HWAHAK KONGHAK Vol. 29, No. 6, December, 1991, pp. 654-662
(Journal of the Korean Institute of Chemical Engineers)

# 연속열역학을 이용한 다성분 혼합물의 기-액 상평형 계산

김선욱 · 노호규 · 김한식*

울산대학교 화학공학과
*대한유화공업주식회사
(1991년 5월 2일 접수, 1991년 10월 16일 채택)

# Calculation of Vapor-Liquid Equilibria of Multicomponent Mixtures Using Continuous Thermodynamics

**Sunwook Kim, Ho-Kyu Rho and Han-Sik Kim***

*Department of Chemical Engineering, University of Ulsan*
**Korea Petrochemical Ind. Co., Ltd.*
(Received 2 May 1991; accepted 16 October 1991)

## 요 약

다성분 혼합물의 기-액 상평형을 계산하기 위해 연속열역학을 이용하였으며, 이를 n-alkane, aromatic oil 및 초임계 탄산가스로 추출된 lemon oil 혼합물에 각각 적용시켜 계산결과를 비교 검토하였다. 복합혼합물을 정의하기 위하여 정규분포함수를 사용하였고 변수로 비점을 채택하였으며 전체성분을 불연속성분과 연속성분의 합인 semi-continuous 혼합물로 처리하였다. 여러 가지 3차 상태방정식 중에서 Soave-Redlich-Kwong(SRK) 식과 Peng-Robinson(PR) 식을 이용하였으며, n-alkane 및 aromatic oil의 경우 연속성분을 1개의 군으로 처리한 반면에 초임계 탄산가스로 추출한 lemon oil 혼합물의 연속성분은 2개의 군으로 정의하여 기-액 상평형을 계산하였다.

**Abstract**—Continuous thermodynamics is adopted in order to calculate the vapor-liquid equilibria of multicomponent mixtures and the results are analyzed by applying to n-alkanes, aromatic oils and lemon oil mixtures extracted with supercritical carbon dioxide. In this work the mixtures are treated as semi-continuous whose distribution variable for the continuous fraction is normal boiling temperature. The vapor-liquid equilibrium calculations are performed using the Soave-Redlich-Kwong(SRK) and the Peng-Robinson(PR) equations of states by defining one continuous fraction for n-alkanes and aromatic oils and two continuous fractions for lemon oil mixtures.

## 1. 서 론

화학공업에서 다루고 있는 혼합물중에는 그것을 구성하고 있는 성분들이 너무 복잡하여 완전히 분석한다는 것은 거의 불가능한 경우가 많다. 특히 최근에 주목의 대상이 되고 있는 초임계유체 분리공정을 이용한 천연물로부터의 추출물, 천연가스 및 액화석탄가스 등은 그 함유 성분이 너무 복잡하여 이를 포함한 공정의 설계를 위해서 좀더 효과적인 계산방법과 이론이 필요하게 되었고 최근에 이에 대해서 많은 연구가 활발하게 진행되고 있다[1-6]. 복잡한 화합물의 성분을 연속적인 분포함수로 표현하게 되면 기존의 방법에서 얻을 수 없었던 여러 가지 이점을 얻을 수 있는데 이와 같이 분포함수를 사용하여 열역학 특성치를 계산하는 방법론을

연속열역학이라고 한다.

연속열역학에 대한 연구는 Bowman[7]에 의하여 처음 시도되었으며, 그 후에도 Edmister[8], Aris와 Gavalas[9], Hoffman[10]과 Gal-Or 등[11]에 의해서 연구되었지만 그들은 다만 물리화학적 모델 및 이론적 근거만을 제시하였을 뿐 연속열역학의 실제적인 응용문제는 다루지 않았었다. 이러한 초기의 연구결과를 기본으로 Kehlen 등[12]과 Salacus와 Stell[13]에 의해 연속열역학을 이용한 혼합물의 상평형 계산에 대한 일반적인 방법이 고안되었고, 최근에 Prausnitz와 공동연구자[1-3] 및 Willman과 Teja[4-6]에 의해 연속열역학을 이용한 복잡 화합물의 기-액 상평형 계산이 시도되어 왔다. Cotterman 등[1]은 이슬점(Dew point)을 연속열역학적 방법과 기존의 방법을 사용하여 계산한 결과를 비교하였는데, 연속적인 방법에서는 성분의 수가 증가함에 따라 컴퓨터 계산시간이 일정한데 비해 불연속 방법에서는 급격히 증가하게 되어 성분수가 20개일 경우 기존의 방법이 연속열역학적 방법보다 30배 정도 많은 시간이 소요될 정도로 계산 효율의 커다란 차이가 있음을 보였다. 또한 이슬점의 계산결과를 살펴보면 기존의 방법은 성분수를 몇개로 하느냐에 따라 결과치가 상이하게 되어 성분선택의 임의성이 문제가 될 수 있으나, 연속적 방법의 경우는 성분의 수와는 관계없이 일정한 값을 보이게 되므로 적절한 분포함수 및 분포변수를 선택하게 되면 기존의 방법보다 우수하다는 결론을 얻었다.

최근에 많은 연구자에 의해 시도되고 있는 초임계 유체를 이용한 천연물로부터 유효성분의 추출의 경우 추출물에 많은 성분이 존재하고 있어 상평형 계산에 어려움이 있으며 연속열역학의 응용도 주로 oil 혼합물에 제한되어 있는 실정이다[1-6]. 따라서 본 연구에서는 기존의 연구결과와 비교하기 위하여 n-alkane 및 aromatic oil의 상평형을 계산, 비교하고 이를 토대로 연속열역학의 방법을 초임계 탄산가스로 추출된 lemon oil에 적용하여 상평형 계산을 시도하였다.

