

1-Propanol / CO₂ 이성분계의 고압 상거동

한창남 · 강춘형*[†]

전남대학교 신화학소재공학과
500-757 광주광역시 북구 용봉동 300번지
*전남대학교 응용화학공학부
500-757 광주광역시 북구 용봉동 300번지
(2010년 6월 17일 접수, 2010년 7월 9일 채택)

High-pressure Phase Behavior of 1-propanol / Carbon Dioxide Binary System

Chang-Nam Han and Choon-Hyoung Kang*[†]

Department of Advanced Chemical and Engineering Chonnam National University, 300, Yongbong-dong, Buk-gu, Gwangju 500-757, Korea
*School of Applied Chemical Engineering, Chonnam National University, 300, Yongbong-dong, Buk-gu, Gwangju 500-757, Korea
(Received 17 June 2010; accepted 9 July 2010)

요 약

본 연구에서는 가변부피 투시셀이 장착된 고압 상평형 장치를 사용하여 초임계 용매인 이산화탄소와 1-propanol의 기액 상평형 거동을 관찰하였다. 이산화탄소와 1-propanol 이성분계에 대하여 온도 305.15 K, 313.15 K, 323.15 K, 333.15 K와 압력 2~11 MPa 범위까지의 실험 결과를 압력-조성(P-x)과 압력-온도(P-T)의 평형 곡선으로 나타내었다. 온도가 증가함에 따라서 혼합물 임계압력도 증가하였고 이산화탄소와 1-propanol계 혼합물의 P-T 곡선은 전형적인 type-II의 유형을 나타내었다. Peng-Robinson 상태방정식을 이용하여 실험 결과를 적합하여 결정된 최적 파라미터 값은 각각 $k_{ij}=0.116$ 와 $\eta_{ij}=-0.065$ 이었으며 Peng-Robinson 상태방정식에 적용하여 계산된 예측치는 실험결과와 비교적 좋은 일치치를 보였다.

Abstract – High-pressure phase behavior for the binary mixture of 1-propanol with supercritical CO₂ has been measured by means of a high-pressure phase equilibrium apparatus equipped with a variable-volume view cell. The equilibrium loci of the pressure - composition and pressure - temperature were obtained for the binary mixture of 1-propanol + CO₂ system at 305.15 K, 313.15 K, 323.15 K and 333.15 K, and from 2 MPa to 11 MPa. The critical temperature of the mixture increased with the temperature. The pressure-composition line for the binary mixture of CO₂-1-propanol system showed a typical type-II phase behavior. The experimental P-x envelopes were correlated by using the Peng-Robinson equation of state in a satisfactory manner to obtain the parameters with $k_{ij}=0.116$ and $\eta_{ij}=-0.065$.

Key words: High Pressure, Variable-volume Cell, VLE Envelope, CO₂, 1-propanol

1. 서 론

초임계 유체는 임계온도와 임계압력 이상의 유체로 정의되며 일반적인 유체와는 다른 특성을 가진다. 일반적인 액체 용매의 경우 비압축성 유체로 물성의 커다란 변화를 기대하기 어렵다. 그러나 초임계 유체는 기체에 가까운 저밀도 상태에서부터 액체에 가까운 고밀도 상태까지 연속적인 변화가 가능하다. 분자간의 상호 인력과 유체의 밀도나 점도, 확산계수, 용해도 등의 물성이 변화가 가능하며, 이는 압력과 온도를 변화시켜 용매의 물성을 조절할 수 있다는 것을 의미한다[1]. 일반적으로 용매의 용해력은 용매의 밀도와 관련을 가지고 있다. 그러므로 액체와 비슷한 밀도를 가지는 초임계 유체

는 액체용매가 고체를 용해하는 특징을 가진다. 초임계 유체를 반응매로 사용하여 용해력을 급격히 저하시키는 원리를 이용하면 물질의 재결정화 공정에도 이용이 가능하다. 또한 점도가 작고 침투성과 확산계수가 크기 때문에 빠른 평형에 도달할 수 있으며, 액체용매를 사용할 때 나타나는 표면장력에 의한 젖음 문제가 일어나지 않는 장점을 가진다[2,3].

