

이산화탄소-Hexanoic Acid와 이산화탄소-Octanoic Acid 이성분계의 고압 상거동

변 헌 수[†]

여수대학교 화학공학과
(1998년 9월 2일 접수, 1998년 12월 24일 채택)

High Pressure Phase Behavior of Carbon Dioxide-Hexanoic Acid and Carbon Dioxide-Octanoic Acid Binary Systems

Hun-Soo Byun[†]

Department of Chemical Engineering, Yosu National University, Yosu, Chonnam 550-749, Korea
(Received 2 September 1998; accepted 24 December 1998)

요 약

고압하에서 이산화탄소-hexanoic acid와 이산화탄소-octanoic acid계의 이성분계에 대한 상거동데이터를 얻기 위해 실험을 수행하였다. 등온에서 이산화탄소-hexanoic acid와 이산화탄소-octanoic acid계의 압력-조성관계를 온도 35, 55, 75 그리고 100 °C에서 실험하였으며, 이때 압력은 23-240 bar범위이다. 두 계에 대해 동일한 압력에서 hexanoic acid와 octanoic acid의 용해도는 온도가 증가할수록 증가함을 알 수 있었으며, 또한 두 계에 대한 혼합물 임계압력과 조성에 대하여 나타내었다. 본 연구에서 실험한 결과를 statistical associating fluid theory(SAFT) 상태식으로 모델링하였으며 SAFT 상태식은 온도에 독립인 파라미터 두 개를 포함하고 있다. 본 모델에 대한 계산치와 실험치를 비교하여 나타내었다. 그 결과 실험치와 계산치는 좋은 일치를 보였다.

Abstract – The binary carbon dioxide-hexanoic acid and carbon dioxide-octanoic acid systems were studied to obtain phase behavior data under high pressure. Pressure-composition isotherms are obtained for the carbon dioxide-hexanoic acid and carbon dioxide-octanoic acid systems at temperatures of 35, 55, 75 and 100 °C and for pressure range from 23 to 240 bar. The critical properties of carbon dioxide-hexanoic acid and carbon dioxide-octanoic acid systems are determined to near the critical point of pure carbon dioxide. These carbon dioxide-polar acid binary systems have continuous critical mixture curves that exhibit maximums in pressure at temperatures between the critical temperatures of carbon dioxide and hexanoic acid or octanoic acid. The experimental data obtained in this study are modeled using the statistical associating fluid theory(SAFT) equation of state. The experimental data are good correlated by using SAFT equation of state with two adjustable parameters for the carbon dioxide-hexanoic acid and carbon dioxide-octanoic acid systems.

Key words: Phase Behavior, CO₂-Hexanoic Acid System, CO₂-Octanoic Acid System, SAFT Equation of State

1. 서 론

두 차례에 걸친 에너지 파동 이후 여러 나라에서는 에너지 절약을 위한 연구개발이 관심의 대상이 되고 있다. 그 중 하나의 연구분야가 초임계 유체를 이용한 상평형 연구이며, 21세기를 준비하는 우리나라로서도 정밀화학공업이 필요로 하는 분리, 정제에 대한 연구개발이 한층 더 고조되어야 한다. 특히 국외의 경우 커피로부터 카페인추출, 맥주호프의 추출 등이 상업화에 성공하여 가동 중이며, 이외의 고부가가치 유기화합물 추출에 대한 기초연구 및 상업화 연구가 활발히 진행되고 있으며, 고기능성에 대한 물질들의 추출에 대한 기초적 자료인 상평형 연구도 활발히 진행되고 있다.

또한 액체 혼합물을 분리하기 위한 화학공업과 석유화학공업에서 분리공정개발은 중요한 관심분야로서, 환경, 의학, 식품 등 고부가가치

산업에 응용화될 것으로 생각되며, 특히 고압에서 증류, 추출 및 화학반응 등 여러 화학공정을 설계하고 최적화 조건을 산출하기 위해서는 상평형데이터의 측정과 이론적인 이해는 반드시 선행되어야 한다.

일반적으로 액체혼합물로 구성되어 있는 성분들은 분자의 구조, 분자의 크기, 분자의 형태 및 극성 등에 따라 초임계 상태에서는 밀도, 점도 및 확산계수들의 값이 달라지게 되고 액상의 특성도 다르다. 따라서 초임계 유체를 이용한 상평형 성질을 정확히 이해하기란 그렇게 쉬운 일은 아니다. 특히 임계점 부근에서의 상거동 현상은 특이하고 복잡하게 일어남으로서 실험하기란 쉽지 않다.

초임계 유체의 특수한 용해력이 최초로 발견된 것은 1879년 Hannay와 Horgarth[1]에 의해서였으며, 20세기 들어 1978년에는 Zozel [2]을 중심으로 독일 Max Plank연구소에 의해 초임계 유체 추출에 관한 연구가 활발하였으며, 근래에 이르기까지 다양한 연구가 수행되고 있다[3].

최근 들어 초임계 유체를 이용한 상평형 측정이 많이 이루어지고 있

[†]E-mail : hsbyun@yosu.ac.kr

으며, 그 중 시료채취를 하지 않고 시각적인 관찰에 의해 상분리경계와 혼합물 임계점의 상거동을 결정하는 실험방법들이 널리 사용되고 있다[4]. 특히 평형에 도달시 평형조 내부와 외부와의 시료 및 불순물의 출입에 대한 개입의 여지가 없기 때문에 저압에서부터 고압에 이르기까지 상변화를 직접 관찰할 수 있다. 또한 초임계 유체로서 이산화탄소를 사용하는 이유는 임계온도가 낮기 때문에 열에 민감한 물질을 추출하는데 용이하고 비인화성, 비독성, 상대적 경제성 때문에 주로 많이 이용한다.

