

초임계기체에 의한 난휘발성물질의 추출평형의 추산

배효광 · 김상수 · 한도홍

영남대학교 공과대학 화학공학과

(1984년 1월 30일 접수, 1984년 2월 24일 채택)

Estimation for the Equilibrium of Extraction of Less Volatile Substances by Supercritical Gases

Hyo Kwang Bae, Sang Soo Kim and Do Hung Han

Department of Chemical Engineering, College of Engineering, Yeungnam University

Kyongsan 634, KOREA

(Received 30 January 1984; accepted 24 February 1984)

요 약

임계상태를 벗어난 고압의 기체속에 난휘발성 물질의 용해도는 기체-고체, 또는 기체-액체의 상평형계산에서 추산할 수 있다. 이때 임계점을 벗어난 초임계기체와 난휘발성물질의 혼합물의 상태를 잘 표현할 수 있는 상태방정식이 필요하다. 본 연구에서는 비교적 식이 간단하면서 정확도가 우수한 Peng-Robinson의 상태방정식과 Soave에 의하여 수정된 Redlich-Kwong의 상태방정식을 이용하여 난휘발성물질인 안식향산, 나프타렌, 페놀등의 고압기체(탄산가스, 에틸렌등)중 용해도를 계산하는 방법을 제안하였고 기존의 실험데이터와 잘 일치하는지를 검토하였으며, 상태방정식 중의 혼합물에대한 상호작용계수의 최적치를 구하였고 또한 Enhancement Factor (E)의 온도및 압력의 의존성을 조사하였다. Enhancement Factor는 압력이 낮을수록 온도에 강한 의존성을 나타내었으며 경험적으로 절대온도의 역수에 관계됨을 알수 있었다.

Abstract—The solubility of less volatile substances in supercritical fluids can be predicted by thermodynamic relations of solid-gas and liquid-gas equilibrium. For the prediction, it is necessary to utilize the equation of state which can represent accurately the supercritical state of mixture composed of gas and less volatile matter. In present work, the solubility is calculated by using the equations given by Peng-Robinson and Soave that are relatively simple and accurate. It is shown that the observed data to be available in literature may be well correlated by using thermodynamic relationships and the equations of states mentioned above. We present also the values of interaction parameter included in the equations. The effect of enhancement factor (E) on temperature and pressure is discussed. It is empirically known that $\ln E$ may be correlated to reciprocal of absolute temperature.

1. 서 론

초임계기체가 용제로써 능력을 가진다는 사실은

오래전부터 알려져왔다. 압축기에서 토출되는 고압의 기체가 압축기내의 윤활유를 용해하여 프로세스 내부에 지장을 초래한다든가, 보일러의 고압수증기

가 물속의 염을 용해하여 터-빈에 염이 문제를 일으키는 사실이 알려져 왔으나 이와같은 현상이 물질분리에 응용된것은 비교적 최근의 일이다.

초임계상태의 탄산가스를 이용하여 커피, 담배, 맥주의 호프등의 식물에서 유해, 또는 유용성분을 선택적으로 추출하는 연구가 독일을 중심으로 활발하게 진행되고 있으며(1), 근년 에너지사정의 악화로 석탄의 액화, Tar sand, Oil shale에서 유용성분의 추출에 대한 관심이 커지고, 석유의 중질잔사유를 초임계상태의 프로판가스로 추출하는 탈아스팔트공정(2)이 파이롯트 플랜트 규모로 연구 진행되고있다.

초임계기체를 이용한 분리공정을 이해하기 위해서는 소량의 난휘발성물질(용질)이 포함된 혼합물의 고압상거동을 규명하여야한다. 이를 위하여 많은 연구자들(3-10)은 탄산가스, 에틸렌, 에탄등의 초임계상태의 기체에 난휘발성 고체인 Naphtharene, Anthracene, Phenanthrene, Phenol, Biphenyl, Benzoic Acid등의 용해도를 측정하고 이들 혼합물의 상평형을 추산하는 방법도 제시하였다.

Table 1에는 초임계기체중에 난용성 고체의 용해도를 측정한 지금까지의 실측치를 종합하였다. 본 연구에서는 고압영역에서 물질의 상태를 잘 표현하면서 비교적 간단한 상태방정식인 Peng-Robinson의 식(11)과 Soave(12)가 수정한 Redlich-Kwong의 식을 사용하여 난휘발성 고체의 기상중 용해도를 추산하는 방법을 제시하고 Table 1의 실험데이터와 어느정도 잘 일치하는지를 비교, 검토하였고, 실험데이터로부터 상태방정식의 상호작용계수(Interaction Parameter)의 최적치를 구하고 그 값이 온도에 의존성이 있는지를 조사하였으며, 또한 Enhancement Factor가 온도와 압력에 어떤 영향을 받는지를 검토하였다.

