그룹 기여 방법을 이용한 ε-caprolactam 유도체와 이산화탄소의 상거동 예측에 관한 연구

권소영 [1], 배 원 [2], 이경원 [1], 김화용 [1]*

[1] 우)151-744 서울특별시 관악구 신림2동 산 56-1번지
서울대학교 화학생물공학부 열물성연구실
[2] 우)425-100 경기도 안산시 목내동 405-3번지, 미원상사주식회사, 응용연구실

(접수일자 : 2005. 6. 20 / 채택일자 : 2005. 7. 14)

Prediction of Phase Behavior of ε-caprolactam Derivatives and Carbon Dioxide using a Group Contribution Method

*Soyoung Kwon[1], Won Bae[2], Kyoungwon Lee[1] and Hwayong Kim[1]**
[1]*School of Chemical Engineering, Seoul National University, San 56-1, Shilim-dong, Kwanak-ku, Seoul, 151-744, Korea*
[2]*R&D, Miwon Commercial Co., Ltd, Ansansi, 425-100, Korea*

요 약

N-vinyl caprolactam (NVCL)은 초임계 분산 중합에 사용될 수 있는 비닐 아마이드 계열의 단량체이다. 이때 NVCL을 초임계 이산화탄소 상에서 분산 중합하기 위해서는 중합 초기 단계에 단량체가 CO_2 에 모두 용해되어야 한다. 또한 최종 고분자로부터 미반응 단량체를 제거하기 위해서 중합 용매인 CO_2와 단량체 NVCL의 상거동 자료가 필수적이다. 하지만 단량체의 순수 물성은 측정 시 중합의 가능성이 있기 때문에 실험적인 제약이 있다. 본 연구에서는 이러한 단량체인 NVCL과 이와 유사한 작용기를 갖고 있는 N-methyl caprolactam (NMCL)의 순수 물성을 보다 정확하게 얻기 위하여 기존에 알려져 있는 그룹기여 방법을 수정하였다. 이때 유사한 구조를 갖는 ε-caprolactam을 바탕으로 새롭게 그룹 기여값을 얻고, 이를 NVCL, NMCL에 적용하였다. 또한 새롭게 수정된 순수 물성을 바탕으로 CO2 + N-vinyl caprolactam과 N-methyl caprolactam 계에 대해 Peng-Robinson EOS와 van der Waals 1-fluid mixing rule을 이용하여 계산하고 실험값과 비교하였다.

ABSTRACT : *N*-vinyl caprolactam (NVCL), a kind of *N*-vinyl amide monomer, must be dissolved in continuous phase ($scCO_2$) for dispersion polymerization in supercritical carbon dioxide. Phase behavior of CO_2+ NVCL is very important and necessary for determining initial polymerization condition and for monomer extraction from final polymer. There is the limitation of experimental method for obtaining pure properties of the monomer because of the possibility of polymerization. And *N*-methyl caprolactam (NMCL) is the useful solvent for the gas treating process. In the viewpoint of molecular thermodynamics, NVCL and NMCL have same functional group i.e. ε-caprolactam. In the case of NVCL, hydrogen of amide group is substituted with vinyl group and for NMCL, hydrogen of amide group is substituted with methyl group. We suggested modified group contribution method for

† Corresponding author : hwayongk@snu.ac.kr

this ε-caprolactam derivatives. This new group contribution parameter was applied to correlate CO_2 + *N*-vinyl caprolactam or *N*-methyl caprolactam system.

Key words : *N*-vinyl caprolactam, *N*-methyl caprolactam, supercritical carbon dioxide, group contribution method

1. 서 론

최근 도래되는 여러 환경 문제에 대한 관심이 고조되면서 대체 용매로써 초임계 이산화탄소($scCO_2$)가 각광받고 있다. 초임계 이산화탄소는 비교적 온화한 임계온도, 압력 조건(T_c = 304.25 K, P_c = 7.38 MPa)을 갖으며, 독성이 없고 비가연성으로, 인체 독성이 크고 휘발성의 다른 유기용매를 대신하여 그 사용 범위가 넓어지고 있다 [1-3].

고순도의 제품을 요구하는 전기 전자 분야, 인체에 직접 사용하는 화장품, 의약 분야에서 고분자가 그 지지체로 사용되었을 경우, 미반응된 단량체를 제거해야하며 잔류 단량체의 농도가 제품의 품질에 큰 영향을 주게 된다. 초임계 이산화탄소는 확산도가 높고 물질전달 속도가 크기 때문에 고분자의 팽창을 용이하게 하며, 초임계 이산화탄소 내에서 단량체의 용해도가 비교적 크기 때문에 고분자의 순도를 높이기 위한 정제 공정에 이용될 수 있다 [1-3]. 특히 이산화탄소를 중합용매로 사용하여 초임계 이산화탄소 내에서 분산 중합을 할 경우 초기 단계에서 개시제, 분산제, 단량체가 중합 용매에 모두 용해되어야 한다 [3]. 또한 중합이 종료된 후 미반응된 단량체와 분산제 등은 고분자로부터 분리되어 제거되어야 한다.

