

# 연속열역학을 이용한 다성분 혼합물의 상평형 Phase Equilibria in Multicomponent Mixtures using Continuous Thermodynamics

용 평 순\*                      김 기 창\*\*                      권 영 중\*\*  
Yong, Pyeong-Soon      Kim, Ki-Chang      Kwon, Yong Jung

## ABSTRACT

Continuous thermodynamics has been applied for modeling of phase equilibria in multicomponent mixtures, to avoid disadvantages of the pseudo-component and key-component method. In this paper continuous thermodynamic relations formulated by using the Pate-Teja equation of state were adopted for calculations of phase equilibria in natural gas mixtures, crude oil mixtures and mixtures extracted by supercritical CO<sub>2</sub> fluids. Calculations of phase equilibria were performed by two procedures ; a moment method coupled with the beta distribution function and a quadrature method combined with Gaussian-Legendre polynomials. Calculated results were compared with experimental data. It was showed that continuous thermodynamic frameworks considered in this paper were well-matched to experimental data.

키워드 : 연속열역학, Patel-Teja 상태방정식, 다성분혼합물, beta분포함수

Keywords : Continuous thermodynamics, Patel-Teja equation of state, Multicomponent mixtures, beta function

### 1. 서 론

다성분 혼합물의 상평형계산은 화학공정의 설계에서 중요시되는 사항 중의 하나이며 다성분 혼합물의 특성(구성성분의 종류 및 화학적 성질), 상평형 조건 등에 따라 상평형 관계식 및 계산방법 등이 달라지며 이에 관한 많은 연구가 진행되어 왔다. 또한 화학공정에서 다루는 다성분 혼합물중 천연가스, 액화석탄가스, crude oil, 초임계유체에 의한 추출물 등과 같은 혼합물은 그 구성성분이 복잡하고 종류도 매우 다양하여 혼합물의 조성을 정량적으로 정확히 표현하기 어려워 상평형을 계산하는데 많은 문제점이 있다. 따라서 이와 같은 혼합물의 상평형을 계산하기

위한 방법론에 관한 연구로 연속열역학(continuous thermodynamics)을 이용하여 상평형을 계산하는 연구가 활발히 진행되어 오고 있다[1]. 연속열역학은 혼합물의 특성을 대표할 수 있는 변수(분자량, 비점, 유효탄소수 등)를 도입하여 이 변수의 분포함수를 정의하고 이를 혼합물의 농도 개념으로 사용하는 열역학적 방법론으로 Aris[2], Gal-Or[3] 등에 의하여 혼합물의 열역학적 물성 및 상평형에 응용될 수 있는 이론적 근거가 제시 되었고 Gaultier[4], Salacus[5], Briano[6], Ratzcsh[7] 등에 의하여 상평형 계산에 대한 구체적인 적용방법이 제안된 바 있다. 이와 같은 연구에 이어 Cotterman[8-9] 및 Willman[10-11] 등은 상태방정식을 이용한 연속열역학적 관계에 의하여 상평형을 계산한 바 있으며, 이들의 연구결과에 의하여 연속열역학적 상평형관계가 화학공정설계에 응용될수 있는 공학적인 상평형 계산방법으로 발전

\* 대성산소 초저온연구소, 안산시, 경기도

\*\* 강원대학교 공과대학 화학공학과 교수

되었다. Cotterman의 연구에서는 퓨가시티를 정의하기 위한 열역학적 모델로는 3차 상태방정식중의 하나인 Soave-Redlich-Kwong식을 사용하였고 분포함수로는 gamma함수를 사용하였으며, Willman은 상태방정식은 Patel-Teja식을, 분포함수로는 대수정규분포함수를 사용하였다. 이러한 연구 이외도 퓨가시티를 정의하기 위한 열역학적 모델로 Peng-Robinson식, PHC 상태방정식 및 activity모델 등을 사용한 연구 결과가 있으며[12-17], 또한 분포함수 및 분포변수의 선정 등이 상평형 계산 결과에 미치는 영향을 검토한 연구도 있다[18-20]. 한편 최근에는 초임계 유체에 의한 추출공정의 상평형계산에 연속열역학을 적용하는 연구가 시도가 되고 있으며[21-23], 초임계유체에 의하여 추출되는 대부분의 추출물에는 많은 수의 복잡한 화학성분이 다양하게 포함되어 있으므로 이와 같은 혼합물의 상평형 계산에는 연속열역학적인 관계에 의한 상평형 계산이 효과적인 것으로 보고되고 있다. 이상과 같은 연속열역학적 방법을 통한 상평형 계산에 관한 기존의 연구들을 살펴보면, 퓨가시티를 정의하기 위한 상태방정식으로는 주로 SRK 및 Peng-Robinson식 등이 사용되었으며 분포함수로는 gamma 및 대수정규 분포함수 등이 사용되었다.