2. 이론식

초임계기체(성분 1)중에 용해된 난용성고체(성분 2)의 몰농도(y_2)를 계산하기 위해서는 열역학적 평형관계를 사용하여야 한다. 열역학적으로 고체상및 기체상에서 각 성분의 각 상의 fugacity가 같아야 하므로

$$f_2^s = f_2^v \quad (1)$$

고상중에는 기체(성분 1)이 용해되지 않는다고 가정하면 $x_2^s = 1.0$ 이므로 (1)식의 f_2^s 는

$$f_2^s = P_2^{sat} \cdot \phi_2^{sat} \cdot \exp \int_{p_2^{sat}}^p \frac{v_2^s}{RT} dp \quad (2)$$

$$f_2^v = \phi_2^v \cdot y_2 \cdot p \quad (3)$$

여기서 p_2^{sat} 는 순수한 성분 2의 포화증기압, ϕ_2^{sat} 는 p_2^{sat} 에서의 fugacity계수, v_2^s 는 몰용적, ϕ_2^v 는 기상에서의 fugacity계수, y_2 는 몰분율, p 는 전압이다. (1), (2), (3)식에서

$$y_2 = (p_2^{sat}/p) \cdot E \quad (4)$$

여기서

$$E = \frac{\phi_2^{sat} \cdot \exp \left\{ \frac{v_2^s (p - p_2^{sat})}{RT} \right\}}{\phi_2^v} \quad (5)$$

(5)식의 E를 Enhancement factor라고 하며 압력이 높을수록, 온도가 낮을수록 큰값을 나타내고 혼합물이 이상기체일때와의 차를 표시하는 값이된다. (5)식에서 ϕ_2^{sat} 는 거의 1 이고 v_2^s 는 성분 2의 밀도로부터 쉽게 알수있으므로 E를 계산하는 것은 ϕ_2^v 를 계산하는 것에 귀착된다. 열역학적으로

$$RT \ln \phi_2^v = \int_v^\infty \left\{ \left(\frac{\partial p}{\partial n_1} \right)_{T, V, n_2, \dots} - \frac{RT}{V} \right\} dV - \ln Z \quad (6)$$

의 관계식이 엄격하게 성립하므로 혼합물의 상태를 알면 ϕ_2^v 를 계산할 수 있다. 본 연구에서는 많은 상태방정식중에서 비교적 식이 간단하면서 임계점근방의 상태를 잘 표현하는 것으로 알려진 Peng-Robinson식 및 Soave의 Redlich-Kwong의 수정식을 사용하여 ϕ_2^v 를 계산하였다.

Peng-Robinson(11)과 Soave-Redlich-Kwong(12)의 상태방정식은 각각 (7)식과 (8)식과 같으며 즉,

$$Z^3 - (1-B)Z^2 + (A-3B^2-2B)Z - (AB-B^2-B^3) = 0 \quad (7)$$

$$Z^3 - Z^2 + (A-B-B^2)Z - AB = 0 \quad (8)$$

이고 이들 식에서 유도된 ϕ_2^v 는 각각

$$\ln \phi_2^v = \frac{b_2}{b} (Z-1) - \ln (Z-B) - \frac{A}{\sqrt{8}B} \left[\frac{2(a_{22}y_2 + a_{12}y_1)}{a} - \frac{b_2}{b} \right] \times \ln \left(\frac{Z+2.414B}{Z-0.414B} \right) \quad (9)$$

$$\ln \phi_2^v = \frac{b_2}{b} (Z-1) - \ln (Z-B) - \frac{A}{B} \left[\frac{2(a_{22}y_2 + a_{12}y_1)}{a} - \frac{b_2}{b} \right] \times \ln \left(1 + \frac{B}{Z} \right) \quad (10)$$

이다. 여기서

$$Z = P v / RT, \quad A = aP / R^2 T^2, \quad B = bP / RT \quad (11)$$

$$a = \sum_{j=1}^k \sum_{i=1}^k y_i y_j a_{ij}, \quad b = \sum_{i=1}^k y_i b_i \quad (12)$$

$$a_{ij} = (1 - \theta_{ij}) \sqrt{a_{ii} a_{jj}} \quad (13)$$

이며 순수성분의 a_{ii} , b_i 는 각 성분의 T_c , P_c , ω 에서 구하였다. 더욱 상세한 것은 문헌[11, 12]를 참조하기 바란다. (13)식의 θ_{ij} 를 상호작용계수 (Interaction Parameter)라하며 실측된 실험데이터로부터 최적치를 구하였다.

