density.

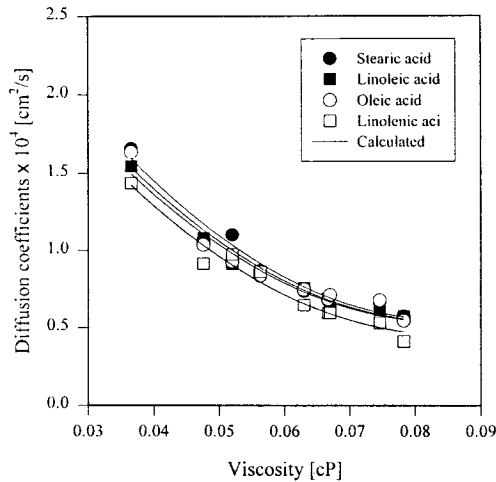


Fig. 5. Diffusion coefficient of fatty acids in SC-CO₂ with CO₂ viscosity.

은 더욱 방해받게 되며, 분자확산보다는 충돌에 의한 분자의 이동이 지배적이어서, 확산계수가 감소하게 된다. 이러한 관계는 확산계수는 밀도에 반비례한다는 저밀도 기체의 운동론과 일치한다.

Fig. 5는 확산계수를 점도의 함수로 나타내었다. 본 연구에서의 확산계수가 점도에 반비례하는 경향은 Liang[19]의 결과와 유사하나, 초임계 이산화탄소 내에서 Naphthalene의 확산[20]결과와는 일치하지 않는다. 그 이유는 Naphthalene을 구형으로 가정할 수 있으나 본 실험에서 사용한 지방산은 이러한 용질

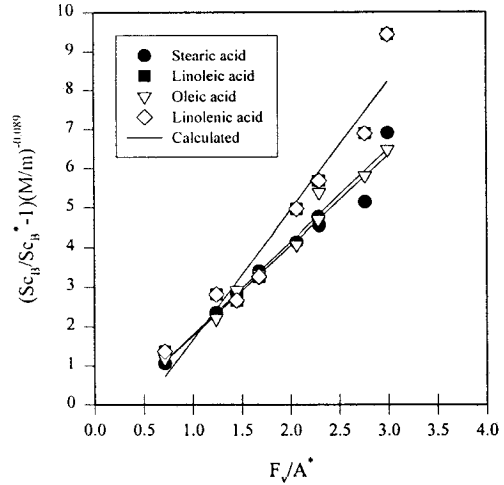


Fig. 6. Logarithmic plot of $(Sc_B/Sc_B^*)/(M/m)^{-0.089}$ vs. Fv/A^* .

과 비교할 때 긴 직쇄분자구조이기 때문인 것으로 사료된다.

4. 2. 용질 변수의 영향

용매 내에서 확산되어지는 용질분자의 크기와 구조가 확산속도에 영향을 준다고 알려져 있다[21-22]. 초임계 이산화탄소 내를 확산하는 용질에 대해서도 동일한 경향이 나타남을 확인하기 위해 지방산의 확산계수를 측정하고 Wilke-Chang식과 Funazukuri 실험식, Matthews-Akgerman식 등의 상관식에서 얻은 확산계수와 측정된 확산계수를 서로 관련시켰다.

Funazukuri 실험식을 도시하는데 있어서 A^* 가 일정하므로 Sc/Sc^* 를 F_v 의 함수로 Fig. 6에 도시하였다. 그림에서 알 수 있듯이 Sc/Sc^* 는 F_v 에 대하여 선형비례관계를 가지므로 Schmidt수가 F_v 만의 함수라는 사실을 확인할 수 있다. Funazukuri 실험식으로 지방산의 확산계수를 상관시켰을 때 불포화정도의 차이를 분명하게 나타내지 못하였다. 특히 실제 측정값에서 차이를 보이는 Linoleic acid와 Linolenic acid의 확산계수가 거의 일치하여 Funazukuri 실험식은 불포화정도의 영향을 명확히 나타내지 못하였다.

Fig. 7은 몰부피에 대한 $D_2/T^{0.5}$ 의 관계를 도시하였다. 그림에서 나타나듯이 Matthews-Akgerman식에서 제안된 것과 마찬가지로 선형비례관계를 가짐을 확인할 수 있었다. 즉, 각 지방산의 부피가 증가할수록 확산계수는 증가하는 경향을 가짐을 보였다. 그림

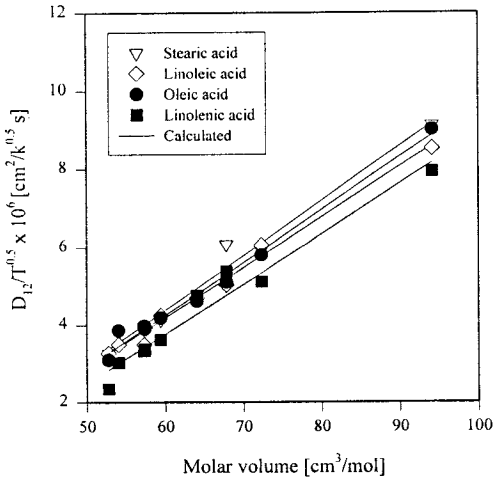


Fig. 7. Variations of $\log(D_{12}/\sqrt{T})$ with molar volume.

