

초임계유체와 염을 이용한 에탄올농축에 관한 연구(I) —CO₂-C₂H₅OH계와 CO₂-H₂O계의 고압기액평형—

조정식 · 박선근 · 임종성 · 김재덕* · 이윤용* · 전해수

고려대학교 화학공학과

*한국과학기술연구원 분리공정연구실

(1990년 10월 17일 접수, 1990년 12월 27일 채택)

A Study on Concentration of Ethanol by Supercritical Fluids & Salts(I) —High Pressure Vapor-Liquid Equilibria for CO₂-C₂H₅OH and CO₂-H₂O Systems—

Jeong-Shik Cho, Sun-Keun Park, Jong-Sung Lim,
Jae-Duck Kim*, Youn-Yong Lee* and Hai-Soo Chun

Department of Chemical Engineering, Korea University

**Separation Process Lab., KIST*

(Received 17 October 1990 ; accepted 27 December 1990)

요 약

기상과 액상 모두를 계속해서 순환시키는 상평형실험장치(circulation type)를 이용하여, CO₂-C₂H₅OH 계에 대한 고압기액상평형실험을 313.2 K, 323.2 K, 333.2 K에서 압력(약 5 MPa-혼합물의 임계압력부근)을 변화시키면서 수행하였다.

각각의 온도에 대한 혼합물의 임계압력은 8.1 MPa, 9.3 MPa, 10.6 MPa 정도로서 온도가 증가할수록 혼합물의 임계압력이 증가하는 것을 알 수 있었다. 또 CO₂-C₂H₅OH계 및 CO₂-H₂O계의 고압상평형자료를 Adachi와 Sugie의 혼합법칙을 사용한 Patel-Teja의 3차상태방정식에 적용하여 상관시켜 본 결과 만족할 만한 상관결과를 얻었다.

Abstract—High pressure vapor-liquid equilibria for CO₂-C₂H₅OH system were measured at three temperatures of 313.2 K, 323.2 K and 333.2 K using a circulation type of apparatus in which both vapor and liquid phase were continuously recirculated over a pressure range from ca. 5 MPa up to near mixture critical point.

The critical pressures of the mixtures were about 8.1 MPa, 9.3 MPa and 10.6 MPa at the three temperatures, respectively. This result shows that the temperature increases with the critical pressure of the mixture. The high pressure vapor-liquid equilibrium data for CO₂-C₂H₅OH and CO₂-H₂O systems were satisfactorily correlated by applying the Patel-Teja equation of state with the Adachi-Sugie mixing rule.

1. 서 론

최근 초임계유체추출에 관한 연구가 활발하게 진행되고 있으며, 그 응용분야가 점점 확대되고 있다[2, 3, 5]. 그 중에서도 초임계이산화탄소를 이용한 에탄올농축법은 에너지를 대량으로 소비하는 증류법을 대신하는 에너지절약공정으로서 기대되고 있다. 이 때 초임계유체로서 이산화탄소가 사용되는 이유는 1) 임계온도가 31.1°C(304.3 K)이므로 상온에서 조작성이 가능하고, 2) 불활성 가스이므로 인화성, 화학반응성이 없고 인체에 무해하며, 3) 고순도 가스의 입수가 용이하고 값이 싸기 때문이다.

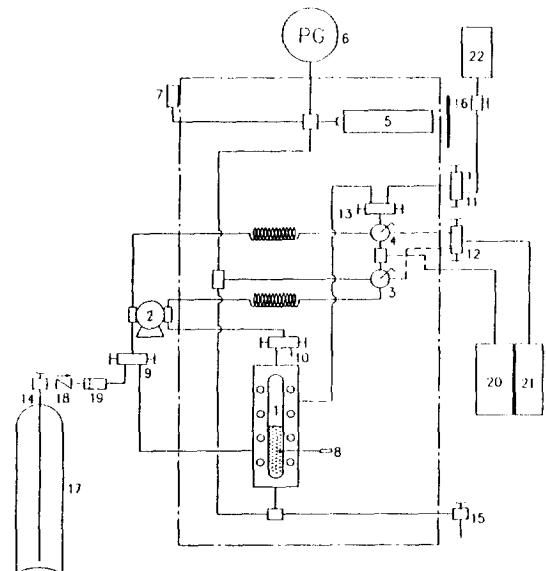
초임계이산화탄소를 사용하여 에탄올농축공정의 최적설계를 행할 경우, $\text{CO}_2\text{-C}_2\text{H}_5\text{OH-H}_2\text{O}$ 3성분계에 대한 열역학적 평형자료의 축적과 더불어, 소수의 자료로부터 광범위하게 걸친 평형물성을 예측하기 위하여 기존의 열역학 모델에의 적용가능성을 검토할 필요가 있다. 그러나 상태방정식 등의 열역학적 모델을 사용하여 $\text{CO}_2\text{-C}_2\text{H}_5\text{OH-H}_2\text{O}$ 3성분계의 기액상평형을 예측하려면, 그 계를 구성하고 있는 각 2성분계의 기액평형자료가 필요하게 된다.

