

## 이산화탄소-Tetralin의 이성분계 고압 상평형 연구

변현수 · 김춘호\* · 곽 철

경남대학교 공과대학 화학공학과

\*한국에너지기술연구소 에너지환경연구부

(1992년 4월 2일 접수, 1992년 5월 13일 채택)

## High Pressure Binary Phase Equilibria of Carbon Dioxide-Tetralin System

Hun-Soo Byun, Choon-Ho Kim\* and Chul Kwak

Department of Chemical Engineering, Kyungnam University

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

(Received 2 April 1992; accepted 13 May 1992)

### 요 약

본 연구에서는 고압하에서 이산화탄소와 방향족 탄화수소인 tetralin과의 이성분계 상평형데이터를 얻기 위해 실험을 수행하였다. 상평형 실험장치는 circulation type의 장치를 사용하였으며, 분자량이 큰 물질을 낮은 온도에서 실험분석하기 위하여 미량시료채취법을 이용하였다. 장치의 재현성과 정확성을 시험하기 위해 344.2 K에서 이산화탄소-tetralin의 상평형 실험을 수행하여 Prausnitz 등의 데이터와 비교하였다. 이산화탄소와 tetralin과의 이성분계 상평형 실험은 온도 344.2 K 이외에도 313.2 K와 373.2 K에서도 수행하였으며, 이 때 압력은 5-6 MPa에서 혼합물 임계점근처까지 약 2-3 MPa정도의 차이를 두며 실험하였다. 본 연구에서는 기상과 액상에서의 상평형데이터 이외에도 혼합물의 밀도를 측정할 수 있었으며, 동일한 압력에서 액상의 이산화탄소의 용해도는 온도가 증가할수록 감소하였고, 기상에서 tetralin의 용해도는 증가하였다.

**Abstract**—High pressure binary vapor-liquid equilibria of carbon dioxide-tetralin system is investigated by using circulation type experimental apparatus which adopt microsampling technique with expended volume measuring system. The apparatus with this analyzing technique was tested by comparing the measured vapor-liquid equilibrium data of carbon dioxide-tetralin at 344.2 K with those of Prausnitz et al. The binary phase equilibrium data of carbon dioxide-tetralin was obtained at temperatures of 313.2 K and 373.2 K in addition to that of 344.2 K and pressure from 5-6 MPa to near mixture critical pressure. The mixture density data are also obtained by calibrating the accurate volume of sampling loops. The solubility of carbon dioxide in liquid phase decreases and the solubility of tetralin in vapor phase increases as the temperatures increases at constant pressure.

### 1. 서 론

석탄액화, 가스화 및 추출공정의 설계와 조업은 대상

석탄성분, 석탄유도체 그리고 그것들의 혼합물들의 열역학적 물성에 대한 자료를 필요로 한다. 실제 공정에서 석탄과 그 유도체들은 강한 극성인력 뿐만 아니라 기

(group)들간의 회합(association)을 하는 많은 벤젠고리들과 기능기 그리고 고분자량을 가지고 있다. 일반적으로 저분자량의 탄화수소에 대한 상평형데이터들은 많으나 고분자량의 탄화수소에 대한 상평형데이터는 극히 드문 실정이다. 특히 고압하에서 이산화탄소와 방향족탄화수소와의 상평형데이터는 매우 부족한 실정이며, 본 연구에서는 석탄액화 및 가스화시 많이 발생하는 tetralin과 이산화탄소를 임계온도 가까이에서 실험을 수행하였으며, 이에 관한 연구는 근간에 Prausnitz 등[1]이 온도 344.3 K, 377.6 K에서 40.7-243.8 bar까지 이산화탄소-tetralin의 이성분계 상평형 실험을 수행하였고, Sebastian 등[2]은 고온(461.2 K 이상)에서 이산화탄소-tetralin을 실험하였다. 최근에 Inomata 등[3]은 저온(345.9 K)에서 이산화탄소-tetralin을 실험하였고, Kim 등[4]은 343.2 K와 373.2 K에서 이산화탄소-tetralin을 실험하였다.