비리얼상태방정식에 의한 ϕ_2^v 를 계산할 수 있는 방법(13)이 있으나 순수물질의 제3비리얼계수의 실험데이터가 거의 없고 혼합물에 대한 교차계수(cross coefficient)를 전혀 알 수 없으므로 고압에서의 추산이 불가능하다.

3. 계산방법

본 연구에 이용된 기존의 실측데이터는 모두 72 set의 정온데이터이며 이것을 종합하여 계산결과와 함께 Table 1에 표시하였다. 계산절차는 다음과 같다.

- 1) 각 성분의 임계치(T_c , P_c), 편심계수(ω)의 입력
- 2) 주어진 온도에서 성분 2의 증기압과 물용적의 계산
- 3) θ_{12} 값의 영역설정
- 4) 각 실험데이터(온도, 조성, 압력)에서 식 (7) 및 식(8)의 Z 에 대한 3 차식을 푼다.
- 5) 식(9) 및 식(10)에서 ϕ_2^v 를 계산
- 6) 식(5)에서 E 를 계산
- 7) 식(4)에서 y_2 를 계산
- 8) Step 4)에 되돌아가서 step 7)까지 계산하고 $|y_2^{(n+1)} - y_2^{(n)}| < \epsilon$ 일때까지 반복
- 9) $\sum_{i=1}^N |y_2^{calc} - y_2^{exp}| / y_2^{exp}$ 가 최소치를 갖도록 Regular-falsi 방법에 의하여 θ_{12} 를 수정하고 step 4)에 되돌려 반복계산을 하고 최적한 θ_{12} 를 얻는다.

계산에 필요한 물성치(T_c , P_c , ω , v_2^s , P_2^{sat})는 문헌[14-19]에서 대부분 얻을 수 있었으나 Anthracene, 2,3-Dimethyl Naphtharene, Hexachloroethane, Pyrene, Fluorene, Hexamethylbenzene의 T_c , P_c , ω 의 물성치는 실측치가 없어서 문헌[14]의 추산방

법에 의하여 추산하여 사용하였다. 따라서 계산결과와 오차가 커질 것으로 예상하였으나 Table 1의 결과에서 알 수 있듯이 반드시 그러하지 않았다.

4. 결과 및 고찰

72set의 등온실험치로부터 계산한 결과를 정리하면 Table 1과 같다. Table 1에서 θ_{12} 는 실험데이터에서 구한 최적한 상호작용계수이다. Ethylene + Benzoic Acid계에서 θ_{12} 가 음의 값을 나타내고 있으나 물리적인 의미는 전혀 없고 데이터를 Fitting 할 때의 최적한 값을 나타낸다. 같은 계에서 온도가 변화하여도 θ_{12} 의 값이 크게 변하지 않으나 규칙적인 온도의존성을 말하기 곤란하였다. Peng-Robinson식과 Soave-Redlich-Kwong식의 θ_{12} 는 대체적으로 비슷한 값을 나타내고 있으며 $\sum_{i=1}^N |\Delta y_2|$ 의 값도 큰 차이가 없음을 알 수 있으며 어떤 식을 사용하여도 y_2 의 추산치는 크게 다르지 않음을 Fig. 1~4에서 알 수 있다. 또한 θ_{12} 가 비록 작은 값이지만 약간 변하여도 y_2 의 추산치에는 큰 영향이 있음을 알 수 있었다.

Table 1의 2 성분계중에서 추산결과를 그림으로 제시하기 위하여 몇개의 2 성분계를 선택하여 Fig. 1~4에 플롯하였다.

일반적으로 초임계기체의 임계점에 멀리 떨어진 영역 즉, 고압영역에서는 계산치와 실측치가 잘 일치하고 있으나 임계점에 가까울수록 그 편차가 커진다. 이것은 임계점 근방에서 모든 물질의 상태가 급격히 변하기 때문에 사용된 상태방정식이 물질의 상태를 정확히 표현하지 못함을 말한다. Lee-Kesler의 상태식[20]을 사용한 Masuoka and Yorizane[5]의 계산도 위에서 언급한 것과 같은 결과이다.

