

이산화탄소-피리딘과 이산화탄소-이소부티로니트릴계의 고압 상거동 측정

변현수[†] · 곽 철^{*}

여수대학교 화학공학과

*경남대학교 화학공학과

(1999년 8월 19일 접수, 2000년 2월 2일 채택)

High Pressure Phase Behavior Measurement for Binary Carbon Dioxide-Pyridine and Carbon Dioxide-Isobutyronitrile Systems

Hun-Soo Byun[†] and Chul Kwak^{*}

Department of Chemical Engineering, Yosu National University, Yosu, Chonnam 550-749, Korea

*Department of Chemical Engineering, Kyungnam University, Kyungnam 631-701, Korea

(Received 19 August 1999; accepted 2 February 2000)

요 약

초임계 이산화탄소를 포함한 피리딘(pyridine)과 이소부티로니트릴(isobutyronitrile)에 대한 이성분계 상평형데이터를 얻기 위해 실험을 수행하였다. 이산화탄소-피리딘의 이성분계 압력-조성관계는 온도 35.0 °C, 55.0 °C, 75.0 °C, 95.0 °C 그리고 115.0 °C에서 실험하였으며, 이때 압력은 18-169 bar 범위였다. 또한 이산화탄소-이소부티로니트릴계의 상거동 실험은 온도 40.0 °C, 60.0 °C, 80.0 °C, 100.0 °C 그리고 120.0 °C와 압력 18-144 bar 범위에서 나타내었다. 이산화탄소-피리딘과 이산화탄소-이소부티로니트릴계에 대해 일정 압력에서 이산화탄소의 용해도는 온도가 증가함에 따라 감소함을 알 수 있으며, 또한 혼합물 임계점 압력은 온도가 증가함에 따라 증가하였다. 또한 순수성분 이산화탄소와 피리딘 및 이소부티로니트릴에 대해 증기압을 서로 연결하는 혼합물 임계곡선을 계산하였다. 본 연구에서 실험한 자료를 Peng-Robinson 상태방정식으로 모델링하였으며, Peng-Robinson 상태방정식에서 온도에 독립적인 파라미터를 이용하여 계산한 계산치와 실험치를 비교하여 나타내었으며, 그 결과 좋은 일치를 보였다.

Abstract – The high-pressure binary phase equilibria data was obtained for pyridine and isobutyronitrile with supercritical carbon dioxide. Pressure-composition isotherms was obtained for the carbon dioxide-pyridine system at 35.0 °C, 55.0 °C, 75.0 °C, 95.0 °C, and 115.0 °C and pressure from 18 to 169 bar, and for the carbon dioxide-isobutyronitrile system at temperatures of 40.0 °C, 60.0 °C, 80.0 °C, 100.0 °C and 120.0 °C and pressure of 18 to 144 bar. The solubilities of carbon dioxide for pyridine and isobutyronitrile decreases as the temperature increased at constant pressure. The mixture-critical points increased as the temperature increases. These two systems have continuous critical mixture curves that exhibit maximum in pressure at temperatures between the critical temperatures of carbon dioxide-pyridine and carbon dioxide-isobutyronitrile systems. The experimental results obtained in this study are modeled using the Peng-Robinson equation of state. A good fit of the data are obtained with Peng-Robinson equation of state using an adjustable mixture parameter for the carbon dioxide-pyridine system and two adjustable mixture parameters for the carbon dioxide-isobutyronitrile system.

Key words: Carbon Dioxide-Isobutyronitrile System, Carbon Dioxide-Pyridine System, Binary System, Phase Behavior, Equation of State

1. 서 론

최근들어 화학관련 산업에서는 새로운 분리기술에 대한 연구가 활발히 진행되고 있으며, 이와 관련된 상거동 자료는 기본공정 설계에 필수적인 자료로서 그 중요성이 갈수록 증대되고 있다. 근래에도 이와 관련된 많은 연구들이 수행되고 있다[1-5]. 특히 21세기를 준비하는 시점에서 우리 나라도 정밀화학공업분야에서 필요로 하는 분리, 정제에

대한 연구가 더욱 더 활발히 이루어져야 할 것이다. 이를 위해 고압에서 상평형은 높은 효율의 분리기술 개발이라는 측면에서 매우 중요한 관심분야가 되고 있으며, 여러 나라에서도 에너지 절약을 위한 연구개발의 관심의 대상이 되고 있다. 특히 정밀화학제품을 비롯한 고순도 제품을 생산하기 위해서는 고순도 분리기술이 선행되어야 하는데, 이에 관련된 기초자료로서 고압 상평형 연구가 우선 활발히 진행되어야 한다.

초임계 유체를 이용한 연구가 처음에는 고압기술 부족과 두 차례에 걸친 오일 파동 등으로 인하여 20세기 후반에 접어들면서 독일, 미국 및 일본 등 선진국에서 연구가 활발히 진행되었으며, 그 결과 상업화

[†]E-mail: hsbyun@yosu.ac.kr

하여 성공적으로 가동 중인 공정도 있다. 근래에는 초임계 유체 추출에 관한 연구가 정밀화학공업분야 뿐만 아니라, 식품공업, 환경공업 및 의약품공업분야 등 고부가가치 산업의 응용성을 바탕으로 많은 연구가 진행되고 있다. 특히 고압에서 증류, 추출 및 화학반응 등 여러 화학공정을 설계하고 최적화 조건을 산출하기 위해서는 상거동 자료 측정과 이론적인 이해가 반드시 선행되어야 한다.

