

고압에서 이산화탄소-Toluene계의 이성분계 상평형과 밀도의 측정

박상도 · 김춘호 · 최청송*

한국동력자원연구소 에너지 환경 연구부

*서강대학교 이공대학 화학공학과

(1990년 2월 14일 접수, 1990년 6월 7일 채택)

Phase Equilibria and Mixture Densities Measurements of Carbon Dioxide-Toluene System under High Pressure

Sang-Do Park, Choon-Ho Kim and Cheong-Song Choi*

*Energy and Environmental Research Department,
Korea Institute of Energy and Resources*

**Department of Chemical Engineering, Sogang University
(Received 14 February 1990; accepted 7 June 1990)*

요 약

이산화탄소와 방향족 화합물인 toluene과 이성분계 고압상평형 데이터를 얻기 위하여 기상과 액상을 순환시켜 기상과 액상의 상평형을 쉽게 얻을 뿐 아니라 상평형 상태를 육안으로 관찰할 수 있는 circulation 방법의 새로운 상평형 실험장치를 제작 사용하였다. 한편, 실험장치의 재현성과 정확도를 테스트하기 위해 393.2K에서 이산화탄소와 toluene 상평형실험을 수행하여 Ng와 Robinson 데이터와 비교하였으며 비교결과 상당히 좋은 일치를 보였다.

이산화탄소와 toluene의 상평형 실험은 393.2K 외에도 333.2K, 363.2K에서 압력을 약 4 MPa 정도에서 혼합물 임계점까지 변화시키면서 수행하여 기상과 액상에서의 상평형 데이터 및 혼합물의 밀도를 구하였다. 실험결과 일정한 압력에서 액상에서의 이산화탄소의 용해도는 온도가 증가할수록 감소하였고, 기상에서 toluene의 용해도는 온도가 증가할수록 증가하였으며 혼합물의 밀도는 압력이 증가할수록 기상, 액상 모두에서 혼합물 임계밀도로 접근함을 알 수 있었다.

Abstract—To investigate vapor-liquid equilibrium composition of carbon dioxide-toluene system, a circulation type experimental system circulating both the vapor and liquid phase has been built.

A newly built equilibrium apparatus was tested by comparing the measured vapor-liquid equilibrium data for the system carbon dioxide-toluene at 393.2K with those of Ng and Robinson.

The binary experiments of carbon dioxide-toluene are conducted to get phase equilibrium and mixture density data at 333.2K, 363.2K in addition to the temperature of 393.2K and pressure from about 4MPa up to near mixture critical point.

As a result, as the temperature increases the solubility of carbon dioxide in liquid phase decreases and the solubility of toluene in vapor phase increases at constant pressure, and at any temperature, both the vapor and liquid densities approach to the mixture critical density as the pressure increases.

1. 서 론

석탄액화, 가스화 또는 석탄으로부터 유효성분 추출 등의 연구에서는 석탄유도체(model coal compound)나 그 혼합물의 열역학 자료를 필요로 한다. 그러나 실질적인 석탄액화나 가스화 공정에서의 조업은 1000 K까지의 높은 온도, 40 MPa 정도의 고압유지 등 초임계 상태의 운전조건 및 많은 혼합물들이 관련되어 있어서 공정설계에 이용 가능한 열역학적 데이터는 매우 부족한 실정이다. 그리하여 그동안 고압하에서 석탄액화나 가스화 공정설계시 필요한 열역학 자료를 예측하기 위하여 많은 상태방정식 연구가 진행되어 왔으나 주로 분자량이 작은 석탄유도체에 국한되어 왔을 뿐 고압하에서 분자량이 큰 석탄유도체의 열역학적 특성을 정확하게 예측하는 방법은 거의 없었다.

