

초임계 유체내의 고체의 용해도 (I)

金正林¹ · 景鎮範

한양대학교 이과대학 화학과
(1990. 2. 9 접수)

Solubilities of Solids in Supercritical Fluids (I)

Jeong-Rim Kim¹ and Jin-Burm Kyong

Department of Chemistry, Hanyang University, Ansan 425-791, Korea
(Received February 9, 1990)

요 약. 여러 온도와 압력에서 초임계 암모니아내의 카페인 용해도를 측정함으로써 용해도와 암모니아의 밀도 사이의 관계를 간단한 식으로 나타낼 수 있었다. 이 식을 이용하여 암모니아와 카페인 사이의 상호작용 비리알 계수를 결정한 다음 이로부터 Lennard-Jones 퍼텐셜함수의 파라미터를 결정하였다. 그리고 이미 보고된 초임계 암모니아내의 나프탈렌의 용해도와 초임계 이산화탄소내의 카페인 및 나프탈렌의 용해도 자료로부터 같은 방법으로 결정된 상호작용 비리알 계수와 Lennard-Jones 퍼텐셜함수를 각각 비교 검토하였다.

ABSTRACT. The solubilities of caffeine in supercritical ammonia were measured at various temperatures and pressures to represent the relationship between the solubility and the density of ammonia at desired temperature and pressure by means of a simple equation. Using the equation, the interaction virial coefficient between ammonia and caffeine has been determined to give the parameters of Lennard-Jones potential function for the system. Furthermore, there are comparisons and discussions of the interaction virial coefficients and Lennard-Jones potential functions determined by the same techniques from the solubility data of naphthalene in supercritical ammonia and of caffeine and naphthalene in supercritical carbon dioxide from existing data sources others.

서 론

최근에 초임계 상태의 유체에 대한 연구가 전세계에서 광범위하게 이루어지고 있는데, 고온-고압하에서의 유체는 특별한 비이상성을 나타낸다. 초임계 상태 유체의 연구에 있어서 비이상성을 정량적으로 취급하는 방법 중에서 분자간의 퍼텐셜함수를 결정하는 일은 대단히 중요하며 많은 연구자들이 이 방면에 노력하고 있지만 아직 이론적으로 완전한 결과를 얻지 못하고 있으므로, 이 문제를 해결할 수 있는 방법을 개발할 필요가 있다.

암모니아는 임계온도(132.2°C)와 임계압력(113.5 bar)이 비교적 낮은 유체로서 특히 질소를 포함하는

화합물에 대해서는 좋은 용매로서 작용한다¹. 카페인(1,3,7-trimethylxanthine)에 대한 암모니아의 용매 성질에 관한 연구는 Liedtke 등²에 의해서 보고된 바 있고, 그 후 Yonker 등³은 140°C에서 133 atm 이내의 압력범위에서 연구한 바 있다.

압축된 이산화탄소내의 카페인 용해도에 대해서는 Stahl 등⁴이 60°C 이하와 200 bar 이내에서 측정하였고, Gähns⁵는 80°C 이하와 400 bar 이내에서 측정하였으며, Ebeling과 Franck⁶는 160°C 이하와 160 bar 이내에서 측정하였다. 또한 Lentz 등은 이산화탄소와 수증기로 포화시킨 이산화탄소내의 카페인의 용해도를 측정하는데 동력학적 방법을 고안

하여 실험하고 그 결과들을 비교한 것을 보고하였다.

본 연구에서는 압력범위를 더 확장하여 용해도를 측정하고 실험자료로부터 간단한 관계식을 만들어 내어서 임의의 온도와 압력에서의 용해도를 알 수 있는 장치를 마련하였다. 이 식을 이용하면 암모니아와 카페인 사이의 상호작용 비리알 계수를 계산할 수 있는데, 본 연구에서의 결과는 여러 온도에서의 비리알 계수들이 Lennard-Jones 퍼텐셜함수로부터 유도된 비리알 계수와 잘 일치함을 나타내었다. 이런 결과로부터 Lennard-Jones 퍼텐셜함수의 파라미터를 결정하여 암모니아와 카페인 사이의 분자간 상호작용을 정량적으로 취급하였으며 문헌의 자료를 이용하여 암모니아와 나프탈렌⁸, 이산화탄소의 카페인^{4,7} 및 이산화탄소와 나프탈렌⁹계에 대한 상호작용 비리알 계수와 Lennard-Jones 퍼텐셜함수의 파라미터를 동일한 방법으로 결정하여 서로 비교 고찰하였다.