본 연구에서 사용된 시료는 비교적 작은 쌍극자 모멘트를 가진 hexanoic acid와 octanoic acid 물질로서, 고압하에서 이산화탄소-hexanoic acid와 이산화탄소-octanoic acid계의 이성분계에 대한 상거동데이터를 얻기 위해 실험하였다. 등온에서 이산화탄소-hexanoic acid와 이산화탄소-octanoic acid계의 압력-조성관계는 온도 35, 55, 75 그리고 100 °C에서 실험하였으며, 이때 압력은 23-240 bar범위이다. 본 연구에서 실험한 결과를 SAFT 상태식에 모델링하였으며, 본 모델은 온도에 독립인 파라미터 두 개를 포함하고 있다. 모델링하여 결정된 두 파라미터를 이용하여 이산화탄소-hexanoic acid와 이산화탄소-octanoic acid계에 대한 혼합물 임계곡선을 나타내었다. SAFT 상태방정식에서 계산된 계산치와 실험에 의한 실험치를 서로 비교하여 열역학적으로 해석하고자 한다.

2. 실험

2-1. 시약

본 연구에 사용된 hexanoic acid(순도 98.5%이상)와 octanoic acid(순도 98.5%이상) 시약은 Junsei Chemical사의 제품을 공급받아 더 이상 정제없이 그대로 사용하였으며, 또한 실험에 사용된 용매인 이산화탄소는 최소 99.8%이상 순도로서 대성산소(주)에서 공급받아 그대로 사용하였다.

2-2. 실험장치 및 방법

본 연구에 사용된 고압 상평형 실험장치에 대하여 간단히 약술하고자 한다. 더 자세한 설명은 앞서 발표된 논문[5]을 참조하길 바란다. 상온, 상압에서 250 °C와 2,000 bar까지의 온도, 압력범위에서 상거동 실험을 할 수 있는 가변부피 투명조를 이용한 정지형 장치를 사용하였으며, 실험장치도는 Fig. 1과 같다. Fig. 1에서 보는 바와 같이 먼저 혼합물의 압력을 측정하기 위한 압력게이지(Heise gauge, Dresser Industries, Model CM-124914)는 허용오차가 ± 0.3 bar 범위 내이며, 실린더내부의 피스톤에 의해 압축되어진 압력을 측정하는 장치이다. 압력발생기(High Pressure Equipment Co., Model 37-5.75-60)는 물에

의해 압력을 발생시키며, 발생된 압력은 압력게이지에 의해 측정된다. 공기항온조는 온도를 일정하게 유지시키기 위해 30 mm의 유리섬유를 넣어 만들어졌다. PID type의 온도조절기(Han Young Co., Model DX9)를 설치하여 공기항온조의 온도를 조절할 수 있도록 하였다. 이때 항온조 내의 온도는 ± 0.3 °C 내로 조절되었다. View cell장치의 재질은 고강도를 지닌 오스테나이트인 스테인레스 합금 Nitronic 50® (Armco Specialty Steels Corp.)으로서, 사용가능 부피(working volume)는 약 28 cm³이다. 셀(cell)의 앞과 뒤에는 피스톤과 사파이어 유리(General Ruby and Sapphire Corp.)를 설치하였다. 또한 셀 내의 혼합물의 유출을 막기 위해 O-ring과 뒷받침 링(backup ring)을 설치한다. 투명조의 온도측정은 디지털 멀티미터(YOKOGAWA, Model 7563, accuracy $\pm 0.005\%$)에 백금저항온도계(platinum resistance thermal: Thermometrics Corp., Class A)를 연결하여 측정하였다. 이때 백금저항온도계는 투명조의 열이 잘 전달될 수 있게 표면에 부착하였다.

직접내부를 관찰할 수 있는 부분의 구성은 Borescope, C-Mount Adaptor 그리고 비디오 모니터로 되어 있다. 투명조 내부에서 일어나는 혼합물의 현상을 사파이어 유리로 통하여 외부에 설치되어 있는 borescope(Olympus Corp., Model R100-038-000-50)에 의해 관찰되는데, 이와 연결된 C-Mount Adaptor(WATEC Co., Model WAT-202B)를 사용하여 비디오 모니터(Samsung, Model SPM-14HC)를 통하여 유체의 현상을 볼 수 있다. 이때 연결된 Fiberoptic 케이블은 고밀도 조명기(Olympus Optical Co., Model ILK-5)와 투명조 내에 투과 빛을 borescope에 전달하기 위해 연결되어 있는 것이다. 투명조 내의 용액은 셀 외부의 자석에 의해 내부의 자석 막대를 움직이게 함으로서 혼합이 이루어지게 하며, 이때 적당한 온도와 압력에서 상평형에 도달시킨다.

고온 및 고압에서 투명조 내의 용매 분해 혹은 원하지 않는 반응물질(산소 등)이 존재함으로써 불필요한 물질들을 제거하기 위하여 질소로서 여러 번 purge한다. 만약 실험에서 원하는 용매가 선택되면, 그 용매로서 셀 내를 3-4회 정도 purge한 다음 시료물질을 약 0.3 g(허용오차: ± 0.002 g)을 저울에 측정하여 투명조 내에 넣은 후 장치의 일부를 setting한다. 선정된 용매를 주입하기 위해 일반용매(이산화탄소) 볼배(실린더 사이즈 40 l)에 아답터를 연결하고, 본 실험을 위해 제작된 조그만한 고압용기(약 50 cc)를 일반 용매볼배의 아답터에 연결하여 제작된 고압볼배에 용매(고압용기)를 채취한 후 칭량한 다음 투명조 내에 약 5-7 g(허용오차: ± 0.002 g)을 주입한다. 투명조에 주입한 후 다시 저울에 칭량하여 그 차이를 투명조 내에 들어간 용매의 양으로 나타내었다. 그 후 장치를 완전히 setting시키고 하나의 상(1-phase)에 도달시키기 위하여 임의의 압력에 일정하게 두고 온도를 적당한 온도까지 계속 증가시키면서 투명조 내의 magnetic bar를 서서히 움직여 본다. 만약 본 연구에서 수행된 유기산이 용매에 서서히 용해되어 원활하게 magnetic bar가 움직여지면 적당한 압력까지 올려 하나의 상으로 만든다. 하나의 상에 도달하였다면 유기산계열-용매계의 혼합물에 온도와 압력을 그대로 두고 상평형에 도달시킨다. 이때 상평형에 도달하는 시간은 적어도 30분 이상이 소요된다. 만약 상평형에 도달하였다면 임의의 온도에서 기포점(bubble point)과 이슬점(dew point)에 도달할 때까지 서서히 압력을 내린다. 투명조 내의 현상에서 기포점은 기포가 처음 생기는 순간으로 정의되며, 이슬점은 이슬이 처음 맺히는 순간으로 정의된다. 기포점과 이슬점을 얻은 후, 다시 압력을 가하면 하나의 상으로 다시 돌아온다. 이때 혼합물에 대한 성질 및 물성변화는 없으므로 반복 실험은 원하는 온도에서 계속 가능하다. 이때 하나의 점을 얻는데 최소한 3회 이상의 반복 실험하여 평균을 하였다. 또한 기포점 및 이슬점에서 혼합물 임계점 영역으로 접근할수록 내부의 물질이 오렌지색으로 변화하여 가는 현상을 볼 수 있다. 임계영역 가까이에서 기포점과 이슬점을 측정할 때 평형조내부의 양

