

이산화탄소와 α -Tetralol과의 2성분계 고압상평형 측정

변헌수·김춘호*·황영기**·곽철**

국립여수수산대학교 화학공학과, *한국에너지기술연구소 에너지환경연구부

**경남대학교 화학공학과

(1995년 8월 28일 접수, 1995년 11월 20일 채택)

High Pressure Binary Phase Equilibria Measurements of α -Tetralol with Carbon Dioxide

Hun-Soo Byun, Choon-Ho Kim*, Young-Gi Hwang**, and Chul Kwak**

Dept. of Chem. Eng., Yosu Nat'l Univ., Yosu 550-749, Korea

*Energy and Environmental Research Department, Korea Institute of Energy Research,
Taejon 305-343, Korea.

**Dept. of Chem. Eng., Kyungnam Univ., Masan 631-701, Korea.

(Received August 28, 1995, Accepted November 20, 1995)

요약 : 313.2K, 343.2K 그리고 373.2K 온도와 압력 6.0MPa에서 35.0MPa 범위까지 이산화탄소와 방향족 탄화수소인 1,2,3,4-tetrahydro-1-naphthol (= α -tetralol)과의 상평형 실험을 각 온도에서 압력을 변화시키면서 수행하였다. 상평형 장치는 기상과 액상을 동시에 순환시키는 순환형이 사용되었으며, 실험분석은 미량시료채취법으로 시료를 채취하여 분석하였다. 이산화탄소와 α -tetralol계의 실험은 기상과 액상에서의 상평형데이터 및 혼합물 밀도의 측정이 실험조건별로 이루어 졌다. 실험결과 일정압력에서 이산화탄소의 용해도는 액상에서 온도가 증가함에 따라 감소하였고, 기상에서 α -tetralol의 용해도는 온도가 증가할수록 증가하였다. 혼합물 밀도는 압력이 증가할수록 기상, 액상 모두 혼합물 임계밀도쪽으로 접근해 감을 알 수 있었다. 또한 열역학적 해석을 위하여 3차 상태방정식인 Peng-Robinson식을 이용하여 이산화탄소- α -tetralol계의 실험치를 상호 연관시켜 이론치를 계산하여 실험치와 비교한 결과 AAD가 K(1)의 경우 1.08%~8.93%이고 K(2)의 경우는 45.71%~72.34% 이었다.

Abstract: The binary phase equilibrium experiments of carbon dioxide/1,2,3,4 α -tetrahydro-1-naphthol(α -tetralol) system were conducted to get phase equilibrium and mixture density data at 313.2K, 343.2K and 373.2K and within pressure ranges of 6.0 MPa to 35.0MPa. The phase equilibrium apparatus was type that circulated the vapor and liquid phase, the expended volume measuring system was adopted to microsampling technique for the analysis. The phase equilibrium and mixture density data were obtained for carbon dioxide/ α -tetralol system from liquid and vapor phase. The mole fraction of carbon dioxide in liquid phase decreases and the mole fraction of α -tetralol in vapor phase increases at constant pressure according to increment of temperature, and both the densities of the vapor and liquid phase approach to the mixture critical density as the pressure increases at any temperature. For the thermodynamic analysis, the experimental data were correlated with Peng-Robinson equation in cubic equation of state and compared to theoretical values of carbon dioxide/ α -tetralol system. The AAD result was in the range of 1.08%~8.93% in the case of K(1), and was in the range of 45.71%~72.34% in the case of K(2).

1. 서 론

일반적으로 화학공업은 장치를 위주로 한 대량 생산 체제를 갖춘 반면, 정밀화학공업은 고도화된 기술에 의하여 다품종 소량 생산 방식을 취하며 연구 개발비의 비중이 크고 부가가치가 높은 제품을 생산하는 기술 집약 산업이다. 의약, 농약, 도료, 염료, 화장품, 향료, 사진재료, 계면활성제, 첨가제 등이 여기에 속한다. 우리나라는 현재 의약품, 농약, 염료공업 등에서 방향족 화합물의 수요가 증가하고 있으나, 이들 대부분의 원료 또는 중간 물질들은 전량 수입에 의존하고 있는 형편으로 그 수입량은 매년 증가 추세에 있다. 또한 정밀화학공업의 공정에 대한 기본 설계 및 공정조업기법 등과 같은 핵심공정기술은 국내기반이 취약하고, 해외의존도가 높다. 정밀화학공업에 대한 공정기술의 국내개발에 대하여는 일부기술이 개발, 활용되어온 사례가 있으나 순수한 국내 기술로 설계된 것은 소수에 불과하다.[1, 2] 또한 석유화학공업 뿐만 아니라 정밀화학공업 등을 포함한 모든 화학공업에서 해결 하고자 하는 목표는 에너지 절약과 동시에 환경오염을 최소화하며 고순도 순수화학물질을 분리하기 위해 초임계 유체를 이용하여 생성물과 부산물과의 분리하기 위한 자료로서 상평형 데이터가 필수적이다. 최근들어 고순도 순수화학물질을 분리하기 위해 초임계 유체를 이용한 실험 연구를 여러편 [3-6] 볼 수 있다.

