

고압에서 CO₂-아세토니트릴과 CO₂-아크릴로니트릴계에 대한 상거동에 관한 연구

변 헌 수[†] · 김 윤 섭 · 임 중 균

여수대학교 화학공학과
(1998년 6월 19일 접수, 1998년 8월 13일 채택)

A Study on Phase Behavior of CO₂-Acetonitrile and CO₂-Acrylonitrile System at High Pressure

Hun-Soo Byun[†], Youn-Sop Kim, and Jong-Kyun Im

Department of Chemical Engineering, Yosu National University, Yosu 550-749, Korea
(Received June 19, 1998; accepted August 13, 1998)

요 약: 본 연구에서는 고압하에서 이산화탄소와 니트릴계인 아세토니트릴 (acetonitrile)과 아크릴로니트릴 (acrylonitrile)과의 이성분계에 대한 상평형데이터를 얻기 위해 실험을 수행하였다. 실험장치는 정지형으로서 본 실험을 위해 자체 제작하여 사용하였으며, 새로이 설계된 실험장치의 재현성과 정확도를 실험하기 위해 75 °C에서 이산화탄소-아세토니트릴계의 실험을 수행하여 McHugh 등[1]의 실험결과와 비교하였다. 이산화탄소와 아세토니트릴과의 이성분계 상거동 실험은 온도 55.0 °C, 75.0 °C, 그리고 100.0 °C에서 실험하였으며, 이때 압력은 2.4~14.5 MPa 범위였으며, 이산화탄소-아크릴로니트릴계의 상평형 실험은 온도 45.0 °C, 65.0 °C, 85.0 °C, 그리고 105.0 °C와 압력 1.6~13.9 MPa 근처까지 실험하였다. 두 계에 대해 동일한 압력에서 아세토니트릴과 아크릴로니트릴의 용해도는 온도가 증가함에 따라 증가함을 알 수 있다. 또한 두 계에 대한 혼합물 임계곡선에 나타내었다. 본 연구에서 실험한 결과를 Peng-Robinson상태방정식에 의해 계산하였으며, 그 결과 실험치와 계산치와의 좋은 일치를 보였다.

Abstract: In this work, high pressure binary phase equilibria data of carbon dioxide with acetonitrile and acrylonitrile were obtained experimentally. A new static type experimental apparatus was built to measure temperature, pressure and phase equilibria composition. The accuracy of the experimental apparatus was tested by comparing the measured phase equilibria data of the carbon dioxide-acetonitrile system at 75 °C with those of McHugh and coworkers. The binary phase behavior data of carbon dioxide-acetonitrile system were measured from 2.4 to 14.5 MPa at 55 °C, 75 °C and 100 °C. Also, the phase equilibria of the system carbon dioxide-acrylonitrile were measured from 1.6 MPa up to 13.9 MPa at 45 °C, 65 °C, 85 °C and 105 °C. The solubility of acetonitrile and acrylonitrile increases as the temperatures increases at constant pressure. Also, these two carbon dioxide-polar solute system have continuous critical-mixture curves that exhibit maximums in pressure at temperatures between the critical temperatures of carbon dioxide and acetonitrile or acrylonitrile. The experimental data obtained in this study were modeled using the Peng-Robinson equation of state. Good agreement between calculated and experimental results was observed.

Key words: CO₂-Acetonitrile, CO₂-Acrylonitrile, Binary System, Phase Behavior

1. 서 론

최근들어 에너지 비용 상승에 따른 새로운 분리기술에 대한 연구가 활발히 진행되고 있으며, 이와 관련된 상거동 자료는 장치 설계의 필수적인 자료로서 근래에도 많은 연구들이 진행되고 있다 [2,3]. 특히 고압상거동은 높은 효율의 분리기술 개발이라는 측면에서 매우 중요한 관심 기술이다. 따라서 화학공업의 발달에 따라 화학반응에 의한 생성물의 분리에 대한 연구도 광범위하게 진행되고 있으며, 특히 정밀화학제품을 비롯한 고순도 제품을 생산하기 위해서는 고순도 분리기술이 선행되어야 하며, 이에 관한 연구도 활발히 진행되고 있다. 이러한 연구는 초임계 유체를 이용한 분리기술이며, 이는 여러나라에서 각광을 받은 바 다양한 분야에서 연구가 진행되고 있다.

초임계유체에 대한 관심은 19세기 중엽부터였으나, 고압기술 부족과 두차레에 걸친 오일 파동 등으로 인하여 20세기 후반에 접어들면서 1879년에 Hannay와 Hogarth[4]에 의해서 초임계유체의 특

수한 용해 능력이 최초로 알려졌다. 그 이후 초임계 유체 추출에 관한 연구는 정밀화학공업, 식품공업 및 의약품공업 분야에서 많은 연구가 진행되었으며, 그 중 일부는 상업적으로 이용되고 있다. 따라서 초임계 유체를 이용한 분리기술을 분리공정에 적용하고자 많은 노력을 기울여 왔다. 그러나 초임계 추출 기술을 새로운 분야에 적용시킬 경우에 실험 데이터를 일반적인 열역학적 측면에서 해석하면 많은 어려움이 따르는데, 이는 임계점부근에서 혼합물의 상거동현상이 매우 복잡하게 일어나기 때문이다. 실제 초임계유체 추출 기술을 산업분야에 적용시켜보면 혼합물 성분은 분자의 크기, 형태, 구조 및 극성등이 모두 달라지게 되고, 심지어 혼합물의 성질도 제대로 확인되어 있지 않아 상평형특성을 제대로 이해하기가 매우 어려운 실정이다. 이와 같은 복잡한 상거동 현상을 해석하기 위해서는 비교적 해석하기 쉬운 이성분계 상거동 현상의 이해를 통해 접근하는 것이 용이하다고 판단된다.