일반적으로 초임계 유체 추출기술을 새로운 분야에 적용시킬 경우에 실험 자료를 열역학적 측면에서 해석하기 위해서는 많은 어려움이 따르는데, 이는 임계점부근에서 혼합물의 상거동현상이 매우 복잡하게 일어나기 때문이다. 실제 초임계 유체를 이용한 분리기술을 산업분야에 적용시켜 보면 액체혼합물 성분은 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 상거동 현상을 해석하기 위해서는 비교적 해석하기 쉬운 이성분계 상거동 현상의 이해를 통해 접근하는 것이 용이하다고 판단된다.

요즈음은 고압하에서 상평형 측정을 위한 방법으로는 시료채취 과정이 배제된 시각적 관찰에 의한 상분리 경계 및 임계곡선을 결정하는 실험방법이 널리 이용되고 있다[1, 6]. 이는 간접 측정 방법인 시료채취 없이 상거동을 측정하는 방법으로 시료채취의 문제를 배제한 임계압력 및 온도조건까지 상거동을 관찰할 수 있는 방법이다. 이 방법은 사파이어 유리를 통한 내부관찰에 의해 분석되며, 압력 및 온도의 변화에 따른 상분리 경계를 관찰할 수 있으나, 대응선은 얻을 수 없는 것이 단점이다. 특히 평형조내에 외란이 개입할 여지가 없기 때문에 임계영역까지도 상변화의 형태를 직접 관찰할 수 있다는 장점이 있다.

본 연구에서 채택한 시료는 의약품, 농약, 계면활성제 및 첨가제로 사용되는 것으로서, 비교적 쌍극자 모멘트의 값이 큰 값을 가진 것으로서, 이소부티로니트릴(isobutyronitrile)과 피리딘(pyridine)(3.5D)[7]을 사용하여 고압하에서 이산화탄소-이소부티로니트릴과 이산화탄소-피리딘계의 이성분계에 대한 상거동의 경계곡선인 기포점과 이슬점을 각각 실험을 통하여 얻었다. 이산화탄소와 이소부티로니트릴과의 상거동 실험은 온도 40.0°C, 60.0°C, 80.0°C, 100.0°C 그리고 120.0°C에서 실험하였으며, 이때 압력은 18-144 bar범위였다. 이산화탄소-피리딘계의 상평형 실험은 온도 35.0°C, 55.0°C, 75.0°C, 95.0°C 그리고 115.0°C와 압력 18-169 bar근처까지 실험을 수행하였다. 또한 이산화탄소-이소부티로니트릴과 이산화탄소-피리딘계에 대한 혼합물 임계점을 압력-온도(P-T) 관계상에 나타내었다. 본 연구에서 실험한 결과를 Peng-Robinson 상태방정식에 적용하였으며, 모델링하여 결정된 파라미터를 이용하여 이산화탄소-이소부티로니트릴과 이산화탄소-피리딘계에 대한 혼합물 임계곡선의 궤적을 나타내었다. Peng-Robinson 상태 방정식에 의해 계산된 계산치와 실험에 의한 실험치를 서로 비교하여 열역학적인 관계를 해석하였다.

2. 실험

2-1. 시약

본 연구에 사용된 이소부티로니트릴(isobutyronitrile)(순도 99.9%이상)과 피리딘(pyridine)(순도 99%) 시약은 Aldrich Chem사의 제품을 그대로 사용하였으며, 이산화탄소는 대성산소(주) 제품을 순도 99.8%이상의 것을 그대로 사용하였다.

2-2. 실험장치 및 방법

본 연구에 사용된 고압 상거동 실험장치의 자세한 내용은 이미 발표된 논문[3, 5]을 참고하길 바란다. 본문에서는 간단히 기술하고자 한다. 상온, 상압에서 250°C와 2,000 bar까지의 온도, 압력범위에서 상거동

실험을 할 수 있는 정지형 장치를 사용하였다. 평형조내의 혼합물에 대한 압력을 측정은 압력발생기(High Pressure Equipment Co., Model 37-5.75-60)와 압력게이지(Heise gauge, Dresser Industries, Model CM-35790, accurate to within: ± 0.3 bar)를 사용하였다. 공기항온조의 온도조절은 PID type의 온도조절기(Han Young Co., Model DX9)로 사용하였으며, 항온조 내의 온도 오차범위는 ± 0.2 °C였다. 평형조의 재질은 스테인레스 합금 Nitronic® 50(Armco Specialty Steels Corp.)이며, 실험가능 부피는 ~ 28 cm³이다. 평형조 온도측정은 디지털 멀티미터(Yokogawa, Model 7563, accurate to within $\pm 0.005\%$)에 RTD(platinum resistance thermal: Thermometrics Corp., Class A)를 연결하여 측정하였다. 평형조 내부에서 일어나는 혼합물의 현상은 borescope(Olympus Corp., Model R100-038-000-50)에 의해 관찰하였으며, 이와 연결된 CCD 카메라(Watec Co., Model WAT-202B)를 사용하여 비디오 모니터(Samsung, Model SPM-14HC)를 통하여 유체의 현상을 확인하였다.

