

## 이산화탄소-이소프로필 알코올계: 고압 상거동 및 SAFT 상태방정식 적용

곽 철<sup>†</sup> · 변 현\*<sup>\*</sup>

경남대학교 화학공학과, \*여수대학교 화학공학과  
(1998년 12월 17일 접수, 1999년 2월 10일 채택)

### Carbon Dioxide-Isopropyl Alcohol System: High Pressure Phase Behavior and Application with SAFT Equation of State

Chul Kwak<sup>†</sup> and Hun-Soo Byun<sup>\*</sup>

Department of Chemical Engineering, Kyungnam University, Kyungnam 631-701, Korea  
<sup>\*</sup>Department of Chemical Engineering, Yosu National University, Chonnam 550-749, Korea

(Received December 17, 1998; accepted February 10, 1999)

요약 본 연구에서는 고압하에서 이산화탄소와 이소프로필 알코올과의 이성분계에 대한 상평형데이터를 얻기 위해 실험을 수행하였다. 실험장치는 정시형 (static type)을 사용하였으며, 정확도를 실험하기 위해 80 °C에서 이산화탄소-이소프로필 알코올계의 실험을 수행하여 Rodosz의 실험결과와 비교하였다. 이산화탄소-이소프로필 알코올과의 이성분계 상거동 실험은 온도 40, 60, 80, 100, 그리고 120 °C에서 실험하였으며, 이때 압력은 41 ~133 bar 범위였다. 이산화탄소-이소프로필 알코올계에 대해 동일한 압력에서 용해도는 온도가 증가함에 따라 증가함을 알 수 있다. 또한 순성분 이산화탄소와 이소프로필 알코올의 증기압을 서로 연결하는 혼합물 임계곡선을 나타내었다. 본 연구에서 실험한 결과를 statistical associating fluid theory (SAFT)상 상태방정식에 의해 계산하였으며, 그 결과 온도에 독립적인 두 파라미터에 의해 곡선을 결정하였다.

**Abstract:** In this work, high pressure binary phase equilibria data of carbon dioxide and isopropyl alcohol were obtained by experiment. A static type experimental apparatus was made to measure temperature, pressure and phase equilibria composition. The experimental apparatus was tested by comparing the measured phase equilibria data of the carbon dioxide-isopropyl alcohol system at 80 °C with those of Rodosz. The binary phase behavior data of carbon dioxide-isopropyl alcohol system were measured in range of 41 to 133 bar and at temperatures of 40, 60, 80, 100 and 120 °C. The solubility of isopropyl alcohol increases as the temperatures increases at constant pressure. Also, these carbon dioxide-alcohol solute system have critical-mixture curves that exhibit maxima in pressure at temperatures between the critical temperatures of carbon dioxide and isopropyl alcohol. The experimental data obtained in this study were modeled using the statistical associating fluid theory(SAFT) equation of state. A good fit of the data was obtained with SAFT using two adjustable parameters for the carbon dioxide-isopropyl alcohol system.

**Key words:** CO<sub>2</sub>-Isopropyl Alcohol System, Binary System, Phase Behavior, SAFT Modeling

### 1. 서 론

국내 엔지니어링 산업계를 대표하는 공정산업분야는 비교적 짧은 역사에 비하여 비약적인 발전을 이룩해 왔다. 국내업계의 현재 추세는 단순한 세부설계단계에서 탈피하여 기본설계능력을 확보하려는 방향으로 나아가고 있으나, 제반여건의 미비로 산업방향 전환에 많은 어려움을 겪고 있다. 이러한 어려움은 그 대부분이 기본공정설계에 필요한 물성치 및 상평형 데이터 미비와 그 중요성에 대한 인식의 부족에 기인하고 있다[1].

이소프로필 알코올 (isopropyl alcohol) 회수공정을 포함한 대부분의 화학공정 기본설계 패키지에 필요한 물성 및 데이터는 로열티 및 기업이윤에 관계되는 중요한 데이터이기 때문에 자료입수가 어렵다. 따라서, 국제적인 무한경쟁하에서 국가경쟁력 확보를 위하여는 각 공정별로 독자적인 데이터베이스의 구축이 필요하고, 이에 따른 모델링 및 열역학관계식 등을 이용한 Associating 극성화합

물(알콜류) 등을 포함한 열역학예측식을 이용하고 화학공정의 기본설계능력을 지속적으로 키워나가야 된다. 이소프로필 알코올 분리공정의 기본설계를 위해서 필요한 열역학자료는 증류탑의 조작압력을 포함하는 각각의 이성분 기액평형 자료가 필요하다. 이소프로필 알코올 분리공정에서 이소프로필 알코올의 순도와 수율을 맞추고 유틸리티 소요량을 최소화 하는 조업조건을 결정하기 위해서는 압력, 온도, 조성 등의 선정적인 분리공정 기본설계를 위한 물성자료가 중요한 요소들이다. 이에 따라 에너지비용 상승에 따른 새로운 분리기술에 대한 연구가 활발히 진행되고 있으며, 이와 관련된 상거동 자료는 장치설계의 필수적인 자료로서 근래에도 많은 연구들이 진행되고 있다[2,3]. 특히 고압 상거동은 높은 효율의 분리기술 개발이라는 측면에서 매우 중요한 관심 기술이다. 정밀화학제품을 비롯한 고순도 제품을 생산하기 위해서는 고순도 분리기술이 선행되어야 하며, 이에 관한 연구도 활발히 진행되고 있다. 이러한 연구는 초임계 유체를 이용한 분리기술로서 다양한 분야에서 연구가 진행되고 있다.