일반 화학공업은 장치를 위주로 한 대량 생산 체제를 갖춘 것과는 달리 정밀화학 공업은 고도화된 기술에 의하여 다품종 소량 생산 방식을 취하며 연구 개발비의 비중이 크고 부가가치가 높은 제품을 생산하는 기술 집약 산업이다. 의약, 도료, 염료, 화장품, 계면활성제 및 첨가제등이 여기에 속한다. 또한 정밀 화학공업의 공정

[†] 주 저자 (e-mail: hsbyun@yosu.yosu.ac.kr)

에 대한 기본 설계 및 공정 조업 기법 등과 같은 핵심 기술은 국내 기반이 취약하고 해외 의존도가 높다. 정밀화학 공업에 대한 기술의 국내 개발에 대하여는 일부 기술이 개발, 활용되어 온 사례가 있으나, 순수한 국내 기술로 설계된 것은 소수에 불과하다[5].

최근 들어 고압하에서 상평형 측정을 위하여 시료채취 과정이 배제된 시각적 관찰에 의한 상분리 경계 및 임계곡선을 결정하는 실험 방법이 널리 사용되고 있다[2]. 그 중에서 간접 측정 방법인 시료채취 없이 상거동을 측정하는 방법으로 시료채취에 문제를 배제한 임계조건까지 상거동을 관찰할 수 있는 방법이다. 이 방법은 양론적인 테크닉이 요구되는 방법으로 사파이어 유리를 통한 내부 관찰에 의해 분석되며, 압력 및 온도의 변화에 따른 상분리를 관찰할 수 있으나, 대응선은 얻을 수 없는 것이 단점이며, 특히 평형조 내에 외란이 개입할 여지가 없기 때문에 임계영역까지도 상변화의 형태를 직접 관찰할 수 있다는 장점이 있다.

본 연구에서 채택한 시료는 쌍극자 모멘트의 값이 매우 큰 값을 가진 것으로서, 아세토니트릴(3.5D)과 아크릴로니트릴(3.5D)[6]을 이용하여 고압하에서 이산화탄소-아세토니트릴과 이산화탄소-아크릴로니트릴계의 이성분계에 대한 상거동의 경계곡선인 이슬점과 기포점을 각각 실험을 통하여 얻었다. 이산화탄소와 아세토니트릴과의 상거동 실험은 온도 55.0 °C, 75.0 °C, 그리고 100.0 °C에서 실험하였으며, 이때 압력은 2.4~14.5 MPa범위였으며, 이산화탄소-아크릴로니트릴계의 상평형 실험은 온도 45.0 °C, 65.0 °C, 85.0 °C, 그리고 105.0 °C와 압력 1.6~13.9 MPa범위까지 실험을 수행하였다. 또한 이산화탄소-아세토니트릴과 이산화탄소-아크릴로니트릴계에 대한 혼합물 임계점을 압력-온도(P-T) 관계상에 나타내었다. 본 연구에서는 Peng-Robinson상태방정식을 이용하여 계산하였으며, 그 결과 계산치와 실험치와의 관계를 해석하였다.

2. 실험

2.1. 시약

본 연구에 사용된 acetonitrile(순도 99.9%이상)과 acrylonitrile(순도 99%이상) 시약은 Aldrich Chem.사의 제품을 공급받아 더 이상 정제없이 그대로 사용하였으며, 실험에 사용된 이산화탄소는 최소 99.8% 이상 순도로서 대성산소(주)에서 공급받아 그대로 사용하였다.

2.2. 실험장치

본 연구에 사용된 고압 상평형 실험장치는 상온, 상압에서 250 °C와 300 MPa까지의 온도, 압력범위에서 상거동 실험을 할 수 있는 variable-volume view cell을 이용한 정지형 장치를 자체에서 설계 제작하여 사용하였으며, 실험장치도는 Figure 1과 같다. Figure 1에서 보는 바와 같이, 전체구성도를 살펴보면, 왼쪽에 위치한 부분은 압력발생 장치로서 압력발생기와 압력계이지 부분으로 나눈다. 먼저 혼합물의 압력을 측정하기 위해 압력발생기로 적당한 압력을 가한다. 이때 압력발생기 (High Pressure Equipment Co., Model 37-5.75-60)와 압력계이지 (Heise gauge, Dresser Industries, Model CM-124914, accuracy: ±0.06 MPa) 및 view cell 내부의 피스톤은 서로 연결되어 있다. 따라서 압력전달 과정은 압력발생기 끝부분에 three way valve을 부착하여 한쪽은 물병과 연결하고 다른 한쪽은 압력계이지 및 view cell 내부의 피스톤과 연결되어 있다. Three way valve를 조작하여 압력발생장치(십자회전형)를 시계반대방향으로 회전시키면 물병의 물이 흡입되고 시계방향으로 돌리면 압력발생기 내부에서 물을 밀어 줌으로서 압력계이지와 view cell 내부의 피스톤에 압력을 발생시킬 수 있다. 이때 피스톤에 의해 veiw cell내부의 부피가 감소하다 어느 한계부피에 도달하면 압력이 급격히 증가한다. 증가된 압력은 압력계이지에 의

