

3차상태방정식과 다양한 혼합법칙을 이용한 2성분계 혼합물의 임계점 예측

박종선 · 권영중[†]

강원대학교 공과대학 화학공학과
(1999년 8월 30일 접수, 1999년 12월 27일 채택)

Prediction of Critical Loci in Binary Mixtures by Cubic Equations of State with a Class of Mixing Rules

Jong Seon Park and Yong Jung Kwon[†]

Department of Chemical Engineering, Kangwon National University
(Received 30 August 1999; accepted 27 December 1999)

요 약

역행응축현상이나 초임계유체 추출(SFE), 초임계유체 크로마토그래피(SFC) 등 초임계유체를 이용하는 분야에서 필수적인 혼합물의 임계점 예측을 위하여 부피에 대한 3차상태방정식을 이용하여 계산을 수행하였다. 본 연구에서는 상태방정식으로는 Peng-Robinson(PR) 상태방정식과 Soave-Redlich-Kwong(SRK) 상태방정식을 사용하였고, 각 상태방정식에 내재하는 파라미터 a와 b에 대해서는 classical 혼합법칙 외에 Huron과 Vidal[1, 2]이후로 보다 정확한 열역학적 성질의 예측을 위해 제시된 액상 용액 모델식에 근거한 다양한 혼합법칙(EOS/G^E)을 적용하여 이성분계 혼합물의 전체 조성범위에 대한 임계점 예측을 수행하였다. 액상 용액 모델식에 근거한 대표적인 혼합법칙(HV, MHV1, WS, LCVM)에 사용되는 과잉 Gibbs 자유에너지 및 과잉 Helmholtz 자유에너지의 계산을 위해 액상 용액 모델식으로 분류되는 NRTL, UNIQUAC 그리고 UNIFAC 식을 각각 적용하였다. 초임계유체로 가장 많이 사용되는 이산화탄소를 포함하는 여러 이성분계 화합물의 임계점 예측에 대한 계산결과는 어느 특정한 상태방정식과 혼합법칙이 적용된 모든 계에서 탁월한 결과를 보이지는 못했으나, 특정한 계에 대해 큰 오차를 유발시키는 다른 혼합법칙에 비해 대체적으로 WS 혼합법칙이 가장 좋은 예측 결과를 보여 주었다.

Abstract – Critical loci of mixtures, which play an important role in retrograde condensation, supercritical fluid extraction(SFE), and supercritical fluid chromatography(SFC), can be determined by solving the critical loci equation along with an equation of state chosen for the mixture. In most of cubic equations of state, however, an appropriate mixing rule should be utilized for the parameters a and b inherent in them and it usually causes some error in predicting thermodynamics properties of fluid mixtures. Recently, several approximate and reasonably successful mixing rules have been proposed for the description of vapor-liquid equilibria since Huron and Vidal[1, 2] developed the basic idea of so called EOS/G^E mixing rule. In this work, four different mixing rules(HV, MHV1, WS, and LCVM) based on the liquid solution models(NRTL, UNIQUAC, and UNIFAC) as well as the classical mixing rule were used to compare the results on critical loci for several binary mixtures when the SRK and PR equations of state were selected for an equation of state. The overall results on critical loci by different mixing rules used were compared and it was also shown that the WS mixing rule produced slightly better results than others even though any equation of state with particular mixing rule did not give the best results of all.

Key words: Cubic Equations of State, G^E Mixing Rules, Critical Loci, Liquid Solution Models, Excess Gibbs Free Energy, Excess Helmholtz Free Energy

1. 서 론

순수한 물질과 다성분 혼합물의 상평형에 대한 정확한 열역학 성질에 관한 데이터는 값비싼 화학공정의 설계와 운영에 필수적이며 특히 혼합물의 임계상태(critical state)에 대한 정보는 여러 실제 공정의 운영 뿐 아니라 이론적인 측면에서도 매우 중요하다.

역행응축(retrograde condensation)현상은 보통의 기체에서 보여주는 특성과는 달리 압력의 감소 혹은 온도의 증가가 오히려 기체의 응축현상을 수반하게 하는 현상으로, 초임계유체 추출(supercritical fluid extraction, SFE)현상과 아울러 천연가스 유정의 운영 및 생물공학, 고분자, 환경산업 등의 분야에서 널리 이용되고 있다[3].

초임계유체 추출(supercritical fluid extraction, SFE)은 임계점보다 높은 온도와 압력하의 상태, 즉 초임계 상태의 유체로 물질을 분리하는 추출과 증류의 복합기술로서, 초임계유체가 가지는 여러 가지 특

[†]E-mail: yjkwon@cc.kangwon.ac.kr

성 때문에 기존의 분리기술로는 분리가 어렵던 천연식물로부터의 의약, 향료 등 유효성분의 추출, 고분자물질의 정제, 이성질체의 분리 등 이용범위가 매우 다양하여 많은 관심을 끌고있는 첨단 분리기술이다. 그러나 이 초임계유체를 이용하는 기술은 추출용매를 임계점까지 올리는데 드는 많은 경비와 난점 때문에 아직까지 실제로 산업화되는 데는 어려움이 따르고 있다. 이러한 초임계 용매로 사용되는 용매에 다른 성분을 첨가함으로써 추출의 성질을 크게 변화시키지 않으면서 임계점을 낮출 수 있다면 전 공정의 생산비 절감효과를 가져올 수 있으며, 이러한 조건을 알아내는 데는 혼합용매의 임계점에 대한 다양한 정보가 필요하게 된다.

최근 들어 이동상(mobile phase)으로 초임계유체를 사용하는 초임계유체 크로마토그래피(supercritical fluid chromatography, SFC)의 응용은 분리기술의 발전에 크게 기여하고 있으며, 용매-용질, 용질-용질간의 인력에 관한 해석에도 중요한 정보를 알 수 있게 해주고 있다. 초임계 용매로 가장 많이 사용되는 이산화탄소의 용해력(solvating power)을 높여 주기 위해 SFE 혹은 SFC에서는 극성 물질인 methanol이나 water 등의 조용매(cosolvent 혹은 modifier)를 첨가하는데 조용매는 column support에 있는 활성부분을 비활성화시키는 역할을 하게 될 뿐 아니라 임계온도 및 임계압력에도 상당한 변화를 주게 된다. 또한 SFC에서 용매/조용매의 혼합용매가 column내에서 상분리가 일어나는 현상을 방지하기 위하여 혼합용매에서 조용매 조성에 따른 임계점 제적에 대한 정보를 알아야 한다.