또한, 고압하에서 상평형 측정을 위하여 시료채취 과정이 배제된 시각적 관찰에 의한 상분리 경계 및 임계곡선을 결정하는 실험방

<sup>†</sup> 주 저자 (e-mail: kwjkaaa kwak kwak chul@kyungnam.ac.kr)

법이 널리 사용되고 있다[2]. 그 중에서 간접측정방법은 시료채취 없이 상거동을 측정하는 방법으로 시료채취 문제를 배제한 임계조건까지 상거동을 관찰할 수 있는 방법이다. 이 방법은 양론적인 테크닉이 요구되기 때문에 사파이어 유리를 통한 내부관찰에 의해 분석되며, 압력 및 온도의 변화에 따른 상분리를 관찰할 수 있으나, 대응선은 얻을 수 없는 것이 단점이며, 특히 평형조내에 외란이 개입할 여지가 없기 때문에 임계영역까지도 상변화의 형태를 직접 관찰할 수 있다는 장점이 있다.

본 연구는 산업계에서 어려움을 겪고 있는 이소프로필 알코올 회수를 위한 분리공정에 필수적으로 이용되는 상평형 자료를 얻는데 그 목적이 있다. 본 연구에서 채택한 시료는 쌍극자 모멘트의 값이 매우 큰 값을 가진 것으로서, 이소프로필 알코올(1.7D)[4]을 이용하여 고압하에서 이산화탄소-이소프로필 알코올의 이성분계에 대한 상거동의 경계곡선인 이슬점과 기포점을 각각 실험을 통하여 얻었다. 이산화탄소와 이소프로필 알코올과의 상거동 실험은 40, 60, 80, 100, 120 °C에서 수행하였으며, 이때 압력은 41~133 bar 범위였다. 또한, 이산화탄소-이소프로필 알코올계에 대한 혼합물 임계점을 압력-온도(P-T) 관계상에 나타내으며, SAFT 상태방정식을 이용한 계산치와 실험치와의 관계를 나타내었다.

2. 이 론

Huang과 Radosz는 statistical associating fluid theory(SAFT) 상태방정식을 발표하였다[5,6]. 이 방정식은 열역학적 섭동이론을 기초로 한 상태방정식이며, 분자크기, 회합에너지 및 평균장(mean-field) 인력에너지를 계산하는 항들로 구성되어 있다. 회합과 사슬(chain)의 크기항은 Wertheim[7-10]의 회합하는 유체이론에 기초를 두고 있고, 수소결합하는 이산화탄소-알코올계에 모델로서 적용할 수 있으며, SAFT에서 분자는 세그먼트(segment)의 공유결합 고리로서 표시된다.

통계적 회합 유체이론(SAFT)에서 분자들은 공유결합된 사슬의 세그먼트처럼 묘사할 수 있는데, 세그먼트들은 결합성 혼합물을 형성할 수 있는 사이트(site)들을 포함할 수 있다. SAFT은 기준방정식의 섭동이론같이 평균장 인력항을 사용하며, 이것은 주 사슬(main chain)내의 강체(hard) 세그먼트들의 결합도(connectivity)를 계산할 수 있는 항과 그 자체 또는 다른 세그먼트간의 사이트와 사이트간의 고유인력 에너지를 계산할 수 있는 항으로 구성되어 있다. 이들 상호작용은 Helmholtz 자유에너지의 분포로 나타내는데, 이것을 SAFT 상태방정식으로 이용되고 있다. 이 방법에서 이상기체의 기준상태와 관련이 있는 잔류 Helmholtz 자유에너지는 식 (1)과 같이 주어진다.

$$a^{res} = (a^{hs} + a^{chain} + a^{assoc}) + a^{disp} \tag{1}$$

여기서  $a^{res}$ 는 세그먼트-세그먼트와 강체구(hard-sphere)의 반발력이고,  $a^{chain}$ 은 세그먼트간의 결합력(즉, 세그먼트간의 공유결합)이며,  $a^{assoc}$ 은 사이트-사이트간의 고유인력(즉, 수소결합)이고,  $a^{disp}$ 은 세그먼트간의 평균장 인력을 계산할 수 있음을 의미한다. 통계적 회합 유체이론으로써 혼합물내의 사슬분자간의 수소결합에 대해 계산이 가능하다. 많은 상태방정식들은 수소결합을 포함하는 계에 대해 여러 가지 형식으로 발전을 거듭하여 왔다. 수소결합은 3가지 방법(화학적 이론, 유사-화학적 이론, 물리적 이론)으로 이들 방정식을 설명할 수 있다[11-13]. 따라서 혼합물내의 수소결합을 포함하여 계산하도록 고안된 상태방정식들 가운데 하나가 SAFT 상태방정식이다.