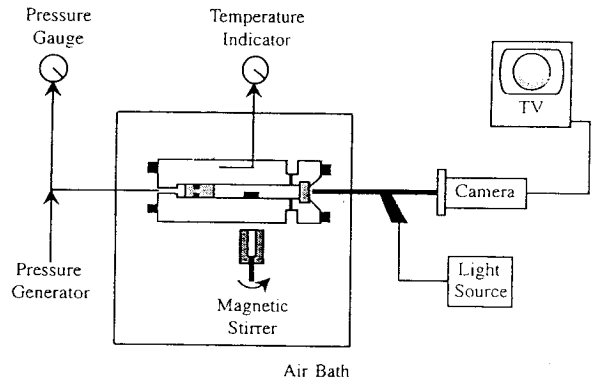


Figure 1. Schematic diagram of the experimental apparatus used in this study.

해 이뤄진다. 중간부분은 온도 평형유지 부분으로서 일정온도를 유지시키는 공기향온 조(air bath)와 상평형을 유지시키는 variable volume view cell로 나눈다. 공기향온조는 온도를 일정하게 유지시키기 위해 만들었으며, 보온을 위해 30 mm의 유리섬유로서 단열하였다. 공기향온조의 온도조절은 PID type의 온도조절기 (Han Young Co., Model DX9)를 설치하여 조절하였다. 이때 향온조 내의 온도차이는 ±0.2 °C내의 만족할 만한 측정차이를 보였다. Variable volume view cell은 view cell 자체, 투명한 사파이어 유리, 그리고 피스톤으로 구성되어 있다. View cell장치의 재질은 고강도를 지닌 오스테나이트인 스테인레스 합금 Nitronic[®] 50 (Armco Specialty Steels Corp.)이며, 외경이 7.0 cm, 내경 1.59 cm, 길이 23 cm이며, 사용가능 부피 (working volume)는 ~28 cm³으로 구성되어 있다. Cell내의 피스톤의 길이는 2.54 cm이고, 하나의 O-ring을 끼워 cell내를 움직이게 한다. 또한 Cell의 앞부분에는 투명한 사파이어 유리 (General Ruby and Sapphire Corp.)를 설치하며, 이것의 직경은 1.9 cm이며 두께도 1.9 cm로 되어있다. 설치시 cell내의 혼합물의 유출을 막기 위해 직경 주위에 O-ring과 뒷받침 링 (backup ring)을 끼워 적절히 cell에 맞추어 설치한다. View cell의 온도측정은 디지털 멀티미터(YOKOGAWA, Model 7563, accuracy ±0.005%)에 RTD(platinum resistance thermal : Thermometrics Corp., Class A)를 연결하여 측정하였다. 이때 RTD는 veiw cell의 열이 잘 전달될 수 있게 표면에 부착하였다.

오른쪽 부분은 측정 장치부로서, Borescope, 카메라 그리고 비디오 모니터로 구성되어 있다. View cell 내부에서 일어나는 혼합물의 현상을 사파이어 유리로 통하여 외부에 설치되어 있는 borescope(Olympus Corp., Model R100-038-000-50)에 의해 관찰되는 데, 이와 연결된 CCD 카메라(WATEC Co., Model WAT-202B)를 사용하여 비디오 모니터(Samsung, Model SPM-14HC)을 통하여 유체의 현상을 볼 수 있게 하였다. 이때 연결된 Fiberoptic 케이블은 고밀도 조명기 (Olympus Optical Co., Model ILK-5)와 view cell내에 투과 빛을 borescope에 전달하기 위해 연결되어 있는 것이다. View cell내의 용액은 셀 외부의 자석에 의해 내부의 자석 막대를 움직이게 함으로서 혼합이 이루어지게 하며, 이때 적당한 온도와 압력에서 상평형에 도달시킨다.

2.3. 실험방법

먼저 실험을 수행하기 앞서, 고온 및 고압에서 view cell내의 용매 분해 혹은 원하지 않는 반응물질(산소등)이 존재함으로써 불필요한 물질들을 제거하기 위하여 질소로서 여러번 purge한다. 만약 용매가 에틸렌인 경우에는 산소 등을 완전히 제거시켜야 한다. 만

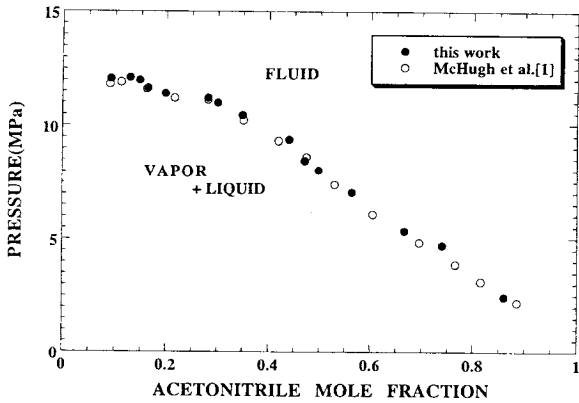


Figure 2. Comparison of mole fraction for the carbon dioxide-acetonitrile system obtained in this study with data of McHugh and coworkers at 75.0 °C.

