

## N-vinyl-2-pyrrolidone과 2-pyrrolidone 혼합물의 고-액 상평형 및 용융결정화를 이용한 N-vinyl-2-pyrrolidone의 결정성장속도 연구

김선형\* · 서명도\* · 탁문선\* · 김우식\*\* · 양대륙\* · 김정원\*<sup>†</sup>

\*고려대학교 화공생명공학과  
136-713 서울시 성북구 안암동 5-1  
\*\*경희대학교 화학공학과  
446-701 경기도 용인시 기흥구 서천동 1번지  
(2013년 6월 8일 접수, 2013년 8월 19일 수정본 접수, 2013년 9월 3일 채택)

### Studies of Solid-Liquid Phase Equilibria for Mixtures of N-vinyl-2-pyrrolidone+2-pyrrolidone and Growth Rate of N-vinyl-2-pyrrolidone Crystal Using Melt Crystallization

Sun Hyung Kim\*, Myoung Do Seo\*, Moon Seon Tak\*, Woo Sik Kim\*\*, Dae Ryuk Yang\* and Jeong Won Kang\*<sup>†</sup>

\*Department of Chemical and Biological Engineering, Korea University, 5-1 Anam-dong, Sungbuk-gu, Seoul 136-713, Korea  
\*\*Department of Chemical Engineering, Kyung Hee University, 1 Seocheon-dong, Giheung-gu, Yongin-si, Gyeonggi 446-701, Korea  
(Received 8 June 2013; Received in revised form 19 August 2013; accepted 3 September 2013)

#### 요 약

N-vinyl-2-pyrrolidone (NVP)에 포함된 불순물인 2-pyrrolidone을 제거하기 위해 용융결정화가 이용될 수 있으며, 그 기본 연구로써 두 물질의 고-액 상평형을 측정하였다. 시차주사 열량계(DSC)와 결정화기를 이용하여 얻어진 두 실험 결과는 비슷한 경향을 보였으며, NVP와 2-pyrrolidone으로 구성된 2성분계 혼합물이 공융계를 형성함을 보였다. 간단한 열역학 식을 이용하여 혼합물의 상평형과 공융점(eutectic point)을 계산하였으며 실험결과와 비교적 잘 일치하였다. 결정화 공정의 설계에 중요한 요소인 결정성장속도를 알기 위해 판형 결정화기를 이용하여 시간에 따른 NVP 결정의 두께를 측정하였다. 냉각온도가 낮을수록 NVP의 결정성장속도가 증가하였다. 실험데이터로부터 상관된 열전달계수는 결정의 성장 거동을 잘 설명하였다.

**Abstract** – Solid-liquid equilibria for mixtures composed of n-vinyl-2-pyrrolidone (NVP) and 2-pyrrolidone were measured as a basic study for the melt crystallization process to remove 2-pyrrolidone as impurity included in NVP. A differential scanning calorimeter (DSC) and a crystallizer were used and the experimental results obtained from two methods were similar. The mixture showed a eutectic system which has a single composition at the minimum melting temperature. Calculation results from simple thermodynamic equations were found in general agreements with present data. To determine the growth rate of NVP crystal which is important for the design of crystallization process, thicknesses of the crystal were measured with the time using a layer melt crystallizer. The growth rates increased as cooling temperatures decreased. Heat transfer coefficient correlated from present data was found to successfully describe the crystal growth behavior.