실 험

99% 이상의 순도를 보장하는 암모니아(Messer-Griesheim, W. Germany)와 녹는점이 234 °C인 무수 카페인(Fluka AG, Swiss)을 더이상 정제하지 않고 사용하였으며, 본 실험에서 사용한 계의 밀도값은 순수한 암모니아의 PVT-데이터¹⁰에서 취하였다. 본 실험에서 사용한 용해도 측정장치는 Lentz 등⁷이 사용한 동력학적 용해도 측정장치와 비슷한 것인데 암모니아는 펌프를 이용하여 실험온도가 유지되고 있는 열교환 부분을 통과한 다음 카페인¹¹이 채워져 있는 고압용기에서 실험압력까지 압축되고 이 때 고압용기는 평형셀의 역할을 한다.

실험온도는 전기 저항에서 의한 온도조절장치(Herastat, Heraeus-Wittmann, W. Germany)에 의하여 ±0.1 °C 범위 이내로 일정하게 유지시킬 수 있었고, 실험 압력은 펌프 다음에 연결된 압력조절장치(Kobold, W. Germany)와 확산시키기 직전의 압력 게이지(Wika, W. Germany)에 의하여 ±2 bar 이내로 일정하게 유지시키고 측정하였다. 카페인으로 포화된 암모니아는 확산 밸브를 열어서 무게를 잰 플라스크로 확산시키면 고체 카페인¹¹이 플라스크 바닥에 침전되고 암모니아는 트랩을 거쳐서 가스 측정기(Rota, W. Germany)로 흐르게 되는데 사용된 암모니아의 양은 이 가스 측정기에 의하여 측정되며, 동시에 캐놀프탈레

인을 지시약으로 사용해서 가스 측정기 다음에 연결된 플라스크내의 농도가 미리 정해진 황산 용액에 흡수시킴으로써 쉽게 결정되었다. 또 이 동안에 침전된 카페인¹¹의 양은 저울에 달아서 측정하고 용해도를 결정할 수 있었다. 그런데 실험압력하에서의 용해도 평형은 펌프의 눈금을 조절하면서 암모니아의 흐름을 높이거나 낮추어서 유지시키는데 암모니아의 흐름이 시간당 170 g까지는 용해도에 별로 영향을 미치지 않음을 확인하였고, 본 실험에서는 암모니아의 흐름을 125 g/h이 되도록 펌프의 눈금을 고정시켰다.

결과 및 고찰

초임계 암모니아내의 카페인¹¹의 용해도(몰 퍼센트), X_{car} 에 대한 측정값을 온도와 압력의 함수로서 Table 1에 나타내었다.

Table 1의 세번째 항, 암모니아의 몰 밀도는 각 실험온도와 압력에서의 몰 부피, V_{NH_3} 의 값¹⁰으로부터 계산되었고, 맨 끝항인 실험온도에서의 순수한 카페인¹¹의 포화증기압, P_{car}^* 의 값은 다음과 같은 카페인 증기압의 온도의존성¹⁶에 따라 계산하였다.

$$\log(P_{car}^*/RT) = 5.46 - \frac{5411}{T} \quad (1)$$

Table 1의 $[V_{NH_3} \cdot \log(X_{car} \cdot P/P_{car}^*)]^{-1}$ 과 $1/V_{NH_3}$ 사이의 관계는 Fig. 1의 실선에서 보는 바와 같이 각 온도에서 기울기가 0.145인 평행한 직선들을 나타내고 있다. 또 Fig. 1의 각 직선의 절편을 그 온도에 대하여 도시하면 Fig. 1의 점선과 같이 직선이 되는데 이 직선의 기울기는 2.07×10^{-2} 이고 절편은 -7.22 가 된다. 이상과 같은 결과를 종합하면 다음과 같이 하나의 간단한 관계식으로 나타낼 수가 있다.