약 실험에서 원하는 용매가 선택되면, 그 용매로서 다시 3~4회 정도 purge한 다음 시료물질을 약 0.3 g(허용오차 : ±0.002 g) 저울에 측정하여 view cell내에 넣은 후 장치의 일부를 setting한다. 원하는 용매를 주입하기 위해 본 실험에서 제작된 조그만한 고압 용기(~50 cc)내에 용매를 주입한 후 평량한 다음 view cell내에 약 5~7 g(허용오차 : ±0.002 g)을 주입한다. View cell내에 주입된 양을 알기위해 용매의 주입 전과 주입 후의 양을 저울에 측정하여 용매의 양을 알 수 있다. 그 후 장치를 완전히 setting 시키고 하나의 상(1-phase)에 도달시키기 위하여 임의의 압력에 일정하게 두고 온도를 적당한 온도까지 계속 증가시키면서 view cell내의 magnetic bar를 서서히 움직여 본다. 만약 본 연구에서 수행된 니트릴계와 용매가 서서히 용해되어 원활하게 magnetic bar가 움직여지면 적당한 압력까지 올려 하나의 상으로 만든다. 하나의 상에 도달하였다면 니트릴계-용매 혼합물의 온도와 압력을 그대로 두고 약 한시간 이내에 상평형에 도달한다. 이때 view cell내부의 온도가 200 °C 이하인 경우에는 ±0.2 °C 범위내에서 오차가 발생하였다. 원하는 온도, 압력에서 상평형에 도달하였다면, 그때 임의의 온도에서 기포점 (bubble point)과 이슬점 (dew point)에 도달할 때까지 서서히 압력을 내린다. View cell내의 현상에서 기포점은 기포가 처음생기는 순간으로 정의되며, 이슬점은 이슬이 처음 맺이는 순간으로 정의된다. 기포점과 이슬점을 얻은 후, 다시 압력을 가하면 하나의 상으로 다시 돌아온다. 이때 혼합물에 대한 성질 및 물성변화는 없으므로 반복 실험은 원하는 온도에서 계속 가능하다. 이때 하나의 점을 얻은 데 최소한 3회 이상의 반복 실험하여 평균을 계산하여 자료로 선정하였다. 얻은 실험결과와 재현성은 ±0.05 MPa 오차범위 내에서 결정되었다. 위와 같은 실험을 다른 계에 대해서도 계속 적용하였다.

3. 실험결과 및 고찰

본 연구에서는 고압하에서 니트릴계인 아세토니트릴과 아크릴로니트릴을 포함하는 이산화탄소와의 상거동을 도출하기 위해 실험을 수행하였다. 본 실험의 장점은 상평형 측정시 시료채취없이 시각적 관찰에 의해 상분리 경계를 결정하는 실험이다. 자체 제작한 실험장치의 재현성과 정확도를 시험하기 위해 이산화탄소-아세토니트릴계의 75.0 °C에서 상평형 실험자료를 얻었다. 본 연구에서 얻은 실험치와 McHugh등[1]의 자료와 비교하여 Figure 2에 나타내었다. Figure 2에서 보는 바와 같이 비교결과 좋은 일치를 보였

Table 1. Pressure-composition Data for the Carbon Dioxide-acetonitrile System. BP is a Bubble Point and DP is a Dew Point

| Temp. = 55.0 °C | | | Temp. = 75.0 °C | | |
|----------------------------|----------------|------------|----------------------------|----------------|------------|
| Mole Fraction Acetonitrile | Pressure (MPa) | Transition | Mole Fraction Acetonitrile | Pressure (MPa) | Transition |
| 0.860 | 2.38 | BP | 0.860 | 2.45 | BP |
| 0.740 | 4.08 | BP | 0.740 | 4.72 | BP |
| 0.667 | 4.79 | BP | 0.667 | 5.35 | BP |
| 0.564 | 5.79 | BP | 0.564 | 7.05 | BP |
| 0.498 | 6.50 | BP | 0.498 | 8.05 | BP |
| 0.471 | 6.56 | BP | 0.471 | 8.45 | BP |
| 0.411 | 7.41 | BP | 0.411 | 9.38 | BP |
| 0.349 | 8.06 | BP | 0.349 | 10.45 | BP |
| 0.301 | 8.46 | BP | 0.301 | 10.99 | BP |
| 0.282 | 8.69 | BP | 0.282 | 11.20 | BP |
| 0.198 | 8.92 | BP | 0.198 | 11.40 | BP |
| 0.164 | 9.25 | BP | 0.164 | 11.65 | BP |
| 0.148 | 9.30 | BP | 0.148 | 11.99 | BP |
| 0.129 | 9.44 | BP | 0.129 | 12.10 | BP |
| 0.092 | 9.60 | BP | 0.092 | 12.06 | DP |
| 0.067 | 9.65 | BP | 0.067 | - | - |
| 0.040 | 9.61 | DP | 0.040 | no transition | (1-phase) |