$\text{CO}_2\text{-C}_2\text{H}_5\text{OH-H}_2\text{O}$ 계를 구성하고 있는 2성분계 중에서, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH-H}_2\text{O}$ 계[4]와 $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 계[7, 10, 11]에 대해서는 여러 실험조건에서 충분한 기액평형자료가 보고되어 있으나 $\text{CO}_2\text{-C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 계에 대한 고압상평형자료, 특히 이산화탄소의 임계온도부근에서의 자료는 304.2 K 및 308.2 K에서 Takishima 등[8]의 보고가 있는 정도로 충분하지 않은 실정이다.

본 연구에서는 실험자료의 건전성을 확인하기 위하여 308.2 K에서 $\text{CO}_2\text{-C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 계 및 323.2 K에서 $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 계에 대해 수행된 상평형자료를 Takishima 등[8]과 Wiebe[10]의 자료와 각각 비교하였으며, $\text{CO}_2\text{-C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 계에 대하여 지금까지 행해지지 않은 이산화탄소의 임계온도부근(즉 313.2 K, 323.2 K, 333.2 K)에서, 압력(약 5 MPa로부터 혼합성분의 임계압력부근까지)을 변화시키면서 기액상평형측정을 수행하였다. 또 $\text{CO}_2\text{-C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 계 및 $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 계의 고압상평형자료와 van der Waals의 1-fluid mixing rule 및 Adachi와 Sugie[1]의 혼합법칙을 Patel-Teja[6]의 3차상태방정식에 각각 적용시켜 얻은 예측치와를 비교하였다.

2. 실험

2-1. 실험장치



- | | |
|------------------------------|----------------------------|
| 1. Equilibrium cell | 9-13. Three-way valve |
| 2. Duplex high pressure pump | 14-16. Two-way valve |
| 3. Gas sampling valve | 17. CO_2 cylinder |
| 4. Liquid sampling valve | 18. Check valve |
| 5. Pressure generator | 19. Line filter |
| 6. Pressure gauge | 20. Gas chromatography |
| 7. Rupture | 21. Helium gas |
| 8. Thermocouple | 22. Liquid reservoir |

Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

본 실험장치는 초임계유체상과 액체상을 모두 순환시켜 물질이동효율을 높임으로써 쉽게 상평형에 도달하는 circulation type으로 그 개략도를 Fig. 1에 나타내었다. 실험장치의 주요구성요소는 다음과 같다.

1. 각 성분의 feed system : CO_2 가스실린더(17), $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 혹은 H_2O feed reservoir(22), 액화 CO_2 가압펌프(2)
2. 가시(可視) 평형 cell(1) : 각 상 순환 line과 thermocouple(8)이 연결되어 있다.
3. 각 상의 순환 system : 각 상 순환 duplex pump (액화 CO_2 가압펌프와 동일함), sampling valve와 연결되어 있다.
4. 시료채취 및 분석시스템 : 기상(3) 및 액상 sampling valve(4), GC(20)

CO_2 가스실린더는 CO_2 가 액체상태로 나올 수 있도록 dip tube 형태의 실린더를 사용하였으며, 실린더에서 나온 CO_2 중 포함되어 있을지도 모를 고형불순물을 제거하기 위하여 line filter(HIP Model 15-51AF2)(19)