추출공정 등에서 사용되는 일반적인 유기용매는 가연성이나 잔존용매의 독성 등이 단점으로 알려져 있다. 이산화탄소의 경우에는 무독성과 저렴한 가격뿐만 아니라 낮은 임계온도(31.1 °C)를 가지고 있기 때문에 열로 인해 쉽게 변성되는 물질이나 의약품 등의 미세 입자를 제조하는 공정에 많은 연구가 이루어지고 있다[4,5]. 또한 추출 후 대기압으로 감압하여 회수가 용이하고 재사용이 가능하다는 장점을 가지고 있다.

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: chkang@chonnam.ac.kr

초임계 유체를 이용하는 기술은 높은 용해력, 물질 이동과 열 이동이 빠르고, 저점도, 고확산 계수로 인한 미세공으로 빠른 침투성 등 초임계유체의 장점을 이용한 기술로서 기존의 반응 및 분해, 추출, 증류, 결정화, 흡수, 흡착, 건조, 세정 등의 공정에 저효율, 저품질, 저속, 환경에 악영향 등과 같은 기술적 어려움을 해결할 수 있는 새로운 혁신 기술로서 주목받고 있다[6].

초임계 유체를 활용한 공정의 설계와 운전의 최적화를 위해서는 대상 물질에 대한 열역학적 물성과 상평형자료 등이 필요하며 특히 임계점에 대한 정확한 정보가 필수적이다. 특히, 실험적으로 결정된 한정된 조건에서의 열역학적 물성 및 상평형 자료를 열역학 모델을 이용하여 상관관계화하면 보다 확장된 영역에서의 최적의 운전조건을 확인할 수도 있다. 그러므로 측정된 데이터를 적절히 나타낼 수 있는 열역학적 모델의 선택과 그것을 이용한 데이터의 상관관계화도 매우 중요하게 취급되어야 할 것이다.

본 연구는 가변부피 투시셀(variable-volume view cell)이 장착된 고압 상평형 장치를 사용하여 다양한 온도와 압력조건에서 초임계 용매인 이산화탄소와 1-propanol 이성분계의 상거동 자료를 얻는데 그 목적이 있다. 이는 시각적인 관찰에 의하여 상 경계와 임계점을 결정하는 측정방법으로 시료채취가 없이 온도와 압력을 조절하여 상거동을 측정한다. 실험 결과를 Peng-Robinson[7] 상태방정식에 적용하여 혼합물의 상호작용 파라미터를 구하고 실험 결과를 해석하고자 한다.

2. 실험

2-1. 시약 및 재료

본 연구에 사용된 1-propanol의 순도는 99.5%로 YAKURI Chemicals Co.(OSAKA JAPAN)에서 생산된 제품을 사용하였고, 초임계 용매인 이산화탄소의 순도는 99.99%로 대창가스에서 공급받아 사용하였다. 본 연구에 사용된 시약과 가스는 더 이상 정제 없이 사용하였다. 시약과 가스의 물성은 Table 1에 수록하였다.

2-2. 실험장치 및 방법

본 연구에서는 고압 상거동을 측정하기 위하여 가변부피 투시셀이 장착된 고압 상평형 장치를 사용하였다. Fig. 1에 실험 장치의 개략도를 나타냈다. 이 실험 장치는 온도 범위 상온에서 80 °C까지, 압력 범위는 상압에서 300 bar까지 측정할 수 있다. 평형 셀은 내부의 피스톤을 조작하여 부피를 자유롭게 변화시킴으로써 내부 시료의 조성을 일정하게 유지하면서 셀 내부의 압력을 조절할 수 있다. 비압축성 유체를 이용한 고압 발생기(High Pressure Equipment Co, 62-6-10 model)를 이용하여 셀 내부의 피스톤을 이동시킴으로써 부피변화에 따라서 셀 내부압력이 조절된다. 셀의 내부를 관찰하기 위하여 borescope(EFER endoscope, TS 080-000-55-044-FR model)을 사용하고 광원(EFER endoscope, VEGA 150 model)를 통해 내부로 조명을 비추는 후에 PC에 연결된 camera(Samsung, SCC-131A model)