Fig. 5~10에서는 Enhancement factor (E)의 온도의존성을 나타내었다. $\ln E$ 와 $1/T$ 의 관계가 직선적인 관계가 있다는 이론적인 근거는 전혀 없으나 경험적으로 $\ln E$ vs. $1/T$ 의 플롯트는 거의 직선으로 표현되었다. 또한, 압력이 낮을수록(임계점에 가까워질수록) E 의 온도의존성이 커짐을 알 수 있었다. Fig. 6의 Ethylene + Naphtharene 계의 $\ln E$ vs. $1/T$ 의 관계는 많은 data source에서 거의 동일 압력의 데이터에서 얻은 값을 플롯트한 것이다. Fig. 6의

Table 1. Comparison of experimental data with calculated results for the systems supercritical gases(1) + solutes (2)

Run No.	System	Temp. (°C)	Press. Range (atm)	Peng-Robinson Eq.		Soave-RK-Eq.		No. of Data	Data Source
				$ \Delta y_2 $	θ_{12}	$ \Delta y_2 $	θ_{12}		
	CO ₂ (1) +								
1	Benzoic Acid(2)	45	118.4-276.3	3.44×10^{-4}	0.024	3.20×10^{-4}	0.031	5	6)
2		65	"	4.02×10^{-5}	0.009	2.28×10^{-5}	0.011	5	6)
3		55	"	1.96×10^{-4}	0.016	1.74×10^{-4}	0.020	5	6)
4	C ₂ H ₄ (1) +	25	55.4-300	2.04×10^{-3}	0.015	1.81×10^{-3}	0.013	44	8)9)10)17)
	Naphtharene(2)	45	40.6-300	3.21×10^{-3}	0.026	2.80×10^{-3}	0.021	38	8)9)17)
7		35	8.0-300	1.71×10^{-3}	0.024	1.42×10^{-3}	0.020	32	5)8)9)
8		50	7.3-270.3	3.75×10^{-3}	0.032	3.45×10^{-3}	0.030	30	5)9)
9		65	12.0- 56.2	6.04×10^{-5}	0.155	5.84×10^{-5}	0.127	9	5)
10		12	50.0-300	1.90×10^{-3}	0.024	1.64×10^{-3}	0.022	19	8)
14		12	140.2-237.4	4.78×10^{-4}	0.023	2.68×10^{-4}	0.022	4	9)
34		12	38.0-103.1	8.85×10^{-4}	0.008	4.49×10^{-4}	0.017	19	10)
20	C ₂ H ₄ (1) +	50	137.0-477.3	3.31×10^{-5}	0.033	5.77×10^{-5}	0.048	7	17)
21	Anthracene(2)	70	103.0-375.2	3.70×10^{-5}	0.020	3.51×10^{-5}	0.049	9	17)
		85	109.9-409.3	4.18×10^{-5}	0.044	5.12×10^{-5}	0.034	13	17)
23	C ₂ H ₄ (1) +	25	55.4-307.2	6.17×10^{-4}	0.071	5.80×10^{-4}	0.070	14	4)17)
24	Phenanthrene(2)	45	69.0-276.3	2.19×10^{-4}	0.059	4.02×10^{-4}	0.056	16	6)17)
25		70	69.0-273.1	1.03×10^{-4}	0.048	1.36×10^{-4}	0.053	8	17)
30		55	118.4-276.3	4.08×10^{-4}	0.049	4.98×10^{-4}	0.046	5	6)
31		65	118.4-276.3	6.72×10^{-4}	0.042	6.34×10^{-4}	0.042	5	6)
26	CO ₂ (1) +	45	"	9.88×10^{-5}	0.116	1.29×10^{-4}	0.121	5	6)
27	Phenanthrene(2)	55	"	6.88×10^{-5}	0.114	9.75×10^{-5}	0.119	5	6)
28		65	"	3.86×10^{-5}	0.113	6.58×10^{-5}	0.118	5	6)
50		50	102.9-409.1	1.35×10^{-4}	0.115	2.33×10^{-4}	0.117	6	4)
51		70	"	1.29×10^{-4}	0.130	1.81×10^{-4}	0.131	7	4)
32	CO ₂ (1) +	36	78.3-246.2	1.90×10^{-3}	0.107	1.76×10^{-3}	0.109	25	7)
33	Phenol(2)	60	112.1-238.6	2.09×10^{-3}	0.082	1.85×10^{-3}	0.081	16	7)
38	Ethane(1) +	35	34.9-205.0	3.62×10^{-3}	0.046	3.13×10^{-3}	0.046	6	4)
39	Naphtharene(2)	45	48.6-245.8	2.89×10^{-3}	0.052	5.25×10^{-3}	0.051	8	4)
40	Ethane(1) +	35	103.0-477.2	4.23×10^{-5}	0.083	5.40×10^{-5}	0.100	4	4)
41	Anthracene(2)	50	102.9-443.1	5.32×10^{-5}	0.077	7.01×10^{-5}	0.075	10	4)
42		70	137.0-409.1	6.80×10^{-5}	0.063	9.01×10^{-5}	0.060	7	4)
43	CO ₂ (1) +	50	89.4-409.1	2.31×10^{-5}	0.118	2.87×10^{-5}	0.122	10	4)
44	Anthracene(2)	70	116.6-409.1	2.36×10^{-5}	0.108	3.54×10^{-5}	0.114	9	4)
45		40	137.0-341.1	1.67×10^{-4}	0.073	4.70×10^{-4}	0.050	4	4)
46		60	69.0-409.1	2.91×10^{-4}	0.085	9.61×10^{-4}	0.056	7	4)
56	C ₂ H ₄ (1) + Hexa-	25	62.2-477.1	4.56×10^{-4}	0.042	6.59×10^{-4}	0.041	9	4)
57	methylbenzene(2)	45	"	5.81×10^{-4}	0.037	9.88×10^{-4}	0.030	9	4)
58		70	75.8-341.1	2.80×10^{-4}	0.035	5.73×10^{-4}	0.025	6	4)
59	CO ₂ (1) + Hexa-	50	69.0-341.1	"	0.117	2.73×10^{-4}	0.124	10	4)
60	methylbenzene(2)	70	62.6-477.2	5.76×10^{-4}	0.105	8.32×10^{-4}	0.103	10	4)