$$\frac{1}{V_{NH_3} \cdot \log(X_{car} \cdot P/P_{car}^*)} = 0.145 \times \frac{1}{V_{NH_3}} + 2.07 \times 10^{-2} T - 7.22 \quad (2)$$

한편 2성분 혼합물에 대한 비리알 상태방정식으로부터 혼합물내의 한 성분의 퓨가시티 계수를 계산할 수가 있는데¹¹, 이것을 퓨가시티 관계식에 적용할 경우 낮은 압력에서 암모니아내의 카페인¹¹의 용해도는 매우 작으므로 암모니아의 밀도가 0에 접근할 때에는

Table 1. Measured values of solubilities (mole percent) and the enhancement factors of caffeine in supercritical ammonia as functions of temperature and pressure

T (K)	P (bar)	$1/V_{NH_3}^{**}$ (mole/l)	X_{caf} (mole %)	E^*	$\log E^*$	$\frac{1}{V_{NH_3}^{**} \cdot \log E^*}$	P_{caf}^* (bar)
416.65	150	17.471	2.018	2.939×10^4	4.4682	3.9101	1.030×10^{-4}
	200	22.222	3.215	6.243×10^4	4.7954	4.6340	
	250	25.316	3.792	9.204×10^4	4.9640	5.0999	
	300	26.455	4.020	1.171×10^5	5.0686	5.2194	
	400	27.397	3.309	1.285×10^5	5.1089	5.3626	
	500	28.629	3.182	1.545×10^5	5.1889	5.5173	
456.95	150	6.494	0.116	1.103×10^2	2.0426	3.1793	1.578×10^{-3}
	200	11.420	0.570	7.224×10^2	2.8588	3.9947	
	250	16.807	2.476	3.923×10^3	3.5936	4.6769	
	300	20.202	4.532	8.620×10^3	3.9355	5.1333	
	400	22.883	5.165	1.309×10^4	4.1169	5.5583	
	500	24.390	5.304	1.681×10^4	4.2256	5.7720	
497.15	150	4.929	0.217	2.091×10	1.3204	3.7331	1.557×10^{-2}
	200	7.299	0.490	6.294×10	1.7989	4.0574	
	250	10.638	1.336	2.145×10^2	2.3314	4.5629	
	300	13.614	2.886	5.561×10^2	2.7452	4.9593	
	400	18.018	6.153	1.581×10^3	3.1989	5.6325	
	500	20.877	8.822	2.833×10^3	3.4522	6.0474	

E^* indicates $X_{caf} \cdot P / P_{caf}^*$ which is called the enhancement factor.
 $V_{NH_3}^{**}$ is the molar volume of ammonia.

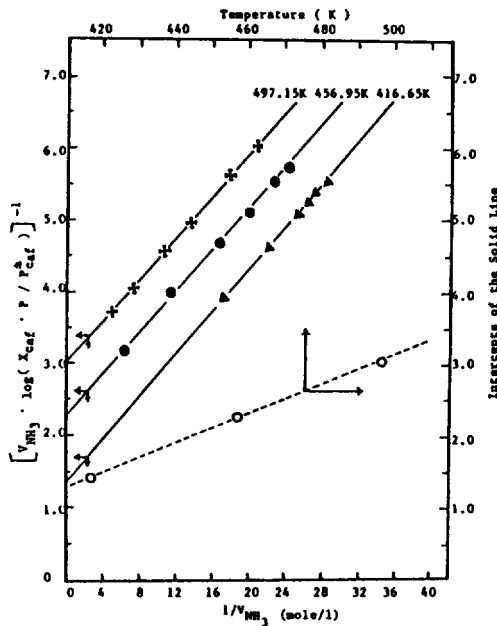


Fig. 1. Plots of $[V_{NH_3} \cdot \log(X_{caf} \cdot P / P_{caf}^*)]^{-1}$ against $1/V_{NH_3}$ at several temperatures. The temperature dependence of their intercepts is also shown as a dashed line in the same figure.

