

순수한 스테아린산, 팔미틴산 및 미리스틴산과 2성분 혼합물의 초임계 이산화탄소에 대한 용해도

조용상 · 양 현* · 최병오** · 강정원*** · 이철수

고려대학교 화학공학과

*SKC 연구소, **한국화약 여수공장, ***현대엔지니어링 기술연구소
(1992년 11월 6일 접수, 1993년 3월 4일 채택)

Solubilities of Stearic Acid, Palmitic Acid, Myristic Acid and Their Binary Mixtures in Supercritical Carbon Dioxide

Yong Sang Cho, Hyun Yang*, Byung Oh Choi**, Jung Won Kang*** and Chul Soo Lee

Department of Chemical Engineering, Korea University, Seoul 136-701, Korea

*SKC, Ltd., **Korea Explosive Co., ***Hyundai Engineering Co.

(Received 6 November 1992; accepted 4 March 1993)

요 약

순수한 스테아린산, 팔미틴산 및 미리스틴산과 스테아린산-팔미틴산, 팔미틴산-미리스틴산 이성분 혼합 용질계의 초임계 이산화탄소에 대한 용해도를 널리 쓰이고 있는 흐름 방법에 의해 측정하였다. 혼합 용질계에서는 용해도가 작은 물질이 용해도가 큰 물질이 존재할 때에 더 녹았고, 용해도가 큰 물질은 용해도가 작은 물질이 존재할 때에 거의 변화하지 않았다. 그리고 순수한 용질과 혼합 용질의 용해도를 Peng-Robinson 상대방정식과 유와 이의 격자 모델에 근거한 상태 방정식을 써서 계산하고 실험치와 비교하였다.

Abstract—Solubilities of pure stearic acid, palmitic acid, myristic acid and their binary mixtures in supercritical carbon dioxide were experimentally determined. Flow method was employed in the experiment. The mixed solute data showed that the solubility of the less soluble component increased in the presence of the more soluble component and that the solubility of the more soluble component remains almost constant. Solubility data of pure and mixed solute were fitted using Peng-Robinson equation of state and equations based on the lattice model of You and Lee.

1. 서 론

초임계 추출 공정은 용매 추출 공정을 대신할 수 있는 공정으로 이 공정의 장점과 활용예들은 이미 발간된 여러 단행본들[1-3]에서도 찾아 볼 수 있다. 그리고 이 공정의 설계와 운영에 기본이 되는 상평형 계산 방법도 많이 발표되었다[4, 5]. 많은 응용예에서 혼합물로부터 목

적하는 물질들을 추출하게 되지만 이러한 혼합계에 대한 상평형 데이터는 상대적으로 드물고 최근에 와서 발표되기 시작하고 있다[6-11].

초임계 유체 평형의 측정 방법은 대표적으로 정적 방법과 흐름 방법으로 구별될 수 있고[3], 장치가 상대적으로 단순하고 시료 채취나 분석이 용이한 흐름 방법[12, 13]이 많이 쓰이고 있다. 특히 고체 물질로부터 유

효 성분을 추출하는 경우에는 흐름 방법이 많이 쓰이는데 이 방법은 시료를 통과하는 흐름이 평형에 접근하는 정도를 직접 확인하는데 어려움이 있고 시료 채취 과정에서 채취부에 이미 고화된 물질들이 침적되어 있어서 균일하지 않게 흘러 나오는 경향이 있어 실험 오차가 크게 될 수 있는 방법으로 생각되고 있다.

한편 고체 혼합물의 상태 즉, 고체 용액인가 또는 분산상인가를 직접 확인하는 것도 어려운 것으로 알려져 있다[9, 11, 14]. 일반적으로 성질이 다른 고체 혼합물은 분산상으로 가정되지만 본 연구계와 같이 성질이 근접한 성분들이 고체 용액을 만들 가능성이 배제되는 것은 아니다. 또한 유기산과 같은 극성 물질들을 포함한 계의 고압 상평형을 얼마나 잘 계산할 수 있는가 하는 것도 문제가 된다.

본 연구에서는 순수한 스테아린산, 팔미틴산, 미리스틴산 및 2성분 고체 혼합물의 용해도를 측정하고 이의 계산 방법과 혼합물의 추출 특성을 연구하여 혼합물계 추출의 기초자료가 되도록 하고자 한다. 이러한 연구는 유용한 지방산의 분리에 기초 자료로 활용될 수 있다.

2. 이론적 배경

고체상과 초임계상에 공존하는 성분 i에 대해 다음 평형 조건이 성립한다.

$$f_i^s = f_i^{scf} \quad (1)$$

여기에서 초임계상의 성분 i의 플레시티는 다음 식으로 주어진다.

$$f_i^{scf} = P y_i \phi_i \quad (2)$$

그리고 플레시티 계수 ϕ_i 는 다음 식으로 계산된다.

$$RT \ln \phi_i = \int_V^{\infty} (\partial P / \partial n_i)_{T, V, n_j} - RT/V dV - RT \ln Z \quad (3)$$

이 식에서 액체에 대한 부피와 압축인자를 쓰면 액체의 플레시티 계수를 계산하는데도 쓰일 수 있다.