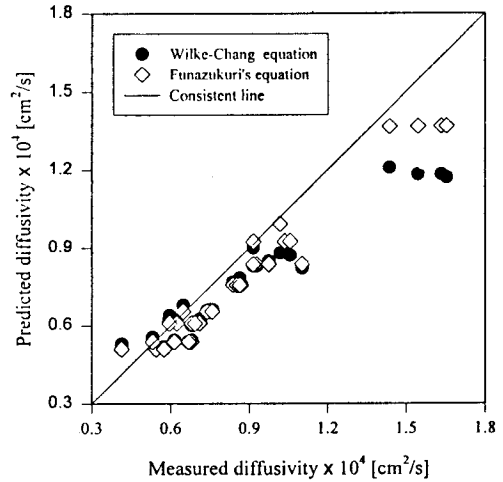


Fig. 9. Comparison of the Wilke-Chang and Funazukuri equation with experimental data.

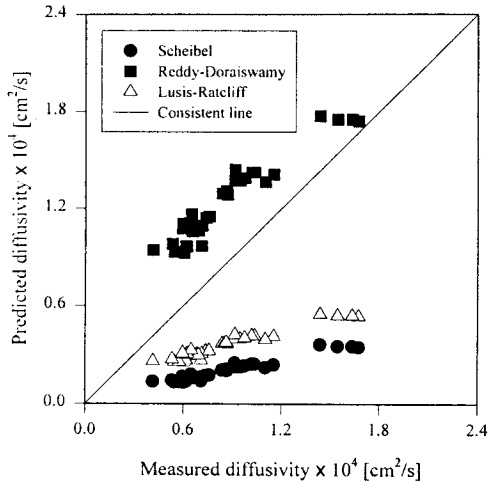


Fig. 8. Comparison of liquid phase correlation equation with experimental data.

에서 직선의 기울기(β)는 용질과 용매의 크기 및 질량과 roughness factor의 함수이다. Matthews-Akgerman식은 Funazukuri실험식과는 달리 불포화정도의 차이에 따른 영향을 잘 나타내며, Fig. 2와 Fig. 3에서 불포화정도가 증가함에 따라 확산계수가 감소하는 실험결과와 일치하는 경향을 보였다.

액상에서의 상관식을 사용하여 지방산의 확산계수를 계산하는 데 있어서 용질의 몰부피는 Le Bas의 그룹기여방법[23]을 통해 계산하였다. 측정된 확산계

수와 액상에서의 상관식으로 예측한 확산계수를 Fig. 8과 Fig. 9에 도시하여 상호관련성을 확인하였다. Fig. 8에서 확인할 수 있듯이 Scheibel, Reddy-Doraiswamy, Lulis-Ratcliff 상관식은 실험값과의 차이가 큼을 확인할 수 있으며, 이는 용질이 구형태인 것으로 가정하고 전개되었기 때문에 긴 사슬형태의 지방산에 대해서는 제대로 상관시킬 수 없기 때문이다. Fig. 9에서의 Wilke-Chang식은 확산계수 $1.2 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$ 이하에서는 비교적 잘 일치하나 그 이상에서는 다소의 오차가 생기는데, 이는 고온·저압부분으로 Wilke-Chang식이 유도된 액상에 비해 회합정도가 적고, 압축기체에서는 분자의 확산이 가장 긴 축을 따라 확산하기 때문에 긴 사슬형태의 지방산의 경우 오차가 발생하기 때문으로 사료된다.

Funazukuri실험식에서는 Sc/Sc^* F_1 와 A^* 의 함수로 나타나어 확산계수의 상관식을 얻었는데, A^* 는 점도와 확산에 대한 충돌적분의 값을 계산하여 얻을 수 있다[24]. A^* 의 값은 비극성화합물에 대하여 넓은 범위의 $T^*(=kT/\epsilon)$ 에서 약 0.9로 일정하다는 Funazukuri의 결과와 일치하였다. F_1 의 계산에 있어서 몰부피는 기존의 데이터[25]를 사용하였고, 초임계 이산화탄소를 고밀도기체로 고려하여 점도를 계산하였다[26]. 상압에서의 Schmidt수를 얻으려면 확산계수가 필요한데, Fuller의 실험식[5]으로 계산하여 확산계수를 얻었다. 고압에서의 확산계수를 식 (7)을 이용하여 계산한 결과를 측정된 확산계수와 서로 연

