청정생산공정기술

이산화탄소와 디메틸포름아마이드 혼합물의 기포점 측정 및 모델링

정준영, 이병철*

한남대학교 생명나노과학대학 나노생명화학공학과 305-811 대전광역시 유성구 전민동 461-6

(2011년 2월 11일 접수; 2011년 3월 11일 수정본 접수; 2011년 3월 11일 채택)

Measurement and Modeling of Bubble Points for Binary Mixtures of Carbon Dioxide and *N*,*N*-Dimethylformamide

Joon-Young Jung and Byung-Chul Lee*

Department of Chemical Engineering and Nano-Bio Technology, Hannam University 461-6 Jeonmin-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-811, Korea

(Received for review February 11, 2011; Revision received March 11, 2011; Accepted March 11, 2011)

요 약

본 연구에서는 가변부피 투시창이 설치되어 있는 고압 상평형 측정 장치를 사용하여 이산화탄소의 임계온도 이상과 디메틸 포름아마이드(DMF)의 임계온도 이하의 온도 범위에서 혼합물의 조성을 변화시키면서 이산화탄소와 디메틸포름아마이드 혼합물의 기포점 압력을 측정하였다. 실험적으로 측정된 기포점 압력 데이터를 Peng-Robinson 상태방정식에 상관시킴으로 써 기포점 조성과 평형을 이루는 이슬점 조성을 추정하였다. 실험적으로 측정된 기포점 압력은 Peng-Robinson 상태방정식 으로 계산한 결과와 매우 잘 일치하였다. 가변부피 투시창이 설치되어 있는 고압 상평형 실험장치는 고압의 압축유체 혼합물 의 기포점을 매우 쉽고 빠르게 측정할 수 있는 방법이라고 할 수 있다.

주제어: 기포점 압력, 이산화탄소, 디메틸포름아마이드, 가변부피 투시창, Peng-Robinson 상태방정식

Abstract : The bubble point pressures of binary mixtures of carbon dioxide (CO_2) and N_2N_2 -dimethylformamide (DMF) were measured by using a high-pressure experimental apparatus equipped with a variable-volume view cell, at various CO_2 compositions in the range of temperatures above the critical temperature of CO_2 and below the critical temperature of DMF. The experimental bubble point pressure data were correlated with the Peng-Robinson equation of state (PR-EOS) to estimate the corresponding dew point compositions at equilibrium with the bubble point compositions. The experimentally measured bubble point pressures gave good agreement with those calculated by the PR-EOS. The variable-volume view cell equipment was verified to be an easy and quick way to measure the bubble point pressures of high-pressure compressible fluid mixtures.

Keywords : Bubble point pressure, Carbon dioxide, *N*,*N*-dimethylformamide, Variable-volume view cell, Peng-Robinson equation of state

1. 서 론

환경 친화적이고 청정기술적 공정인 초임계유체 추출은 용 해력을 향상시키고 원하는 성분에 대한 추출 선택성을 높이 기 위하여 종종 조용매(co-solvent)의 존재 하에서 수행된다. 조용매는 보통 끓는점이 높고 특별한 화학적 기능을 가지는 것이 일반적이다. 압축성 유체와 저휘발성 조용매 혼합물에 대한 고압 기액평형 데이터는 초임계 조건 하에서의 추출 공 정을 설계하기 위해서 필수적으로 요구되는 데이터이다[1-3]. 고압에서 압축성 유체와 저휘발성 유기용매 혼합물의 기액 평형 데이터를 실험적으로 측정하기 위해서 일반적으로 고정 된 부피를 가진 셀이 장착된 순환형 장치를 사용한다. 그러나 이러한 전통적인 방법은 기상과 액상을 혼합시키기 위해서 기체 혼합물과 액체 혼합물을 순환시키는 동안 평형을 보장 하기 위해 충분한 평형시간을 필요로 한다. 또한 이 방법을 사용하는 경우 액상과 기상으로부터 샘플을 동시에 그리고 정 확하게 취해서 샘플의 조성을 분석하여야 한다. 반면에, 가변 부피 투시 셀(variable-volume view cell)이 장착된 상평형 측정 장치는 고압 상태에 있는 압축유체 혼합물의 상거동을 측정 할 수 있는 매우 간편하면서도 빠른 방법으로 알려져 있다

^{*} To whom correspondence should be addressed. E-mail: bclee@hannam.kr

[4,5]. 조성이 알려진 유체 혼합물을 포함하고 있는 셀의 부피 를 변화시키면서 셀에 설치되어 있는 투시창을 통하여 셀 안 에서 일어나고 있는 상변화를 관찰함으로써 혼합물의 상평형 거동을 매우 쉽게 측정할 수 있다. 가변부피 셀을 사용하는 장점은 실험하는 동안 시스템의 농도가 일정하게 유지된다는 것이다.