이와 같이 제시한 실험데이터들은 압력에 따른 용해도특성을 고찰하여 상평형데이터만 제시하였지만, 혼합법칙과 상태방정식 사용시 필요한 혼합물의 밀도데이터는 제시하지 못하였다. 따라서 본 연구에서는 석탄유도체의 방향족탄화수소인 tetralin을 대상물질로 선정하여 이산화탄소와의 액상과 기상의 상평형데이터 및 혼합물의 밀도데이터 등을 얻는데 그 목적이 있다. 또한 분석방법은 sampling valve에 의해 각 상의 시료를 sampling trap 내의 glass wool에 침전시켜 용질을 정량적으로 분석하기 위해 일정량 internal standard를 첨가한 후 가스크로마토그래프로 혼합물의 성분을 정량적으로 분석하였다. 이 때 하나의 시료로서 기상과 액상의 조성을 동시에 분석할 수 있는 점이 특징이다.

실험장치로는 circulation type의 장치를 사용하였으며, 기존장치는 고비점탄화수소인 tetralin을 on-line 분석방법으로는 장치와 GC간 연결라인의 온도평형유지 및 heavy한 물질의 이동 등의 문제점으로 인하여 분석이 어려우므로 본 실험에서는 이미 Park[5]이 사용한 장치를 시료채취 및 분석부를 개조하여 사용하였다. 또한 개조한 실험장치의 재현성과 정확성을 시험하기 위해 이산화탄소와 tetralin을 344.2 K에서 상평형 실험을 수행하여 기존에 수행된 상평형데이터 Prausnitz 등[1] 데이터와 비교하였다.

본 연구범위내에서 방향족탄화수소인 tetralin과 이산화탄소의 상평형실험은 313.2 K, 344.2 K 및 373.2 K에서 압력을 5-6 MPa에서 혼합물 임계점까지 2-3 MPa간격으로 변화시키면서 실험하였고, 특히 각 온도 및 압력에서 이산화탄소와 tetralin의 상평형데이터와 혼합물의 밀도데이터를 제시하였다.

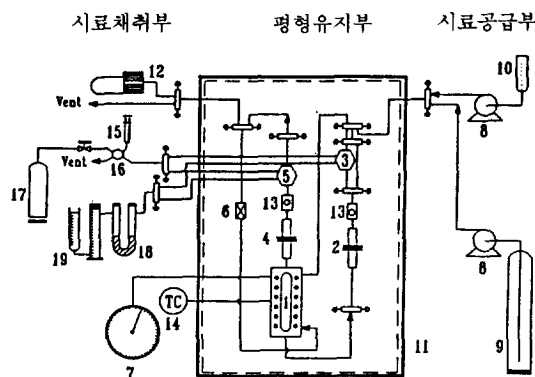


Fig. 1. A schematic diagram of experimental apparatus.

- |                            |                                 |
|----------------------------|---------------------------------|
| 1. Equilibrium cell        | 11. Air bath                    |
| 2. Liquid circulation pump | 12. Vacuum pump                 |
| 3. Liquid sampling valve   | 13. Check valve                 |
| 4. Vapor circulation pump  | 14. Thermocouple                |
| 5. Vapor sampling valve    | 15. Solvent injection syringe   |
| 6. Relief valve            | 16. Solvent injection valve     |
| 7. Pressure gauge          | 17. N <sub>2</sub> gas cylinder |
| 8. Metering pump           | 18. Sample trap                 |
| 9. CO <sub>2</sub> bomb    | 19. Volume measuring cylinder   |
| 10. Liquid mixture         |                                 |

## 2. 실험

본 연구에 사용된 고압 상평형 실험장치는 상온, 상압에서 420 K의 온도와 42 MPa까지의 압력범위에서 기-액 상평형 실험을 할 수 있는 circulation 장치를 사용하였다. 실험장치도는 Fig. 1과 같으며, 장치는 시료공급부, 평형유지부, 시료채취 및 분석부 등으로 크게 세 부분으로 나눌 수 있다.