이성분계 혼합물의 임계점 제적은 두 순수한 성분의 임계점과 기액 임계점 제적 그리고 액-액 불용성에 따른 UCEP(upper critical end point), LCEP(lower critical end point)의 형태 및 존재 유무에 따라 type I부터 type VI의 6가지로 분류될 수 있으며, SFC에서 가장 많이 사용되는 CO₂+methanol과 water+CO₂계는 각각 type I과 type III에 해당된다. 이러한 혼합물의 임계점에 관한 모든 데이터를 실험에 의해 얻는 것은 여기에 드는 많은 경비와 시간 때문에 힘들고 최소의 실험데이터로 예측에 필요한 파라미터를 결정하고, 이를 이용해 보다 실험치에 근접한 예측을 할 수 있는 방법의 개발이 요구된다.

임계점은 열역학적 안정과 불안정의 경계점인 두 개의 spinodal point가 합쳐지는 점으로 정의할 수 있는데, 이때의 Gibbs 자유에너지의 조성에 대한 2차, 3차 미분값은 0이 되며 이들 관계를 측정 가능한 변수로 치환시켜 이 식에 상태방정식을 적용함으로써 임계점을 계산할 수 있다.

본 연구에서는 부피에 대한 3차상태방정식을 이용하여 임계점 예측을 시도하였다. 상태방정식에 의한 접근법은 다른 모델 식에 비해 식 자체의 단순성, 빠른 계산 속도, 그리고 단순 혼합물에 대한 열역학적 성질의 비교적 정확한 예측 등의 장점을 지니고 있다. 하지만 van der Waals 상태방정식 이래로 상태방정식에 있는 파라미터들에 적용되어온 경험적인 혼합법칙의 도입은 혼합물의 임계점 계산 과정에서 나타나는 몰수(몰분율)에 대한 미분, 적분항으로 인해 많은 오차를 유발하게 된다.

상태방정식은 임계온도(T_c), 임계압력(P_c), 그리고 이심인자(ω)의 함수인 크기 파라미터 b와 에너지 파라미터 a를 포함하고 있으며, 혼합물의 임계점 예측을 위해 상태방정식을 도입할 경우 상태방정식 매개변수에 대해 순수한 성분의 임계값 정보만을 이용하는 적절한 혼합법칙의 도입이 필수적이다.

본 연구에서는 전통적인 classical 혼합법칙을 포함하여 과잉 자유에너지로부터 유도된 Huron-Vidal(HV) 혼합법칙[1, 2], modified Huron-Vidal(MHV1) 혼합법칙[4, 5], Wong-Sandler(WS) 혼합법칙[6, 7], 그리고 linear combination of Vidal and Michelson(LCVM) 혼합법칙[8] 등을 Peng-Robinson(PR) 상태방정식[9], Soave-Redlich-Kwong(SRK) 상태방정식[10]에 적용하여 SFC에서 많이 사용되는 이산화탄소/조용매 계를

중심으로 몇 가지 탄화수소와 벤젠을 비롯한 방향족 화합물을 포함하는 이성분계 혼합물을 대상으로 혼합물의 임계점 제적을 계산하고 결과들을 각각 비교 분석하며 이들로부터 각 혼합법칙의 이 분야에서의 유효성을 검증한다.

2. 이 론

2-1. 임계점 제적 방정식

임계점은 안정의 극한(limit of stability)에 있는 안정한 상을 표시한다는 조건으로부터 온도 T와 압력 p하에서 여러 성분이 여러 상을 이루고 평형에 있을 때 각 상에 있는 성분 i의 화학포텐셜(chemical potential) μ_i는 모두 같고, 이때 평형조건(equilibrium condition)은 일정한 엔트로피, 부피, 조성 하에서 내부에너지가 최소가 되는 필요조건을, 안정조건(stability condition)은 충분조건을 나타냄을 보여주었다[11].

순수한 성분으로 이루어진 계에 대한 임계점은 온도가 일정할 때 압력에 대한 부피의 1차, 2차 미분이 0일 때이다. 2성분계 혼합물에 대하여 Gibbs 자유에너지의 조성에 대한 2차 미분값이 0인 점을 spinodal point라고 하며 이것은 열역학적 안정과 불안정 영역의 경계에서 나타난다. 이때 조성에 대한 Gibbs 자유에너지의 2차 및 3차 미분값은 0이 되며 임계온도 및 임계압력은 이 두 조건을 만족시키는 점에서 정의된다[12].

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial x_1^2}\right)_{T,P} = 0 \quad (1)$$

$$\left(\frac{\partial^3 G}{\partial x_1^3}\right)_{T,P} = 0 \quad (2)$$

식 (1)과 (2)에 상태방정식을 대입하여 측정 가능한 변수인 온도, 압력, 부피 및 조성만의 함수 식으로 유도할 수 있으며 이 임계제적방정식[13]을 최적화 알고리즘을 이용한 수치해법으로 혼합물의 임계점(critical point)을 계산할 수 있다.

2-2. 3차상태방정식 및 혼합법칙

2-2-1. 3차상태방정식

다음은 부피에 대한 3차상태방정식의 일반식이다.

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{(V+\epsilon b)(V+\sigma b)} \quad (3)$$

εa와 σ는 상태방정식에 의존하는 상수이며, PR 상태방정식[9]의 경우 각각 1+√2, 1-√2의 값을 가지며 SRK 상태방정식[10]에서는 각각 0, 1의 값을 갖는다. 파라미터 a와 b는 임계온도(T_c)와 임계압력(P_c) 그리고 이심인자(ω)의 함수로써 식 (3)을 2성분계 이상 다성분계 혼합물에 적용할 경우 파라미터 a와 b를 결정하기 위해 순수성분의 임계 정보로부터 조성의 함수꼴로 나타나는 혼합법칙의 도입이 필수적이다.

