

초임계 HFC-134a에 대한 분산염료의 용해도 측정과 모델링

박민우 · 배효광[†]

영남대학교 공과대학 응용화학공학부
(2002년 8월 27일 접수, 2002년 9월 12일 채택)

Solubility Measurement and its Correlation of Disperse Dye in Supercritical HFC-134a

Min-Woo Park and Hyo-Kwang Bae[†]

School of Chemical Engineering and Technology, Yeungnam University, Gyeongsan 712-749, Korea
(Received 27 August 2002; accepted 12 September 2002)

요 약

폴리에스터의 염색공정에서 발생하는 폐수문제를 근원적으로 해결하기 위해서 초임계 유체를 이용한 건식염색기술이 관심의 대상이 되고 있다. 본 연구에서는 반 유통형인 초임계유체 평형실험장치를 이용하여 초임계 상태의 HFC-134a에 대한 분산염료인 C. I. disperse red 60의 용해도를 383.2 K와 413.2 K의 온도와 50, 70, 100, 130, 160 bar의 압력에서 측정하였다. 초임계유체를 고압의 액체로 간주하는 확장액체모델에 측정된 데이터들을 상관하면 실험값과 계산값이 잘 일치하였다.

Abstract – The supercritical dyeing process has been gaining the increasing importance because of environment reason. For further development of this process, it is needed to measure the solubility in supercritical fluids in the extensive ranges of temperature and pressure. In this study, using the semi-flow type apparatus consisted of supercritical fluid equilibrium cell, the solubility of disperse dye(C.I. disperse red 60) in supercritical HFC-134a has been measured at the temperatures of 383.2 K and 413.2 K, and in the pressure range of 50 bar to 160 bar. The solubility data are, with good agreement, correlated by an expanded liquid model which considers the supercritical fluid as compressed liquid.

Key words: Supercritical Fluid, Expanded Liquid Model, Solubility of Dye, HFC-134a, Supercritical Dyeing

1. 서 론

섬유의 가공공정 중의 하나인 염색공정은 섬유의 부가가치 창출에 필수적이다. 물을 사용하는 전통적인 습식 염색공정에서는 염기와 산의 처리, 세척과정을 거친 후 분산염료의 수용액에서 염색을 하게 된다. 염색의 준비단계에서는 화학폐수가, 염색단계에서는 염료폐수가 발생한다. 이와 같이 환경오염물을 다량으로 배출하는 염색공정은 섬유산업의 발전에 장애요인이 되고 있다. 환경오염을 근원적으로 해결하기 위하여 물을 사용하지 않는 획기적인 염색기술이 개발되어야 하며 초임계이산화탄소가 대체용매로 사용되는 초임계유체염색공정이 그것이다. 초임계유체의 밀도는 액체와 비슷하지만 점도와 확산계수는 기체와 크게 다르지 않다. 점도가 낮고 확산속도가 빠르기 때문에 물질의 이동, 열전도, 물질의 용해도가 크다. 이산화탄소가 무취, 무독, 염가이기 때문에 초임계유체로써 가장 많이 사용되고 있다. 많은 연구자들[1-8]이 초임계 이산화탄소 중의 염료의 용해도를 측정하였다. 이산화탄소를 초임계유체로 사용하여 폴리에스터를 염색할 때 염색조건은 온도가 약 393 K이고 압력이 약 290 bar 이상의 고압에서 가장 적합하다고 보고 되어 있다[9-12].

독일의 섬유연구소인 DTNW의 Schollmeyer 교수 연구팀[11, 12]은 이와 같은 염색조건에서 폴리에스터 섬유의 염색실험을 pilot plant를 사용하여 수행하고 있다. 이러한 염색조건은 압력이 너무 높아서 실용화에 어려움이 있기 때문에 이산화탄소의 임계압력보다 훨씬 낮은 압력의 HFC-134a(임계압력: 40.6 bar)을 초임계유체로 사용하여 염색을 시도할 예정이다. 이와 같은 염색실험의 기초 연구로써 본 연구에서는 초임계상태의 HFC-134a에 대한 분산염료의 용해도를 측정하고 용해도의 온도와 압력에 대한 영향, 실험데이터의 모델링, 즉 열역학적인 확장액체모델을 사용하여 용해도를 상관하고 실험값과 추산값을 비교하였다. 또한 초임계 이산화탄소에 대한 염료의 용해도와 초임계 HFC-134a에 대한 용해도를 비교하여 초임계용매로써 HFC-134a의 적합함을 확인하고자 하였다.