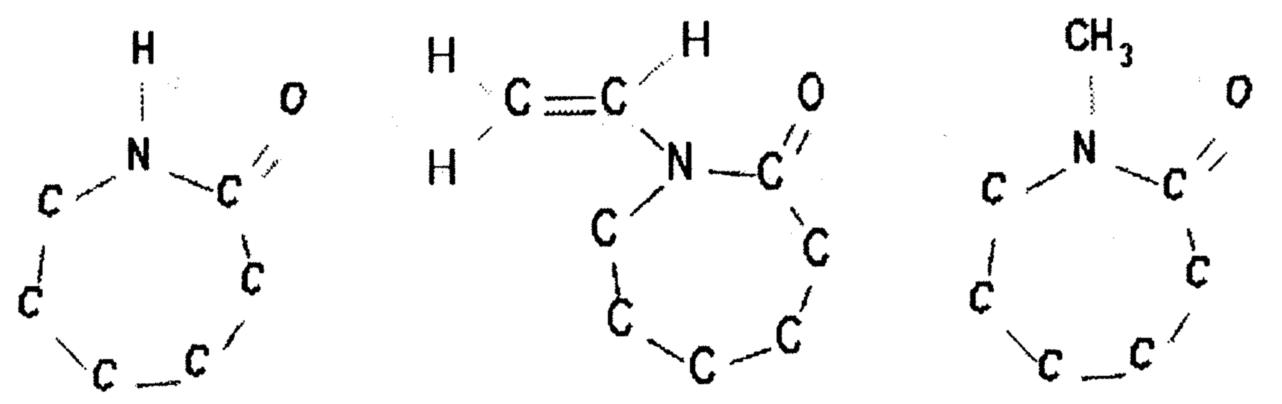
이산화탄소는 고분자 공정에서 용매로써 사용되기도 하지만 여러 공정에서 사용된 용매의 분리 회수 공정에서도 사용된다. *N*-methyl caprolactam (NMCL)은 방향족이나 포화 탄화 수소류의 분리 공정에서 선택성이 높기 때문에 주로 사용되는 용매이다 [4, 5]. 또한 다른 가스처리공정에서도 주로 사용되는 용매로써, 예를 들면 수소, 암모니아, 합성가스 등의 제조 공정에서 사용될 수 있는데 이때 공정에서 발생하는 이산화탄소와 사용된 용매 NMCL은 같이 제거되어야 한다 [4, 5]. 이때 적절한 공정 설계를 위하여 임계점 근처의 이산화탄소와 NMCL의 상거동 자료가 요구된다.

고분자 중합에 사용되는 여러 단량체와 이산화탄소와의 상거동, 여러 분리공정에서 사용되는 용매와 이산화탄소의 상거동 자료는 높은 순도를 얻고, 반응을 진행하기 위해 필수적인 자료이다. 고압의 상거동 자료를 얻기 위한 여러 실험 방법이 알려져 있지만, 상온, 상압에서의 상거동 실험 보다 장치적으로 제약이 따르며 제한적인 계에 대하여만 실험이 가능하다. 특히 단량체의 경우 상거동 실험 과정에서 중합의 가능성이 있기 때문에 더욱 제한적인 실험 방법, 정적인 방법 (static method)을 주로 이용하고 있다 [1]. 또한 같은 이유로 증기압 자료 등 다른 기초 데이터를 얻는데도 제약이 있으므로 단량체를 포함하는 상거동 실험에서 실험, 모델링 모두 어려움이 따른다.

본 연구에서는 초임계 이산화탄소를 이용하여 중합이 가능한 단량체인 *N*-vinyl caprolactam (NVCL)과 위에서 언급한 *N*-methyl caprolactam (NMCL)의 상거동 자료를 비교적 그 물성이 많이 알려진 ε-caprolactam을 통하여 예측하고자 하였다. NVCL과 NMCL은 ε-caprolactam과 같이 7각 환형 구조로써, 환형 구조에 공통적으로 아마이드 (amide) 그룹을 포함하고 있다.

2. 이 론

ε-caprolactam, *N*-vinyl caprolactam, *N*-methyl caprolactam의 구조를 Fig. 1에 나타내었다. 각 물질의 구조를 바탕으로 그룹기여 방법에 따른 그룹을 나누어 표시하였다. Joback에 의해 제안된 그룹기여 방법은 Lydersen에 의해 제안된 방법에 새로운 그룹을 추가하였고 새로운 그룹 기여값을 부여한 방법이다 [6]. 특히 끓는점 (T_b)을 모르는 물질에 대하여 그룹 기여 방법으로 예측할 수 있기 때문에 단량체 등 상압에서 실험으로 T_b 값을 얻기 힘든 물질에 대하여 유용하게 이용된다.



ε- caprolactam NVCL NMCL

Fig. 1. Structures of ε-caprolactam derivatives.