2-2-2. 혼합법칙

순수 유체에 적용된 3차상태방정식과 동일한 형태의 식을 혼합물에 적용하기 위하여 상태방정식의 파라미터를 순수성분에 대한 파라미터와 조성에 대한 항으로 바꿀 수 있다면 상태방정식을 혼합물로 확장시킬 수 있다.

본 연구에서는 전통적인 classical 혼합법칙과 과잉 자유 에너지 모델에 근거한 HV 혼합법칙[1, 2], MHV1 혼합법칙[4, 5], WS 혼합법칙[6, 7], 그리고 LCVM 혼합법칙[8]을 이용하였으며 이때 각 혼합법칙 식에 나타나는 과잉 Gibbs 에너지 및 과잉 Helmholtz 에너지의 계산을 위해 NRTL, UNIQUAC 및 UNIFAC 식[14]을 이용하였다. 각각의 식에 나타나는 파라미터는 임계점 실험 데이터를 이용하여 최적화

하였다.

Gibbs 자유 에너지에 대한 과잉 성질, 잔여 성질과 플레시티(fugacity)와의 상관관계로부터 식 (7)의 HV 혼합법칙이 유도된다. Huron과 Vidal은 무한 압력일 때를 가정하였으며, 이때 V 와 V_i 는 각각 b 와 b_i 에 수렴하게 된다.

Michelsen은 압력을 0으로 가정한 상태에서 과잉 Gibbs 자유에너지와 상태 방정식간의 결합을 시도하였으며, 압력이 0일 때 압축인자(compressibility factor)와 상태방정식 사이의 상관관계로부터 식 (8)과 같은 MHV1 혼합법칙을 이끌어 내었다.

2차 Virial 계수의 조성의존성은 조성에 대한 2차 식의 형태(quadratic form)로 나타난다는 통계 역학의 이론에 따라 2차까지 전개한 Virial 식에 상태방정식을 대입함으로써 식 (10), (11)과 같은 새로운 형태의 혼합법칙을 제시하였다. 이때 Wong과 Sandler는 과잉 Gibbs 에너지보다 상대적으로 압력의존성이 낮은 과잉 Helmholtz 자유에너지를 이용하였으며 상태방정식의 파라미터를 보완해 주는 파라미터 k_{ij} 를 도입하였다.

LCVM 혼합법칙은 압력이 무한대일 때와 압력이 0일 때의 가정으로부터 유도된 HV 혼합법칙과 MHV1 혼합법칙을 단순히 선형적으로 결합시킨 방법으로, 식 (13)에 나타나는 λ 는 α 에 대한 상대적 기여도를 의미하며 본 연구에서는 모든 혼합물에 대해 0.36으로 고정시킨 후 계산을 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

본 연구에서는 탄화 수소류와 이산화탄소 그리고 초임계 용매의 조 용매로 쓰이는 methanol, water 및 방향족 화합물을 포함하는 2성분계 혼합물에 대하여 PR 상태방정식과 SRK 상태방정식, 그리고 다양한 상태방정식 매개변수의 혼합법칙을 이용하여 임계점 예측 방정식[13]으로부터 임계점을 계산하였다.

상태방정식에 결합된 액체 용액 모델식이 포함하는 각 파라미터와 classical 혼합법칙 및 WS 혼합법칙의 파라미터 k_{ij} 는 simplex 최적화 방법[15]을 통하여 실험값으로부터 임계온도 및 임계압력에 대한 절대 평균 편차를 최소로 만족시키는 조건에서 결정하였다.

각 혼합법칙에 대한 액체 용액 모델식의 파라미터와 상태방정식의

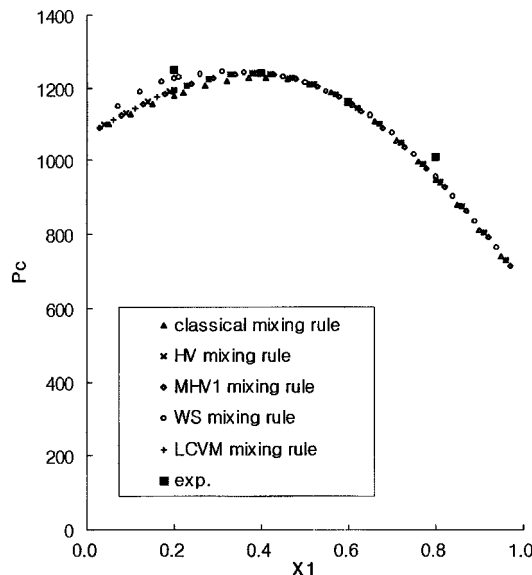


Fig. 1. Prediction of the critical pressure as a function of mole fraction in methane(1)/CO₂(2) system.

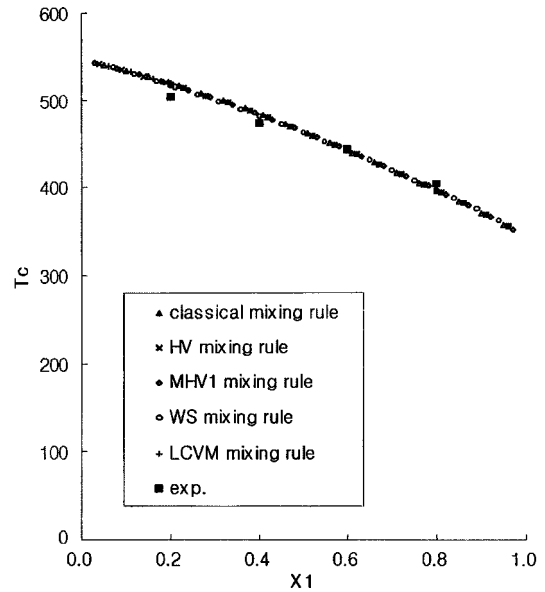


Fig. 2. Prediction of the critical temperature as a function of mole fraction in methane(1)/CO₂(2) system.