를 설치하고 CO₂의 역류를 방지하기 위해 check valve (HIP 15-41AF2)(18)를 설치하였다. CO₂의 가압 및 각 상의 순환은 최대 40 MPa까지 사용할 수 있는 two head의 high pressure pump(Milton Roy Co., USA)(2)를 사용하였다. 평형 cell은 미국 Penberthy-Houdaille 사의 고압용 liquid level gauge를 일부 수정한 것으로 내부부피는 40 cc이고 한계압력은 40 MPa이며, cell 내부의 유체거동을 눈으로 확인할 수 있도록 cell의 앞뒤 중앙부분에 sight glass가 부착되어 있다. 평형 cell 내의 세부압력은 pressure generator(HIP Model 62-6-10)(5)로 조절하였으며 압력측정은 최대 40 MPa까지 측정할 수 있는 Heise 압력게이지(Model CMM 104637)(6)를 사용하였고, cell의 내부온도는 K type의 thermocouple을 삽입하여 digital temperature indicator(OMEGA 2176A)로 0.1°C까지 정확하게 측정하였다. 각 상의 순환 line 중간에 기체와 액체 모두 7000 psig까지 사용할 수 있는 Rheodyne sampling valve(Model 7413)가 각각 설치되었으며, 이 sampling valve들은 GC(GOW-MAC Co., USA)와 on-line으로 연결되어 있다. Sampling valve와 GC를 연결하는 gas line은 액체시료를 기화시키고 기체시료의 응축을 막기 위하여 473 K로 유지하였다. 실험시 안전을 위하여, 평형 cell과 압력게이지 line 사이에 안전밸브(HIP Model 15-61AF2)(7)를 설치하였으며 평형 cell 및 전후 line들은 철재 cabinet(60×60×110 cm) 내부에 설치하였다. 철재 cabinet은 내부를 볼 수 있도록 앞면과 뒷면에 sight glass와 전등을 각각 설치하였으며, cabinet이 air bath역할을 할 수 있도록 cabinet안에 heater와 fan을 설치하였고 외부는 glass wool로 단열하였으며 cabinet 내 온도는 PID 온도조절기(HY-AT96)로 정확하게 조절하였다. 철재 cabinet은 Fig. 1에 일점쇄선으로 나타내었다.

2-2. 실험방법

실험전에 모든 valve를 열고 이산화탄소 실린더의 main valve(14)를 열어 system 내의 모든 물질을 제거한 다음 valve를 닫고 reservoir 내의 C₂H₅OH 혹은 물을 평형 cell에 채운다. Valve(9)를 조절하여 이산화탄소 실린더로부터 나오는 line을 고압펌프(2)와 연결시킨 다음, 이산화탄소의 main valve를 서서히 열어 system의 압력을 이산화탄소 실린더 내의 압력까지 올린 후 leak여부를 확인한다. Leak가 없음을 확인한 후 철재 cabinet 내의 온도조절기와 fan을 작동시켜 system을 원하는 온도로 가열한다. 평형 cell 내의 온도가 원하는 온도와 비교하여 ±0.2°C 이내로 일정하게 유지되면

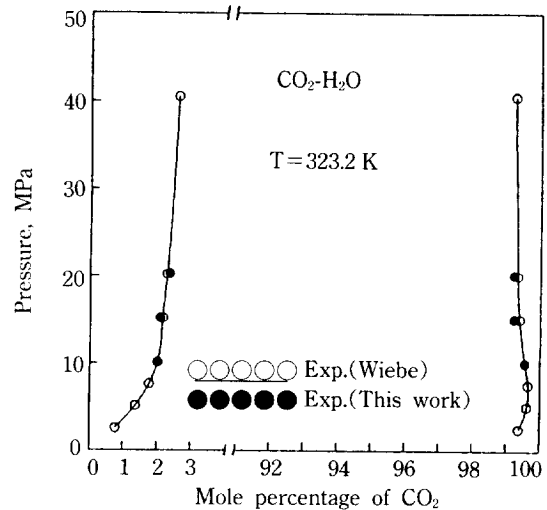


Fig. 2. Comparison of VLE data for CO₂-H₂O system obtained from this work and Wiebe.