고체상을 순수한 성분의 상태라고 생각하면 성분 i의 플레시티는 다음식으로 표시된다[15].

$$f_i^s = P_i^{sat} \phi_i^{sat} \exp[v_i^s (P - P_i^{sat}) / RT] \quad (4)$$

고체상이 혼합물이라면 일반적인 취급은 어렵다. 그러나 이상 고용체를 형성한다고 생각하면 성분 i의 플레시티는 다음 식으로 쓸 수 있다.

$$f_i^s = P_i^{sat} \phi_i^{sat} x_i \exp[v_i^s (P - P_i^{sat}) / RT] \quad (5)$$

(4)식과 (5)식에서 포화 상태의 순수한 성분 i의 플레시

티 계수는 다음 식으로 주어진다.

$$RT \ln \phi_i^{sat} = \int_{V^{sat}}^{\infty} (P/n_i - RT/V) dV - RT \ln Z + RT(Z - 1) \quad (6)$$

위에서 제시된 평형 관계식들을 사용하기 위해서 필요한 정보는 각 성분의 포화증기압 P_i^{sat} , 순수한 고체의 몰부피 v_i^s , 그리고 상태 방정식과 이에 대한 매개 변수들 및 혼합 규칙이다.

한편 (1)식의 양변을 같은 온도의 순수한 과냉각 액체의 플레시티로 나누면 다음 식을 얻는다.

$$f_i^s / f_i^{sl} = f_i^{scf} / f_i^{sl} \quad (7)$$

이 식의 우변과 좌변은 각각 다음과 같이 표시할 수 있다.

$$f_i^s / f_i^{sl} = P_i^{sat} \phi_i^{sat} \exp[v_i^s (P - P_i^{sat}) / RT] / P \phi_i^{sl} \quad (8)$$

$$f_i^{scf} / f_i^{sl} = \exp[(\mu_i^{scf} - \mu_i^{sl}) / RT] \quad (9)$$

(9)식은 유체의 화학 퍼텐셜의 표현식과 상태 방정식이 있으면 계산할 수 있다. 그리고 (8)식에서는 순수한 고체 성분의 증기압과 밀도 및 순수한 가상적 액체 성분의 플레시티가 필요하다. 순수한 액체 성분의 플레시티 ϕ_i^{sl} 은 (6)식과 비슷한 다음 식에서 계산될 수 있다.

$$RT \ln \phi_i^{sl} = \int_{V^{sl}}^{\infty} (P/n_i - RT/V) dV - RT \ln Z + RT(Z - 1) \quad (10)$$

이 방법은 혼합물 중의 성분의 플레시티 계수를 계산하지 않고 화학 퍼텐셜을 계산하여 평형 계산이 가능하도록 한다. 많은 평형 계산에서 혼합물 중의 성분의 플레시티 계수를 계산하는 방법을 쓰고 있지만 통계역학적 분배함수에 근거한 상태 방정식에서는 분배함수로부터 화학 퍼텐셜을 계산하는 것이 더 간편하고 표현식도 플레시티 계수의 표현식보다 덜 복잡하다.

본 연구에서는 분자량이 큰 물질에도 적용이 가능한 You와 Lee에 의하여 제시된 빈자리를 포함한 격자 모델에 근거한 방법[16]과 Peng-Robinson의 상태 방정식[17]을 사용하기로 한다. You와 Lee의 방법에 의한 상태 방정식과 화학 퍼텐셜은 각각한 모델의 설명과 함께 부록에 주어져 있다.

3. 실험

실험에 사용된 시료는 다음과 같다. 스테아린산은 Kanto Chemical의 EP급 시약을, 팔미틴산과 미리스틴산

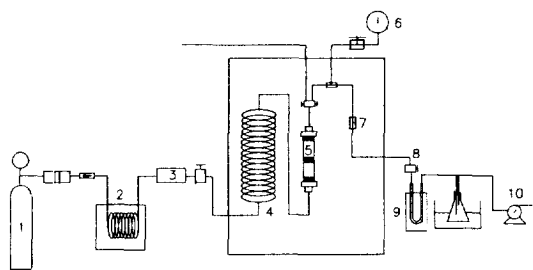


Fig. 1. Experimental apparatus for solubility measurement of supercritical fluid-solid system.

- | | |
|-------------------------|------------------------------|
| 1. CO ₂ bomb | 6. Heise pressure gauge |
| 2. Cooler | 7. Pt resistance thermometer |
| 3. HPLC pump | 8. Micro-metering valve |
| 4. Preheater | 9. Pyrex U-tube |
| 5. Extractor | 10. Wet test meter |

은 Jassen Chemical의 EP급 시약을, 그리고 이산화탄소는 삼덕 개스에서 구입한 실린더 개스를 그대로 사용하였다. 개스 공급자에 의하면 이산화탄소의 순도는 99.9% 이상이고 가스크로마토그래피 분석에 의해서 고순도임을 확인하였다.

실험장치는 Fig. 1에 보인 바와 흔히 사용되고 있는 흐름 방법에 근거하였다. 관과 관부속 및 밸브는 High Pressure Equipment의 제품을 사용하였으며, 이산화탄소의 가압 부분과 시료 채취 부분은 1/16인치 관을, 그리고 나머지 부분은 1/4인치 관을 사용하였다. 압력은 Heise 게이지(Model CMM43775, 0-7500 psi)를 이용해서 측정하였으며 펌프는 Milton Roy의 최대 가압 압력이 400 bar인 Constametric I을 사용하였다. 추출계의 온도는 공기 항온조를 이용해서 일정하게 유지하였다. 펌핑 중에 계의 압력 요동은 저압에서는 ± 0.5 bar, 고압에서는 ± 0.7 bar 내에서 유지되었다. 추출조는 내경 12 mm, 외경 19.2 mm, 길이 230 mm, 내부 부피 26 ml의 316 스테인레스강관이었고, 별도로 창이 달린 저저스 게이지를 이용해서 계의 거동을 정성적으로 검토한 후에 사용하였다.