시료공급부는 이산화탄소와 tetralin을 주입하는 부분으로 구성되어 있다. 따라서 이산화탄소를 평형유지부 내 equilibrium cell안으로의 공급은 이산화탄소 증기압까지는 이산화탄소가 액상으로 공급될 수 있도록 이산화탄소 bombe 밑부분까지 사이펀을 넣는 dip tube type의 이산화탄소 bombe를 사용하였으며, 이산화탄소 증기압 이상의 압력유지를 위해서는 가압펌프(Milton Roy : Model 042732)를 사용하였다. 또한 예상치 못한 압력상승으로 인한 안전을 위하여 안전밸브(Nupro model SS-4R-3A1)를 기체 순환 튜브에 연결하였으며, 장치 내의 압력측정을 위하여 압력계이지로는 Heise gauge (Model CMM 104951)를 사용하였다. Heise gauge의

측정할 수 있는 최대압력은 40 MPa이며 정확도로는 전범위측정(full scale reading: 40 MPa)의  $\pm 0.2\%$ 를 나타냈다. 한편 tetralin공급은 equilibrium cell 내로 주입하였으며, 이 때 cell 내에 들어오는 tetralin의 level은 cell의 앞과 뒤에 강화유리가 부착되어 있으므로 확인할 수 있었다.

또한 평형유지부는 기체와 액체의 평형을 유지시키는 equilibrium cell, 기체와 액체를 강제 순환시킬 수 있는 순환펌프, 기체와 액체의 시료를 채취할 수 있는 sampling valve 그리고 평형유지부를 향온시키기 위한 공기향온조(air bath) 등으로 구성되어 있다. 따라서 equilibrium cell의 최대허용 압력은 42 MPa로써, 50 ml 부피를 갖고 있는 Jerguson liquid level gauge(Model 18-T-51)를 사용하였으며, 내부구조는 내부현상과 대상 물질이 들어오는 양을 관찰할 수 있도록 cell의 앞과 뒤에 강화유리가 부착되어 있다. Jerguson liquid level gauge에는 상, 하 2개, 액체와 기체를 원활히 순환시키기 위해 우측에 2개, 평형조 안의 온도 감지를 위해 좌측 1개의 hole을 가공하여 사용하였다. 이 때 실험에 있어서 온도 측정은 equilibrium cell안에 1/16 in chromel-alumel 열전대(k type)를 설치하여 cold junction을 통해 digital voltmeter(Hewlett Packard 3455A)로 측정하였으며, 측정오차는  $\pm 0.1$  K로 나타내었다. 기체와 액체 순환펌프는 도너츠형 영구자석을 이용하여 기상 및 액상 line에서 액체와 기체를 순환시킬 수 있도록 고안한 것으로서, 순환펌프는 모터의 회전운동을 상하 왕복운동으로 바꾸어주는 펌프몸체와 피스톤과 아마추어가 들어있는 실린더 및 실린더의 주위를 상, 하 직선 왕복운동하는 영구자석으로 구성되어 있다. 도너츠형 영구자석을 상, 하 왕복운동시켜 실린더 내의 피스톤과 아마추어를 움직이게 함으로써, 실린더 내부에 압력 강하를 발생하게 하여 기상과 액상의 물질을 순환하게 하였다. 이러한 왕복운동을 계속함으로써 액상과 기상의 물질을 10 cc/min의 유속으로 순환하게 하는 것이다.

Sampling valve는 Rheodyne사 제품(Model 7010)으로 vapor sampling valve와 liquid sampling valve를 사용하였다. Vapor sampling valve와 liquid sampling valve는 각각 20  $\mu$ l의 external loop를 갖고 있다.