석유공업에서의 저분자량 탄산수소나 천연가스에 대한 상평형데이터들은 많지 않은 편이나 실질적인 석탄액화나 가스화공정에서의 고온과 고압유지 등의 운전조건이 다성분 혼합물들의 의존성과 상호관련되어 있어 공정설계에 이용가능한 데이터는 매우 부족한 상황이다. 따라서 이산화탄소와 석탄유도체인 방향족탄화수소와의 고압 상평형데이터는 드문 실정이며, 이에관한 연구는 1978년에 Ng와 Robison[7]이 이산화탄소 α -toluene계에 대한 상평형 연구를 하였으며, Prausnitz 등[8]은 이산화탄소 α -tetralin계에 대한 연구를 수행한 바 있다. 최근에는 Inomata 등[9], Kim 등[10], Gude 등[11] 및 Chirico 등[12]도 이산화탄소와 방향족탄화수소계에 대하여 연구하였다. 그러나 아직 이산화탄소와 α -tetralol계에 대한 상평형 연구는 발표된 바 없다.

고압에서 석탄액화나 가스화 공정설계시 필요한 열역학 자료를 예측하기 위하여 많은 상태방정식연구가

진행되어 왔으나 주로 분자량이 작은 석탄유도체에 국한되어 왔을뿐 고압하에서 분자량이 큰 석탄유도체의 열역학적 특성을 정확하게 예측하는 방법은 거의 없었다.

본 연구는 분리공정의 설계와 조업을 하기 위한 필수적인 자료를 얻기 위해 현재 발표되지 않은 상평형 데이터를 얻는데 목적이 있으며 이러한 방향족 탄화수소를 혼합한 계들의 고압상평형데이터는 석탄액화 및 가스화공정에 필수적인 자료이다.

따라서 본 연구범위내에서 방향족 탄화수소인 α -tetralol과 이산화탄소와의 상평형실험을 온도 313.2K, 343.2K 및 373.2K에서 압력을 6.0~7.0MPa에서부터 약 35.0MPa까지 2~7MPa간격으로 변화시키면서 실험하였으며, 특히 각 온도 및 압력에서 이산화탄소와 α -tetralol와의 상평형데이터와 혼합물 밀도를 실험조건별로 제시하였다. 또한 상평형 실험치를 열역학적으로 해석하고자 Peng-Robinson상태방정식을 이용하여 이산화탄소- α -tetralol계에 대해 이론치를 추산하여 실험치와의 비교, 검토하였다.

2. 실 험

본 실험장치는 이미 보고한[13] 바와 같으므로 간단히 소개하고자 한다. Fig. 1에서 보는 바와같이 상온 상압에서 400K와 42MPa 범위까지 상평형실험을 할 수 있는 순환형 장치이다.

먼저 이산화탄소와 시료를 평형조 안으로 공급하기 위하여 이산화탄소의 경우는 증기압까지 액상으로 공급 될 수 있도록 봄베 밑부분까지 사이편을 넣는 것을 사용하였으며, 증기압 이상의 압력유지를 위해서는 가압펌프(Milton Roy : Model 042732)를 사용하여 공급하였다. 시료는 가압펌프에 의하여 주입되었다. 또한 압력상승으로 인한 안전을 위하여 안전밸브(Nupro model SS-4R-3A1)를 기체 순환 튜브에 연결하였으며, 장치내의 압력측정은 Heise gauge (Model CMM 104951)를 사용하였다. Heise gauge의 최대 압력은 42MPa이며 정확도는 전범위측정(full scale reading : 42MPa)내에서 $\pm 0.5\%$ 를 나타내고 있다.

