

초임계 상태의 이산화탄소에 의한 페놀과 그 염화물의 용해도 측정

배효광 · 전정호

영남대학교 공과대학 화학공학과
(1992년 7월 7일 접수, 1993년 7월 5일 채택)

Solubilities of Phenol and its Chlorinates in Supercritical Carbon Dioxide

Hyo Kwang Bae and Jeong Ho Jeon

Department of Chemical Engineering, Yeungnam University
(Received 7 July 1992; accepted 5 July 1993)

요 약

유통형의 평형추출장치를 제작하고 초임계 상태의 이산화탄소중에 phenol과 그 염화물인 p-chlorophenol, 2,4-dichlorophenol, 2,6-dichlorophenol, 2,4,6-trichlorophenol의 용해도를 309.2 K, 318.2 K, 333.2 K의 일정온도와 8-20 MPa의 압력범위에서 측정하였다. 용해도의 측정값과 Peng-Robinson의 상태방정식을 사용하여 얻은 추산값은 잘 일치하며 계의 온도가 용질의 용융점 근방 또는 약간 높은 온도에서도 용융액상에 대한 이산화탄소의 용해도를 무시한 기-고체 평형계산은 실험값을 잘 표현할 수 있었다. 상태방정식중의 용질의 a, b를 parameter로 취급하여 측정한 용해도를 가장 잘 표현하는 parameter를 구하였고 동일한 2성분계에서 얻은 a, b는 온도에 크게 영향받지 않았다. 용해도로부터 계산한 enhancement factor의 대수값과 유체의 밀도는 직선적인 관계로 표시될 수 있으며 그 관계는 온도에 약간의 영향을 받고 있음을 확인하였다.

Abstract—The solubilities of phenol, p-chlorophenol, 2,4-dichlorophenol, 2,6-dichlorophenol and 2,4,6-trichlorophenol in carbon dioxide were measured under the supercritical conditions of pressure range between 8 and 20 MPa, and 309.2 K, 318.2 K and 333.2 K, using the flow-type apparatus that was newly manufactured. The solubilities were good agreement with the equilibrium data predicted by using Peng-Robinson equation of state, although temperature of system is close to/or a little higher than the melting point of solid. The parameters of a and b in the equation of state were obtained by regression method utilizing the experimental solubilities and they are little affected by the temperature for a binary system. The enhancement factor obtained from the solubility data was linearly related in semi-log plot, and the relations were affected by the temperature of a binary system.

1. 서 론

Benzene, phenol 및 그 염화물 등의 유기물질을 포함한 오염된 지하수와 토양, 공장폐수를 초임계 유체로 처리하려는 연구가 최근 활발히 진행되고 있다. Roop 등[19], Ghonasgi 등[20, 21], Gupta 등[22]은 유통형의

초임계 유체를 사용하여 수용액에 용해된 phenol, chlorophenol, cresol 등의 유기물을 제거하기 위하여 초임계 상태에 있는 이산화탄소를 압입, 수용액과 혼합하고 유기물의 기상과 액상에서의 평형조성에 대한 온도와 압력의 영향을 검토하였다. 또한 McClellan 등[23]은 고분자물질과 용매의 혼합용액을 이산화탄소와 ethane을

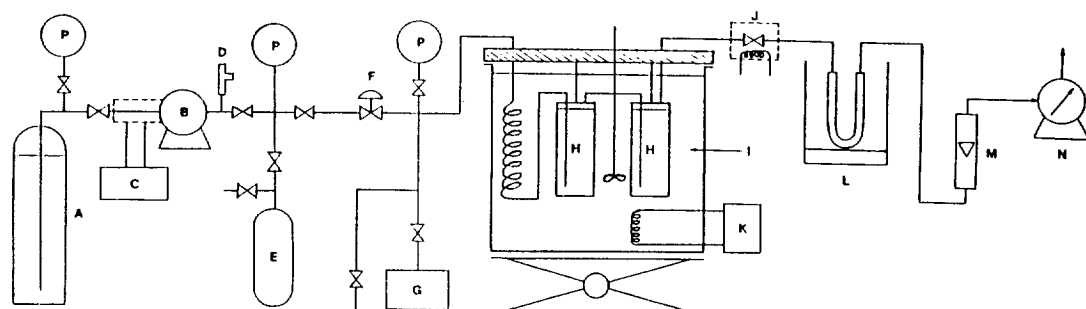


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus to measure the solubility in supercritical CO_2 .

- | | | | |
|--------------------------------|------------------------|----------------------------|-----------------------|
| A : CO_2 gas cylinder | B : Liquid pump | C : Cooling unit | D : Relief valve |
| E : Surge tank | F : Pressure regulator | G : Dead weight tester | H : Extraction vessel |
| I : Thermostat | J : Throttle valve | K : Temperature controller | L : Cold trap |
| M : Rotameter | N : Wet gas meter | P : Pressure gauge | |

가압하여 용해시키면 압력이 증가함에 따라 기-액 평형에서부터 액-액-기, 액-액 평형으로 상평형이 변화하여 고분자물질을 용매로부터 분리가 가능함을 제시하였다. 이와 같이 유기물질이나 고분자물질을 용매 또는 수용액으로부터 분리하는 공정개발을 위해서는 초임계 유체와 용질 또는 용매와의 광범위한 상평형 데이터가 요구되며 Van Leer와 Paulaitis[2]는 phenol, p-chlorophenol, 2,4-dichlorophenol의 용해도를 309.2 K, 333.2 K의 온도와 8-25 MPa의 압력범위에서 측정하여 보고하였으나 평형용해도의 열역학적인 검토는 전혀 수행하지 않았다. 본 연구에서는 이산화탄소에 phenol, p-chlorophenol, 2,4-dichlorophenol, 2,6-dichlorophenol, 2,4,6-trichlorophenol의 용해도를 309.2 K, 318.2 K, 333.2 K의 온도와 8-20 MPa의 압력범위에서 측정하고 열역학적인 평형관계를 이용하여 용해도를 계산하여 실험값과 계산값을 비교하였고 용해도 데이터로부터 구한 enhancement factor와 밀도와의 관계를 검토하였다.