Key words: N-Vinyl-2-Pyrrolidone, 2-Pyrrolidone, Melt Crystallization, Solid-Liquid Equilibria, Crystal Growth Rate

#### 1. 서 론

N-vinyl-2-pyrrolidone (NVP)은 상온에서 무색의 액체로 물이나 대부분의 유기용매와 잘 섞인다. NVP계 고분자(polyvinylpyrrolidone)는 반도체용 stripper, 의료용 점층제, 맥주 효모필터, 화장품용 binder, 제약용 첨가제 등 정밀화학 분야에 널리 사용된다[1]. NVP의 순도는 산업 공정의 효율과 경제성을 결정하는 가장 중요한 요인으로, 본 연구에서는 고순도의 NVP를 얻기 위한 용융결정화 방법이

연구되었다. 용융결정화 방법은 용매를 사용하지 않고 온도를 낮추어 용융상태에서 불순물을 정제할 수 있다는 환경적인 측면과, 장치가 간단해지고 조업 또한 단순하여 고정투자비와 생산비를 줄일 수 있다는 비용적인 측면에서 장점을 가지고 있다[2-9].

NVP는 2-pyrrolidone을 불순물로서 포함할 수 있으며, 용융결정화 공정의 설계를 위한 두 물질의 고-액 상평형은 중요하다. NVP와 2-pyrrolidone으로 구성된 2성분계 혼합물은 공융계(eutectic system)를 형성하며 이론적으로는 단 한 번의 결정화 공정으로 순수한 물질을 얻는 것이 가능하다. 공융계에서는 두 물질의 분자구조가 상이함에 따라 이미 생성된 결정의 격자 구조 내에 다른 물질이 포함되기 어

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: jwkang@korea.ac.kr

렵기 때문에 한 성분의 순수한 결정을 얻을 수 있게 된다. Kim 등[9]은 p-dioxanone과 diethylene glycol의 2성분계 고-액 상평형을 측정하였으며, 공용계를 형성하는 것을 보였다. 본 연구에서는 시차주사 열량계(DSC)와 결정화기를 이용하여 NVP와 2-pyrrolidone으로 구성된 2성분계 혼합물의 고-액 상평형을 측정하였으며 간단한 열역학 식에 의하여 계산된 값과 비교되었다.

결정의 성장속도는 반응기의 크기나 운전시간을 결정할 수 있기 때문에 결정화 공정의 설계에 중요한 요소이다. 일반적으로 냉각 온도가 낮을수록 결정성장속도는 증가하지만 결정의 순도는 떨어지게 된다. 본 연구에서는 판형 결정화기를 이용하여 다양한 온도 범위에서 NVP의 결정성장속도를 측정하고, 실험데이터로부터 상관된 열전달계수를 구하였다.

## 2. 실험

### 2-1. 시약

(주)미원상사로부터 공급받은 N-vinyl-2-pyrrolidone(NVP)와 2-pyrrolidone은 99% 이상의 순도를 가지고 있으며 별다른 정제 없이 사용하였다.

### 2-2. 실험 장치 및 방법

#### 2-2-1. NVP+2-pyrrolidone 계의 고-액 상평형

NVP와 2-pyrrolidone으로 구성된 2성분계 고-액 상평형 측정은 두 가지 방법에 의해 실시되었는데 시차주사 열량계(TA Instruments DSC Q-200)에 의한 열분석 방법과 결정화기를 사용하여 육안으로 결정과 액상이 공존하기 시작하는 온도를 측정하는 방법을 적용하였다. DSC를 이용한 열분석 방법은 일정 조성의 혼합물을 샘플시료로써 주입한 후 3 K/min의 일정한 속도로 온도를 올리면서 열량이 급격히 변화하는 온도를 용융점으로써 측정하였다. 표준시료로는 일반 공기가 사용되었으며 온도 범위는 243~300 K 이었다. 또한 Fig. 1과 같은 이중재킷의 결정화기를 사용하여 고-액 상평형을 측정하였다. 내경 50 mm, 높이 80 mm의 용기에 일정 조성의 혼합물을 주입한 후 내부재킷에 항온조를 연결하여 장치의 온도를 조작하였다. 외부재킷은 장치의 온도 유지를 위해 진공으로 밀봉되었다. 먼저 온도를 낮