장치의 중앙부분은 평형조, 순환 펌프, 시료밸브(sampling valve), 공기 항온조(air bath)로 구성되어 있다. 평형조(50ml : Jerguson liquid level gauge : Model 18-T-51)는 스테인레스 스틸로 제작 되었으

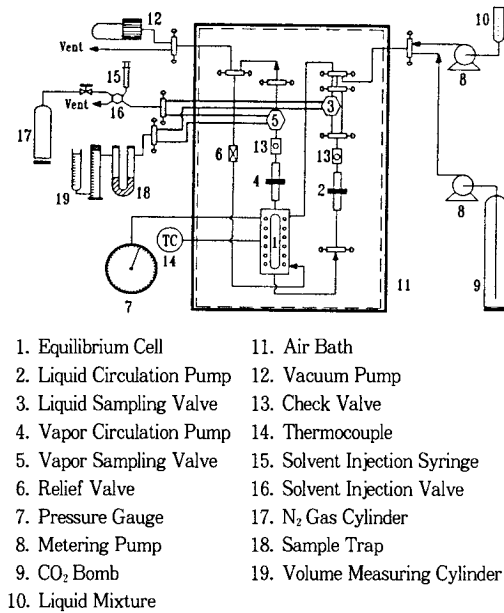


Fig. 1. A schematic diagram of experimental apparatus.

며, 상,하 2개의 1/2 NPT hole이 가공되어 있었으나 액체와 기체를 동시에 순환시키기 위해 우측에 2개의 1/8 NPT hole과 온도 감지를 위해 좌측에 1/8 NPT hole을 가공하여 사용하였다. 온도 측정은 평형조안에 Chromel-Alumel 열전대 (K type)를 설치하여 디지털 전압계(Hewlett-Packard 3455A)로 측정하였으며 측정오차는 $\pm 0.2K$ 를 보였다.

기체와 액체의 순환 펌프(Model : 속도발전기)는 회전운동을 상,하 왕복운동으로 바꾸어 주는 펌프몸체와 피스톤과 아마추어가 들어있는 실린더 및 실린더의 주위를 상,하 직선 왕복운동하는 영구자석으로 구성되어 있다. 실린더와 피스톤은 자성이 없고 316 stainless steel로 만들었으며, 아마추어는 자성이 있는 철로 제작 하였다. 액상과 기상의 왕복운동을 계속함으로써 혼합물의 펌핑유속은 약 10ml/min이다.

시료채취를 위한 sampling valve(Rheodyne Co. Model : 7010)는 20 μ l의 외부루우프(external loop)를 가진 vapor와 liquid sampling valve를 사용하였다. Vapor & liquid sampling valve의 외부 루우프 부피 보정을 위하여 본 실험은 장치내에 적당한 압력의 이산화탄소를 채운 후에 장치의 온도 및 압력을 일정하게 하고 평형상태로 만든 후 sampling valve

의 위치를 load 상태에서 inject 상태로 전환시킨다. 이때 외부 loop에 있는 이산화탄소는 부피 측정 실린더를 통과하게 되고 대기압으로 나온 팽창된 이산화탄소에 의해 부피 측정 실린더내의 물을 밀어낸다. 밀려난 물의 부피를 정확히 측정하여 이상기체 방정식을 사용하여 vapor & liquid sampling valve의 외부 loop에 있는 이산화탄소의 몰수를 계산할 수 있다. 외부 loop에 있던 이산화탄소의 몰수를 알게 되면 이산화탄소의 비용(specific volume)을 Vargaftik 방법[14]으로부터 구하여 외부 loop의 절대부피를 계산할 수 있다. 그 결과 vapor sampling valve와 liquid sampling valve는 각각 26.38 μ l과 22.68 μ l로 보정되었다.

평형조, 순환펌프, sampling valve 및 각종 연결밸브들은 항온조 안에 있다. 공기 항온조(air bath)를 가열하는 방법은 공기 항온조에 설치된 모터(1/2hp)에 의해 송풍기를 회전시켜 설치된 3KW 칸탈히터를 통과시켜 가열하였다. 공기 항온조 재질은 스테인레스 스틸 304로 제작하였고 온도조절은 온도조절기(PID type : REX C-1000)를 사용하였다. 이 때 항온조 온도차이는 0.5K 내의 측정 차이를 보였다.

시료분석을 위해 필요한 기구는 sampling trap(U-type), 부피측정실린더, HPLC용 solvent injection valve 및 GC로 구성되어 있으며, 일정온도와 압력하에서 시료채취는 sampling valve가 평형상태일때 sampling loop내의 일정량을 sampling trap(U-type)에 모아 vial에 채취하며, 동시에 부피측정실린더를 사용하여 이산화탄소의 양을 측정할 수 있었다. Solvent injection valve장치는 용매와 용질이 평형상태에 이르렀을 때 sampling valve를 회전시켜 일정량의 sample을 vial에 채취하는 장치이다. 이 경우 sample valve의 sample loop내부에서 출구까지 연결된 튜브 내에는 미량의 용질이 침전되어 있으므로 이의 회수는 HPLC에서 이용되는 solvent injection valve (Rheodyne Co. LTD, Syringe Loading Sample Injector : Model 7125)을 이용하여 이루어 졌다. 이 밸브를 이용하게 되면 sample 출구까지의 침전된 용질을 세척할 때 주입한 용매의 양을 정확히 알 수 있을 뿐 아니라 최소의 용매로 대부분의 용질을 회수 할 수 있다는 장점을 갖고 있다.