Run No.	System	Temp. (°C)	Press. Range (atm)	Peng-Robinson Eq.		Soave-RK-Eq.		No. of Data	Data Source
				$ \Delta y_1 $	$\theta_{1,1}$	$ \Delta y_1 $	$\theta_{1,1}$		
61	C ₂ H ₄ (1) +	25	75.8-477.1	4.57×10^{-4}	0.058	2.30×10^{-4}	0.054	6	4)
62	Fluorene(2)	45	69.0-477.1	4.66×10^{-4}	0.063	2.59×10^{-4}	0.052	7	4)
63		70	"	9.31×10^{-4}	0.063	6.90×10^{-4}	0.050	11	4)
64	CO ₂ (1) +	35	82.6-409.1	1.53×10^{-4}	0.117	1.01×10^{-4}	0.120	6	4)
65	Fluorene(2)	50	69.0-409.1	1.79×10^{-4}	0.122	6.20×10^{-5}	0.122	9	4)
66		70	82.6-477.1	2.55×10^{-4}	0.128	1.14×10^{-4}	0.125	8	4)
67	C ₂ H ₄ (1) + Pyrene(2)	45	103.3-477.3	1.89×10^{-4}	0.082	2.35×10^{-4}	0.095	8	4)
68		75	82.6-477.2	3.90×10^{-4}	0.075	4.17×10^{-4}	0.077	7	4)
69	CO ₂ (1) + Pyrene(2)	35	"	6.97×10^{-5}	0.220	6.61×10^{-5}	0.227	7	4)
70		50	103.0-477.1	1.04×10^{-4}	0.213	9.96×10^{-5}	0.218	7	4)
71		70	"	1.18×10^{-4}	0.194	1.15×10^{-4}	0.203	8	4)
73	CO ₂ (1) +	35	85.7-252.0	9.06×10^{-4}	0.106	9.69×10^{-4}	0.109	9	3)
74	Naphtharene(2)	55	81.1-284.0	2.50×10^{-3}	0.109	2.92×10^{-3}	0.111	16	3)
75		60.4	107.0-287.6	4.35×10^{-3}	0.117	3.64×10^{-3}	0.119	19	3)
76		64.9	149.8-229.2	2.51×10^{-3}	0.119	2.30×10^{-3}	0.121	10	3)
77	CO ₂ (1) +	35.8	104.6-435.4	5.55×10^{-3}	0.103	4.83×10^{-3}	0.103	8	3)
78	Biphenyl(2)	45.4	151.5-442.5	5.43×10^{-3}	0.095	4.73×10^{-3}	0.098	8	3)
79		49.5	153.6-469.0	6.71×10^{-3}	0.100	5.43×10^{-3}	0.098	8	3)
80		55.2	109.2-484.0	5.40×10^{-2}	0.128	4.76×10^{-2}	0.120	15	3)
81		57.5	356.8-424.8	3.39×10^{-3}	0.109	1.11×10^{-2}	0.100	4	3)
85	CO ₂ (1) + 2,3 Dime-	35	97.7-275.3	1.64×10^{-4}	0.097	3.06×10^{-4}	0.103	5	6)
86	thynaphtharene(2)	45	"	2.88×10^{-4}	0.102	1.31×10^{-4}	0.106	5	6)
87		55	"	2.60×10^{-4}	0.106	6.44×10^{-4}	0.062	5	6)
91	C ₂ H ₄ (1) + 2,3 Dime-	35	76.0-276.3	2.78×10^{-4}	0.027	5.53×10^{-4}	0.025	6	6)
92	thynaphtharene(2)	45	79.0-276.3	7.08×10^{-4}	0.023	1.09×10^{-4}	0.020	6	6)
93		55	"	2.10×10^{-3}	0.018	2.88×10^{-3}	0.013	6	6)
94	CO ₂ (1) + Hexachlo-	35	97.7-276.3	4.84×10^{-4}	0.130	1.41×10^{-3}	0.135	5	6)
95	roethane (2)	45	98.7-276.3	4.92×10^{-4}	0.124	1.56×10^{-3}	0.130	5	6)
96		55	95.7-276.3	1.13×10^{-3}	0.117	1.65×10^{-3}	0.118	5	6)
97	C ₂ H ₄ (1) + Benzoic	45	118.4-276.3	2.62×10^{-4}	-0.034	2.42×10^{-4}	-0.037	5	6)
98	Acid(2)	55	"	3.06×10^{-4}	-0.038	2.76×10^{-4}	-0.044	5	6)
99		65	"	3.22×10^{-4}	-0.045	2.90×10^{-4}	-0.052	5	6)