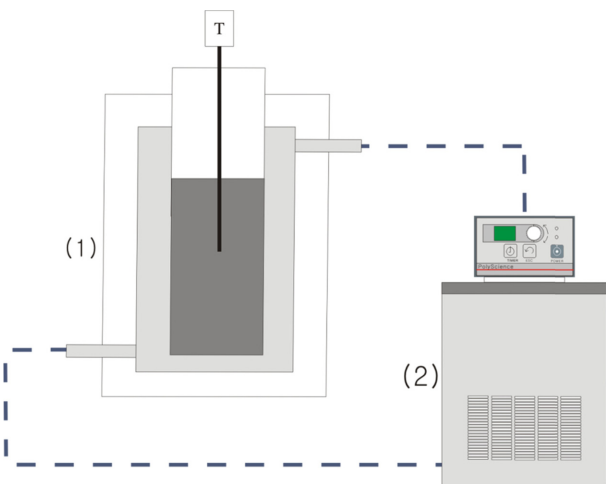


Fig. 1. Schematic diagram of apparatus of SLE measurement used in this study; (1) double vacuum jacket, (2) temperature circulator.

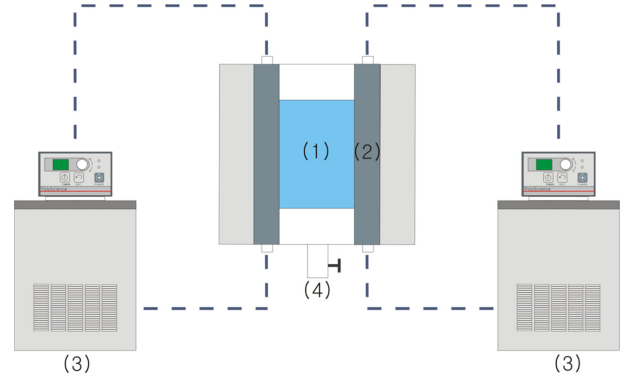


Fig. 2. Schematic diagram of the layer melt crystallizer used in this study; (1) view cell, (2) cooling plate, (3) temperature circulator, (4) drain valve.

춰 결정을 생성시킨 후 0.1 K/min의 일정한 속도로 온도를 올리고 내리는 과정을 반복하면서 결정과 액상이 공존하는 온도를 측정하였다.

#### 2-2-2. NVP의 결정성장속도

NVP의 결정성장속도 측정을 위하여 Fig. 2와 같은 판형 결정화기를 사용하였다. 결정화기는 NVP의 금속과의 반응을 방지하기 위해 Teflon으로 코팅을 하였으며 앞면은 결정의 두께를 관찰하기 위해 유리로 제작하였다. 결정화기의 양 옆면은 냉각면으로써 두개의 항온조에 각각 연결되어 결정화기 내의 온도구배를 조작하였다. 실험방법은 먼저 NVP를 결정화기 내에 주입하고 양쪽의 냉각면을 원하는 온도에서 30분 이상 유지하여 결정화기 내의 온도구배가 안정화되도록 하였다. 한 쪽 냉각면은 NVP의 용융점(287.85 K)[10]보다 약간 높은 온도인 288 K로 설정하여 용융상태로 유지하는 반면, 다른 한 쪽 냉각면은 용융점보다 낮은 온도로 유지하여 결정화가 이루어지도록 하였다. 냉각면에 결정 seed를 첨가하여 이 핵을 중심으로 결정이 성장하도록 하였으며, 결정화기의 view glass를 통하여 3시간 동안 일정시간 간격으로 Konica Minolta Dynax 5D를 이용해 사진을 찍어 시간에 따른 결정의 성장 두께를 확인하였다. 결정 seed가 성장하는 냉각면의 온도를 270~280 K의 범위에서 변화시키면서 온도가 결정의 성장 속도에 미치는 영향이 확인되었다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3-1. NVP+2-pyrrolidone 계의 고-액 상평형