실험방법은 먼저 실험에 앞서 투명조내의 불필요한 물질들을 제거하기 위하여 질소로서 여러 번 정화한다. 용매인 이산화탄소로서 다시 3-4회 정도 정화한 다음, 시료인 이소부티로니트릴(혹은 피리딘)을 약 0.3-5.0 g범위(허용오차: ± 0.002 g)내에서 저울에 평량하여 투명조내에 넣은 후 장치의 일부를 설치한다. 용매인 이산화탄소를 주입하기 위해 본 실험에서 제작된 조그만한 고압용기(~ 50 cc)내에 이산화탄소를 주입한 후 평량한 다음 투명조내에 약 0.5-7.0 g(허용오차: ± 0.004 g)을 주입한다. 투명조내에 주입된 양을 알기 위해 이산화탄소의 주입 전과 주입 후의 양을 저울에 측정하여 이산화탄소의 양을 알 수 있다. 그 후 장치를 완전히 설치시키고 하나의 상(1-phase)에 도달시키기 위하여 임계압력이상에서 압력을 일정하게 두고 온도를 실험하고자하는 온도까지 증가시키고, 투명조내의 자석막대(magnetic bar)로 교반한다. 실험하고자하는 시료인 이소부티로니트릴(혹은 피리딘)과 이산화탄소가 서서히 용해되어 원활하게 자석막대가 회전하면서 하나의 상으로 만든다. 혼합물이 하나의 상에서 일정온도와 압력에서 최소한 30-40분 이상 유지하면 상평형에 도달한다. 원하는 온도, 압력에서 상평형에 도달하였다면, 그때 임의의 온도에서 기포점(bubble point)과 이슬점(dew point)에 도달할 때까지 서서히 압력을 내린다. 투명조내의 현상에서 기포점은 기포가 처음 생기는 순간으로 정의되며, 이슬점은 이슬이 처음 맺히는 순간으로 정의된다. 기포점과 이슬점을 얻은 후, 다시 압력을 증가시키면 하나의 상으로 다시 돌아온다. 이때 혼합물에 대한 성질 및 물성변화는 없으므로 반복 실험은 원하는 온도에서 계속 할 수 있다. 이때 하나의 점을 얻는데 최소한 3회 이상의 반복 실험하여 평균을 계산하여 자료로 선정하였다.

4. 결과 및 고찰

본 연구에서는 고압하에서 이산화탄소-이소부티로니트릴과 이산화탄소-피리딘의 이성분계 상거동 자료를 얻기 위해 실험을 수행하였다. 사용된 상거동 실험장치는 시료채취 없이 시각적 관찰에 의해 기포점과 노점의 경계를 결정할 수 있는 장치이다. 본 실험장치의 정확도는 발표된 논문[2, 5]에 수록하였으며, 실험자료 채택은 최소한 3회 이상 수행하여 그 평균값을 실험자료로 선정하였다. 실험결과와 재현성은 ± 0.3 bar 오차범위였다. 또한 두 계에 대한 상거동 자료의 물분율은 ± 0.002 내의 오차를 포함하고 있다. 이산화탄소-이소부티로니트릴과 이산화탄소-피리딘계의 누적오차는 $\pm 1.0\%$ 이내였다.

이산화탄소와 이소부티로니트릴계의 상거동 실험은 온도 40.0°C, 60.0°C, 80.0°C, 100.0°C 및 120.0°C에서 압력 18-144 bar범위까지 수행하였으며, 이에 관련된 자료는 Table 1과 Fig. 1에 나타내었다. 이산화탄소-피리딘 혼합물의 상평형 자료는 온도 35.0°C, 55.0°C, 75.0°C, 95.0°C, 그리고 115.0°C에서 18-169 bar 압력범위까지 실험하여 얻었으며, 관

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

T=40.0 °C		
Mole fraction isobutyronitrile	Pressure(bar)	Transition
0.867	17.6	BP
0.685	25.8	BP
0.467	43.8	BP
0.390	52.4	BP
0.264	61.0	BP
0.179	69.6	BP
0.158	70.4	BP
0.121	71.5	BP
0.089	74.4	BP
0.067	76.8	BP
0.048	77.9	BP
0.034	78.2	BP
0.019	78.9	BP
0.016	79.0	CP
0.009	77.0	DP
T=60.0 °C		
0.867	18.9	BP
0.685	30.1	BP
0.467	57.5	BP
0.390	68.9	BP
0.264	83.4	BP
0.179	94.2	BP
0.158	96.2	BP
0.121	99.9	BP
0.089	100.7	BP
0.067	101.7	CP
0.048	101.2	DP
0.034	100.3	DP
0.019	96.5	DP
T=80.0 °C		
0.867	21.3	BP
0.685	36.9	BP
0.467	74.4	BP
0.390	87.9	BP
0.264	105.1	BP
0.179	117.5	BP
0.158	119.0	BP
0.121	121.1	BP
0.089	121.6	CP
0.067	118.4	DP
0.048	113.8	DP
0.034	108.4	DP
T=100.0 °C		
0.867	24.3	BP
0.685	45.5	BP
0.467	86.3	BP
0.390	104.6	BP
0.264	124.7	BP
0.179	135.4	BP
0.158	135.8	CP
0.121	135.4	DP
0.089	131.6	DP
0.067	126.3	DP