그외 실험장치에 사용된 각 밸브와 튜브들은 High Pressure Equipment Co.에서 구입하였다.

혼합물의 조성분석은 가스 크로마토 그래프(Hewlett

Packard : Model 5890A)를 사용하여 이루어 졌다. 검출기(detector)로는 FID를 사용하고 운반가스(carrier gas)는 He을 사용하였고, 컬럼(column)은 Supelco사의 Capillary컬럼 SE 54(25m×0.32mm×0.17m film thickness)이었으며, On-column주입식을 사용하였다. 분석방법은 Sample trap의 glass wool에 침전된 용질을 시료로 채취하여 일정량의 internal standard(I.S)를 첨가한 후 정량적으로 분석하기 위해 가스크로마토그래프를 이용하여 혼합물의 조성을 분석하였다.

α -tetralol의 분석은 용매로서 ethanol을 사용했으며, 대상물질에 해당되는 I.S.로는 p-nitrochlorobenzene을 선정하여 사용하였다. Integrator는 Hewlett Packard사의 HP 3396 integrator 이용하였으며, 시료주입을 자동으로 하기위해 Hewlett Packard사의 HP 7673A auto injector를 설치하여 사용하였다.

α -tetralol의 양(gm solute)을 정량적으로 계산하기 위해서는 Relative Response Factor(RRF)를 결정해야 하는데 이때 α -tetralol의 값은 1.65이었다. 또한 calibration하여 구한 α -tetralol 보정값을 이용하여 액상과 기상의 조성값을 구할 수 있으나 density meter 없이 혼합물의 밀도는 구할 수 없으므로, 본 연구에서는 액상과 기상의 조성값으로부터 sampling valve의 loop 부피를 측정하여 각 상의 조성값과 분자량만 알려지면 각 상의 밀도를 구할 수 있었다.

본 실험에 사용된 이산화탄소는 최소 99.9% 순도의 물질을 (주) 안전가스에서 공급받아 사용하였으며, α -tetralol은 97%+인 순도의 물질을 Aldrich Chem.사의 것을 더 이상 정제없이 사용하였다. G.C 분석시 internal standard로는 Aldrich Chem.사의 99% p-nitrochlorobenzene을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

본 실험을 수행한 목적은 석탄액화, 가스화 및 분리공정 설계에 필수적이며, 혼합물분리에 필요한 최적조건을 찾기 위하여 중요한 자료로 이용되는 상평형 데이터를 얻는 데 있다.

실험장치의 재현성에 대해서는 이미 연구 보고된 자료[13]에서 확인할 수 있으며, 모든 실험데이터를 취할 때에는 하나의 실험값을 구하기 위해 3번이상의 동일한 실험을 반복 수행하여 그 평균값을 취하였으며, 이산화탄소- α -tetralol계에서 동일실험 조건에

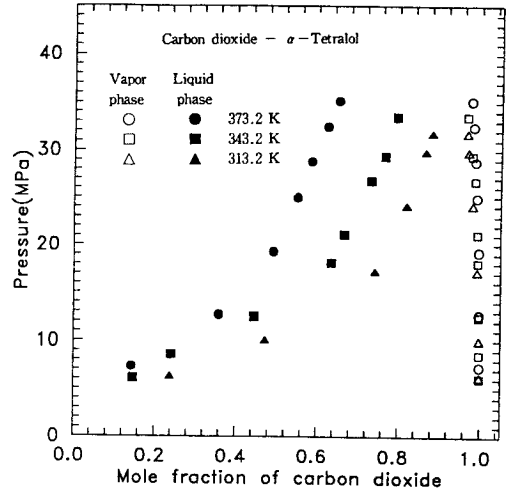


Fig. 2. Pressure as a function of mole fraction of carbon dioxide for carbon dioxide- α -tetralol system at different temperatures.

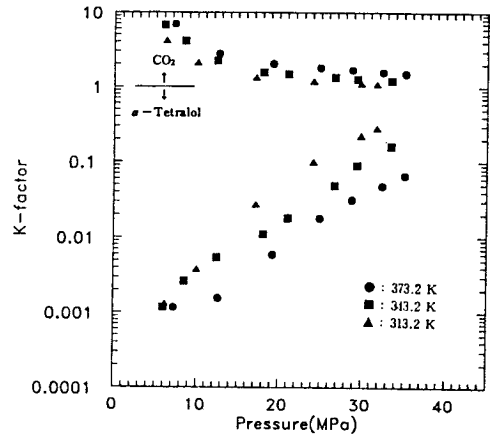


Fig. 3. Experimental K-factor as a function of pressure for carbon dioxide- α -tetralol system at different temperatures.