특히 석탄유도체인 방향족 탄화수소와 이산화탄소와의 고압상평형 데이터는 거의 없는 실정이며 근간에 Ng와 Robinson[1]이 온도 311.26 K, 352.56 K, 393.71 K, 477.04 K에서 0.3 MPa부터 15 MPa까지 이산화탄소와 toluene의 이성분계 상평형 실험을 수행하였고, Simnick과 Sebastian[2]이 393.2 K부터 542.85 K의 온도범위에서 최대압력 5 MPa까지의 이산화탄소와 toluene의 이성분계 상평형 실험을 수행하였다. 최근에 Kim 등[3]은 이산화탄소와 benzene, toluene, xylene 등의 이성분계 상평형 실험을 353.2 K, 373.2 K, 393.2 K에서 최대압력 6.5 MPa까지 실험을 수행하였었다. 이와 같이 수행된 실험데이터들은 압력에 따른 각 물질에 대한 용해도 측정 등 기초적인 상평형 데이터만 제시하였지 석탄처리 공정에서 필요한 mixing rule이나 상태방정식 사용에서 유용한 혼합물의 밀도자료는 측정하지 못하였다.

따라서 본 연구에서는 석탄유도체의 주요성분이 벤젠고리형 방향족 화합물이므로 석탄유도체로 벤젠고리형 방향족 화합물인 toluene을 선정하여 이산화탄소를 용매로 사용하여 시의 액상과 기상의 상평형 데이터와 혼합물의 밀도데이터 등의 도출을 목적으로 하였다.

상평형 실험장치로는 현재 크게 3가지(flow type[4], circulation type[5], static type[6])로 분류하고 있는 실험장치 중 용매 및 용질의 손실이 적고, 쉽게 상평형 현상을 관찰할 수 있으며 특히 액체와 기체를 순환시킴에 따라 상평형에 쉽게 도달시킬 수 있는 등 기-액 상평형 실험에 적합한 circulation 방법의 상평형 실험장치를 설계 제작하였다. 실험장치는 기존의 circulation

방법의 실험장치를 크게 개선한 것으로써 기상과 액상의 순환은 본 연구에서 개발한 순환펌프를 사용하였으며, 상평형 실험장치의 필수조건인 항온조는 air bath로 대체하여 실험상의 많은 어려움을 해결할 수 있었다. 특히 분석에 있어서는 sampling과 분석을 일관되게 처리할 수 있는 on-line 분석장치를 부착하여 실험을 용이하게 하였을 뿐 아니라 그동안 문제시되었던 sampling valve들의 상호보정 및 절대부피 보정을 규명함으로써 mixing rule이나 상태방정식을 테스트하는데 유용한 혼합물의 밀도 데이터를 구하고자 하였다.

한편 새로이 제작된 상평형 실험장치의 재현성과 정확도를 테스트하기 위해 393.2 K에서 수행된 상평형 데이터가 Ng와 Robinson 데이터와 비교되었다.

이산화탄소와 toluene의 상평형 실험은 393.2 K 외에도 363.2 K, 333.2 K에서 압력을 약 4 MPa 정도에서 혼합물 임계점까지 변화시키면서 수행되었고 각 온도 압력에서 이산화탄소와 toluene의 상평형 데이터 및 혼합물의 밀도를 측정하고자 하였다.

2. 실 험

본 실험장치는 상온상압에서 420 K, 68 MPa까지 기-액 상평형 실험을 할 수 있도록 제작되었으며 장치의 개략도는 Fig. 1과 같다. 실험장치는 equilibrium cell, 액체 및 기체 sampling valve, 액체 및 기체 순환펌프, 공기항온조, 가스크로마토그래프 등으로 구성되어 있다.

본 연구에서 개발된 액체 및 기체 순환펌프의 작동 원리는 모터를 사용하여 영구자석을 실린더 주위를 상하 왕복 운동하게 하여 실린더 내의 피스톤과 아마추어를 움직이게 함으로써 실린더 내부 압력강하를 유발시켜, 이로부터 기상과 액상의 물질을 순환시키게 되는데, 순환용량은 물 기준 10 ml/min이다. 액상을 순환시킬 때는 액체 sampling valve(Rheodyne 7410)의 internal loop이 1 μ l로써 내경이 너무 작아 순환속도가 늦어져 Fig. 1과 같이 바이패스용 three way 밸브를 사용하여 상이 평형 도달시까지의 액상을 바이패스시켜 순환시킴으로서 평형도달시간(10분 이내)로 짧게 하였으며 상이 평형에 도달하여 sampling 하여야 할 경우에는 sampling valve를 통하여 순환시켰다.