다음과 같은 관계를 얻게 된다.

$$\ln(X_{caf} \cdot P / P_{caf}^*) = \frac{1}{V_{NH_3}} (\bar{V}_{caf}^* - 2B_{12}) \quad (3)$$

여기서 \bar{V}_{caf} 은 고체 카페인에의 몰 부피이고, B_{12} 는 암모니아와 카페인 사이의 상호작용 비리알 계수이다. 따라서 (2)식과 (3)식을 서로 비교하면 다음과 같은 관계를 얻을 수가 있다.

$$\lim_{V_{NH_3} \rightarrow 0} \frac{1}{V_{NH_3} \cdot \log(X_{caf} \cdot P / P_{caf}^*)} = \frac{2.303}{\bar{V}_{caf}^* - 2B_{12}} \\ = 2.07 \times 10^{-3} T - 7.22 \quad (4)$$

여기서 \bar{V}_{caf} 와 B_{12} 의 단위는 1/mole이고 T 는 절대온도이다.

순수한 고체 카페인에의 몰 부피 \bar{V}_{caf}^* 는 문헌¹²의 데이터로부터 계산하였는데 그 값은 $134 \text{ cm}^3/\text{mole}$ 이다. (4)식에 의하여 암모니아와 카페인 사이의 상호작용 비리알 계수, B_{12} 를 계산하면 416.65, 456.95 및 497.15 K에서 각각 $-752.6 \text{ cm}^3/\text{mole}$, $-447.3 \text{ cm}^3/\text{mole}$ 및 $-308.0 \text{ cm}^3/\text{mole}$ 이었다. 이와 같은 방법을 이용하

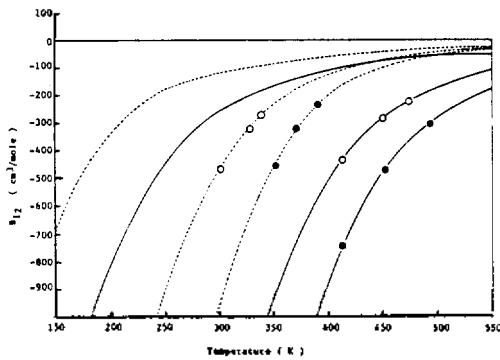


Fig. 2. The second cross virial coefficients between solute and solvent as a function of temperature. ----- Pure CO₂, — Pure NH₃, ---○--- Naphthalene-CO₂ system, ---●--- Caffeine-CO₂ system, —○— Naphthalene-NH₃ system, —●— Caffeine-NH₃ system.

여 나프탈렌과 암모니아⁸, 카페인과 이산화탄소¹⁻⁷ 및 나프탈렌과 이산화탄소⁹로 된 계의 용해도 자료로부터 얻은 고체 용질과 초임계 유체 용매 사이의 상호작용 비리알 계수를 순수한 용매의 제 2 비리알 계수와 함께 Fig. 2에 온도의 함수로서 나타내었다.

Fig. 2에서 일정 용매에 대하여 카페인과 나프탈렌보다 용매와의 인력이 더 강하고 일정 용질에 대해서는 암모니아가 이산화탄소보다 용질과의 인력이 더 강하다는 것을 알 수가 있다. 또한 분자간 상호작용 퍼텐셜과 제 2 비리알 계수 사이의 관계는 통계역학에 의하여 유도할 수가 있는데¹⁰ 그 결과는 다음과 같다.

$$B_{12}(T) = -\frac{2\pi N}{3xT} \int_0^{\infty} r^3 \cdot \frac{dV(r)}{dr} \exp[-V(r)/xT] dr \quad (5)$$

(5)식에 다음과 같은 Lennard-Jones 퍼텐셜함수

$$V(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right] \quad (6)$$

을 대입하여 정리하면 다음과 같이 된다.

$$B_{12}(T) = \frac{2}{3} \pi N \sigma^3 \sum_{j=0}^{\infty} \left[-\frac{2^{j+1/2}}{4j!} \Gamma\left(\frac{2j-1}{4}\right) \right] \left(\frac{xT}{\epsilon}\right)^{-(2j+1)/4} = b_0 B^*(T) \quad (7)$$