2. 실험

초임계 이산화탄소를 용매로 사용하여 phenol과 그 염화물인 p-chlorophenol, 2,4-dichlorophenol, 2,6-dichlorophenol 및 2,4,6-trichlorophenol의 용해도를 309.2 K, 318.2 K, 333.2 K의 온도와 8-20 MPa의 압력범위에서 측정하였다. 실험에서 사용된 장치는 본 연구실에서 제작한 유통형 초임계 평형추출 실험장치이며 개략도는 Fig. 1과 같다. 액체상태의 이산화탄소가 고압용의 소형 액체펌프(Nikkiso, 1NID 18-40-3S2KSP)에 공급되도록 cooling unit(C)에 의하여 냉각되고 액체 펌프(B)에서 가압된 이산화탄소는 ± 0.1 MPa 이내로 압력이 조절되는

압력조절기(F)를 지나 추출조(H)로 들어간다. 계의 압력은 dead weight tester(Asakawa, FK03)로 미리 보정된 Bourdon형 압력계로 측정하였다. 액체펌프를 지난 이산화탄소는 실험온도와 거의 동일한 온도의 air bath 속을 통과하며 예열되고 ± 0.1 K로 유지되는 물항온조(I)속의 추출조(H)로 도입된다. 추출조의 도입부를 가열코일로 만들어 이산화탄소의 온도가 항온조의 온도가 되도록 하였다. 추출조를 떠나는 이산화탄소에 용질이 포화되도록 2개의 추출조를 직렬로 연결하였고 유체의 유속을 가능한 한 적게 하였으며 후술의 방법으로 용질이 포화되었음을 확인하였다. 각 추출조는 SUS 304로 제작되었고 높이 220 mm, 내경 19 mm인 원통형이며 한 개의 용적은 약 63 ml이다. 항온조가 상하로 이동할 수 있도록 항온조의 아래에 lift를 설치하였다. 추출조에서 용질로 포화된 이산화탄소는 미량조절밸브(J)에서 팽창되어 용질과 이산화탄소는 완전히 분리된다. 팽창으로 인한 냉각을 방지하기 위하여 미량조절밸브(J)는 heating tape로 보온하였다. 액체질소에 의하여 약 -50°C 정도로 유지되는 U자형 trap(L)에 포집된 용질의 교체는 칭량되고 분리된 이산화탄소는 rotameter(M)과 wet gas meter(Shinagawa, NWK-1A)로 유량을 측정하고 대기에 방출된다.

본 실험에서 용매로 사용한 이산화탄소는 순도가 99.8 % 이상의 것을 사용하였고 99.5%의 phenol(Tedia), 99 %의 2,4-dichlorophenol(Janssen), 99% 이상의 2,6-dichlorophenol과 2,4,6-trichlorophenol(Aldrich) 및 특급 시약인 p-chlorophenol(Wako)를 정제하지 않고 그대로 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

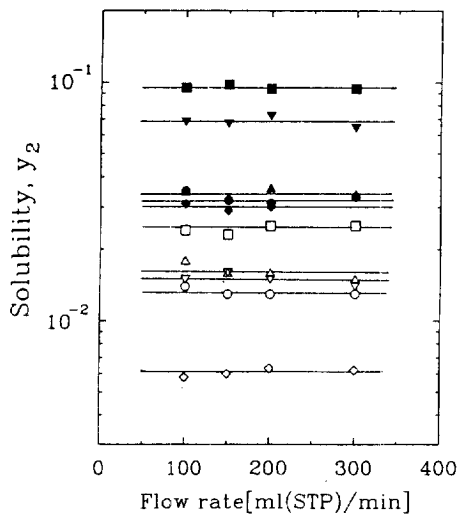


Fig. 2. Effect of flow rate on solubility.

(○: phenol at 9.97 MPa and 309.2 K, ●: phenol at 19.84 MPa and 309.2 K, △: p-chlorophenol at 9.97 MPa and 309.2 K, ▲: p-chlorophenol at 19.84 MPa and 309.2 K, □: 2,4-dichlorophenol at 9.97 MPa and 309.2 K, ■: 2,4-dichlorophenol at 19.84 MPa and 309.2 K, ▽: 2,6-dichlorophenol at 9.97 MPa and 318.2 K, ▼: 2,6-dichlorophenol at 19.84 MPa and 318.2 K, ◇: 2,4,6-trichlorophenol at 9.97 MPa and 318.2 K, ◆: 2,4,6-trichlorophenol at 19.84 MPa and 318.2 K)

3-1. 용해도의 측정

Fig. 1의 실험장치에서 초임계 이산화탄소에 의한 phenol과 그 염화물들의 용해도를 측정하였다. 장치의 건전함을 확인하기 위하여 308.2 K에서 Naphthalene의 용해도를 측정하고 Tsekanskaya 등[1]의 실험 데이터와 비교한 결과 압력범위가 7-20 MPa에서 평균편차가 7% 이내이었으므로 제작한 장치가 건전함을 확인하였다.

Fig. 1의 실험장치의 추출조는 2개를 직렬로 연결하여 용질이 완전히 포화되게 하였으나 초임계유체의 유량에 따라 포화되지 못할 경우를 가상하고 유량에 대한 용해도의 변화를 조사한 결과 Fig. 2와 같이 약 300 ml (STP)/min 이내에서는 용해도가 거의 일정하였다. 약 170 ml(STP)/min 근방의 유량에서 용해도 실험을 실시하였으므로 용질은 완전히 포화되었음을 확신할 수 있다.

