

이산화탄소- α -Tetralone 및 이산화탄소- α -Tetralone-Tetralin계의 고압상평형

변현수 · 김춘호* · 곽 철

경남대학교 공과대학 화학공학과

*한국에너지기술연구소 에너지환경연구부

(1992년 7월 10일 접수, 1992년 11월 13일 채택)

High Pressure Phase Equilibria of Carbon Dioxide- α -Tetralone and Carbon Dioxide- α -Tetralone-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 10 July 1992; accepted 13 November 1992)

요 약

본 연구는 석탄액화와 가스화시 많이 발생하는 방향족탄화수소인 tetralin과 α -tetralone을 포함한 이산화탄소와의 삼성분계의 액상에 대한 상평형과 이성분 이산화탄소- α -tetralone계의 고압상평형 및 혼합물 밀도데이터를 얻기 위해 상평형실험을 수행하였다. 이산화탄소- α -tetralone계는 온도 313.2 K, 343.2 K 그리고 373.2 K에서 압력을 3-5 MPa씩 증가시키면서 30 MPa 근처까지 실험을 수행하였으며, 삼성분계인 이산화탄소- α -tetralone-tetralin계의 상평형실험은 343.2 K에서 실험을 수행하였다. 이 때 압력을 2-4 MPa씩 증가시키면서 각각의 압력에서 조성을 변화시켜 혼합물임계점 근처까지 실험을 수행하여 액상에서의 고압상평형데이터를 얻을 수 있었다.

Abstract—High pressure vapor-liquid equilibrium data for binary and ternary including supercritical carbon dioxide with tetralin and α -tetralone of aromatic hydrocarbon were measured. The binary vapor-liquid equilibrium and mixture density data of carbon dioxide- α -tetralone system were obtained at temperature of 313.2 K, 343.2 K and 373.2 K and pressure from 5 MPa to 30 MPa. The liquid phase of the experimental ternary phase equilibrium data of carbon dioxide- α -tetralone-tetralin system was investigated at temperature of 343.2 K and pressure from 6 MPa to near mixture critical pressure.

1. 서 론

지난 1970년대의 두 차례에 걸친 에너지 파동이후 여러나라에서는 에너지공급의 안정을 목표로 에너지 절약 개발연구에 대안을 강구하여 왔다. 그 중의 한 연구분야로 고압상평형 연구가 1970년 후반부터 활발히 진행되었으며, 초임계 유체에 관한 연구는 에너지 절약형 연구과제로 높이 평가받아, 초임계 추출기술을 분

리공정에 적용하고자 많은 노력을 기울여왔다. 그러나 초임계 추출기술을 새로운 분야에 적용시킬 경우 실험 데이터를 열역학적 측면에서 해석하면 많은 어려움이 따르는데, 이는 임계점부근에서 혼합물의 상거동현상이 매우 복잡하게 일어나기 때문이다. 실제 초임계유체 추출기술을 산업분야에 적용시켜 보면 혼합물성분은 분자의 크기, 형태, 구조 및 극성 등이 모두 달라지게 되고, 심지어 혼합물의 성질도 제대로 확인되어 있지 않아

상평형특성을 제대로 이해하기란 매우 어려운 실정이다. 이와 같은 복잡한 상거동현상을 해석하기 위해서는 초임계유체 추출이 주로 다성분계에서 이루어지지만, 다성분계의 상거동현상을 그대로 해석하기란 매우 어려운 일이므로 다성분계의 해석은 비교적 해석하기 쉬운 이성분 및 삼성분계 상거동현상의 이해를 통해 접근하는 것이 용이하다.

또한 대부분의 고압상평형 연구가 천연가스와 관련된 저분자량에 관해 주로 수행되고 있으나, 분자량이 큰 방향족탄화수소에 대한 연구는 거의 이루어지지 않고 있는 실정이다. 특히 삼성분계에 대한 상평형실험데이터는 극히 드문 편이며, 높은 압력에서의 이산화탄소와 분자량이 큰 탄화수소의 기액평형데이터는 석탄액화와 분리공정 개발에 중요하게 이용될 것이다. Tetralin으로부터 유기합성을 거쳐 고부가가치의 α -tetralone을 제조하는 공정[1]에서 미반응 tetralin과 α -tetralone을 초임계용매를 이용하여 분리하고자 할 때, 본 연구의 삼성분계에 대한 실험결과가 유용하게 이용될 것으로 사료된다.