고체 시료와 평형에 도달한 흐름은 미터링 밸브를 통해 감압된 후에 -50°C 의 아세톤-얼음 냉각조에 담겨진 U자관을 통해 가스미터로 유입되었다. 이 때에 U자관 벽에서 고체 물질이 분리되고 이산화탄소의 양은 습식 유량계(wet test meter)에서 정량되었다. 밸브와 도관 및 U자관에서 고화된 고체 시료는 순수 성분인 경우에는 질량을 측정하여 결정하였고 혼합물인 경우에는 GR급의 클로로포름으로 용해한 후에 각 성분의 양을 FID가 장착된 GOWMAC과 CHROMPACK의 모세관 가스크로마토그래피를 써서 정량하였다. 사용된 칼럼은 각각 BP-

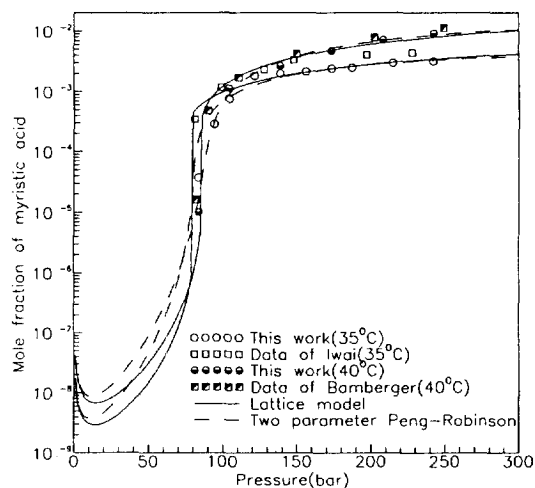


Fig. 2. Comparison of the experimental and calculated P-y data for CO₂-myristic acid system at various temperatures.

5와 FFAP-CB이었다.

이산화탄소의 유량에 따라 추출되는 양을 정량하고 이 값이 최대가 되는 0.8-1.2 l/min의 유량 범위[18]에서 실험하여 평형에 근접하도록 하였다. 순수 시료는 공급된 상태대로, 그리고 혼합시료는 한 방법에서는 공급된 상태 그대로 입자들을 혼합하여 분쇄한 후에 사용하였고 (혼합시료 1) 그리고 다른 방법에서는 용융된 상태에서 혼합한 후 냉각시키고 분쇄해서 사용하였다(혼합시료 2). 미리스틴산과 팔미틴산의 혼합물 실험은 전자의 방법에 의해 제조된 혼합시료만을 사용하였다.

4. 결과 및 검토

초임계 용매들 중에서는 고체의 용해도가 크게 증가한다는 것이 알려져 있다. 이는 분압을 증기압으로 나눈 값으로 정의되는 상승인자(enhancement factor)의 압력 증가에 따른 급격한 증가로 열역학 교과서들에서 예시되기도 한다.

먼저 순수한 스테아린산, 팔미틴산 및 미리스틴산의 초임계 이산화탄소에 대한 용해도를 측정하여 Fig. 2-4와 Table 4에 제시하였다. 팔미틴산에 대한 데이터는 Iwai 등의 데이터[19]와 잘 일치하고 Bamberger 등의 데이터[11]와도 어긋나지 않은 것처럼 보인다. 미리스틴산의 데이터는 Bamberger 등의 데이터[11]와 잘 일치하지만 Iwai 등의 데이터[19]와는 약간의 차이를 보이고 있다. 그럼에는 표시하지 않았지만 Schmitt의 스테아린산에 대한 데이터[18]는 이 연구의 데이터보다 큰 경향을 보

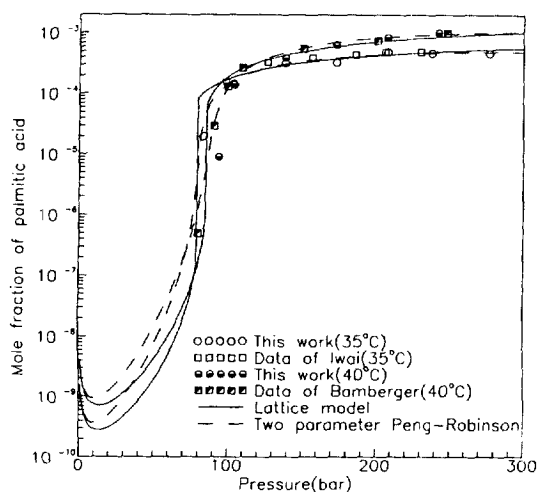


Fig. 3. Comparison of the experimental and calculated P-y data for CO₂-palmitic acid system at various temperatures.

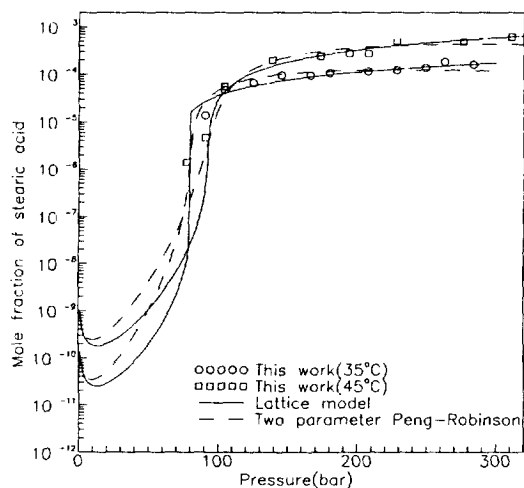


Fig. 4. Comparison of the experimental and calculated P-y data for CO₂-stearic acid system at various temperatures.