2. 실험

2-1. 시료

용해도 측정실험에 사용된 분산염료는 분산제나 다른 첨가제가 전혀 포함되어 있지 않은 순수한 C. I. disperse red 60이다. 염료의 분자구조는 Fig. 2와 같다. 염료의 용매로 사용된 HFC-134a는 DuPont사의 순도 99.9%의 것을 사용하였으며 트랩에 사용된 mono-chlorobenzene은 Yakuri pure chemicals의 특급시약을 사용하였다.

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: hkbae@yu.ac.kr

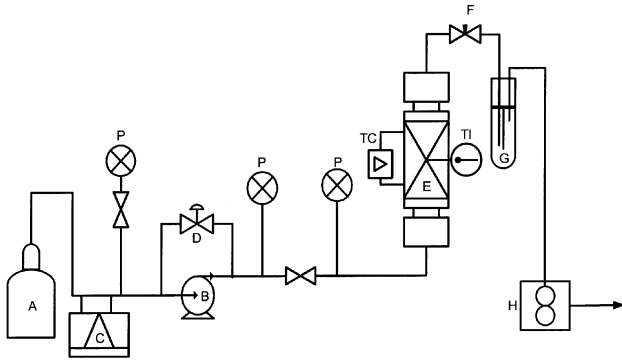


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.
 A. Gas cylinder(HFC-134a) F. Expansion valve
 B. Liquid pump G. Cold trap
 C. Cooling unit H. Wet gas meter
 D. Pressure regulator TC. Temperature controller
 E. Equilibrium cell TI. Temperature indicator

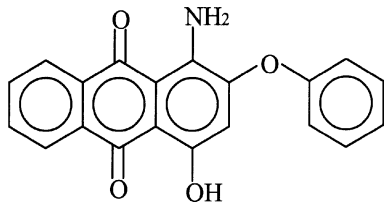


Fig. 2. Molecular structure of C. I. disperse red 60.

2-2. 실험 장치

반 유통식 초임계유체 실험 장치를 사용하여 초임계 상태의 HFC-134a 에 대한 분산염료인 C. I. disperse red 60의 용해도를 383.2 K, 413.2 K의 온도와 50, 70, 100, 130, 160 bar의 압력에서 측정하였다.

초임계유체 실험장치는 Fig. 1과 같다. 평형조는 길이 300 mm, 직경 17 mm의 원통형이고 염료와 유리솜을 교대로 채워 염료의 비산을 막았으며 충전부분의 전체길이는 약 150 mm이고 충전된 염료의 양은 약 5-6 g이다. 냉각장치 내부로 들어간 HFC-134a를 충분히 액화시켜 고압용 액체펌프에 공급한다. 배압조절기로서 ±1 bar 이내로 압력을 조절하고 정밀도가 ±6 psia인 Bourdon형 압력계를 사용해서 압력을 측정하였다. 평형조에는 ±0.5 °C 이내로 조절되는 가열기를 부착하였다. 초임계유체의 혼합물이 팽창할 때 냉각을 방지하기 위해 열선으로 미량조절밸브를 가열하였다. 미량조절밸브를 통해서 나오는 염료와 HFC-134a는 트랩을 통과할 때 염료는 트랩에서 포집되고 HFC-134a는 유량계를 통해 습식가스미터에서 유량이 측정된 후 대기 중으로 방출되었다.

2-3. 실험 방법

Cold trap속의 mono-chlorobenzene에 초임계유체에 포획되어 녹아있던 염료가 용해된다. 용해된 염료의 농도를 측정하기 위하여 UV-spectrometer를 사용하였다. 예비실험에서 염료인 C. I. disperse red 60의 일정량을 mono-chlorobenzene에 녹이고 흡광도를 측정하여 미리 검량곡선을 작성하였다. 이미 작성된 검량곡선을 사용하면 Fig. 1의 트랩에 일정시간 동안 용해된 염료량을 알 수 있다. HFC-134a는 습식가스미터를 통해서 그 양이 측정되고 초임계상태의 HFC-134a 중에 용해된 C. I. disperse red 60 염료의 농도를 계산할 수 있다. 이러한 방법으로 383.2 K, 413.2 K의 온도와 50, 70, 100, 130, 160 bar의 압력에서 염료의 농도를 측정하였다.