Fig. 3은 NVP와 2-pyrrolidone의 2성분계 고-액 상평형 결과를 나타내었으며 공용계(eutectic system)를 형성하는 것을 알 수 있다. DSC와 결정화기를 이용한 두 결과 모두 비슷한 경향을 보여주고 있으며 간단한 열역학 식에 의해 계산된 상평형도와 비교적 잘 일치한다. 사용된 열역학 식을 간단히 설명하면, 고상과 액상이 열역학적 평형을 이루고 있을 때 식 (1)과 같이 표현할 수 있다.

$$\hat{f}_i^s(T, P) = \hat{f}_i^l(T, P) \quad (1)$$

여기서  $\hat{f}_i$ 는 혼합물에서 성분 i의 퓨게시티이며, 위첨자 s와 l은 각각 고상과 액상을 나타낸다. 퓨게시티는 활동도 계수  $\gamma$ 를 도입하여

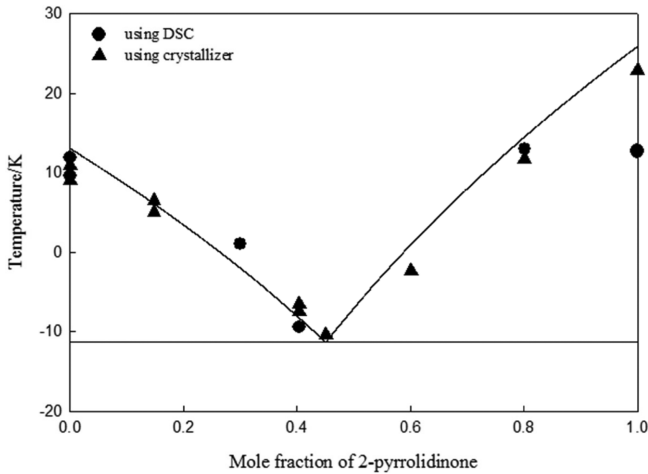


Fig. 3. Solid-liquid phase diagram for NVP+2-pyrrolidone mixture.

식 (2)와 같이 나타낼 수 있다.

$$x_i \gamma_i^l f_i^l = z_i \gamma_i^s f_i^s \quad (2)$$

$x_i$ 와  $z_i$ 는 각각 액상과 고상에서 성분  $i$ 의 몰분율이며,  $f_i^s$ 는 계의 온도와 압력 조건에서 순수성분  $i$ 의 퓨게시티이다. 고상과 액상의 순수 퓨게시티의 비를  $\psi_i$ 로 정의하고 퓨게시티가 상태함수인 것을 이용하여 식 (3)과 같이 나타내었다.

$$\psi_i = \frac{f_i^s(T, P)}{f_i^l(T, P)} = \frac{f_i^s(T, P)}{f_i^s(T_{m_i}, P)} \frac{f_i^l(T_{m_i}, P)}{f_i^l(T, P)} \quad (3)$$

순수성분  $i$ 는 용융점  $T_{m_i}$ 에서 고상과 액상이 평형을 이루고 있으므로 그 때의 퓨게시티는 같다( $f_i^s(T_{m_i}, P) = f_i^l(T_{m_i}, P)$ ). 식 (4)와 같은 열역학 관계식을 이용하면 식 (3)은 식 (5)로 다시 표현될 수 있다.

$$\left( \frac{\partial \ln f_i}{\partial T} \right)_{P, x} = - \frac{\bar{H}_i^R}{RT^2} \quad (4)$$

$$\psi_i = \exp \left[ \int_{T_{m_i}}^T - \frac{\bar{H}_i^s - \bar{H}_i^l}{RT^2} dT \right] \quad (5)$$

여기서,  $\bar{H}_i$ 는 혼합물에서 성분  $i$ 의 partial molar enthalpy이며, 위첨자  $R$ 은 실제 혼합물과 이상기체의 물성의 차이인 residual property를 나타낸다. 액상을 이상용액으로 가정하고 엔탈피의 온도 의존성을 무시하면, 최종적으로  $\psi_i$ 는 식 (6)과 같이 표현된다.