이고 있고 Kramer와 Thodos의 스테아린산과 팔미틴산에 대한 데이터[20, 21]도 Schmitt의 데이터[18]와 비슷한 경향을 보이고 있다. 인용된 여러 연구자들은 기본적으로 같은 흐름 방법에 의해 실험 데이터들을 보고한 것이므로 방법으로 보아 데이터의 신빙성을 논의하기는 힘들다.

Fig. 5-6에 혼합 고체 시료와 평형인 초임계 유체상의 스테아린산과 팔미틴산의 용해도(몰분율)를 압력의 함수로 표시하였고, 데이터는 Table 5에 정리하였다. 고체

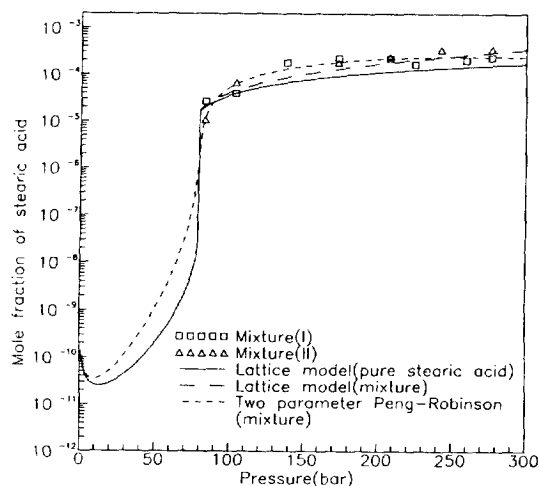


Fig. 5. Comparison of the experimental and calculated P-y data of stearic acid for the ternary system CO₂-stearic acid(50 mol%)-palmitic acid(50 mol%) at 35 °C.

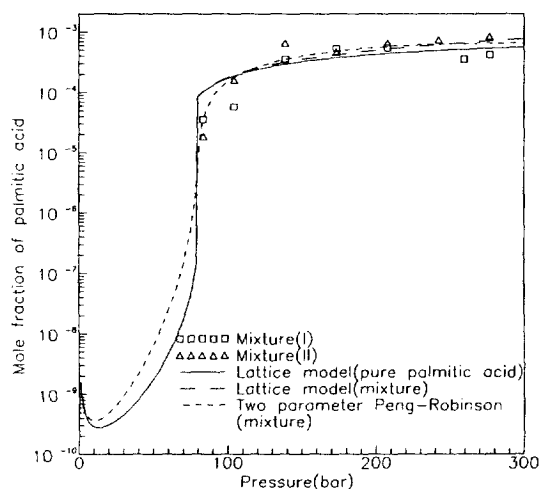


Fig. 6. Comparison of the experimental and calculated P-y data of palmitic acid for the ternary system CO₂-stearic acid(50 mol%)-palmitic acid(50 mol%) at 35 °C.

성분들의 농도가 아주 낮으므로 이 값들은 순수한 고체의 용해도와 직접 비교할 수 있다. 이렇게 낮은 고체 성분들의 농도에서도 공존하는 다른 성분의 영향을 받는 것이 분명하다. 스테아린산의 용해도는 팔미틴산이 존재할 때 증가하며 팔미틴산의 용해도는 스테아린산이 존재할 때에 약한 증가를 보인다.

스테아린산과 팔미틴산의 혼합 고체 시료는 실험에

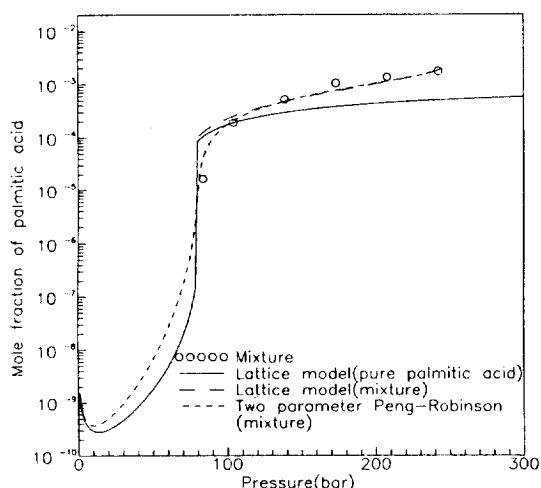


Fig. 7. Comparison of the experimental and calculated P-y data of palmitic acid for the ternary system CO₂-palmitic acid(50 wt%)-myristic (50 wt%) at 35°C.

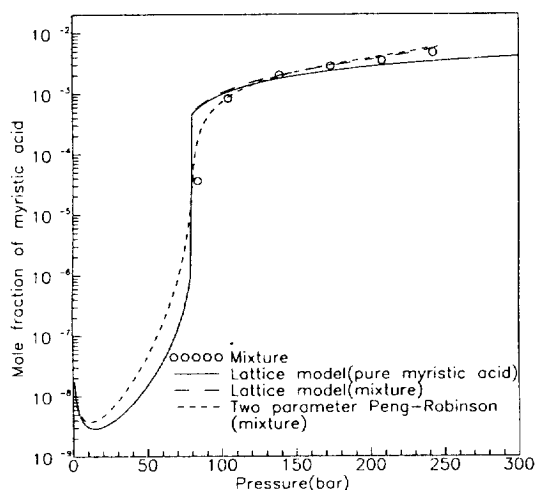


Fig. 8. Comparison of the experimental and calculated P-y data of myristic acid for the ternary system CO₂-palmitic acid(50 wt%)-myristic (50 wt%) at 35°C.