본 연구에서는 가변부피 투시 셀이 장착된 고압 상평형 측 정 장치를 사용하여 이산화탄소(CO₂)의 임계온도 이상과 디 메틸포름아마이드(*N*,*N*-dimethylformamide, DMF)의 임계온도 이하의 온도 범위에서 혼합물의 조성을 변화시키면서 CO₂와 DMF 혼합물의 기포점 압력을 측정하였다. 실험적으로 측정 된 기포점 압력 데이터를 Peng-Robinson 상태방정식에 상관 시킴으로써 기포점 조성과 평형을 이루는 이슬점 조성을 추 정하였다.

2. 실 험

본 연구에서 사용한 CO2 기체(순도 99.88%)와 무수 DMF(순 도 99.8%)는 각각 명신종합가스(경남 양산시 소재)와 Aldrich Chemical 사로부터 구입하였다. 시약 및 가스는 더 이상의 정 제 없이 그대로 사용하였다. CO2와 DMF 이성분계 혼합물의 상거동을 측정하기 위한 실험장치는 가변부피 투시 셀이 장 착된 고압 상평형 측정 장치로서 장치의 개략도를 Figure 1에 나타내었다. 본 실험 장치와 실험 방법에 대한 상세한 묘사는 본 연구실에서 발표한 다른 논문에도 설명되어 있다[4-8]. 이 장치 중 가장 핵심적인 부분인 가변부피 투시 셀은 내경 16 mm와 외경 70 mm의 크기와 약 31 cm³의 내부 부피를 가진 실린더 모양의 고압용기이다. 셀의 부피를 변화시키기 위하 여 셀 안에 피스톤을 설치하였으며, pressure generator (High Pressure Equipment Co. model 50-6-15)는 물을 압축시켜 피스 톤을 이동시킴으로서 셀 내부의 부피를 감소시켜 셀의 압력 을 높이거나 낮추는 역할을 한다. 가변부피 투시 셀의 가장 큰 특징은 실험하는 동안 시스템의 농도를 일정하게 유지시

켜 준다는 것이다. 셀의 내부를 관찰할 수 있도록 셀의 한쪽 에 사파이어 투시 창을 설치하였고, 압력은 ±0.05 MPa의 정 밀도를 가진 정밀 압력계(Dresser Heise model CC-12-G-A-02B)로 측정하였으며, 실험 온도는 셀 내부로 연결한 RTD (Pt-100Ω)로 감지하여 ±0.1 K의 정확도로 측정하였다. 셀의 온도는 온도조절장치가 부착된 강제순환식 air bath를 사용하 여 일정하게 유지시켰다. Borescope (Olympus model R080-044-000-50)와 CCD 카메라(WAT-202B)를 모니터에 연결하 여 투시 창을 통해 셀 내부에서 일어나는 상거동을 육안으로 관찰하였으며, 셀 내부의 용액을 혼합시키기 위하여 셀의 아 래쪽에 마그네틱 교반기를 설치하였다.

본 연구에서 가변부피 투시 셀 장치를 사용하여 CO₂ + DMF 혼합물의 상거동을 측정하기 위한 실험방법은 기포점(bubble point) 측정 방법이다. 이 방법은 온도를 일정하게 유지시키면 서 조성을 알고 있는 CO2와 DMF 혼합물을 가압하여 단일상 으로 만든 후 압력을 서서히 감소시키면 기포들이 발생하기 시작하는 압력에 도달하는데, 이때의 압력을 기포점 압력이 라고 한다. 온도와 혼합물의 조성을 변화시키면서 기포점 압 력을 측정하였는데, 그 실험방법을 간략하게 설명하면 다음 과 같다. 먼저 gas-tight syringe를 사용하여 임의의 양의 DMF 시료를 취하고 질량을 측정한 후 이를 stirring bar와 함께 가 변부피 셀 안으로 넣는다. 주입된 DMF의 질량은 ±0.1 mg까 지 측정할 수 있는 정밀 저울(AND model HM-300)을 사용하 여 측정하였다. 피스톤, 오링, 사파이어 투시창을 가변부피 셀 안에 장착한 후, 셀을 air bath 내부에 장착한다. 다음으로 CO2 기체 주입용 샘플 실린더를 셀에 연결한 후 CO2를 셀 안 으로 주입한다. 정밀 저울을 사용하여 주입하기 전과 후의 CO2 샘플 실린더의 무게를 측정하면 주입된 CO2의 질량이 결정 된다. 주입 라인에서 발생하는 CO2 기체의 손실을 방지하기 위하여, CO2 기체를 주입한 후 샘플 실린더를 바로 액체 질소 로 채워진 Dewer flask 안으로 실린더를 담가 주입 라인에 있 는 CO2 기체를 다시 실린더 안으로 완전히 회수하였다.