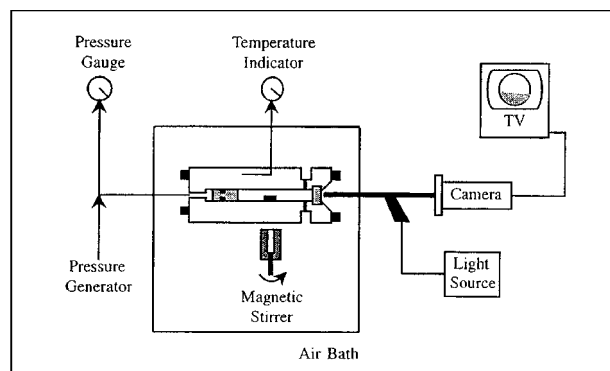


Fig. 1. Schematic diagram of the experimental apparatus used in the this study.

측면에서 초승달모양으로 흐린 상태로 나타나며, 기포점 임계영역 내에서는 흐린 상태가 위로 올라가서 조그만한 원추모양을 만들고, 이슬점 임계영역 내에서는 흐린 상태가 이슬모양으로 아래로 내려움을 알 수 있고, 원추모양과 이슬모양을 나타내는 그 점들이 나타나면 임계영역임을 암시하여 주며, 그 후 임계점의 경우 평형조 중앙부분에서 구름같이 흐린 부분이 나타났다가 갑자기 사라지는 현상이 나타나는데 그 점을 임계점이라고 정의하였다.

3. 실험결과

본 실험은 고압하에서 유기산인 hexanoic acid와 octanoic acid를 포함하는 이산화탄소와의 상거동 자료를 얻기 위해 실험을 수행하였다. 상거동 실험장치의 이점은 상평형 측정시 시료채취 없이 시각적

Table 1. Pressure-composition data for the carbon dioxide-hexanoic acid system obtained in this study. BP is a bubble point and DP is a dew point

Temp.=35.0 °C			Temp.=55.0 °C		
Mole fraction hexanoic acid	Pressure (bar)	Transition	Mole fraction hexanoic acid	Pressure (bar)	Transition
0.751	25.3	BP	0.751	32.7	BP
0.618	37.2	BP	0.618	48.2	BP
0.493	47.5	BP	0.493	68.9	BP
0.386	58.9	BP	0.386	80.3	BP
0.279	66.2	BP	0.279	96.3	BP
0.223	69.1	BP	0.223	100.3	BP
0.173	71.2	BP	0.173	105.8	BP
0.137	73.7	BP	0.137	109.9	BP
0.101	73.8	BP	0.101	112.8	BP
0.093	74.2	BP	0.093	112.5	BP
0.077	74.9	BP	0.077	113.4	BP
0.076	75.1	BP	0.076	113.7	BP
0.058	75.1	BP	0.058	113.9	BP
0.055	75.8	BP	0.055	113.1	BP
0.054	76.3	BP	0.054	114.1	BP
0.039	75.3	BP	0.039	114.9	CP
0.023	78.0	BP	0.023	113.0	DP
0.012	79.1	BP	0.012	111.1	DP
0.006	78.1	CP	0.006	106.8	DP
0.003	78.0	DP	0.003	101.0	DP
Temp.=75.0 °C			Temp.=100.0 °C		
0.751	40.5	BP	0.751	51.5	BP
0.618	61.2	BP	0.618	77.9	BP
0.493	80.5	BP	0.493	101.1	BP
0.386	104.7	BP	0.386	134.7	BP
0.279	129.1	BP	0.279	167.1	BP
0.223	135.8	BP	0.223	178.2	BP
0.173	145.1	BP	0.173	186.1	BP
0.137	150.2	BP	0.137	193.7	BP
0.101	152.0	BP	0.101	199.3	BP
0.093	152.3	BP	0.093	200.9	BP
0.077	154.0	BP	0.077	203.2	BP
0.076	154.4	BP	0.076	-	-
0.058	158.7	BP	0.058	204.8	BP
0.055	-	-	0.055	-	-
0.054	157.0	BP	0.054	203.3	DP
0.039	158.6	DP	0.039	198.6	DP
0.023	148.9	DP	0.023	188.5	DP
0.012	138.2	DP	0.012	150.1	DP
0.006	122.5	DP	0.006	106.8	DP
0.003	-	-	0.003	101.0	DP

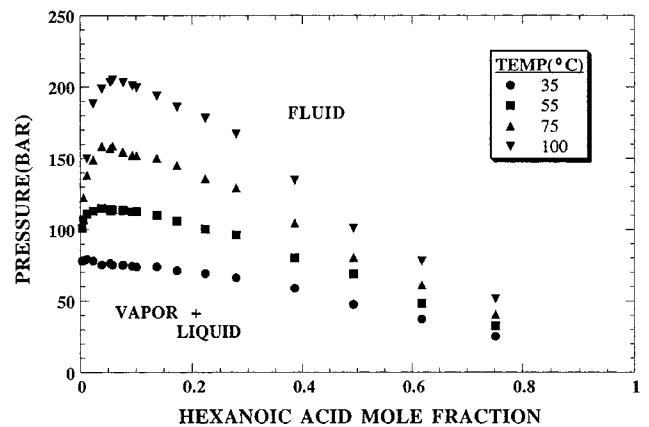


Fig. 2. Experimental isotherms for the carbon dioxide-hexanoic acid system obtained in this study at 35.0, 55.0, 75.0 and 100.0 °C.