한편 최근에는 이와 같이 연속열역학을 이용한 상평형의 연구와는 별도로 비대칭성이 큰 혼합물의 고압영역에서의 상평형계산에는 2-파라미터 상태방정식인 SRK식 및 Peng-Robinson식 보다는 3-파라미터 상태방정식이 유용하다고 지적된 바 있으며 [24-26], 또한 연속열역학을 이용한 상평형 연구에서 물분을 대신 도입되는 분포함수로는 beta 분포함수가 gamma 및 대수정규 분포함수 보다 더 다양한 연속성분의 분포형태를 묘사할 수 있다고 보고된 바 있다[20]. 따라서 본 연구에서는 퓨가시티를 정의하기 위한 상태방정식을 3-파라미터 상태방정식중의 하나인 Patel-Teja 상태방정식으로 사용하고 분포함수로는 beta분포함수를 사용한 연속열역학적인 관계에 의하여 상평형을 계산하였으며 이러한 계산을 통하여 본 연구에서와 같은 연속열역학적인 방법이 비대칭성이 큰 혼합물의 상평형 계산에 유용한지의 여부를 판단하여 보고자 하였다.

## 2. 이론적 배경

### 2.1 상평형 관계

다성분 혼합물을 불연속성분과 연속성분군으로

구분하고 연속성분을 특성지을 수 있는 변수 I 에 대하여 다음 조건을 만족하는 분포함수  $F(I)$ 를 가정하면

$$\int_I F(I) dI = 1 \quad (1)$$

혼합물의 물분율은 다음 관계식을 만족한다.

$$\sum_{i=1}^k x_i + \sum_{j=1}^l \eta_j \int_I F(I) dI = 1.0 \quad (2)$$

이때 하첨자 i는 불연속성분, j는 연속성분군을 나타낸다. 이와같이 가정된 상태에서 혼합물의 기-액 평형 관계식은 다음과 같으며

$$y_i \phi_i^V = x_i \phi_i^L \quad (i = 1, 2, \dots, k) \quad (3)$$

$$\eta_j^V F_j^V(I) \phi_j^V(I) = \eta_j^L F_j^L(I) \phi_j^L(I) \quad (j = 1, 2, \dots, l) \quad (4)$$

이때 퓨가시티 계수는 상태방정식으로 부터 정의될 수 있다. 본 연구에서는 van der Waals형 3차 상태방정식중의 하나인 다음과 같은 Patel-Teja 상태방정식을 사용하였다.

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V(V+b)+c(V-b)} \quad (5)$$

위의 식에 포함된 Patel-Teja 상태방정식의 파라미터  $a(T), b, c$ 는 순수한 물질의 경우 다음과 같이 정의된다.

$$a(T) = \Omega_a a(T_R) \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad (6)$$

$$b = \Omega_b \cdot \frac{RT_c}{P_c} \quad (7)$$

$$c = \Omega_c \cdot \frac{RT_c}{P_c} \quad (8)$$

이때 (6)식의  $a(T_R)$ 는 아래와 같은 관계를 갖는다.

$$a(T_R) = [1 + F(1 - T_R^{1/2})]^2 \quad (9)$$

또한  $\Omega_a, \Omega_b, \Omega_c$ 는 다음과 같이 정의된다.

$$\Omega_a = 3\zeta_c^2 + 3(1 - 2\zeta_c)\Omega_b + \Omega_b^2 + 1 - 3\zeta_c \quad (10)$$

$$\Omega_b^3 + (2 - 3\zeta_c)\Omega_b^2 + 3\zeta_c^2\Omega_b - \zeta_c^3 = 0 \quad (11)$$

$$\Omega_c = 1 - 3\zeta_c \quad (12)$$

위의 관계에서 식(9)의 F 및 식(12)의  $\zeta_c$ 는 순성분 물질의 고유 파라미터로써 비극성 물질에서는 acentric계수의 함수로 다음과 같이 표현된다[11].