통계적 회합 유체이론에서는 한 분자를 하나의 사슬에 연결한 것을 세그먼트의 수로 본다. 그러므로 각 세그먼트에 대한 상태방정식은 분산 인력, 결합성-사슬의 결합도 및 반발하는 강체구 인력의 분포에 의해 결정되어 진다. 따라서 한 분자상에서 수소결합을 포함하여 결합된 인력의 분포와 고유 사이트에 대한 혼합물 형성의 분포를 결정하는 것이 필요하다. 그러므로 고유한 표현은 식 (1)에 기술된 것처럼 같은 잔류 Helmholtz 자유에너지를 각 항으로 분배하여 살펴볼 수 있다.  $a^{hs}$ 는 Carnahan과 Starling[14]이 연구한 것으로서 다음식으로 기술된다.

$$a^{hs} = mRT \frac{4\eta - 3\eta^3}{(1-\eta)^2} \quad \text{단, } \eta = \tau \rho m v^0 \tag{2}$$

여기서  $\eta$ 는 환산밀도,  $\tau = 0.74048$ ,  $\rho$ 는 순성분의 몰밀도,  $m$ 은 분자내의 세그먼트의 수,  $R$ 은 기체상수,  $T$ 는 절대온도이며,  $v^0$ 은 온도에 의존하는 세그먼트의 부피로서 다음 식으로 주어진다.

$$v^0 = v^{00} [1 - 0.12 \exp(-\frac{3u^0}{kT})]^3 \tag{3}$$

여기서  $v^{00}$ 와  $\frac{u^0}{k}$ 는 순성분에 관한 것이고,  $v^{00}$ 는 온도에 무관한 세그먼트의 부피이고,  $\frac{u^0}{k}$ 는 세그먼트-세그먼트간의 상호작용 에너지를 의미한다.

$a^{assoc}$ 항은 Wertheim의 열역학적 섭동이론에 기초하고 있으며, Chapman등[15-17]에 의하여 유도한 식은 다음과 같다.

$$a^{assoc} = mRT \sum_A [ \ln(X^A) - \frac{(X^A)}{2} ] + 0.5MRT \tag{4}$$

여기서  $M$ 은 수소결합을 포함하는 어떤 형태의 혼합물을 생성할 수 있는 분자상의 사이트의 수를 의미한다. 식 (4)에서 합은 사이트 A에 결합하지 않은 모든 분자들의 몰분율을 표현하는  $X^A$ 로써 분자의 결합이 가능한 모든 사이트를 포함한다.

비결합성 몰분율은 비중의 함수이며 아래와 같이 주어진다.

$$X^A = [1 + N_{av} \sum_B \rho(X^B) \Delta^{AB}]^{-1} \tag{5}$$

여기서  $N_{av}$ 는 아보가드로수,  $\Delta^{AB}$ 는 한 분자상의 A 사이트와 다른 분자상의 B 사이트간의 회합세기이다. 회합세기의 표현식은 다음과 같다.

$$\Delta^{AB} = g(d)^{seg} \left[ \exp\left(\frac{\epsilon^{AB}}{kT}\right) - 1 \right] (\sigma^3 \chi^{AB}) \tag{6}$$

여기서  $\sigma$ 는 온도에 무관한 세그먼트의 직경이고,  $\sigma = [6\tau v^{00}/\pi N_{av}]^{1/3}$ ,  $g(d)^{seg}$ 는 인접 세그먼트간의 반경방향 분배함수인데, 이것은 Carnahan과 Starling의 강체구에 대한 반경방향 분배 함수로 수렴되며 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$g(d)^{seg} = \frac{1 - 0.5\eta}{(1-\eta)^3} \tag{7}$$

3개의 순수한 성분인자( $m, v^0, \frac{u^0}{k}$ )를 갖는 식 (2)와 식 (3)은 한 성분의 SAFT를 묘사하는 데는 충분하지만 이것들이 고유인력

을 나타내지는 못한다. 2개의 새로운 순성분 인자( $\frac{\epsilon^{AB}}{k}, x^{AB}$ )를 식 (6)에서 도입하고 있는데, 이들 인자들은 수소결합을 형성할 수 있는 한 분자를 특성화할 때 이용하고 있다. Chapman등은 회합에 너지의 회합 상호작용에 대한 square-well 모형을 이용하였다. 회합에너지( $\frac{\epsilon^{AB}}{k}$ )는 벽의 깊이이고,  $\kappa^{AB}$ 는 벽의 환산 폭 (reduced width)을 나타낸다.

$a^{\text{chain}}$ 항은 구 (sphere)들 사이의 강력한 결합을 하는 인력으로 가정함으로써 얻어지는데, (즉, 공유결합으로 가정) 결과적인 표현식은 다음과 같다.

$$a^{\text{chain}} = (1 - m)RT \ln \frac{1 - 0.5\eta}{(1 - \eta)^3} \quad (8)$$

마지막 표현식은 분산의 Helmholtz 자유에너지 ( $a^{\text{disp}}$ )를 필요로 한다. 이 항을 Alder등[18]에 의하여 먹급수로 유도된 식이다. 이것은 Beret와 Prausnitz[19]의 섭동강체사슬이론 (perturbed hard chain theory)에 근거를 두고 있다. 분산항은 식 (9)로 주어진다.

$$a^{\text{disp}} = mRT \sum_i \sum_j D_{ij} \left[ \frac{u}{kT} \right] \left[ \frac{\eta}{\tau} \right]^j \quad (9)$$

여기서  $D_{ij}$ 는 일반적인 상수들이며, 식 (9)의 인자  $u$ 는 온도에 의존하며, 세그먼트-세그먼트의 분산에너지는  $\frac{u_0}{k}$ 와 관계되고 식 (10)으로 나타난다.

$$u/k = u_0/k \left[ 1 + \frac{12}{T} \right] \quad (10)$$

앞의 방정식에서 잔류 Helmholtz 자유에너지 항에 대한 수학적 표현식은 열역학적 관계식  $[\partial a / \partial v]_{T,P} = -P$ 를 이용한 SAFT 방정식을 유도하는 데 있다.