관찰에 의해 상분리 경계점을 결정할 수 있다. 본 실험장치는 자체 제작된 장치로서 장치의 정확도는 이미 발표된 논문[5]에 수록하였으며, 최소한 3회 이상 실험을 수행하여 그 평균값을 실험데이터로 선정하였으며, 실험데이터에 대한 압력의 재현성은 ± 0.3 bar 오차범위였다.

3-1. 이산화탄소와 Hexanoic Acid계의 상거동

이산화탄소-hexanoic acid계는 온도 35, 55, 75 및 100 °C에서 압력 25-205 bar범위까지 실험을 수행하였으며, 이에 관련된 자료는 Table 1과 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2에서 보는 바와 같이 압력-조성관계 곡선에서 위 부분은 유체(fluid) 영역이고 아래 부분은 기체와 액체(vapor+liquid)가 공존하는 영역이며, 또한 온도가 증가함에 따라 혼합물 임계점도 증가함을 알 수 있고, 일정압력에서 온도가 증가함에 따라 hexanoic acid의 용해도가 증가하는 것으로 나타났다. 또한 저압(20-30 bar) 및 임계압력(73.8 bar)근처에서도 안정적으로 실험자료를 얻을 수 있었으며, 이산화탄소 임계온도(31.1 °C) 근처에서도 실험을 수행하였다. Fig. 2에서 각 온도의 혼합물 임계점 결정은 실험데이터에 의해 그려진 압력-조성 곡선상에서 내삽을 통하여 도출하였으며, 결정된 혼합물 임계점에 대한 각 조성은 그래프상에서 혼합물 임계압력의 조성을 결정하였다. 따라서 각 온도에서 혼합물 임계압력은 35 °C에서 약 78.1 bar(조성: 약 0.006), 55 °C에서 약 114.9 bar(조성: 약 0.039), 75 °C에서 약 157.8 bar(조성: 약 0.046) 그리고 100 °C에서 약 204.1 bar(조성: 약 0.056)이었으며, 이에 관련된 자료는 Fig. 2와 4에 나타내었다. Fig. 4에서 나타낸 것과 같이 흑점의 원(solid circles)은 순수한 이산화탄소와 hexanoic acid의 임계점[6]이며, 실선으로 그은 선은 이산화탄소와 hexanoic acid의 증기압곡선이다. 이산화탄소의 증기압은 문헌[7]에 있는 자료를 이용하였으며, hexanoic acid의 증기압 곡선은 Pro-II simulator 자료집에 의해 hexanoic성분의 파라미터를 이용하여 modified 증기압식[8]에 대입하여 얻은 결과를 나타내었다.

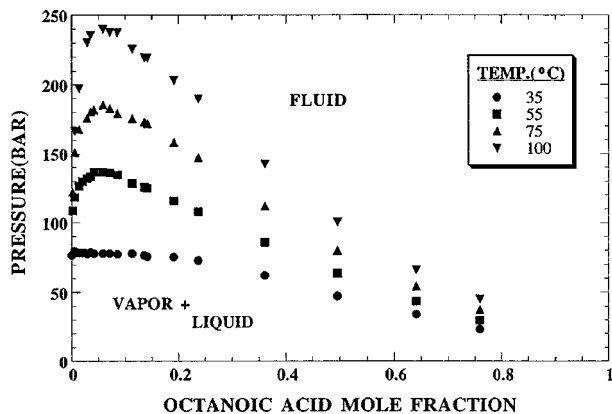
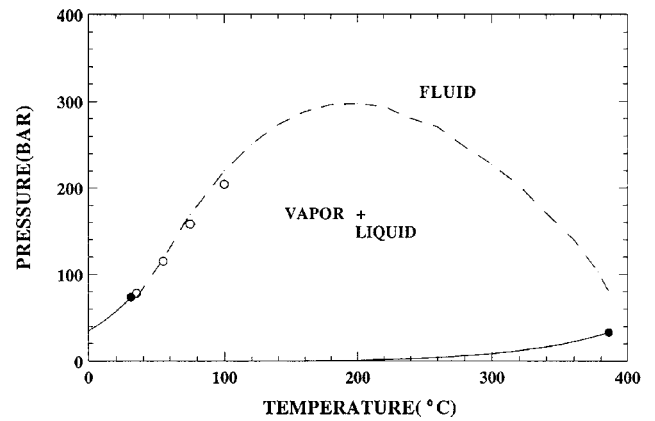
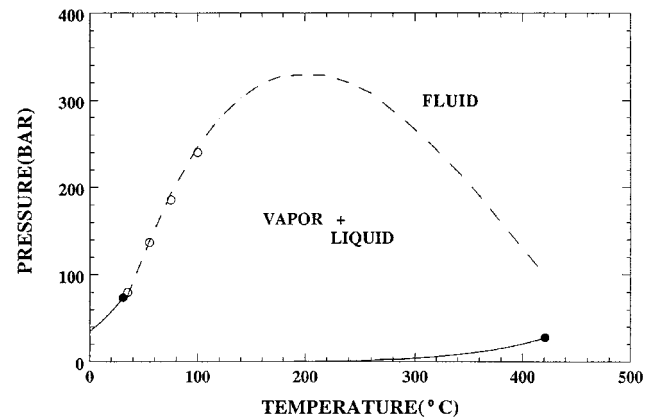
3-2. 이산화탄소-Octanoic Acid계의 상거동