고압펌프로 CO₂를 가압시킨다. 평형 cell이 원하는 압력부근까지 상승하면 이산화탄소 주입부의 valve(14)를 잠근 다음 pressure generator(5)로 system의 압력을 원하는 압력으로 정확히 맞춘다. 온도와 압력이 정확하게 맞춰지면 valve(9)를 조절하여 이번에는 각 상의 순환 line을 두 개의 head를 갖는 고압펌프(2)에 연결하고, 두 상간의 접촉이 활발히 이루어져 빠르게 평형에 도달할 수 있도록 평형 cell 내 각 상의 혼합물을 순환시킨다.

실험시작 약 1시간 후부터 매 10분 간격으로 기상시료와 액상시료를 GC로 분석하여 그 측정값이 소숫점 이하 3째자리까지 일치하면 평형에 도달했다고 간주하였다. 평형에 도달한 후 액상 sampling valve(4)와 기상 sampling valve(3)에 의해 각 상의 시료를 채취하여, porapak Q가 충전된 stainless steel칼럼(OD 1/8"×350 cm)을 이용한 TCD 가스크로마토그래피(20)로 각 조성을 분석하였다.

2-3. 시료

실험에 사용한 시료는 CO₂는 99.9 mol%, C₂H₅OH는 덕산약품주식회사 제품으로 GC에 의한 분석결과(Merk사 제품기준) 99.5 vol%의 순도로서 별도의 정제과정없이 그대로 사용하였으며 물은 증류수를 사용하였다.

3. 결과 및 검토

본 실험장치에서 얻어진 자료의 건전성을 확인하기

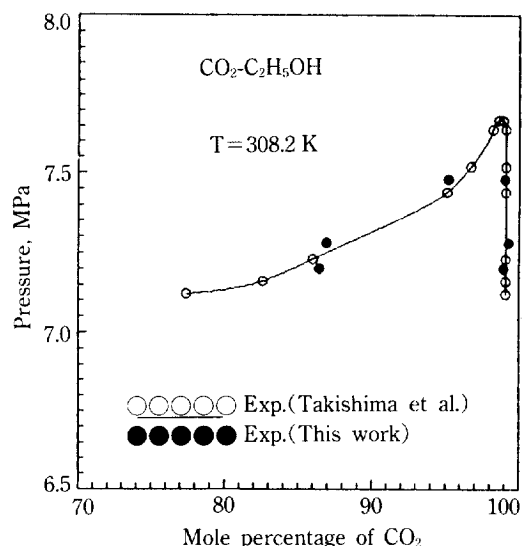


Fig. 3. Comparison of VLE data for $\text{CO}_2\text{-C}_2\text{H}_5\text{OH}$ system obtained from this work and Takishima et al.

위하여 323.2 K에서 $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 및 308.2 K에서 $\text{CO}_2\text{-C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 계의 상평형을 측정하여 Wiebe[10], Takishima 등[8]의 문헌치와 각각 비교하였다. 그 결과를 Fig. 2와 3에 각각 나타내었는데 실험치와 문헌치가 잘 일치하고 있음을 알 수 있다. 따라서 본 연구에서 사용한 장치 및 측정법의 건전성이 확인되었다.

313.2 K, 323.2 K, 333.2 K에서 압력변화에 따라 측정된 $\text{CO}_2\text{-C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 계의 기액평형치를 물분율로 계산하여 Table 1 및 Fig. 4에 나타내었다. 각 실험값을 얻기 위하여 2-3번의 반복실험을 행하였으며 액상에서의 평형 물분율값은 평균편차가 ± 0.002 , 기상에서는 ± 0.001 을 보였다. 일정압력에서 기상과 액상 모두 온도가 증가할수록 이산화탄소의 용해도가 감소하는 것을 알 수 있다. 또 온도가 증가할수록 혼합물의 임계압력은 증가하였고, 각 온도에 따른 혼합물의 임계압력은 313.2 K에서 8.1 MPa, 323.2 K에서 9.3 MPa, 333.2 K에서 10.6 MPa 정도인 것으로 측정되었다.