$$F = 0.452413 + 1.30982\omega - 0.295937\omega^2 \quad (13)$$

$$\zeta_c = 0.329032 - 0.076799 \omega + 0.0211949 \omega^2 \quad (14)$$

한편 퓨가시터계수는 상태방정식과의 열역학적인 관계에 의하여 유도될 수 있으므로[27], 혼합물에서 불연속성분에 대한 퓨가시터계수는 다음과 같이 표현된다.

$$RT \ln \phi_i = -RT \ln(Z-B) + RT \left( \frac{b_i}{V-b_m} \right) + \frac{a_m(b_i+c_i)}{2(Q^2-d^2)} - \frac{1}{d} \left[ \sum_{j=1}^n x_j \cdot a_{ij} + \sum_{j=1}^n \eta_j \int_I F_j(I) \cdot a(i, I) dI \right] \cdot \ln \left( \frac{Q+d}{Q-d} \right) + \frac{a_m}{8d^3} [c_i(3b_m+c_m) + b_i(3b_m+c_m)] \cdot \left[ \ln \left( \frac{Q+d}{c-d} \right) - \frac{2Qd}{Q^2-d^2} \right] \quad (15)$$

또한 연속성분에 대한 퓨가시터계수는 아래와 같은 식으로 정의 된다.

$$RT \ln \phi(D) = -RT \ln(Z-B) + RT \left( \frac{b(D)}{V-b_m} \right) + \frac{a_m[b(D)+c(D)]}{2(Q^2-d^2)} - \frac{1}{d} \left[ \sum_{j=1}^n x_j \cdot a(I, j) + \sum_{j=1}^n \eta_j \int_{I^+} F_j(I^+) \cdot a(I, I^+) dI^+ \right] \cdot \ln \left( \frac{Q+d}{Q-d} \right) + \frac{a_m}{8d^3} [c(D)(3b_m+c_m) + b(D)(3b_m+c_m)] \cdot \left[ \ln \left( \frac{Q+d}{c-d} \right) - \frac{2Qd}{Q^2-d^2} \right] \quad (16)$$

이때  $Q, B, d$  는 각각  $Q = V + \frac{b_m+c_m}{2}$  및  $B = b_m P/RT, d = \sqrt{b_m c_m + \frac{(b_m+c_m)^2}{4}}$  와 같은 관계를 갖는다. 한편 식(15)-(16)에 포함된 혼합물에 대한 Patel-Teja 상태방정식 상수인  $a_m, b_m, c_m$  은 다음과 같은 혼합법칙에 의해 정의될 수 있다.

$$a_m = \sum_i^k \sum_j^k x_i x_j a_{ij} + 2 \sum_i^k \sum_j^k x_i \eta_j \int_I F_j(I) \cdot a(i, I) dI + \sum_i^k \sum_j^k \eta_i \eta_j \int_I \int_{I^+} F_i(I) \cdot F_j(I^+) \cdot a(I, I^+) dI dI^+ \quad (17)$$

$$b_m = \sum_i^k x_i b_i + \sum_i^k \eta_j \int_I F_j(I) \cdot b(I) dI \quad (18)$$

$$c_m = \sum_i^k x_i c_i + \sum_i^k \eta_j \int_I F_j(I) \cdot c(I) dI \quad (19)$$

위의 관계에 포함된  $a_{ij}, a(i, I), a(I, I^+)$  는 다음과 같은 결합법칙에 의하여 정의된다.

$$a_{ij} = a_{ii}^{1/2} \cdot a_{jj}^{1/2} (1 - k_{ij}) \quad (20)$$

$$a(i, I) = a_{ii}^{1/2} \cdot a(I, I)^{1/2} (1 - k_{iI}) \quad (21)$$

$$a(I, I^+) = a(I, I)^{1/2} \cdot a(I^+, I^+)^{1/2} (1 - k_{II^+}) \quad (22)$$

이때 분자간 상호작용계수  $k_{ij}, k_{iI}, k_{I^+I^+}$  는 각각 불연속성분 분자간의 계수, 불연속성분과 연속성분간 분자간의 계수 및 연속성분 분자간의 상호작용 계수이며, 본 연구에서는 불연속성분 분자간의 상호작용계수  $k_{ij}$  만 고려하고 연속성분 분자간의 계수인  $k_{iI}, k_{I^+I^+}$  는 무시하였다.