한편 equilibrium cell, 순환펌프, sampling valve 및 각종 연결밸브들은 Fig. 1과 같은 air bath 내에 들어 있다. 또한 air bath 내의 균일한 온도 유지를 위해 air bath의 문을 여는 것을 피해야 하므로 각 밸브와 sampling valve들은 연장 stem을 만들어 air bath 밖에서 조절할 수 있도록 하였다. Air bath 재질은 모두 스테인레스 스틸 304로 제작하여 부식성 물질에도 사용할 수 있도록 하였고, 보온을 위해 50 mm의 유리섬유로

단열하였으며 air bath 온도 조절은 PID type의 온도 조절기(REX C-1000)로 하였다. 이 때 air bath 내의 온도 차이는  $\pm 0.2$  K 내의 만족할 만한 측정차이를 보였다.

시료채취 및 분석부는 sampling trap(U-type), 부피 측정실린더, solvent injection valve 및 GC로 구성되어 있으며, 이 때 시료채취는 sampling valve가 일정온도와 압력하에서 용매와 용질이 평형상태에 이르렀을 때 sampling valve를 이용해 loop 내의 일정량의 sample을 sampling trap(U-type)에 모아 vial에 채취하며, 이 경우 sample valve의 sample loop 내부와 출구까지 연결된 튜브 내에는 미량의 용질이 침전되어 있으므로 이를 회수하기 위하여 solvent injection valve(Rheodyne: Syringe Loading Sample Injector, Model 7125)를 이용하여 침전물을 용매로 용해시켜 용질을 회수하였다. 이 밸브를 사용하게 되면 sample 출구까지의 침전된 용질을 용해시킬 때 주입된 용매의 양을 정확히 알 수 있을 뿐 아니라 최소의 용매로 대부분의 용질을 회수할 수 있다는 장점을 갖고 있으며, 동시에 부피측정실린더를 사용하여 다른 연구자들이 측정하지 못한 이산화탄소의 양을 측정할 수 있었다.

이 실험장치의 장점은 기상과 액상을 강제순환시켜 기-액상평형에 빨리 도달하게 할 뿐만 아니라 순환 line에 sampling valve를 설치하여 기상과 액상의 시료를 채취하여 가스크로마토그래프에 의해 분석할 수 있게 한 것으로서 기상과 액상의 순환과정은 기체펌프를 사용하여 기체를 equilibrium cell 상부에서 뽑아 vapor sampling valve를 거쳐 equilibrium cell 하단부의 port를 통해 액상을 bubbling 하면서 들어가게 하고, 액체는 equilibrium cell 오른쪽 아랫부분 port에서 액체순환펌프를 사용하여 오른쪽 윗부분의 port로 들어가게 한다. 따라서 이와 같은 과정을 거쳐 equilibrium cell 내의 기상과 액상이 상평형에 도달하게 되면 vapor sampling valve와 liquid sampling valve를 작동시켜 운반가스인  $N_2$ 로 하여금 기상과 액상의 시료를 vial에 채취하여 가스크로마토그래프에서 조성을 분석하였다. 이 때 시료채취는 sampling valve를 이용한 미량시료 채취법(microsampling technique)으로 채취된 양을 분석하기 위해서 채취된 하나의 시료에 대하여 이산화탄소와 동시에 분석하였다.

실험분석에 사용된 기기는 가스크로마토그래프(Hewlett Packard Model 5890A)를 사용하였으며, detector로는 Flame Ionization Detector(FID)를 사용하고 carrier gas는 He를 사용하였다. 분석에 사용된 column은 Supelco사의 SE 54(25 m $\times$ 0.31 mm $\times$ 0.17  $\mu$ m film thickness)이었으며, on-column주입식을 사용하였다. 또한