## 2. 이 론

### 2-1. 분포함수

연속열역학은 혼합물의 조성을 연속적으로 나타내기 위한 분포함수와 분포변수의 선택이 중요하며, 연속성분의 군을 여러개 사용할 수 있을 뿐만 아니라 변수도 1개 또는 2개 이상을 사용할 수 있다. 지금까지 여러 연구자들에 의해 정규분포함수[4], gamma 분포함수[1, 2] 및 beta 분포함수[3] 등이 사용되어 왔으나, Cotterman 등[1, 2]이 사용한 gamma 분포함수는 상평형 계산중에 분포함수의 파라미터를 구하기 위하여 퓨개시티 계수가 분포변수에 직선적으로 변한다는 가정을 하여야 하는 반면에 정규분포함수는 그러한 가정을 하지 않아도 파라미터인 평균값(μ)과 편차($\sigma^2$)를 모멘트 방법에 의해 쉽게 계산할 수 있기 때문에[6] 본 연구에서도 정규분포함수를 선택하였다.

따라서, 분포함수 F(I)는

$$F(I)=\frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma}\exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{I-\mu}{\sigma}\right)^2\right] \tag{1}$$

이며, 여기에서 I는 연속혼합물의 분포를 나타낼 수 있는 변수로서 혼합물의 특성에 따라 분자량, 비점, 유효 탄소수(ECN), 비중 등이 사용될 수 있고, 비점과 비중을 변수로 사용한 Willman과 Teja[6]의 연구와 같이 이들 변수의 결합도 혼합물을 좀더 정확하게 정의하기 위하여 시도될 수 있다. 그러나 방향족 화합물이나 이성체가 많이 포함된 혼합물의 경우에는 분자량을 분포변수로 사용하기 곤란하며[6], 유효탄소수도 비점의 함수로 표현되므로[5] 본 연구에서는 비점을 변수로 선정하였으며 Willman과 Teja[6]가 사용한 것과 같이 분포변수를 다음과 같이 정의하였다.

$$I=\ln(T_B-T_{BO}) \tag{2}$$

$$T_{BO}=(T_{BC}+T_{BD})/2 \tag{3}$$

여기서 $T_B$는 연속성분의 비점이며, $T_{BO}$를 정의하기 위해서 사용된 $T_{BC}$는 전체 혼합물을 불연속성분과 연속성분의 합인 semi-continuous 혼합물로 처리한 경우, 연속성분 비점의 최소값이며 $T_{BD}$는 불연속성분 비점의 최대값을 나타낸다. 이러한 $T_{BO}$의 정의는 n-alkane과 aromatic oil의 상평형 계산에만 사용되었고 lemon oil의 경우에는 연속성분 비점의 최소값 근처의 일정한 값을 임의로 선택하여 사용하였는데 이에 대해서는 뒤의 결과부분에서 고찰하기로 한다.

### 2-2. 상평형

다성분 혼합물이 불연속성분의 수가 $k$개, 연속성분의 군이 $l$개인 semi-continuous 혼합물로 정의된 경우 상평형 관계식도 불연속성분과 연속성분에 대하여 각기 분리하여 다른 형태로 표현된다. 불연속성분의 상평형 관계식을 퓨개시티 계수를 사용하여 표시하면

$$y_i\phi_i^V=x_i\phi_i^L \qquad (i=1,\cdots k) \tag{4}$$

이며, 여기서 $\phi_i$는 i 성분의 퓨개시티 계수이고 상첨자 V는 기상, L은 액상을 각기 나타낸다. 연속성분에 대해서도 분포함수를 사용하여 표현하면 다음식으로 나

타낼 수 있다.

$$\eta_j^V F_j^V(I)\phi_j^V(I) = \eta_j^L F_j^L(I)\phi_j^L(I) \quad (j=1, \cdots l) \tag{5}$$

윗식에서 $\eta_j$와 $F_j(I)$는 j번째 연속성분군의 몰분율과 분포함수를 각기 나타내며, $\eta_j F_j(I)$는 j번째 군중에 분포변수의 특정한 값에서 몰분율을 의미하게 된다.

복합혼합물의 성분을 불연속적으로 취급하는 기존의 방법에서 조성의 합이 1이 되어야 하는 것과 마찬가지로, 연속열역학에서도 유사한 식이 그대로 적용된다.

$$\sum_i^k x_i + \sum_j^l \int_I \eta_j F_j(I)\, dI = 1 \tag{6}$$

이슬점을 계산하는 경우 기상의 조성($y_i$, $\eta^V$)과 분포함수의 파라미터($\mu^V$, $\sigma^V$)는 주어지며 기상의 퓨개시티 계수도 이로부터 계산 가능하다. 그런데 (5)식을 이용하여 상평형을 계산하기 위해서는 연속성분 액상의 조성 및 분포함수의 파라미터들($\eta^L$, $\mu^L$, $\sigma^L$)을 계산하여야 하는데 이들은 (5)식의 zeroth, first, second order 모멘트로부터 아래와 같이 구할 수 있다.

0th order

$$\eta^L = \int_I \eta^V F^V(I)\phi^V(I)/\phi^L(I)\, dI \tag{7}$$

1st order

$$\mu^L = \int_I [\eta^V F^V(I)\phi^V(I)/\eta^L\phi^L(I)]I\, dI \tag{8}$$

2nd order

$$\sigma^2 = \int_I [\eta^V F^V(I)\phi^V(I)/\eta^L\phi^L(I)](I-\mu)^2\, dI \tag{9}$$

### 2-3. 상태방정식

기액평형 계산을 위하여 여러 가지 상태방정식과 혼합법칙들이 존재하며 많은 연구가 진행되고 있는데[14, 15], 연속열역학을 이용한 상평형 계산에는 Perturbed-Hard-Chain(PHC) 이론[3], 비리얼 식[6], SRK 식[1, 2] 및 Patel-Teja(PT) 식[4] 등이 사용되어 왔다. PHC 이론은 상태방정식중의 상수들이 분자량과 밀접한 상관관계를 보이기 때문에 분자량을 분포변수로 사용하는 경우에 이점이 있으나, 다른 분포변수를 사용하기에는 아직 한계가 있을 뿐만 아니라 계산이 복잡한 단점이 있다. 따라서 본 연구에서는 3차 상태방정식중에서 많이 사용되고 있는 SRK 식과 PR 식을 선택하였으며, 이것을 일반적인 형태로 표현하면 다음과 같다.