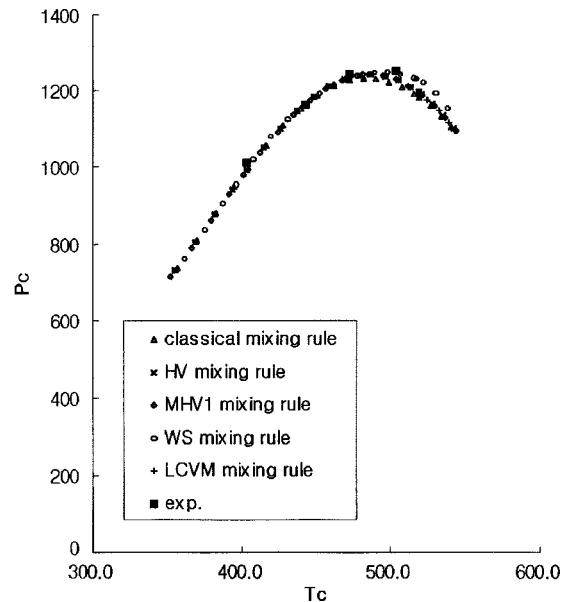


Fig. 3. Prediction of the critical temperature and pressure in methane(1)/CO₂(2) system by PR EoS with various mixing rules.

파라미터를 결정한 후 조성의 2차, 3차 미분점을 최소로 하는 임계온도(T_c)와 임계부피(V_c)를 구하였다.

본 연구에 사용된 2성분계 혼합물은 type I에 해당되는 methanol, methane, propane, n-butane, n-pentane+CO₂와 methanol+benzene, ethane+propane, methane+n-butane, propane+n-hexane, propane+hexafluorobenzene, type II에 해당되는 n-decane+CO₂ 그리고 type III에 해당하는 water+CO₂ 등이다[16, 17].

먼저 순수 성분의 임계온도와 임계압력 그리고 이십인자 및 기타 초기값을 설정한 후 임계온도 및 임계압력에 대한 절대 평균 편차가 최소가 되도록 액체 용액 모델식의 파라미터와 상태방정식의 파라미터를 최적화시켜준다. 최적화된 파라미터를 이용하여 각각의 실험 데이터에 대해 임계온도와 임계압력을 계산하였으며, 이때 계산된 값을

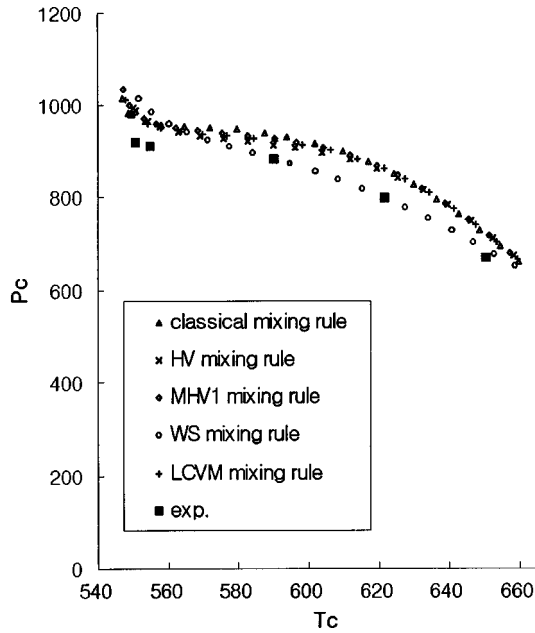


Fig. 4. Prediction of the critical temperature and pressure in propane (1)/CO₂(2) system by PR EoS with various mixing rules.

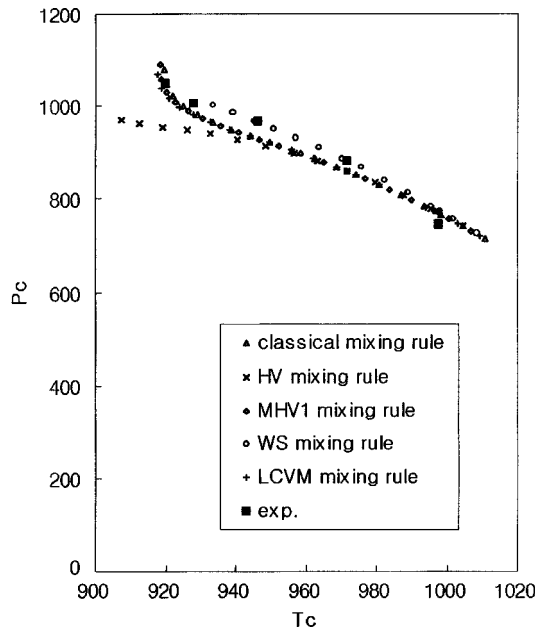


Fig. 5. Prediction of the critical temperature and pressure in methanol(1)/benzene(2) system by PR EoS with various mixing rules.

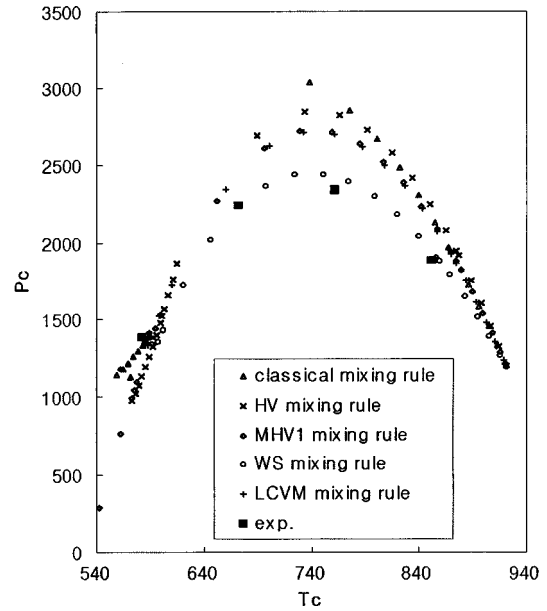


Fig. 6. Prediction of the critical temperature and pressure in CO₂(1)/methanol(2) system by PR EoS with various mixing rules.