Equilibrium cell은 50 cc의 부피를 갖고 있는 Jerguson liquid level gauge(Model-18-T-51)를 사용하였으며, 이 cell의 최대 허용압력은 68 MPa이다. Fig. 1에서 보듯이 기체는 cell의 윗 port에서 기체 순환펌프를

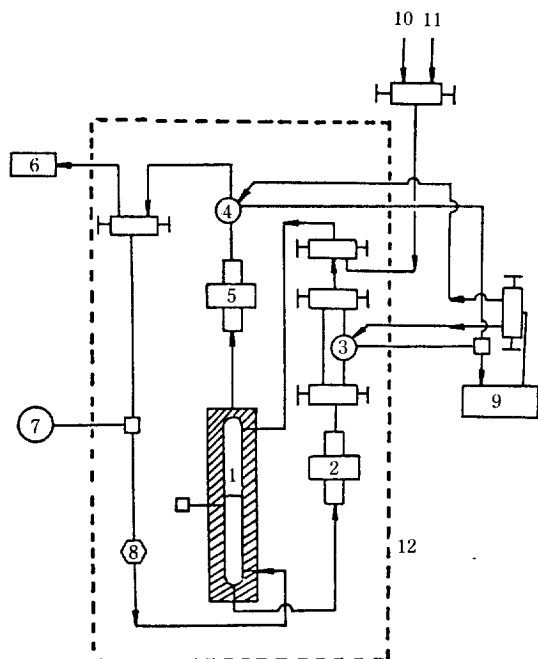


Fig. 1. A schematic diagram of experimental apparatus.

1. equilibrium cell
2. liquid circulation pump
3. liquid sampling valve
4. vapor sampling valve
5. vapor circulation pump
6. vacuum pump
7. pressure gauge
8. relief valve
9. gas chromatograph
10. carbon dioxide
11. toluene
12. air bath
13. thermocouple

이용하여 뽑아내어 20 μ l의 external loop을 갖고 있는 기체 sampling valve(Rheodyne 7010)를 통해 cell의 오른쪽 아래 port로 액체를 bubbling하면서 들어가게 한다. 액체는 cell의 아래부분 port에서 액체 순환펌프를 이용하여 뽑아내어 액체 sampling valve를 통해 cell의 오른쪽 위 부분의 port로 유입되게 한다. 이 때 액체 수면은 항상 cell의 오른쪽 위 port와 아래 port의 중간에 위치하게 조절한다. 한편 cell의 온도는 K type의 열전대를 cold junction하여 mv로 측정하였다.

Equilibrium cell, sampling valve 및 각종 밸브들은 air bath 안에 들어있으며, 각 밸브와 sampling valve 들은 연장 stem을 만들어 항온조 밖에서 조절할 수 있게 하였다. Air bath는 304 스테인레스강으로 제작되었고 보온을 위해 50 mm의 유리섬유로 단열하였다. 온도조절을 위해 PID type 온도조절기 (REX-C-1000)

를 사용하였으며 온도는 ± 0.1 K로 조절되었다. 항온조의 온도 구배는 423.15 K에서 ± 0.2 K를 나타내었다.

이산화탄소는 액상으로 공급될 수 있도록 dip tube 형태의 이산화탄소 실린더를 사용하였으며 가압시에는 high pressure metering pump(Milton Roy Model 042732)를 이용하여 원하는 압력까지 가압 사용하였다. 장치내의 압력 측정은 Heise gauge(Model CMM 104951)를 사용하였으며 Heise gauge는 full scale reading(40 MPa)의 0.1% 정확도를 나타내고 있다. 한편, 예상치 못한 압력상승으로 인한 안전을 위하여 relief valve(Nupro Model SS-4R-3AI)를 설치하였다.