Table 1. Continued

T=120.0 °C		
Mole fraction isobutyronitrile	Pressure(bar)	Transition
0.867	27.5	BP
0.685	53.7	BP
0.467	100.6	BP
0.390	119.6	BP
0.264	138.9	BP
0.179	144.2	CP
0.158	143.6	DP
0.121	143.0	DP
0.089	133.9	DP
0.067	112.2	DP

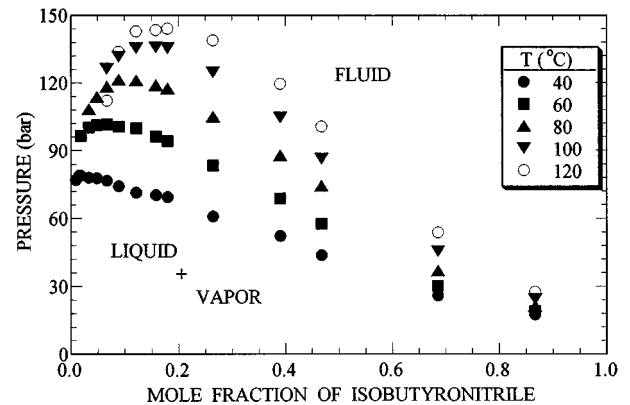


Fig. 1. Experimental isotherms for the carbon dioxide-isobutyronitrile system obtained in this study at 40.0, 60.0, 80.0, 100.0, and 120.0 °C.

련자료는 Table 2와 Fig. 2에 나타내었다.

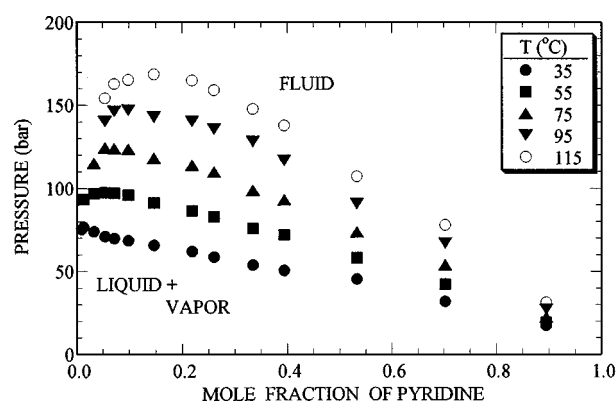
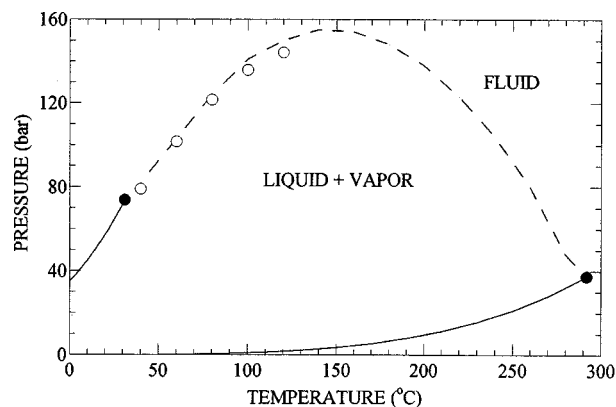
Fig. 1에서 보는 바와 같이 압력조성(P-x)관계 곡선에서 위 부분은 유체(fluid) 영역이고 아래 부분은 기체와 액체(vapor+liquid)가 공존하는 영역이다. 이산화탄소-이소부티로니트릴계는 온도가 증가함에 따라 혼합물 임계점도 증가함을 알 수 있고, 일정압력에서 온도가 증가함에 따라 이산화탄소의 용해도는 감소하는 것으로 나타났다. 또한 이산화탄소의 임계물성치(73.8 bar, 31.1 °C) 근처에서도 안정적으로 실험자료를 얻을 수 있었다. 각각의 온도에서 혼합물 임계점은 79.0 bar(40.0 °C), 101.7 bar(60.0 °C), 121.6 bar(80.0 °C), 135.8 bar(100.0 °C) 그리고 144.2 bar(120.0 °C)이었다. 또한 각 온도에서 혼합물 임계점의 간격은 온도가 증가할수록 점점 감소함을 알 수 있고, 이에 관련된 자료는 Fig. 1과 3에 나타내었다. Fig. 3은 이산화탄소와 이소부티로니트릴계에 대한 혼합물 임계점의 궤적을 나타내었다. 실선으로 그은 선은 이산화탄소[8]와 이소부티로니트릴[9]의 증기압이며, 점선으로 구성된 궤적은 Peng-Robinson 상태방정식에 의해 계산된 임계곡선을 나타내었다. 또한 열린 원(open circles) 모양은 본 실험에서 얻은 혼합물 임계점들이며, Fig. 1과 3에서 보는 바와 같이 이산화탄소와 이소부티로니트릴의 이성분계는 전형적인 type-I [10, 11]으로 분류되는 형태이다. 따라서 이산화탄소-이소부티로니트릴계는 5가지 온도에서 모두 삼상(LLV)이 관찰되지 않았다[10, 12]. Fig. 2에서 보는 바와 같이 이산화탄소-피리딘계는 온도가 증가함에 따라 혼합물 임계점이 증가함을 보였고, 일정 압력에서 온도가 증가함에 따라 피리딘의 용해도도 증가하였다. 각 온도에서 혼합물 임계압력은 35.0 °C에서 76.7 bar이고, 55.0 °C에서는 97.5 bar, 75.0 °C에서는 124.4 bar, 95.0 °C에서는 147.1 bar, 그리고 115.0 °C에서는 168.9 bar이었으며, 이에 관련된 자료는 Fig. 2와 4에 나타내었다. 특히 이산화탄소의 임계온도 근