HFC-134a의 유량은 150 ml(STP)/min. 이하로 유지하였다. Fig. 1의 장치에서는 초임계유체를 300 ml(STP)/min. 이하의 유량을 유지하면 초

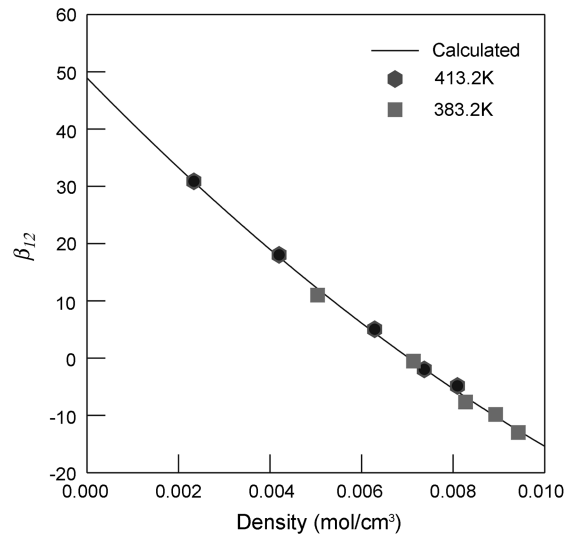


Fig. 3. β_{12} vs. density of HFC-134a for HFC-134a+C. I. disperse red 60 system.

임계유체에 염료가 포획됨을 Bae와 Hur[7]은 이미 보고하였다.

C. I. disperse red 60 염료의 용점과 용융열은 시차주사열량분석기를 사용하여 측정하였으며 확장액체모델의 상관에 이용된다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1의 실험장치에서 초임계상태의 HFC-134a를 용매로 하여 분산 염료 C. I. disperse red 60의 용해도를 50-160 bar의 압력범위와 383.2 K와 413.2 K의 온도에서 측정하여 그 결과를 Table 1에 나타내었다. Fig. 4에는 용해도의 측정값과 추산값을 플롯하여 비교하였다. Fig. 5에서는

Table 1. Solubility of C. I. disperse red 60 in supercritical HFC-134a

Pressure[bar]	Solubility[$y^2 \times 10^6$]	Pressure[bar]	Solubility[$y^2 \times 10^6$]
T=383.2 K		T=413.2 K	
50.0	1.775	50.0	7.371
70.0	3.986	70.1	23.35
100.6	4.924	100.3	37.45
130.3	5.828	130.1	47.89
160.6	6.259	160.0	60.07

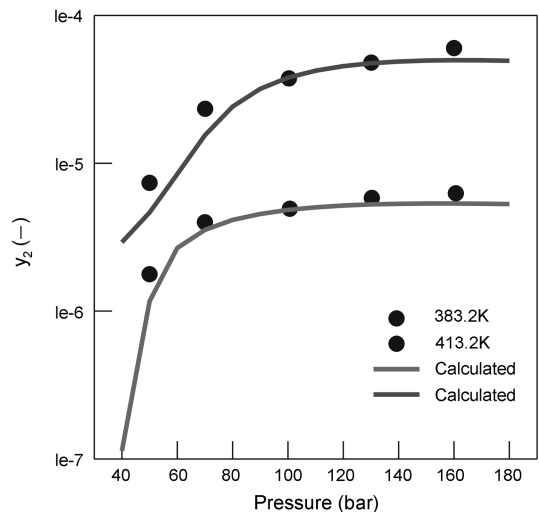


Fig. 4. Solubility of C. I. disperse red 60 in supercritical HFC-134a.