Sampling valve에서 얻어진 기체나 액체의 sample은 He 운반가스로 가스크로마토그래프(Hewlett Packard 5890A)까지 on-line 상태로 운반되어져 분석되어졌고, detector로는 thermal conductivity detector를 사용하였다. Column은 외경 1/4인치, 길이 7.4 m의 스테인레스 튜브에 diethylene glycol adipate 10%를 chromosorb W에 코팅 제조하여 충전시켜 사용하였다.

가스크로마토그래프 분석에 있어서 분석하고자 하는 물질의 정확한 양을 알기 위해서는 측정된 peak area와 분석 물질들간의 보정곡선이 필요하므로 이산화탄소는 sampling valve를, toluene은 분석용 주사기를 사용하여 보정식을 구하고자 하였다. 그러나 보정식을 구하기에 앞서 보정에 사용하는 sampling valve와 분석용 주사기의 상호보정 및 각각의 절대부피 보정이 필요하다. Vapor sampling valve는 flow system 장치[7]를 이용하여 절대부피를 23.52 μ l로 보정하였으며 표준편차는 0.1914 μ l이었다. 이산화탄소의 가스크로마토그래프에 대한 보정식은 vapor sampling valve의 보정된 부피와 이산화탄소의 molar volume data를 이용하여 2차식으로 구하였다. Liquid sampling valve의 절대부피는 이산화탄소를 liquid sampling valve로 작동시켜 이산화탄소의 가스크로마토그래프에 대한 2차 보정식과 이산화탄소의 molar volume을 이용하여 1.334 μ l로 보정하였다. 가스크로마토그래프에 대한 toluene의 보정식은 liquid sampling valve를 사용해서는 보정식을 구하기 곤란하므로 분석용 주사기를 사용하여 가스크로마토그래프에 대한 toluene의 보정식을 구하였다. 그러나 분석용 주사기와 실험에 실제로 사용될 liquid sampling valve의 상호보정이 이루어져야 하므로 liquid sampling valve로 toluene을 1 point 분석하여 분석용 주사기의 내부 volume을 보정한 다음, 분석용 주사기로 구한 가스크로마토그래프에 대한 toluene 보정식을 다

다시 수정하였다. 혼합물의 밀도는 vapor and liquid sampling valve의 정확한 부피값과 이 valve를 이용하여 분석된 대상물질의 몰수 및 각 성분의 분자량으로 부터 쉽게 구해진다.

한편 실험에 사용된 이산화탄소는 최소 99.9% 순도의 이산화탄소를 안전가스(주)에서 공급받아 사용하였으며 toluene은 순도 99%+를 Merck사에서 공급받아 더 이상의 정제없이 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

본 연구에서는 석탄유도체와 이산화탄소와의 고압 상평형 자료를 얻을 것을 목적으로 석탄유도체로 방향족 화합물인 toluene을 선정하여 온도 333.2 K, 363.2 K, 393.2 K에서 약 4 MPa 정도의 압력으로부터 혼합물 임계점 근처까지 이산화탄소와 toluene과의 상평형 실험을 수행하였다. 하나의 실험값을 얻기 위하여 세번 이상의 반복실험이 수행되었으며 액상에서의 평형몰분율은 평균 ± 0.001 의 차이를 보였으며 기상에서의 평형몰분율은 평균 ± 0.002 의 차이를 보였다. 특히 혼합물 임계점에서의 실험은 상이 불안해지는 이유로 실험을 수행할 수 없었으며 분석결과에서도 저압보다는 혼합물 임계점 근처의 고압에서 평형몰분율의 차이가 더 있는 등 혼합물 임계점에 가까이 갈수록 상이 불안해짐을 알 수 있었다.

한편 새로 제작된 실험장치의 정확도 및 재현성을 테스트하기 위하여 393.2 K에서 수행한 상평형 실험값, 즉 기상에서의 몰분율을 액상에서의 몰분율로 나눈 K factor 값으로 표시하여 Ng와 Robinson 데이터와 비교하여 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2에서 보듯이 본 실험에서 얻어진 실험값이 Ng와 Robinson 상평형 데이터와 매우 잘 일치함을 알 수 있다.