상평형을 계산하기 위하여, 어떤 혼합물내의 한 성분의 퓨가시터 계수의 방정식 ( $\phi_i$ )은 혼합물의 잔류 Helmholtz 자유에너지의 표현식으로 부터 얻을 수 있다.

사용되는 열역학적 관계식은 다음과 같다[17].

$$\ln \phi_i = \frac{\mu_i^{\text{res}}}{RT} - \ln Z \quad \text{인데}$$

여기서  $\phi_i$ 는 순성분  $i$ 의 퓨가시터 계수이며,  $Z$ 는 압축인자이다.

따라서,

$$\frac{\mu_i^{\text{res}}}{RT} = \frac{\bar{G}_i^{\text{res}}}{RT} = \left( \frac{\partial (a^{\text{res}}/RT)}{\partial N_i} \right)_{T,V,N_{j \neq i}} \quad (11)$$

여기서  $N_i$ 는 성분  $i$ 의 몰수,  $v$ 는 계의 총부피이다.

식 (11)은 잔류 Helmholtz 자유에너지의 합으로 다시 쓸 수 있다.

$$\ln \phi_i = \left\{ \frac{\partial \left[ \frac{a^{\text{res}}}{RT} \right]}{\partial x_i} \right\}_{T,V,x_{j \neq i}} - \sum_j x_j \left\{ \frac{\partial \left[ \frac{a^{\text{res}}}{RT} \right]}{\partial x_j} \right\}_{T,V,x_{j \neq i}} + \frac{a^{\text{res}}}{RT} + (Z - 1) - \ln Z \quad (12)$$

만약  $\epsilon/k$ 와  $\kappa$ 가 수소결합을 포함하고 있다면 그 값은 0이 아니다.

본 연구에 있어서 용매의 순성분 파라미터의 값은 자체결합을 하지 않기 때문에 3개의 순성분 파라미터만이 갖게 되고, 알코올계에 대한 파라미터는 수소결합을 포함하므로 5개의 파라미터를 필요로 한다. 이들에 대한 파라미터 값의 결정은 증기압 자료에 의해 나타낼 수 있는 데 본 연구에서 사용된 순성분 파라미터의 값은 문헌[5]에 있는 것을 그대로 사용하였다.

또한, 혼합물에 대한 SAFT 상태방정식을 확장하여 사용한 3가지의 혼합 규칙은 다음과 같다.

- (1) 온도 의존성인 임의의 세그먼트 부피 :  $v^0$ .
- (2) 온도 의존적인 두 세그먼트간의 인력 에너지 :  $u$ .
- (3) 혼합물에 대한 평균 세그먼트 크기 :  $m$ .

일반적으로, 세그먼트의 부피에 대한 혼합규칙은 다음 식으로 표시된다.

$$v^0 = \sum_i \sum_j x_i x_j m_i v_{ij}^0 \quad \text{단, } v_{ij}^0 = \frac{1}{8} \left[ v_i^{0 \frac{1}{3}} + v_j^{0 \frac{1}{3}} \right]^3 \quad (13)$$

여기서,  $x_i$ 는 성분  $i$ 의 몰분율이다. 세그먼트간의 인력에너지에 대한 혼합규칙은 식 (14)으로 나타낼 수 있다.

$$\frac{u}{kT} = \frac{1}{v^0} \sum_i \sum_j x_i x_j m_i m_j \left[ \frac{u_{ij}}{kT} \right] v_{ij}^0 \quad \text{단, } u_{ij} = (u_{ii} u_{jj})^{1/2} (1 - k_{ij}) \quad (14)$$

여기서,  $k_{ij}$ 는 두 물질을 섞은 혼합물의 파라미터이다. 따라서, 혼합물에 대한 평균 세그먼트 크기의 혼합규칙은 식 (15)으로 나타낼 수 있다.

$$m = \sum_i \sum_j x_i x_j m_{ij} \quad \text{단, } m_{ij} = \frac{1}{2} (m_i + m_j) (1 - \eta_{ij}) \quad (15)$$

식 (14)와 식 (15)은 어떤 혼합물의 파라미터  $k_{ij}$ 와  $\eta_{ij}$ 를 포함하고 있는데 이들을 적당히 조절하여 실험자료에 일치시켜야 한다. 먼저,  $k_{ij}$ 와  $\eta_{ij}$ 값을 결정하기에 앞서 두 파라미터( $k_{ij}$ ,  $\eta_{ij}$ )에 대한 변화(-1.0~1.0)의 경향을 파악한 후  $k_{ij}$ 와  $\eta_{ij}$ 의 값을 적당한 값을 입력하여 상태방정식에 의해 계산된 값과 본 연구에서 나타낸 실험자료와 서로 일치시킴으로써 최적의  $k_{ij}$ 와  $\eta_{ij}$ 를 결정할 수 있다. 두 파라미터( $k_{ij}$ ,  $\eta_{ij}$ ) 모두 각각의 기포점과 이슬점 곡선을 일치시키는 데 사용되었다. 따라서 실험한 결과와 SAFT 상태방정식에 의해 계산한 예측치와 서로 비교하여 나타내고자 한다.

### 3. 실험

#### 3.1. 시 약

본 연구에 사용된 이소프로필 알코올 (순도 99.9%이상) 시약은 Aldrich Chem.사의 제품을 사용하였으며, 이산화탄소는 대성산소(주) 제품을 순도 99.8%이상의 것을 그대로 사용하였다.