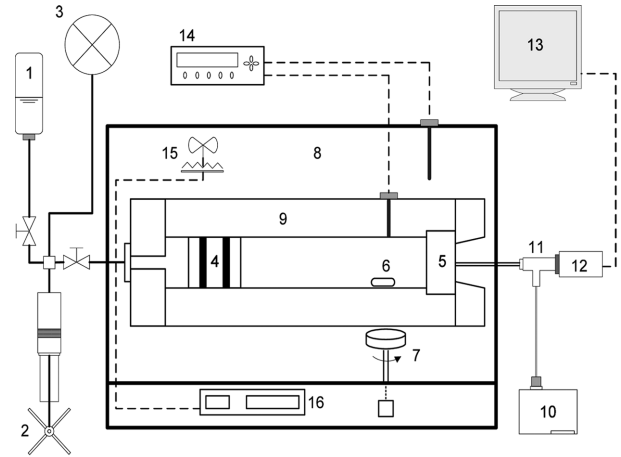


Fig. 1. Schematic diagram of the experimental apparatus.

- | | |
|-----------------------|---------------------------|
| 1. Water | 9. Variable-volume cell |
| 2. Pressure generator | 10. Light source |
| 3. Pressure gauge | 11. Bore scope |
| 4. Piston | 12. Camera |
| 5. Sapphire window | 13. Monitor |
| 6. Magnetic bar | 14. Temperature indicator |
| 7. Stirrer | 15. Heater |
| 8. Air bath | 16. Heating controller |

를 이용해서 셀에 부착된 sapphire window를 통하여 관찰한다. 셀의 조립 과정에서는 마이톤(viton)소재의 O-ring을 사용하여 밀봉하였다. 조립 시 셀 내부에 막대자석을 삽입하고 셀 내부에 주입된 이산화탄소와 1-propanol은 외부에 부착된 자석식 교반기를 사용해서 교반하며 조절장치로 교반속도를 조절하게 된다. 셀의 온도는 ± 0.1 °C의 온도조절이 가능한 강제 순환식 온도조절 장치가 부착된 air bath(Han Beak Scientific Co.)로 조절된다. 평형조 내부의 온도는 내부와 셀에 부착된 열전대를 이용하여 정밀온도계(Hart scientific Co, 1502A model)로 측정된다. 내부와 셀의 온도차가 없으면 평형 셀 온도가 안정된 것으로 간주하고 최소 눈금이 10 psi인 Precision Pressure Gauge(HEISE, CM-130994 model)를 사용하여 압력을 측정하였다.

실험에 앞서 조립된 셀 내부에 불필요한 물질(셀 내부의 공기)을 제거하기 위하여 고압 용기에 이산화탄소를 충전시킨 후에 셀의 내부로 흘러보냄과 동시에 배출 시키는 과정을 수행하였다. 실험용 주사기를 사용하여 셀 내부로 혼합 용액을 주입하였고 셀 내부로 주입하기 이전과 이후의 주사기 무게를 측정하여 주입량을 계산하였다. 이산화탄소는 먼저 고압 용기에 주입한 다음 혼합 용액이 들어 있는 셀 안으로 주입하였고 셀 안으로 주입 전 후의 무게를 전자저울로 측정하여 주입된 이산화탄소의 양을 계산하였다. 혼합 용액과 이산화탄소의 주입이 끝나면 평형조 내부에 장치를 완전하게 설치한다.