또한 본 연구에서는 각 온도 압력에서 상평형 특성을 측정할 것 외에도 이산화탄소와 toluene 혼합물의 기상과 액상에서의 각 온도에서 압력에 따른 밀도를 계산하여 Table 1에 표시하였다. 순수물질의 밀도 데이터는 쉽게 구하여 이용할 수 있지만 혼합물의 밀도 데이터는 거의 없는 실정이므로 상평형 데이터와 더불어 밀도 데이터는 상태방정식이나 mixing rule에 아주 유용하게 사용되리라 사료된다.

각 온도에서 압력에 따라 수행된 평형몰분율은 압력의 함수로 Fig. 3에 표시하였다. Fig. 3에서 보듯이 기상과 액상 모두, 일정한 압력에서 온도가 증가할수록 이산화탄소의 용해도는 감소하고 있는데, 이와 같은

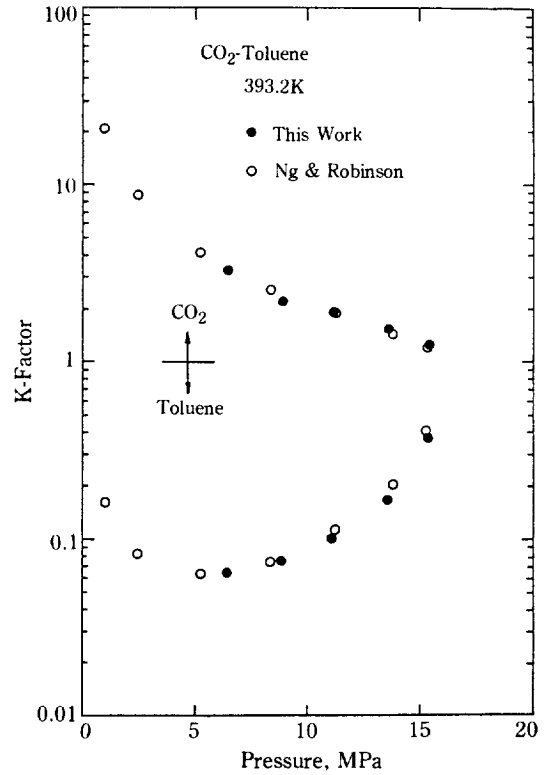


Fig. 2. Comparison of K-factors for carbon dioxide-toluene system obtained from this work and Ng & Robinson's work.

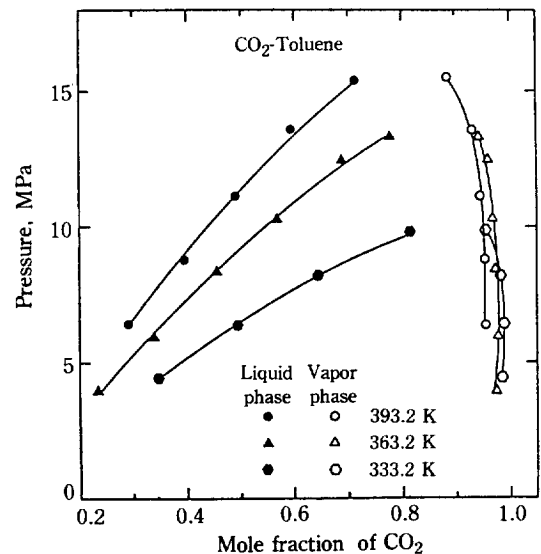


Fig. 3. Mole fraction of carbon dioxide as a function of pressure for carbon dioxide-toluene system at different temperatures.