#### 3.2. 실험장치 및 방법

본 연구에 사용된 고압 상평형 실험장치의 자세한 내용은 발표된 논문[4]을 참고하길 바랍니다. 본문에서는 간단히 약술하고자 합니다. 상온, 상압에서 250 °C와 1000 bar까지의 온도, 압력범위에서 상거동 실험을 할 수 있는 가변부피 투명조를 이용한 정지형

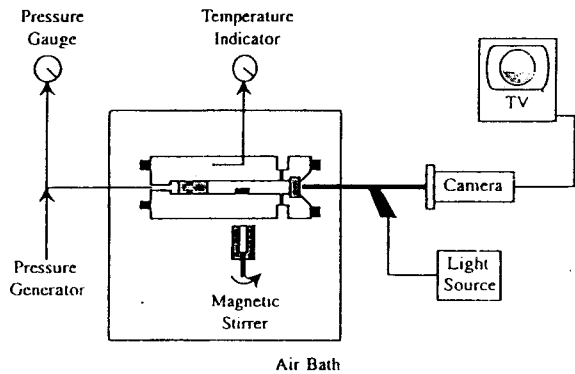


Figure 1. The experimental apparatus used in the this study.

장치를 사용하였으며, 실험장치도는 Figure 1과 같다. 평형조내의 혼합물에 대한 압력을 측정하기 위해 압력발생기 (High Pressure Equipment Co., Model 37-5.75-60)와 압력계이지 (Heise gauge, Dresser Industries, Model CM-124914, accuracy:  $\pm 0.03$  MPa)를 사용하였다. 일정온도 유지를 위한 공기항온조와 보온을 위한 3.0 cm 두께의 유리섬유를 사용하였다. 온도조절은 PID type의 온도조절기 (Han Young Co., Model DX9)로 하였으며, 항온조 내 온도의 오차범위는  $\pm 0.2$  °C이다. 평형조의 재질은 고강도를 지닌 스테인레스 합금 Nitronic® 50 (Armco Specialty Steels Corp.)이며, 사용가능 부피는 약 28 cm<sup>3</sup>이다. 또한 평형조의 앞 부분에는 투명한 사파이어 유리 (General Ruby and Sapphire Corp.)를 설치하였다. 평형조 온도측정은 디지털 멀티미터 (YOKOGAWA, Model 7563, accuracy  $\pm 0.005\%$ )에 RTD (platinum resistance thermal : Thermometrics Corp., Class A)를 연결하여 측정하였다. 평형조 내부에서 일어나는 혼합물의 현상은 borescope (Olympus Corp., Model R100-038-000-50)에 의해 관찰하였으며, 이와 연결된 CCD 카메라 (WATEC Co., Model WAT-202B)를 사용하여 비디오 모니터 (Samsung, Model SPM-14HC)을 통하여 유체의 현상을 확인하였다.

3.3. 실험방법

먼저 실험에 앞서, 투명조내의 용매 분해 혹은 원하지 않는 반응 물질 (산소 등)이 존재함으로 불필요한 물질들을 제거하기 위하여 질소로서 여러 번 정화한다. 실험하고자 하는 용매인 이산화탄소로서 다시 3~4회 정도 정화한 다음, 시료물질인 이소프로필 알코올을 약 0.3~1.2 g범위 (허용오차 :  $\pm 0.002$  g)내에서 저울에 평량하여 투명조내에 넣은 후 장치의 일부를 설치한다. 용매인 이산화탄소를 주입하기 위해 본 실험에서 제작된 조그만한 고압용기 (~50 cc)내에 이산화탄소를 주입한 후 평량한 다음 투명조내에 약 5~7 g (허용오차 :  $\pm 0.002$  g)을 주입한다. 투명조내에 주입된 양을 알기 위해 이산화탄소의 주입 전과 주입 후의 양을 저울로 측정한다. 그 후 장치를 완전히 설치시키고 하나의 상에 도달시키기 위하여 임계압력 이상에서 압력을 일정하게 두고 온도를 실험하고자 하는 온도까지 증가시키고, 투명조내의 magnetic bar를 움직인다. 실험이 진행되면서 이소프로필 알코올과 이산화탄소가 서서히 용해되어 하나의 상으로 만들어진다. 하나의 상에서 이소프로필 알코올-이산화탄소 혼합물의 온도와 압력을 그대로 유지하면서 약 한시간 이내에 상평형에 도달한다. 이때 투명조내부의 온도가 200 °C 이하인 경우에는  $\pm 0.2$  °C 범위내에서 오차가 발생하였다. 원하는 온도, 압력에서 상평형에 도달하였다면, 그때 임의의 온도에서 기포점과 이슬점에 도달할 때까지 서서히 압력을 내린다. 투명조내의 현상에

서 기포점은 기포가 처음 생기는 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 반복실험은 원하는 온도에서 계속 가능하다. 이때 하나의 점을 얻은 데 최소한 3회 이상의 반복 실험으로 얻은 결과를 평균하여 자료로 선정하였다.

4. 결과 및 고찰

본 실험은 고압하에서 이소프로필 알코올과 이산화탄소와의 상거동 자료를 얻기 위해 실험을 수행하였다. 상거동 실험장치의 장점은 상평형 측정시 시료채취 없이 시각적 관찰에 의해 상분리 경계점을 결정할 수 있다. 본 실험장치는 자체 제작된 장치로서 장치의 정확도는 이미 발표된 논문[3]에 수록하였으며, 실험자료 채택은 최소한 3회 이상 수행하여 그 평균값을 실험자료로 선정하였으며, 실험결과와 재현성은  $\pm 0.2$  bar 오차범위였다.