| Temp. = 100.0 °C | | |
|----------------------------|----------------|------------|
| Mole Fraction Acetonitrile | Pressure (MPa) | Transition |
| 0.860 | 3.00 | BP |
| 0.740 | 5.86 | BP |
| 0.667 | 7.08 | BP |
| 0.564 | 9.06 | BP |
| 0.498 | 10.56 | BP |
| 0.471 | 10.75 | BP |
| 0.411 | 12.07 | BP |
| 0.349 | 13.13 | BP |
| 0.301 | 13.85 | BP |
| 0.282 | 14.19 | BP |
| 0.198 | 14.44 | BP |
| 0.164 | 14.54 | BP |
| 0.148 | 14.16 | DP |
| 0.129 | 14.06 | DP |
| 0.092 | - | - |

다. 실험 수행과정에서 하나의 자료를 얻기 위해 2회 이상의 실험을 수행하여 그 평균을 실험자료로 채택하였으며, 장치의 재현성은 적어도 ±0.05 MPa 범위내의 정확도로 보였다.

이산화탄소-아세토니트릴계는 온도 55.0 °C, 75.0 °C 및 100.0 °C에서 압력 2.4~14.0 MPa범위까지 실험하였으며, 이에 관한 자료는 Table 1과 Figure 3에 나타내었다. 이산화탄소-아크릴로니트릴계는 온도 45.0 °C, 65.0 °C, 85.0 °C 및 105.0 °C에서 압력 1.6~13.5 MPa범위까지 실험을 수행하였으며, 이에 관한 자료는 Table 2와 Figure 4에 나타내었다. Figure 3에서 보는 바와 같이 이산화탄소-아세토니트릴계는 온도가 증가함에 따라 혼합물 임계점이 증가함을 알 수 있으며, 일정압력에서 온도가 증가함에 따라 이산화탄소의 용해도가 감소함을 알 수 있다. 각각의 온도에서 혼합물 임계점은 9.65 MPa(55.0 °C), 12.08 MPa(75.0 °C) 및 14.60 MPa(100.0 °C)이었으며, 이에 관련된 자료는 Figure 3과 Figure 5에 나타내었다. Figure 5에서 보는 바와 같이 실선으로 그은 선은 이산

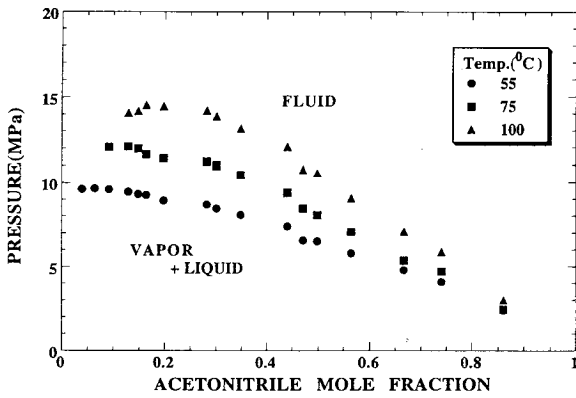


Figure 3. Experimental isotherms for the carbon dioxide-acetonitrile system at 55.0, 75.0 and 100.0 °C.

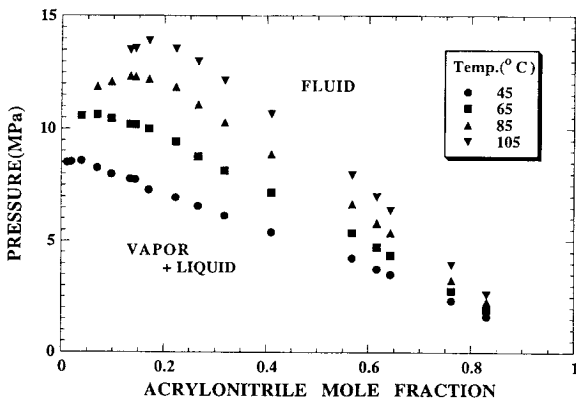


Figure 4. Pressure-composition isotherms for the carbon dioxide-acrylonitrile system at 45.0, 65.0, 85.0 and 105.0 °C.

화탄소[6]와 아세토니트릴의 증기압이며[8], 점선으로 구성된 궤적은 Peng-Robinson 상태방정식에 의해 얻은 임계곡선을 나타내었고, 오픈원 (open circles)모양의 점은 본 실험에서 얻은 혼합물 임계점들이다. 그 결과 아세토니트릴과 이산화탄소의 이성분계는 McHugh와 Krukonic[9]가 분류한 전형적인 Type-I의 형태이다. 이산화탄소-아세토니트릴계의 3가지 온도에서 삼상은 관찰되지 않았다.

Figure 4에서 보는 바와 같이 이산화탄소-아크릴로니트릴계는 온도가 증가함에 따라 혼합물 임계점이 증가함을 알 수 있으며, 일정압력에서 온도가 증가함에 따라 아크릴로니트릴의 용해도도 증가하였다. 혼합물의 임계점은 45.0 °C일 때 8.55 MPa이며, 65.0 °C일 때 10.60 MPa, 85.0 °C일 때 12.30 MPa, 105.0 °C일 때 13.53 MPa 이었다.