이산화탄소와 1-propanol 이성분계에 대한 혼합물의 비등점 측정은 셀의 온도를 측정하고자 하는 온도로 유지한 후에 셀 내부와 외부 온도가 평형을 이루게 되면 혼합용액에서 처음으로 기포가 생성되는 지점을 측정하였다. 이 과정에서 셀 내부의 조성은 변함이 없기 때문에 원하는 온도와 압력을 설정하면서 반복실험이 가능하다. 하나의 데이터를 결정하는데 최소 3회 이상 반복하여 측정하였고 평균값으로 데이터를 결정하였으며 다른 온도와 압력으로 변화시키면서 반복하여 수행하였다.

Table 1. Physical properties and acentric factor of materials used in this work[8]

Component	M.W	T_b (K)	T_c (K)	P_c (MPa)	acentric factor
CO ₂	44.01	195.0	304.1	7.38	0.225
1-Propanol	60.10	370.3	536.8	5.17	0.623

3. 결과 및 고찰

3-1. 1-propanol/이산화탄소 이성분계의 상거동

Van Konynenburg와 Scott[9]은 이성분계 혼합물의 대표적인 상도표를 다섯 가지로 분류하였고 Fig. 2에서는 type-I과 type-II의 상도표를 나타냈다[10]. Type-I 유형의 상거동은 두 용매가 액체로 혼합될 수 있을 때 만들어지는 유형이며 type-II 유형의 상거동은 두 용매가 서로 혼합되지 않고 임계점 근처에서 혼합될 수 있을 때만 들어지는 유형이다. Type-II 유형의 상거동은 액-액-기(LLV) 곡선과 상한임계용액온도(upper critical solution temperature: UCST) 곡선이 나타난다[11,12]. UCST곡선은 섞이지 않는 두 액체가 하나의 액상이 되는 경계에서의 온도를 의미한다고 할 수 있다. Fig. 2에서 채워진 원은 순수성분의 임계점을 나타내고 실선은 순수성분의 증기압 곡선이며 점선은 혼합물의 임계적 궤적을 의미한다. Fig. 2에서 보는 바와 같이 type-I과 type-II 유형의 혼합물은 두 용매의 임계점 사이에서 같은 특징을 보인다[9,10,13].

이산화탄소와 1-propanol 이성분계 혼합물에 대한 고압 기액 상평형 거동은 온도와 압력이 각각 305~333 K, 2~11 MPa인 범위에서 비등점을 측정하여 결정하였으며 그 결과를 Table 2에 정리하였다. 또한, Fig. 3과 4에는 각각 기액 상평형도(P-x-y)와 임계점 궤적(P-T) 도표로 실험 결과를 나타냈다.

Fig. 3에서 실험적으로 측정된 비등점을 부호로 표시하였고 이를 Peng-Robinson 상태방정식을 이용하여 적합한 결과는 실선으로 표시하여 비교하였다. 이 결과에서 보여주는 바와 같이 이산화탄소와 1-propanol계에 대한 기액평형은 Peng-Robinson 식을 이용하여 잘 적합할 수 있었다. 전체적으로 압력에 따른 포화액체의 조성은 완만하게 변화했고 대응하는 포화기체의 조성은 거의 변화없이 일정하였다. 또한, 온도가 증가할수록 대응하는 임계압력도 증가하고 조성은 감소하는 경향을 보였다.