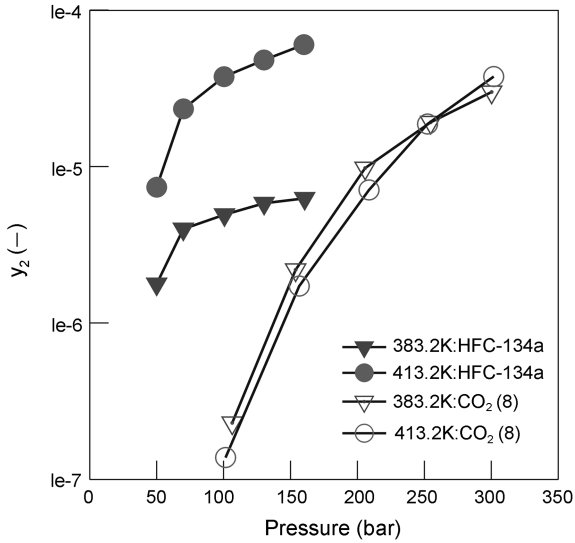


Fig. 5. Solubility of C. I. disperse red 60 in supercritical HFC-134a and carbon dioxide.

이산화탄소를 초임계유체로 사용하는 경우의 염료용해도와 HFC-134a에 대한 염료용해도를 비교하였다. Fig. 5에서 알 수 있듯이 HFC-134a를 초임계유체로 사용하는 경우의 용해도가 이산화탄소 보다 약 10배 크다. 또한, 온도와 압력이 증가할수록 용해도는 증가하는 경향을 나타내고 있다. 그러나 압력이 높아짐에 따라 증가율은 감소하였다.

4. 확장액체모델에 의한 데이터의 상관

초임계유체에 대한 용질의 용해도를 추산하는 이론적 방법으로는 초임계상태에 있는 용매를 기체상의 확장된 상태(expanded gas) 또는 액체상의 확장된 상태(expanded liquid)로 가장한 열역학적 모델을 선택할 수 있다. 전자의 경우에는 염료의 임계특성값, 편심계수, 승화압 등과 같은 물성값이 필요하나 염료와 같이 분자량이 매우 큰 물질인 경우에는 문헌값이 거의 보고 되어 있지 않으며 실험으로 그 값을 측정하기가 거의 불가능하다. 후자의 경우는 염료의 용융점과 용융열의 데이터가 요구되며 측정하기가 용이하다. 따라서 본 연구에서는 초임계유체를 액체의 확장된 상태로 보는 확장된 액체모델을 사용하여 염료의 용해도를 추산하였다[8, 13, 14]. 염료와 초임계유체 혼합물의 평형관계는 식 (1)과 같다[15].

$$y_2 = \frac{1}{\gamma_2^{\infty}} \left(\frac{f_2^{os}}{f_2^{ol}} \right) \quad (1)$$

여기서 하첨자 2는 염료를 나타내며 y_2 는 초임계상에서의 염료의 몰분율, γ_2^{∞} 는 염료의 활동도, f_2^{os} 와 f_2^{ol} 은 각각 순수염료의 퓨게시티와 과냉각된 액체상태의 염료의 퓨게시티이다. 퓨게시티의 비의 f_2^{os}/f_2^{ol} 는 Kramer and Thodos[13]과 Prausnitz 등[15]이 제안한 다음의 식으로 표현된다.

$$\ln \frac{f_2^{os}}{f_2^{ol}} = \frac{\Delta h_2^{fus}}{R} \left(\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T} \right) - \frac{1}{RT} \int_{T_m}^T \Delta C_p dT + \frac{1}{R} \int_{T_m}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT + \int_{P^*}^P \frac{\Delta v_2}{RT} dP \quad (2)$$

식 (2) 우변의 열용량변화량(ΔC_p)과 용해가 일어날 때 생기는 볼체적 변화율(Δv_2)로 표시되는 마지막 세 항들은 첫째항에 비해서 무시할 수 있을 정도로 아주 작은 값을 가지므로 이 항들을 무시하면 실측할 수 있는 용해열(Δh_2^{fus})와 용점(T_m)만의 물성값으로부터 퓨게시티의 비를 구할 수 있다. 한편 계의 과잉자유에너지는 Flory-Huggins식과 정칙용액