Figure 6에서 보는 바와 같이 실선은 이산화탄소와 아크릴로니트릴의 순수 증기압이며[6,10], 점선으로 구성된 궤적은 Peng-Robinson 상태방정식의 최적 파라미터(k_{ij} , η_{ij})를 얻은 값으로 계산하여 혼합물 임계점으로 임계곡선을 나타내었고, 오픈원 (open circles) 모양의 점은 본 실험에서 얻은 혼합물 임계점들이다. 그 결과 아크릴로니트릴과 이산화탄소의 이성분계는 전형적인 Type-I의 형태이다[9,12]. 이산화탄소-아크릴로니트릴계는 임의의 온도에서 삼상(LLV)의 형태는 관찰되지 않았다.

이산화탄소-아세토니트릴과 이산화탄소-아크릴로니트릴계를 혼합물 임계점에 대해 서로 비교하면 이산화탄소-아세토니트릴계보

Table 2. Pressure-composition Data for the Carbon Dioxide-acrylonitrile System. BP is a Bubble Point and DP is a Dew Point

| Temp. = 45.0 °C | | | Temp. = 65.0 °C | | |
|-----------------------------|----------------|------------|-----------------------------|----------------|------------|
| Mole Fraction Acrylonitrile | Pressure (MPa) | Transition | Mole Fraction Acrylonitrile | Pressure (MPa) | Transition |
| 0.831 | 1.60 | BP | 0.831 | 1.92 | BP |
| 0.761 | 2.31 | BP | 0.761 | 2.76 | BP |
| 0.643 | 3.48 | BP | 0.643 | 4.34 | BP |
| 0.617 | 3.73 | BP | 0.617 | 4.72 | BP |
| 0.568 | 4.23 | BP | 0.568 | 5.37 | BP |
| 0.410 | 5.40 | BP | 0.410 | 7.17 | BP |
| 0.318 | 6.13 | BP | 0.318 | 8.13 | BP |
| 0.267 | 6.56 | BP | 0.267 | 8.75 | BP |
| 0.223 | 6.94 | BP | 0.223 | 9.42 | BP |
| 0.170 | 7.29 | BP | 0.170 | 10.00 | BP |
| 0.144 | 7.75 | BP | 0.144 | 10.18 | BP |
| 0.134 | 7.77 | BP | 0.134 | 10.19 | BP |
| 0.097 | 7.99 | BP | 0.097 | 10.46 | BP |
| 0.069 | 8.27 | BP | 0.069 | 10.63 | BP |
| 0.038 | 8.58 | BP | 0.038 | 10.58 | DP |
| 0.018 | 8.53 | DP | 0.018 | - | - |
| 0.011 | 8.50 | DP | - | - | - |

| Temp. = 85.0 °C | | | Temp. = 105.0 °C | | |
|-----------------------------|----------------|------------|-----------------------------|------------------------|------------|
| Mole Fraction Acrylonitrile | Pressure (MPa) | Transition | Mole Fraction Acrylonitrile | Pressure (MPa) | Transition |
| 0.831 | 2.26 | BP | 0.831 | 2.59 | BP |
| 0.761 | 3.24 | BP | 0.761 | 3.93 | BP |
| 0.643 | 5.37 | BP | 0.643 | 6.37 | BP |
| 0.617 | 5.79 | BP | 0.617 | 6.99 | BP |
| 0.568 | 6.65 | BP | 0.568 | 7.94 | BP |
| 0.410 | 8.87 | BP | 0.410 | 10.65 | BP |
| 0.318 | 10.27 | BP | 0.318 | 12.13 | BP |
| 0.267 | 11.06 | BP | 0.267 | 12.99 | BP |
| 0.223 | 11.85 | BP | 0.223 | 13.54 | BP |
| 0.170 | 12.21 | BP | 0.170 | 13.90 | BP |
| 0.144 | 12.31 | BP | 0.144 | 13.55 | BP |
| 0.134 | 12.33 | BP | 0.134 | 13.50 | DP |
| 0.097 | 12.10 | DP | 0.097 | - | - |
| 0.069 | 11.87 | DP | 0.069 | no transition(1-phase) | - |
| 0.038 | - | - | - | - | - |

다 이산화탄소-아크릴로니트릴계가 현저히 낮음을 알 수 있다.

본 연구에서 수행하여 얻은 실험 자료를 Peng-Robinson 상태방정식을 이용하여 계산 하였다. 상태 방정식을 간단히 소개하면, Peng-Robinson 상태방정식[11]의 혼합법칙은 다음과 같다.

$$a_{mix} = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij} \quad (1)$$

$$a_{ij} = (a_{ii} a_{jj})^{0.5} (1 - k_{ij}) \quad (2)$$

$$b_{mix} = \sum_i \sum_j x_i x_j b_{ij} \quad (3)$$

$$b_{ij} = 0.5[(b_{ii} + b_{jj})(1 - \eta_{ij})] \quad (4)$$

여기서 k_{ij} 와 η_{ij} 는 혼합물 파라미터이며, 실험치와 계산치에 의한 압력-조성 관계에 의해 결정되었다. a_{ii} 와 b_{ii} 는 Peng-Robinson 상태식에 의해 정의된 순성분의 파라미터이다. 이들 혼합법칙에 이용되는 퓨가시티계수에 대한 식은 이미 보고된 문헌을 이용하였다 [8]. Table 3은 이산화탄소, 아세토니트릴 및 아크릴로니트릴에 대