Joback 방법에 의해 얻을 수 있는 T_b, T_c, P_c를 아래 식에 나타내었다 [6].

$$T_b = 198.2 + \sum_i N_i(t_{bi}) \text{ (K)} \tag{1}$$

$$T_c = T_b\left[0.584 + 0.9651\left\{\sum_i N_i(t_{ci})\right\} - \left\{\sum_i N_i(t_{ci})\right\}^2\right]^{-1} \text{ (K)} \tag{2}$$

$$P_c = \left[0.113 + 0.0032N_{atoms} - \sum_i N_i(p_{ci})\right]^{-2} \text{ (bar)} \tag{3}$$

이때 N_i는 i그룹의 개수이며, N_{atoms}은 총 원자 개수이다. 이를 통해 비교적 정확한 임계점을 얻을 수 있는 ε-caprolactam을 기준으로 각 유도체의 공통 그룹인 7각 환형 구조안의 -$(CH_2)_5CO$-의 그룹 기여값을 새롭게 추가하였다. 수정된 NVCL, NMCL의 임계점을 이용하여 Peng-Robinson EOS (PR-EOS)와 van der Waals 1-fluid mixing rule을 이용하여 계산하고 실험값과 비교하였다 [7, 8]. 이때 이성분계 매개 변수를 사용하지 않은 경우와 두 개의 매개 변수 k_{ij}, η_{ij}를 사용한 경우로 나누어 계산하였다.

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V^2+2bV-b^2} \tag{4}$$

$$a_m = \sum_i\sum_j x_i x_j a_{ij}$$
$$a_{ij} = \sqrt{a_{ii}a_{jj}}(1-k_{ij})$$
$$b_m = \sum_i\sum_j x_i x_j b_{ij}$$
$$b_{ij} = \frac{(b_{ii}+b_{jj})}{2}(1-\eta_{ij})$$

이때 목적함수 (Object function: OBF)와 root mean squared relative deviation (R.M.S.D.)은 아래와 같이 표현된다. 이때 ND는 실험값의 총 개수를 나타낸다.

$$OBF = \sum_i^N\left(\frac{P_{exp}-P_{cal}}{P_{exp}}\right)^2, \quad R.M.S.D.(\%) = \sqrt{\frac{OBF}{ND}} \times 100 \tag{5}$$

3. 결 과

본 연구의 기본 구조가 되는 ε-caprolactam의 증기압 데이터를 Fig. 2에 나타내었다 [9]. 이때, 보다 정확한 임계 온도, 압력을 알기 위해 PR- EOS를 이용하여 임계점을 예측하였다. 증기압 자료로부터 얻어진 임계온도, 압력과 여러 그룹기여 방법에 의하여 얻어진 임계온도, 압력을 Table 1에 나타내었다.