초임계 이산화탄소에 의한 phenol과 phenol의 염화물들의 용해도를 Table 1-5에 나타내었다. 모든 용해도는 동일조건에서 적어도 3회 이상 측정하여 얻은 용해도를 평균한 값이다. 용해도에 대한 온도와 압력의 영향을 Fig. 3-7에 나타내었다. 예상한대로 이산화탄소의 임계압력

Table 1. Solubilities of phenol in supercritical carbon dioxide

Pressure (MPa)	Solubility ($y_2 \times 10^3$)	Pressure (MPa)	Solubility ($y_2 \times 10^3$)
T=309.2 K			
8.00	1.20	9.68	9.36
8.39	2.51	9.97	13.50
8.79	4.62	10.46	17.73
8.93	6.50	10.96	21.13
8.98	6.00	12.14	25.43
9.32	8.32	12.93	31.07
9.97	11.96	13.92	34.52
10.30	16.14	14.91	38.00
10.98	16.96	15.89	42.21
11.06	16.15	17.87	44.56
11.87	20.79	19.84	49.12
11.94	18.40	T=333.2 K	
12.36	22.01	8.00	1.73
13.03	21.36	8.98	2.50
14.02	22.85	9.97	3.65
14.91	22.00	10.96	6.06
15.10	23.53	11.94	11.50
16.29	25.55	12.44	15.26
17.87	25.11	13.43	20.74
18.85	27.10	13.92	26.34
19.84	31.99	14.91	30.01
T=318.2 K		15.89	33.45
8.00	1.61	17.87	50.02
8.49	2.06	19.84	59.87
8.98	2.91		
9.38	5.57		

Table 2. Solubilities of p-chlorophenol in supercritical carbon dioxide

Pressure (MPa)	Solubility ($y_2 \times 10^3$)	Pressure (MPa)	Solubility ($y_2 \times 10^3$)
T=309.2 K			
8.00	2.21	11.94	17.89
8.39	5.20	12.93	22.68
8.79	8.03	13.92	25.99
9.18	11.93	14.91	28.42
9.97	16.21	15.89	32.54
10.96	20.44	17.87	35.98
11.94	23.05	19.84	38.82
12.93	24.76	T=333.2 K	
13.91	26.36	8.98	0.83
15.10	28.03	9.97	1.75
15.89	29.68	10.76	2.48
17.87	31.43	11.45	4.05
19.84	32.59	12.83	10.14
T=318.2 K		11.94	5.97
8.00	1.60	13.92	13.74
8.49	2.74	14.91	15.80
8.98	4.57	15.89	20.33
9.97	9.07	17.87	27.68
10.96	12.63	19.84	36.44

Table 3. Solubilities of 2,4-dichlorophenol in supercritical carbon dioxide

Pressure (MPa)	Solubility ($y_2 \times 10^3$)	Pressure (MPa)	Solubility ($y_2 \times 10^3$)
T=309.2 K			
7.01	0.45	9.97	31.89
8.00	3.10	10.96	40.04
8.10	5.04	11.94	50.91
8.19	7.99	12.93	62.02
8.49	11.53	13.92	65.88
8.98	16.88	14.71	77.04
9.97	23.28	15.89	89.99
11.05	36.32	17.87	98.32
11.85	38.81	19.84	121.64
12.93	54.63	T=333.2 K	
13.92	61.92	8.00	1.42
14.91	67.12	8.79	1.98
15.79	71.37	8.98	2.24
16.88	82.12	9.97	4.04
17.87	84.54	10.96	7.98
18.85	91.19	11.94	14.42
19.84	97.53	12.93	29.17
T=318.2 K			
8.19	1.56	13.92	50.88
8.98	4.04	14.91	70.70
9.38	11.11	15.89	87.89
9.77	22.09	16.88	103.34
		17.87	120.32
		19.84	151.34

Table 5. Solubilities of 2,4,6-trichlorophenol in supercritical carbon dioxide

Pressure (MPa)	Solubility ($y_2 \times 10^3$)	Pressure (MPa)	Solubility ($y_2 \times 10^3$)
T=309.2 K			
7.86	0.42	13.73	15.29
8.14	1.55	14.71	18.28
8.53	5.06	15.69	22.27
8.83	6.92	17.65	26.69
9.81	8.97	19.61	29.42
10.69	9.70	T=333.2 K	
11.87	11.56	7.85	0.40
12.85	12.68	8.83	0.54
14.71	14.37	9.81	0.90
16.67	16.40	10.79	1.31
19.32	18.43	11.28	1.66
T=318.2 K			
7.85	0.26	11.77	3.66
8.34	0.58	12.16	4.97
8.83	1.84	12.75	6.88
9.32	3.51	13.73	10.17
9.81	5.99	14.71	13.17
10.79	8.80	15.69	17.58
11.77	11.41	16.67	20.81
12.75	13.83	17.65	24.41
		19.42	35.18

Table 4. Solubilities of 2,6-dichlorophenol in supercritical carbon dioxide

Pressure (MPa)	Solubility ($y_2 \times 10^3$)	Pressure (MPa)	Solubility ($y_2 \times 10^3$)
T=309.2 K			
7.80	0.98	13.92	42.13
8.00	4.26	14.91	49.28
8.19	7.96	16.09	54.77
8.98	18.08	17.67	59.45
9.97	23.26	19.45	68.19
10.96	26.55	T=333.2 K	
11.94	27.96	8.00	0.97
12.93	31.87	8.98	1.36
13.92	34.80	9.97	2.40
14.91	35.13	10.96	4.40
15.89	36.70	11.35	5.72
17.87	40.84	11.94	7.93
T=318.2 K			
8.00	0.93	12.34	10.08
8.98	2.53	12.93	17.25
9.18	4.99	13.52	22.81
9.48	8.38	14.51	34.49
9.97	15.79	14.91	40.69
10.96	23.11	15.89	68.79
11.94	30.24	16.88	77.34
12.93	36.51	18.85	98.04

근방에서는 용해도의 급격한 변화를 나타내며 어떤 압력범위에서는 온도가 높을수록 용해도가 커지지만 압력이 증가할수록 적어지다가 다시 커지는 cross-over 현상이 존재하였다.