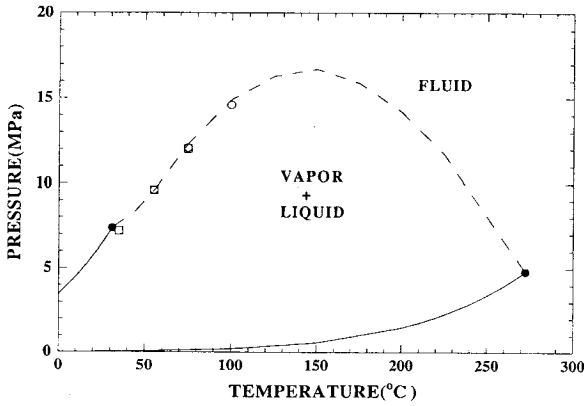


Figure 5. Pressure-temperature diagram for the carbon dioxide-acetonitrile system. The solid line and the closed circles represent the vapor-liquid lines and the critical point for pure carbon dioxide and acetonitrile[3]. The open circles are critical points determined from isotherms measured in this study. The open squares represent McHugh et al. data at 35 °C, 55 °C and 75 °C. The dash lines represent calculation obtained using Peng-Robinson equation of state with k_{ij} equal to 0.090 and η_{ij} equal to 0.005.

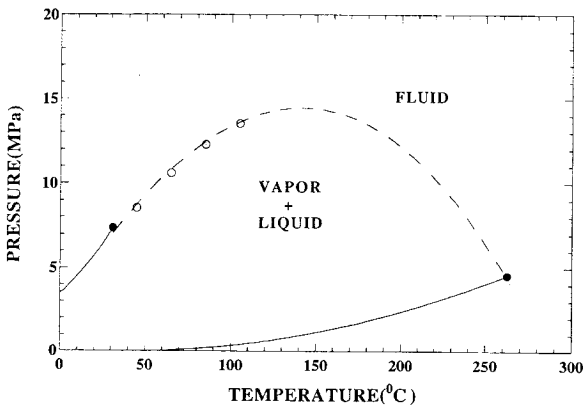


Figure 6. Pressure-temperature diagram for the carbon dioxide-acrylonitrile system. The solid line and the closed circles represent the vapor-liquid lines and the critical point for pure carbon dioxide and acrylonitrile[3]. The open circles are critical points determined from isotherms measured in this study. The dash lines represent calculation obtained using Peng-Robinson equation of state with k_{ij} equal to 0.060 and η_{ij} equal to -0.020.

한 순성분의 임계온도, 임계압력, 그리고 이심인자 (acentric factor)이며[7], 이러한 자료는 Peng-Robinson 상태방정식에 이용된다.

이산화탄소-아세토니트릴계에 대한 혼합물 파라미터의 값은 $k_{ij} = 0.090$ 과 $\eta_{ij} = 0.005$ 이며, 이 파라미터 값은 75 °C에서 P-x관계의 곡선을 실험치와 계산치를 그려 가장 좋은 일치를 보이는 값을 채택하였다. 이 값을 이용하여 75.0 °C의 두 온도인 55.0 °C와 100.0 °C에서도 적용하여 실험치와 계산치를 비교한 결과를 Figure 7에 나타내었다. 따라서 이산화탄소-아세토니트릴계에 대한 혼합물 파라미터 값의 결정으로 혼합물에 대한 임계곡선을 Figure 4에 점선으로 보였다. 계산된 혼합물 임계곡선은 전형적인 Type-I과 같으며, 실험치와 좋은 일치를 나타내었다. 이러한 관계는 아세토

Table 3. Pure Component Parameters[7] Used with the Peng-Robinson Equation of State

| Component | T_c (°C) | P_c (MPa) | Acentric Factor |
|----------------|------------|-------------|-----------------|
| Carbon Dioxide | 31.1 | 7.39 | 0.225 |
| Acetonitrile | 274.8 | 4.83 | 0.327 |
| Acrylonitrile | 262.8 | 4.56 | 0.350 |

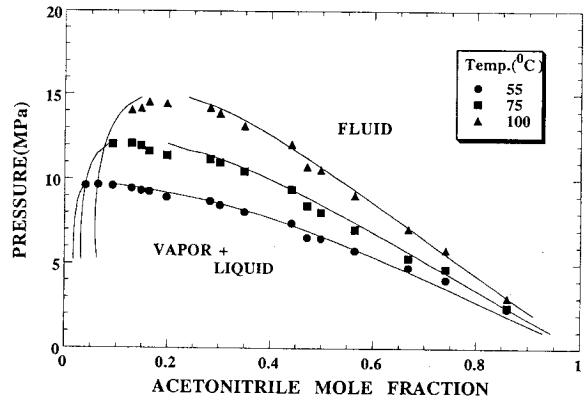


Figure 7. A comparison of the experimental data(symbols) for the carbon dioxide-acetonitrile system with calculations(solid lines) obtained with Peng-Robinson equation of state with k_{ij} equal to 0.090 and η_{ij} equal to 0.005.