대해 실험을 수행하여 오차정도는 액상의 경우 평형 물분율의 평균은 ± 0.003 이었고, 기상의 경우는 평형 물분율의 평균은 ± 0.005 이었다.

석탄유도체의 대부분 성분이 벤젠고리형 방향족 화합물이므로 벤젠고리형의 방향족탄화수소인 α -tetralol은 실온 및 대기압에서 액상으로 존재하는 성분이며, 본 연구에서는 이를 대상물질로서 선정하여 이산화탄소와의 상평형데이터 및 혼합물 밀도를 얻기 위해 상평형실험을 수행하였다. 실험조건별 온도는 313.2K,

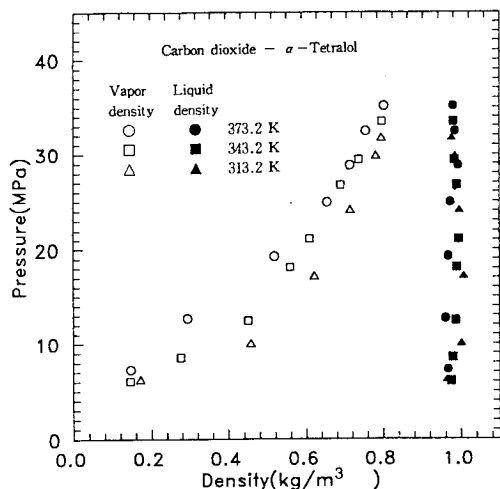


Fig. 4. Measured pressure as a function of vapor and liquid densities for carbon dioxide- α -tetralol system at different temperatures.

343.2K 그리고 373.2K이며, 각 온도에서의 물분율에 따른 상평형 실험치는 Fig. 2에 도시하였으며, 압력에 따른 K-factor를 Fig. 3에 나타내었다. 또한 혼합물 밀도에 따른 압력의 실험치를 Fig. 4에 도시하였다. 이산화탄소- α -tetralol계에 대한 Fig. 2~Fig. 4의 도시 자료는 Table 1에 나타내었다.

먼저 Fig. 2에서 보는 바와같이 이산화탄소- α -tetralol계의 혼합물 임계점이 이미 보고된[15] 이산화탄소- α -tetralone계와 이산화탄소 α -tetralin계 보다 더 높음을 알 수 있다. 이는 분자의 크기와 분자 구조의 차이 및 비등점의 차이 등에서 영향이 있음을 알 수 있다. 또한 이러한 관계는 각 온도에서의 상평형이 Raoult's 법칙에서 벗어나는 음의 편차(negative deviation)로 나타났다. 온도가 증가할수록 저압에서는 약간의 압력변화를 보였으나 고압에서는 많은 변화를 보였다. 또한 일정압력에서 이산화탄소의 용해도는 액상에서 온도가 증가함에 따라 감소하였고, 기상에서 α -tetralol의 용해도는 온도가 증가할수록 증가하였다. Fig. 3은 압력과 K-factor를 나타낸 그림으로서 기상의 경우 각 온도에 대하여 K-factor 값이 압력이 증가함에 따라 1에 접근해 감을 알 수 있으며, 이론적으로 혼합물의 임계압력에서 K-factor의 값은 1이므로 K-factor가 1에 접근하는 경향을 나타내는 것은 일정온도에서 압력이 증가할 때 이 혼합물은 임계점으로 접근하고 있음을 뜻한다. 구체적