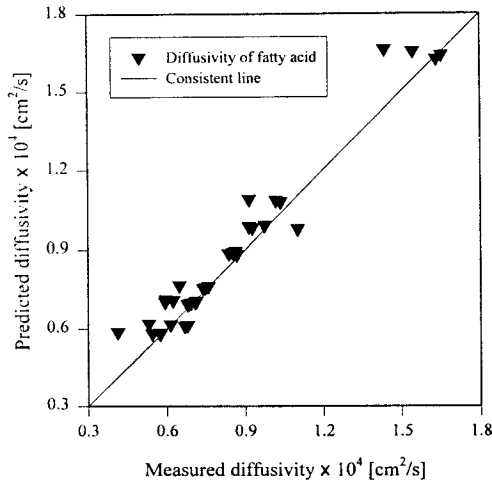


Fig. 10. Comparison of the Matthews-Akgerman equation with experimental data.

관시켜 Fig. 9에 도시하였다. 그림에서 보듯이 확산계수가 작을 때는 Wilke-Chang식과 Funazukuri실험식의 상관정도의 차이가 거의 없는 것으로 나타나지만, 고온·저압에서는 확산계수가 큰 값을 지는데, 이때는 Funazukuri실험식이 더 잘 일치함을 확인할 수 있었다.

Matthews-Akgerman식을 사용하여 확산계수를 예측하는데 있어서, 이산화탄소의 몰부피는 기존의 자료[25]를 사용하였다. Matthews-Akgerman식은 RHS 이론과 자유부피이론을 결합시킨 상관식이다. RHS 이론은 서로 다른 크기를 갖는 용질과 용매 분자사이의 충돌에 의한 회전 운동량 전달을 설명할 수 있어 실제의 다원자분자의 확산을 잘 설명할 수 있다. 그러나 RHS 이론으로는 분자간의 접촉이 적은 저밀도유체의 예측에는 유용하지만 고밀도유체에서는 오차가 크게 발생한다. 그래서 자유부피모델이 포함된 Matthews-Akgerman식을 사용함으로써 이러한 오차를 줄일 수 있다. Matthews-Akgerman식을 이용하여 예측한 확산계수와 측정된 확산계수를 서로 관련시킨 결과를 Fig. 10에 나타내었다. 그림에서 실험적으로 얻은 확산계수와 Matthews-Akgerman식을 서로 상관시킨 결과 실험이 수행된 전 범위에서 만족스러운 상관을 나타냄을 확인할 수 있었다. 비록 Matthews-Akgerman식이 불포화정도를 나타내는 항을 포함하지는 않지만, 본 연구가 수행된 조건에서는 자유부피에 구조적 영향이 포함되어 지방산의 확

산계수의 불포화정도의 영향을 나타내는 데 가장 적합한 모델로 사료된다.

5. 결 론

초임계 이산화탄소에서 Stearic acid와 Oleic acid, Linoleic acid, Linolenic acid의 이성분계 확산계수를 각 온도 308.15, 318.15, 328.15K와 각 압력 13, 15, 17MPa에서 얻었다. 이성분계 확산계수는 일정한 온도에서 압력이 증가함에 따라 감소하며, 일정한 압력에서 온도가 증가함에 따라 증가하였다. 일정한 밀도에서 온도에 따른 확산계수의 영향은 크지 않으며, 밀도와 점도가 증가함에 따라 확산계수는 감소하였다.

Wilke-Chang식과 Funazukuri실험식, Matthews-Akgerman식을 초임계 이산화탄소에서의 이성분계 확산계수에 대한 상관식으로서의 이용가능성을 확인한 결과, 액상에서의 확산계수 상관식인 Wilke-Chang식보다 Matthews-Akgerman식이 실험값과 잘 일치하는 것으로 확인되었고, 이는 초임계 이산화탄소에서의 지방산 확산현상이 자유부피모델로 적절히 나타내어지기 때문인 것으로 사료된다.

용질분자의 구조가 초임계 이산화탄소에서의 확산에서 중요한 역할을 한다. 이러한 효과에 의해 본 연구에서 사용된 C_{18} 지방산의 불포화정도에 따라 확산계수가 다르게 나타나며, 불포화정도에 따라 다른 분자량을 갖게 되어 다른 확산속도를 갖는 것으로 사료된다. 용질의 구조적인 영향을 나타내기 위해 Wilke-Chang식에서는 몰부피를, Matthews-Akgerman식에서는 분자량을 사용하므로 같은 분자량이나 몰부피에서 확산계수가 다른 경우에 구조의 영향을 제대로 나타내지는 못한다. Wilke-Chang식이나 Funazukuri실험식, Matthews-Akgerman식 등의 상관식으로 구조의 영향을 제대로 설명할 수 없는 실정이어서 더욱 개선된 상관식이 요구된다. 현재의 연구로는 확산특성에 대한 불포화정도 등의 분자구조의 영향을 Matthews-Akgerman식이 가장 잘 나타내는 것으로 추천할 수 있으나 물질구조에 따른 확산영향은 계속 연구를 진행해야 할 것으로 사료된다.