시료주입을 자동으로 하기 위해 auto injector(Hewlett Packard사: HP 7673A)를 설치하여 사용하였다. 한편, 실험과정은 equilibrium cell안을 감압 및 가압펌프를 이용하여 대상물질을 넣은 후 원하는 온도로 함은 유지시키고, 그 후 이산화탄소용매를 원하는 압력까지 가압하여 상평형에 도달시킨다. 상평형에 도달되면 sampling valve에 의해 각 상의 시료를 채취하여 가스 크로마토그래프로 각 상의 조성을 분석한다. 이 때 장치 내의 기상과 액상의 순환펌프는 순환되어야 하고 각 상의 sampling valve를 통하여 load 상태에서 inject 상태로 전환시키면 유출된 시료는 채취부(sampling trap: U tube type)를 통하여 들어가며, 혹시 loop에 잔여물질에 대하여 washing 하기 위해 ethanol로 5회 반복한 양을 채취시료로 사용하였다.

분석은 채취한 시료에 정량적으로 분석하기 위해 일정량 internal standard를 첨가한 후 가스 크로마토그래프로 혼합물의 성분을 정량적으로 분석하였다. 따라서 대상물질에 해당되는 internal standard를 선정하여 가스 크로마토그래프 calibration curve를 작성하였으며, 이것으로부터 RRF(relation response factor) 값을 구하였다. 이 값을 이용하여 sampling valve의 sampling loop 내에 있는 용질의 양을 정량적으로 정확하게 계산할 수 있다. 또한 혼합물 밀도를 얻기 위하여 sampling valve의 loop volume 보정이 필요하므로 vapor sampling valve와 liquid sampling valve의 external loop volume의 보정을 위하여 본 실험장치인 circulation system을 이용하여, 먼저 external loop volume을 알기 위해 이산화탄소를 장치 내에 채우고, 평형상태를 유지한 후 시료채취부의 부피측정 실린더를 통과하면 이산화탄소가 팽창되어 부피측정 실린더안의 액체를 밀어낸다. 밀려난 부피를 이용하여 external loop에 있던 이산화탄소의 몰수를 알게 되면, 이산화탄소의 molar volume data[6]를 이용하여 절대부피를 정확히 계산할 수 있다. 이렇게 하여 얻어진 external loop volume은 vapor sampling valve와 liquid sampling valve는 각각 26.382  $\mu$ l와 22.679  $\mu$ l로 보정되었다. 이와 같이 보정한 정확한 부피값과 각 valve를 이용하여 분석한 물질의 몰수 및 그 성분의 분자량으로부터 혼합물밀도를 구할 수 있다.

한편 실험에 사용된 초임계 기체, 즉 이산화탄소는 최소 99.9% 순도의 물질을 (주)안전가스에서 공급받아 사용하였으며, 대상물질인 tetralin은 99.0% 순도의 물질을 Aldrich Chem.사의 것을 더 이상 정제없이 사용하였다. GC 분석시 internal standard로는 Aldrich Chem.사의 99% p-nitrochlorobenzene을 사용하였다.