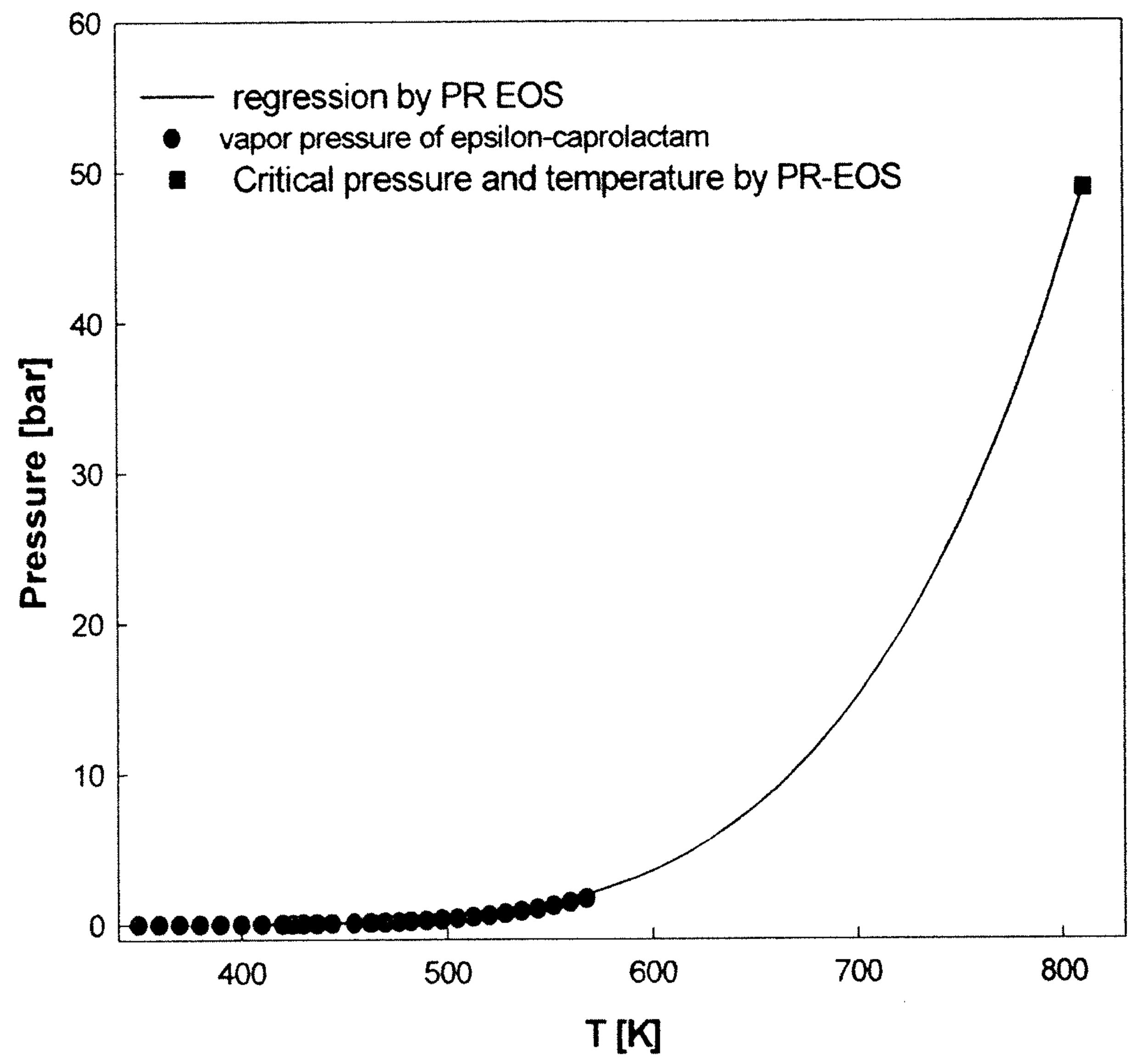


Fig. 2. Vapor pressure data and estimated critical properties of ε-caprolactam.

Table 1. Pysical propersites of ε-caprolactam by various estimation methods

Method	T_c/K	P_c/MPa	ω
Regression by PR-EOS	813.12	4.95	0.450
Joback	725.38	4.62	0.392
Lydersen	806.00	4.77	0.478

증기압 자료를 바탕으로 얻어진 임계 온도, 압력을 기준으로 새롭게 추가된 그룹 기여값과 이를 통해 수정한 NVCL, NMCL의 임계점과 이심 인자를 아래의 Table 2와 3에 각각 나타내었다. 이때 NVCL의 끓는점은 알려져 있는 증기압 자료를 바탕으로 Antoine equation을 통하여 얻었고, 이를 그림 Fig. 3에 나타내었다 [10]. NMCL의 경우 데이터베이스를 참고하여 사용하였다 [11]. CO_2의 순수 물성은 the Design Institute for Physical Property Data (DIPPR)의 자료를 이용하였다 [12].

Joback 그룹기여 방법과 새롭게 수정된 Joback 그룹기여 방법을 통해 얻어진 순수물성을 이용하여 PR-EOS와 van der Waals 1-fluid mixing rule로 계산한 뒤 실험값과 비교하였다.

Table 2. Modified Joback group contribution parameters

Group i	t_{ci} [K]	p_{ci} [bar]
-$(CH_2)_5$CO-	0.0858	0.0194

Table 3. Estimation of pure parameters of NVCL and NMCL

	Joback method				Modified Joback method			
	T_b [K]	T_c [K]	P_c [bar]	ω	T_b [K]	T_c [K]	P_c [bar]	ω
NVCL	483.60	705.95	35.73	0.437	494.31	715.98	37.53	0.495
NMCL	464.04	684.83	38.15	0.412	510.20	746.89	40.14	0.469

3.1 CO_2 + NVCL 계

이성분계 매개 변수를 사용하지 않고 계산한 결과는 아래 Fig. 3과 같다. 이때 323.15 와 343.15 K의 두 온도에 대하여 Joback 방법과 수정된 Joback 방법으로 나누어 계산한 결과를 비교하였다. 수정된 Joback 방법이 실험값에 유사해지는 것을 알 수 있다.

두 개의 매개 변수 k_{ij}, η_{ij}를 사용하여 계산한 결과는 Table 3과 Fig. 4에 나타낸 것과 같다. 이 경우에는 결과가 매우 유사하나 Joback 방법을 이용하는 것이 더 좋은 결과를 보였다.