## 2. 상평형 계산방법

앞서와 같은 상평형 관계를 계산하는 방법에는 moment법과 quadrature법이 있으며 본 연구에서 사용한 각 방법의 구체적인 내용은 다음과 같다.

### Moment법:

모멘트법은 연속성분 혼합물의 분포함수  $F(I)$  를 gamma함수, beta함수 및 정규분포함수 등과 같은 해석함수 형태로 정의하고, 어느 한상의 분포함수로부터 다른상의 분포함수 파라미터를 1차 및 2차 모멘트에 의하여 구하는 방법이다. 본 연구에서는 gamma 및 정규분포함수 보다 더 다양한 형태의 분포함수를 묘사할 수 있다고 알려진 다음과 같은 beta 분포함수를 사용하였다.

$$F(I) = \frac{1}{B(a, \beta)} \cdot \frac{(I-a)^{a-1} (b-I)^{\beta-1}}{(b-a)^{a+\beta-1}} \quad (23)$$

상평형계산에서 이슬점을 계산하는 경우 포화기상의 분포함수로 부터 포화액상의 모멘트는 식(4)의 관계에 의하여 다음과 같이 정의된다. 즉 포화액상에서 연속성분의 몰분율  $\eta^L$  은 아래와 같은 zero차 모멘트에 의하여 정의되며

$$\eta^L = \int_I \frac{\eta^V F^V(I) \phi^V(I)}{\phi^L(I)} dI \quad (24)$$

1차 모멘트(mean) 및 2차 모멘트(variance)는 다음과 같은 관계를 갖는다.

$$\mu_I^L = \int_I F^L(I) I dI$$

$$= \int_I \frac{\eta^V F^V(I) \phi^V(I)}{\eta^L \phi^L(I)} I dI \quad (25)$$

$$\begin{aligned} \sigma_I^{2,L} &= \int_I F^L(I) (I - \mu_I^L)^2 dI \\ &= \int_I \frac{\eta^V F^V(I) \phi^V(I)}{\eta^L \phi^L(I)} (I - \mu_I^L)^2 dI \quad (26) \end{aligned}$$

위의 관계와 같이 정의되는 액상 분포함수의 1차 및 2차 모멘트로부터 다음과 같은 관계에 의하여

$$u_I = \frac{a\beta + b\alpha}{\alpha + \beta} \quad (27)$$

$$\sigma^2 = (b - a)^2 \cdot \frac{\alpha \cdot \beta}{(\alpha + \beta + 1)(\alpha + \beta)^2} \quad (28)$$

액상 분포함수의 파라미터  $\alpha, \beta$ 를 얻을수 있다. 또한 위의 관계식에 포함된 적분항은 quadrature 적분법으로 계산할 수 있다. 본 연구에서는 Gauss-Legendre quadrature 적분법으로 계산하였다.

Quadrature 법 :

한편 상평형 계산의 quadrature법은 분포함수를 Jacobi polynomial로 가정하고 Jacobi 다항식의 zero 점을 연속성분의 상평형 관계인 식(4)의 해를 구하기 위한 collocation점으로 사용하는 방법으로 기존의 다 성분 혼합물 상평형 계산방법인 pseudo-component법과 유사성이 있으며, 이 방법은 평형을 이루고 있는 각 상의 연속성분의 분포형태가 해석함수로 묘사되기 어려운 경우 이로 인한 계산의 오차를 줄일수 있는 장점이 있다. Jacobi 다항식의 zero점을  $I_p$ 라 하면 식(4)의 평형관계는 다음과 같이 표현되는 대수방정식의 관계로 된다.

$$\eta_j^V F_j^V(I_p) \phi_j^V(I_p) = \eta_j^L F_j^L(I_p) \phi_j^L(I_p) \quad (29)$$

이때  $\phi_j^V(I_p), \phi_j^L(I_p)$ 는 식(16)의 관계에 의하여 정의된다. 또한 식(2)의 물분율 관계는 다음과 같이 변형된다.

$$\sum_{i=1}^k x_i + \sum_{j=1}^n \eta_j \int_I F(I_p) dI_p = 1.0 \quad (30)$$

본 연구의 quadtraure법에 의한 상평형 계산에서는 Jacobi polynomial로 Gauss-Legendre 다항식을 사용하였다.