이산화탄소와 octanoic acid계는 온도 35, 55, 75 및 100 °C에서 압력 23-240 bar범위까지 실험을 수행하였으며, 이에 관련된 자료는 Table 2와 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3에서 보는 바와 같이 온도가 증가함에 따라 혼합물 임계점은 약 50 bar의 차이를 보이면서 증가함을 알 수 있고, 일정압력에서 온도가 증가함에 따라 이산화탄소의 용해도는 감소하는 것으로 나타났다. 각 온도에서 혼합물 임계점은 35 °C에서 약 79.7 bar(조성: 약 0.006), 55 °C에서 약 136.7 bar(조성: 약 0.041), 75 °C에서 약 185.4 bar(조성: 약 0.058) 그리고 100 °C에서 약 239.0 bar

Table 2. Pressure-composition data for the carbon dioxide-octanoic acid system obtained in this study. BP is a bubble point and DP is a dew point

Temp.=35.0 °C			Temp.=55.0 °C		
Mole fraction octanoic acid	Pressure (bar)	Transition	Mole fraction octanoic acid	Pressure (bar)	Transition
0.759	23.3	BP	0.759	29.5	BP
0.641	34.1	BP	0.641	43.6	BP
0.495	47.2	BP	0.495	63.7	BP
0.361	62.2	BP	0.361	86.0	BP
0.237	73.0	BP	0.237	107.9	BP
0.191	75.5	BP	0.191	115.9	BP
0.141	75.8	BP	0.141	125.1	BP
0.135	76.8	BP	0.135	125.6	BP
0.113	77.9	BP	0.113	128.7	BP
0.085	77.5	BP	0.085	134.7	BP
0.071	78.0	BP	0.071	135.9	BP
0.058	78.0	BP	0.058	136.8	BP
0.041	78.0	BP	0.041	136.7	CP
0.035	78.9	BP	0.035	133.6	DP
0.029	77.7	BP	0.029	132.0	DP
0.025	78.4	BP	0.025	-	
0.020	78.4	BP	0.020	129.7	DP
0.014	78.4	BP	0.014	126.5	DP
0.006	79.7	CP	0.006	118.4	DP
0.002	77.2	DP	0.002	108.5	DP
0.001	76.7	DP			

Temp.=75.0 °C			Temp.=100.0 °C		
Mole fraction octanoic acid	Pressure (bar)	Transition	Mole fraction octanoic acid	Pressure (bar)	Transition
0.759	37.4	BP	0.759	45.2	BP
0.641	54.4	BP	0.641	66.1	BP
0.495	80.1	BP	0.495	100.6	BP
0.361	112.0	BP	0.361	142.7	BP
0.237	147.3	BP	0.237	189.7	BP
0.191	158.2	BP	0.191	203.3	BP
0.141	171.9	BP	0.141	219.5	BP
0.135	173.2	BP	0.135	219.6	BP
0.113	175.7	BP	0.113	225.9	BP
0.085	179.2	BP	0.085	237.7	BP
0.071	182.9	BP	0.071	237.9	BP
0.058	185.4	CP	0.058	240.1	DP
0.041	181.8	DP	0.041	-	
0.035	180.7	DP	0.035	235.4	DP
0.029	175.9	DP	0.029	230.5	DP
0.014	167.8	DP	0.014	197.5	DP
0.006	150.9	DP	0.006	166.6	DP
0.002	122.3	DP	0.002	-	

**Fig. 3. Pressure-composition isotherms for the carbon dioxide-octanoic acid system obtained in this study at 35.0, 55.0, 75.0 and 100.0 °C.****Fig. 4. Pressure-temperature diagram for the carbon dioxide-hexanoic acid system. The solid line and the solid circles represent the vapor-liquid lines and the critical point for pure carbon dioxide and hexanoic acid. The open circles are critical points determined from isotherms measured in this study. The dash lines represent calculation obtained using SAFT, with k_{ij} equal to 0.027 and η_{ij} equal to 0.036.****Fig. 5. Pressure-temperature diagram for the carbon dioxide-octanoic acid system. The solid line and the solid circles represent the vapor-liquid lines and the critical point for pure carbon dioxide and octanoic acid. The open circles are critical points determined from isotherms measured in this study. The dash lines represent calculation obtained using SAFT, with k_{ij} equal to 0.032 and η_{ij} equal to 0.024.**

(조성: 약 0.065)이었으며, 이에 관련된 자료는 Fig. 3과 5에 나타내었다. Fig. 5에서 보는 바와 같이 실선은 이산화탄소[7]와 octanoic acid의 증기압곡선이며, octanoic acid의 증기압곡선은 앞서 얻은 hexanoic acid 증기압자료와 동일한 방법으로 얻을 수 있었다.

이산화탄소-hexanoic acid와 이산화탄소-octanoic acid계를 서로 비교하면 혼합물 임계점은 35 °C에서 약 1.6 bar, 55 °C에서 약 21.8 bar, 75 °C에서 약 27.6 bar 및 100 °C에서 약 36.1 bar의 차이로 나타났다. 이러한 차이는 온도에 따른 차이도 있지만 분자량과 임계온도와 임계압력에 따른 혼합물 임계점차이라고 생각된다. 그리고 낮은 온도에서는 혼합물 임계압력이 적은 차이를 보이나, 온도가 증가할수록 혼합물 임계압력은 점점 큰 차이를 보였다.

4. 모델링

최근에 Huang과 Radosz는 statistical associating fluid theory(SAFT)

상태방정식을 발표하였다[9, 10]. 이 방정식은 열역학적 섭동이론을 기초로 한 상태방정식이며, 분자크기, 회합에너지 및 평균장(mean-field) 인력에너지를 계산하는 항들로 구성되어 있다. 회합과 사슬(chain)의 크기항은 Wertheim[11-14]의 회합하는 유체 이론에 기초를 두고 있고, 수소결합하는 이산화탄소-에시드계에 모델로서 적용할 수 있다. SAFT에 있어서, 분자는 세그먼트(segment)의 공유결합 고리로서 표시된다.