$$\psi_i = \exp \left[ - \frac{\Delta h_i^{sl}}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_{m_i}} \right) \right] \quad (6)$$

$\Delta h_i^{sl}$ 은 순수성분  $i$ 의 고상과 액상에서의 molar enthalpy 차로써 ( $\Delta h_i^{sl} = h_i^l - h_i^s$ ), 여기서는 순수성분  $i$ 의 용해열을 나타낸다. 액상을 이상용액( $\gamma_i^l = 1$ )으로 가정하고, 고상은 공융계에 의해 완전 불용성 ( $z_i = 1, \gamma_i^s = 1$ )으로 가정하면 식 (2)는 성분 1(2-pyrrolidone)과 2(NVP)에 대하여 각각 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$x_1 = \psi_1 = \exp \left[ - \frac{\Delta h_1^{sl}}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_{m_1}} \right) \right] \quad (7)$$

$$x_1 = \psi_1 = \exp \left[ - \frac{\Delta h_2^{sl}}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_{m_2}} \right) \right] \quad (8)$$

이 식에서 사용된 2-pyrrolidone의 용융점( $T_{m_1}$ )은 299.08 K이고 용해열( $\Delta h_1^{sl}$ )은 13.92 kJ/mol이며, NVP의 용융점( $T_{m_2}$ )은 286.30 K이고 용해열( $\Delta h_2^{sl}$ )은 15.28 kJ/mol이다. Fig. 3의 공융점(eutectic point)을 중심으로 오른쪽과 왼쪽의 상평형도는 각각 식 (7)과 식 (8)을 이용하여 계산되었다. 공융점은 두 식을 연립하여 계산되었으며, 2-pyrrolidone의 몰분율 0.45에서 온도는 284.51 K이었다.

NVP와 2-pyrrolidone 혼합물은 공융계를 이루고 있어 이론적으로는 결정화를 통해 순수한 물질의 고상과 혼합물 조성의 액상으로 분리되며, 고순도의 NVP를 얻기 위하여 용융결정화(melt crystallization)를 이용하는 것이 적합하다는 것을 알 수 있다.

### 3-2. NVP의 결정성장속도

결정화기의 한 쪽 냉각면의 온도를 288 K으로 고정하고 다른 한 쪽 냉각면의 온도를 270~280 K 범위에서 변화시키면서 NVP의 결정성장속도를 측정하였다. 일정시간 간격으로 사진을 찍어 결정의 두께를 측정하였으며 Fig. 4에 나타내었다. 결정 seed를 첨가함에 따른 실험 오차를 줄이기 위해 약 3500 초 이후의 데이터만을 선택하였다. Fig. 4에서 보이는 바와 같이 냉각면의 온도가 낮을수록 결정의 두께가 증가한 것을 알 수 있다. 또한 그래프에서의 기울기는 결정의 성장속도를 나타내는데, 온도가 낮을수록 이러한 기울기가 대체로 커지는 경향을 보였다. 냉각면의 온도가 낮을수록 NVP의 용융점으로부터 온도차가 커져 결정의 성장속도가 증가하게 된다.

기본적인 열전달 식을 이용하여 온도와 결정 두께의 관계를 알 수 있다. 냉각수에서부터 결정을 거쳐 용융액까지의 온도 profile은 Fig. 5와 같이 나타낼 수 있으며,  $T_s \approx T_m$ 으로 용융점의 온도이고  $T_{iw} \approx T_{ow} \approx T_c$ 으로 냉각수의 온도로 가정한다. 결정이 형성되면서 발생하는 열(용해열)의 생성속도는 식 (9)와 같이 나타낼 수 있다.