Table 1. Phase Equilibrium Data for Binary Carbon Dioxide - α -tetralol System

Pressure (MPa)	Mole Fraction of CO ₂		K-factor(y/x)		Density $\times 10^{-3}$ (Kg/m ³)	
	Liquid(x)	Vapor(y)	K _{carbon dioxide}	K _{α-tetralol}	Liquid	Vapor
Temp. = 313.2K						
6.27	0.239	0.999	4.1799	0.0013	0.9644	0.1720
10.06	0.473	0.998	2.1099	0.0038	1.0022	0.4580
17.20	0.744	0.993	1.3346	0.0273	1.0087	0.6222
24.12	0.821	0.982	1.1961	0.1006	0.9969	0.7162
29.84	0.866	0.970	1.1201	0.2238	0.9859	0.7820
31.77	0.882	0.967	1.0963	0.2796	0.9778	0.7965
Temp. = 343.2K						
6.08	0.148	0.999	6.7500	0.0011	0.9756	0.1457
8.56	0.242	0.998	4.1239	0.0026	0.9801	0.2763
12.47	0.446	0.997	2.2354	0.0054	0.9878	0.4512
18.12	0.637	0.995	1.5635	0.0110	0.9911	0.5600
21.09	0.668	0.993	1.4880	0.0180	0.9960	0.6100
26.74	0.733	0.987	1.3465	0.0486	0.9907	0.6910
29.39	0.767	0.979	1.2764	0.0901	0.9850	0.7385
33.49	0.796	0.967	1.2148	0.1617	0.9819	0.7982
Temp. = 373.2K						
7.29	0.144	0.999	6.9375	0.0011	0.9674	0.1472
12.69	0.359	0.998	2.7827	0.0015	0.9612	0.2940
19.26	0.493	0.997	2.0223	0.0059	0.9688	0.5189
24.94	0.552	0.992	1.7971	0.0178	0.9742	0.6560
28.80	0.586	0.987	1.6843	0.0314	0.9941	0.7153
32.45	0.625	0.982	1.5712	0.0480	0.9860	0.7564
35.24	0.652	0.977	1.4984	0.0661	0.9811	0.8035

으로 K-factor의 접근 경향을 알아보면 이산화탄소의 경우는 약 1.50에 접근하는 반면 α -tetralol은 0.28의 값에 접근하고 있다. K-factor가 이론적인 값에 완전히 접근하지 않은 이유는 혼합물 임계압력 근처로 접근해 감에 따라 압력을 조금 변화 시켜도 두상이 하나의 유체상태로 나타나면서 급격한 상변화 현상이 발생하므로 실험을 수행하지 못한 점과 실험 장치의 한계에 부딪쳐 압력을 약 35 MPa내외까지 실험을 수행할 수 밖에 없기 때문이다. Fig. 4는 압력과 밀도의 관계를 나타낸 그림으로 액상의 경우는 혼합밀도의 변화가 거의 없으나, 기상의 경우는 낮은 압력에서는 온도의 변화에 따라 많은 변화를 보였으나 높은 압력으로 갈수록 온도에 따라 밀도의 변화가 거의 없는 것으로 나타났다. 이는 상평형 실험값과 서로 상반된 현상으로 나타났다.

한편 본 연구에서 이산화탄소- α -tetralol계에 대하여 측정된 실험데이터의 열역학적 특성을 해석하고자

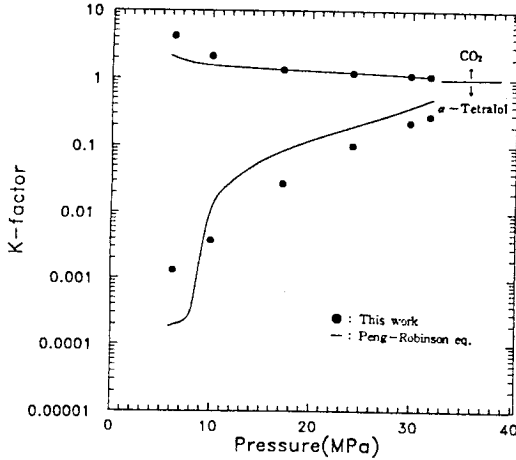


Fig. 5. Comparison of experimental and predicted K-factor from Peng-Robinson equation of state for carbon dioxide and α -tetralol system at temperature of 313.2K.

3차 상태방정식 중 Peng-Robinson[16] 상태방정식을 사용하여 계산된 결과와 실험치와의 비교, 검토를 시도하였다. Peng-Robinson식은 반데르 바알스(van der Waals) 경구항을 갖고 있으나 인력항에 따라 서로 다른 온도와 밀도 의존성을 갖고 있으므로 아래와 같이 표시된다.

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V^2 + 2Vb - b^2} \quad (1)$$

이 식으로부터 임계점의 항은 아래와 같다

$$b = 0.07780 \frac{R T_c}{P_c} \quad (2)$$

임계점이 아닌 다른 온도에서 구하는 식은 아래와 같이 표시된다.

$$a(T) = a(T_c) \alpha(T, \omega) \quad (3)$$

$$a(T_c) = 0.45724 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad (4)$$

$$\alpha(T, \omega) = [1 + K(1 - T_r^{1/2})]^2 \quad (5)$$

$$K = 0.37464 + 1.54226 \omega - 0.26992 \omega^2 \quad (6)$$

한편 혼합물에 대하여 a와 b에 대한 혼합법칙은 Peng-Robinson식에 의해 다음과 같이 주어졌다.