통계적 회합 유체이론(SAFT)에서 분자들은 공유 결합된 사슬의 세그먼트처럼 묘사할 수 있는데, 세그먼트들은 결합성 혼합물을 형성할 수 있는 사이트(site)들을 포함할 수 있다. SAFT는 기존 방정식의 섭동이론같이 평균장 인력항을 사용하며, 이것은 주사슬(main chain) 내의 강체(hard) 세그먼트들의 결합도(connectivity)를 계산할 수 있는 항과 그 자체 또는 다른 세그먼트간의 사이트와 사이트간의 고유 인력의 에너지를 계산할 수 있는 항으로 구성되어 있다. 이들 상호작용은 Helmholtz 자유 에너지의 분포로 나타내는데, 이것을 SAFT 상태방정식으로 만들 수 있었다. 이 방법에서 이상 기체의 기준 상태와 관련이 있는 잔류(residual) Helmholtz 자유 에너지는 식 (1)과 같이 주어진다.

$$a^{res} = (a^{hs} + a^{chain} + a^{assoc}) + a^{disp} \quad (1)$$

여기서 a^{res} 는 세그먼트-세그먼트와 강체구(hard-sphere)의 반발력[15]이고, a^{chain} 은 세그먼트간의 결합력(즉, 세그먼트간의 공유 결합)이며, 세그먼트간의 평균장 인력[19, 20]을 계산할 수 있음을 의미한다. 통계적 회합 유체 이론으로써 혼합물 내의 사슬 분자간의 수소 결합에 대한 정확한 계산이 가능하다. 많은 상태방정식들은 수소 결합을 포함하는 계에 대해 여러 가지 형식으로 발전을 거듭하여 왔다. 수소 결합은 3가지 방법(화학적 이론, 유사-화학적 이론, 물리적 이론)으로 이들 방정식을 설명할 수 있다[21-23]. 따라서 혼합물 내의 수소 결합을 포함하여 계산하도록 고안된 상태 방정식들 중 하나가 SAFT 상태식이다. SAFT 상태방정식에 대한 각 항들의 수학적 형태에 관한 자세한 기술은 Huang 등에 의해 연구되었다[9]. 특히 이 상태식은 혼합물 내에서 분자들간의 수소결합 및 complexing에 대한 계산이 가능하다. 계산하기 위해 필요한 SAFT 상태방정식의 5가지 순성분 파라미터를 사용하였다. 그 중 3개의 순성분 인자는 분자의 세그먼트 수: m 과 세그먼트가 온도에 무관한 부피: v^0 및 두 세그먼트간의 온도에 무관한 인력에너지: u^0/k 로서 순성분의 SAFT를 묘사하는데는 충분하지만, 이것들이 고유한 인력을 나타내지는 못한다. 따라서 2개의 새로운 순성분 인자(ϵ^{AB}/k , κ^{AB})를 도입하고 있는데, 이들 인자들은 수소 결합을 계산하는데 필요한 인자들이다.

본 연구에 있어서 용매인 이산화탄소의 순성분 파라미터의 값은 자체 결합을 하지 않기 때문에 3개의 순성분 파라미터만이 가지게 되지만, 유기산계인 hexanoic acid와 octanoic acid에 대한 파라미터는 수소결합을 포함하므로 5개의 파라미터를 필요로 한다. 이들에 대한 파라미터값의 결정은 증기압 및 액체밀도 자료에 의해 계산되어 지는데 본 연구에서 사용된 순성분 파라미터의 값은 문헌[9]에 있는 것을 그대로 사용하였다. 따라서 사용된 이산화탄소, hexanoic acid 및 octanoic acid에 대한 파라미터는 Table 1에 나타내었다. 혼합물에 대한 SAFT 상태식의 혼합 규칙을 적용하였다. (1) 온도 의존성인 임의의 세그먼트 부피: v^0 , (2) 온도에 의존하는 두 세그먼트간의 인력 에너지: u , (3) 혼합물에 대한 평균 세그먼트 수: m 이다.

어떤 세그먼트의 부피에 대한 혼합 규칙은

$$v^0 = \sum_i \sum_j x_i x_j m_i m_j v_{ij}^0 \quad \text{단, } v_{ij}^0 = \frac{1}{8} [v_i^{1/3} + v_j^{1/3}]^3 \quad (2)$$

x_i 는 성분 i 의 몰분율이다. 세그먼트간의 인력 에너지에 대한 혼합 규

칙은 식 (3)이다.

$$\frac{u}{kT} = \frac{1}{\sqrt{0}} \sum_i \sum_j x_i x_j m_i m_j \left[\frac{u_{ij}}{kT} \right] v_{ij}^0 \quad \text{단, } u_{ij} = (u_{ii} u_{jj})^{1/2} (1 - k_{ij}) \quad (3)$$

여기서, k_{ij} 는 두 물질을 섞은 혼합물의 파라미터이다. 결국, 혼합물에 대한 평균 세그먼트 크기의 혼합 규칙은 식 (4)로 나타낸다.

$$m = \sum_i \sum_j x_i x_j m_{ij} \quad \text{단, } m_{ij} = \frac{1}{2} (m_i + m_j) (1 - \eta_{ij}) \quad (4)$$

식 (3)과 (4)는 어떤 혼합물의 파라미터 k_{ij} 와 η_{ij} 를 포함하고 있는데 이들을 적당히 조절하여 실험자료에 일치시켜야 한다. 본 연구에서 나타낸 계산에 있어서 k_{ij} 와 η_{ij} 를 설정하였고, 두 파라미터(k_{ij} , η_{ij}) 모두 각각의 기포점과 이슬점 곡선을 일치시키는데 사용되었다. 따라서 실험한 결과와 SAFT 상태식에 의해 계산한 예측치와 서로 비교하여 나타냄과 동시에 열역학적으로 해석하고자 한다.