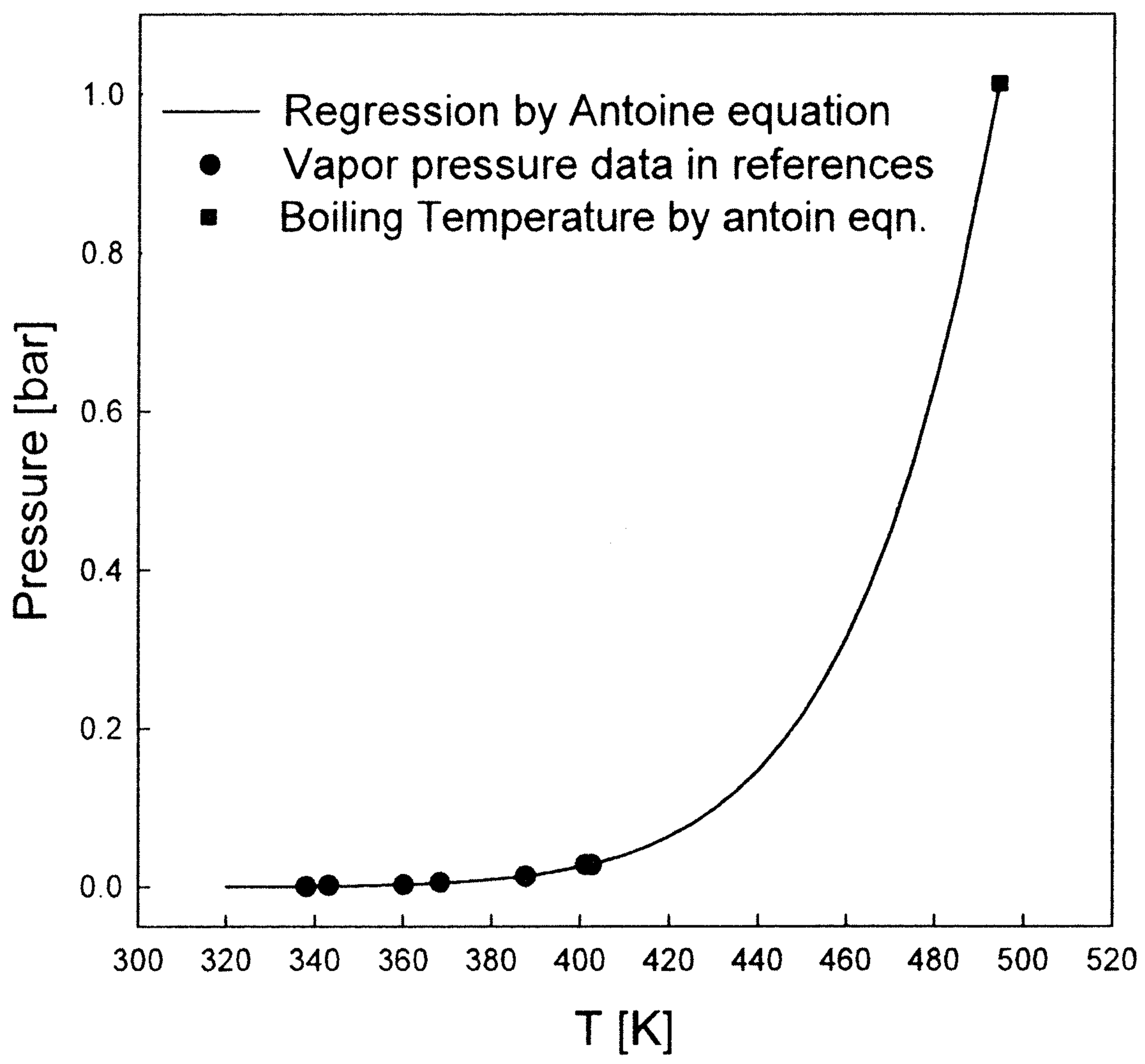


Fig. 3. Vapor pressure data and estimated boiling temperature of N-vinyl caprolactam.

Table 3. Estimation of pure parameters of NVCL and NMCL

	Joback method				Modified Joback method			
	Tb [K]	Tc [K]	Pc [bar]	ω	Tb [K]	Tc [K]	Pc [bar]	ω
NVCL	483.60	705.95	35.73	0.437	494.31	715.98	37.53	0.495
NMCL	464.04	684.83	38.15	0.412	510.20	746.89	40.14	0.469