Table 2. Pressure-composition data for the carbon dioxide-isobutyronitrile system obtained in this study. BP is a bubble point, DP is a dew point CP is a critical point

T=35.0 °C		
Mole fraction isobutyronitrile	Pressure(bar)	Transition
0.895	17.6	BP
0.703	31.8	BP
0.533	45.5	BP
0.394	50.6	BP
0.334	53.9	BP
0.260	58.9	BP
0.219	62.0	BP
0.147	65.8	BP
0.098	68.6	BP
0.071	69.9	BP
0.054	71.0	BP
0.033	74.1	BP
0.014	76.7	CP
0.009	75.4	DP
T=55.0 °C		
0.895	19.3	BP
0.703	42.4	BP
0.533	58.2	BP
0.394	72.0	BP
0.334	75.9	BP
0.260	83.0	BP
0.219	86.5	BP
0.147	91.3	BP
0.098	96.1	BP
0.071	97.2	BP
0.054	97.5	CP
0.033	96.8	DP
0.014	93.5	DP
T=75.0 °C		
0.895	22.4	BP
0.703	53.9	BP
0.533	73.7	BP
0.394	93.0	BP
0.334	98.8	BP
0.260	109.9	BP
0.219	114.1	BP
0.147	118.2	BP
0.098	123.7	BP
0.071	124.0	BP
0.054	124.4	CP
0.033	115.1	DP
T=95.0 °C		
0.895	27.2	BP
0.703	66.9	BP
0.533	90.6	BP
0.394	116.8	BP
0.334	128.2	BP
0.260	135.8	BP
0.219	140.4	BP
0.147	143.0	BP
0.098	147.1	CP
0.071	146.5	DP
0.054	140.3	DP

Table 2. Continued

T=115.0 °C		
Mole fraction isobutyronitrile	Pressure(bar)	Transition
0.895	31.3	BP
0.703	77.9	BP
0.533	107.2	BP
0.394	137.8	BP
0.334	147.8	BP
0.260	159.2	BP
0.219	165.1	BP
0.147	168.9	CP
0.098	165.4	DP
0.071	163.0	DP
0.054	154.3	DP

**Fig. 2. Pressure-composition isotherms for the carbon dioxide-pyridine system obtained in this study at 35.0, 55.0, 75.0, 95.0, and 115.0 °C.****Fig. 3. Pressure-temperature diagram for the carbon dioxide-isobutyronitrile system. The solid line and the solid circles represent the vapor-liquid lines and the critical point for pure carbon dioxide and isobutyronitrile[9]. The open circles are critical points determined from isotherms measured in this study. The dash lines represent calculation obtained using Peng-Robinson equation of state with k_{ij} equal to 0.030 and n_{ij} equal to -0.030.**

처(31.1 °C)에서도 실험을 수행하여 나타내었다. Fig. 4에서 보는 바와 같이 실선으로 나타낸 것은 이산화탄소와 피리딘의 증기압곡선[8, 9]이며, 점선은 Peng-Robinson 상태식에 의해 계산된 혼합물 임계곡선을 나타낸다. 열린 원모양은 실험에서 얻은 이산화탄소-피리딘의 혼합물 임계점들이다. 앞서 기술한 이산화탄소-이소부티로니트릴계와 마찬가지로

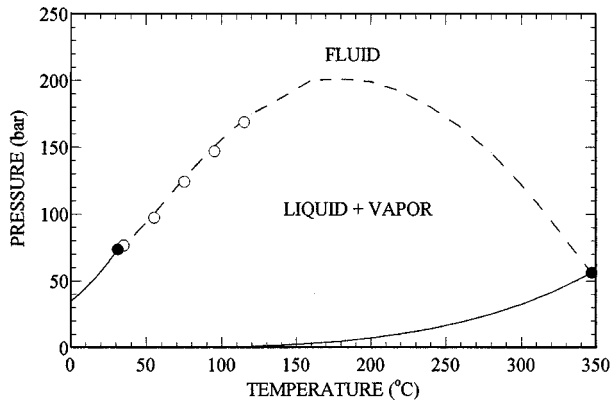


Fig. 4. Pressure-temperature diagram for the carbon dioxide-pyridine system. The solid line and the solid circles represent the vapor-liquid lines and the critical point for pure carbon dioxide and pyridine[9]. The open circles are critical points determined from isotherms measured in this study. The dash lines represent calculation obtained using Peng-Robinson equation of state with k_{ij} equal to 0.000 and n_{ij} equal to -0.050.

이산화탄소-피리딘계도 전형적인 type-II[10, 11]의 형태이며, 5가지 온도에서 삼상의 형태[10, 12]는 관찰되지 않았다. 이산화탄소-이소부티로니트릴과 이산화탄소-피리딘계에 대해 혼합물 임계점을 서로 비교하면 온도는 서로 5 °C 차이로 다르지만 이산화탄소-피리딘계가 이산화탄소-이소부티로니트릴계보다 현저히 높은 것으로 나타났다.