$$q = \Delta H_f \frac{dm}{dt} = \Delta H_f \rho_c A \frac{dr_s}{dt} \quad (9)$$

여기서  $q$ 는 heat flux이고  $\Delta H_f$ 와  $\rho_c$ 는 각각 용해열(15.28 kJ/mol)과

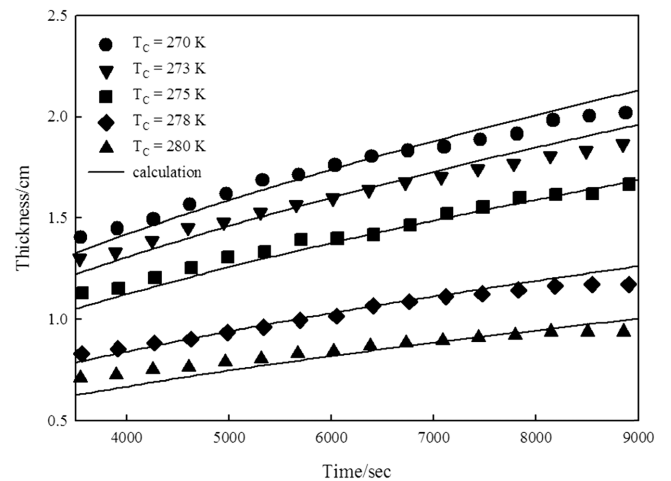


Fig. 4. Thickness of NVP crystal versus time at different cooling temperatures.

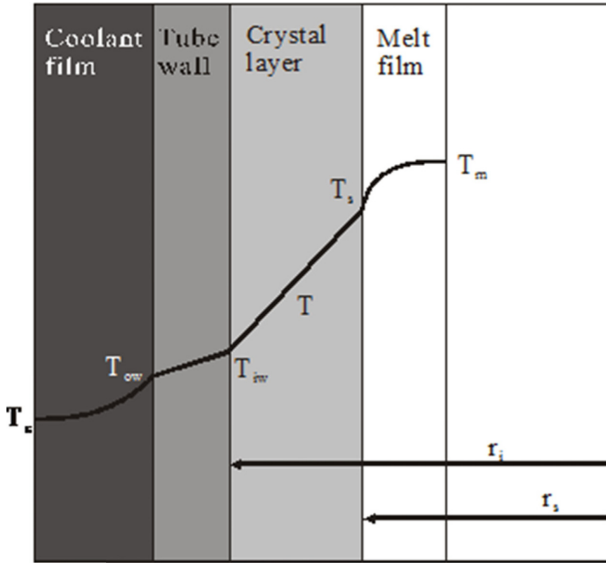


Fig. 5. Temperature profile of melt crystallization.

Table 1. Heat transfer coefficient (k) correlated by present data at different cooling temperatures ( $T_c$ )

$T_c$ (K)	k (kJ/min·cm·K×10 <sup>4</sup> )
270	1.4503
273	1.5351
275	1.3641
278	1.0916
280	0.9653

결정의 밀도(1.045 g/cm<sup>3</sup>)이다. 또한 높은 온도의 결정 표면 열이 낮은 온도의 냉각수로 이동하는 열의 전달속도는 판형 결정화기를 이용하였으므로(rectangular coordinate) 식 (10)으로 표현된다.

$$q = -kA \frac{dT}{dr} = -kA \frac{T_m - T_c}{r_s - r_i} \quad (10)$$

k는 열전달계수이고, A는 열전달면적이다. 용해열의 생성속도와 열의 전달속도는 같아야 하므로 식 (9)와 식 (10)을 연립하면, 식 (11)과 같은 결정의 두께( $r_i - r_s$ ), 온도차( $T_m - T_c$ ), 시간(t) 간의 관계를 얻을 수 있다.