언급된 바와 같이 두 가지 방법으로 준비하였으며, 또한 각 방법에서 고체 혼합물 중의 스테아린산의 몰분율을 0.9와 0.5가 되도록 준비하였다. 두 그림은 초임계 유체상의 스테아린산이나 팔미틴산의 용해도가 고체상의 조성이나 고체상을 준비한 방법의 영향을 거의 받지 않는 것을 보이고 있다. 이 실험에서 특징할 점은 실험 후에 감압하면 고체시료가 뭉치는 현상을 보인다는 것이다. 혼합 고체 시료는 더 단단하게 뭉치는 경향이 있으며 이는 아마도 실험 중에 상변화가 일어나지만 고체용액을 만

Table 1. Vapor pressure and parameters of pure component for You et al's model

	Temp.	Vap. Pres.	v_i^s	ϵ_{11}/R	V^*
	K	Bar	cm ³ /mol	K	cm ³ /mol
Carbon dioxide	308.15			84.125	37.320
	313.15			83.693	37.547
	318.15			83.295	37.770
Stearic acid	308.15	1.216×10^{-10}	335.86	119.542	287.903
	318.15	9.373×10^{-10}		119.648	288.282
Palmitic acid	308.15	1.434×10^{-9}	300.61	117.010	283.627
	313.15	3.756×10^{-9}		116.957	283.499
Myristic acid	308.15	1.601×10^{-8}	264.86	120.219	247.890
	313.15	3.821×10^{-8}		120.253	247.923

Table 2. Properties and parameters of pure component for Peng-Robinson equation of state

	T _c	P _c	ω
	K	bar	
Carbon dioxide	304.19	73.82	0.225
Stearic acid	810.81	12.25	0.9681
Palmitic acid	777.71	14.08	0.9750
Myristic acid	739.27	16.35	0.9522

Table 3. Binary energy parameters

	Temp./K	λ_{ij}	k_{ij}	h_{ij}
Carbon dioxide	308.15	0.092	0.149	0.149
-Stearic acid	318.15	0.083	0.142	0.149
Carbon dioxide	308.15	0.094	0.131	0.120
-Palmitic acid	313.15	0.089	0.124	0.120
Carbon dioxide	308.15	0.070	0.0825	0.088
-Myristic acid	313.15	0.061	0.069	0.088
Stearic acid	308.15	-1.30	-2.0	0.0
-Palmitic acid				
Palmitic acid	308.15	-0.36	-0.34	0.0
-Myristic acid				

들지는 않는다는 것을 의미하는 것으로 생각된다.

Fig. 7, 8은 혼합 고체 시료와 평형인 유체상의 팔미틴산과 미리스틴산의 용해도를 압력의 함수로 보이고 있고 데이터는 Table 6에 정리되어 있다. 이 실험에서는 미리스틴산의 용해도는 팔미틴산의 존재에 영향을 거의 받지 않지만 팔미틴산의 용해도는 미리스틴산의 영향을 받는 것을 보여주고 있다. 이 경향은 스테아린산-팔미틴산 혼합물의 경우와 유사하고 또한 다른 혼합 용질계에서 관찰되는 것[6-11]과도 유사하다.

상태 방정식을 이용한 평형 계산에 의해 순수 고체 또는 혼합 고체의 용해도를 계산하면 계산 방법과 데이터

Table 4. Experimental solubilities of pure solute in supercritical carbon dioxide

Myristic acid			Palmitic acid				Stearic acid		
P	$X_2/10^{-5}$		P	$X_2/10^{-5}$			P	$X_2/10^{-5}$	
bar	308.15	313.15	bar	308.15	313.15	318.15	bar	308.15	318.15
83.73	3.672	0.999	83.73	1.168			76.8		0.140
94.07	28.33		94.07	3.486	0.897	0.537	90.6	1.389	0.470
104.4	75.57	112.3	104.4	9.271	14.35	9.930	104.4	4.717	5.525
121.6	181.5		121.6	20.50			125.1	6.476	
138.9	196.3	263.3	138.8	29.17	39.87	63.48	138.8		19.87
156.1	211.0		156.1	32.64			145.7	9.391	
173.3	239.2	462.8	173.3	37.90	64.69	104.2	166.4	9.282	
187.1	247.3		190.6	42.39			173.3		24.23
207.8		708.4	207.8	48.04	84.30	150.2	180.2	10.30	
214.7	295.0		237.7	47.13			194.0		27.67
242.3	314.0	915.4	242.3		100.7	210.8	207.8	11.40	27.06
			276.7	47.01			228.4	12.04	49.17
							249.1	13.52	
							262.9	18.36	
							276.6		47.82
							283.6	16.15	
							311.2		61.23

Table 5. Experimental solubility of stearic acid and palmitic acid for CO₂-stearic acid(2)-palmitic acid (3) system at 308.15 K