55.5atm에 대해서는 곡선으로 표시되었는데 압력이 Ethylene의 임계압력인 49.66atm에 가까워 짐에 따라 적선성을 나타내지 못하였다.

5. 결 론

초임계상태의 기체(용매)속에 난휘발성 고체(용질)의 용해도를 추산하였다.

고압에서 물질의 상태를 잘 표현하는 Peng-Robinson식과 Soave의 수정 Redlich-Kwong식을 사용하여 난휘발성 고체의 용해도를 계산하고 실측치와 비교한 결과 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 본 연구의 추산절차에 의하여 용해도를 계산하면 다른 복잡한 상태방정식을 사용한 계산결과와 비슷한 결과를 얻을수 있다. 단, 본 연구에서 사용한 상태식은 비교적 간단하여도 정확도가 큰 계산

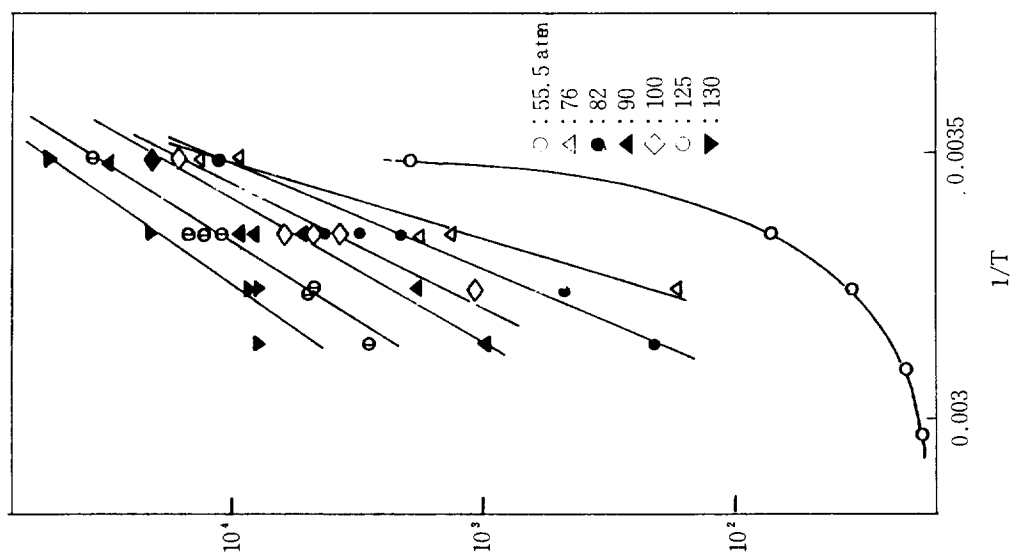


Fig. 6. Effect of E on temperature and pressure for ethylene(1) + naphtharene(2) system