### 3. 결과 및 고찰

본 실험은 고압하에서 방향족탄화수소인 tetralin과 이산화탄소와의 상평형데이터를 도출하는데 목적이 있으며, 대상물질은 상온, 상압에서 액상으로 존재하고 벤젠고리형 방향족화합물인 tetralin을 선정하여 온도가 313.2 K, 344.2 K 및 373.2 K에서 5-6 MPa의 압력에서 2-3 MPa의 간격으로 변화시키면서 혼합물 임계점 근처까지 이산화탄소와의 이성분계 상평형 실험을 수행하였다. 분석을 하기 위해 시료채취는 미량시료채취법으로 하였으며 하나의 실험데이터를 얻기 위해 3번 이상의 반복실험을 통하여 액상에 있어서의 평형물질분율은  $\pm 0.002$ 의 차이를 보였고, 기상에 있어서 평형물질분율은  $\pm 0.004$ 의 차이를 보였다. 특히 압력이 저압이거나, 혹은 임계점 근처에 접근하면 상이 불안정하므로 평형물질분율의 차이가 다른 압력에서의 차이보다 큼을 알 수 있었다. 일반적으로 Kim 등[4]과 Park 등[5]이 이용한 on-line분석은 대상물질이 light component일 경우, 상당히 정확한 데이터를 얻을 수 있으나 heavy한 물질일 경우에는 장치와 가스 크로마토그래프 사이에 연결된 line의 온도차이로 말미암아 on-line으로 분석하기에 어려운 점이 있음을 알 수 있었다. 특히 방향족탄화수소인 경우 거의 모든 물질이 heavy한 물질이므로 vapor sampling valve(load-inject)로부터 나온 시료는 장치와 가스 크로마토그래프 사이에 연결된 line을 통과하여 가스 크로마토그래프로 완전히 주입되지 못하고 line 내에 대상시료가 잔류하고 있음을 알 수 있었다. 이 때 line 내에 잔류물질이 생기는 이유는 주위의 온도차이로 말미암아 방향족탄화수소들의 viscosity가 높아 완전히 빠져 나가지 못하고 line 내에 남아 있는 것으로 사료되어 on-line분석이 어느 한계가 있음을 알 수 있었다. 또한 본 실험에서는 Park 등[5]이 이용한 on-line분석이 heavy한 물질일 경우 문제점이 있음을 인지하여 Fig. 1에서 보는 바와 같이 개조하여 장치의 시료채취부에서 sampling valve(load-inject)로부터 미량시료채취법인 sampling trap(U-type)에 의해 시료채취를 하며, 동시에 다른 연구자들이 측정하지 못한 이산화탄소의 양도 측정할 수 있었다. 이렇게 채취한 시료와 실린더에 밀려나는 이산화탄소의 양을 동시에 분석할 수 있다는 점이 장점이다. 따라서 본 실험에서 다른 연구자들이 분석의 어려움으로 시도하지 못한 임계온도근처에서 실험을 수행하여 분석할 수 있는 점이 특징이다.

한편, 본 연구에 사용한 실험장치의 재현성과 정확성을 시험하기 위해 344.2 K에서 상평형 실험데이터를 얻었다. 기상과 액상의 물질분율을 압력의 함수로 나타내어 Prausnitz[1] 등의 데이터와 비교하여 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2에서 보는 바와 같이 본 연구에서 얻어진 실험데이터와 Prausnitz 등의 상평형데이터를

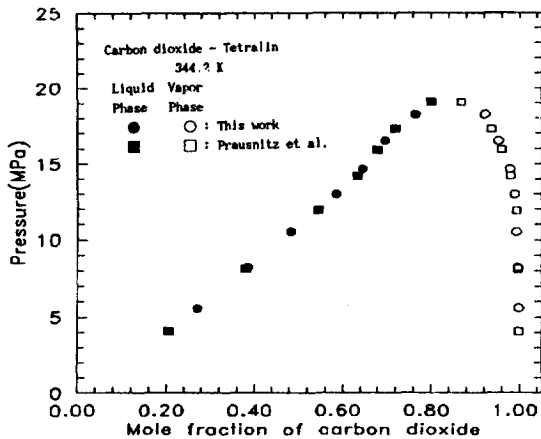


Fig. 2. Comparison of mole fraction for carbon dioxide-tetralin system obtained from this work & Prausnitz et al. work (1990).

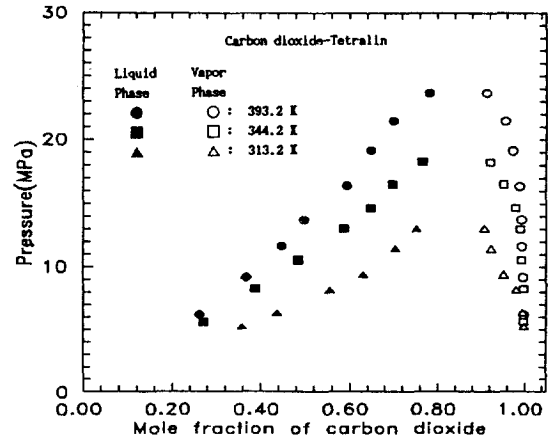


Fig. 3. Mole fraction of carbon dioxide as a function of pressure for carbon dioxide-tetralin system at different temperatures.