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v^2+uvb+wb^2} \tag{10}$$

여기서 u=1, w=0이면 SRK 식을 나타내며 u=2, w=−1이면 PR 식이 된다. 퓨개시티 계수는 다음식을 이용하여 유도되는데[16],

$$RT\ \ln\phi_i = \int_V^\infty \left[\left(\frac{\partial P}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_j} - \frac{RT}{v}\right] dv - RT\ln Z \tag{11}$$

불연속성분의 퓨개시티 계수는

$$\ln\phi_i = \frac{b(i)}{b}(Z-1) - \ln(Z-B) + \frac{A}{B\sqrt{u^2-4w}} \times \left[\frac{2}{a}\left(\sum_j x_j a(i,j) + \sum_j \eta_j \int_I F_j(I) a(i,I)\, dI\right) - \frac{b(i)}{b}\right] \ln\left[\frac{V+b\left(\frac{u-\sqrt{u^2-4w}}{2}\right)}{V+b\left(\frac{u+\sqrt{u^2-4w}}{2}\right)}\right] \tag{12}$$

이고, 연속성분은

$$\ln\phi_i(I) = \frac{b(I)}{b}(Z-1) - \ln(Z-B) + \frac{A}{B\sqrt{u^2-4w}} \times \left[\frac{2}{a}\left(\sum_j x_j a(I,J) + \sum_j \eta_j \int_{I^+} F_j(I^+) a(I,I^+)\, dI^+\right) - \frac{b(I)}{b}\right] \ln\left[\frac{V+b\left(\frac{u-\sqrt{u^2-4w}}{2}\right)}{V+b\left(\frac{u+\sqrt{u^2-4w}}{2}\right)}\right] \tag{13}$$

으로 표현되는데, 여기서 $A = aP/(RT)^2$이고 $B = bP/RT$이다.

상태방정식의 파라미터인 a와 b에 대한 혼합법칙은 불연속성분수가 $k$개, 연속성분군이 $l$개인 경우에 다음과 같이 나타낼 수가 있다.

$$a = \sum_i^k \sum_j^k x_i x_j a(i,j) + 2\sum_i^k \sum_j^l x_i \eta_j \int F_j(I)\, a(i,I)\, dI + \sum_i^l \sum_j^l \eta_i \eta_j \int_I \int_{I^-} F_i(I) F_j(I^-)\, a(I,I^+)\, dI\, dI^- \tag{14}$$

$$b = \sum_i^k x_i b(i) + \sum_i^l \eta_i \int_I F_i(I) b(I)\, dI \tag{15}$$

그런데, 에너지 파라미터(a)를 계산하기 위해서는 서로 다른 성분간의 파라미터가 필요한데 이는 이성분 상호작용 파라미터(binary interaction parameter)를 포함하는 다음과 같은 기하평균 결합법칙에 의해 계산된다. 즉, 불연속성분의 상호간에는

$$a(i,j) = a^{1/2}(i,i)\, a^{1/2}(j,j)(1-k_{ij}) \tag{16}$$

불연속성분과 연속성분간에는

$$a(i, I)=a^{1/2}(i, i)a^{1/2}(I, I)(1-k_{iI}) \quad (17)$$

연속성분 상호간에는

$$a(I, I^+)=a^{1/2}(I, I)a^{1/2}(I^+, I^+)(1-k_{II^+}) \quad (18)$$

으로 나타낼 수 있다. 이성분 상호작용 파라미터들($k_{ij}$, $k_{iI}$, $k_{II^+}$)은 연속열역학의 계산에서 통상 무시하는 경우가 많으며, 본 연구에서도 다른 연구와 비교하기 위하여 lemon oil의 탄산가스-연속성분을 제외하고는 모두 무시하고 계산하였다.

상태방정식을 이용하기 위해서는 PHC 이론의 (T*, v*, c), SRK나 PR의 (a, b) 등과 같은 파라미터가 필요한데, 연속성분의 경우에는 이러한 파라미터들을 적절한 분포변수의 함수로 표현하여야 한다. PHC 이론은 상태방정식의 파라미터들이 보통 분자량과 우수한 상관관계를 가지므로 연속성분의 파라미터를 분자량을 분포변수로 하여 직접 표현할 수 있다. 3차 상태방정식의 경우에도 PHC 이론과 같이 직접적인 방법을 사용할 수 있으나, 연속성분의 임계상수를 분포변수의 함수로 표현하고 이를 본래의 파라미터 구하는 식에 대입하는 간접적인 방법이 주로 사용되고 있다[2-6].

따라서, 본 연구에서는 비점을 변수로 선택하였기 때문에 연속성분의 임계상수를 비점의 함수로 나타내는 것이 필수적이다. 이심인자(acentric factor)는 비점 및 임계압력, 온도의 함수로 표현된 Lee-Kesler 식[18]을 사용하였고, $T_c$와 $P_c$는 n-alkane, aromatic oil과 lemon oil에 대하여 각기 다른 상관식을 이용하였다.