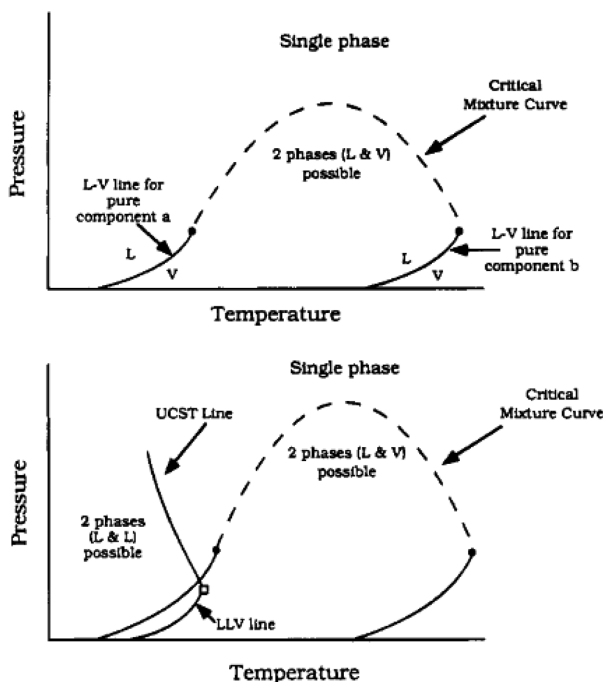


Fig. 2. Phase diagrams for binary mixtures of type I (top) and II (bottom)[9]. In this work, component a is CO₂ and component b is 1-propanol.

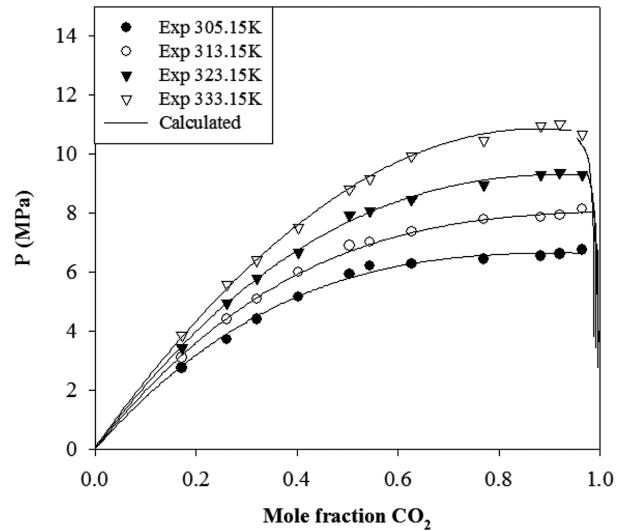


Fig. 3. The correlation of VLE of carbon dioxide-1-propanol system with the Peng-Robinson EOS ($k_{ij}=0.116$, $\eta_{ij}=0.065$).

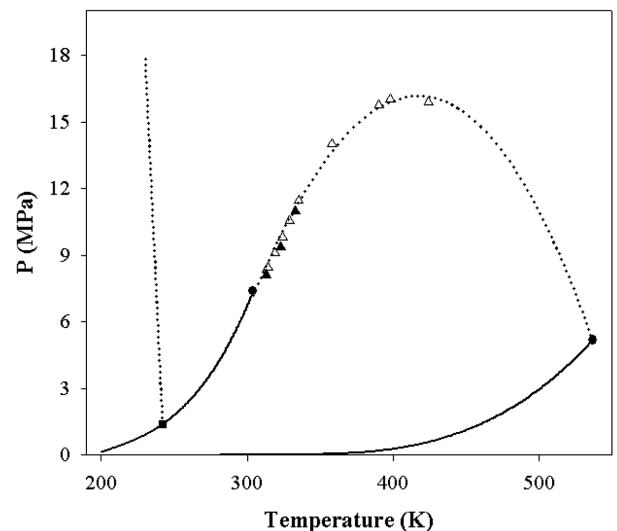


Fig. 4. The P-T diagram of the carbon dioxide + 1-propanol binary mixture. The experimental critical loci of this work are compared with the literature data (▲ this work, △ Yeo *et al.* [14], ■ experimental UCET, Lam *et al.* [15]. --- sketched line, — vapor pressure of pure components, ● critical points of pure components.

Fig. 4에서 채워진 원은 순수한 이산화탄소와 1-propanol의 임계점이고 채워진 삼각형으로 나타난 부분은 본 비등점 실험의 결과로 얻은 혼합용액의 임계점 궤적이며 빈 삼각형은 문헌[14,15]로부터 얻은 혼합물의 임계점이다. 또, 순수한 이산화탄소와 1-propanol 순수성분의 증기압을 곡선을 굵은 곡선으로 나타내었고 그 위로 뻗어져 있는 점선은 상태방정식으로부터 계산된 혼합물 임계점 궤적을 도식한 것이다. 점선 아래 부분은 액체와 기체의 공존 영역이고 위 부분은 유체의 영역이 된다.