본 연구에서 얻어진 $\text{CO}_2\text{-C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 계 및 Wiebe[10]가 보고한 $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 계의 기액평형자료를 Patel-Teja[6] 3차상태방정식(이하 P-T식으로 표시함)과 상관시켜 보았다. P-T식은 CO_2 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, H_2O 등, 순성분의 포화 물성치를 예측하는데 3차의 van der Waals형의 다른 상태방정식보다 월등히 우수한 결과를 나타낸다는 사실이 밝혀져 있으며[8, 9], 다음과 같이 표현된다.

Table 1. Experimental VLE data for the system $\text{CO}_2\text{-C}_2\text{H}_5\text{OH}$ at 313.2 K, 323.2 K and 333.2 K

Pressure, MPa	Mole fraction, —			
	Vapor phase		Liquid phase	
	CO_2	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	CO_2	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
T=313.2 K				
6.35	0.985	0.015	0.427	0.573
6.83	0.983	0.017	0.500	0.500
7.38	0.984	0.016	0.641	0.359
7.65	0.986	0.014	0.766	0.234
7.77	0.984	0.016	0.842	0.158
7.86	0.983	0.017	0.895	0.105
8.03	0.978	0.022	0.950	0.050
T=323.2 K				
5.30	0.985	0.015	0.266	0.734
6.47	0.973	0.027	0.342	0.658
7.40	0.986	0.014	0.433	0.567
8.20	0.973	0.027	0.537	0.463
9.10	0.963	0.037	0.748	0.252
9.18	0.952	0.048	0.850	0.150
9.24	0.944	0.056	0.876	0.124
T=333.2 K				
8.20	0.962	0.038	0.412	0.588
9.10	0.966	0.034	0.507	0.493
10.05	0.954	0.046	0.653	0.347
10.30	0.935	0.065	0.721	0.279
10.37	0.930	0.070	0.730	0.270
10.48	0.906	0.094	0.782	0.218
10.53	0.896	0.104	0.806	0.194

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v(v+b) + c(v-b)} \quad (1)$$

$$a = \theta_a (R^2 T_c^2 / P_c) \alpha(T_r) \quad (1a)$$

$$b = \theta_b RT_c / P_c \quad (1b)$$

$$c = \theta_c RT_c / P_c \quad (1c)$$

$$\theta_a = 3\zeta^2 + 3(1-2\zeta)\theta_b + \theta_b^2 + 1 - 3\zeta \quad (1d)$$

$$\theta_b^3 + (2-3\zeta)\theta_b^2 + 3\zeta^2\theta_b - \zeta^3 = 0 \quad (1e)$$

$$\theta_c = 1 - 3\zeta \quad (1f)$$

$$\alpha(T_r) = [1 + F(1 - T_r^{1/2})]^2 \quad (1g)$$

$$T_r = T / T_c \quad (1h)$$

여기서 F 와 ζ 는 물질의존 파라미터이고 원문[6]에서 인용하였다.

P-T의 상태방정식을 혼합계에 적용시키기 위해 Ada-

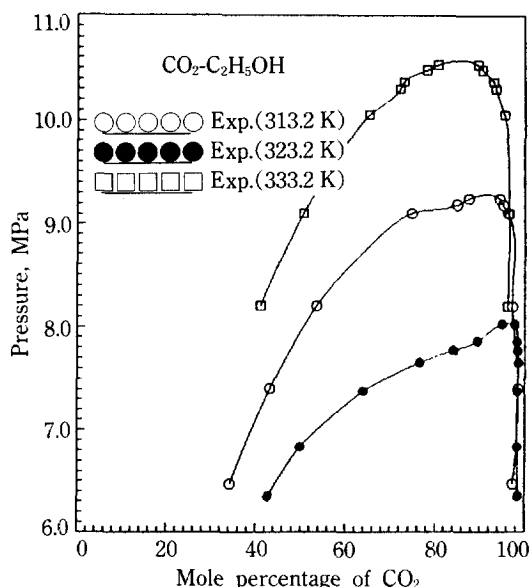


Fig. 4. Experimental VLE data for system $\text{CO}_2\text{-C}_2\text{H}_5\text{OH}$ at 313.2 K, 323.2 K and 333.2 K.