4-1. 이산화탄소와 Octanoic Acid계에 대한 SAFT의 적용

본 연구에서 얻은 실험자료를 SAFT 상태방정식을 이용하여 모델링 하였다. 위에서 소개된 SAFT 상태식에서 식 (3)과 (4)에 의하면 혼합법칙 내에 혼합물 파라미터 k_{ij} 와 η_{ij} 를 결정하여야 한다. Table 3은 이산화탄소와 octanoic acid에 대한 순성분 파라미터(v^0 , m , u^0/k , ϵ/k 및 κ)[9]이다. SAFT 상태식에 순성분 파라미터를 대입하여 얻은 계산치와 실험에 의해 얻은 실험치를 서로 비교하여 가장 잘 어울리는 곡선에서 최적값을 얻고자 하였다. 이산화탄소와 octanoic acid계의 혼합물 파라미터의 최적값은 $k_{ij}=0.032$ 와 $\eta_{ij}=0.024$ 로 결정되었다. 두 파라미터값은 온도 75 °C에서 실험자료와 계산값을 비교하여 좋은 일치를 보이는 값을 선택하였다. Fig. 6은 $k_{ij}=0.000$ 과 $\eta_{ij}=0.000$ 일 때와 좋은 일치를 보이는 값($k_{ij}=0.032$ 와 $\eta_{ij}=0.024$)과 서로 비교하여 곡선이 변화되는 과정을 나타내었다. Fig. 6에서 보는 바와 같이 k_{ij} 의 값을 증가시키면 혼합물의 임계점이 증가하고, η_{ij} 값이 증가하면 그래

Table 3. Pure component parameters for carbon dioxide, hexanoic acid and octanoic acid used with the SAFT equation[9]

Component	$v^0 \left(\frac{\text{mL}}{\text{mol}} \right)$	m	$u^0/k(\text{K})$	$\epsilon/k(\text{K})$	$10^2 \kappa$
Carbon dioxide	13.578	1.417	216.08	0	0
Hexanoic acid	12.0	5.482	243.39	4683	0.2352
Octanoic acid	12.0	6.628	240.41	4745	0.2430

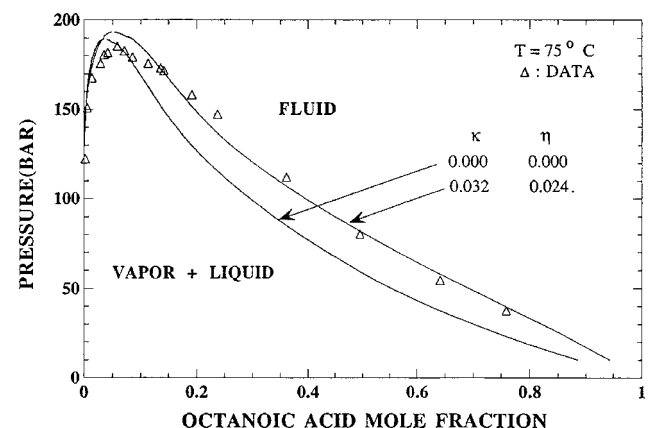


Fig. 6. Comparison of the best fit of SAFT to the carbon dioxide-octanoic acid system at 75 °C.

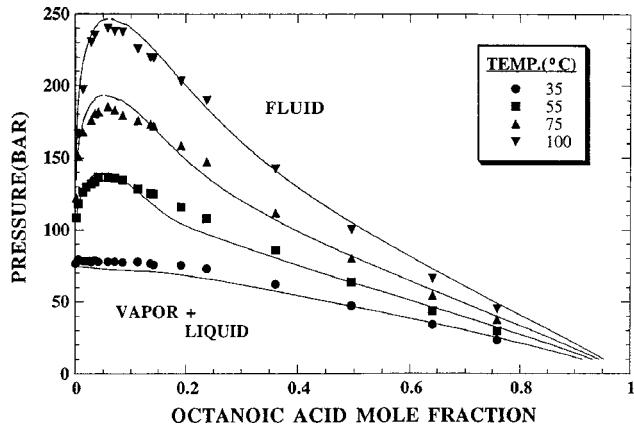


Fig. 7. A comparison of the experimental data(symbols) for the carbon dioxide-octanoic acid system with calculations(solid lines) obtained with SAFT equation of state with k_{ij} equal to 0.032 and η_{ij} equal to 0.024.

프의 중간 아래쪽이 올라감을 알 수 있다. 최적 파라미터를 이용하여 35 °C, 55 °C 및 100 °C 온도에서도 적용함으로써 계산된 곡선을 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 7에서 보는 바와 같이 실험치와 계산치가 양호한 일치를 보이는데 이러한 관계는 SAFT 상태식이 수소결합을 포함하는 상태방정식이므로 좋은 일치를 보임을 알 수 있다. 또한 두 파라미터값을 이용하여 혼합물 임계곡선을 Fig. 5에 나타내었고, 이 그림은 전형적인 type-1의 형태[24]이다. 실험치와 비교한 결과 좋은 결과를 얻었다. 이러한 좋은 결과는 애시드-애시드 사이에 수소결합을 포함하고 있는 SAFT 상태방정식을 적용한 결과이다.

4-2. 이산화탄소-Hexanoic Acid계에 대한 SAFT의 적용

이산화탄소-hexanoic acid계의 실험자료를 SAFT 상태방정식에 모델링하였다. SAFT 상태방정식에서 혼합물 파라미터 k_{ij} 와 η_{ij} 를 결정하고자 한다. Hexanoic acid에 대한 순성분 파라미터(v^0 , m , u^0/k , ϵ/k 및 κ)는 Table 3에 나타내었다. SAFT 상태식에 순성분 파라미터를 대입하여 얻은 계산치와 실험에 의해 얻은 실험치를 서로 비교하여 가장 잘 어울리는 곡선을 얻었다. 이산화탄소와 hexanoic acid계의 혼합물 파라미터 최적값은 온도 75 °C에서 $k_{ij}=0.032$ 와 $\eta_{ij}=0.024$ 로 결정되었다. 최적 파라미터를 이용하여 35 °C, 55 °C 및 100 °C