본 연구의 범위에서 측정된 두 성분의 상거동은 두 용매의 임계점 사이에서의 결과이며 앞에서 설명한 바와 같이 type-I과 type-II 유형의 혼합물은 두 용매의 임계점 사이에서는 같은 특징을 나타낸다. 그러나 본 실험의 결과와 250 K 부근에서 삼상(LLV) 영역이 관찰된다는 보고[15]를 종합하면 이산화탄소와 1-propanol계 혼합물

의 P-T 곡선은 전형적인 type-II의 유형으로 판단할 수 있다. 또한 그림에서 보는 바와 같이 Peng-Robinson 상태방정식을 이용하여 이산화탄소와 1-propanol 혼합물의 임계점 궤적을 잘 예측할 수 있었다.

3-2. 열역학적 모델링

본 연구에서는 이산화탄소와 1-propanol의 고압 기액 상거동을 Peng-Robinson 상태방정식을 이용하여 모델링하였다.

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2+2bV-b^2} \tag{1}$$

a와 b는 물질의 특성값이며, a는 온도 T의 함수이고, b는 임계온도 T_c 의 함수이다. P는 전압, T는 온도, V는 몰부피, R는 기체상수이다.

혼합물에 대한 변수 값인 a_{mix} 와 b_{mix} 는 혼합 규칙에 따라서 다음과 같이 계산된다[16-19].

$$a_{mix} = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij} \tag{2}$$

$$a_{ij} = (a_{ii} a_{jj})^{0.5} (1 - k_{ij}) \tag{3}$$

$$b_{mix} = \sum_i \sum_j x_i x_j b_{ij} \tag{4}$$

$$b_{ij} = [0.5(b_{ii} + b_{jj})](1 - \eta_{ij}) \tag{5}$$

여기서 k_{ij} 와 η_{ij} 는 혼합물에 대한 상호작용 파라미터이고 일반적으로 실험 결과의 상관관계를 통해 결정된다. a_{ij} 와 b_{ij} 는 Peng-Robinson 상태 방정식에 의해 정의된 순수성분의 파라미터이다. Table 1에 순수성분의 물성과 이십인자를 수록하였다.

Table 1에 나타낸 물성을 이용하여 주어진 온도에서의 실험에서 결정된 비등점과 Peng-Robinson 상태방정식을 이용하여 계산한 값의 차이를 최소화하는 혼합법칙 (3)과 (5)의 파라미터 값 k_{ij} 와 η_{ij} 를 결정하여 모델링을 수행하였다. 이 모델링에 사용한 목적함수(OBF)와 평균제곱오차제곱근(RMSE) 백분율과 평균절대편차(AAD) 백분율은 다음과 같이 결정하였다[20-22].

$$OBF = \sum_{n=i=1}^{NDG} \sum_{i=1}^{NP} \left[\left(\frac{T_{e,i} - T_{m,i}}{\sigma_{T,i}} \right)^2 + \left(\frac{P_{e,i} - P_{m,i}}{\sigma_{P,i}} \right)^2 + \sum_{j=1}^{NC-1} \left(\frac{x_{e,i,j} - x_{m,i,j}}{\sigma_{x,i,j}} \right)^2 + \sum_{j=1}^{NC-1} \left(\frac{y_{e,i,j} - y_{m,i,j}}{\sigma_{y,i,j}} \right)^2 \right] \tag{6}$$

Table 2. Experimental vapor-liquid equilibrium data of the carbon dioxide (1) + 1-propanol (2) system

Mole fraction carbon dioxide	Pressure (MPa)			
	305.15 K	313.15 K	323.15 K	333.15 K
0.965	6.76	8.14	9.31	10.69
0.921	6.62	7.93	9.38	11.03
0.883	6.55	7.86	9.31	10.96
0.770	6.44	7.79	8.96	10.48
0.628	6.27	7.38	8.48	9.93
0.545	6.21	7.03	8.07	9.17
0.504	5.93	6.90	7.93	8.83
0.403	5.17	6.00	6.69	7.52
0.321	4.41	5.10	5.79	6.41
0.262	3.72	4.41	4.96	5.59
0.172	2.76	3.10	3.45	3.86