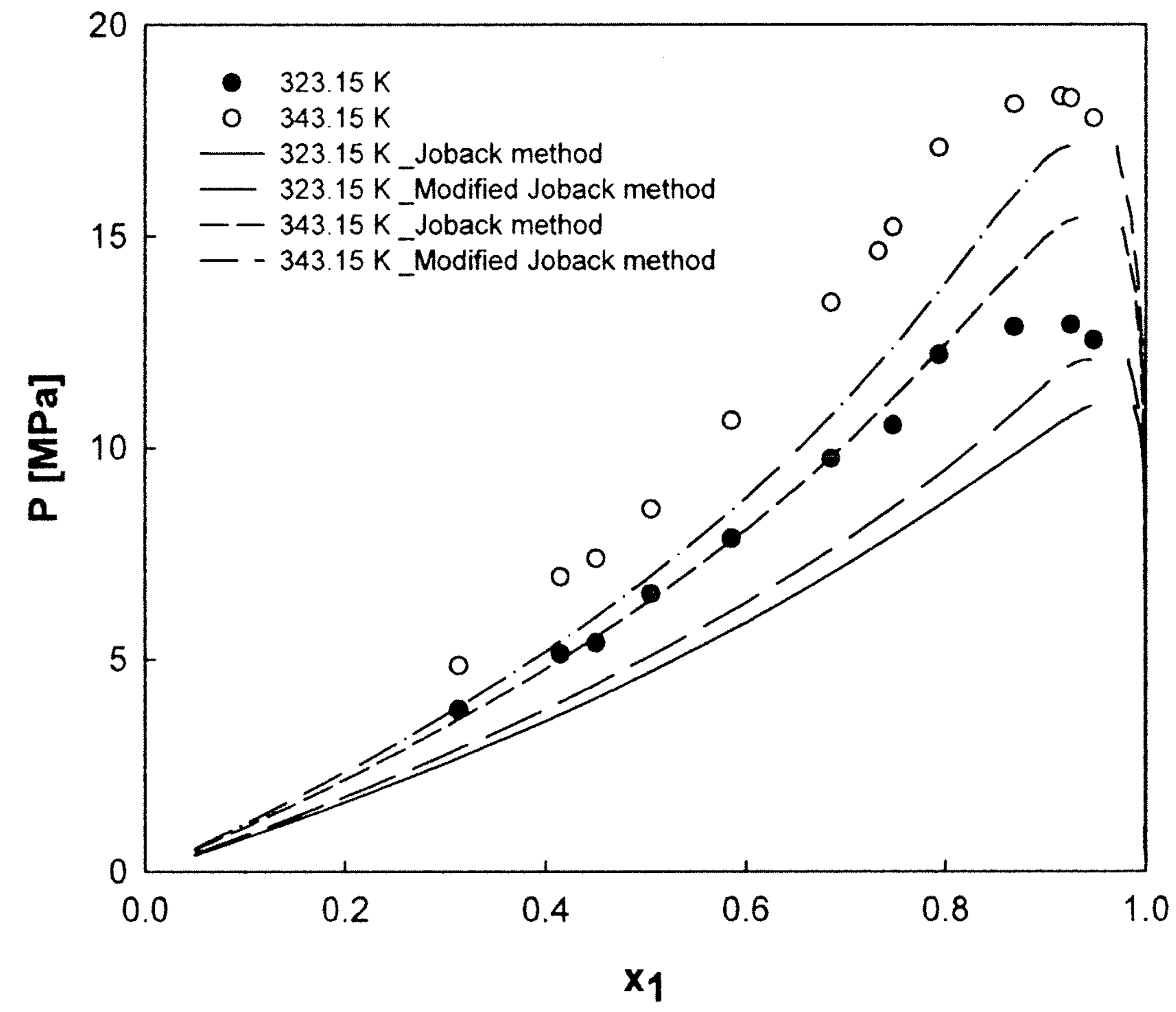


Fig. 4. Calculation result for CO_2 + *N*-vinyl caprolactam system using Peng-Robinson equation of state with kij = 0 and ηij = 0: ●, 323.15 K; ○, 343.15 K.

3.2 CO_2 + NMCL 계

CO_2 + NMCL 계는 Fig. 5에서 볼 수 있듯이 CO_2 + NVCL 계와 유사하게 매개 변수를 이용하지 않은 경우에 수정된 Joback 방법이 더욱 좋은 결과를 보인다. 하지만 이성분계 매개 변수를 이용하여 최적화 시키면 343.15 K에 대해서는 수정된 Joback method가 더욱 좋은 결과를 보인다. 이 결과를 Table 4와 Fig. 6에 나타내었다.

4. 결 론

ε-caprolactam의 증기압 데이터를 이용하여 비교적 정확한 순수 물성을 얻은 후 구조가 유사한 *N*-vinyl caprolactam과 *N*-methyl caprolactam에 적용 시켰다. 이때 기존에 알려진 그룹 기여 방법인 Joback 방법을 수정하여 각 물질이 갖고 있는 공통 그룹인 7각 환형 구조에 대한 새로운 그룹 기여값을 부여하였다. 이를 CO_2 + *N*-vinyl caprolactam과 CO_2 + *N*-methyl caprolactam 계에 적용하여 PR-EOS와 van der Waals 1-fluid mixing rule을 통해 계산하였다. CO_2 + *N*-vinyl caprolactam 계, CO_2 + *N*-methyl caprolactam 의 경우 이성분계 매개 변수를 사용하지 않고, 수정된 Joback 방법에 의해 구해진 순수물성을 이용하면 Joback 방법에 의한 것보다 더 나은 결과를 얻을 수 있었다. 두 개의 이성분계 매개 변수를 이용하였을 경우 CO_2 + *N*-vinyl caprolactam 계에서는 거의 유사한 결과를 보였으나 Joback 방법이 더 우수하였고, CO_2 + *N*-methyl caprolactam계에 대해서는 343.15 K에 대하여 수정된 Joback 방법이 더 좋은 결과를 보였다.

감사

본 연구는 교육인적자원부의 BK21 사업의 지원으로 수행되었습니다. 연구비 지원에 감사드립니다.