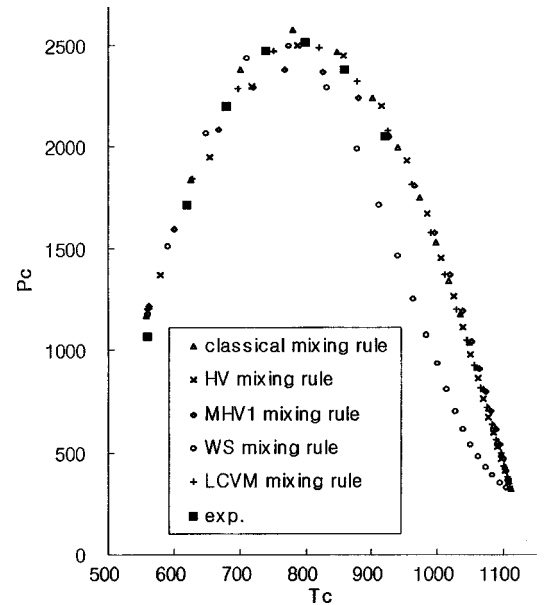


Fig. 7. Prediction of the critical temperature and pressure in n-decane (1)/CO₂(2) system by PR EoS with various mixing rules.

초기값으로 하여 전체 조성구간에 대한 임계온도와 임계압력을 계산하였다.

Fig. 1-6은 type I에 해당되는 2성분계 혼합물로, PR 상태방정식을 이용하여 계산하였을 때의 각 혼합법칙에 따른 임계곡선을 도시한 그림이다. Classical, HV, MHV1, WS, LCVm 혼합법칙 모두 임계곡선의 형태를 잘 나타내고 있으며 조성에 따른 임계온도의 곡선 형태는 선형에 가까우며 모든 혼합법칙에 대해 좋은 예측도를 나타내고 있다.

Fig. 1-3은 methane+CO₂계로써 조성에 따른 임계압력을 도시한 Fig. 1은 WS 혼합법칙이 다른 혼합법칙에 비해 약간 나은 결과를 보

이며, 조성에 따른 임계온도 곡선을 도시한 Fig. 2는 모든 혼합법칙이 선형에 가까운 경향을 보이며 실험값에 근접한 결과를 보인다. 임계온도-임계압력을 도시한 Fig. 3은 각각의 혼합법칙이 비슷한 곡선형태를 보이고 있지만 높은 온도 영역에서는 WS 혼합법칙이 실험값에 가장 근접한 결과를 보이고 있다. Fig. 4의 propane+CO₂계의 임계 온도에 따른 임계 압력 곡선은 선형에 가까운 형태를 보이고 있으며, WS 혼합법칙이 임계곡선 형태를 가장 잘 나타내 주고 있다. Fig. 5는 methanol+benzene계로써 WS 혼합법칙이 실험값과 가장 근접한 곡선 형태를 띠고 있으나 HV 혼합법칙은 예측된 값이나 곡선의 형태적 측면에서 실험값으로부터 다소 큰 오차를 유발하고 있다. Fig. 6의 CO₂+methanol계 역시 WS 혼합법칙이 실험값에 가장 근접한 곡선 형태를

Table 1. Various mixing rules used in this study

Authors	Mixing rules		
van der Waals	$a = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij}$	(4)	classical mixing rule
	$b = \sum_i x_i b_i$	(5)	
	$a_{ij} = \frac{(a_i + a_j)}{2} (1 - k_{ij})$	(6)	
Huron and Vidal(1979)	$a = b \left[\sum_i x_i \frac{a_i}{b_i} + \frac{G^E}{\sigma - \epsilon \ln \frac{1 + \sigma}{1 + \epsilon}} \right]$	(7)	HV mixing rule
	$b = \sum_i x_i b_i$		
Michelsen(1990)	$a = \frac{1}{q_1} \left[\frac{G^E}{RT} + \sum_i x_i \ln \frac{b_i}{b} \right] + \sum_i x_i a_i$	(8)	MHV1 mixing rule
	$b = \sum_i x_i b_i$		
	$a = \frac{a}{bRT}$	(9)	
Wong and Sandler(1992)	$b = \frac{\sum_i \sum_j x_i x_j \left(b - \frac{a}{RT} \right)_{ij}}{1 - \frac{A^E}{CRT} - \sum_i x_i \frac{a_i}{b_i RT}}$	(10)	WS mixing rule
	$\frac{a}{b} = \sum_i x_i \frac{a_i}{b_i} + \frac{A^E}{C}$	(11)	
	$\left(b - \frac{a}{RT} \right)_{ij} = \frac{\left(b_i - \frac{a_i}{RT} \right) + \left(b_j - \frac{a_j}{RT} \right)}{2} (1 - k_{ij})$	(12)	
Boukouvalas et al.(1994)	$\alpha = \lambda \alpha_V + (1 - \lambda) \alpha_M$	(13)	LCVM mixing rule
	$\alpha = \frac{a}{bRT}$		

Table 2. Results of the prediction of the critical temperature and pressure by the SRK equation of state and various mixing rules when NRTL is used

	Classical		HV		MHV1		WS		LCVM	
	Tc	Pc	Tc	Pc	Tc	Pc	Tc	Pc	Tc	Pc
Methane/CO ₂	2.02	3.20	1.89	2.59	1.90	2.60	1.76	0.41	1.90	2.59
n-Butane/CO ₂	0.63	1.33	0.85	0.41	1.01	0.20	0.36	0.28	0.96	0.25
n-Pentane/CO ₂	1.88	9.48	3.76	4.36	3.86	4.38	3.70	4.99	3.82	4.39
n-Decane/CO ₂	3.04	7.73	2.36	6.36	4.00	15.70	2.25	3.94	2.76	12.63
Propane/n-Hexane	0.12	8.87	1.33	5.92	8.35	8.97	0.76	1.77	1.35	6.17
Methanol/Benzene	0.11	2.93	0.37	2.34	0.79	1.41	0.21	2.25	0.82	1.59
Methane/n-Butane	1.64	5.67	1.39	3.05	0.87	6.07	5.82	7.28	1.25	2.99
Propane/CO ₂	0.46	6.45	0.68	5.56	0.18	6.65	0.76	4.09	0.23	6.56
Ethane/Propane	0.62	1.95	0.63	1.89	0.62	1.88	0.07	2.91	0.62	1.89
Propane/C ₆ F ₆	0.70	2.20	0.84	1.66	0.74	2.01	0.83	0.68	0.70	1.96
CO ₂ /Methanol	0.70	2.20	3.30	6.85	3.01	4.19	1.98	2.67	2.74	8.66
AAD	1.08	4.73	1.58	3.73	2.30	4.91	1.68	2.84	1.56	4.52

보이고 있으나, classical 혼합법칙은 예측되지 않는 영역이 생기며 다른 혼합법칙들에 비해 좋지 않은 결과를 보였다. 전체적으로 type I의 곡선형태를 보이는 계에 대해 UNIQUAC 식을 결합한 WS 혼합법칙이 가장 좋은 예측 결과를 나타내고 있다.