Table 3. Correlation results for the carbon dioxide (1) + 1-propanol (2) system by using the Peng-Robinson equation of state (see Eq. (7) and (8) for RMSE and AAD, respectively)

		Temperature	Pressure	Liquid-CO ₂	Liquid-propanol
RMSE (%)	305.15 K	2.92	0.62	0.46	5.22
	313.15 K	2.03	0.47	0.21	1.37
	323.15 K	0.98	0.34	0.22	2.71
	333.15 K	1.24	0.60	0.73	16.67
AAD (%)	305.15 K	2.29	0.46	0.32	1.80
	313.15 K	1.74	0.41	0.19	0.78
	323.15 K	0.86	0.30	0.18	1.03
	333.15 K	1.05	0.52	0.47	5.42

$$RMSE(\%) = \left[\frac{1}{k} \sum_{i=1}^k \left(\frac{Z_i - ZM_i}{ZM_i} \right)^2 \right]^{1/2} \tag{7}$$

$$AAD(\%) = \frac{1}{k} \sum_{i=1}^k \left| \frac{Z_i - ZM_i}{ZM_i} \right| \tag{8}$$

식 (6)에 사용된 NDG는 회귀분석에 사용된 데이터 그룹의 개수를 나타내고, w는 n데이터 그룹의 질량을 의미한다. NP는 데이터 포인트의 개수이며, NC는 성분의 개수, y와 x는 기상과 액상의 물분율을 나타낸다. σ 는 표준편차, e와 m은 각각의 측정치와 계산된 데이터를 나타낸다. 식 (7)과 (8)에서 사용된 Z는 계산된 값이고 ZM은 그에 대응하는 실험 데이터의 값을 나타내고 k는 데이터 포인트의 개수를 의미한다. 계산된 물성값과 실험값은 온도와 압력과 물분율이다.

모델링을 통하여 결정된 이산화탄소와 1-propanol 이성분계의 최적 파라미터 값은 $k_{ij}=0.116$ 과 $\eta_{ij}=-0.065$ 이었으며 Fig. 3에는 그 결과를 이용하여 계산한 곡선이 실험결과와 비교되어 도시되어 있다. 각각 온도에서 조건의 RMSE(%)와 AAD(%)를 Table 3에 정리하였다.

4. 결 론

본 연구에서는 가변부피 투시셀이 장착된 고압 상평형 장치를 이용하여 초임계 용매인 이산화탄소와 1-propanol의 상거동을 측정하는 연구를 수행하였다. 이산화탄소와 1-propanol 이성분계 혼합물의 P-T 곡선은 전형적인 type-II의 유형을 나타내었고 온도가 증가함에 따라서 혼합물의 임계점도 증가하였다. 실험 결과에 Peng-Robinson 상태방정식을 적용하였고, 혼합물의 최적 파라미터 값은 $k_{ij}=0.116$, $\eta_{ij}=-0.065$ 를 얻었다. 최적 파라미터 값을 Peng-Robinson 상태방정식에 적용하여 계산된 예측치는 실험 결과로 얻어진 자료와 비교적 좋은 일치치를 보였다.

참고문헌

1. Lee, Y.-W., "Design of Particles using Supercritical Fluids," *HWAHAK KONGHAK*, **41**(6), 679(2003).
2. Kim, J. D., Park, J.-Y., Lee, Y.-W. and Lim, J. S., "Phase Behavior of Poly(L-lactide) and Polycaprolactone in Binary Mixtures Including CO₂ at High Pressure," *Korean Chem. Eng. Res. (HWAHAK KONGHAK)*, **42**(5), 545(2004).
3. Kang, D.-Y., Min, B.-J., Rho, S.-G. and Kang, C.-H., "Preparation