여기서 N 은 아보가드로수, x 는 볼츠만 상수이고

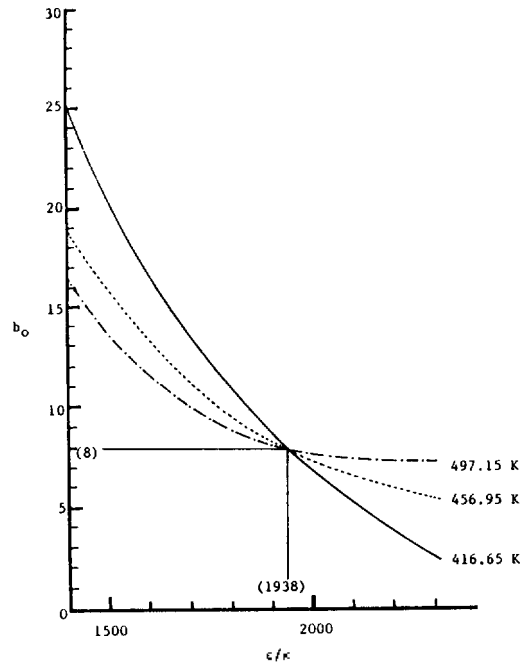


Fig. 3. Plot of obtaining the Lennard-Jones parameters from the second virial coefficient data for the system of caffeine and amoniam.





b_0 와 $B^*(T)$ 는 다음과 같이 놓았다.

$$b_0 = \frac{2}{3} \pi N \sigma^3,$$

$$B^*(T) = \sum_{j=0}^{\infty} \left[-\frac{2^{j+1/2}}{4j!} \Gamma\left(\frac{2j-1}{4}\right) \right] \left(\frac{xT}{\epsilon}\right)^{-(2j+1)/4}$$

그리고 (7)식의 $B^*(T)$ 는 일정 온도에서 ϵ 의 값에 의하여 결정되는데 임의의 $\frac{\epsilon}{xT}$ 에 대한 $B^*(T)$ 의 값을 이용하면 (4)식으로부터 얻은 $B_{12}(T)$ 의 값으로부터 각 온도에서의 $b_0 = B_{12}(T)/B^*(T)$ 의 값을 결정할 수가 있다. 암모니아와 카페인으로 된 계에 대하여 각 온도에서 b_0 와 ϵ/x 사이의 관계를 도시하면 Fig. 3과 같이 되는데, 곡선들이 만나는 일치점에서의 $b_0 = 8$, $\epsilon/x = 1938$ 의 값으로부터 암모니아와 카페인 사이의 분자간 상호작용 퍼텐셜함수, (6)식의 σ 와 ϵ 를 결정할 수가 있다. 본 연구에서 검토하고 있는 다른 계¹⁻⁹에 대해서도 문헌의 자료로부터 똑 같은 방법을 적용하여 σ 와 ϵ 의 값을 결정하였고, 최저 에너지 상태에서 분자간의 평형거리 r_0 와 함께 Table 2에 종합하였다.

Table 2. Lennard-Jones parameters determined from the second virial coefficient data for the several systems

System	ϵ (Joule)	σ (cm)	r_0 (cm)
 NH ₃	2.675×10^{-20}	1.851×10^{-8}	2.075×10^{-8}
 NH ₃ ^{a)}	2.692×10^{-20}	1.682×10^{-8}	1.888×10^{-8}
 CO ₂ ^{b)}	2.347×10^{-20}	1.405×10^{-8}	1.577×10^{-8}
 CO ₂ ^{c)}	2.402×10^{-20}	1.256×10^{-8}	1.410×10^{-8}

Calculated from the data of ^{a)}Ref. 8, ^{b)}Ref. 4.-7, and ^{c)}Ref. 9.