본 연구에서 사용된 실험장치는 순환식이었으며, 시료채취는 실험장치의 시료채취부에서 시료채취 트랩을 통하여 시료를 채취하였다. 시료분석은 가스크로마토그래피를 이용하였다. 그리고 시료밸브들의 부피보정을 정확히 하였으며, 밀도계를 부착하지 않고도 혼합물의 밀도데이터를 조성데이터로부터 구할 수 있었다.

본 연구에서는 석탄액화나 가스화 공정 또는 기타 분리공정개발에 필요한 분자량이 큰 탄화수소의 고압상평형데이터를 얻는 목적과 혼합물분리의 최적조건에 필요한 고압상평형 실험결과를 도출하는 것을 목적으로 하였다. 이성분계인 이산화탄소- α -tetralone계는 313.2 K, 343.2 K 그리고 373.2 K에서 압력을 5 MPa로부터 3-5 MPa씩 증가시키면서 30 MPa 근처까지 상평형실험을 하였으며, 또한 삼성분계인 이산화탄소- α -tetralone-tetralin은 343.2 K 온도에서 압력을 6 MPa로부터 약 2-4 MPa씩 증가시키면서 각각의 압력에서 조성을 변화시켜 혼합물임계점 근처까지 고압상평형 실험을 수행하여 액상에 대한 삼성분계의 상평형데이터를 얻었다.

고압 이산화탄소와 tetralin과의 상평형 연구는 Chou [2]와 변 등[3]에 의해 발표되었으며, 이산화탄소와 α -tetralone 이성분계 및 이산화탄소- α -tetralone-tetralin의 삼성분계 연구는 처음 시도된 연구이다.

2. 실험장치 및 방법

본 연구의 실험장치는 이미 보고된[3] 바와 같이 순환식의 장치를 사용하였으며, 상온, 상압에서 420 K, 42 MPa까지 가-액상평형 실험을 할 수 있는 장치이다. 장

치의 모든 부분은 고온, 고압에서 견딜 수 있도록 스테인레스 스틸로 만들어져 있으며, 장치의 구성은 이산화탄소와 대상물질들을 주입하는 시료공급부와 평형조, 순환펌프, 시료채취 밸브, 각종 밸브 및 공기향온조로 구성된 평형유지부 그리고 시료채취 트랩(U-type), 부피측정실린더 및 용매 주입 밸브로 구성되어 있는 시료채취부 등 크게 세 부분으로 나누어져 있다. 또한 장치에 사용된 모든 밸브 및 튜브들은 High Pressure Equipment Co.에서 구입하였으며, 각 밸브들과 시료채취 밸브들의 연결은 1/16 인치 및 1/8 인치의 외경 고압용 스테인레스 스틸(type 316) 튜브를 사용하였고, 공기 향온조는 모두 스테인레스 스틸 304로 제작하여 부식성 물질에도 사용할 수 있도록 하였다.

분석기기는 가스크로마토그래피(Hewlett Packard Model 5890A)의 Flame Ionization Detector(FID)를 사용하고 운반가스는 He를 사용하였다. 분석에 사용된 컬럼은 Supelco사의 SE 54(25 m \times 0.31 mm \times 0.17 μ m film thickness)이었으며, 시료주입을 자동으로 하기 위해 auto injector(Hewlett Packard사: HP 7673A)를 설치하여 사용하였다.