Figure 1. A schematic diagram of the experimental apparatus: (1) variable-volume view cell; (2) piston; (3) spin bar; (4) sapphire window; (5) magnetic stirrer; (6) temperature indicator; (7) borescope; (8) CCD camera; (9) light source; (10) monitor; (11) CO₂ sample cylinder; (12) Dewar flask; (13) Heise pressure gauge; (14) water; (15) pressure generator; (16) air bath; (17) heater and fan; (18) temperature controller.

시스템의 온도가 원하는 온도에서 일정하게 유지될 때, 시 스템의 압력을 변화시키면서 조성이 일정하게 유지되는 CO₂ + DMF 혼합용액의 상변화를 관찰하였다. 먼저 시스템의 압 력을 계속 증가시키면 CO₂가 DMF에 용해되어 결국 셀 안에 있는 유체는 단일 균일상이 된다. 실험이 진행되는 동안 교반 기를 사용하여 셀 내부의 용액을 계속적으로 교반시킨다. 온 도가 일정하게 유지되고 혼합물 용액이 단일상으로 유지되면 압력을 서서히 낮춘다. 압력이 감소함에 따라 단일상으로부 터 아주 조그만 CO₂ 기포들이 나오기 시작하는 압력에 도달 하는데, 이 때의 압력이 기포점 압력이다. 일관된 측정을 재 현하기 위하여 모든 측정은 각 온도에서 최소한 두 번 이상 반복하였다. 기포점 압력 측정에 대한 불확실도는 0.02 MPa 였다. 온도를 약 5 K 간격으로 증가시키면서 같은 방법으로 기포점 압력을 측정하여 주어진 CO₂ 조성에서의 압력-온도 (P-T) 선도를 완성하였다.

3. 결과 및 고찰

상온에서 약 333.15 K까지의 온도 범위에서 5 K 간격으로 CO₂의 조성을 변화시켜 가면서 CO₂ + DMF 혼합물의 기포점 압력을 측정하였다. 실험 데이터를 Table 1에 수록하였으며, 이를 P-T 선도의 형태로 Figure 2에 도식적으로 나타내었다. 주어진 CO₂ 몰분율에 대하여 평형압력은 시스템의 온도가 증가함에 따라 증가하였다. 또한, 온도 변화에 따른 평형 압 력의 변화율, ($\partial P / \partial T$)_{x1}는 CO₂ 몰분율이 증가함에 따라 증가 하였다. Figure 3은 Table 1의 데이터를 여러 가지 온도에 대 하여 평형압력을 CO₂ 몰분율의 함수로 나타내 P - xy 선도로 표현한 것이다. CO₂의 조성이 작을 때, 평형압력은 상대적으 로 낮았다. 그러나 CO₂의 조성이 더 증가하면, 평형압력은 상 당히 증가하였다.

본 연구에서는 CO₂ + DMF 계의 기포점만을 실험적으로 측정하였고 이슬점은 측정하지 않았다. 대신 열역학 모델을 사 용하여 기포점 데이터로부터 이슬점을 추산하였다. 본 연구 에서 사용한 열역학 모델은 널리 알려져 있는 Peng-Robinson equation of state (PR-EOS)이다. 실험으로부터 얻은 기포점



Figure 2. Experimental bubble point pressures of $CO_2 + DMF$ mixtures at different CO_2 mole fractions.

데이터를 PR-EOS에 상관시켜 기-액 상평형 계산을 수행하였 다. PR-EOS는 다음과 같다[9].

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V(V+b) + b(V-b)}$$
(1)

혼합물의 매개변수, a와 b를 계산하기 위하여 다음의 혼합 법칙을 사용하였다.

$$a = \sum_{i} \sum_{j} z_i z_j a_{ij} \tag{2}$$

$$a_{ij} = (a_{ii}a_{jj})^{1/2}(1 - k_{ij})$$
(3)

$$b = \sum_{i} \sum_{j} z_i z_j b_{ij} \tag{4}$$

Table 1. Experimental bubble point data at various temperatures and CO_2 mole fractions (x_1) for the $CO_2 + DMF$ system