감 사

본 연구는 1995년도 산학협동 연구결과와 일부로

씨 연구비지원에 대하여 영인과학(주)에 감사드립니다.

사용 기호

A^* : ratio of collision integrals($\Omega^{2,2}*/\Omega^{1,1}*$)

D_{eff} : effective diffusivity

De : Dean number $\left(= \rho u \frac{d_{tube}}{\mu} \left(\frac{d_{tube}}{d_{coil}} \right)^{\frac{1}{2}} \right)$

$F_v = x/(x-1)^2$

H : theoretical plate height $\left(= \frac{\sigma^2(z)}{L} \right)$

L : column length[m]

M, m : molecular weight

r_0 : tube radius[m]

Sc : Schmidt number $\left(= \frac{\eta}{\rho D_{AB}} \right)$

T : temperature[K]

t : time

V_c : critical volume[cm³/mol]

V_D : minimum free volume for diffusion
[cm³/mol]

$x = V_2/V_0$

$W_{0.607}$: width at 0.607 of peak[s]

그리스 문자

β : constant

μ : viscosity[cP]

$\sigma(x)$: variance[cm²]

ϕ : association factor

$\Omega^{1,1}*$: collision integral for diffusion

$\Omega^{2,2}*$: collision integral for viscosity

첨 자

* : at atmospheric pressure

1 : solute

2 : solvent

참고 문헌

1. J. F. Mead, "Lipids", Plenum press(1986).
2. F. D. Gunstone and F. A. Norris, "Lipids in Foods Chemistry, Biochemistry and Technolo-

gy", Pergamon(1983).

3. R. G. Bonmati, G. Chapelet-Letourneux, and J. M. Margulis, *Chem. Eng.*, **70**, March 24(1980).
4. J. J. van Deemter, F. J. Zuiderweg, and A. Klinkenberg, *Chem. Eng. Sc.*, **5**, 271(1956).
5. C. R. Wilke and P. Chang, *AIChE J.*, **1**, 264 (1955).
6. T. Funazukuri, Y. Ishiwata, and N. Wakao, *AIChE J.*, **38**, 1761(1992).
7. S. Chapman and T. G. Cowling, "The Mathematical Theory of Nonuniform Gases", Cambridge University press, Cambridge(1970).
8. J. H. Dymond, *J. Chem. Phys.*, **60**, 966(1974).
9. J. H. Hildebrand, *Science*, **174**, 490(1971).
10. S. H. Chen, H. T. Davis, and D. F. Evans, *J. Chem. Phys.*, **77**, 2540(1982).
11. M. A. Matthews and A. Akgerman, *AIChE J.*, **33**, 887(1987).
12. G. Taylor, *Proc. R. Soc. London., Ser. A*, **225**, 473(1954).
13. R. Aris and G. Taylor, *Proc. R. Soc. London., Ser. A*, **235**, 67(1956).
14. J. C. Giddings and S. L. Seager, *J. Chem. Phys.*, **33**, 1579(1960).
15. A. C. Alizadeh, A. Nieto de Castro and W. A. Wakeham, *Int. J. Thermophys.*, **1**, 243(1980).
16. T. R. Marrero and E. A. Mason, *J. Chem. Ref. Data*, **1**, 3(1972).
17. J. C. Giddings and S. L. Seager, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **1**, 227(1962).
18. I. Swaid and G. Schneider, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.*, **83**, 969(1979).
19. K. K. Liang, P. A. Wells, and N. R. Foster, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **30**, 29(1991).
20. J. S. Lee, B. J. Jeon, I. H. Jung, and I. K. Hong, *J. of Korean Ind. & Eng. Chemistry*, **6**, 320 (1995).
21. P. G. Debenedetti and R. C. Reid, *AIChE J.*, **32**, 2034(1986).
22. P. R. Sassiat, P. Mourier, M. H. Caude, and R. H. Rosset, *Anal. Chem.*, **59**, 1164(1987).
23. R. C. Reid, J. M. Prausnitz, and B. E. Poling, "The Properties of Gases & Liquids", 4th ed.,

- McGraw-Hill(1987).
24. S. Angus, "International Thermodynamic Tables of the Fluid State Carbon Dioxide", Pergamon press(1976).
25. P. D. Neufeld, A. R. Janzen, and R. A. Aziz, *J. Chem. Phys.*, **57**, 1100(1972).
26. T. H. Chung, M. Ajan, L. L. Lee, and K. E. Starling, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **22**, 671(1988).