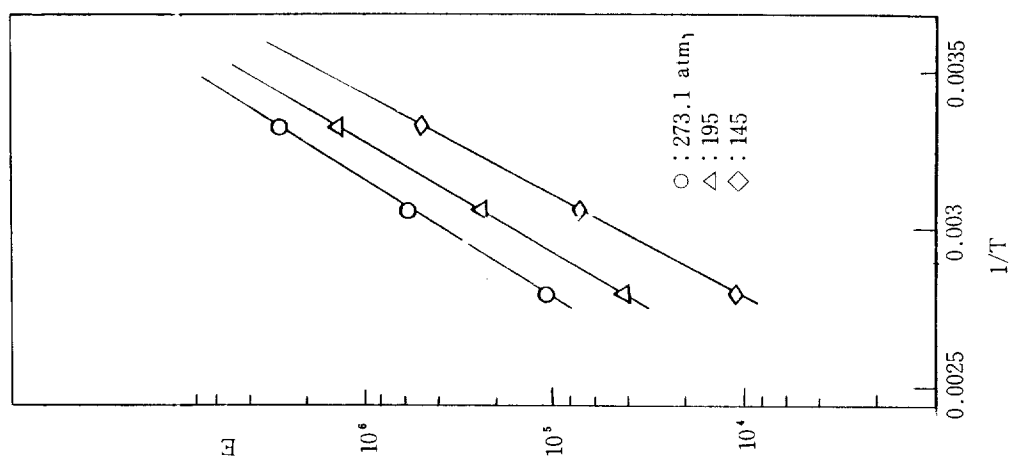


Fig. 7. Effect of E on temperature and pressure for ethylene (1) + phenanthrene(2) system

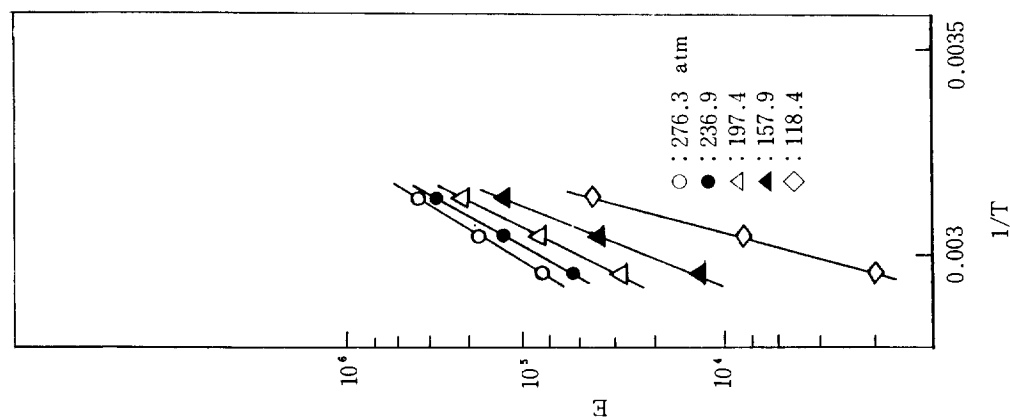


Fig. 8. Effect of E on temperature and pressure for carbon dioxide(1) + phenanthrene (2) system

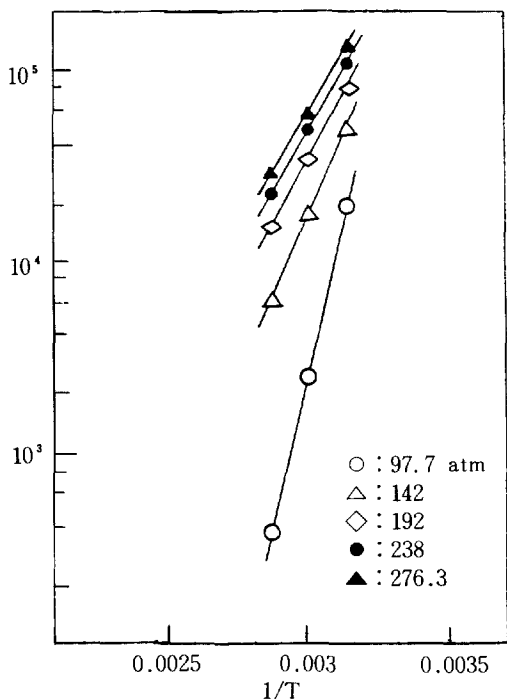


Fig. 9. Effect of E on temperature and pressure for carbon dioxide(1) + 2,3-dimethyl-naphtharene (2) system

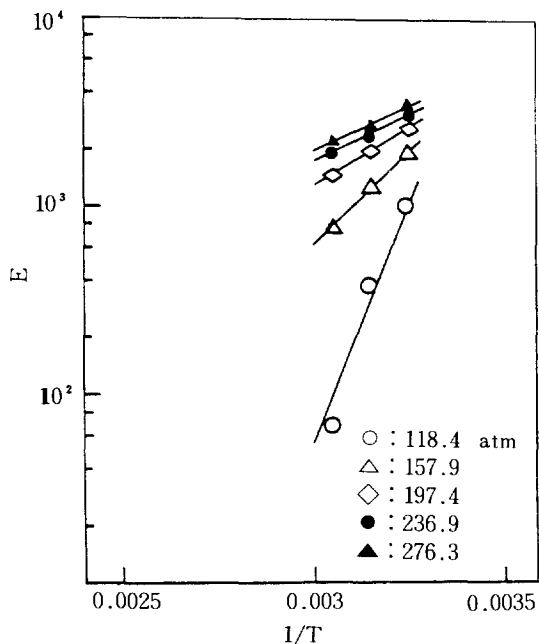


Fig. 10. Effect of E on temperature and pressure for carbon dioxide(1) + hexachloroethane (2) system

을 할수 있는 장점이 있다.