모델에 의한 과잉자유에너지의 합이라고 보고 이것을 제2성분의 몰수로 편미분하면 무한희석에서의 활동도계수를 얻을 수 있다. 이렇게 얻은 무한희석 활동도계수는 식 (3)과 같다.

$$\ln \gamma_2^{\infty} = \frac{v_2}{RT} [(\delta_{d1} - \delta_{d2})^2 + \tau_{12}^2 - \beta_{12}] + 1 - \frac{v_2}{v_1} + \ln \frac{v_2}{v_1} \quad (3)$$

여기서, τ_{12}^2 는 극성과 수소결합에 대한 기여를 나타내며 $(\delta_p^2 + \delta_h^2)^{0.5}$ 이다. v_1 와 v_2 는 각각 HFC-134a와 과냉각된 염료의 액체상태에서의 몰분율이다. v_1 는 Peng-Robinson상태방정식[15]으로 계산하였고 v_2 와 δ_{d2} 는 Fedors[16]가 제안한 group contribution 방법으로 구하였다. 또한 δ_{d1} 은 HFC-134a의 용해도 파라미터를 나타내며 Giddings 등[17]이 제안한 식 (4)로 구할 수 있다.

$$\delta_{d1} = 1.25 P_c^{0.5} \frac{\rho_R}{\rho_{R1}} \quad (4)$$

여기서 δ_{d1} 은 cal/cm³의 단위로 표현되며 P_c 는 임계압력[bar], ρ_R 은 유체의 환산밀도이다. ρ_{R1} 은 액체의 표준비중에서 환산밀도를 나타내며 HFC-134a에 대해서는 2.763이다. 염료의 용해도 파라미터인 δ_{d2} 는 식 (5)로 계산하였다.

$$\delta_{d2} = \left(\frac{\Delta U_2}{v_2} \right)^{0.5} \quad (5)$$

여기서 ΔU_2 와 v_2 는 각각 염료의 내부에너지 변화와 몰부피이다. ΔU_2 와 v_2 는 각각

$$\Delta U_2 = \Delta U^* [1 + \alpha(T_2 - T^*)]^{-1.26} \quad (6)$$

$$v_2 = v^* [1 + \alpha(T_2 - T^*)] \quad (7)$$

으로 계산하였다. 여기서 T^* , ΔU^* , v_2^* 는 각각 기준온도인 298K, 이 온도에서 염료의 내부에너지와 몰부피, T_2 는 실험온도, α 는 열팽창계수이다.

확장된 액체모델에 필요한 C. I. disperse red 60 염료의 물성값을 Table 2에 정리하였다.

식 (3)에 포함된 2성분계 상호작용계수인 β_{12} 는 실험데이터로부터 얻을 수 있으며 온도에는 거의 영향을 받지 않으나 초임계유체의 밀도에 크게 영향을 받고 있음을 실험결과로부터 알 수 있다. Fig. 3에는 그 결과를 나타내었다. Peng-Robinson의 상태방정식으로 계산한 HFC-134a의 밀도에 대하여 β_{12} 를 표현하면

$$\beta_{12} = a_0 + a_1 \rho + a_2 \rho^2 \quad (8)$$

여기서 구한 parameter, a_0 , a_1 와 a_2 값을 AAD%와 함께 Table 3에 수록하였다. 식 (1)-(8)들을 사용하면 염료의 용해도를 추산할 수 있다. Table 3에 실험값과 계산값의 차이를 AAD%로 나타내고 Fig. 4에 도시

Table 2. Physical properties of C.I. disperse red 60

Dyestuff	Molecular weight[-]	T_m [K]	Δh_f [cal/mol]	v_2^* [cm ³ /mol]	ΔU_2^* [cal/mol]
C.I.disperse Red 60	331	459.2	5392	388.9	35270

v_2^* , ΔU_2^* : obtained by group contribution method proposed by Fedors[16]

Table 3 Parameters in Eq. 8 and AAD%

Dyestuff	Temp. [K]	Parameter			AAD%
		a_0	a_1	a_2	
C.I.disperse Red 60	383.2	47.147	-7949.6	180000.1	1.78
	413.2	49.302	-8137.2	180011.5	3.66

$$AAD\% = \sum |y_2^{exp} - y_2^{calc}| / y_2^{exp} \times 100 / \text{No. of data}$$

하였다. 염료의 용해도가 10^{-6} - 10^{-5} 몰분율로써 매우 작은 값임에도 불구하고 계산된 결과와 실험값이 잘 일치하고 있음을 알 수 있다.