3. 상평형 계산 및 결과의 고찰

본 연구에서는 앞서와 같은 Patel-Teja 상태방정식을 이용한 연속열역학적 상평형 관계인 식(3)-(4), 및 식(15)-(16)을 이용하여 다성분 혼합물의 기-액 평형을 계산하였으며, 상평형 계산에 사용된 다성분혼합물의 상평형 데이터는 Bergman의 천연가스 상평형 데이터[29] 및 Hoffman의 crude oil 상평형 데이터 [30] 중에서 일부의 계를 선정하였고, 또한 Coppella가 발표한 바 있는 lemon oil의 상평형 데이터[31]를 상평형 계산의 대상으로 선정하였다. 천연가스 및 crude oil의 혼합물은 약 20여종의 화학성분이 포함되어 있으며 대부분 동족계열의 포화탄화수소 이므로 연속성분군의 분포함수가 단순할 것으로 예측되어, 이들 혼합물의 상평형 계산에서는 beta 분포함수를 사용한 모멘트법으로 상평형을 계산하였다. 한편 lemin oil 추출물은 포함되어 있는 화학성분의 종류가 다양하므로 분포함수를 정의하는데 문제점이 있으므로 모멘트법 및 quadrature법 각각의 방법으로 상평형을 계산하여 그 결과를 비교하였다. 각 혼합물의 상평형계산 결과는 다음과 같다.

3.1 천연가스 혼합물 및 Crude oil 혼합물

Bergman의 천연가스 혼합물의 상평형 데이터는 역행응축과정의 기액평형 데이터이며 이들 데이터중 No.1, 25, 48, 65, 67 과 같은 5개의 상평형 데이터를 택하였으며 각 데이터의 상평형 온도 및 압력 조건은 Table 1과 같다. 이들 혼합물은 CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, C<sub>1</sub> - C<sub>13</sub>의 탄화수소화합물 등으로 구성되어 있으며 본 연구의 상평형 계산에서는 CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, C<sub>1</sub> ~ C<sub>5</sub> 성분은 불연속(discrete)성분으로 가정하고, C<sub>6</sub> 이상의 탄화수소는 연속성분으로 가정하였다. 연속성분으로 가정한 C<sub>6</sub> 이상의 화합물은 탄소수에 따라 비점이 증가하는 동족계열이므로 beta 분포함수의 변수로 비점을 택하였다. 한편 상태방정식을 이용한 연속열역학적 관계에 의하여 상평형을 계산하기 위하여는 우선 상태방정식의 파라미터를 분포변수의 함수형태로 정의하여야 한다. 따라서 Patel-Teja 상태방정식의 파라미터 a,b,c를 비점의 함수형태로 정의하여야 하나, 본 연구에서는 파라미터 a, b, c를 정의하는데 필요한 변수 P<sub>c</sub>, T<sub>c</sub>, ζ, F 등을 비점의 함수형태로 정의하여 식(6)-(9)관계 의하여 a, b, c를 얻는 간접적인 방법을 사용하였다. 연속성분인 탄화수소화합물의 T<sub>c</sub>, P<sub>c</sub>는 아래와 같은 Twu의 상관식[28]을 사용하였다.

$$T_c = T_B(0.533272 + 0.191017 \times 10^{-3} T_B +$$

$$0.779681 \times 10^{-7} T_B^{2-0.28437} 6 \times 10^{-10} T_B^3 + \zeta_c = 0.1584 + 73.6952 / T_B - 11435.436 / T_B^2$$

$$0.959468 \times 10^{28} / T_B^{13} )^{-1} \quad (31) \quad (33)$$

$$P_c = ( 3.83354 + 1.19629 \alpha^{1/2} + 34.8888 \alpha + F = -0.3678 + 2.494 \times 10^{-3} T_B + 106.412 / T_B$$

$$36.1952 \alpha^2 + 104.193 \alpha^4 )^2 \quad (32) \quad (34)$$

여기서  $\alpha = 1 - T_B / T_c$  이고,  $T_c$  및  $T_B$ 의 단위는 [R]이며,  $P_c$ 는 [psia]이다.  $\zeta_c$  및 F는 Willman[11]이 탄화수소화합물에 대하여 비점의 함수관계로 보정한 아래와 같은 식을 이용하였다.