실험장치의 자세한 설명과 실험과정은 보고[3]된 바와 같으며, 삼성분계의 실험과정은 평형조(equilibrium cell)내에 먼저 첫 대상물질인 α -tetralone을 가압펌프에 의해 주입한 다음 원하는 온도로 향온 유도시키고 이산화탄소로 원하는 압력까지 가압하여 상평형에 도달시킨다. 상평형에 도달되면 첫 번째 대상물질을 두 번째 대상물질로 교환한 후 두 번째 대상물질인 tetralin을 가압펌프를 사용하여 평형조내에 조금 넣은 후 동일온도, 동일압력으로 일정하게 맞춘 다음 상평형에 도달시킨다. 상평형에 도달되면 시료채취 밸브에 의해 각 상의 시료를 채취하여 가스크로마토그래피에 각 상의 조성을 분석하였다. 따라서 동일한 방법으로 대상물질인 tetralin을 가압펌프를 통하여 다시 조금 넣은 후 조성을 변화시키면서 실험을 수행하였다. 만약 일정온도 및 압력에서 하나의 실험이 수행되었다면 온도는 그대로 유지시키고 압력을 2-3 MPa씩 증가시키면서 혼합물 임계점 근처까지 상평형실험을 수행하였다. 이 때 장치내의 기상과 액상의 순환펌프는 순환되어야 하고 시료채취는 시료채취부(sampling trap: U tube type)를 통하여 채취되어지며, 루우프와 라인(line)상의 잔여물질에 대해서는 세척하기 위해 용매인 에탄올로서 5회 반복한 양을 채취시료로 사용하였다.

채취된 시료의 분석은 정량적으로 분석하기 위해 일정량 내부 표준물질(internal standard)를 첨가한 후 가스크로마토그래피로 혼합물의 성분을 분석하였다.

한편 대상물질에 대한 내부 표준물질을 선정하여 가

스크로마토그래피의 보정곡선(calibration curve)을 작성하였다. 보정곡선으로부터 대상물질인 tetralin과 α -tetralone의 RRF(Relative Response Factor)의 값은 각각 1.87과 1.60을 구하였다. 이 값을 이용하여 시료 채취 밸브의 시료채취 루우프내에 있는 용질의 양을 정량적으로 정확하게 계산할 수 있다.

또한 혼합물 밀도를 얻기 위하여 시료채취밸브의 루우프 부피보정이 필요하므로 고압 이산화탄소를 이용한 부피팽창실험을 통하여 기상 시료채취밸브(vapor sampling valve)와 액상 시료채취밸브(liquid sampling valve)의 외부 루우프 부피의 보정을 하였다. 이 때 이산화탄소의 몰수를 몰부피 데이터[4]로부터 구하여 절대부피를 정확히 계산하였으며, 이렇게 하여 얻어진 외부 루우프 부피의 기상 시료채취밸브와 액상 시료채취밸브는 각각 $26.4 \mu\text{l}$ 와 $22.7 \mu\text{l}$ 로 보정되었다.

한편 실험에 사용된 초임계 기체인 이산화탄소는 최소 99.9% 순도의 물질을 (주)안전가스에서 공급받아 사용하였으며, 대상물질인 tetralin과 α -tetralone은 각각 99.0%와 98.0%의 순도의 물질을 Aldrich Chem.사의 것을 더 이상 정제없이 그대로 사용하였다. 가스크로마토그래피 분석시 내부 표준물질로는 Aldrich Chem.사의 99.0% *p*-nitrochlorobenzene을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

본 연구는 석탄액화 및 가스화시 많이 발생하는 방향족탄화수소인 tetralin 및 α -tetralone과 이산화탄소와의 이성분 및 삼성분계 고압상평형데이터를 얻는 목적과 혼합물분리의 최적조건에 필요한 고압상평형실험결과를 도출하는데 목적이 있으며, 이는 석탄액화공정 및 분리공정에 중요하게 이용되므로 열역학적 기-액평형데이터는 필수적이다. 대상물질은 상온, 상압에서 액상으로 존재하는 방향족탄화수소인 tetralin과 α -tetralone을 선정하였으며, 이산화탄소- α -tetralone의 이성분계 상평형실험은 온도가 313.2 K, 343.2 K 및 373.2 K

에서 5 MPa의 압력으로부터 3-5 MPa의 간격으로 변화시키면서 혼합물임계점 근처까지 실험을 수행하였으며, 또한 이산화탄소- α -tetralone-tetralin 삼성분계 실험은 343.2 K의 온도에서 압력을 약 6 MPa로부터 2-4 MPa씩 증가시키면서 각각의 압력에서 조성을 변화시켜가며 혼합물임계점 근처까지 고압상평형 실험을 수행하였다.