List of symbols

t = temperature group contribution value

p = pressure group contribution value

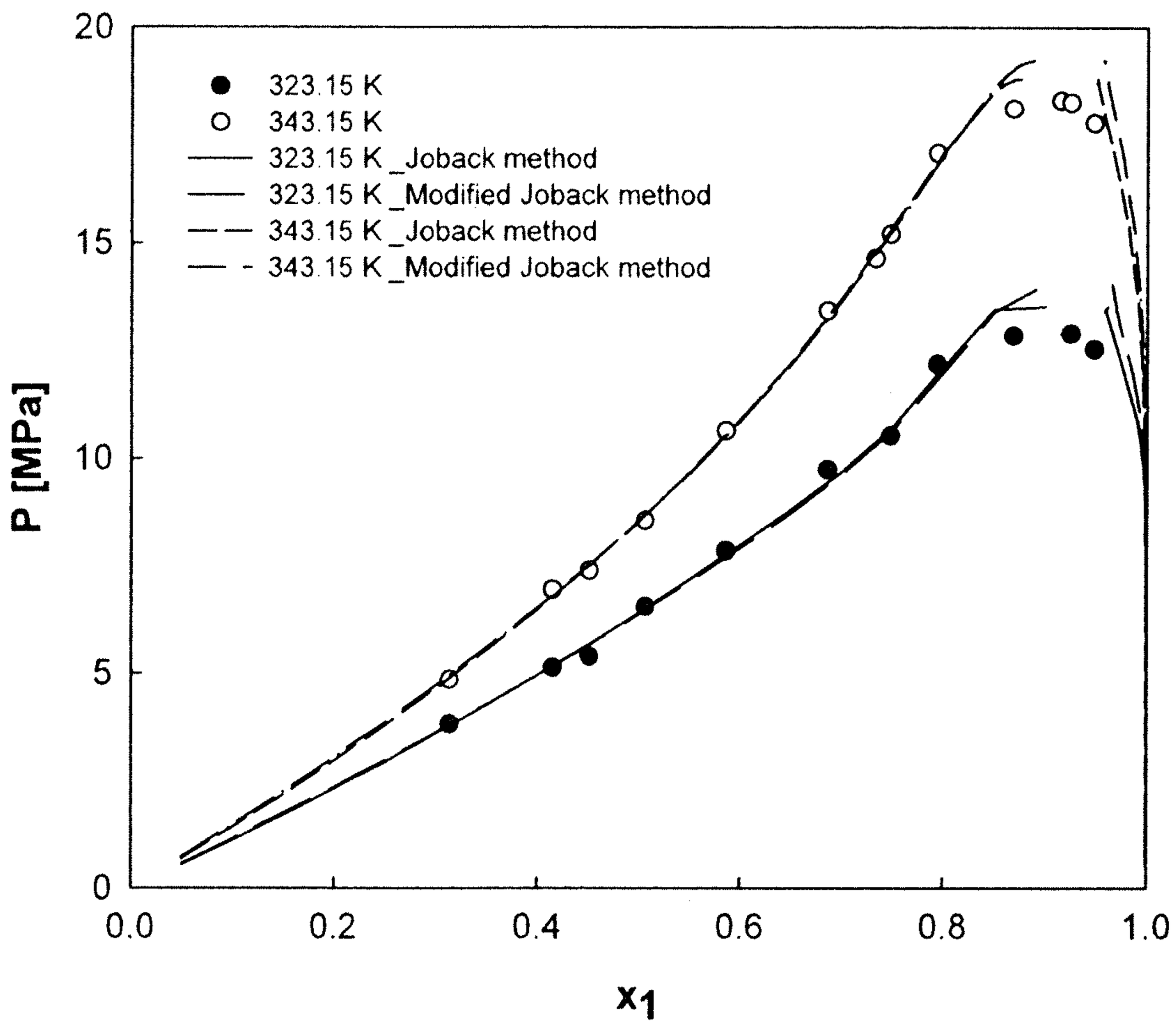


Fig. 5. Calculation result for CO_2 + *N*-vinyl caprolactam system using Peng-Robinson equation of state with two binary interaction parameters: ●, 323.15 K; ○, 343.15 K.

Table 4. Calculation results for CO_2 + *N*-vinyl caprolactam system

	Joback method			Modified Joback method		
	k_{ij}	η_{ij}	RMSD[%]	k_{ij}	η_{ij}	RMSD[%]
323.15 K	0.0378	-0.0062	2.08	0.0603	-0.0006	2.53
343.15 K	0.0356	-0.0046	1.07	0.0588	-0.0011	1.37