Fig. 3에서 초임계 이산화탄소중의 phenol의 용해도를 309.2 K, 333.2 K에서 Van Leer와 Paulaitis[2]의 측정값과 함께 나타내었다. 또한 CO₂ + p-chlorophenol, CO₂ + 2,4-dichlorophenol계의 용해도와 함께 309.2 K에서 측정한 Van Leer와 Paulaitis[2]의 용해도 측정값을 Fig. 4, 5에 표시하였다. Fig. 6, 7에는 각각 2,6-dichlorophenol과 2,4,6-trichlorophenol의 초임계 이산화탄소중의 용해도를 나타내었다. Fig. 3에서와 같이 309.2 K와 333.2 K에서 문헌값[2]과 실험에서 얻은 용해도의 차이는 상당히 크다. CO₂ + phenol계의 경우 일정한 조건에서 하나의 용해도를 얻기 위하여 5회 이상 용해도를 측정하였고 각 측정값의 표준편차는 평균 0.00057이었다. 계통적 오차를 줄이기 위하여 다른 실험자가 오랜 시간의 간격을 두고 전자와 같은 실험조건에서 phenol의 용해도를 측정하였지만 전자의 측정값과 거의 동일하여 용해도의 재현성이 양호함을 확인하였다. Van Leer와 Paulaitis[2]는 온도제어가 1°C 정도의 항온조에서 추출하고 얼음의 온도에 있는 cold trap을 사용하여 용질을 포집

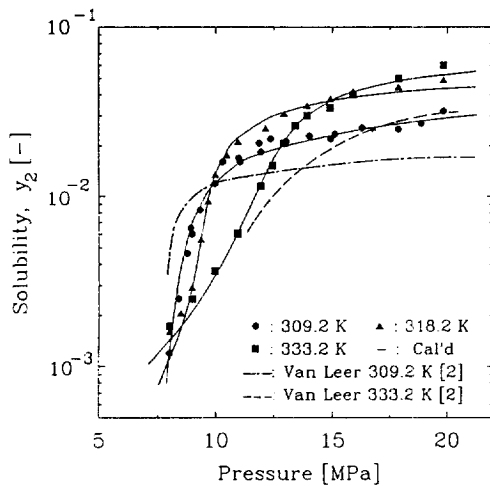


Fig. 3. Solubility of phenol in supercritical carbon dioxide.

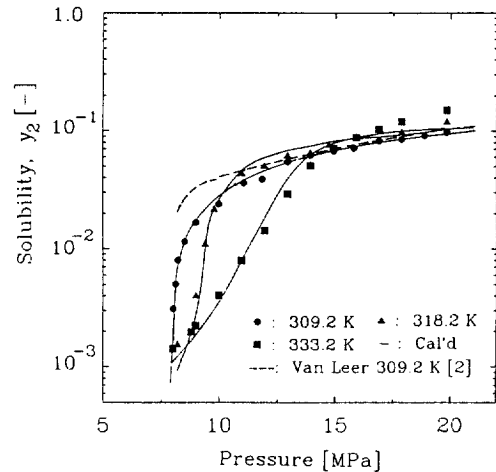


Fig. 5. Solubility of 2,4-dichlorophenol in supercritical carbon dioxide.

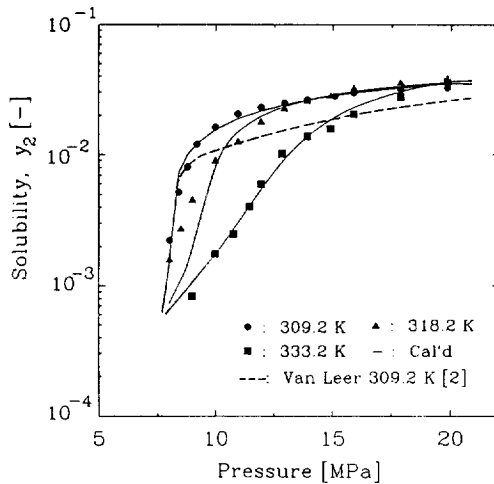


Fig. 4. Solubility of p-chlorophenol in supercritical carbon dioxide.

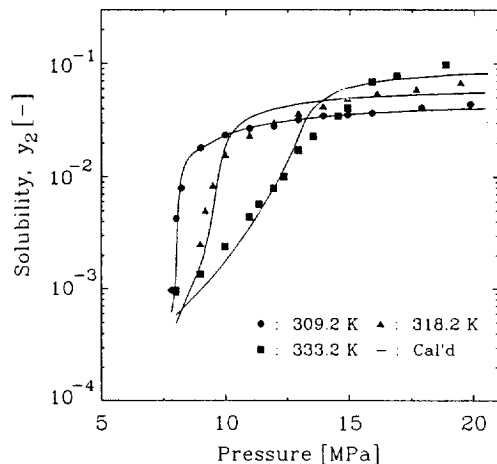


Fig. 6. Solubility of 2,6-dichlorophenol in supercritical carbon dioxide.