Fig. 7의 n-decane+CO₂계는 type II의 임계곡선 형태를 보여주는 계로 type I의 임계곡선 형태에 액-액 평형 라인의 끝점인 UCEP(upper critical end point)에서 시작하는 임계곡선이 하나 더 추가된 형태를 띠는 계

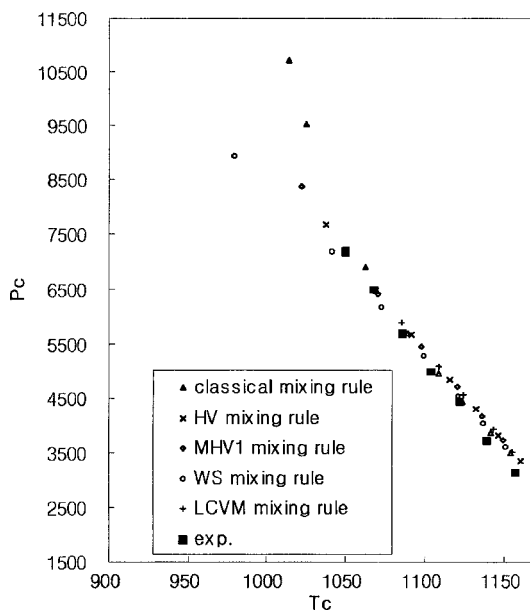
이다. type II에 해당하는 n-decane+CO₂계의 임계온도 및 임계압력의 예측은 Table 1-3에서 보는 바와 같이 PR 상태방정식에 UNIQUAC 식과 결합된 혼합법칙을 적용할 경우 NRTL 식 혹은 SRK 상태방정식을 적용하였을 때 보다 더 나은 예측 결과를 나타내고 있다. 특히 WS 혼합법칙을 적용하였을 경우 조성에 따른 임계 압력 예측 결과는 Table 4에서 보는 바와 같이 실험값과 약 3% 정도의 오차를 내며 6% 이상의 오차를 내고 있는 다른 혼합법칙들에 비해 우수하게 나타나고 있다. 그

Table 3. Results of the prediction of the critical temperature and pressure by the SRK equation of state and various mixing rules when UNIQUAC is used

	Classical		HV		MHV1		WS		LCVM	
	Tc	Pc	Tc	Pc	Tc	Pc	Tc	Pc	Tc	Pc
Methane/CO ₂	2.02	3.20	1.83	2.47	1.83	2.46	1.45	1.06	1.83	2.46
n-Butane/CO ₂	0.63	1.33	0.58	0.83	0.70	0.58	0.36	0.44	0.65	0.70
n-Pentane/CO ₂	1.88	9.48	4.17	4.57	4.42	4.72	3.26	3.69	4.35	4.68
n-Decane/CO ₂	3.04	7.73	2.18	5.50	2.17	7.36	2.48	3.08	2.38	6.90
Propane/n-Hexane	0.12	8.87	1.29	6.70	1.20	7.30	0.97	1.40	1.27	7.05
Methanol/Benzene	0.11	2.93	0.40	2.62	0.09	2.80	0.10	4.52	0.11	2.76
Methane/n-Butane	1.64	5.67	1.07	1.67	1.22	1.07	3.32	0.32	1.10	1.43
Propane/CO ₂	0.46	6.45	0.04	6.72	0.19	6.95	0.87	4.20	0.16	6.84
Ethane/Propane	0.62	1.95	1.18	2.35	1.26	2.70	0.93	4.39	1.20	2.39
Propane/C ₆ F ₆	0.70	2.20	0.70	2.15	0.57	2.61	0.54	0.29	0.62	2.44
CO ₂ /Methanol	0.70	2.20	3.35	5.54	3.58	6.78	1.26	1.23	3.60	6.90
AAD	1.08	4.73	1.53	3.74	1.57	4.12	1.41	2.23	1.57	4.05

Table 4. Results of the prediction of the critical temperature and pressure by the PR equation of state and various mixing rules when NRTL is used

	Classical		HV		MHV1		WS		LCVM	
	Tc	Pc	Tc	Pc	Tc	Pc	Tc	Pc	Tc	Pc
Methane/CO ₂	2.02	3.19	1.90	2.61	1.91	2.62	2.13	3.72	1.91	2.61
n-Butane/CO ₂	0.38	1.38	0.51	0.52	0.70	0.23	0.30	0.30	0.62	0.36
n-Pentane/CO ₂	2.19	8.09	3.72	4.31	3.82	4.35	3.87	3.99	3.78	4.35
n-Decane/CO ₂	1.36	4.82	2.18	6.03	3.85	13.50	2.60	3.07	2.49	10.29
Propane/n-Hexane	0.06	8.60	1.34	5.71	0.10	8.72	1.19	1.78	0.11	8.58
Methanol/Benzene	0.09	3.02	0.44	1.57	0.49	2.14	0.72	3.44	0.48	1.93
Methane/n-Butane	0.86	5.43	1.08	1.85	0.51	4.19	1.66	2.14	0.53	4.44
Propane/CO ₂	0.38	6.16	0.25	6.16	0.20	6.32	1.21	3.44	0.25	6.23
Ethane/Propane	0.63	2.00	0.63	1.94	0.62	1.92	0.05	2.94	0.63	1.93
Propane/C ₆ F ₆	0.59	1.96	0.79	1.40	0.62	1.82	0.66	0.47	0.75	1.57
CO ₂ /Methanol	0.59	1.96	5.70	9.53	5.67	9.77	0.89	4.79	5.68	9.67
AAD	0.83	4.24	1.69	3.78	1.68	5.05	1.39	2.73	1.57	4.72

**Fig. 8. Prediction of the critical temperature and pressure in water(1)/CO₂(2) system by PR EoS with various mixing rules.**

러나 조성에 따른 임계 온도의 예측 결과는 각각의 혼합법칙들이 약 2%의 오차를 내며 비슷한 결과를 보이고 있다.