불연속성분에 대한  $\zeta_c$  및 F는 이십인자의 함수형태인 앞서의 식(13) 및 식(14)의 관계를 사용하였다. 이상의 방법으로 DEW T 계산을 수행한 결과는 Table 1과 같다. 또한 이상과 같은 상평형 관계에서 Patel-Teja 상태방정식 대신 Peng-Robinson 식을

Table 1. Comparison of Calculated Dew Point Temperature, Composition of Continuous Fraction and Liquid Density for Bergman et al.(1975) Natural Gas Condensate.

| system | experimental |       |          |          | This work     |          |          |             |            |          |          |             |
|--------|--------------|-------|----------|----------|---------------|----------|----------|-------------|------------|----------|----------|-------------|
|        | P,atm        | T, K  | $\eta^L$ | $\rho^L$ | Peng-Robinson |          |          |             | Patel-Teja |          |          |             |
|        |              |       |          |          | T, K          | $\eta^L$ | $\rho^L$ | $x_{dev}\%$ | T, K       | $\eta^L$ | $\rho^L$ | $x_{dev}\%$ |
| # 1    | 20.41        | 265.9 | 0.81     | 755.8    | 270.0         | 0.791    | 677.6    | 42.6%       | 266.7      | 0.811    | 717.5    | 33.5%       |
| # 25   | 41.84        | 277.6 | 0.69     | 704.8    | 264.1         | 0.565    | 649.6    | 65.0%       | 261.2      | 0.582    | 670.9    | 67.0%       |
| # 48   | 10.16        | 265.9 | 0.51     | 674.4    | 268.1         | 0.526    | 665.6    | 60.4%       | 266.2      | 0.510    | 672.5    | 53.1%       |
| # 65   | 26.5         | 246.5 | 0.74     | 733.7    | 257.7         | 0.728    | 675.2    | 31.8%       | 254.5      | 0.755    | 706.7    | 26.8%       |
| # 67   | 20.41        | 259.8 | 0.83     | 760.0    | 263.2         | 0.781    | 670.6    | 39.9%       | 260.5      | 0.802    | 695.4    | 32.3%       |
| AAD%   |              |       |          |          | 2.62          | 6.09     | 7.84     | 47.7%       | 1.96       | 4.40     | 4.46     | 42.5%       |

$$x_{dev}\% = \frac{\sum_i | \frac{x_{i,exp} - x_{i,cal}}{x_{i,exp}} |}{n} \times 100$$

Table 2. Comparison of Calculated Dew Point Temperature, Composition of Continuous Fraction and Liquid Density for Hoffman et al.(1953) Crude Oil System.

| system    | experimental |        |          |          | This work     |          |          |             |            |          |          |             |
|-----------|--------------|--------|----------|----------|---------------|----------|----------|-------------|------------|----------|----------|-------------|
|           | P,atm        | T, K   | $\eta^L$ | $\rho^L$ | Peng-Robinson |          |          |             | Patel-Teja |          |          |             |
|           |              |        |          |          | T, K          | $\eta^L$ | $\rho^L$ | $x_{dev}\%$ | T, K       | $\eta^L$ | $\rho^L$ | $x_{dev}\%$ |
| crude oil | 35.01        | 367.04 | 0.816    | 720.9    | 370.12        | 0.809    | 626.1    | 23.0%       | 367.28     | 0.836    | 679.2    | 22.0%       |
| crude oil | 69.03        | 367.04 | 0.700    | 716.0    | 366.42        | 0.662    | 604.5    | 12.6%       | 363.36     | 0.706    | 659.8    | 11.2%       |
| crude oil | 103.04       | 367.04 | 0.612    | 675.3    | 362.89        | 0.548    | 578.5    | 13.3%       | 360.85     | 0.592    | 616.5    | 9.7%        |
| AAD%      |              |        |          |          | 0.72          | 5.58     | 14.4     | 16.3%       | 0.91       | 2.19     | 7.45     | 14.3%       |

$$x_{dev}\% = \frac{\sum_i | \frac{x_{i,exp} - x_{i,cal}}{x_{i,exp}} |}{n} \times 100$$

사용한 경우에 대해서도 위와 같은 방법으로 상평형 계산을 수행하였으며 그 결과도 Table 1 에 수록 하였다. Table 1에서 보면 Patel-Teja 식을 사용한 경우의 상평형 계산값, 즉 평형온도, 연속성분의 분율, 포화액체의 밀도, 불연속성분의 몰분율 등의 계산값이 PR 식의 계산 결과 보다 양호함을 알 수 있다.