하였다. 그러나 본 실험에서는 $\pm 0.1^\circ\text{C}$ 로 유지되는 물
항온조를 사용하여 추출평형에 도달한 후 약 -50°C 로
유지되는 cold trap을 사용하였으며 포집된 용질이 장
시간 흘러가는 이산화탄소에 승화되어 없어지는 양을
최소화하였다. Fig. 4의 p-chlorophenol의 경우에도 문헌
값[2]과 실측값의 차이가 크게 나타나지만 phenol의
경우보다 작다. Fig. 5의 2,4-dichlorophenol의 경우에는
양자의 차이가 거의 없다고 볼 수 있다. Table 6의 승
화압은 phenol이 가장 크고 p-chlorophenol, 2,4-dichlo-
rophenol의 순으로 작아진다. 따라서 같은 온도의 cold
trap에서 승화압이 가장 큰 phenol의 승화량이 가장 많을
것이고 p-chlorophenol, 2,4-dichlorophenol의 순으로 적

어지므로 Fig. 3-5와 같은 용해도의 차이를 나타내는 것
으로 추정할 수 있다. 이산화탄소의 임계압력으로부터
10 MPa의 압력 범위에서는 소량의 용질이 추출되므로
용질의 중량측정, 부착 등의 실험오차에 미치는 영향이
상대적으로 커서 용해도의 변화폭이 클 것으로 추측된다.
Bae 등[24]은 문헌[2]의 CO_2 +phenol계의 정온용해도
데이터를 Peng-Robinson의 상태방정식으로 계산한 값과
비교한 결과를 발표한 바 있다. 309.2 K의 정온에서 용
해도가 크게 증가하는 7.0-10.0 MPa의 압력 범위에서는
계산된 용해도가 문헌값[2]보다 훨씬 적게 편기하나 본
실험에서 얻은 용해도는 Fig. 3에서 보는 것과 같이 계
산값과 거의 일치하고 있다. Fig. 3-7의 실선은 3-2절에서

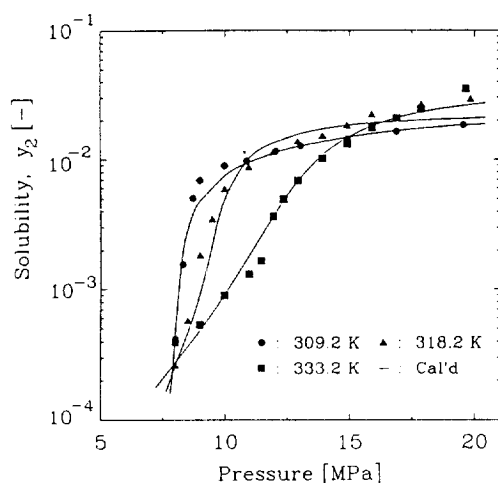


Fig. 7. Solubility of 2,4,6-trichlorophenol in supercritical carbon dioxide.

후술하는 열역학적인 방법에 의하여 계산한 결과이며 실험값과 계산값이 잘 일치한다. Table 6에서는 계산에 필요한 각 용질의 물성값을 나타내었다. 일부 용질의 용융점은 실험온도보다 낮고 용융점 저하 현상도 일어날 수 있으므로 용질이 용융상태로 되어 원칙적으로 기-고 계에 대한 용해도의 계산을 할 수 없다. 그러나 실험온도가 크게 높지 않기 때문에 고체상에 가까운 용융상태에 이산화탄소가 무시할 정도로 용해된다고 가정하고 계산한 결과가 Fig. 3-7의 실선이다.

3-2. 용해도의 추산

초임계유체와 고체인 용질이 평형상태에 있을 때 고상에는 유체가 전혀 용해되지 않는다고 보면 용질의 용해도는 (1)식으로 계산된다[16].

$$y_2 = \left(\frac{P_2^s}{P} \right) \times E \quad (1)$$

$$E = \frac{\Phi_2^s \exp\left(\frac{v_2^s(P - P_2^s)}{RT}\right)}{\Phi_2^r} \quad (2)$$

여기서 P_2^s 는 용질의 승화압이며 phenol 이외에는 실험값이 알려져 있지 않으므로 증발잠열과 용해열 데이터 [15]로부터 승화열을 구하고 온도의 적은 변화범위에서는 승화열이 일정하다고 보아 Clausius-Clapeyron의 관계로부터 승화압을 계산하였다[3]. 그 결과를 Table 6에 수록하였다. P 는 전압, E 는 enhancement factor이며 (2)식으로 계산된다. 여기서 Φ_2^s 는 P_2^s 에서의 용질의 fugacity 계수로써 실제로 1.0이고 v_2^s 는 고체인 용질의 몰부피, Φ_2^r 는 기상중 용질의 fugacity 계수이며 Peng-Robinson의 상태방정식[4]을 사용하여 계산하였다.

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

여기서

$$Z = Pv/RT, A = aP/RT^2, B = bP/RT \quad (4)$$

이고 혼합법칙은

$$a = \sum_i y_i a_{ii}, a_{ii} = \sqrt{a_{ii} a_{ii}} \quad (5)$$

$$b = \sum_i y_i b_i \quad (6)$$

이고 순수물질의 a , b 는

$$a_i = a_{ii} = 0.45724R^2 T_{ci}^2 / P_{ci} \times \alpha_i \quad (7)$$

$$\alpha_i = [1 + m_i(1 - T_r^{0.5})]^2 \quad (8)$$

$$m_i = 0.3746 + 1.5423\omega_i - 0.2699\omega_i^2 \quad (9)$$

$$b_i = 0.07780 RT_{ci} / P_{ci} \quad (10)$$

이다. 이산화탄소의 a_1 , b_1 은 이산화탄소의 T_{c1} , P_{c1} , ω_1 의 값으로부터 계산될 수 있으나 phenol을 제외한 염화물들은 임계값(T_{c2} , P_{c2})과 편심계수(ω_2)가 문헌에 보고되어 있지 않으므로 group 기여법(예를들면 Ambrose [5, 6], Lydersen[7])으로 임계값을 추산하여야 한다. 그러나 물질의 분자량이 크면 group 기여법으로 추산한