Feed type	mol%(2) = 90 ; mol%(3) = 10			mol%(2) = 50 ; mol%(3) = 50		
	P/bar	X ₂	X ₃	P/bar	X ₂	X ₃
Mixture (I)	104.4	3.500	3.740	83.7	2.630	3.570
	125.1	14.28	21.45	104.4	3.935	5.795
	173.3	17.18	48.60	138.8	17.80	35.69
	207.8	17.76	35.95	173.3	22.54	52.75
	259.4	18.13	22.62	207.8	21.82	54.62
	276.7	35.59		225.0	16.60	
				259.4	20.21	35.60
				276.7	23.40	42.24
Mixture (II)	104.4	11.36	30.16	83.7	1.060	1.840
	138.8	13.13	36.60	104.4	6.660	15.97
	173.3	16.21	44.25	138.8		65.31
	207.7	22.02	53.52	173.3	18.13	46.60
	242.2	29.05	90.40	207.7	23.63	65.45
	276.7	54.90	103.9	242.2	33.83	73.80
				276.7	35.45	84.12

의 건전성을 간접적으로 확인할 수 있다. Table 1에는 순수 성분들의 매개 변수와 증기압을 You의 논문[22]에서 정리하여 표시하였다. 순수 성분의 매개 변수는 증기압도 고려해서 결정되므로 이 성질들이 독립적인 것은 아니다. 또한 r_i (또는 V_i^*)와 q_i 는 부록에 제시된 것과 같이

Table 6. Experimental solubility of myristic acid and palmitic acid for CO₂-myristic acid(50 wt%)-palmitic acid(50 wt%) system at 308.15 K

Pressure (bar)	Mole fraction of solutes ($\times 10^5$)	
	myristic acid	palmitic acid
83.73	3.591	1.644
104.4	83.19	18.86
138.8	203.3	51.43
173.3	283.6	104.1
207.8	348.6	134.0
242.3	510.2	173.9

서로 관련을 갖고 있다. 따라서 순수 성분의 성질은 ϵ_{ii} 와 V_i^* 의 값이 결정되면 결정된다. Table 2에는 Peng-Robinson 상태 방정식[17]의 사용에 필요한 순수 성분들의 성질을 정리하였다. 임계 상수들은 Joback의 그룹기여 방법[23]에 의해 계산하였고 이심인자 ω 는 Antoine식을 사용하여 계산한 증기압[24]으로부터 계산하였다. Table 3에는 본 연구에서 실험치와 잘 일치하도록 결정한 2성분계 매개 변수 λ_{ij} 를 정리하였다. 이산화탄소 중의 스테아린산, 팔미틴산 또는 미리스틴산의 용해도 계산값을 부록에 제시된 모델을 써서 계산하여 Fig. 2-4에 같이 표시하였다. 순수한 고체의 용해도 계산값은 실험값과 비교적 잘 일치하는 것을 알 수 있다. Peng-Robinson 상태 방정식[17]을 이용한 결과도 같이 표시하였는데 에너지 매개 변수(k_{12})만을 이용한 결과는 만족스럽지 못

하며 크기 매개 변수(h_{12})[25]까지 쓰면 You와 Lee의 모델[16]과 비슷한 결과를 보인다.

혼합 고체 중의 성분의 용해도 계산값을 실험값과 함께 Fig. 5-8에 표시하였다. 이 계산에서 두 고체 성분 간의 λ_{ij} 는 실험값을 가장 잘 표현할 수 있도록 결정되었다. 이 때에 고체상이 순수한 고체 입자가 섞인 것인지 또는 이상 고용체로 볼 수 있는지에 따라 (8)식의 f_i^s 를 계산하는 식이 (4)식 또는 (5)식이 된다. (4)식을 이용한 계산이 (5)식을 이용한 계산보다 좋은 결과를 주고 있으며 어떤 식을 쓰는가에 상관없이 스테아린산과 팔미틴산 간의 λ_{ij} 값은 절대치가 큰 음수가 되어 물리적으로 의미를 갖는 숫자로 생각되지는 않는다. 팔미틴산과 미리스틴산 간의 λ_{ij} 값도 다소 큰 음수임을 보여 주고 있다. 아마도 극성이 강한 유기산계에서 서로 다른 분자들 사이에 작용하는 강한 화학적 힘의 결과가 아닌가 생각된다.

Peng-Robinson 상태 방정식[17]을 이용한 혼합 고체의 용해도 계산에서도 고체 물질 사이의 k_{ij} 값이 큰 음수임을 보여주어 주고 있다. 유체의 상태 방정식이 하나의 2성분 매개 변수만을 필요로 하는 것에 비하여 Peng-Robinson식[17]이 두 개의 매개 변수를 필요로 하는 이유는 You와 Lee의 방법[16]에서 분자 크기의 영향을 더 낮게 고려하기 때문인 것으로 생각된다. 또한 Peng-Robinson의 상태 방정식[17]을 이용한 결과가 You와 Lee의 상태 방정식[16]을 이용한 결과보다는 더 부드러운 곡선으로 연결됨을 알 수 있는데, 이는 You와 Lee의 상태 방정식에서 계산한 결과가 조성이 다른 두 유체가 공존하는 것을 의미하기 때문이다. 이 영역에서 상분리가 일어날 가능성은 충분히 존재하지만 실험적으로 확인하기는 힘들었다.

5. 결 론

순수한 스테아린산, 팔미틴산 및 미리스틴산과 2성분 고체 혼합물의 초임계 이산화탄소에 대한 용해도를 35°C와 75-30 bar의 범위에서 측정하고 제시하였다. You와 Lee의 상태 방정식과 Peng-Robinson의 상태 방정식을 이용한 계산 결과도 함께 제시하였다. You와 Lee의 방법에서는 하나의 2성분계 매개 변수를, 그리고 Peng-Robinson 상태 방정식에서는 두 개의 매개 변수를 쓰면 실험결과를 근사적으로 표시할 수 있었다. 그러나 고체 성분간의 에너지 매개 변수는 두 방법에서 모두 큰 음수가 되었다. 혼합 고체 상태에서 고체의 각 성분은 순수한 상태로 존재하고 있음을 간접적으로 확인하였다.