천연가스에 주로 포함된 n-alkane에 대해 Twu[17]가 발표한 식은

$$T_c=T_B(0.533272+0.191017\times10^{-3}T_B+0.779681\times10^{-7}T_B^2-0.284376\times10^{-10}T_B^3+0.059468\times10^{28}/T_B^{13})^{-1} \quad (19)$$

$$P_c=(3.83354+1.19629\alpha^{1/2}+34.8888\alpha+36.1952\alpha^2-104.193\alpha^4)^2 \quad (20)$$

이며, 여기서 $T_c$는 임계온도, $P_c$는 임계압력을 각각 나타내고 $\alpha=1-T_B/T_c$이다. Aromatic oil에 대해서는 Willman과 Teja[6]에 의해 제시된 다음식을 그대로 사용

**Table 1. Vapor-liquid equilibrium data for lemon oil-$CO_2$ system**[19]**

| No. | Component | mol % $CO_2$ free basis | | B. P. (K) | Remark |
|---|---|---|---|---|---|
| | | Vapor | Liquid | | |
| 1 | α-Thujene | 0.61 | 0.35 | 424.15 | A |
| 2 | α-Pinene | 2.80 | 1.68 | 429.35 | Discrete |
| 3 | Comphene | 0.09 | 0.06 | 435.15 | B |
| 4 | β-Pinene | 17.27 | 13.06 | 437.15 | Discrete |
| 5 | Myrcene | 1.87 | 1.59 | 440.15 | A |
| 6 | Phellandrene | 0.09 | 0.07 | 448.65 | B |
| 7 | α-Terpinene | 7.59 | 8.45 | 456.15 | A |
| 8 | Limonene | 67.14 | 68.22 | 451.15 | Discrete |
| 9 | γ-Terpinene | 7.59 | 8.45 | 456.15 | Discrete |
| 10 | Terpinolene | 0.47 | 0.67 | 458.15 | A |
| 11 | Citronellal | 0.02 | 0.04 | 480.95 | A |
| 12 | Terpinenen-4-ol | 0.02 | 0.04 | 493.15 | B |
| 13 | α-Terpineol | 0.06 | 0.20 | | * |
| 14 | Decanol | 0.01 | 0.08 | 481.65 | A |
| 15 | Neral | 0.24 | 0.92 | 501.15 | B |
| 16 | Geranial | 0.29 | 1.45 | 502.15 | B |
| 17 | Nonylacetate | 0.00 | 0.03 | 483.15 | A |
| 18 | Nerylacetate | 0.03 | 0.25 | 513.15 | B |
| 19 | Geranylacetate | 0.009 | 0.15 | 515.15 | B |
| 20 | β-Caryophylene | 0.013 | 0.18 | | * |
| 21 | trans-α-Bergamotene | 0.016 | 0.26 | | * |
| 22 | α-Humalene | 0.00 | 0.05 | | * |
| 23 | β-Bisabolene | 0.013 | 0.38 | | * |

*Neglected for the calculation of vapor-liquid equilibrium. **$CO_2$ has been treated as discrete and the concentrations of $CO_2$ are 74 mol% in liquid and 99.8 mol% in vapor phase, respectively.

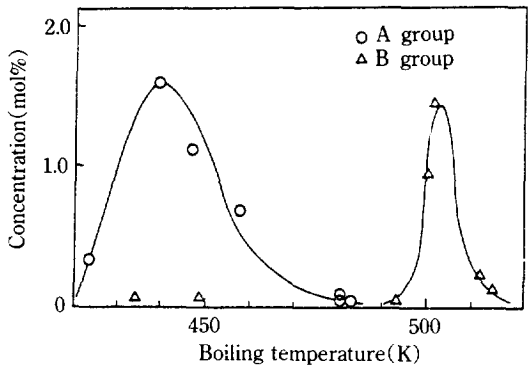


**Fig. 1. Distribution of continuous fractions for lemon oil mixture.**

하였다.

$$T_c = 144.348 + 1.912T_B \quad (21)$$

$$P_c = \exp(2.5013 + 523.924/T_B) \quad (22)$$

본 연구의 주대상인 초임계 탄산가스로 추출된 lemon oil의 분석자료는 Table 1과 같다[19]. 이 중에서 탄산가스와 몰분율이 큰 4개의 성분을 임의로 불연속성분으로 간주하고, 몰분율이 작을 뿐만 아니라 비점을 구하기 힘든 5개 성분을 무시한 나머지를 연속성분으로 선택하여 이들을 비점에 대하여 도시한 결과 Fig. 1과 같다. Fig. 1에서 보는 바와 같이 연속성분을 한개의 군으로 정의하기가 불가능하므로 임의로 2개의 연속성분군이 존재하는 것으로 가정하였다. 각 연속성분군의 임계상수와 비점간의 관계식을 구하기 위하여, Joback에 의해 수정된 Lyderson Method[18]에 의해 임계상수를 구하고 이를 비점과 관련지으면 다음과 같다.

• A Group

$$T_B/T_c = 15.806T_B - 6.6542\times10^{-2}T_B^2 + 7.3201\times10^{-9}T_B^3 \quad (23)$$

$$P_c/T_c = -3.1\times10^{-2}(1-T_B/T_c) + 0.318(1-T_B/T_c)^2 - 0.272(1-T_B/T_c)^3 \quad (24)$$

• B Group

$$T_B/T_c = 3.598T_B - 1.2992\times10^{-2}T_B^2 + 1.4462\times10^{-9}T_B^3 \quad (25)$$

$$P_c/T_c = -0.108(1-T_B/T_c) + 0.762(1-T_B/T_c)^2 - 0.893(1-T_B/T_c)^3 \quad (26)$$

## 3. 결과 및 고찰

연속열역학을 이용하여 상평형 계산을 하기 위해서는 식 (6)-(9) 및 식 (12)-(15)와 같이 분포함수를 포함한 여러 가지 함수들의 적분이 필요한데, Cotterman과 Prausnitz[2, 3]는 Gauss-Laguerre 적분방법을 사용하였으나 본 연구에서는 10-point Gauss-Legendre 방법