본 연구에서 얻은 실험자료를 Peng-Robinson 상태방정식[13]에 적용하여 모델링하였다. 여기에 사용된 혼합법칙은 다음과 같다.

$$a_{mix} = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij} \quad (1)$$

$$a_{ij} = (a_i a_j)^{0.5} (1 - k_{ij}) \quad (2)$$

$$b_{mix} = \sum_i \sum_j x_i x_j b_{ij} \quad (3)$$

$$b_{ij} = 0.5[(b_i + b_j)](1 - n_{ij}) \quad (4)$$

여기서 k_{ij} 와 n_{ij} 는 혼합물 파라미터이며, 실험자료와 계산치에 의한 압력-조성 관계에 의해 결정되었다. a_i 와 b_i 는 Peng-Robinson 상태 방정식에 의해 정의된 순성분의 파라미터이다. 이들 혼합법칙에 이용되는 퓨개시티계수에 대한 식은 이미 보고된 문헌을 이용하였다[13]. Table 3은 이산화탄소, 이소부티로니트릴 및 피리딘에 대한 순성분의 임계온도, 임계압력, 그리고 이심인자(acentric factor)이다[7, 9]. 이소부티로니트릴의 이심인자는 Lee-Kesler 방법[7]에 의해 구하였으며, 이때 사용된 T_{boil} 은 알드리치사(Aldrich Co.)에서 제공된 자료를 이용하였다. 이러한 임계 물성치 자료는 Peng-Robinson 상태방정식에 이용하였다.

먼저 위에서 소개한 Peng-Robinson 상태방정식에서 혼합법칙인 식 (2)와 (4)에 의하여 k_{ij} 와 n_{ij} 를 결정하려고 한다. 이산화탄소와 이소부티로니트릴에 대한 혼합물 파라미터의 값을 결정하기 위하여 Table 3의

Table 3. Pure component parameters[7, 9] used with the Peng-Robinson equation of state

Component	T_c (°C)	P_c (bar)	Acentric factor
Carbon dioxide	31.1	73.9	0.225
Isobutyronitrile	291.9	37.46	0.3792
Pyridine	346.9	56.34	0.2389

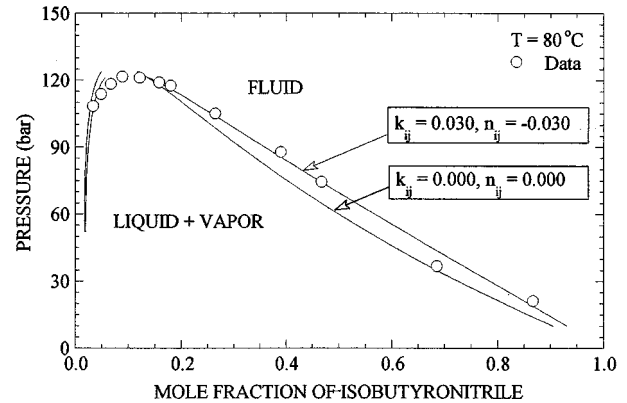


Fig. 5. Comparison of the best fit of Peng-Robinson equation of state to the carbon dioxide-isobutyronitrile system at 80 °C.

순수성분 파라미터를 이용하여 80 °C에서 계산한 계산치와 실험치를 서로 비교하여 가장 잘 어울리는 곡선을 선택하여 그 값을 최적 파라미터로 선정하였다. 이 계에서는 온도에 무관한 두 파라미터를 모두 조절하여 결정하였다. 따라서 이산화탄소-이소부티로니트릴계의 80 °C에서 이산화탄소와 이소부티로니트릴계의 혼합물 파라미터의 최적값은 $k_{ij}=0.030$ 와 $n_{ij}=-0.030$ 로 결정되었다. Fig. 5는 $k_{ij}=0.000$ 및 $n_{ij}=0.000$ 일 때와 좋은 일치를 보이는 값($k_{ij}=0.030$ 와 $n_{ij}=-0.030$)과 서로 비교하여 곡선이 변화되는 과정을 나타내었다. Fig. 5에서 보는 바와 같이 k_{ij} 의 값을 증가시키면 이산화탄소-이소부티로니트릴계의 혼합물 임계점의 이동과 임계압력이 조금 증가하고, n_{ij} 값이 감소하면 그래프의 중간 아래 쪽이 올라감을 알 수 있다. 또한 두 파라미터를 -1.0-1.0범위에서 변화시키면서 경향을 파악한 결과 k_{ij} 는 그 값이 증가함에 따라 혼합물 임계압력에 밀접한 관계가 있었으며, n_{ij} 는 -1.0-1.0범위에서 혼합물 임계치에는 영향이 거의 없으나, 각 온도에서 곡선의 모양에 관계가 있음을 알 수 있었다.

이산화탄소-이소부티로니트릴계의 최적 파라미터 값인 $k_{ij}=0.030$ 와 $n_{ij}=-0.030$ 를 이용하여 압력-조성(P-x)관계의 곡선을 80.0 °C의 4가지 온도인 40.0 °C, 60.0 °C, 100.0 °C, 그리고 120.0 °C에서도 적용하여 실험치와 계산치를 비교한 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 또한 이산화탄소-이소부티로니트릴계에 대한 혼합물 파라미터 값을 이용하여 임계곡선의 궤적을 Fig. 4에 점선으로 나타내었다. 계산된 혼합물 임계곡선은 전형적인 type-I과 같으며, 실험치와 좋은 일치를 보였다. 또한 이소부티로니