Table 6. Physical properties of substances

Substance	m.p. (K)	T_c (K)	P_c (MPa)	ω (-)	v_2^s (cm ³ /mol)	H_s (cal/mol)	$P_2^s \times 10^3$ (MPa)		
							309.2 K	318.2 K	333.2 K
phenol	314.7	421	6.05	0.438	87.9	14589.6	9.770 12.45*	19.207 26.25*	54.937 83.19*
p-chlorophenol	316.6	—	—	—	101.4	15644.5	4.966	10.294	24.475
2,4-dichlorophenol	318.0	—	—	—	117.9	18032.7	3.565	8.178	20.802
2,6-dichlorophenol	340.0	—	—	—	117.9	18764.9	1.311	3.111	11.838
2,4,6-trichlorophenol	342.7	—	—	—	132.6	19794.6	0.369	0.918	3.759

v_2^s : Molar volume, H_s : Heat of sublimation, P_2^s : Sublimation pressure, *: Obtained from ref. [15]

Table 7. Values of a_2 and b_2 regressed by observed data

System	Temp. (K)	$a_2 \times 10^{-6}$ (MPa, cm ⁶ /mol ²)	b_2 (cm ³ /mol)	Data source
CO ₂ (1) + Naphthalene(2)	318.2	6.534	129.6	Tsekhanskaya
		7.206*	119.5*	et al.[1]
CO ₂ (1) + Naphthalene(2)	328.2	6.310	123.0	McHugh et al.[8]
		7.020*	119.5*	
C ₂ H ₆ (1) + Naphthalene(2)	318.2	7.723	141.5	Schmitt et al.[9]
C ₂ H ₆ (1) + Benzoic acid(2)	318.2	9.131	131.3	Schmitt et al.[9]
		8.004*	106.7*	

*: Calculated by using the critical properties

Table 8. Values of a_2 and b_2 regressed by our experimental data

System	Temp. (K)	$a_2 \times 10^{-6}$ (MPa, cm ⁶ /mol ²)	b_2 (cm ³ /mol)
CO ₂ (1) + phenol(2)	309.2	3.375	61.30
		4.401*	73.30*
	318.2	5.288	106.79
		4.346*	73.30*
	333.2	5.301	110.25
		4.246*	73.30*
CO ₂ (1) + p-chlorophenol(2)	309.2	5.319	98.74
	318.2	5.767	112.19
	333.2	5.448	105.10
CO ₂ (1) + 2,4-dichlorophenol(2)	309.2	5.426	92.38
	318.2	6.210	112.44
	333.2	7.908	150.20
CO ₂ (1) + 2,6-dichlorophenol(2)	309.2	7.855	134.59
	318.2	8.131	141.71
	333.2	7.380	131.90
	309.2	8.778	143.96
CO ₂ (1) + 2,4,6-trichlorophenol(2)	318.2	10.685	183.38
	333.2	9.292	163.11

*: Calculated by using the critical properties

임계값의 오차가 크다. T_c , P_c 를 group 기여법으로 구하였다 하여도 증기압의 데이터가 없으면 정확한 ω_2 를 구할 수 없기 때문에 용질의 a_2 , b_2 자체를 parameter로 취급하고 용해도 데이터에 가장 적합한 즉, $\sum |y_2^{Exp} - y_2^{Calc}|/y_2^{Exp}$ 인 목적함수의 값을 최소로 하는 a_2 , b_2 를 구하였다. 그 결과를 Table 7, 8에 나타내었다. Table 7에서는 다른 연구자의 용해도를 사용하여 얻은 용질의 a_2 , b_2 의 결과를 나타내었다.

Table 8의 용질이 phenol인 경우에는 임계값과 편심 계수가 문헌[16]에 알려져 있으므로 (7)-(10)식을 사용하여 계산한 a_2 , b_2 를 실측한 용해도로부터 얻은 값과 비교하였고 그 외의 용질에 대해서는 본 연구의 실측 데이터를 사용하여 얻은 a_2 , b_2 의 값이다. Table 7에서와

같이 naphthalene, benzoic acid, phenol은 문헌의 임계 값과 편심계수로부터 a_2 , b_2 를 계산할 수 있으며 실측한 용해도로부터 구한 a_2 , b_2 와 비교하면 서로 비슷하다. a_2 , b_2 는 서로 독립적인 parameter이기 때문에 a_2 , b_2 의 다른 쌍도 존재할 것으로 예상하였으나 항상 Table 7, 8의 a_2 , b_2 값으로 수렴하였다. Table 7, 8에서 알 수 있듯이 온도에 따라 a_2 , b_2 값은 규칙적인 변화를 하지 않는 것 같다. 일 부의 2성분계가 용융상태의 액상과 기상의 평형을 형성 하여도 용융상태가 고체에 가까운 상태로 추측되므로 이산화탄소가 무시할 수 있을 정도로 용해한다고 가정 하면 기-고체의 상평형으로 얻은 a_2 , b_2 가 융점보다 낮은 온도의 기-고체에서 얻은 a_2 , b_2 와 큰 차이가 없을 것으로 미루어 보아 이산화탄소가 일부 용해된 용융액상의 조성측정이 매우 어려운 2성분계에도 기-고체 모델의 적용이 가능할 것으로 생각된다.