**Table 2. Comparison of vapor-liquid equilibrium calculations for Bergman et al. no. 48 natural gas condensate at 1.03 MPa[21]**

| Component | Experimental data | | Cotterman et al.[1] | Willman & Teja[2] | This work[3] x(%) | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | y(%) | x(%) | x(%) | x(%) | SRK | PR |
| $N_2$ | 0.916 | 0.008 | 0.020 | 0.003 | 0.020 | 0.021 |
| $CO_2$ | 0.301 | 0.039 | 0.140 | 0.0203 | 0.137 | 0.139 |
| $C_1$ | 85.29263 | 3.358 | 6.512 | 3.002 | 6.213 | 6.543 |
| $C_2$ | 7.46923 | 3.652 | 4.391 | 3.332 | 4.316 | 4.478 |
| $C_3$ | 3.37061 | 7.292 | 8.734 | 7.037 | 8.751 | 9.034 |
| i-$C_4$ | 1.20290 | 7.789 | 8.944 | 7.304 | 8.791 | 9.020 |
| n-$C_4$ | 0.8449 | 9.588 | 9.613 | 7.777 | 9.572 | 9.754 |
| i-$C_5$ | 0.3304 | 10.161 | 11.071 | 9.249 | 11.316 | 11.390 |
| n-$C_5$ | 0.1366 | 7.336 | 6.492 | 5.283 | 6.665 | 6.680 |
| $C_6$ | 0.10301 | 17.521 | – | – | – | – |
| $C_7$ | 0.02566 | 14.354 | – | – | – | – |
| $C_8$ | 0.00592 | 12.560 | – | – | – | – |
| $C_9$ | 0.00105 | 5.382 | – | – | – | – |
| $C_{10}$ | 0.00006 | 0.931 | – | – | – | – |
| $C_{11}$ | – | 0.030 | – | – | – | – |
| Dew point(K) | 265.9 | | 262.2 | 268.2 | 263.66 | 262.48 |
| $\eta^L$ | 0.51 | | 0.44 | 0.57 | 0.4422 | 0.4294 |

[1]Cotterman et al.: SRK EOS, γ-distribution, MW variable. [2]Willman & Teja: Virial EOS, regular solution theory, γ-distribution, ECN variable. [3]This work: SRK and PR EOS, normal distribution, BP variable

**Table 3. Comparison of calculated dew points and continuous fractions for n-alkane**

| System | Experimental data | | | Cotterman et al.[1] | | Willman & Teja[2] | | This work[3] SRK | | PR | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Press(MPa) | Temp.(K) | $\eta^L$ | Temp.(K) | $\eta^L$ | Temp.(K) | $\eta^L$ | Temp.(K) | $\eta^L$ | Temp.(K) | $\eta^L$ |
| Bergman no. 48 | 1.03 | 265.9 | 0.51 | 262.2 | 0.44 | 268.2 | 0.57 | 263.67 | 0.442 | 262.49 | 0.492 |
| Bergman no. 98 | 1.38 | 272.0 | 0.49 | 280.2 | 0.59 | 271.7 | 0.56 | 280.26 | 0.603 | 278.94 | 0.592 |
| Bergman no. 107 | 4.14 | 255.4 | 0.12 | 256.1 | 0.10 | 248.3 | 0.20 | 255.74 | 0.098 | 254.24 | 0.089 |
| AAD(%) | | | | 1.31 | 16.93 | 1.25 | 30.91 | 1.34 | 18.24 | 1.43 | 16.73 |

[1]Cotterman et al.: SRK EOS, γ-distribution, MW variable. [2]Willman & Teja: Virial EOS, regular solution theory, γ-distribution, ECN variable. [3]This work: SRK and PR EOS, normal distribution, BP variable.

을 이용하였다. 기-액 평형 계산의 수렴방법은 secant method를 사용하였으며 계산알고리듬 및 그와 관련된 자세한 내용은 이미 다른 문헌에 자세히 보고되어 있다 [20].

기-액 평형 계산의 대상물로 선정한 n-alkane 혼합물은 Bergman 등[21]의 천연가스에 대한 평형자료를 이용하였다. Table 2에서 보는 바와 같이 천연가스는 15개 이상의 성분을 포함하고 있는데 다른 연구자와 동일하게 $C_5$까지 불연속성분으로 하고 나머지는 연속성분으로 처리하였으며 비점을 변수로 이용한 정규분포함수를 사용하였다. 상태방정식은 SRK 식과 PR 식을 선택하였으며 이성분 상호작용 파라미터($k_{ij}$, $k_{iI}$, $k_{II^+}$)는 본 연구와 Cotterman 등의 경우에 모든 파라미터를 영의 값으로 한 반면에 Willman과 Teja의 연구에서는 $C_3$까지의 불연속성분과 연속성분간의 $k_{il}$값을 분포변수인 유효탄소수의 직선식으로 표현하여 사용하였다.

Table 2의 계산과 같은 방식으로 Bergman 등의 자료 중 다른 천연가스 혼합물에 대해 이슬점을 계산하고 다른 연구결과와 비교한 것이 Table 3과 같다. 이슬점 온도의 경우에 본 연구 및 다른 연구자의 평균오차가 모두 1.5%이하이므로 만족할 만한 계산결과를 보였다고 할 수 있으나, 액상 연속성분의 몰분율($\eta^L$)은 Cotterman 등과 본 연구의 결과에서는 약 17-18%의 오차를 보인데 비해 Willman과 Teja의 연구결과에서는 30% 정도의 다소 커다란 오차를 보이고 있다. Table 3의 계산 결과 중에서 Willman과 Teja의 연구에서 $C_3$까지의 불연속성분과 연속성분간의 이성분 상호작용 파라미터를 사용하고도 이슬점 온도값이 본 연구와 Cotterman 등의 결과보다 향상된 결과를 보이지 못하고 또한 $\eta^L$값이 오차가 큰 것은 분포함수나 분포변수보다는 비리얼식을 사용한 것이 원인이라고 생각된다. 상태방정식으로 SRK 식을 같이 사용한 본 연구와 Cotterman 등의 계산 결과가 비슷한 오차를 보이므로 이로부터 n-alkane 혼합물의 경우에 분포함수의 선택에 있어서 정규분포에 의한 연속성분의 표현이 가능하며 분포변수도 분자량 뿐만 아니라 비점을 사용하여도 비교적 정확하게 계산 가능하다는 결론을 얻을 수 있다.