비교한 결과 상당히 잘 일치함을 알 수 있다.

본 연구에서는 여러 연구자[1-4]들이 고온, 고압에서만 수행한 것과는 달리 313.2 K의 낮은 온도에서 실험을 수행하였다. 특히 본 연구에서 상태방정식의 혼

합법칙에 아주 유용하게 이용되는 혼합물 밀도는 별도의 density meter없이 각 상의 조성값으로부터 구할 수 있었다. 따라서 각 온도 및 압력에 따른 상평형특성을 얻는 것 이외에도 이산화탄소-tetralin 혼합물의 각 온

Table 1. Phase equilibrium data for binary carbon dioxide-tetralin system

Pressure(MPa)	Mole fraction of CO <sub>2</sub>		K-factor (Y/X)		Density × 10 <sup>-3</sup> (Kg/m <sup>3</sup> )	
	Liquid(X)	Vapor(X)	K <sub>Carbon dioxide</sub>	K <sub>tetralin</sub>	Liquid	Vapor
Temperature = 313.2 K						
5.22	0.357	0.999	2.7927	0.0047	0.9535	0.1355
6.34	0.437	0.996	2.2655	0.0178	0.9985	0.2145
8.14	0.555	0.980	1.7658	0.0449	0.9945	0.2852
9.39	0.631	0.935	1.5103	0.1274	0.9921	0.4996
11.44	0.704	0.924	1.3125	0.2568	0.9710	0.7224
13.04	0.791	0.908	1.1479	0.4401	0.9865	0.7808
Temperature = 344.2 K						
5.59	0.271	0.998	3.6826	0.0027	0.9760	0.1064
8.23	0.387	0.997	2.5762	0.0049	0.9876	0.1634
10.54	0.485	0.993	2.0474	0.0135	0.9653	0.2688
12.99	0.587	0.990	1.6865	0.0242	0.9866	0.3824
14.65	0.647	0.979	1.5131	0.0595	0.9943	0.5082
16.51	0.698	0.953	1.3653	0.1556	0.9995	0.5769
18.26	0.765	0.907	1.1751	0.4298	0.9641	0.6977
Temperature = 373.2 K						
6.16	0.262	0.998	3.8091	0.0027	0.8018	0.1138
9.16	0.368	0.997	2.7092	0.0047	0.8422	0.1889
11.62	0.447	0.994	2.2237	0.0108	0.8883	0.2460
16.73	0.594	0.989	1.6649	0.0271	0.8954	0.4270
19.13	0.648	0.973	1.5015	0.0767	0.9199	0.5606
21.45	0.699	0.956	1.3676	0.1461	0.9131	0.6767
23.66	0.781	0.914	1.1702	0.3926	0.7648	0.8750

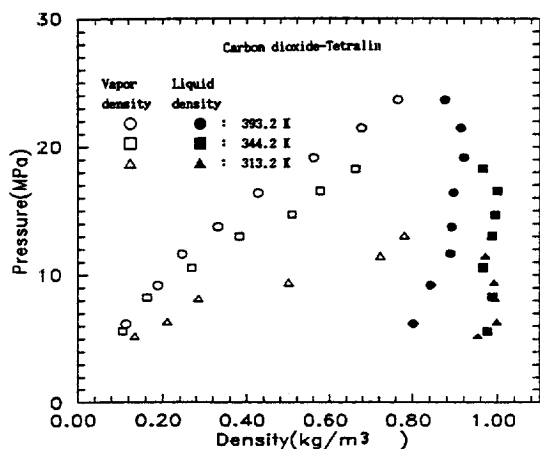


Fig. 4. Measured vapor and liquid densities as a function of pressure for carbon dioxide-tetralin system at different temperatures.