감 사

본 연구는 부분적으로 한국과학재단의 연구비 지원에

의한 것입니다. 재단에 감사드립니다.

부 록

You와 Lee에 의하여 제시된 빈자리를 포함한 격자 모델[16]에서 순수 성분 i 는 r_i 개의 구성 단위로 나눌 수 있고 각 구성 단위는 배위수 z 인 격자에서 부피가 V_H 인 하나의 격자 구성 단위를 차지하며, 표면적 매개 변수 q_i 와 에너지 매개 변수 ϵ_{ij} 에 따라 주위 분자와 상호작용한다. q_i 와 r_i 는 서로 독립이 아니고 다음식으로 관련된 다.

$$zq_i = (z-2)r_i + 2 \quad (A1)$$

강체 부피 $V^* (=N_i r_i V_H)$ 인 성분 i 의 N_i 개의 분자는 빈 자리 N_0 개와 함께 부피 $V = (N_i r_i + N_0) V_H$ 를 차지한다. 여러 성분이 존재할 때는 ϵ_{ij} 와 같은 이성분 상호작용 에너지 매개 변수가 필요하게 되며, 이 값은 다음과 같이 매개변수 λ_{ij} 의 함수로 표시한다.

$$\epsilon_{ij} = (1 - \lambda_{ij})(\epsilon_{ii}\epsilon_{jj})^{0.5} \quad (A2)$$

C 개의 성분으로 구성된 혼합물에서 표면적 분율 θ_i 는 다음과 같이 정의된다.

$$\theta_i = N_i q_i / N_q \quad (A3)$$

$$\theta = \sum_{j=1}^C N_j q_j / N_q \quad (A4)$$

$$N_q = \sum_{j=0}^C N_j q_j \quad (A5)$$

성분 0은 빈자리를 의미하고 정의에 의해 $r_0 = q_0 = 1$ 이다. 또한 환산 변수들을 다음과 같이 정의한다.

$$\bar{P} = P/P^*, \bar{T} = T/T^*, \bar{V} = V/V^*, \bar{\rho} = 1/\bar{V} \quad (A6)$$

여기에서 $P^* V_H = RT^* = (z/2)\epsilon_{11}$ 이고 강체 부피 V^* 는 r_i 에 의존한다. 물질에 따라 다른 부피 매개 변수의 성격을 갖는다. 그러면 순수 성분 1의 상태 방정식과 플레시티 계수는 다음 식들로 주어진다.

$$\begin{aligned} \frac{\bar{P}}{\bar{T}} &= -\ln(1-\bar{\rho}) + \frac{z}{2} \ln \left[1 + \left(\frac{q_1}{r_1} - 1 \right) \bar{\rho} \right] \\ &\quad - \frac{\theta_1^2}{\bar{T}} \left[1 - \frac{\theta_0(2\theta_1 - \theta_0)}{z\bar{T}} \right] \\ \ln \phi_1 &= -r_1 \ln(1-\bar{\rho}) - (1-r_1) \ln \left[1 + \left(\frac{q_1}{r_1} - 1 \right) \bar{\rho} \right] \\ &\quad - \frac{r_1 \theta_1^2}{\bar{T} \bar{\rho}} - \frac{q_1 \theta_1}{\bar{T}} - \frac{q_1}{z\bar{T}} \theta_1 \theta_0^2 \\ &\quad + \frac{r_1}{z\bar{T}^2 \bar{\rho}} \theta_1^2 \theta_0 (2\theta_1 - \theta_0) - \ln Z_1 \end{aligned} \quad (A8)$$

여기서 Z_i 은 압축인자이다. 끝으로 혼합물 중의 성분 i 의 화학 퍼텐셜은 다음 식으로 주어진다.

$$\begin{aligned} -\frac{\mu_i}{RT} = & \gamma_i(T) - \frac{r_i \bar{P}}{\bar{T}} + \ln(q_i) - \ln(\theta_i) \\ & - r_i \left(1 - \frac{z}{2} \right) \ln \left[1 + \left(\frac{q_M}{r_M} - 1 \right) \bar{\rho} \right] - \frac{q_i \theta^2}{\bar{T}} \\ & + \frac{z}{2} q_i \beta \{ 2 \sum \theta_j \varepsilon_{ij} \\ & - \beta \sum \sum \sum \sum \theta_k \theta_l \theta_m \theta_n (\varepsilon_{ik} + \varepsilon_{lm} - \varepsilon_{jm} - \varepsilon_{kn}) \\ & + \beta \sum \sum \sum \theta_k \theta_l [\varepsilon_{ij} (\varepsilon_{ik} - \varepsilon_{il} + 2\varepsilon_{kl} - 2\varepsilon_{jk}) \\ & + \varepsilon_{jk} (\varepsilon_{jk} - \varepsilon_{kl})] \} \end{aligned} \quad (A9)$$

여기에서 $\beta = 1/kT$ 이고 환산 변수들은 (A5)식으로 정의되며 특성 압력과 특성 온도는 순수 성분과 비슷하게 $P^*V_H = RT^* = (z/2)\varepsilon_M$ 의 관계를 갖는다. 그리고 ε_M , q_M , r_M 및 혼합물의 특성 부피 V^* 는 다음과 같이 표시된다.

$$\varepsilon_M = \left[\sum \sum \theta_i \theta_j \varepsilon_{ij} + \frac{1}{2} \beta \sum \sum \sum \sum \theta_i \theta_j \theta_k \theta_l \varepsilon_{ijkl} \right] / \theta^2 \quad (A10)$$

$$q_M = \sum_{i=1}^c x_i q_i \quad (A11)$$

$$r_M = \sum_{i=1}^c x_i r_i \quad (A12)$$

$$V^* = r_M V_H \sum_{i=1}^c x_i N_i \quad (A13)$$

여기에서 x_i 는 빈자리를 제외한 실제 성분들의 몰분율이 다. 혼합물의 강체 부피는 혼합 규칙이 필요없이 (A13)식에 의해 자연스럽게 도입된다.