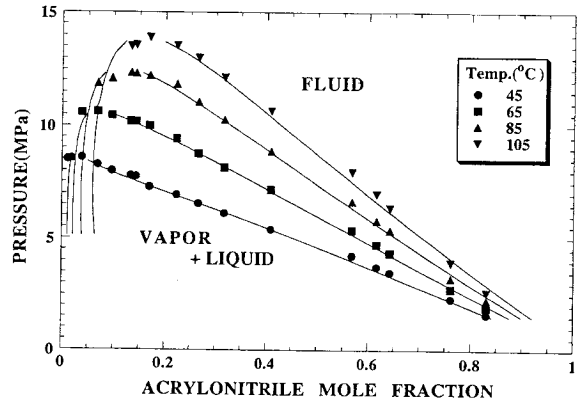


Figure 8. A comparison of the experimental data(symbols) for the carbon dioxide-acrylonitrile system with calculations(solid lines) obtained with Peng-Robinson equation of state with k_{ij} equal to 0.060 and η_{ij} equal to -0.020.

니트릴의 쌍극자모멘트가 상태식내에 임의의 향으로서 포함하고 있지 않지만, 쌍극자 모멘트가 큼(3.5D)에도 불구하고 실험결과와 상거동과 Peng-Robinson 상태식과의 압력-조성 관계가 좋은 일치를 보이고 있다.

Figure 8은 Peng-Robinson 상태방정식의 혼합물 파라미터값이 $k_{ij} = 0.065$ 와 $\eta_{ij} = -0.020$ 에서 온도 45.0 °C, 65.0 °C, 85.0 °C 및 105.0 °C에 대한 이산화탄소-아크릴로니트릴계의 압력-조성관계 등온곡선을 나타내었다. 혼합물 파라미터 결정은 85 °C에서 계산치와 실험치간의 오차가 최소가 되는 값을 선정하였다. 이 파라미터 값을 이용하여 혼합물 임계곡선을 Figure 5에 나타내었다. Figure

5에서 보는 바와 같이 각 온도에서 실험 임계치와 계산치가 좋은 일치를 보였다. 또한 상태식에서는 설명되어 있지 않지만 아크릴로니트릴의 쌍극자 모멘트(3.5D)가 큼에도 불구하고 극성과 비극성의 혼합물에서 좋은 일치를 나타내었다.

4. 결 론

본 연구에서는 고압하에서 이산화탄소-아세토니트릴계와 이산화탄소-아크릴로니트릴계의 이성분계에 대한 상평형자료를 얻기 위해 실험을 수행하였다. 실험장치는 본 실험을 위해 자체 제작하여 사용하였으며, 새로이 설치된 실험장치의 재현성과 정확도를 실험하기 위해 이산화탄소-아세토니트릴계의 75 °C에서 실험하여 비교하였다. 이산화탄소와 아세토니트릴과의 이성분계 상거동 실험은 온도 55.0 °C, 75.0 °C, 그리고 100.0 °C에서 실험하였으며, 이때 압력은 2.4~14.5 MPa범위였으며, 이산화탄소-아크릴로니트릴계의 상평형 실험은 온도 45 °C, 45.0 °C, 65.0 °C, 85.0 °C, 그리고 105.0 °C에서 압력 1.6~13.9 MPa근처까지 실험하였다. 두 계에 대해 동일한 압력에서 용질의 용해도는 온도가 증가함에 따라 증가함을 알 수 있다. 또한 두 계에 대하여 혼합물 임계곡선을 나타내었다.

본 연구에서 실험한 결과를 Peng-Robinson상태방정식으로 계산하였으며, 그 결과 극성-비극성계임에도 불구하고 실험치와 계산치와의 좋은 일치를 보였다.

참 고 문 헌

1. Byun, H. S., Hasch, B. M. and McHugh, M. A., *Fluid Phase Equilibria*, **115**, 179(1996).
2. Deiter, U. K. and Schneider, G. M., *Fluid Phase Equilibria*, **29**, 145(1986).
3. 최은주, 여상도, 한국화학공학회 '97추계학술발표회 논문집, **3**, 2865(1997).
4. Hanndy, J. B. and Hogarth, J., *Proc. Royal Soc., London*, **30**, 484(1879).
5. 이철호, 화학공업과 기술, **8**, 516(1990).
6. Vargaftik, N. B., "Handbook of Physical Properties of Liquids and Gases", 2nd ed., Springer-Verlag, New York, NY(1975).
7. Reid, R. C., Prausnitz, J. M. and Polling, B. E., "The properties of Gases and Liquids", 4th ed., McGraw-Hill, New York, NY(1987).
8. Mousa, A. H. N., *J. Chem. Thermodynamics*, **13**, 201(1981).
9. McHugh, M. A. and Krukonic, V. J., "Supercritical Fluid Extraction: Principle and Practice", 2nd ed., Butterworth, Stoneham, MA(1993).
10. Grayson, M., "Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology", Vol. 1, 3th ed., Johns Wiley & Sons, New York, NY(1978).
11. Peng, D. Y. and Robinson, D. B., *Ind. & Eng. Chem. Fundam.*, **15**, 59(1976).
12. Scott, R. L. and van Konynenburg, P. B., *Discussions Faraday Soc.*, **49**, 87(1970).