이산화탄소와 이소프로필 알코올계의 상거동은 온도 40, 60, 80, 100 및 120 °C에서 압력 41~133 bar범위까지 실험을 수행하였으며, 이에 관련된 자료는 Table 1과 Figure 2에 나타내었다. Figure 2에서 보는 바와 같이 압력-조성관계 곡선에서 위 부분은 유체 (fluid) 영역이고 아래 부분은 기체와 액체 (vapor + liquid)가 공존하는 영역이며, 또한 온도가 증가함에 따라 혼합물 임계점도 증가함을 알 수 있고, 일정압력에서 온도가 증가함에 따라 이소프로필 알코올의 용해도가 증가하는 것으로 나타났다. 또한 임계압력 (73.8 bar)근처에서도 안정적으로 실험자료를 얻을 수 있었으며, 이산화탄소 임계온도 (31.1 °C) 근처에서도 실험을 수행하였다. 각 온도에서 혼합물 임계점은 약 81.2 bar(40 °C), 약 101.6 bar (60 °C), 약 118.5 bar (80 °C), 약 126.5 bar (100 °C), 그리고 약 133.5 bar (120 °C)이었으며, 이에 관련된 자료는 Figure 2와 Figure 3에 나타내었다. Figure 3에서 나타낸 것과 같이 흑점의 원 (solid circles)은 순수한 이산화탄소와 이소프로필 알코올의 임계점[4]이며, 실선으로 그은 선은 이산화탄소와 이소프로필 알코올의 증기압 곡선이다. 이산화탄소와 이소프로필 알코올의 증기압은 문헌[20]에 있는 자료를 이용하였다.

본 연구에서 얻은 실험자료를 SAFT 상태방정식을 이용하여 모델링하였다. 앞의 이론부분에서 소개된 SAFT 상태방정식에서 식 (14)와 식 (15)에 의하면 혼합법칙에 혼합물 파라미터  $k_{ij}$ 와  $\eta_{ij}$ 를 결정하여야 한다. Table 2은 이산화탄소와 이소프로필 알코올에 대한 순성분 파라미터 ( $v^{\infty}$ ,  $m$ ,  $u^0/k$ ,  $\epsilon/k$  및  $\kappa$ )[6]이다. SAFT 상태방정식에 순성분 파라미터를 대입하여 얻은 계산치와 실험에 의해 얻은 실험치를 서로 비교하여 가장 잘 어울리는 곡선에서 최적값을 얻고자 하였다. 이산화탄소와 이소프로필 알코올계의 혼합물 파라미터의 최적값은  $k_{ij}=0.140$ 와  $\eta_{ij}=-0.050$ 로 결정되었다. 두 파라미터 값은 온도 80 °C에서 실험자료와 계산값을 비교하여 좋은 일치를 보이는 값을 선택하였다. Figure 4는  $k_{ij}=0.000$ 과  $\eta_{ij}=0.000$ 일 때와 좋은 일치를 보이는 값 ( $k_{ij}=0.140$ 와  $\eta_{ij}=-0.050$ )과 서로 비교하여 곡선이 변화되는 과정을 나타내었다. Figure 4에서 보는 바와 같이  $k_{ij}$ 의 값을 증가시키면 이산화탄소-이소프로필 알코올계의 혼합물 임계점의 이동과 임계압력이 증가하고,  $\eta_{ij}$ 값이 증가하면 그 래프의 중간 아래쪽이 올라감을 알 수 있다. 또한 두 파라미터를 -1.0~1.0범위에서 변화시키면서 경향을 파악한 결과,  $k_{ij}$ 는 그 값이 증가함에 따라 혼합물 임계압력에 밀접한 관계가 있었으며,  $\eta_{ij}$ 는 -1.0~1.0범위에서 혼합물 임계값에는 영향이 없으나, 각 온도에서 혼합물의 세그먼트 크기에 따라 변화함을 알 수 있다.

이산화탄소-이소프로필 알코올계의 상거동 실험은 40, 60, 80, 100 및 120 °C에서 수행한 결과를 나타내었으며, Radosz[21]의 실

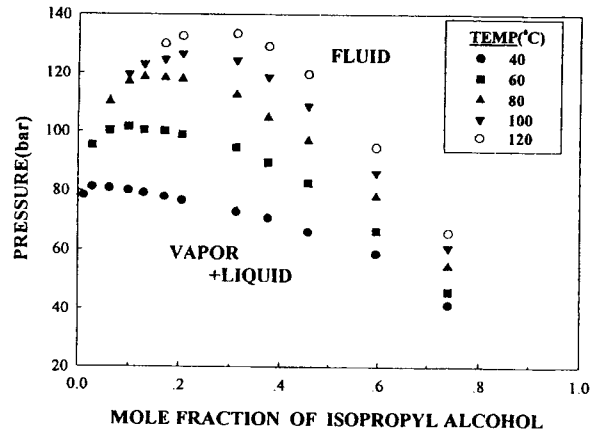
**Table 1.** Pressure-composition Data for the Carbon Dioxide-isopropyl Alcohol System Obtained in this Study. BP is a Bubble Point and DP is a Dew Point

Temp. = 40.0 °C			Temp. = 60.0 °C		
Mole Fraction Pressure			Mole Fraction Pressure		
Isopropyl alcohol	(bar)	Transition	Isopropyl alcohol	(bar)	Transition
0.740	41.3	BP	0.740	45.7	BP
0.596	58.6	BP	0.596	66.3	BP
0.477	65.9	BP	0.477	82.5	BP
0.376	70.6	BP	0.376	89.6	BP
0.312	72.8	BP	0.312	94.5	BP
0.206	76.6	BP	0.206	98.9	BP
0.172	77.8	BP	0.172	100.1	BP
0.130	79.1	BP	0.130	100.3	BP
0.099	80.0	BP	0.099	101.6	BP(CP)
0.062	80.8	BP	0.062	100.2	DP
0.028	81.2	BP(CP)	0.028	95.3	DP
0.012	78.2	DP	0.012	no transition(1-phase)	