Mole fraction of			Bubble poir	t pressure [MP	a] at following	temperature		
CO_2, x_1	298.15 K	303.15 K	308.15 K	313.15 K	318.15 K	323.15 K	328.15 K	333.15 K
0.1509	2.11	2.12	2.18	2.26	2.36	2.47	2.59	2.72
0.2605	2.61	2.76	2.92	3.11	3.30	3.50	3.73	3.95
0.3657	3.03	3.25	3.44	3.75	4.06	4.35	4.70	5.01
0.4462	3.42	3.72	4.07	4.44	4.82	5.23	5.65	6.06
0.5269	3.89	4.25	4.66	5.13	5.59	6.08	6.58	7.11
0.5793	4.21	4.63	5.07	5.57	6.09	6.63	7.16	7.80
0.6367	4.52	4.99	5.52	6.06	6,63	7.27	7.88	8.50
0.6710	4.71	5.19	5.69	6.36	6.92	7.54	8.20	8.88
0.7172	4.97	5.54	6.06	6.70	7.38	8.04	8.72	9.50
0.7504	5.12	5.69	6.26	6.93	7.55	8.37	9.06	9.84
0.8415	5.65	6.26	6.89	7.62	8.37	9.17	10.06	10.94
0.8789	5.76	6.40	7.09	7.82	8.66	9.49	10.37	11.30



Figure 3. P-xy diagram at different temperatures for $CO_2 + DMF$ system. The symbols are experimental bubble points, and the lines are the bubble point and dew point curves correlated by the PR-EOS.

$$b_{ij} = \left(\frac{b_i + b_j}{2}\right) (1 - l_{ij}) \tag{5}$$

식 (2)와 식 (4)에서 z_i는 액상 또는 기상의 몰분율(x_i 또는 y_i)이다. 또한 식 (4)에서 b_{ii} = b_i와 b_{jj} = b_j이다. 위의 혼합법칙 은 실험 데이터와의 상관에 의해 결정되어야 하는 2개의 이 성분 상호작용 매개변수(binary interaction parameter), k_{ij}와 l_{ij} 를 포함하고 있다. PR-EOS에 대한 순수성분 매개변수, a_{ii}와 b_i에 대한 표현은 분자열역학에 대한 모든 교과서에 잘 나타 나 있기 때문에 본 논문에는 수록하지 않았다.

순수성분 매개변수 값을 얻기 위해서는 순수성분에 대한 임계 온도(*T_c*), 임계 압력(*P_c*) 및 이심인자(acentric factor, ω) 값들이 필요하다. 이 값들은 CO₂에 대해 모든 핸드북과 교과 서에 잘 나타나 있지만 DMF에 대해서는 잘 알려져 있지 않 다. CO₂의 임계성질 및 이심인자 데이터는 Poling 등[10]으로 부터 얻었다. DMF의 경우, 임계온도와 표준 끓는점(*T_b*) 데이 터는 NIST Chemistry webbook[11]으로부터 얻었으며, 임계 압력은 Celanese Chemicals[12]로부터 얻었다. 그러나 DMF에 대한 이심인자 데이터는 위 문헌에 보고되어 있지 않아 이를 추정하여야 한다. 본 연구에서는 DMF에 대한 이심인자 값을 추산하기 위하여 아래에 주어진 Ambrose-Walton의 대응상태 (corresponding states) 방법을 사용하였다[10].

$$\omega = -\frac{\ln(P_c/1.01325) + f^{(0)}(T_{br})}{f^{(1)}(T_{br})}$$
(6)

$$T_{br} = \frac{T_b}{T_c} \tag{7}$$

Table 2. Critical properties and acentric factor of CO2 and DMF

Compound	T_c/K	P_c / MPa	T_b / K	ω
CO ₂	304.1	7.38		0.239
DMF	649.6	4.42	426	0.330

여기에서 P_c의 단위는 bar이고 T_b와 T_c의 단위는 Kelvin이 다. 식 (6)에 있는 함수 값들은 아래의 식들로부터 구한다.

$$f^{(0)}(T_{br}) = \frac{-5.97616\tau + 1.29874\tau^{1.5} - 0.60394\tau^{2.5} - 1.06841\tau^5}{T_{br}}$$
(8)

$$f^{(1)}(T_{br}) = \frac{-5.03365\tau + 1.11505\tau^{1.5} - 5.41217\tau^{2.5} - 7.46628\tau^5}{T_{br}}$$
(9)

$$\tau = 1 - T_{br} \tag{10}$$

CO₂와 DMF에 대하여 문헌으로부터 얻은 순수성분의 특성 값과 추산된 값들을 Table 2에 수록하였다.