$$\frac{(r_s - r_i)^2}{2} = \frac{k(T_m - T_c)t}{\Delta H_f \rho_c} \quad (11)$$

$T_m$ 은 288 K으로 고정하고 냉각면의 온도  $T_c$ 에 따른 열전달계수 k를 실험 데이터로부터 상관하여 구하였으며 Table 1에 수록하였다. 구해진 k를 이용하여 시간에 따라 계산된 결정의 두께를 Fig. 4에 실험 데이터와 함께 나타내었으며 비교적 잘 일치하는 결과를 보였다. 본 연구에서는 NVP의 순도가 99% 이상이기 때문에 결정과 용융상태의 계면에서의 물질농도차에 의한 물질전달 효과보다는 열전달 효과가 결정의 성장속도를 결정한다고 가정하였다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 시차주사 열량계(DSC)와 결정화기를 이용하여 N-

vinyl-2-pyrrolidone(NVP)와 2-pyrrolidone으로 구성된 2성분계 혼합물의 고-액 상평형을 측정하였으며, 두 방법을 이용하여 얻어진 결과는 실험 불확도 내에서 비슷한 경향을 나타내었다. 두 물질은 공용계를 형성하였으며, 이상용액의 액상과 완전 불용성의 고상을 가정한 열역학 식에 의하여 해석되었다. 계산된 결과는 실험 데이터와 비교적 잘 일치하였으며, 계산된 공용점은 2-pyrrolidone의 몰분율 0.45에서 온도는 284.51 K이었다. 또한 판형 결정화기를 이용하여 냉각면의 온도가 NVP의 결정성장속도에 미치는 영향을 측정하였다. 냉각면의 온도가 낮아수록 결정이 두껍고 결정성장속도가 증가하였다. 열전달 식을 이용하여 열전달계수를 구하였으며 실험데이터와 비교적 잘 일치하였다.

#### 감 사

본 연구는 2012년도 산업통상자원부의 재원으로 한국에너지기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구과제(No. 20114010203070)입니다. 또한 본 연구는 “원자력수소 핵심기술개발사업”의 일환으로 교육과학기술부의 재정지원에 감사드립니다. 연구비를 지원해 준 고려대학교에 감사드립니다.

#### References

- Harreus, A. L., Backes, R., Eichler, J. O., Feuerhake, R., Jaekel, C., Mahn, U., Pinkos, R. and Vogelsang, R. *2-Pyrrolidone. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim(2000).
- Kim, C. U., Kim, K. J. and Cheon, Y. H., “Separation of High Purity p-Dioxanone from p-Dioxanone Reaction Mixtures,” Korean Patent No. 2004-0033122(2004).
- Kim, C. U., Kim, S. I., Nam, S. Y., Ko, J. C., Seo, Y. J. and Choi, B. Y., “Purification Method and Apparatus of High Purity p-Dioxanone from Raw p-Dioxanone,” Korean Patent No. 2005-0026679(2005).
- Ying, J. and Conn, N. H., “Process for the Production of Dioxanone,” U.S. Patent No. 5, 391, 707(1995).
- Moyers, C. G., Charleston, W. V., Farr, M. P. and Somerville, N. J., “Recovery of Dioxanone by Melt Crystallization,” U.S. Patent No. 5, 675, 022(1997).
- Riddick, J. A., Bunger, W. B. and Sakano, T. K., *Techniques of Chemistry, Organic Solvents*, 4th ed, John Wiley and Sons, New York(1986).
- Sloan, G. J. and McGhie, A. R., *Techniques of Melt Crystallization*, New York, John Wiley and Sons(1998).
- Nicholas, P. W., “Separate Organics by Melt Crystallization,” *Chem. Eng. Progress*, **88**(3), 52-60(1992).
- Kim, S.-I., Kim, C.-U. and Park, S.-J., “Purification of p-Dioxanone from p-Dioxanone and Diethylene Glycol Mixture by a Layer Melt Crystallization,” *Korean Chem. Eng. Res. (HWAHAK KONGHAK)*, **43**(5), 595-602(2005).
- Lide, D. R., *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 78th ed., CRC Press, Boca Raton, New York(1997).