실험분석을 하기 위해 시료채취는 미량시료채취법으로 하였으며, 하나의 실험데이터를 얻기 위해 3번 이상의 반복실험을 통하여 이성분계 실험의 경우 액상에 있어서의 평형물분율은 ± 0.002 의 차이를 보였고, 기상에 있어서 평형물분율은 ± 0.004 의 차이를 보였다. 특히 압력이 저압이거나, 혹은 임계점 근처에 접근하면 상이 불안정하므로 평형물분율의 차이가 다른 압력에서의 차이보다 큼을 알 수 있었다.

일반적으로 온라인 분석법은 저분자량물질일 경우에는 정확한 데이터를 얻을 수 있으나 대상물질이 분자량이 큰 물질인 경우에는 시료채취밸브로부터 가스크로마토그래피까지 도중에 기화되지 못하여 전달이 되지 못하며 그 사이의 온도를 올려 기화시켜 가스크로마토그래피까지 시료를 전달시키더라도 매우 분산된 가스크로마토그래피의 피크가 형성되어 분석 오차가 심하게 되어 본 연구에서는 온라인 분석법 대신 미량시료채취법을 이용하여 실험을 수행하였다. 따라서 시료채취부에서 미량시료채취법으로 시료를 채취하며 동시에 부피측정실린더를 사용하여 이산화탄소의 양을 측정하고, 하나의 시료에 대하여 동시분석을 할 수 있었다. 그리고 본 실험에서는 다른 연구자[5, 6]들이 분석의 어려움으로 시도하지 못한 임계온도 근처에서도 실험을 수행하여 분석할 수 있었다.

한편, 본 연구에 사용한 실험장치의 재현성과 정확성을 시험하기 위해 이미 보고된[3] 바 있는 이산화탄소-tetralin계에서 비교한 결과 상당히 잘 일치함을 알 수 있다.

본 연구에서는 여러 연구자들이 분석에 어려움이 있어서 고온, 고압에서만 수행한 것과는 달리 이성분계는

Table 1. Phase equilibria data for binary carbon dioxide- α -tetralone system

Pressure (MPa)	Mole fraction of CO ₂		K-factor(Y/X)		Density $\times 10^{-3}(\text{Kg/m}^3)$	
	Liquid(X)	Vapor(Y)	K _{carbon dioxide}	K _{α-tetralone}	Liquid	Vapor
Temperature = 313.2 K						
4.89	0.208	0.999	4.8026	0.0012	1.0642	0.1416
9.30	0.553	0.994	1.7974	0.0134	1.0813	0.4809
11.51	0.634	0.977	1.5410	0.0628	1.0796	0.6766
13.64	0.686	0.968	1.4110	0.1019	1.1127	0.7515
16.33	0.722	0.947	1.3116	0.1906	1.1019	0.8486
18.74	0.757	0.938	1.2391	0.2551	1.1008	0.8969
20.81	0.801	0.922	1.1510	0.3919	1.0720	0.9657

Table 1. Continued

Pressure (MPa)	Mole fraction of CO ₂		K-factor(Y/X)		Density $\times 10^{-3}(\text{Kg/m}^3)$	
	Liquid(X)	Vapor(Y)	K _{carbon dioxide}	K _{α-tetralone}	Liquid	Vapor
Temperature = 343.2 K						
5.41	0.177	0.999	5.6440	0.0012	1.0641	0.1170
8.86	0.342	0.999	2.9210	0.0015	1.0518	0.3626
12.30	0.486	0.998	2.0534	0.0038	1.0766	0.5427
14.85	0.565	0.993	1.7575	0.0160	1.0929	0.6820
17.41	0.602	0.984	1.6345	0.0402	1.1079	0.7379
20.24	0.646	0.975	1.5092	0.0706	1.0887	0.8077
22.43	0.708	0.966	1.3644	0.1164	1.0767	0.8543
24.58	0.733	0.957	1.3055	0.1610	1.0633	0.8887
Temperature = 373.2 K						
5.72	0.173	0.999	5.7745	0.0012	1.0211	0.1119
8.81	0.267	0.999	3.7415	0.0013	1.0304	0.2459
11.85	0.399	0.998	2.5012	0.0033	1.0442	0.3822
15.57	0.488	0.997	2.0430	0.0058	1.0450	0.5211
18.60	0.567	0.995	1.7548	0.0115	1.0510	0.5992
21.77	0.614	0.987	1.6074	0.0336	1.0589	0.6974
24.63	0.654	0.983	1.5030	0.0491	1.0713	0.7244
26.87	0.692	0.975	1.4089	0.0811	1.0650	0.7638
29.84	0.745	0.961	1.2899	0.1529	1.0278	0.9099

임계점 근처인 313.2 K의 낮은 온도에서도 실험을 수행하였고, 삼성분계는 343.2 K에서 실험을 수행하였다.