3-3. Enhancement factor의 밀도 의존성

Johnston과 Eckert[13]와 Schmitt와 Reid[14]는 enhancement factor(E)의 대수값을 용매의 밀도에 대하여 플롯하면 온도에 따라 구분되는 직선의 관계를 얻을 수 있음을 보고하였다. 최근 Iwai 등[10, 18]은 고급 지방산, 고급 알콜의 용해도를 측정하고 $\ln E$ 와 밀도의 관계를 직선으로 표현하였다. 또한 Wells 등[11], Gurdial 등[12]은 $\ln E$ 와 밀도는 직선관계가 있으나 온도의 의존성이 있으므로 Ziger와 Eckert[17]가 제안한 $\ln E$ 에 대한 관계식을 이용하여 온도의 영향을 제거하는 시도를 하였다. Fig. 8에는 본 연구에서 측정한 용해도에서 계산된 E와 밀도의 관계를 나타내었다. 모든 계에 대하여 E와 밀도는 직선적인 관계로 표시될 수 있으나 온도에 따라 다른 직선을 나타내고 있다. 이 결과는 다른 연구자 [11, 12, 14]들과 유사하다. 계의 온도가 용질의 용융점 보다 높은 경우에도 직선적인 관계를 유지하는 것으로 보아 용융점 근방이나 크게 벗어나지 않는 계의 온도에서는 기-고체 평형계선이 가능함을 알 수 있다. Fig. 8의 밀도는 Peng-Robinson의 상태식[4]으로 계산한 혼합물

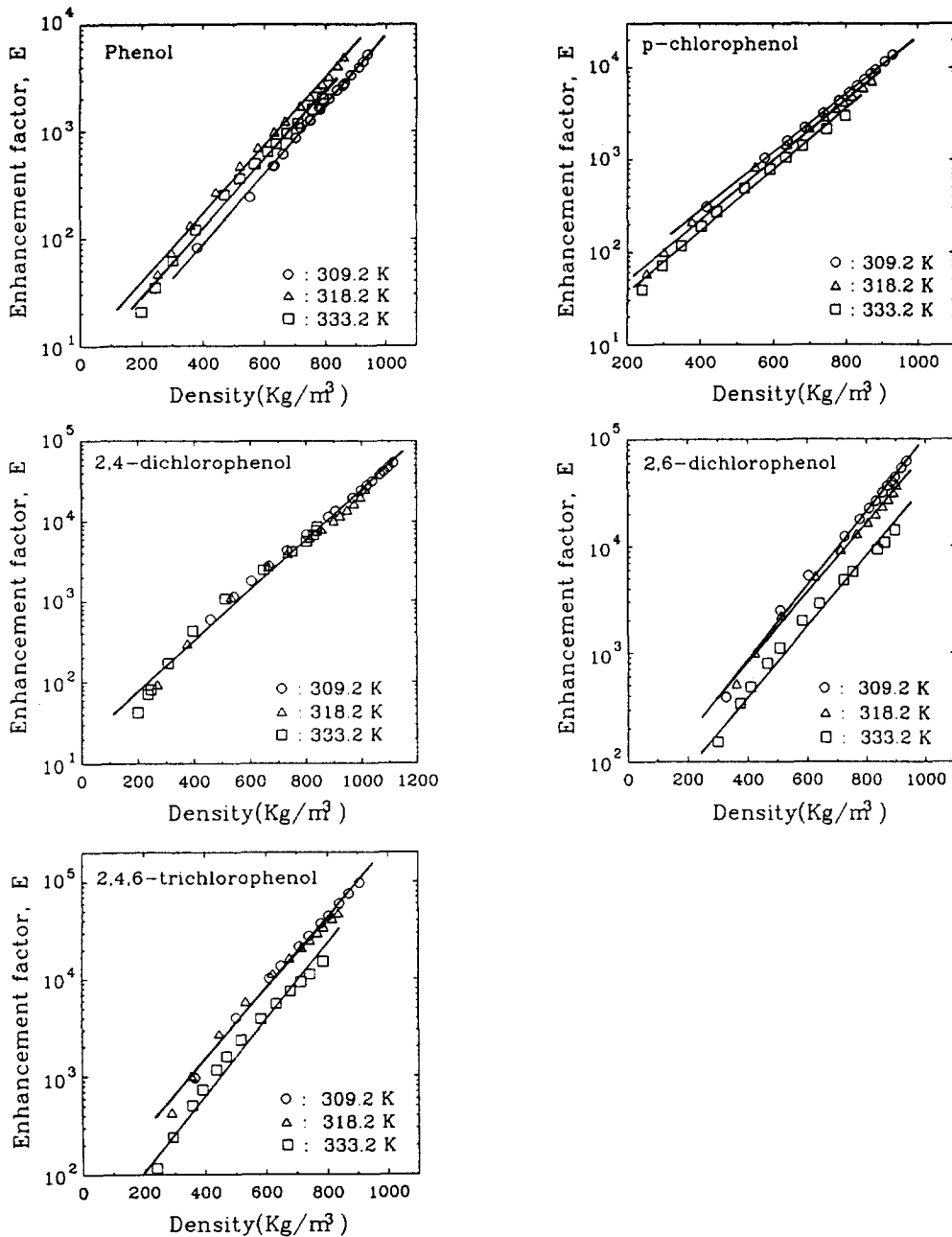


Fig. 8. Relationship between enhancement factor and density of supercritical fluid.

의 밀도이나 용질의 용해도가 아주 작기 때문에 순수한 이산화탄소의 밀도로 볼 수 있다.

4. 결 론

고압의 상평형을 측정할 수 있는 유통형의 평형실험

장치를 제작하여 초임계상태의 이산화탄소중에 난휘발성의 phenol, 그 염화물인 p-chlorophenol, 2,4-dichlorophenol, 2,6-dichlorophenol, 2,4,6-trichlorophenol 등의 용해도를 309.2 K, 318.2 K, 333.2 K의 온도와 8-20 MPa의 압력 범위에서 측정하였다. 이산화탄소의 임계압 부근에서 용해도의 급격한 변화와 어떤 압력 범위에서 용

해도의 크기가 온도에 따라 순서가 달라지는 cross-over 현상이 나타남은 다른 유기물질의 경우와 동일하다.