PR-EOS를 사용하여 기-액 평형을 계산할 때 다음의 평형 관계식이 만족되어야 한다.

$$y_i \hat{\phi}_i^v = x_i \hat{\phi}_i^l$$
 (*i* = 1, 2) (11)

여기에서, ϕ_i^2 와 ϕ_i^1 는 각각 기상과 액상에서의 혼합물 중 성 분 i의 퓨가시티 계수이며, PR-EOS를 적용한 퓨가시티 계수 표현식도 대부분의 분자열역학 교과서에 잘 나타나 있기 때 문에 본 논문에는 수록하지 않았다. PR-EOS를 사용하여 기-액 평형을 잘 해석하기 위해서는 먼저 식 (3)과 식 (5)에 주어 진 이성분 상호작용 매개변수, k_i 와 l_i 값을 결정하여야 한다. 본 연구에서는 기포점 실험 데이터를 PR-EOS 모델에 상관시 켜 k_i 와 l_i 최적값을 구하였다. 이를 위하여 IMSL/Math library 의 UNLSF subroutine (Levenberg-Marquardt algorithm을 이용 한 비선형 최소자승 문제 풀이법)을 사용하였다[13,14]. 기포점 실험 데이터를 PR-EOS에 대입시키고 다음의 목적함수를 최 소화하는 k_i 와 l_i 최적값을 얻었다.

$$F = \sum_{i=1}^{N} \frac{\left| P_i^{calc} - P_i^{exp} \right|}{P_i^{exp}}$$
(12)

여기서, P_i^{exp} 는 실험값이고 P_i^{calc} 는 PR-EOS에 의한 계산값 이며, N은 데이터 포인트의 개수다. 각각의 온도에서 이렇게 구한 k_{ij} 와 l_{ij} 최적값을 Table 3에 수록하였으며, 이 값들을 이 성분계 기-액 평형은 식 (11)에 의해 계산되었다. 고정된 온도 와 액상 조성(x_i)에서 식 (11)을 만족시키는 압력과 기상 조성 (y_i)을 계산하였다. x_i 를 0부터 1까지 작은 간격으로 변화시키 면서 같은 계산을 반복함으로서 P - xy 선도를 완성하였다. 이 계산을 위해서 IMSL/Math library의 NEQNF subroutine (modified Powell hybrid algorithm을 이용한 비선형 연립방정

Binary interaction	Т/К							
parameter	298.15	303.15	308.15	313.15	318.15	323.15	328.15	333.15
k ₁₂	0.02017	0.02211	0.02176	0.02422	0.02390	0.02469	0.02373	0.02399
<i>l</i> ₁₂	-0.05737	-0.05040	-0.04708	-0.04322	-0.04216	-0.04024	-0.04094	-0.04020

Table 3. Binary interaction parameters of the PR-EOS for the CO₂ + DMF system

Table 4. Equilibrium pressures (P^{calc}) and vapor phase compositions (y_1^{calc}) calculated by the PR-EOS for the CO₂ + DMF system