천연가스 응축물의 주성분인 n-alkane 혼합물에 대해서 본 연구의 방법이 잘 적용되었는데 이를 다른 여러 가지 혼합물에도 활용이 가능한가 검토하기 위해 Ramanujam 등[22]이 석탄에서 추출한 aromatic oil의 상평형을 n-alkane의 경우와 마찬가지로 SRK 식과 PR 식을 사용하고 정규분포함수와 비점을 이용하여 계산하였다. 본 연구에 사용된 Ramanujam 등의 aromatic oil은 550 K, 494.4 K의 일정한 상태하에서 응축시킨 응축물로서 $C_1$, $nC_6$ 및 $nC_{10}$과 방향족을 포함한 17개의 성분을 함유하고 있는데 그 중에 8개 성분은 불연속성분으로 간주하고 나머지는 연속성분으로 처리하였다.

Ramanujam 494D aromatic oil에 대한 본 연구의 계산 결과와 Cotterman 등[3] 및 Willman과 Teja[4]의 결과가 Table 4에 정리되어 있다. Cotterman 등의 연구는 SRK 식과 gamma 분포함수, 분자량을 사용하였고, Willman과 Teja는 3개의 파라미터를 포함하고 있는 Patel-Teja 3차 상태방정식과 분포함수는 gamma-분포함수를, 변수로는 비점과 비중 2개를 이용하였다. 이성분 상호작용 파라미터는 본 연구에서는 모든 파라미터를 영으로 간주하였으나 Willman과 Teja의 경우는 불연속성분-불연속성분 파라미터($\xi_{ij}$) 뿐만 아니라 불연속성분-연속성분 파라미터($\xi_{iI}$)를 비점의 직선식으로 표현하여 사용하였다. Table 4에서 보는 바와 같이 분자량을 변수로 사용한 Cotterman 등의 연구에서는 계산이 수렴하지 않았는데, Willman과 Teja[4]가 고찰한 바와 같이 그 이유는 aromatic oil 중에 이성체나 분자량이 유사한 성분이 많이 포함되어 있어 계산이 수렴하지 않은 것으로 생각되므로 이와 같은 혼합물의 경우에는 분포변수로서 분자량이 부적합하다는 결론을 얻을 수 있다.

여러 가지 aromatic oil의 계산 결과가 Table 5에 비교되어 있는데 이슬점 온도의 경우 본 연구에서는 평균오차가 SRK 식은 0.59%, PR 식은 0.98%이고 Willman과 Teja의 연구는 1.01%이며, 액상에서의 연속성분 몰분율($\eta^L$)도 Willman과 Teja의 연구에서는 31.8%의 오차를 보인 반면에 본 연구에서는 SRK는 23.8%, PR은

**Table 4. Comparison of vapor-liquid equilibrium calculations for Ramanujam 494D aromatic oil at 5.617 MPa[22]**

| Component | Experimental data | | Cotterman et al.[1] | Willman & Teja[2] | This work[3] x(%) | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | y(%) | x(%) | x(%) | x(%) | SRK | PR |
| $C_1$ | 70.6 | 8.2 | * | 8.54 | 11.79 | 11.80 |
| $C_6H_6$ | 19.5 | 40.3 | * | 44.15 | 41.10 | 41.41 |
| $C_6H_6CH_2$ | 5.4 | 18.3 | * | 18.53 | 16.92 | 17.02 |
| $nC_8$ | 0.08 | 0.30 | * | 0.277 | 0.26 | 0.26 |
| p-Xylene | 1.9 | 9.2 | * | 9.75 | 8.76 | 8.77 |
| o-Xylene | 0.44 | 2.2 | * | 2.49 | 2.23 | 2.24 |
| Mesitylene | 0.19 | 1.3 | * | 1.47 | 1.27 | 1.26 |
| $nC_{10}$ | 1.5 | 10.9 | * | 9.90 | 9.56 | 9.21 |
| Naphthalene | 0.39 | 6.2 | * | – | – | – |
| 1-Methylnaph. | 0.05 | 1.3 | * | – | – | – |
| Biphenyl | 0.01 | 0.51 | * | – | – | – |
| Acenapthene | 0.01 | 0.34 | * | – | – | – |
| Fluorene | 0.0 | 0.38 | * | – | – | – |
| 1-Phenyl naph. | 0.0 | 0.25 | * | – | – | – |
| Phenanthrene | 0.0 | 0.15 | * | – | – | – |
| Fluoranthene | 0.0 | 0.1 | * | – | – | – |
| Chrysene | 0.0 | 0.06 | * | – | – | – |
| Dew point(K) | 494.4 | | * | 494.32 | 492.16 | 490.21 |
| $\eta^L$ | 0.09 | | * | 0.048 | 0.081 | 0.080 |

[1]Cotterman et al.: SRK EOS, γ-distribution, MW variable(no convergence). [2]Willman & Teja: Patel-Teja EOS, normal distribution, BP and sp. gravity(2). [3]This work: SRK and PR EOS, normal distribution, BP variable.