실험에서 얻은 용해도의 측정값과 상태방정식을 사용하여 기-고체의 평형계산으로 얻은 계산값은 잘 일치하고 있으며 계의 온도가 고체의 용융점 부근이나 약간 높은 경우에도 기-고체 평형계산으로 무리없이 실험값을 표현할 수 있었다. 용질의 임계값과 편심계수가 보고되어 있지 않은 경우에는 상태방정식중의 용질의 a, b를 알 수 없으므로 2개의 독립적인 parameter로 보고 평형계산으로부터 a, b를 얻었으며 a, b는 온도에 관계없이 비슷하였으나 온도에 규칙적으로 변하지 않았다. 일부의 2성분계가 용융상태의 액상과 기상의 평형을 형성하여도 용융상태가 고체에 가까운 상태로 추측되며 이산화탄소가 무시할 수 있을 정도로 용해된다고 가정하면 기-고체 평형계산으로 얻은 a, b가 용융점보다 낮은 온도에서 얻은 a, b와 큰 차이가 없는 것으로 미루어 보아 이산화탄소가 일부 용해된 용융상의 조성측정이 매우 어려운 2성분계에서도 기-고체 평형계산의 적용이 가능할 것으로 생각된다.

Enhancement factor(E)의 대수값과 초임계 유체의 밀도는 직선적인 관계로 표시될 수 있고 직선적인 관계는 온도에 약간의 영향을 받는다는 것이 확인되었다.

감 사

이 연구는 한국과학재단의 연구비 지원에 의하여 수행되었음을 감사하게 알립니다.

사용기호

- a : defined in Eq. (7) [MPa, cm⁶/mol²]
- b : defined in Eq. (10) [cm³/mol]
- E : enhancement factor [-]
- H_s : heat of sublimation [cal/mol]
- P : pressure [MPa]
- P_c : critical pressure [MPa]
- P_s : sublimation pressure [MPa]
- R : gas constant [MPa·cm³/K·mol]
- T : temperature [K]
- T_r : reducing temperature [-]
- T_c : critical temperature [K]
- v : molar volume [cm³/mol]
- y : mole fraction in fluid [-]
- Z : compressibility factor [-]

그리스 문자

- Φ : fugacity coefficient [-]

- ω : acentric factor [-]

상 · 하첨자

- i, j : components
- s : solid

참고문헌

1. Tsekhanskaya, Yu. V., Iomtev, M. B. and Mushkina, E. V.: *Russ. J. Phys. Chem.*, **38**, 1173(1964).
2. Van Leer, R. A. and Paulaitis, M. E.: *J. Chem. Eng. Data*, **25**, 257(1980).
3. 배효광, 박재효, 이승엽, 이철희: 연구보고, **15**, 51 (1987).
4. Peng, D.-Y. and Robinson, D. B.: *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **15**, 59(1976).
5. Ambrose, D.: *National Physical Laboratory Report, Chem.*, 92(1978).
6. Ambrose, D.: *National Physical Laboratory Report, Chem.*, 98(1979).
7. Lydersen, A. I., Greenkorn, R. A. and Hougen, O. A.: University of Wisconsin Engineering Experiment Station, Report 4(1955).
8. Mchugh, M. A. and Paulaitis, M. E.: *J. Chem. Eng. Data*, **25**, 326(1980).
9. Schmitt, W. J. and Reid, R. C.: *J. Chem. Eng. Data*, **31**, 204(1986).
10. Iwai, Y., Yamamoto, H., Tanaka, Y. and Arai, Y.: *J. Chem. Eng. Data*, **35**, 174(1990).
11. Wells, P. A., Chaplin, R. P. and Foster, N. R.: *J. of Supercritical Fluids*, **3**, 8(1990).
12. Gurdial, G. S., Wells, P. A., Foster, N. R. and Chaplin, R. P.: *J. of Supercritical Fluids*, **2**, 85(1989).
13. Johnston, K. P. and Eckert, C. A.: *AIChE J.*, **27**, 733 (1981).
14. Schmitt, W. J. and Reid, R. C.: "Supercritical Fluid Technology", Edited by Penninger, J. M. L., Radosz, M., McHugh, M. and Krukoni, V. J., Elsevier, New York, p.123, 1985.
15. Weast, R. C. (Editor-in-Chief): "CRC Handbook of Chemistry and Physics", 70th Ed., CRC Press, Florida, 1989.
16. Reid, R. C., Prausnitz, J. M. and Poling, B. E.: "The Properties of Gases and Liquids", 4th Ed., McGraw-Hill, 1987.
17. Ziger, D. H. and Eckert, C. A.: *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*, **22**, 582(1983).
18. Iwai, Y., Fukuda, T., Koga, Y. and Arai, Y.: *J. Chem. Eng. Data*, **36**, 430(1991).

19. Roop, R. K., Akgerman, A., Dexter, B. J. and Irvin, R.: *J. of Supercritical Fluids*, **2**, 51(1989).
20. Ghonasgi, D., Gupta, S., Dooley, K. M. and Knopf, F. C.: *AIChE J.*, **37**, 944(1991).
21. Ghonasgi, D., Gupta, S., Dooley, K. M. and Knopf, F. C.: *J. of Supercritical Fluids*, **4**, 53(1991).
22. Gupta, S., Ghonasgi, D., Dooley, K. M. and Knopf, F. C.: *Ibid.*, **4**, 181(1991).
23. McClellan, A. K., Bauman, E. G. and McHugh, M. A.: "Supercritical Fluids Technology", Edited by Penninger, J. M. L., Radosz, M., McHugh, M. A. and Krukoniš, V. J., Elsevier, p.161, 1985.
24. Bae, H. K., Kim, S. S. and Han, D. H.: *Int'l Chem. Eng.*, **27**(1), 132(1987).