- of Dextran Microparticles by Using the SAS Process;" *Korean Chem. Eng. Res. (HWAHAK KONGHAK)*, **46**(5), 958(2008).
4. Subramaniam, B., Rajewski, R. A. and Snavely, K., "Pharmaceutical Processing with Supercritical Carbon Dioxide;" *J. Pharm. Sci.*, **86**(8), 885(1997).
 5. 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**(4), 237(2007).
 6. Paulaitis, M. E., "Chemical Engineering at Supercritical Fluid Condition;" Ann Arbor Science, Michigan(1983).
 7. Peng, D. Y. and Robinson, D. B., "A New Two-Constant Equation of State;" *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **15**, 59(1976).
 8. Poling, B. E., Prausnitz, J. M. and O'Connell, J. P., *The Properties of Gases and Liquids*, 5th ed., McGraw-Hill, New York(2001).
 9. Van Konynenburg, P. H. and Scott, R. L., "Critical Lines and Phase Equilibria in Binary van der Waals Mixtures;" *Philos. Trans. Royal. Soc. London Ser A*, **298**, 495(1980).
 10. Ziegler, J. W., Dorsey, J. G., Chester, T. L. and Innis, D. P., "Estimation of Liquid-Vapor Critical Loci for CO₂-Solvent Mixtures Using a Peak-Shape Method;" *Anal. Chem.*, **67**(2), 456(1995).
 11. Lucien, F. P. and Foster, N. R., "Solubilities of Solid Mixtures in Supercritical Carbon Dioxide: a Review;" *J. Supercritical Fluids*, **17**, 111(2000).
 12. Lu, B. C. Y. and Zhang, D., "Solid-supercritical Fluid Phase Equilibria;" *Pure Appl. Chem.*, **61**(6), 1065(1989).
 13. Cismondi, M. and Michelsen, M. L., "Global Phase Equilibrium Calculations: Critical lines, Critical End Points and Liquid-liquid-vapour Equilibrium in Binary Mixtures;" *J. Supercritical Fluids*, **39**, 287(2007).
 14. Yeo, S.-D., Park, S.-J., Kim, J.-W. and Kim, J.-C., "Critical Properties of Carbon Dioxide + Methanol, + Ethanol, + 1-Propanol, and + 1-Butanol;" *J. Chem. Eng. Data*, **45**, 932(2000).
 15. Lam, D. H., Jangkamolkulchai, A. and Luks, K. D., "Liquid-liquid-vapor Phase Equilibrium Behavior of Certain Binary Carbon Dioxide + n-Alkanol Mixtures;" *Fluid Phase Equilib*, **60**, 131(1990).
 16. McHugh, M. A. and Krukonis, V. J., *Supercritical Fluid Extraction: Principles and Practice*, 2nd ed., Butterworth-Heinemann, Boston(1994).
 17. Byun, H.-S., Kim, C.-H. and Kwak, C., "High Pressure Binary Phase Equilibria of Carbon Dioxide-Tetralin System;" *HWAHAK KONGHAK*, **30**, 387(1992).
 18. Prausnitz, J. M., Lichtenthaler, R. N. and De Azavedo, E. G., *Molecular Thermodynamics of Fluid Phase Equilibria*, 2nd ed., Prentice-Hall Inc, New Jersey(1987).
 19. Lee, J.-U. and Chung, G.-Y., "Study on the Mixture Parameters of the Mixing Rule in Simulating Behaviors of the Supercritical System with the Peng-Robinson Equation;" *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **6**(5), 819(1995).
 20. Byun, H.-S. and Yoo, K.-P., "Phase Behavior Measurement on the Binary Mixture for Isopropyl Acrylate and Isopropyl Methacrylate in Supercritical CO₂;" *Fluid Phase Equilibria*, **249**, 55 (2006).
 21. Baker, J. A., "Determination of Activity Coefficients from Total Pressure Measurements;" *Aust. J. Chem.*, **6**, 207(1953).
 22. Aspen Plus User Guide, Version 12.1, AspenTech, 2003.