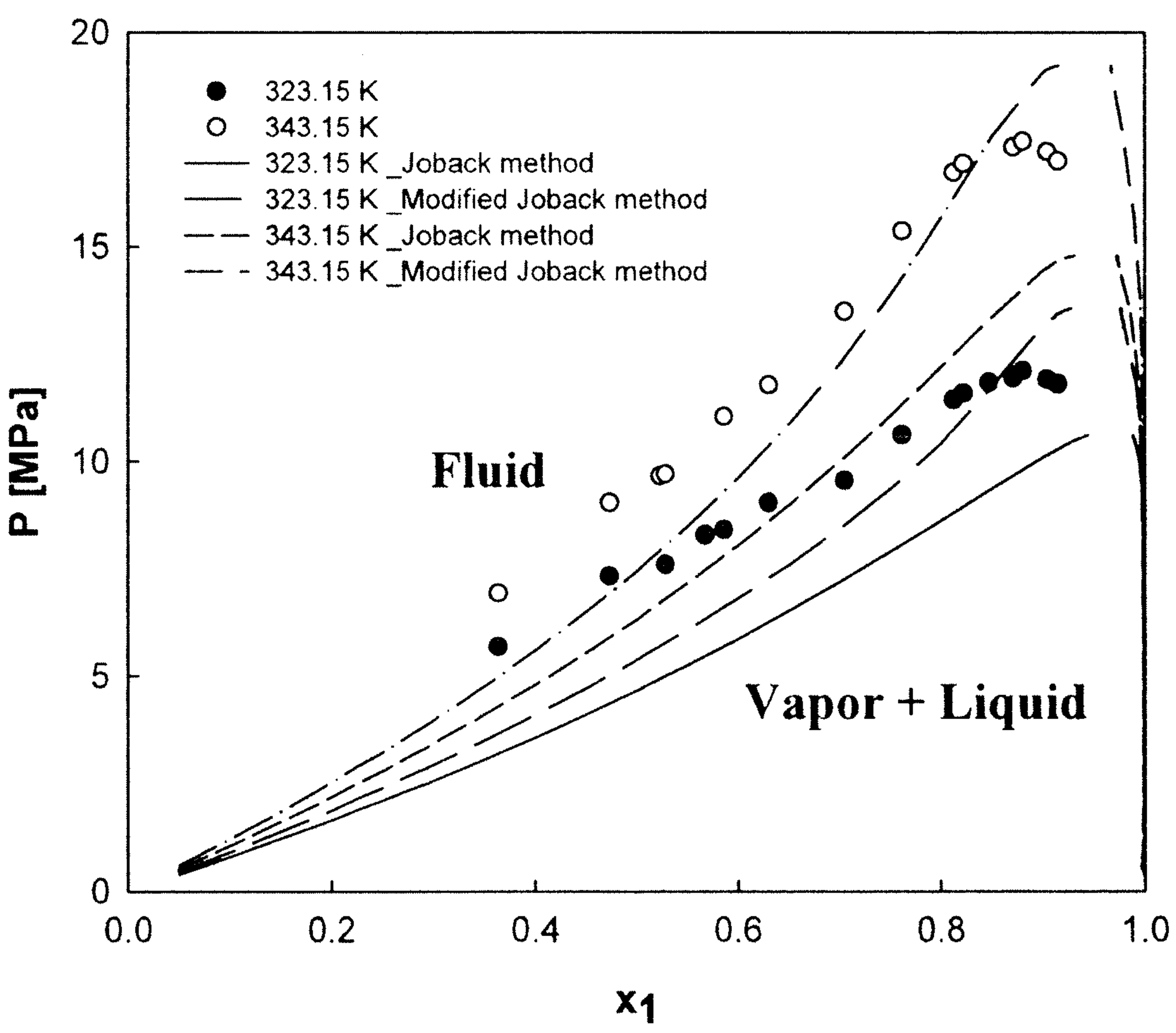


Fig. 6. Calculation result for CO_2 + *N*-methyl caprolactam system using Peng-Robinson equation of state with kij = 0 and ηij = 0: ●, 323.15 K; ○, 343.15 K.

a	= attraction parameter
b	= van der Waals covolume
k	= binary interaction parameter
P	= pressure
R	= gas constant
T	= temperature
V	= volume
x	= mole fraction

Greek letters

η	= secondary binary interaction parameter
ω	= acentric factor

Subscripts

b	= boiling point
c	= critical property
cal	= calculated
exp	= experimental
m	= mixture
i, j	= component

참고문헌

[1] Beckman, E. J. : "Supercritical and near-critical CO_2 in green chemical synthesis and processing", *J. of Supercritical Fluids* 2004, *25*, 121-191.

[2] Cooper, A. I. : "Polymer synthesis and processing using supercritical carbon dioxide", *J. Mater. Chem.* 2000, *10*, 207-234.

[3] Kendall, J. L.; Canelas, D. A.; Young, J. L.; Desimone, J. M. : "Polymerizations in supercritical carbon dioxide", *Chem. Rev.* 1999, *99*, 543-563.

[4] Bittrich, H. J.; Meske A.; Rodrigues, L. F. T. G. : "Vapour liquid equilibia of binary mixtures with *N*-methyl-ε-caprolactam", *Fluid Phase Equilib.* 1989, *49*, 137-149.

[5] Zhao, J. P.; Tremaine, P. R. : "Excess enthalpies of (carbon dioxide + propylene carbonate or *N*-methyl-ε-caprolactam or 1-formyl piperidine) at the temperatures 298.15 K and 308.15 K and pressures from 7.5 MPa to 12.5 MPa", *J. Chem. Thermodynamics* 1995, *27*, 1169-1185.

[6] Reid, R. C.; Plausnitz; J. M.; Poling, B. E. : "*The properties of Gases and liquids*", 5th ed. McGraw-HILL: New York, 2001.

[7] Peng, D.; Robinson, D. B. : "A new two-constant equation of state", *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 1976, *15*, 59-63.

[8] Kwon, S.; bae, W.;Kim, H. : "High-Pressure Phase Behavior of CO_2 + *N*-Vinyl Caprolactam and CO_2 + *N*-Methyl Caprolactam Systems", *Journal of Chemical and Engineering Data*, 2005, 50(5), 1560-1563

[9] Laitinen, A.; Jantti, M. :"Solubility of 6-caprolcatam in supercritical carbon dioxide", *Journal of Chemical and Engineering Data*, 1996, 41, 1418-1420

[10] BASF technical data sheet and US patent :2,806,847; 2,806,848; 2,891,058, FR patent :1,421,336, GB patent :881,814, SU patent :413,146

[11] DDB database (1996)

[12] The Database for chemistry and materials science ; Design Institute for Physical Property Data