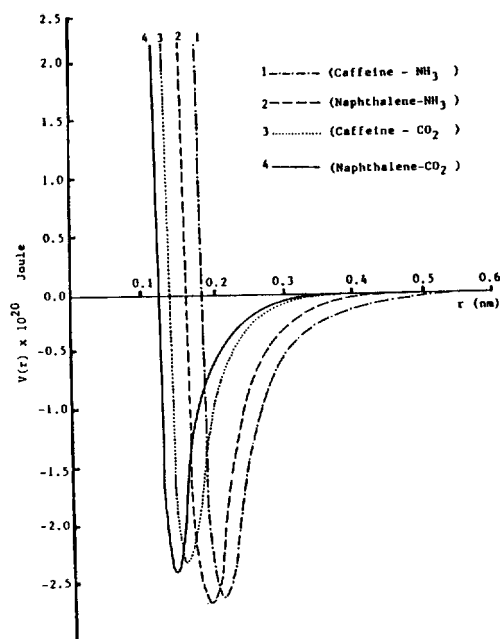


Fig. 4. Intermolecular potential functions for several systems as determined from the second virial coefficient data.

Table 2의 값들을 이용하여 Lennard-Jones 퍼텐셜함수를 거리의 함수로서 도시하면 Fig. 4와 같이 정량적으로 나타낼 수가 있다.

Fig. 4에서 일정 용매에 대한 퍼텐셜 곡선을 비교하면 나프탈렌 계가 카페인 계보다도 에너지 상태가 약간 더 안정한 것으로 나타났는데 이것은 Fig. 2의 비리알 계수에 의한 비교 결과와 일치하지 않는다. 이와 같은 사실은 분자간의 거리 변화에 따르는 퍼

텐셜의 변화에 카페인 분자의 입체장에 효과가 어느 정도 작용된 결과라고 생각된다. 그리고 σ 와 r_0 의 값이 카페인 계에서 더 큰 것은 카페인의 몰 부피가 나프탈렌의 몰 부피보다 크다는 사실과 일치하고 있다. 한편, 일정 용질에 대한 퍼텐셜 곡선의 비교에서는 Fig. 2의 비리알 계수에 의한 비교 결과와 잘 일치하고 있다. 그러나 순수한 용매 상태의 임계부피와 van der Waals 반경은 이산화탄소가 암모니아보다 더 큼에도 불구하고 σ 와 r_0 는 이산화탄소 계가 암모니아 계보다도 작다. 이와 같은 사실은 용질-용매 사이의 상호작용 현상은 같은 종류의 분자간 상호작용 현상과는 다른 특별한 요소가 포함되어 있음을 암시해 주고 있다.

본 연구는 1989년도 문교부 학술연구조성비에 의하여 연구되었음을 밝히고 이에 감사드립니다.

인 용 문 헌

1. J. C. Giddings, M. N. Myers, L. McLaren and R. A. Keller, *Science*, **159**, 67 (1968).
2. U. Liedtke and H. Lentz, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **88**, 921 (1984).
3. C. R. Yonker and R. D. Smith, *Fluid Phase Equilibria*, **22**, 175 (1985).
4. E. Stahl and W. Schilz, *Talanta*, **26**, 675 (1979).
5. H. J. Gähns, *Gas Aktuell*, **24**, 3 (1982).
6. H. Ebeling and E. U. Franck, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **88**, 862 (1984).
7. H. Lentz, M. Gehrig and J. Schulmeyer, *Physica*,

- 139, 140B, 70 (1986).
8. J. R. Kim, H. K. Kim and J. B. Kyong, *J. Korean Chem. Soc.*, **32**, 311 (1988).
9. M. McHugh and M. E. Paulaitis, *J. Chem. Eng. Data*, **25**, 327 (1980).
10. P. Davies, Ammonia presented in "Thermodynamic Functions of Gases", F. Din (Editor), vol. 1, pp.94-95, Butterworths, London, 1956.
11. J. M. Prausnitz, R. N. Lichtenthaler and E. G. de Azevedo, "Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria", 2nd Ed., p.101, Prentice-Hall, N. J., 1986.
12. A. Cesaro and G. Starec, *J. Phys. Chem.*, **84**, 1345 (1980).
13. J. O. Hirschfelder, C. F. Curtiss and R. B. Bird, "Molecular Theory of Gases and Liquids", corrected printing with notes added, Chap. 3, John Wiley & Sons, N. Y., 1964.
14. R. B. Bird and E. L. Spatz, Univ. of Wisconsin, CM-599 (1950).