**Table 5. Comparison of calculated dew points and continuous fractions for aromatic oil**

| System | Experimental data | | | Cotterman et al.[1] | | Willman & Teja[2] | | This work[3] SRK | | This work[3] PR | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Press(MPa) | Temp.(K) | $\eta^L$ | Temp.(K) | $\eta^L$ | Temp.(K) | $\eta^L$ | Temp.(K) | $\eta^L$ | Temp.(K) | $\eta^L$ |
| Ramanujam 550A | 3.267 | 550 | 0.22 | * | * | 541.6 | 0.15 | 547.5 | 0.214 | 546.8 | 0.213 |
| Ramanujam 550C | 5.074 | 550 | 0.16 | * | * | 544.1 | 0.13 | 546.66 | 0.122 | 545.03 | 0.129 |
| Ramanujam 550D | 7.285 | 550 | 0.16 | * | * | 539.8 | 0.12 | 544.41 | 0.121 | 541.68 | 0.116 |
| Ramanujam 550E | 8.865 | 550 | 0.13 | * | * | 540.5 | 0.10 | 543.55 | 0.084 | 539.85 | 0.084 |
| Ramanujam 494B | 3.554 | 494.4 | 0.11 | * | * | 493.0 | 0.08 | 495.2 | 0.082 | 494.10 | 0.081 |
| Ramanujam 494D | 5.617 | 494.4 | 0.09 | * | * | 494.3 | 0.05 | 492.16 | 0.081 | 490.21 | 0.080 |
| Ramanujam 494F | 9.882 | 494.4 | 0.08 | * | * | 491.6 | 0.04 | 492.96 | 0.044 | 488.87 | 0.043 |
| AAD(%) | – | | | – | | 1.01 | 31.8 | 0.59 | 23.8 | 0.98 | 24.2 |

[1]Cotterman et al.: SRK EOS, γ-distribution, MW variable(no convergence). [2]Willman & Teja: Patel-Teja EOS, normal distribution, BP and sp. gravity. [3]This work: SRK and PR EOS, normal distribution, BP variable.

24.2%의 오차를 보이고 있어 본 연구가 Willman과 Teja보다 다소 좋거나 비슷한 결과를 보임을 알 수 있다. 이상을 종합하여 몇 가지 검토하여 보면 첫번째로 파라미터가 3개인 PT 식과 2개인 SRK, PR 식이 유사한 결과를 보이므로 3차 상태방정식을 사용한 경우에는 식에 따라 커다란 차이가 없는 것으로 생각되며 둘째로 이성분 상호작용 파라미터를 사용하여도 결과가 향상되지 않으므로 이 경우에 상호작용 파라미터의 영향을 무시할 수 있으며, 마지막으로 Willman과 Teja는 비점과 비중의 2개 분포변수를 사용하였으나 비점만을 변수로 사용한 본 연구와 별로 차이가 없으므로 aromatic oil의 경우에는 분포변수로 비점 한개만을 사용하여도 충분하다고 생각된다.

앞에서 n-alkane과 aromatic oil에 적용시킨 결과를 바탕으로 본 연구의 방법론을 초임계유체 추출물의 상평형 계산에 적용하여 실험치와 비교 검토하였다. 여기에 사용된 실험자료는 308 K, 6.98 MPa에서 초임계 탄산가스로 추출한 lemon oil의 자료[19]이며 limonene을 포함한 23개의 성분이 포함되어 있다. Table 1에서 보는 바와 같이 이들 성분중 추출용매인 탄산가

**Table 6. Calculated solubilities of lemon oil mixture in supercritical carbon dioxide at 380 K and 6.98 MPa**

| Component | Experimental data(%) | | SRK(%) | PR(%) |
|---|---|---|---|---|
| | $x_i$ | $y_i$ | $y_i$ | $y_i$ |
| α-Pinene | 1.68 | 2.8 | 2.732 | 2.671 |
| β-Pinene | 13.06 | 17.27 | 17.895 | 17.286 |
| Limonene | 68.22 | 67.14 | 69.274 | 69.434 |
| γ-Terpinene | 8.45 | 7.59 | 6.888 | 6.946 |
| Continuous A | 4.675 | 4.195 | 2.693 | 2.744 |
| Continuous B | 3.915 | 1.005 | 0.517 | 0.576 |
| $\Sigma\eta^V$ | * | 5.200 | 3.210 | 3.310 |

스와 몰분율이 큰 limonene 등 4개 성분을 불연속성분으로 간주하고, 몰분율이 작고 임계치를 구하기 힘든 5개의 성분을 제외한 나머지를 Fig. 1과 같이 2개의 연속성분군으로 정의하였다. 실제에 있어서는 초임계 탄산가스와 lemon oil의 상평형에서 탄산가스의 조성이 액상에는 74 mol%, 기상에는 98 mol% 정도로 너무 크므로 탄산가스를 제외한 기-액의 조성을 나타낸 것이 Table 6과 같다.

본 계산에서도 정규분포함수를 사용하였으며, 변수(I) 값을 정의하기 위하여 식 (2)의 $T_{BO}$를 구성성분의 최소 비점 이하인 420 K로 임의로 정하였는데 420 K 이외에 최소값 근처의 다른 값으로 $T_{BO}$를 사용하여도 계산에 커다란 영향을 주지 않았다. Lemon oil의 상평형 계산에서는 n-alkane과 aromatic oil의 경우에 모든 이성분 상호작용 파라미터를 무시한 것과는 달리 $CO_2$-불연속성분간에 이성분 상호작용 파라미터를 도입하여 초임계 탄산가스내에 추출된 lemon oil의 조성을 계산하였다. 상평형에서 계산된 파라미터 값들은 SRK 식의 경우 $k_{ij}(CO_2\text{-discrete})=0.1236$이며 PR 식은 $k_{ij}(CO_2\text{-discrete})=0.1167$이다. 그런데 본 연구에서는 간단히 하기 위하여 탄산가스와 불연속성분간에 동일한 파라미터를 사용하였으나 이들에 각기 다른 값을 도입하면 좀 더 좋은 계산결과를 얻을 수 있다고 생각된다.