4. 결 론

반 유통형 초임계유체 실험 장치를 사용하여 383.2 K, 413.2 K의 온도와 50, 70, 100, 130, 160 bar의 압력에서 초임계상태의 HFC-134a에 대한 분산염료 C. I. disperse red 60의 용해도를 측정하고 확장액체모델에 의한 데이터 모델링을 시도하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

(1) 상태방정식을 사용하여 용해도를 추산하려면 염료의 임계특성값과 승화압의 데이터가 필요하나 염료와 같이 고비점이고 분자량이 큰 물질의 특성값을 구하기가 극히 어렵다. 본 연구에서 제안한 확장된 액체모델을 사용하면 염료와 같이 고비점이고 난용성 고체라도 측정이 비교적 쉬운 염료의 용융점과 용융열만을 사용하게 됨으로 초임계유체 중의 용해도를 비교적 정확하게 추산할 수 있다.

(2) 염료의 용해도는 실험한 조건에서 10^{-6} - 10^{-5} 몰분율의 매우 작은 값이지만 이산화탄소를 초임계유체로 사용하는 경우와 비교하면 약 10 배 크다. 이것은 폴리에스터 섬유용의 초임계유체 염색공정이 약 290 bar의 운전압력에서 시험되고 있으므로 HFC-134a를 사용하면 운전압력이 상당히 낮아질 수 있음을 시사한다.

(3) 압력과 온도가 증가하면 염료의 용해도도 점차 증가하나 압력이 높아짐에 따라 용해도의 증가율은 감소하였다.

감 사

이 논문은 2001년도 영남대학교 학술연구조성비 지원에 의하여 수행된 것이며 이에 감사드린다.

참고문헌

1. Park, M. W. and Bae, H. K.: *J. Supercritical Fluids*, **22**, 65(2002).
2. Lee, J. W., Park, M. W. and Bae, H. K.: *Fluid Phase Equilibria*, **179**, 387(2001).
3. Haarhaus, U., Swidersky, P. and Schneider, G. M.: *J. Supercritical Fluids*, **8**, 100(1995).
4. Joung, S. N., Shin, H. Y., Park, Y. H. and Yoo, K.-P.: *Korean J. Chem. Eng.*, **15**, 78(1998).
5. Özcan, A. S., Clifford, A. A. and Bartle, K. D.: *J. Chem. Eng. Data*, **42**, 590(1997).
6. Kramer, A. and Thodos, G.: *J. Chem. Eng. Data*, **34**, 184(1989).
7. Bae, H. K. and Hur, B. K.: *HWAHAK KONGHAK*, **34**, 379(1996).
8. Lee, J. W., Min, J. M. and Bae, H. K.: *J. Chem. Eng. Data*, **44**, 684(1999).
9. Saus, W., Knittel, D. and Schollmeyer, E.: *Textile Res. J.*, **63**, 135 (1993).
10. Gebert, B., Saus, W., Knittel, D., Buschmann, H.-J. and Schollmeyer, E.: *Textile Res. J.*, **64**, 371(1994).
11. Bach, E., Cleve, E. and Schollmeyer, E.: *Melliand International*, **2**, 165 (1999).
12. Bach, E., Cleve, E. and Schollmeyer, E.: *Melliand International*, **4**, 192(1998).
13. Kramer, A. and Thodos, G.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **27**, 1506(1988).
14. Iwai, Y., Koga, Y. and Fukuda, T.: *J. Chem. Eng. Japan*, **25**, 757(1992).
15. Prausnitz, J. M.: "Molecular Thermodynamics of Fluid Phase Equilibria," 2nd ed., Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J.(1986).
16. Fedors, R. E.: *Polym. Eng. Sci.*, **14**, 147(1974).
17. Gidding, J. C., Myers, M. N., McLaren, L. and Keller, R. A.: *Science*, **162**, 67(1968).