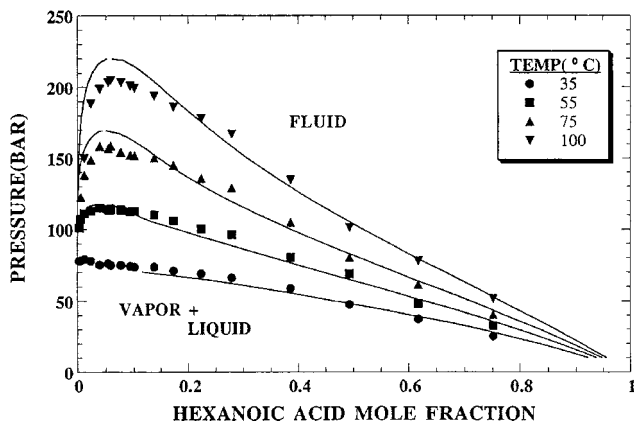


Fig. 8. A comparison of the experimental data(symbols) for the carbon dioxide-hexanoic acid system with calculations(solid lines) obtained with SAFT equation of state with k_{ij} equal to 0.027 and η_{ij} equal to 0.036.

온도에도 적용하여 Fig. 8에 나타내었다. Fig. 8에서 실험치와 계산치가 양호한 일치를 보이는데, 이러한 관계는 SAFT 상태식이 수소결합을 포함하는 상태방정식이므로 좋은 일치를 보임을 알 수 있다. 또한 두 파라미터의 최적값을 사용하여 이산화탄소와 octanoic acid의 순성분 임계점사이의 혼합물 임계곡선을 압력-온도관계로 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4에서 보는 바와 같이 혼합물 임계곡선 윗쪽은 유체영역이고, 아래쪽은 기체와 액체가 공존하는 영역이고, 그 결과 계산치와 실험치와의 좋은 일치를 보였으며, 이러한 Fig. 4는 전형적인 type-1의 형태이다[24]. 특히 저온에서는 계산치와 실험결과와의 좋은 일치를 보였으나, 온도가 증가할수록(약 250 °C이상) hexanoic acid 임계점과 벗어남을 보였다. 또한 이산화탄소-hexanoic acid계에서는 3상은 나타나지 않았다.

5. 결 론

본 연구는 등온에서 이산화탄소-hexanoic acid와 이산화탄소-octanoic acid계의 상거동 자료를 얻기 위해 실험하였다. 이산화탄소-hexanoic acid와 이산화탄소-octanoic acid계는 온도 35, 55, 75 및 100 °C에서 실험을 수행하였으며, 이때 압력범위는 23-240 bar였다. 두 계에 대해 동일한 압력에서 hexanoic acid와 octanoic acid의 용해도는 온도가 증가할수록 증가함을 알 수 있었다. 또한 압력-온도(P-T)관계에서 혼합물 임계곡선을 나타내었으며, 동시에 실험치에 대한 혼합물 임계점을 나타내었다. 이러한 관계는 전형적인 Type-1의 형태이다.

본 연구에서 실험한 결과를 SAFT 상태식에 모델링하였으며, 온도에 무관한 파라미터 두 개를 모두 조절하여 결정하였다. 따라서 본 모델에서 계산한 계산치와 실험치를 비교한 결과 좋은 일치를 보였다.

감 사

본 연구는 1998년도 여수대학교 학술연구비에 의해 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

- Hannay, J. B. and Horgarth, J.: *Proc. Royal Soc., London*, **30**, 484 (1879).
- Zozel, K.: *Angew. Int. Chem. Ed.*, **17**, 702(1978).
- Chemical Engineering, McGraw-Hill, 25, Feb.(1990).
- Byun, H. S., Hasch, B. M. and McHugh, M. A.: *Fluid Phase Equilibria*, **115**, 179(1996).
- Byun, H. S., Kim, Y. S. and Lim, J. K.: *J. Korean Ind. Eng. Chem. (Korean Version)*, **9**, 924(1998).
- Dean, J. A.: "Lange's Handbook of Chemistry," 13th ed, McGraw-Hill, New York, NY(1985).
- Vargaftik, N. B.: "Handbook of Physical Properties of Liquid and Gases," Springer-Verlag, Berlin(1983).
- Reid, R. C., Prausnitz, J. M. and Poling, B. E.: "The Properties of Gases & Liquids," 4th ed., McGraw-Hill, New York, NY(1987).
- Huang, S. H. and Radosz, M.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **29**, 2284(1990).
- Huang, S. H. and Radosz, M.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **30**, 1994(1991).
- Wertheim, M. S.: *J. Stat. Phys.*, **35**, 19(1984).
- Wertheim, M. S.: *J. Stat. Phys.*, **35**, 35(1984).
- Wertheim, M. S.: *J. Stat. Phys.*, **42**, 459(1986).
- Wertheim, M. S.: *J. Stat. Phys.*, **42**, 477(1986).
- Sanchez, I. C. and Lacombe, R. H.: *Macromolecules*, **11**, 1145(1978).

16. Vinalehand, P. and Donohue, M. D.: *J. Phys. Chem.*, **93**, 4355(1989).
17. Panayiotou, C. G. and Sanchez, I. C.: *Macromolecules*, **24**, 6231 (1991).
18. Carnahan, N. F. and Starling, K. E.: *J. Chem. Phys.*, **51**, 635(1969).
19. Chapman, W. G., Gubbins, K. E., Joslin, C. G. and Gray, C. G.: *Pure & Appl. Chem.*, **59**, 53(1987).
20. Chapman, W. G., Jackson, G. and Gubbins, K. E.: *Mol. Phys.*, **5**, 1057(1988).
21. Chapman, W. G., Gubbins, K. E., Jackson, G. and Radosz, M.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **29**, 1709(1990).
22. Alder, B. J., Young, D. A. and Mark, M. A.: *J. Chem. Phys.*, **56**, 3013 (1972).
23. Beret, S. and Prausnitz, J. M.: *AIChE J.*, **21**, 1123(1975).
24. McHugh, M. A. and Krukonis, V. J.: "Supercritical Fluid Extraction: Principles and Practice," 2nd ed., Butterworth, Stoneham, MA(1993).