특히 본 연구에서 상태방정식의 혼합법칙에 아주 유용하게 이용되는 혼합물 밀도는 별도의 밀도 측정기 없이 각 상의 조성값으로부터 구할 수 있었다. 따라서 각 온도 및 압력에 따른 상평형특성을 얻는 것 이외에도 이산화탄소- α -tetralone 혼합물의 각 온도마다 압력에 따른 혼합물 밀도의 데이터를 Table 1에 나타내었다. Table 1에서 보는 바와 같이 기상과 액상의 혼합물 밀도는 압력이 증가할수록 임계밀도에 접근함을 알 수 있고, 액상에서는 압력이 증가함에 따라 변화가 거의 없으나 기상에서는 압력이 증가할수록 크게 변함을 알 수 있다.

또한 벤젠고리형 방향족탄화수소인 α -tetralone과 이산화탄소에 대한 온도 313.2 K, 343.2 K 그리고 373.2 K에서 압력에 따른 평형물분율을 압력의 함수로 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1에서 보는 바와 같이 동일한 압력조건에서 기상에서는 온도가 증가함에 따라 α -tetralone의 증기압이 증가함으로 인해 α -tetralone의 용해도가 증가함을 알 수 있으며, 액상에서는 온도가 증가함에 따라 이산화탄소의 용해도가 증가함을 알 수 있었다. 따라서 α -tetralone과 이산화탄소의 분자량 차이가 큰 관계로 라울의 법칙에서 음의 편차로 보이는 것으로 나타났다. 또한 이성분계인 이산화탄소와 α -tetralone의 경우 온도가 증가할수록 혼합물의 임계점은 증가하였다.

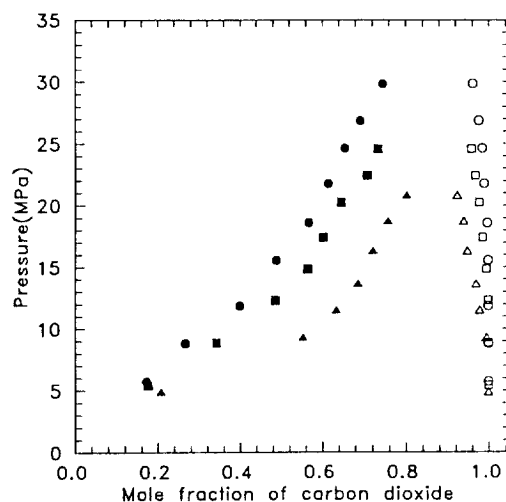
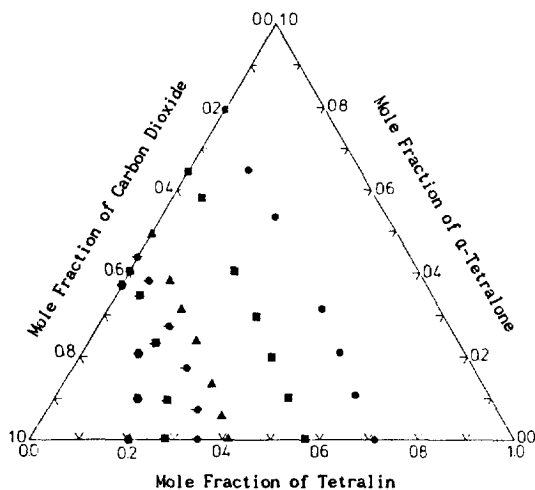


Fig. 1. Liquid- and vapor-phase mole fraction of carbon dioxide as a function of pressure for the carbon dioxide- α -tetralone system.