Mole Fraction of	298.1	15 K	303.1	15 K	308.1	.5 K	313.1	5 K	
CO_2, x_1	P ^{calc} /MPa	y_1^{calc}	P ^{calc} /MPa	y_1^{calc}	P ^{calc} /MPa	y_1^{calc}	P ^{calc} /MPa	y ₁ ^{calc}	
0.1509	1.66	0.99942	1.69	0.99925	1.76	0.99904	1.85	0.99879	
0.2605	2.55	0.99949	2.65	0.99935	2.80	0.99917	2.98	0.99895	
0.3657	3.22	0.99949	3.42	0.99934	3.66	0.99916	3.94	0.99892	
0.4462	3.65	0.99947	3.94	0.99931	4.24	0.99911	4.62	0.99885	
0.5269	4.04	0.99944	4.41	0.99927	4.79	0.99904	5.25	0.99872	
0.5793	4.27	0.99943	4.70	0.99924	5.13	0.99898	5.64	0.99862	
0.6367	4.48	0.99941	5.00	0.99919	5.49	0.99890	6.06	0.99848	
0.6710	4.66	0.99939	5.17	0.99916	5.70	0.99884	6.31	0.99837	
0.7172	4.85	0.99938	5.41	0.99912	5.97	0.99876	6.63	0.99821	
0.7504	4.99	0.99936	5.57	0.99909	6.17	0.99869	6.85	0.99806	
0.8415	5.38	0.99933	6.02	0.99899	6.69	0.99845	7.45	0.99752	
0.8789	5.55	0.99933	6.21	0.99895	6.91	0.99833	7.68	0.99720	
				202.15 W		200.15 1			
Mole Fraction of	318.		323.	ISK	328.	5 K	333.1	5 K	
CO_2, x_1	P ^{calc} /MPa	calc	P ^{calc} /MPa	, calc	P ^{calc} /MP ₂	121 calc	Deale / CD	calc	
— ,		<u> </u>	1 /1/11 4	<u> </u>	1 /1114	yı	P /MPa	<u> </u>	
0.1509	1.96	0.99849	2.06	0.99814	2.20	0.99772	2.32	<u> </u>	
0.1509 0.2605	1.96 3.18	0.99849 0.99868	2.06 3.38	0.99814 0.99836	2.20 3.61	0.99772 0.99797	2.32 3.84	<u> </u>	
0.1509 0.2605 0.3657	1.96 3.18 4.23	0.99849 0.99868 0.99863	2.06 3.38 4.54	0.99814 0.99836 0.99828	2.20 3.61 4.87	0.99772 0.99797 0.99784	2.32 3.84 5.20	<u>yı</u> 0.99722 0.99751 0.99732	
0.1509 0.2605 0.3657 0.4462	1.96 3.18 4.23 4.98	0.99849 0.99868 0.99863 0.99851	2.06 3.38 4.54 5.37	0.99814 0.99836 0.99828 0.99810	2.20 3.61 4.87 5.78	0.99772 0.99797 0.99784 0.99758	2.32 3.84 5.20 6.20	<u>yı</u> 0.99722 0.99751 0.99732 0.99696	
0.1509 0.2605 0.3657 0.4462 0.5269	1.96 3.18 4.23 4.98 5.70	0.99849 0.99868 0.99863 0.99851 0.99832	2.06 3.38 4.54 5.37 6.18	0.99814 0.99836 0.99828 0.99810 0.99781	2.20 3.61 4.87 5.78 6.67	0.99772 0.99797 0.99784 0.99758 0.99716	2.32 3.84 5.20 6.20 7.18	<i>y</i> 1 0.99722 0.99751 0.99732 0.99696 0.99637	
0.1509 0.2605 0.3657 0.4462 0.5269 0.5793	1.96 3.18 4.23 4.98 5.70 6.15	0.99849 0.99868 0.99863 0.99851 0.99832 0.99815	2.06 3.38 4.54 5.37 6.18 6.69	0.99814 0.99836 0.99828 0.99810 0.99781 0.99755	2.20 3.61 4.87 5.78 6.67 7.23	0.99772 0.99797 0.99784 0.99758 0.99716 0.99678	2.32 3.84 5.20 6.20 7.18 7.81	<i>y</i> ₁ 0.99722 0.99751 0.99732 0.99696 0.99637 0.99582	
0.1509 0.2605 0.3657 0.4462 0.5269 0.5793 0.6367	1.96 3.18 4.23 4.98 5.70 6.15 6.63	0.99849 0.99868 0.99863 0.99851 0.99832 0.99815 0.99792	2.06 3.38 4.54 5.37 6.18 6.69 7.24	0.99814 0.99836 0.99828 0.99810 0.99781 0.99755 0.99717	2.20 3.61 4.87 5.78 6.67 7.23 7.85	0.99772 0.99797 0.99784 0.99758 0.99716 0.99678 0.99621	2.32 3.84 5.20 6.20 7.18 7.81 8.49	y1 0.99722 0.99751 0.99732 0.99696 0.99637 0.99582 0.99498	
0.1509 0.2605 0.3657 0.4462 0.5269 0.5793 0.6367 0.6710	1.96 3.18 4.23 4.98 5.70 6.15 6.63 6.91	0.99849 0.99868 0.99863 0.99851 0.99832 0.99815 0.99792 0.99774	2.06 3.38 4.54 5.37 6.18 6.69 7.24 7.56	0.99814 0.99836 0.99828 0.99810 0.99781 0.99755 0.99717 0.99688	2.20 3.61 4.87 5.78 6.67 7.23 7.85 8.21	0.99772 0.99797 0.99784 0.99758 0.99716 0.99678 0.99678 0.99621 0.99575	2.32 3.84 5.20 6.20 7.18 7.81 8.49 8.90	<i>y</i> 1 0.99722 0.99751 0.99732 0.99696 0.99637 0.99582 0.99498 0.99431	
0.1509 0.2605 0.3657 0.4462 0.5269 0.5793 0.6367 0.6710 0.7172	1.96 3.18 4.23 4.98 5.70 6.15 6.63 6.91 7.28	0.99849 0.99868 0.99863 0.99851 0.99832 0.99815 0.99792 0.99774 0.99744	2.06 3.38 4.54 5.37 6.18 6.69 7.24 7.56 7.99	0.99814 0.99836 0.99828 0.99810 0.99781 0.99755 0.99717 0.99688 0.99637	2.20 3.61 4.87 5.78 6.67 7.23 7.85 8.21 8.69	0.99772 0.99797 0.99784 0.99758 0.99716 0.99678 0.99678 0.99621 0.99575 0.99495	P /MPa 2.32 3.84 5.20 6.20 7.18 7.81 8.49 8.90 9.45 1	y1 0.99722 0.99751 0.99732 0.99696 0.99637 0.99582 0.99498 0.99431 0.99308	
0.1509 0.2605 0.3657 0.4462 0.5269 0.5793 0.6367 0.6710 0.7172 0.7504	1.96 3.18 4.23 4.98 5.70 6.15 6.63 6.91 7.28 7.54	0.99849 0.99868 0.99863 0.99851 0.99832 0.99815 0.99792 0.99774 0.99744 0.99718	2.06 3.38 4.54 5.37 6.18 6.69 7.24 7.56 7.99 8.29	0.99814 0.99836 0.99828 0.99810 0.99781 0.99755 0.99717 0.99688 0.99637 0.99590	2.20 3.61 4.87 5.78 6.67 7.23 7.85 8.21 8.69 9.03	0.99772 0.99797 0.99784 0.99758 0.99716 0.99678 0.99678 0.99621 0.99575 0.99495 0.99418	P /MPa 2.32 3.84 5.20 6.20 7.18 7.81 8.49 8.90 9.45 9.83	y1 0.99722 0.99751 0.99732 0.99696 0.99637 0.99582 0.99498 0.99431 0.99308 0.99186	
0.1509 0.2605 0.3657 0.4462 0.5269 0.5793 0.6367 0.6710 0.7172 0.7504 0.8415	1.96 3.18 4.23 4.98 5.70 6.15 6.63 6.91 7.28 7.54 8.22	0.99849 0.99868 0.99863 0.99851 0.99832 0.99815 0.99792 0.99774 0.99774 0.99718 0.99607	2.06 3.38 4.54 5.37 6.18 6.69 7.24 7.56 7.99 8.29 9.07	0.99814 0.99836 0.99828 0.99810 0.99781 0.99755 0.99717 0.99688 0.99637 0.99590 0.99371	2.20 3.61 4.87 5.78 6.67 7.23 7.85 8.21 8.69 9.03 9.93	0.99772 0.997772 0.99797 0.99784 0.99758 0.99716 0.99678 0.99678 0.99621 0.99575 0.99495 0.99418 0.99032	2.32 3.84 5.20 6.20 7.18 7.81 8.49 8.90 9.45 9.83 10.84	y1 0.99722 0.99751 0.99696 0.99696 0.99637 0.99582 0.99498 0.99431 0.99308 0.99186 0.98548	