Fig. 8은 type III에 해당되는 water+CO₂ 혼합물에 액체 용액 모델 식인 NRTL을 적용하였을 때의 임계곡선 그래프로 classical 혼합법칙을 포함한 각 혼합법칙에 대해 좋은 예측도를 나타내고 있다.

Table 2-5는 각각의 혼합물에 PR 상태방정식과 SRK 상태방정식을 classical 혼합법칙과 액체 용액 모델식을 포함하는 여러 혼합법칙을 적용하였을 때 계산된 임계온도, 임계압력에 대한 절대 평균 편차를 나타내고 있는 표이다. 각 혼합법칙 및 상태방정식 사이의 절대 평균 편차에 대한 비교 값이 Table 6에 나타나 있다. 최적화시킨 액체 용액 모델식의 파라미터와 상태방정식의 파라미터는 전체 조성범위에 대해 온도에 무관한 상수로 취급하여 계산을 수행하였다.

본 연구에서 취급한 혼합물들 가운데 n-butane+CO₂ 혼합물이 가장 좋은 예측결과를 나타냈으며, 전체적으로 선형에 가까운 형태를 띠고 있는 임계온도에 대해 비교적 정확한 예측을 수행하는 반면 임계압력에 대한 예측도는 상대적으로 떨어지는 결과를 나타내고 있다.

Table 3으로부터 WS 혼합법칙이 임계온도에 대한 절대 평균 편차와 임계압력에 대한 절대 평균 편차에 있어 1.52와 2.32의 계산 편차를 나타내며 가장 좋은 예측 결과를 나타내고 있다. MHV1 혼합법칙과 LCVM 혼합법칙은 전체 혼합법칙들 가운데 상대적으로 좋지 않은 결과를 나타내고 있다. 상태방정식 별로는 PR 상태방정식이 SRK에 비해 약간 낮은 예측 결과를 보이고 있으며, 액체 용액 모델식만을 고려할 경우 UNIQUAC 식이 가장 좋은 예측도를 나타내고 있다. WS 혼합법칙만을 고려하면 PR 상태방정식과 UNIQUAC 식이 결합되었을 때 계의 임계점을 가장 잘 예측하고 있음을 볼 수 있다. 전체적으로 임계온도에 대한 절대 평균 편차는 1.3-1.6 정도이며, 임계압

Table 5. Results of the prediction of the critical temperature and pressure by the PR equation of state and various mixing rules when UNIQUAC is used

	Classical		HV		MHV1		WS		LCVM	
	Tc	Pc	Tc	Pc	Tc	Pc	Tc	Pc	Tc	Pc
Methane/CO ₂	2.02	3.19	1.85	2.49	1.84	2.48	1.69	1.84	1.84	2.48
n-Butane/CO ₂	0.38	1.38	0.32	0.97	0.33	0.68	0.25	0.59	0.34	0.79
n-Pentane/CO ₂	2.19	8.09	2.84	7.02	3.12	7.79	3.37	3.52	3.01	7.50
n-Decane/CO ₂	1.36	4.82	1.62	3.71	2.62	6.40	3.08	2.43	1.63	4.97
Propane/n-Hexane	0.06	8.60	1.28	6.45	1.35	6.88	1.32	1.35	1.33	6.71
Methanol/Benzene	0.09	3.02	1.30	2.32	0.07	2.90	0.21	1.63	0.10	2.84
Methane/n-Butane	0.86	5.43	1.20	2.26	1.51	1.68	3.93	0.27	1.39	1.96
Propane/CO ₂	0.38	6.16	0.06	6.37	0.13	6.55	0.30	1.25	0.09	6.50
Ethane/Propane	0.63	2.00	1.13	2.37	1.17	2.44	0.86	4.19	1.16	2.41
Propane/C ₆ F ₆	0.59	1.96	0.64	1.88	0.58	2.24	0.47	0.33	0.55	2.16
CO ₂ /Methanol	0.59	1.96	2.03	8.86	3.35	7.22	1.22	1.00	3.54	7.28
AAD	0.83	4.24	1.30	4.06	1.46	4.30	1.52	1.67	1.36	4.15

Table 6. Overall results of the prediction of the critical temperature and pressure by the equations of state and various mixing rules when liquid solution models are used

	HV		MHV1		WS		LCVM		Classic	
	Tc	Pc	Tc	Pc	Tc	Pc	Tc	Pc	Tc	Pc
SRK/NRTL	1.58	3.73	2.30	4.91	1.68	2.84	1.56	4.52	1.08	4.73
SRK/UNIQUAC	1.53	3.74	1.57	4.12	1.47	2.04	1.57	4.05		
PR/NRTL	1.69	3.78	1.68	5.05	1.39	2.73	1.57	4.72	0.83	4.24
PR/UNIQUAC	1.30	4.06	1.46	4.30	1.52	1.67	1.36	4.15		

력의 경우 3.8-4.1 정도의 평균 편차를 보이고 있다.

MHV1 혼합법칙의 경우 이론상 α 값이 구간 10-13에서 유효하며, 이때 사용된 파라미터 q_1 은 이 구간에 대한 기울기값으로서 고온 고압하의 계에 대해서는 MHV1 혼합법칙 보다는 $q(\alpha)$ 를 α 에 대하여 2차 근사시킨 MHV2 혼합법칙[18]의 적용이 고려될 수 있다.

본 연구 결과로부터 혼합물의 임계점 예측에 있어서 상대적으로 WS 혼합법칙이 가장 좋은 예측도를 나타내고 있지만, 다른 혼합법칙들과의 오차범위는 절대 평균 오차가 1-2% 정도의 근소한 차이를 나타내고 있다. 이러한 결과는 증기압 예측에 관한 연구나 Henry 상수 계산을 수행한[19] 연구에서도 나타나고 있다. Methane+n-butane 혼합물을 제외한 대부분의 혼합물에 대하여 WS 혼합법칙이 임계값 예측에 있어서 가장 좋은 예측도를 나타내었으며 임계곡선의 형태 면에서도 WS 혼합법칙이 상대적으로 다른 혼합법칙들에 비해 나은 결과를 보이고 있다. 이때, WS 혼합법칙에 포함되어있는 파라미터를 온도에 의존하는 관계로 설정할 경우 더 나은 예측 결과를 기대할 수 있겠다.