한편 고비점 방향족탄화수소에 대한 삼성분계의 고압 상평형실험데이터는 극히 드문 실정이며 본 연구에서는 tetralin과 α -tetralone을 포함한 이산화탄소와의 삼성분계에 대한 상평형실험을 343.2 K에서 액상의 조성에 대한 상평형데이터를 Table 2에 나타내었다. 이 때 반

Table 2. Phase equilibria for carbon dioxide(1)- α -tetralone(2)-tetralin(3) at 343.2 K

Pressure MPa	Mole fraction in liquid			Pressure MPa	Mole fraction in liquid		
	1	2	3		1	2	3
6.02	0.206	0.794	0	9.19	0.356	0.644	0
	0.216	0.660	0.124		0.358	0.579	0.063
	0.229	0.533	0.238		0.376	0.402	0.222
	0.239	0.314	0.447		0.383	0.297	0.320
	0.256	0.210	0.534		0.402	0.196	0.402
	0.273	0.104	0.624		0.414	0.100	0.486
	0.287	0	0.713		0.428	0	0.572
12.98	0.507	0.493	0	14.79	0.563	0.437	0
	0.525	0.380	0.095		0.567	0.381	0.052
	0.531	0.314	0.155		0.577	0.273	0.150
	0.538	0.237	0.225		0.591	0.173	0.236
	0.558	0.131	0.311		0.615	0.072	0.313
	0.575	0.054	0.371		0.651	0	0.349
	0.587	0	0.413				
17.09	0.597	0.403	0	19.08	0.628	0.372	0
	0.604	0.346	0.050		0.673	0.210	0.117
	0.625	0.232	0.143		0.729	0.098	0.173
	0.671	0.094	0.235		0.796	0	0.204
	0.720	0	0.280				

**Fig. 2. Liquid phase composition for carbon dioxide- α -tetralone-tetralin system at 343.2 K (●: 6.02 MPa, ■: 9.19 MPa, ▲: 12.98 MPa, ◆: 14.79 MPa, +: 17.09 MPa, ●: 19.08 MPa).**

복실험을 수행하여 액상에 대한 평형몰분율은 ± 0.003 차이를 보였다. 삼성분계에서 기상에 대한 상평형실험을 수행하였으나 반복실험시 조성에 대한 deviation이 큼에 따라 상평형데이터로서 의미가 없어 본 연구에 포함시키지 않았다. 또한 이산화탄소- α -tetralone-tetralin계에서 각 압력에 대하여 액상에 대한 조성의 변화를 Fig. 2에 나타내었다.

4. 결 론

본 연구는 방향족탄화수소인 tetralin과 α -tetralone을 포함하는 이산화탄소와의 삼성분계 상평형데이터와 이성분계인 이산화탄소- α -tetralone의 상평형 및 혼합물 밀도데이터를 얻기 위한 목적으로 실험을 수행하였다.

한편, 이산화탄소- α -tetralone 이성분계는 온도 313.2 K, 343.2 K 그리고 373.2 K에서 압력을 5 MPa로부터 3-5 MPa씩 증가시키면서 혼합물임계점 근처까지 상평형 실험을 하였다. 상평형데이터에서는 온도가 증가할수록 혼합물임계점이 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. 또한 이산화탄소- α -tetralone-tetraline 삼성분계의 상평형실험을 343.2 K에서 압력을 5 MPa에서 2-4 MPa씩 증가시키면서 각각의 압력에서 조성을 변화시키며 혼합물임계점 근처까지 실험을 수행하여, 액상에서의 고압상평형데이터를 얻었다.

참고문헌

1. 이규완, 최명재, 정현창: "Redox System에 의한 중간체 제조", 한국화학연구소보고서, 과학기술처(1990).
2. Chou, G. F., Forbert, R. R. and Prausnitz, J. M.: *J. Chem. Eng. Data*, **35**, 26(1990).
3. 변현수, 김춘호, 박 철: *화학공학*, **30**(3), 387(1992).
4. Vargaftik, N. B.: "Handbook of Physical Properties of Liquid and Gases", 2nd ed., Hemisphere Publishing Corporation New York(1975).
5. Kim, C. H., Clark, A. B., Vimalchand and Donohue, Marc D.: *J. Chem. Eng. Data*, **34**, 391(1989).
6. Park, S. D., Kim, C. H. and Choi, C. S.: *J. Chem. Eng. Data*, **36**(1), 80(1991).