계산결과인 Table 6를 살펴보면 SRK 식이나 PR 식 모두 유사한 오차를 보이고 있는데 불연속성분에 대한 오차를 실험치와 각각 비교하면 최소 2.4%, 최대 9.2%, 평균 4.6%의 오차를 보이고 있어 어느 정도 정확하다고 할 수 있으나 연속성분의 양($\Sigma\eta^V$)에 대해서는 37%의 커다란 오차를 보이고 있다. 연속성분의 몰백분율이 비교적 큰 오차를 보이고 있는 이유는 연속성분이 탄산가스를 포함한 전체 혼합물중에 극소량이며 연속성분과 다른 성분간의 이성분 상호작용 파라미터를 사용하지 않은 것이 원인이라고 생각된다. 따라서 앞으로 이러한 혼합물의 상평형 계산에서 연속성분과의 파라미터와 좀더 적절한 분포함수를 사용하게 되면 계산결과를 향상시킬 수 있을 것으로 기대된다.

## 4. 결 론

연속열역학을 n-alkane, aromatic oil 및 초임계 탄산가스로 추출한 lemon oil 혼합물에 적용하여 얻은 결론이 다음과 같다.

천연가스의 주성분인 n-alkane의 계산결과를 다른 연구자의 결과와 비교하여 보면 n-alkane의 경우 분포변수로서 분자량과 비점이 모두 연속성분을 표현하는 변수로 사용될 수 있으며, gamma 분포함수 이외에 정규분포함수를 사용하여도 우수한 결과를 얻을 수 있었다.

Aromatic oil의 경우에는 Willman과 Teja[6]가 언급한 바와 같이 분포변수로서 분자량을 사용하기 곤란하며 3차 상태방정식을 사용한 경우에는 상태방정식에 따라 커다란 차이가 없고 이성분 상호작용 파라미터의 영향은 aromatic oil의 경우에 아주 작을 뿐만 아니라 분포변수도 비점을 사용하면 한 개로써 충분하였다.

마지막으로 초임계 탄산가스로 추출한 lemon oil 상평형의 경우에는 불연속성분의 조성은 우수한 결과를 보였으나 연속성분의 조성은 계산 결과가 n-alkane이나 aromatic oil에 비하여 다소 오차가 컸다. 이러한 이유로는 연속성분의 양이 극소량일 뿐만 아니라 이성분 상호작용 파라미터를 탄산가스와 불연속 성분간에만 부분적으로 사용한 것이 원인이라고 생각된다.

## NOMENCLATURE

a : attractive energy parameter [bar $cm^6/mol^2$]
b : molecular size parameter [$cm^3/mol$]
F : distribution function [-]
I, J : distribution variables for continuous fractions
$k_{ij}$ : binary interaction parameter [-]
P : pressure [bar or MPa]
R : gas constant [bar $cm^3/mol$ K]
T : temperature [K]
$T_B$ : normal boiling temperature [K]
v : molar volume [$cm^3/mol$]
u, w: parameters in general cubic equation of state [-]
x : discrete component mole fraction of liquid phase [-]
y : discrete component mole fraction of vapor phase [-]

Z · compressibility factor [-]

## Greek Letters

$\eta$ : mole fraction of continuous fraction [-]
$\mu$ : mean value for continuous fraction
$\sigma$ : variance for continuous fraction
$\phi$ : fugacity coefficient [-]

## Supercripts

L : liquid phase
V : vapor phase

## Subscripts

i, j : components

## REFERENCES


1. Cotterman, R. L., Bender, R. and Prausnitz, J. M.: *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **24**, 194(1984).
2. Cotterman, R. L. and Prausnitz, J. M.: *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **24**, 434(1985).
3. Radosz, M., Cotterman, R. L. and Prausnitz, J. M.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **26**, 731(1987).
4. Willman, B. T. and Teja, A. S.: *AIChE J.*, **32**, 2067 (1986).
5. Willman, B. T. and Teja, A. S.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **26**, 948(1987).
6. Willman, B. T. and Teja, A. S.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **26**, 953(1987).
7. Bowman, J. R.: *Ind. Eng. Chem.*, **41**, 2004(1949).
8. Edmister, W. C.: *Ind. Eng. Chem.*, **47**, 1685(1955).
9. Aris, R. and Gavalas, G. R.: *Trans. R. Soc. London Ser. A*, **260**, 351(1966).
10. Hoffman, E. J.: *Chem. Eng. Sci.*, **23**, 957(1968).
11. Gal-Or, B., Cullinan, H. T. and Galli, R.: *Chem. Eng. Sci.*, **30**, 1085(1975).
12. Kehlen, H., Ratzsch, M. T. and Bergman, J.: *AIChE J.*, **31**, 1136(1985).
13. Salacuse, J. J. and Stell, G.: *J. Chem. Phys.*, **77**, 3714 (1982).
14. Han, S. J., Lin, H. M. and Chao, K. C.: *Chem. Eng. Sci.*, **43**, 2327(1988).
15. Anderko, A.: *Fluid Phase Equilibria*, **61**, 145(1990).
16. Prausnitz, J. M., Lichtenthaler, R. N. and de Azevedo, E. G.: "Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria", 2nd ed., Prentice-Hall, Engle Wood Cliffs, NJ(1986).
17. Twu, C. H.: *Fluid Phase Equilibria*, **16**, 137(1984).
18. Reid, R. C., Prausnitz, J. M. and Poling, B. E.: "The Properties of Gases and Liquids", 4th ed., McGraw-Hill, New York, NY(1988).
19. Coppella, S. J. and Barton, P.: *ACS Symp. Series*, **329**, 202(1987).
20. Kim, H. S.: M. S. Thesis, Univ. of Ulsan, Ulsan, Korea(1990).
21. Bergman, D. F., Tek, M. R. and Katz, D. L.: "Retrograde Condensation in Natural Gas Pipelines", Am. Gas Assn., Arlington, VA(1975).
22. Ramanujam, S., Leipziger, S. and Well, S. A.: *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **24**, 107(1985).