$$a_m = \sum \sum x_i x_j (a_i a_j)^{1/2} (1 - k_{ij}) \quad (7)$$

$$b_m = \sum x_i b_i \quad (8)$$

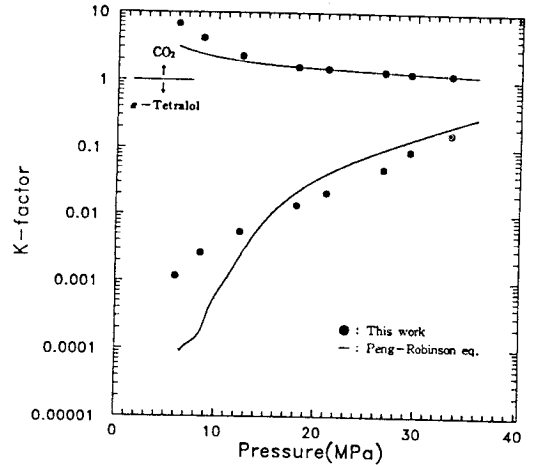


Fig. 6. Comparison of experimental and predicted K-factor from Peng-Robinson equation of state for carbon dioxide and α -tetralol system at temperature of 343.2K.

단 k_{ij} 는 실험값으로부터 결정되어 지는 상호작용 매개변수(binary interaction parameter)이다.

Peng-Robinson식에 사용된 순수성분의 물성치는 T_c , P_c 및 ω 값이므로 본 실험에서 사용된 α -tetralol의 T_c , P_c 및 ω 값이 발표되어 있지 않아, T_c 및 P_c 값은 Lyderson[17]의 group contribution방법을 사용하였으며, ω 값은 압축인자[18]식으로부터 구하였다. 이에 관한 값은 $T_c = 792.93K$, $P_c = 3.448MPa$ 그리고 $\omega = 0.430$ 으로 계산되었다.

Peng-Robinson상태방정식을 이용한 상평형 계산은 순수성분 물성치만을 갖고 열역학 물성치를 예측하기에 불충분하므로 실험데이터를 회귀분석하여 상호작용 매개변수(k_{ij})를 추산하여 상평형값을 계산하였다. 따라서 이산화탄소- α -tetralol계의 실험데이터를 이용하여 회귀분석한 결과 상호작용 매개변수값(k_{ij})이 온도가 313.2K와 343.2K일때는 0.075이었으며, 373.2K일때는 1.0이었다. 이에 관한 그림으로 온도 313.2K, 343.2K 그리고 373.2K에 대하여 압력과 K-factor와의 그림을 Fig. 5~Fig. 7에 나타내었다. 각 온도에서 이산화탄소와 α -tetralol과의 K(1)과 K(2)의 값을 비교한 결과 절대평균 편차[absolute average deviation(AAD)]가 313.2 K일때 8.93%와 45.71%, 343.2 K일때 2.21%와 72.34%이며, 373.2K일때 1.08%와 48.81%로 나타났다. 이산화탄소에 대한 K-factor인 K(1)값은 각 온도에서 좋은 일치

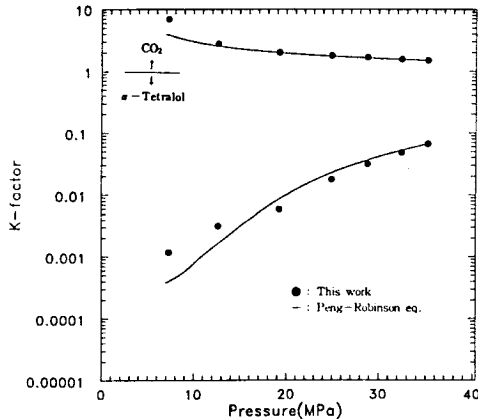


Fig. 7. Comparison of experimental and predicted K-factor from Peng-Robinson equation of state for carbon dioxide and α -tetralol system at temperature of 373.2K.

를 보이나 α -tetralol에 대한 K-factor인 K(2)값은 높은 편차를 보였다. 이렇게 높게 나타나는 편차에 대하여 알아보면 편차가 제일 높은 343.2K일때 K(2)값이 72.34%로 나타났는데 이러한 K-factor값 [K(2)]이 0.0011~0.1617 범위에 걸쳐 있는데 이는 기상에서 α -tetralol의 몰분율이 0.001~0.033에 걸쳐 있고, 액상에서 α -tetralol의 몰분율은 0.204~0.852에 걸쳐 있으므로 이들의 비를 나타내는 K-factor의 값은 기상에서 몰분율이 근소하게 변화하더라도 K-factor에 대한 편차는 크게 나타나는 데 기인되는 것이다. 이와 같은 편차의 크기는 Park 등[19]과 Kim 등[20]이 보고한 고압상평형에 관한 연구에서도 그 예를 찾아 볼 수 있다. 그러므로 편차는 비록 크게 나타났지만 모든 데이터를 보면 양호한 계산이라 판단된다. 따라서 Peng-Robinson식에 의해 계산된 값과 실험치와의 비교한 결과 잘 맞고 있음을 알 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 방향족탄화수소인 α -tetralol와 이산화탄소와의 이성분계 상평형데이터를 얻기 위한 목적으로 실험을 수행하였다. 313.2K, 343.2K 그리고 373.2K 온도와 압력 6.0MPa에서 35.0MPa 범위까지 이산화탄소- α -tetralol계의 상평형 실험을 각 온도