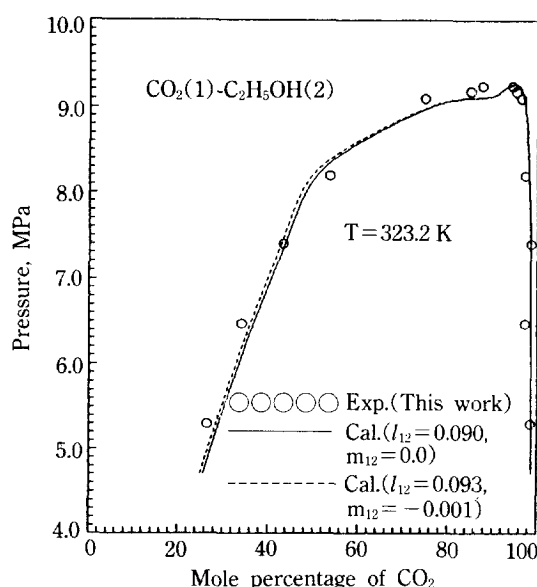


Fig. 5. Comparison of experimental and calculated VLE data for the system $\text{CO}_2\text{-C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

chi와 Sugie[1]가 제안한 다음의 혼합법칙을 사용하였다.

$$a_m = \sum \sum x_i x_j a_{ij} \quad a_{ij} = (1 - k_{ij}) (a_i a_j)^{1/2} \quad (2)$$

$$k_{ij} = l_{ij} + (x_i - x_j) m_{ij} \quad (l_{ij} = l_{ji}, m_{ij} = -m_{ji}) \quad (2a)$$

$$b_m = \sum x_i b_i \quad (3)$$

$$c_m = \sum x_i c_i \quad (4)$$

여기서 l_{ij} , m_{ij} 는 i - j 혼합제에 대한 기액평형자료를 fitting함에 의해 결정되는 2성분 상호작용파라미터이다. Adachi와 Sugie의 혼합법칙은 van der Waals의 1-fluid mixing rule을 수정한 것으로 (2a) 식에서 m_{ij} 값이 0이 되면 1-fluid mixing rule이 된다. (2)-(4) 식을 이용하여

Table 2. Fitting accuracies and binary interaction parameters for $\text{CO}_2\text{-C}_2\text{H}_5\text{OH}$ and $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ systems

System	Temperature K	Binary parameter		AAD% ^a	
		l_{12}	m_{12}	Δx	Δy
$\text{CO}_2(1)\text{-C}_2\text{H}_5\text{OH}(2)^b$	304.2 ^c	0.083	0	23.28	15.88
	313.2	0.087	-0.001	26.12	24.96
		0.083	0	25.71	26.06
	323.2	0.093	-0.001	20.40	24.78
		0.090	0	20.01	26.22
	333.2	0.080	-0.005	4.52	33.42
$\text{CO}_2(1)\text{-H}_2\text{O}(2)^d$		0.070	0	6.18	36.45
	304.2	0.042	0.175	0.05	12.08
		-0.116	0	0.05	848.68
	323.2	0.062	0.175	0.07	13.42
		-0.098	0	0.06	323.94

^a) $\Delta x = \sum \{ |x_i^{\text{Dat}} - x_i^{\text{Calc}}| / x_i^{\text{Dat}} \} \times 100 / \text{No. of data}$

$\Delta y = \sum \{ |y_i^{\text{Dat}} - y_i^{\text{Calc}}| / x_i^{\text{Dat}} \} \times 100 / \text{No. of data}$

^b) Data from this work, except where noted.

^c) Data from Takishima et al.[8]

^d) Data from Wiebe[8]

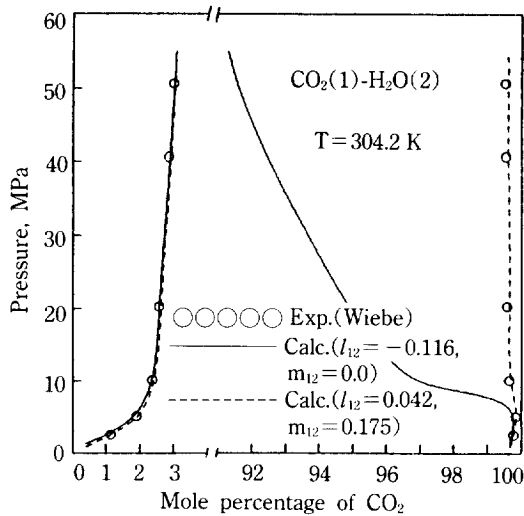


Fig. 6. Comparison of experimental and calculated VLE data for the system $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$.