도마다 압력에 따른 혼합물 밀도를 계산하여 Table 1에 나타내었다.

또한 방향족탄화수소인 tetralin과 이산화탄소에 대한 각 온도에서 압력에 따른 평형물분율을 압력의 함수로 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3에서 보는 바와 같이 동일한 압력조건에서 기상에서는 온도가 증가함에 따라 tetralin의 증기압이 증가함으로 인해 tetralin의 용해도가 증가함을 알 수 있으며, 액상에서는 온도가 증가함에 따라 이산화탄소의 용해도도 증가함을 알 수 있었으며 tetralin의 분자량이 큰 관계로 라울의 법칙에서 음의 편차로 보이는 것이 목격되었다. 이산화탄소와 tetralin계의 경우 온도가 증가할수록 혼합물의 임계점은 증가하였고 313.2 K, 344.2 K 그리고 373.2 K 온도에서의 임계점은 각각 약 15.2 MPa, 20.3 MPa 및 26.1 MPa로 측정되었다.

한편, 본 연구에서는 각 상의 조성값으로부터 sampling valve의 loop volume을 정확히 측정하여 각 상의 조성값과 분자량을 이용하여 각 조성의 혼합물밀도를 구하여 각 온도 및 혼합물 밀도데이터를 압력의 함수로 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4에서 보는 바와 같이 기상과 액상의 혼합물밀도는 압력이 증가할수록 임계밀도에 접근함을 알 수 있고, 한편 액상에서는 압력이 증가함에

따라 변화가 거의 없으나 기상에서는 압력이 증가할수록 크게 변화가 있음을 알 수 있다. 이러한 상관관계는 압력에 따른 물분율의 관계인 Fig. 3과는 정반대 현상이라 할 수 있다.

#### 4. 결 론

본 연구는 방향족 탄화수소인 tetralin과 이산화탄소와의 이성분 상평형데이터를 얻기 위한 목적으로 실험을 수행하였고, 장치로는 circulation system을 사용하였으며, 실험장치의 정확성과 재현성을 시험하기 위해 상평형 실험을 수행하였다. 또한 장치의 시료채취부에서 미량시료채취법으로 시료를 채취하고, 동시에 부피측정실린더를 이용하여 이산화탄소의 양을 정확히 측정할 수 있었다. 이렇게 얻은 시료들을 동시에 분석할 수 있다는 점이 큰 특징이며, 이러한 분석으로 온도 313.2 K, 344.2 K 그리고 373.2 K에서 이산화탄소-tetralin의 상평형 및 혼합물밀도의 데이터를 얻을 수 있었다. 상평형데이터에서는 온도가 증가할수록 혼합물 임계점이 더 높아짐을 알 수 있었으며, 기상보다 액상이 압력에 따라 크게 변화함을 알 수 있었다. 또한 혼합물 밀도는 액상에서 보다 기상에서의 밀도의 변화가 더 크게 변화함을 알 수 있었다.

#### 참고문헌

1. Chou, G. F., Forbert, R. R. and Prausnitz, J. M.: *J. Chem. Eng. Data*, **35**, 26(1990).
2. Sebastian, H. M., Nageshwar, G. D., Lin, H. M. and Chao, K. C.: *Fluid Phase Equilib.*, **4**, 257(1980).
3. Inomata, H., Tuchiya, K., Arai, K. and Saito, S.: *J. Chem. Eng. Jpn.*, **19**, 386(1986).
4. Kim, C. H., Clark, A. B., Vimalchand and Donohue, Marc D.: *J. Chem. Eng. Data*, **34**, 391(1989).
5. Park, S. D., Kim, C. H. and Choi, C. S.: *J. Chem. Eng. Data*, **36**(1), 80(1991).
6. Vargaftik, N. B.: "Handbook of Physical Properties of Liquid and Gases", 2nd ed., Hemisphere Publishing Corporation, New York(1975).