에서 압력을 변화시키면서 수행하였다. 장치는 순환형을 사용하였으며, 실험분석은 미량시료채취법으로 시료 채취 및 이산화탄소의 양도 동시에 분석하였다.

이산화탄소- α -tetralol계는 기상과 액상에서의 상평형데이터 및 혼합물 밀도를 실험조건별로 구하였으며, 그 결과 일정압력에서 이산화탄소의 용해도는 액상에서 온도가 증가함에 따라 감소하였고, 기상에서 α -tetralol의 용해도는 온도가 증가할수록 증가하였다. 혼합물 밀도는 압력이 증가할수록 기상, 액상 모두 혼합물 임계밀도쪽으로 접근해 감을 알 수 있었다. 또한 열역학적 해석을 위하여 3차 상태방정식인 Peng-Robinson식을 이용하여 이산화탄소- α -tetralol계의 이론치를 예측하여 실험치와 비교한 결과 좋은 일치율을 보였다.

사용기호

- k : binary interaction parameter
- K(1) : K-factor of carbon dioxide
- K(2) : K-factor of α -tetralol
- P : pressure(MPa)
- P_c : critical pressure(MPa)
- T : temperature(K)
- T_c : critical temperature(K)
- T_r : reducing temperature
- R : ideal gas constant
- V : mole volume(cm^3/mol)
- x,y : mole fraction
- ω : acentric factor

참고문헌

1. 국책연구사업개발사업 기획단, 정밀화학·공정기술 국책연구사업개발사업 추진 계획, 국책연구사업개발사업 공청회 토의 자료, 1989.
2. 이 철 호, 화학공업과 기술, 8, 516, 1990.
3. V. J. Krukonis and R. T. Kurnik, *J. Chem. Eng. Data*, 30, 247(1985).
4. H. Chang and D. G. Morrell, *J. Chem. Eng. Data*, 30, 74(1985).
5. C. S. Tan and J. Y. Weng, *Fluid Phase Equilibria*, 34, 37(1987).
6. R. S. Mohamed and G. D. Holder, *Fluid Phase*

- Equilibria*, **32**, 295(1987).
7. H. J. Ng and D. B. Robinson, *J. Chem. Eng. Data*, **23**, 4(1978).
 8. G. F. Chou, R. R. Forbert, and J. M. Prausnitz, *J. Chem. Eng. Data*, **35**, 26(1990).
 9. H. Inomata, K. Tuchiya, K. Arai, and S. Saito, *J. Chem. Eng. Jpn.*, **19**, 386(1986).
 10. C. H. Kim, A. B. Clark, P. Vimalchand, and M. D. Donohue, *J. Chem. Eng. Data*, **34**, 391(1989).
 11. M. T. Gude and A. S. Teja, "DIPPR Project 851 : Final Report 1990", 1991.
 12. R. D. Chirico, S. E. Knipmeyer, A. Nguyen and W. V. Steele, *J. Chem. Thermodyn.*, **25**, 1461 (1993).
 13. 변헌수, 김춘호, 광철, 화학공학, **30**, 387(1992).
 14. N. B. Vargaftik, "Handbook of Physical Properties of Liquid and Gases", 2nd ed., Hemisphere Publishing Corporation, New York(1975).
 15. 변헌수, 김춘호, 광철, 화학공학, **31**, 94(1993).
 16. D. Peng and D. B. Robinson, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **15**, 59(1976).
 17. A. L. Lydersen, "Estimation of Critical Properties of Organic Compounds", Univ. Wisconsin Coll. Eng., Eng. Exp. Stn. Rep. 3, Madison, Wis., April 1955.
 18. R. C. Reid, J. M. Prausnitz, and B. E. Poling, "The Properties of Gases & Liquids", Fourth Edition, McGraw-Hill Book Company, New York, NY(1987).
 19. 박상도, 김춘호, 최청송, 화학공학, **29**, 663 (1991).
 20. C. H. Kim, P. Vimalchand, and M. D. Donohue, *Fluid Phase Equilibria*, **31**, 299(1986).