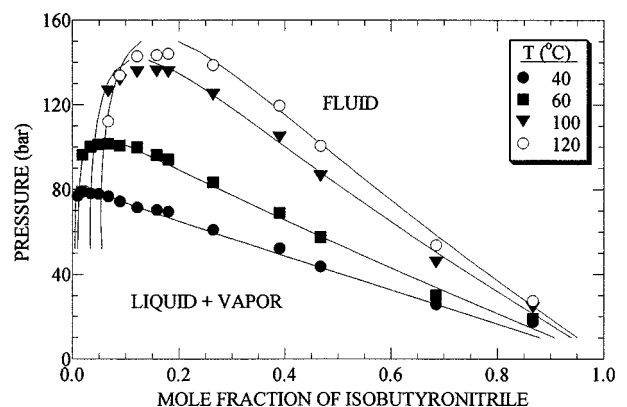


Fig. 6. A comparison of the experimental data(symbols) for the carbon dioxide-isobutyronitrile system with calculations(solid lines) obtained with Peng-Robinson equation of state with k_{ij} equal to 0.030 and n_{ij} equal to -0.030.

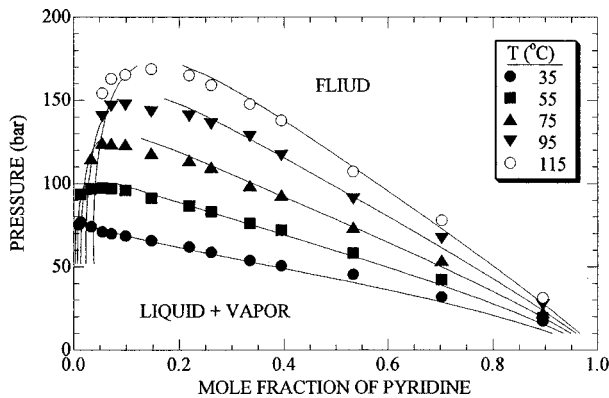


Fig. 7. A comparison of the experimental data (symbols) for the carbon dioxide-pyridine system with calculations (solid lines) obtained with Peng-Robinson equation of state with k_{ij} equal to 0.000 and n_{ij} equal to -0.050.

트릴의 쌍극자모멘트는 문헌에 보고된 바는 없으나 부티로니트릴(butyronitrile)의 경우 쌍극자 모멘트가 3.8D[7]로 큰 값을 가지고 있으므로 이소부티로니트릴도 극성으로서 부티로니트릴과 거의 동일한 값을 갖은 것으로 생각된다. 따라서 Peng-Robinson 상태방정식내에 임의의 항으로서 포함하고 있지 않지만, 이소부티로니트릴이 극성으로서 쌍극자 모멘트가 크어도 불구하고 실험결과와 상거동자료와 Peng-Robinson 상태방정식에 의한 계산값과의 압력-조성 관계가 좋은 일치를 보이고 있다.

이산화탄소-피리딘계에 대한 혼합물 파라미터는 75 °C에서 Peng-Robinson 상태방정식에 의해 계산된 계산치와 실험데이터간의 오차가 최소가 되는 값을 선택하였다. 이 계에서는 온도에 무관한 두 파라미터 중에서 하나의 파라미터만 조절하여 결정하였다. 따라서 이산화탄소-피리딘계의 혼합물에 대한 최적 파라미터값은 $k_{ij}=0.000$ 과 $n_{ij}=-0.050$ 이었다. 이 값을 이용하여 75 °C이외 35 °C, 55 °C, 95 °C 그리고 115 °C에서도 적용하여 실험치와 계산치를 비교한 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 또한 이 파라미터 값($k_{ij}=0.000$ 과 $n_{ij}=-0.050$)을 이용하여 혼합물 임계곡선의 궤적을 Fig. 4에 점선으로 나타내었다. Fig. 4에서 보는 바와 같이 각 온도에서 계산된 혼합물 임계압력과 실험치와의 비교는 좋은 일치를 보였으며, 이때 혼합물 임계곡선은 type-II[10, 12]과 같음을 알 수 있다. 또한 이산화탄소-피리딘계에서는 삼상(LLV)이 관찰되지 않았다. 상태식에서는 설명되어 있지 않지만 피리딘의 쌍극자 모멘트가 2.3D로 크어도 불구하고 극성과 비극성의 혼합물에서 좋은 일치를 보였다. 이러한 사실은 전보[2]에 보고된 이산화탄소-아세토니트릴과 이산화탄소-

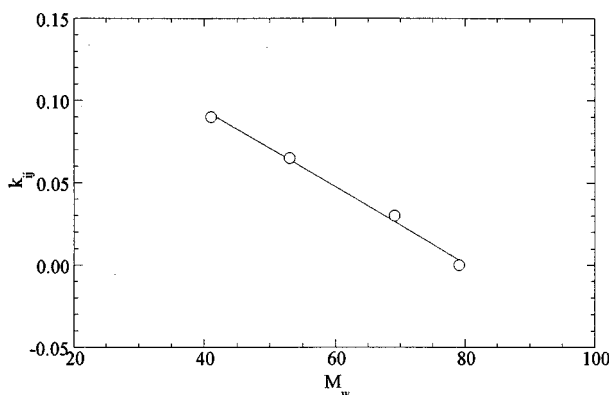


Fig. 8. Molecular weight dependence of k_{ij} in carbon dioxide for the four nitrile samples (acetoneitrile, acrylonitrile, isobutyronitrile, and pyridine).