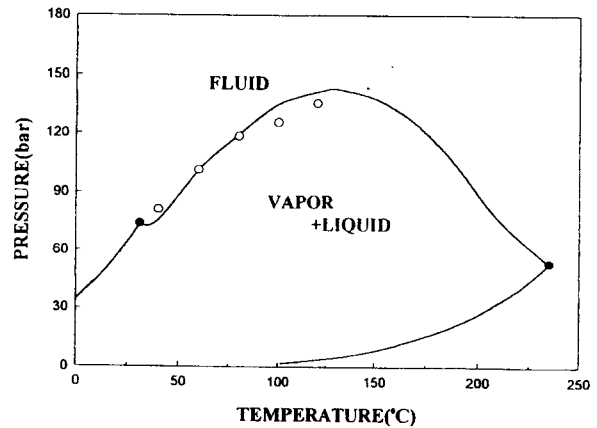
Temp. = 80.0 °C			Temp. = 100.0 °C		
Mole Fraction Pressure			Mole Fraction Pressure		
Isopropyl alcohol	(bar)	Transition	Isopropyl alcohol	(bar)	Transition
0.740	54.2	BP	0.740	60.7	BP
0.596	77.8	BP	0.596	86.2	BP
0.457	96.7	BP	0.457	108.6	BP
0.376	104.6	BP	0.376	118.6	BP
0.312	112.5	BP	0.312	124.3	BP
0.206	117.8	BP	0.206	126.5	BP(CP)
0.172	118.2	BP	0.172	124.7	DP
0.130	118.5	BP(CP)	0.130	123.0	DP
0.099	116.9	DP	0.099	119.5	DP
0.062	111.0	DP	0.062	100.6	DP
0.028	no transition(1-phase)		0.028	no transition(1-phase)	

Temp. = 120.0 °C		
Mole Fraction Pressure		
Isopropyl alcohol	(bar)	Transition
0.740	65.6	BP
0.596	94.5	BP
0.457	119.5	BP
0.376	129.1	BP
0.312	133.5	BP(CP)
0.206	132.6	DP
0.172	130.0	DP
0.130	no transition(1-phase)	
0.099	no transition(1-phase)	

결과는 약 43.6, 약 61.7, 약 81.3 및 약 121.4 °C에서 나타내었다. 본 연구의 실험온도와 Radosz의 실험온도와 약간의 차이는 있으나 비교적 좋은 일치성을 보임을 확인하였다. 그러나 각각의 온도에 대하여 비교한 결과를 모두 수록하지 않고 대표적으로 본 연구에서 수행된 온도 중 Radosz 실험값과 비교적 온도의 오차가 적은 온도를 선택하여 비교한 결과를 Figure 4에 나타내었다. 따라서 80 °C에서 본 연구결과와 Radosz 실험자료 (81.3 °C)를 비교 결과 좋은



**Figure 2.** Pressure-composition isotherms for the carbon dioxide-isopropyl alcohol system obtained in this study at 40, 60, 80, 100 and 120 °C.



**Figure 3.** Pressure-temperature diagram for the carbon dioxide-isopropyl alcohol system. The solid line and the solid circles represent the vapor-liquid lines and the critical point for pure carbon dioxide and isopropyl alcohol. The open circles are critical points determined from isotherms measured in this study. The dash lines, represent calculation obtained using SAFT, with  $k_{ij}$  equal to 0.14 and  $\eta_{ij}$  equal to -0.05.

**Table 2.** Pure Component Parameters for Carbon Dioxide, Isopropyl Alcohol Used with the SAFT Equation[6]

Component	$v^{00}$ ( $\frac{mL}{mol}$ )	$m$	$u^0/k(K)$	$\epsilon/k(K)$	$10^2 \kappa$
Carbon Dioxide	13.578	1.417	216.08	0	0
Isopropylalcohol	12.0	3.249	202.94	2670	2.095

일치를 보였다. 최적 파라미터를 이용하여 40 °C, 60 °C, 100 °C 및 120 °C 온도에서도 적용함으로써 계산된 곡선을 Figure 5에 나타내었다. 또한 두 파라미터 값을 이용하여 혼합물 임계곡선을 Figure 3에 나타내었다. 이 그림의 혼합물 임계곡선은 전형적인 type-1의 형태[22]이다. Type-1 상거동은 가벼운 성분의 임계점과 무거운 물질의 임계점을 연속적으로 연결되어 있는 임계곡선을 형성하는 것으로서 최대값과 최소값을 가지며, 분자의 크기와 극성이

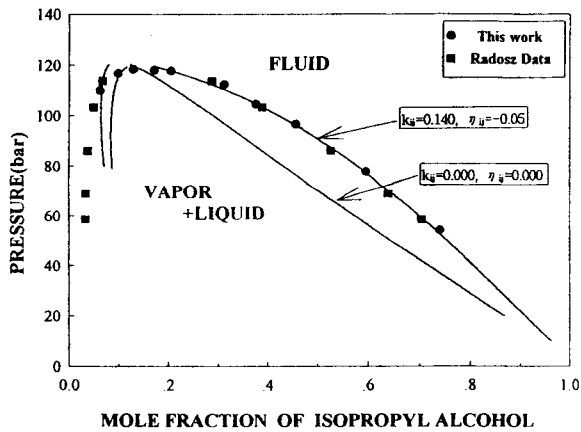


Figure 4. Comparison of the best fit of SAFT to the carbon dioxide-isopropyl alcohol system at 80 °C (this work) and 81.3 °C (Radosz data).