식 풀이법)을 사용하였다[13,14].

298.15 K부터 333.15 K까지의 여러 온도에서 CO₂ + DMF 계에 대하여 PR-EOS를 사용하여 계산한 P - xy 선도를 실험 값과 함께 Figure 3에 나타냈으며, 기포점에서 PR-EOS로부터 얻은 기포점에서의 평형압력과 기포점에 대응하는 기상 조성 (이슬점 조성) 값들을 Table 4에 수록하였다. Figure 3에서 실 선은 기포점 곡선과 이슬점 곡선을 나타내고 있으며, 기포점 곡선과 이슬점 곡선이 만나는 점이 혼합물의 임계점에 해당 된다. Figure 3에서 볼 수 있듯이 모든 온도에서 실험값과 계 산값이 매우 잘 일치하는 것을 볼 수 있다. Table 4에 나타나 있듯이 PR-EOS를 사용하여 계산된 기포점에 대응하는 이슬 점 조성(y)은 모든 온도에서 0.98 이상의 값을 보였으며, 이는 CO₂에 비해 매우 비휘발성인 DMF의 끓는점이 매우 높고 증 기압이 매우 낮아 CO₂ 합량이 높은 증기상에 DMF가 존재할 가능성이 매우 낮기 때문이다. PR-EOS를 사용한 모델링 결 과를 보다 정량적으로 보여주기 위하여 각각의 온도에서 기포

Table 5. Deviations between experimental and calculated values in equilibrium pressures for the CO_2 + DMF system

• •	•
<i>T</i> /K	AAD ^a / %
298.15	4.8
303.15	4.4
308.15	3.9
313.15	3.5
318.15	3.1
323.15	2.9
328.15	2.5
333.15	2.3
average	3.4
323.15 328.15 333.15 average	2.9 2.5 2.3 3.4

^a Average absolute deviation, which is defined as:

 $AAD = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} \frac{|P_i^{code} - P_i^{exp}|}{P_i^{exp}} \times 100 \text{ (N: number of data points).}$