Table 1. Phase equilibrium data for carbon dioxide-toluene system

Pressure (MPa)	Mole fraction of CO ₂		K-factor (Y/X)		Density $\times 10^{-3}$ (Kg/m ³)	
	Liquid(X)	Vapor(Y)	K _{CO₂}	K _{toluene}	Liquid	Vapor
Temp. = 333.2K						
4.45	0.3482	0.9888	2.8397	0.0172	0.7608	0.0910
6.44	0.4944	0.9889	2.0002	0.0220	0.8175	0.1518
8.163	0.6441	0.9861	1.5309	0.0391	0.8375	0.2258
9.797	0.8169	0.9568	1.1713	0.2359	0.7861	0.3834
Temp. = 363.2K						
3.975	0.2332	0.9753	4.1822	0.0322	0.7159	0.0693
6.075	0.3439	0.9776	2.8427	0.0341	0.7546	0.1169
8.35	0.4564	0.9761	2.1387	0.0440	0.8027	0.1838
10.3	0.5673	0.9727	1.7146	0.0631	0.8057	0.2519
12.38	0.6910	0.9612	1.3910	0.1256	0.2847	0.3781
13.3	0.7790	0.9432	1.2108	0.2570	0.7344	0.4772
Temp. = 393.2K						
6.438	0.2922	0.9548	3.2676	0.0639	0.7467	0.1109
8.938	0.3955	0.9543	2.4129	0.0756	0.7499	0.1701
11.11	0.4898	0.9481	1.9357	0.1017	0.7808	0.2391
13.58	0.5950	0.9320	1.5664	0.1679	0.7866	0.3369
15.35	0.7016	0.8879	1.2655	0.3757	0.7192	0.4760

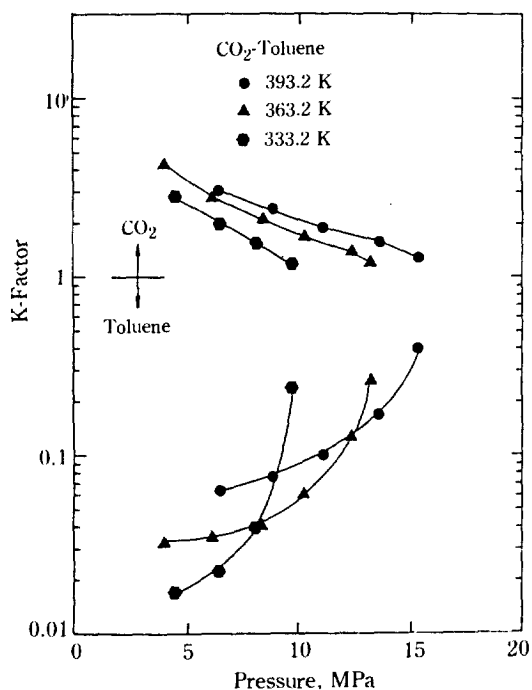


Fig. 4. Experimental K-factors as a function of pressure for carbon dioxide-toluene system at different temperatures.

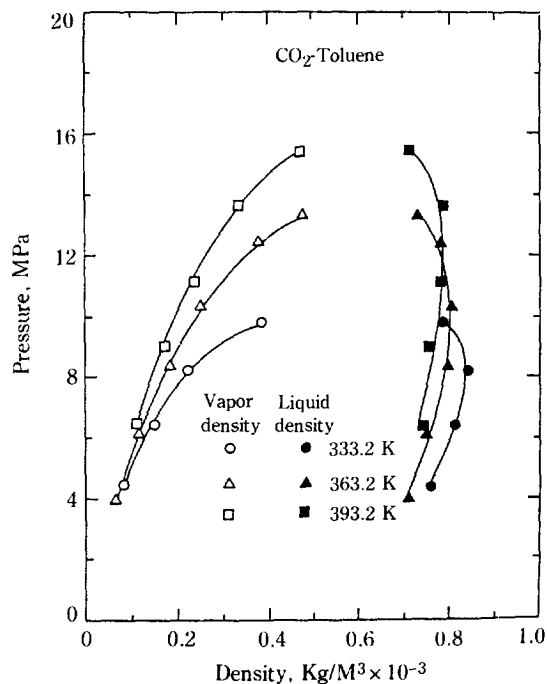


Fig. 5. Measured vapor and liquid densities for carbon dioxide-toluene system at different temperatures.