유도한 플레시티계수는 부록에 나타내었다.

$\text{CO}_2\text{-C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 계와 $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 계에 대한 고압기액평형값을 상관치와 비교하여 AAD%의 Δx 와 Δy (Table 2의 foot note 참조)를 최소로 하는 2성분 상호작용파라미터 l_{ij} , m_{ij} 값과 그 때의 Δx 와 Δy 값을 Table 2에 나타내었다. Table 2에서 알 수 있듯이 $\text{CO}_2\text{-C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 계는 304.2 K에서 m_{ij} 가 0(즉 1-fluid mixing rule)일 때, 또 다른 온도에서도 m_{ij} 값이 거의 0일 때 실험치에 가장 접근하고 있으며, $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 계에서는 1-fluid mixing rule을 사용하면 실험치와 크게 벗어나지만 Adachi와 Sugie의 혼합법칙을 사용하면 실험치와 잘 일치한다. 또 각 2성분계에서 얻은 최적파라미터값을 사용하여 얻은 계산치와 실험치와의 비교예를 $\text{CO}_2\text{-C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 계에 대해서는 Fig. 5에, $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 계에 대해서는 Fig. 6에 나타내었다. $\text{CO}_2\text{-C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 계 및 $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 계에 대한 고압기액평형치는 Adachi와 Sugie의 혼합법칙을 사용한 P-T식으로 비교적 잘 예측될 수 있음을 알 수 있다.

4. 결 론

기상과 액상 모두를 계속해서 순환시키는 circulation type의 고압상평형장치를 이용하여, 313.2 K, 323.2 K, 333.2 K에서 압력(약 5 MPa에서 혼합물의 임계압력 근처까지)을 변화시키면서 $\text{CO}_2\text{-C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 계에 대한 고압기액상평형자료를 얻어 Table 1에 나타내었다. 각각의 온도에 대한 혼합물의 임계압력은 8.1 MPa, 9.3 MPa,

10.6 MPa정도로 온도가 증가할수록 혼합물의 임계압력이 증가하는 것을 알 수 있었다. 또 $\text{CO}_2\text{-C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 계 및 $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 계의 고압상평형자료는 Adachi와 Sugie의 혼합법칙을 사용한 Patel-Teja의 3차상태방정식으로 잘 예측될 수 있음을 알았다.

감 사

본 연구는 한국학술진흥재단의 학술연구조성비(89년도 자유공모과제)에 의해 수행된 연구결과의 일부로서 당 재단에 감사드립니다.

APPENDIX

$$\begin{aligned} \ln \frac{f_i}{x_i P} = & RT \ln \frac{v}{v - b_m} + \frac{(\partial n b_m / \partial n_i) RT}{v - b_m} - RT \ln Z \\ & + \left[\frac{1}{\sigma} \frac{1}{n} \left(\frac{\partial n^2 a_m}{\partial n_i} \right) - \frac{a_m}{\sigma^2} \left(\frac{\partial n a}{\partial n_i} \right) \right. \\ & \left. - \left(\frac{\partial n \beta}{\partial n_i} \right) \right] \ln \frac{v - \alpha}{v - \beta} - \frac{a_m}{\sigma} \left[\frac{1}{v - \alpha} \left(\frac{\partial n a}{\partial n_i} \right) \right. \\ & \left. - \frac{1}{v - \beta} \left(\frac{\partial n \beta}{\partial n_i} \right) \right] \quad (\text{A-1}) \end{aligned}$$