2. 상호작용계수 θ_{12} 를 많은 실험데이터에서 얻어 Table 1에 종합하였다. θ_{12} 는 온도에 거의 의존성이 없었다.

3. Enhancement factor (E)의 온도 의존성이 강하며 $\ln E$ vs. $1/T$ 의 관계가 주어진 온도범위에서 거의 직선으로 표시되었다. 또한 압력이 낮을수록 E의 온도의존성이 커짐을 알수 있다. 그러나 용매의 임계점근방에서는 직선적 관계를 인정할수 없다.

4. 용해도를 계산할때 사용된 Peng-Robinson 식과 Soave의 수정Redlich-Kwong식은 $|\Delta y_2|$ 값으로 미루어 보아 큰 차이가 없었다.

감 사

본 연구는 한국과학재단 학술연구비의 지원을 받아 이루어진 것이다. 연구를 지원하여 주신 재단당국에 감사로 드립니다.

NOMENCLATURE

- A, B : Defined in Eq.(11)
- a, b : Defined in Eq.(12)
- E : Enhancement factor
- f : Fugacity
- N : Number of data
- n : Moles of component
- P : Total pressure
- R : Gas constant
- T : Temperature
- V : Total volume
- v : Molar volume
- y : Mole fraction in gas phase
- Z : Compressibility factor
- k : Number of component
- θ_{12} : Interaction parameter
- Ψ : Fugacity coefficient
- ω : Acentric factor

Superscripts

- s : Solid

sat : Saturated
V : Vapor phase

Subscripts

1, 2 : Components 1 and 2
i, j : Components i and j
c : Critical property

References

1. Schneider, G. M., Stahl, E. and Wilke, G. : "Extraction with Supercritical Gases", Verlag Chemie, Weinheim, West Germany, (1980).
2. Zosel, K. : Angew. Chem. Int. Ed. Engl., **17**(10), 702 (1978).
3. Mchugh, M. and Paulaitis, M. E. : J. Chem. Eng. Data, **25**(4), 326 (1980).
4. Johnston, K. P., Zlger, D. H. and Eckert, C. A. : Ind. Eng. Chem. Fundam., **21**, 191 (1982).
5. Masuoka, H. and Yorizane, M. : J. Chem. Eng. Japan, **15**, 5 (1982).
6. Kurnik, R. T., Hollas, S. J. and Reid, R. C. : J. Chem. Eng. Data, **26**, 47 (1981).
7. Van Leer, R. A. and Paulaitis, M. E. : Ibid, **25**, 257 (1980).
8. Tsekhanskaya, Yu. V., Iomtev, M. B. and Mushkina, E. V. : Russian J. Phy. Chem., **38**, 1173 (1964).
9. Diepen, G. A. M. and Scheffer, F. E. C. : J. Phy. Chem., **57**, 575 (1953).
10. Diepen, G. A. M. and Scheffer, F. E. C. : J. Amer. Chem. Soc., **70**, 4085 (1948).
11. Peng, D. -Y. and Robinson, D. B. : Ind. Eng. Chem. Fundam., **15**, 59 (1976).
12. Soave, G. : Chem. Eng. Sci., **27**, 1197 (1972).
13. Saito, S. : Petrotec, **5**(2), 115 (1982).
14. Reid, R. C., Prausnitz, J. M. and Sherwood, T. K. : "The Properties of Gases and Liquids," 3rd Ed., McGraw-Hill, (1977).
15. Weast, R. C. and Astle, M. J. (Editors) : "CRC Handbook of Chemistry and Physics," 60th Ed., CRC Press Inc., Boca Ratan, Florida, (1979).
16. Private Communication.
17. Johnston, K. P. and Eckert, C. A. : AIChE J., **27**(5), 773 (1981).
18. Kudchadker, A. P., Alani, G. H. and Zwolinski, B. Z. : Chem. Rev., **68**, 659 (1968).
19. American Petrol. Inst. : "Technical Data Book-Petrol. Refining," Vol. 1, Chap 1-6, (1977).
20. Lee, B. I. and Kesler, M. G. : AIChE J., **21**, 510 (1975).