현상은 Raoult's의 법칙을 크게 벗어나지 않는 이산화탄소-toluene계의 경우 일정한 압력에서 온도가 증가하면 toluene의 밀도가 감소함에 따라 solvent power가 감소하므로 이산화탄소의 용해도가 감소하게 된다고 설명할 수 있다. 한편, 온도가 증가할수록 혼합물 임계점은 증가하였고 333.2 K에서는 10.5 MPa, 363.2 K에서는 14.0 MPa, 393.2 K에서는 15.6 MPa 정도인 것으로 측정되었다.

또한 K factor 값을 압력의 함수로 Fig. 4에 표시하였다. Fig. 4에서 보듯이 압력이 증가함에 따라 K factor 값이 1로 근접함을 알 수 있다. 이는 혼합물 임계점에서 K factor 값이 1이기 때문에 본 실험이 혼합물 임계점 근처까지 실험이 수행되었음을 나타낸다. 실질적으로 이성분계 상평형 실험시 혼합물 임계점에 이르게 되면 equilibrium cell의 유리를 통해 기상과 액상의 구분이 뚜렷하고 무색이었던 상이 하나로 바뀌며 오렌지색을 띠게 됨을 육안으로 확인함으로써도 알 수 있었다.

각 온도압력에서의 밀도 데이터를 압력의 함수로 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5에서 보듯이 압력이 증가할수록 기상과 액상에서의 밀도는 혼합물 임계밀도에 접근함을 알 수 있다. 또한 압력이 증가함에 따라 액상에서의 밀도변화는 혼합물 임계점 근처를 제외하고는 크게 변하지 않고 있으나 기상에서는 압력에 따라 크게 변화하고 있음을 알 수 있다. 이는 Fig. 3의 압력에 따른 물분율의 변화는 기상보다 액상이 크게 변하고 있음을 볼 때 매우 상반된 현상이라 하겠다. 이와 같이 물분율의 변화에서 액상이 기상보다 크게 변화하고 있는 것은 이산화탄소는 solvent power가 좋지 않은 solvent이므로 이산화탄소가 많은 기상의 경우 밀도는 많이 변하더라도 solvent power 즉, 물분율은 크게 변화하지 않는 것으로 풀이된다.

4. 결 론

이산화탄소와 석탄유도체와의 상평형 실험을 위하여 용매 및 용질의 손실이 적고 빨리 상평형에 도달될 수 있는 등 특히 기-액 상평형 실험에 적합한 circulation 방법의 새로운 상평형 실험장치를 제작 설치하여 상평형 데이터를 얻었으며 기존장치에서는 얻을 수 없었던 혼합물의 밀도 데이터를 구했다. 또한 혼합물의 밀도에 있어서는 액상보다 기상에서 압력에 따라 밀도가 크게 변하고, 상평형 물분율에서는 압력에 따라 기상보다 액상에서 물분율이 크게 변하고 있음을 알 수 있었다.

REFERENCES

1. Ng, H.J. and Robinson, D.B.: *J. Chem. Eng. Data*, **23**, 4 (1978).
2. Simnck, J.J. and Sebastian, H.M.: *J. Chem. Eng. Data*, **25**, 2 (1980).
3. Kim, C.H., Vimalchand, P. and Donohue, Marc D.: *Fluid Phase Equilibria*, **31**, 299 (1986).
4. Van Leer, R.A. and Paulaitis, M.E.: *J. Chem. Eng. Data*, **25**, 257 (1980).
5. Panagiotopoulos, A.Z. and Reid, R.C.: "Supercritical Fluids", ACS Symposium Series 329, (1985).
6. McHugh, M.A., Seckner, A.J. and Yogan, T.J.: *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **23**, 493 (1984).
7. 김영일 외 7명: "초임계 용매를 이용한 에너지 절약형 방향족 이성체 혼합물의 분리정제 기술연구(I)" 보고서, 한국동력자원연구소(1989).
8. Vargaftik, N.B.: "Handbook of Physical Properties of Liquid and Gases", 2nd Ed., Hemisphere Publishing Corporation New York (1975).