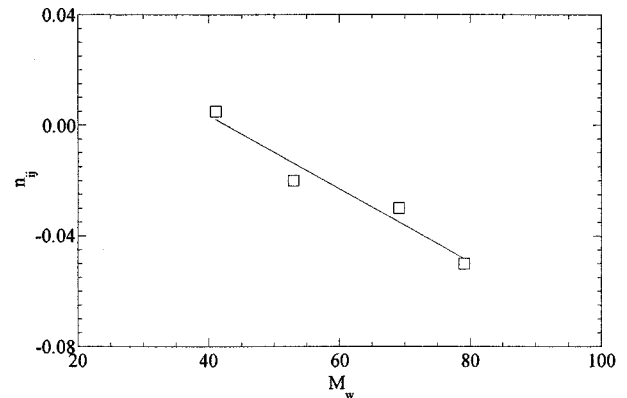


Fig. 9. Molecular weight dependence of n_{ij} in carbon dioxide for the four nitrile samples (acetoneitrile, acrylonitrile, isobutyronitrile, and pyridine).

아크릴로니트릴계에 대해서도 동일한 현상이 나타났다. 또한 이산화탄소-아세토니트릴과 이산화탄소-아크릴로니트릴계에 대해 Peng-Robinson 상태방정식을 이용하여 계산하였으며, 이때 계산된 두 혼합물 파라미터의 최적값도 얻었다. 그 결과도 역시 본 연구와 마찬가지로 전형적인 type-I이었으며, 삼상(LLV) 또한 관찰되지 않았다. 본 연구에서 수행된 이산화탄소-이소부티로니트릴과 이산화탄소-피리딘계에 대해 온도에 무관한 최적 파라미터값과 이미 보고[2]된 니트릴계에 대한 최적 파라미터값을 분자량에 따른 파라미터(k_{ij} , n_{ij})에 대해서 상관관계를 나타내었으며, 이에 관련된 것은 Fig. 8과 9에 보였다. 그 결과 분자량이 증가함에 따라 k_{ij} 및 n_{ij} 가 선형적으로 감소함을 알 수 있었다. 피리딘은 니트릴계는 아니지만 니트릴계로부터 수소첨가와 촉매에 의해 만들어지는 아민(amine)계이므로 여기에 포함시켰다.

5. 결 론

본 연구는 등온에서 이산화탄소-이소부티로니트릴계는 40.0, 60.0, 80.0, 100.0 및 120.0 °C에서 그리고 이산화탄소-피리딘계는 35.0, 55.0, 75.0, 95.0 및 115.0 °C에서 각각 실험을 수행하였으며, 이때 압력범위는 18-169 bar이었다. 두 계에 대해 일정 압력에서 이소부티로니트릴과 피리딘의 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-I의 형태이고, 이산화탄소-이소부티로니트릴과 이산화탄소-피리딘계에서 삼상(LLV)은 관찰되지 않았다. 본 연구에서 실험한 결과를 Peng-Robinson 상태방정식을 이용하여 모델링하였다. 이산화탄소-이소부티로니트릴계는 온도에 무관한 두 파라미터를 모두 조절하여 결정된 최적의 파라미터 값은 $k_{ij}=0.030$ 과 $n_{ij}=-0.030$ 이었으며, 이산화탄소-피리딘계는 하나의 파라미터($n_{ij}=-0.050$)만을 조절하여 결정하였다. 그 결과 계산치와 실험치는 좋은 일치를 보였다. 수행된 계산값에서도 type-I의 형태를 나타내었으며, 삼상은 관찰되지 않았다.

참고문헌

1. Byun, H. S., Hasch, B. M. and McHugh, M. A.: *Fluid Phase Equilibria*, **115**, 179(1996).
2. Byun, H. S., Kim, Y. S. and Lim, J. K.: *J. Korean Ind. Eng. Chem. (Korean Version)*, **9**, 924(1998).
3. Byun, H. S.: *HWAHAK KONGHAK*, **37**, 568(1999).

4. Byun, H. S. and Jeon, N. S.: *Fluid Phase Equilibria*, **167**, 113(2000).
5. Kwak, C. and Byun, H. S.: *J. Korean Ind. Eng. Chem.*(Korean Version), **10**, 324(1999).
6. Hasch, B. M. and McHugh, M. A.: *Fluid Phase Equilibria*, **64**, 251 (1991).
7. Reid, R. C., Prausnitz, J. M. and Poling, B. E.: "The Properties of Gases & Liquids," 4th ed., McGraw-Hill, New York, NY(1987).
8. Vargaftik, N. B.: "Handbook of Physical Properties of Liquid and Gases," Springer-Verlag, Berlin(1983).
9. Yaws, C. L.: "Handbook of Vapor Pressure," Gulf Publishing, Houston, Texas, 1-3(1994).
10. McHugh, M. A. and Krukonis, V. J.: "Supercritical Fluid Extraction: Principles and Practice," 2nd ed., Butterworth, Stoneham, MA(1993).
11. Kirby, C. F. and McHugh, M. A.: *Chem. Rev.*, **99**, 565(1999).
12. Peters, C. J. and Gauter, K.: *Chem. Rev.*, **99**, 419(1999).
13. Peng, D. Y. and Robinson, D. B.: *Ind. & Eng. Chem. Fundam.*, **15**, 59 (1976).