사용기호

c	: species c
f	: fugacity of chemical species
h_{ij}	: binary interaction parameter in Peng-Robinson eq.
k_{ij}	: binary size parameter in Peng-Robinson eq.
N	: number of molecular species or holes
P	: pressure [atm]
q	: effective chain length of a chain molecule
r	: chain length of a chain molecule
R	: universal gas constant [J/mol K]
T	: temperature [K]
V	: specific volume of molecule [m ³ /mol or volume, m ³]
v	: molar volume of molecule [m ³ /mol]
V_H	: lattice unit cell size [m ³ /mol]
x	: mole fraction of liquid phase

y	: mole fraction of vapor phase
z	: coordination number of lattice
Z	: compressibility factor

그리이스 문자

ε	: interaction energy between molecule segments [J/mol]
θ	: total surface area fraction of molecular segments
λ_{ij}	: interaction binary parameter between i and j molecule (this model)
μ	: chemical potential [J/mol]
β	: $1/kT$
γ	: term in chemical potential accounting for internal degree of freedom of a chain molecule
ρ	: density [mol/m ³]
ϕ	: fugacity coefficient
ω	: acentric factor

상첨자

*	: reducing quantity
~	: reduced properties
ol	: standard state
s	: solid-phase properties
sat	: saturation property
scf	: supercritical fluid phase properties

하첨자

1	: species 1
c	: critical property
o	: species o or holes
i	: species i
j	: species j
ij	: quantity related to i-j pair
M	: mixture property
P	: pure component property

참고문헌

1. Schneider, G. M., Stahl, E. and Wilke G.: "Extraction with Supercritical Gases", Verlag Chemie (1980).
2. Paulaitis, M. E., Penninger, J. M. L., Gray, R. D. and Davidson, P.: "Chemical Engineering at Supercritical Fluid Conditions", Ann Arbor Science (1983).
3. McHugh, M. and Krukonis, V. J.: "Supercritical Fluid Extraction", Butterworths (1986).
4. Brennecke J. F. and Eckert, C. A.: *AIChE J.*, **35**, 1409 (1989).

5. Johnston, K. P., Peck, D. G. and Kim, S.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **28**, 1115(1989).
6. Kurnik, R. T. and Reid, R. C.: *Fluid Phase Equilibria*, **8**, 93(1982).
7. Kwiatkowski, J., Lisicki, Z. and Majewski, W.: *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **88**, 865(1984).
8. Pennisi, K. J. and Chimowitz, E. H.: *J. Chem. Eng. Data*, **31**, 285(1986).
9. Dobbs, J. M., Wong, J. M., Lahiere, R. J. and Johnston, K. P.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **26**, 1476(1987).
10. Kosal, E. and Holder, G. D.: *J. Chem. Eng. Data*, **32**, 148(1987).
11. Bamberger, T., Erickson, J. C., Cooney, C. L. and Kumar, S. K.: *J. Chem. Eng. Data*, **33**, 327(1988).
12. Van Leer, R. A. and Paulaitis, M. E.: *J. Chem. Eng. Data*, **25**, 257(1980).
13. McHugh, M. and Paulaitis, M. E.: *J. Chem. Eng. Data*, **25**, 326(1980).
14. Gopal, S. G., Holder, G. D. and Kosal, E.: *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **24**, 697(1985).
15. Prausnitz, J. M., Lichtenthaler, R. N. and Gomes de Azevedo, E.: *Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria*, Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ(1986).
16. You, S. S. and Lee, C. S.: *J. Institute of Ind. Tech., Korea Univ.*, **26**, 77(1990) ; You, S. S., Yoo, K. and Lee, C. S.: *Fluid Phase Equilibria*, in revision(1993).
17. Peng, D. Y. and Robinson, D. B.: *Ind. Eng. Chem. Fund.*, **15**(1), 59(1976).
18. Schmitt, W. J.: Ph. D. Thesis, M. I.T.(1984).
19. Iwai, Y., Fukuda, T., Koga, Y. and Arai, Y.: *J. Chem. Eng. Data*, **36**, 430(1991).
20. Kramer, A. and Thodos, G.: *J. Chem. Eng. Data*, **33**, 230(1988).
21. Kramer, A. and Thodos, G.: *J. Chem. Eng. Data*, **34**, 184(1989).
22. You, S. S.: Ph. D. Thesis, Korea Univ.(1991).
23. Reid, R. C., Prausnitz, J. M. and Poling, B. E.: "The Properties of Gases and Liquids", 4th ed., McGraw-Hill, N.Y.(1986).
24. Handbook of Chemistry and Physics, 68th ed., (1987).
25. Soave, G.: *Chem. Eng. Sci.*, **39**, 357(1984).