4. 결 론

부피에 대해 3차인 상태방정식을 이용해 혼합물의 임계점을 예측하기 위하여, 본 연구에서는 classical 혼합법칙을 포함한 다양한 형태의 혼합법칙(HV, MHV1, WS, LCVM)을 적용하여 type I, type II, type III의 임계곡선형태를 나타내는 계에 대하여 계산을 수행하였다. 액체 용액 모델식을 포함하는 혼합법칙들은 NRTL, UNIQUAC, UNIFAC 식을 각각 적용하였다.

Zero reference pressure model 혹은 infinite reference pressure model로 불리는 MHV1 혼합법칙과 HV 혼합법칙 그리고 이들 두 식을 선행적으로 결합시킨 LCVM 혼합법칙은 Fig. 1-8에서 보듯이 매우 유사한 임계곡선 형태를 나타낸다.

결과값에 나타나듯이 임계점 예측에 있어 WS 혼합법칙이 가장 좋은 예측결과를 나타내었다. 액체 용액 모델식과 결합된 혼합법칙들에 대해 임계점 예측 결과를 비교해 보면 NRTL식을 적용했을 때 보다 UNIQUAC 식을 적용했을 때 더 나은 예측 결과를 나타내고 있으며, 상태방정식만을 고려할 경우 본 연구에 적용된 type I에 해당되는 계에 대해 SRK 상태방정식 보다는 PR 상태방정식이 임계점 예측에 있어 더 나은 결과를 보이고 있다. 특히 UNIQUAC식이 포함된 WS 혼합법칙을 PR 상태방정식에 적용하였을 때 가장 좋은 예측 결과를 얻었다.

WS 혼합법칙과 그 밖의 혼합법칙들 간의 절대 평균 편차를 비교해 보면 그다지 큰 차이를 나타내고 있지는 않지만, WS 혼합법칙을 통한 임계점 예측 202차는 전체 계에 대하여 고른 분포를 보이고 있으며 임계곡선 형태를 잘 나타내고 있다는 점에서 다른 혼합법칙들과 차별화될 수 있다. Classical 혼합법칙의 경우 조성에 따른 임계온도의 예측 결과는 결과값 측면에서 다른 혼합법칙들에 비해 나은 결과를 보이고 있으며, 다른 혼합법칙과 비교할 경우 대략 1% 이내의 예측 오차를 보이고 있어 임계 온도에 대한 예측은 classical 혼합법칙이 다른 혼합법칙들과 비교해 비슷하거나 약간 나은 결과를 보인다.

본 연구에서는 LCVM 혼합법칙의 파라미터 λ 를 모든 계에 대하여 고정된 값으로 취급하고, 상태방정식의 파라미터와 액체 용액 모델식에 나타나는 파라미터를 모두 온도에 무관한 관계로 설정하였으나, 고려된 계에 적합한 λ 값의 도입과 각 파라미터를 온도에 의존하는 관계로 설정할 경우 더 나은 예측 결과를 기대할 수 있겠다.

감 사

본 연구는 한국학술진흥재단의 연구비 지원(과제번호 : 1997-002-E00313)에 의한 것으로 이에 감사드립니다.

사용기호

G^E	: excess Gibbs free energy
A^E	: excess Helmholtz free energy
EOS	: equations of state
T_c	: critical temperature
P_c	: critical pressure
ω	: acentric factor
μ_i	: chemical potential of component i
k_{ij}	: adjustable parameter for classical and WS mixing rule
a	: energy parameter of equations of state
b	: size parameter of equations of state
x_i	: mole fraction of component i
R	: gas constant
C	: constant of WS mixing rule depending on the equation of state
λ	: relative contribution to the size parameter of equation of state
α	: a/bRT
ϵ, σ	: constants for PR and SRK equations of state

참고문헌

- Vidal, J.: *Chemical Engineering Science*, **33**, 787(1978).
- Huron, M. J. and Vidal, J.: *Fluid Phase Equilibria*, **3**, 255(1979).
- Mansoori, G. A., Schulz, K. and Martinelli, E.: *BIO/TECHNOLOGY*, **7**, 686(1988).
- Michelsen, M. L.: *Fluid Phase Equilibria*, **60**, 47(1990).
- Michelsen, M. L.: *Fluid Phase Equilibria*, **60**, 213(1990).
- Wong, D. S. H. and Sandler, S. I.: *AIChE J.*, **38**, 671(1992).
- Wong, D. S. H., Orbey, H. and Sandler, S. I.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **31**, 2033(1992).
- Boukouvalas, C., Spiliotis, N., Coutisikos, P., Tzouvaras, N. and Tassios, D.: *Fluid Phase Equilibria*, **92**, 75(1994).
- Peng, D. Y. and Robinson, D. B.: *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **15**, 59(1976).
- Soave, G.: *Chemical Engineering Science*, **27**, 1197(1972).
- Rowlinson, J. S. and Swinton, F. L.: "Liquids and Liquid Mixtures," Butterworth Publishers(1982).
- Walas, S. M.: "Phase Equilibria in Chemical Engineering," Butterworth Publishers(1985).
- Palenchar, R. M.: Ph. D. Dissertation, Rice University, United States (1985).
- Fredenslund, A., Gmehling, J. and Rasmussen, P.: "Vapor-liquid Equilibria using UNIFAC," ELSEVIER SCIENTIFIC PUBLISHING COMPANY(1977).
- Walters, F. H., Parker, L. R., Morgan, S. L. and Deming, S. N.: "Sequential Simplex Optimization," CRC Press LLC, Florida(1991).
- Lide, D. R. and Kehiaian, H. V.: "CRC HANDBOOK of THERMOPHYSICAL DATA," CRC Press, Inc.(1994).
- Hicks, C. P. and Young, C. L.: *Chemical Reviews*, **75**, 119(1975).
- Dahl, S. and Michelsen, M. L.: *AIChE J.*, **36**, 1829(1990).
- Chou, Y. L. and Chen, Y. P.: *Fluid Phase Equilibria*, **115**, 95(1996).