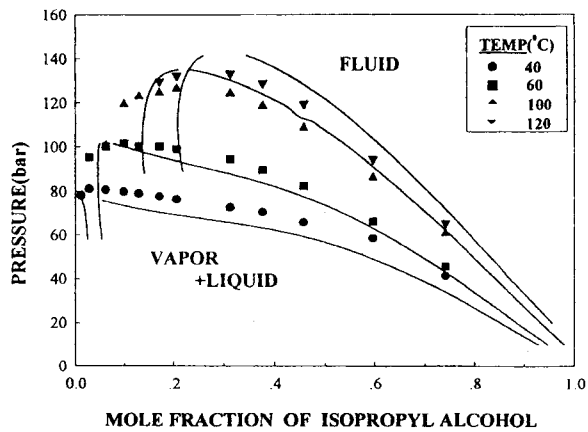


Figure 5. Comparison of the experimental data (symbols) for the carbon dioxide-isopropyl alcohol system with calculations (solid lines) obtained with SAFT equation of state with  $k_{ij}$  equal to 0.14 and  $\eta_{ij}$  equal to -0.05.

거의 같은 계가 type-1에 속한다. 따라서 본 실험에서 수행된 Figure 3은 서로 다른 극성을 가지나 type-1와 유사함으로 여기에 속한다. 또한 Figure 3에서 보는 바와 같이 계산된 혼합물 임계곡선과 실험에 의해 얻은 임계압력과의 비교한 결과를 나타내었으며, 그 결과 좋은 일치를 보임을 알 수 있다.

5. 결 론

본 연구에서는 등온에서 이산화탄소-이소프로필 알코올계의 40, 60, 80, 100 및 120 °C에서 실험을 수행하였으며, 이때 압력범위는 41~133 bar이었다. 두 계에 대해 동일한 압력에서 이소프로필 알코올의 용해도는 온도가 증가할수록 증가함을 알 수 있었다. 또한 압력-온도(P-T)관계에서 혼합물 임계곡선을 나타내었으며, 동시에 실험치에 대한 혼합물 임계점을 나타내었다. 이러한 관계는 전형적

인 type-1의 형태이다. 본 연구에서 실험한 결과를 SAFT 상태식에 모델링하였으며, 그 결과 좋은 일치를 보였다. 또한 온도에 무관한 두 파라미터를 모두 조절하여 결정된 최적의 파라미터 값은  $k_{ij} = 0.140$ 과  $\eta_{ij} = -0.050$ 이었다.

감사의 글

본 연구는 경남대학교 연구년제 기간에 수행된 것으로 이에 감사드립니다.

참고 문헌

1. 김성태, 조정호, 박상진, 화학공업과 기술, 13, 77(1995).
2. H. S. Byun, B. M. Hasch, and M. A. McHugh, *Fluid Phase Equilibria*, 115, 179(1996).
3. 변현수, 김윤섭, 임종균, 공업화학, 9, 924(1998).
4. R. C. Reid, J. M. Prausnitz, and B. E. Poling, "The Properties of Gases & Liquids", 4th ed., McGraw-Hill, New York, NY(1987).
5. S. H. Huang, and M. Radosz, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 29, 2284(1990).
6. S. H. Huang, and M. Radosz, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 30, 1994(1991).
7. M. S. Wertheim, *J. Stat. Phys.* 35, 19(1984).
8. M. S. Wertheim, *J. Stat. Phys.* 35, 35(1984).
9. M. S. Wertheim, *J. Stat. Phys.* 42, 459(1986).
10. M. S. Wertheim, *J. Stat. Phys.* 42, 477(1986).
11. I. C. Sanchez, and R. H. Lacombe, *Macromolecules*, 11, 1145 (1978).
12. P. Vinalehand, and M. D. Donohue, *J. Phys. Chem.*, 93, 4355 (1989).
13. C. G. Panayiotou, and I. C. Sanchez, *Macromolecules*, 24, 6231(1991).
14. N. F. Carnahan, and K. E. Starling, *J. Chem. Phys.*, 51, 635 (1969).
15. W. G. Chapman, K. E. Gubbins, C. G. Joslin, and C. G. Gray, *Pure & Appl. Chem.*, 59, 53(1987).
16. W. G. Chapman, G. Jackson, and K. E. Gubbins, *Mol. Phys.*, 5, 1057(1988).
17. W. G. Chapman, K. E. Gubbins, G. Jackson, and M. Radosz, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 29, 1709(1990).
18. B. J. Alder, D. A. Young, and M. A. Mark, *J. Chem. Phys.*, 56, 3013(1972).
19. S. Beret, and J. M. Prausnitz, *AIChE J.*, 21, 1123(1975).
20. N. B. Vargaftik, "Handbook of Physical Properties of Liquid and Gases", Springer-Verlag, Berlin(1983).
21. M. Radosz, *J. Chem. Eng. Data*, 31, 43(1988).
22. M. A. McHugh, and V. J. Krukonic, "Supercritical Fluid Extraction: Principles and Practice". 2nd ed., Butterworth, Stoneham, MA.(1993).