where,

$$Z = Pv/RT \quad (\text{A-2})$$

$$\alpha = -(b_m + c_m + \sigma)/2 \quad (\text{A-3})$$

$$\beta = -(b_m + c_m + \sigma)/2 \quad (\text{A-4})$$

$$\sigma = \{(b_m + c_m)^2 + 4b_m c_m\}^{1/2} \quad (\text{A-5})$$

$$\left(\frac{\partial n a}{\partial n_i} \right) = -\frac{1}{2} \left(\frac{\partial n b_m}{\partial n_i} \right) + \left(\frac{\partial n c_m}{\partial n_i} \right) - \left(\frac{\partial n \sigma}{\partial n_i} \right) \quad (\text{A-6})$$

$$\left(\frac{\partial n \beta}{\partial n_i} \right) = -\frac{1}{2} \left(\frac{\partial n b_m}{\partial n_i} \right) + \left(\frac{\partial n c_m}{\partial n_i} \right) - \left(\frac{\partial n \sigma}{\partial n_i} \right) \quad (\text{A-7})$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial n \sigma}{\partial n_i} \right) = & \frac{1}{\sigma} \{ (b_m + c_m) \left[\left(\frac{\partial n b_m}{\partial n_i} \right) + \left(\frac{\partial n c_m}{\partial n_i} \right) \right] \right. \\ & \left. + 2b_m \left(\frac{\partial n c_m}{\partial n_i} \right) + 2 \left(\frac{\partial n b_m}{\partial n_i} \right) c_m \right\} \quad (\text{A-8}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{n} \left(\frac{\partial n^2 a_m}{\partial n_i} \right) = & 2 \sum x_j (a_j a_i)^{1/2} [1 - l_{ij} - (2x_j - x_i) m_{ij}] \\ & + \sum \sum x_j x_k (a_j a_k)^{1/2} m_{jk} (x_j - x_k) \quad (\text{A-9}) \end{aligned}$$

$$\left(\frac{\partial n b_m}{\partial n_i} \right) = b_i \quad (\text{A-10})$$

$$\left(\frac{\partial n c_m}{\partial n_i} \right) = c_i \quad (\text{A-11})$$

NOMENCLATURE

- a : model parameter defined by eq.(1a) [J/cm^3]
 b : model parameter defined by eq.(1b) [cm^3]
 c : model parameter defined by eq.(1c) [cm^3]
 F : model parameter in eq.(1g) [-]
 f : fugacity [MPa]
 l_{ij}, m_{ij} : binary parameters for the i-j mixture [-]
 n : mole number [mol]
 P : pressure [MPa]
 R : gas constant [$\text{J}/\text{K}\cdot\text{mol}$]
 T : temperature [K]
 v : molar volume [cm^3/mol]
 x : mole fraction of liquid phase [-]
 y : mole fraction of vapor phase [-]
 Z : compressibility factor [-]
 ζ : parameter in the Patel-Teja equation of state [-]

Subscripts

- c : critical properties
 i, j, k : properties of components i, j and k
 m : properties of mixture

REFERENCES

1. Adachi, Y. and Sugie, H.: *Fluid Phase Equilibria*, **28**, 103(1986).
2. Arai, Y.: *Kemikaru Enjinieringu*, **31**, 21(1986).
3. Arai, Y. and Iwai, R.: *Kagaku Souchi*, **27**, 59(1985).
4. Gmehling, J. and Onken, U.: "Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection", Chemistry Data Series Vol. 1, Part 2a, DECHEMA(1977).
5. 이운용: "초임계유체추출-원리와 응용", 한국화학공학회 하계특별심포지움 Proceeding, 용평(1986).
6. Patel, N. C. and Teja, A. S.: *Chem. Sci. Eng.*, **37**, 463(1982).
7. Takenouchi, S. and Kennedy, G. C.: *Amer. J. Science*, **262**, 1055(1964).
8. Takishima, S., Saiki, K., Arai, K. and Saito, S.: *J. Chem. Eng. Japan*, **19**, 48(1986).
9. Trebble, M. A. and Bishnoi, P. R.: *Fluid Phase Equilibria*, **29**, 465(1986).
10. Wiebe, R.: *Chem. Revs.*, **29**, 475(1941).
11. Wiebe, R. and Gaddy, V. L.: *J. Amer. Chem. Soc.*, **61**, 315(1939); *ibid.*, **62**, 815(1940); *ibid.*, **63**, 475(1941).