점 압력의 실험값과 계산값 사이의 차이, 즉 편차(deviation)를

계산하였으며, 그 결과를 Table 5에 나타냈다. 전체 온도 범위에서 실험치 대비 5% 이하의 계산치 편차를 보여주고 있으며, 특히 온도가 증가함에 따라 그 편차는 감소하였다. 따라서 본 연구에서 사용한 PR-EOS는 넓은 온도, 압력 및 CO₂ 조성 범 위에서 CO₂ + DMF 혼합물의 기액 평형 데이터를 만족스럽 게 모델링할 수 있다고 볼 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 가변부피 투시 셀이 장착된 고압 상평형 측 정장치를 사용하여 CO,와 DMF 이성분계 혼합물의 기포점을 측정하였다. CO2의 조성과 온도를 변화시키면서 혼합물의 기 포점 압력을 측정하였으며, 혼합법칙에 2개의 이성분 상호작 용 매개변수를 포함하고 있는 Peng-Robinson 상태방정식에 실험 데이터를 상관시켜 기포점 및 기포점과 평형을 이루는 이슬점을 계산하였다. PR-EOS를 사용하여 계산한 CO₂ + DMF 혼합물의 기포점은 실험값과 매우 잘 일치하는 것을 알 수 있 었다. 주어진 CO2 조성에 대하여 평형압력은 시스템의 온도 가 증가함에 따라 증가하였으며, 일정한 온도에서 CO2의 조 성이 증가함에 따라 혼합물의 평형 압력은 상당히 증가하였 다. 결국 가변부피 투시 셀 장치를 사용하면 이성분계 혼합물 의 기포점을 여러 온도와 조성에 대하여 매우 용이하게 측정 할 수 있었다. 본 연구를 통하여 얻은 CO2 + DMF 혼합물에 대한 상거동 결과는 CO2를 역용매로 사용하고 DMF를 용매 로 사용하여 유기물질 입자를 제조하는 초임계 재결정 공정 개발을 위해 필수적인 기초 자료로 활용될 수 있다.

감 사

본 연구는 한남대학교 2010학년도 교비학술연구비의 지원 으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

 Chang, C. J., and Chen, C. Y., "Solubilities of Carbon Dioxide and Nitrous Oxide in Cyclohexanone, Toluene, and N,N-Dimethylformamide at Elevated Pressures," *J. Chem. Eng. Data*, 40, 850-855 (1995).

- Duran-Valencia, C., Valtz, A., Galicia-Luna, L. A., and Richon, D., "Isothermal Vapor-Liquid Equilibria of the Carbon Dioxide (CO₂)-N,N-Dimethylformamide (DMF) System at Temperatures from 293.95 K to 338.05 K and Pressures up to 12 MPa," J. Chem. Eng. Data, 46, 1589-1592 (2001).
- He, L. J., Chen, G. M., and Cui, X. L., "Vapor--liquid equilibria for R22 + N,N-dimethylformamide system at temperatures from 283.15 to 363.15K," *Fluid Phase Equil.*, 266, 84-89 (2008).
- Lee, B.-C., and Cho, C.-H., "Measurement of Bubble Point Pressures and Critical Points of Carbon Dioxide and Chlorodifluoromethane Mixtures Using the Variable-Volume View Cell Apparatus," *Korean J. Chem. Eng.*, 17, 510-515 (2000).
- Ahn, J.-Y., and Lee, B.-C., "Measurement of Bubble Points of Dimethyl Carbonate and Carbon Dioxide Mixtures," J. Korean Ind. Eng. Chem., 20, 94-98 (2009).
- Shin, E.-K., Oh, D.-J., and Lee, B.-C., "Phase Behavior of Simvastatin Drug in Mixtures of Dimethyl Ether and Supercritical Carbon Dioxide," *Clean Technol.*, 13, 237-243 (2007).
- Oh, D.-J., Lee, B.-C., and Hwang, S.-J., "Solubility of Simvastatin and Lovastatin in Mixtures of Dichloromethane and Supercritical Carbon Dioxide," *J. Chem. Eng. Data*, **52**, 1273-1279 (2007).
- Shin, E.-K., Lee, B.-C., and Lim, J. S., "High-Pessure Solubilities of Carbon Dioxide in Ionic Liquids: 1-Alkyl-3-methylimidazolium bis (Trifluoromethylsulfonyl)imide," J. Supercrit. Fluids, 45, 282-292 (2008).
- Prausnitz, J. M., Lichtenthaler, R. N., and de Azevedo, E. G., Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria, 3rd ed., Prentice-Hall, NJ, 1999, pp. 718-723.
- Poling, B. E., Prausnitz, J. M., and O'Connell, J. P., The Properties of Gases and Liquids, 5th ed., McGraw-Hill, NY, 2001, pp. 2.23-2.26.
- 11. http://www.webbook.nist.gov.
- 12. http://www.chemvip.com.
- Winnick, J., Chemical Engineering Thermodynamics, John Wiley & Sons, New York, NY, 1997, pp. 451-463.
- IMSL Math/Library: Fortran Subroutines for Mathematical Applications, Vol. 2, Visual Numerics, Inc., 1994.