한편 Hoffman의 Crude oil 혼합물은  $C_1 - C_{20}$ 의 탄화수소의 혼합물이므로 천연가스 혼합물에서와 같이  $C_1 - C_5$ 의 성분은 불연속성분으로 간주하고  $C_6$ 이상의 성분은 연속성분으로 가정하였다. 천연가스의 상평형 계산에서와 같이 분포함수의 변수를 비점으로 택하고 연속성분의  $T_c, P_c$ 는 식(31),(32),  $\zeta_c$  및 F는 식(33),(34)에 의하여 정의하였다. Hoffman의 상평형 데이터중 3 개의 계를 택하여 천연가스의 상평형 계산에서와 같은 방법으로 DEW T 계산을 하였

으며 계산 결과는 Table 2 와 같다. Table 2에서 보 평형온도의 계산결과는 PR식이 Patel-Teja 식 보다 약간 양호하였으나, 연속성분의 분율, 포화액체의 밀도 및 불연속 성분의 몰분율의 계산값은 Patel-Teja 식의 경우가 PR 식의 경우 보다 훨씬 양호하였다. 이상과 같은 천연가스 및 crude oil 혼합물에 대한 상평형 계산을 볼때 Patel-Teja 상태방정식을 사용한 상평형 계산 결과가 PR 식을 사용한 경우 보다 양호하였으며, 이러한 결과는 천연가스 혼합물 및 crude oil 혼합물과 같이 구성 성분들의 분자크기의 차가 심한 비대칭성 혼합물에서는 일반적으로 Patel-Teja 상태방정식이 PR 보다 우수하다는 사실에 기인 하는 것으로 생각된다.

3.2 초임계추출물

Table 3 . Data for V/L Equilibrium of Lemon Oil-CO<sub>2</sub> System and Calculated Pure Component Properties

| component                    | Experimental (wt%) |       | BP[K]  | Tc [K]  | Pc [bar] | Remark   |
|------------------------------|--------------------|-------|--------|---------|----------|----------|
|                              | liquid             | vapor |        |         |          |          |
| $\alpha$ -Pinene             | 1.68               | 2.80  | 428.65 | 626.99  | 29.928   | discrete |
| $\beta$ -Pinene              | 13.06              | 17.27 | 438.15 | 632.212 | 29.370   | discrete |
| Limonine                     | 68.22              | 67.14 | 449.15 | 658.181 | 27.550   | discret  |
| $\gamma$ -Terpinene          | 8.45               | 7.59  | 456.15 | 662.94  | 27.994   | discrete |
| $\alpha$ -Thujene            | 0.35               | 0.61  | 424.15 | -       | -        | A group  |
| Myrcene                      | 1.59               | 1.87  | 440.15 | 630.958 | 24.218   | A        |
| $\alpha$ -Terpinene          | 1.10               | 1.21  | 456.15 | 662.942 | 27.994   | A        |
| Terpinolene                  | 0.67               | 0.47  | 458.15 | -       | -        | A        |
| Citronellal                  | 0.04               | 0.02  | 480.46 | 263.596 | 24.052   | A        |
| Decanol                      | 0.08               | 0.01  | 481.65 | 628.34  | 22.981   | A        |
| Nonylacetate                 | 0.03               | 0.00  | 483.15 | 634.835 | 19.424   | A        |
| Camphene                     | 0.06               | 0.09  | 435.15 | -       | -        | B group  |
| Phellandrene                 | 0.07               | 0.09  | 445.30 | 650.52  | 27.411   | B        |
| Terpinene-4-ol               | 0.04               | 0.02  | 485.15 | 667.685 | 30.625   | B        |
| Neral                        | 0.92               | 0.24  | 501.15 | 689.57  | 25.25    | B        |
| Geranial                     | 1.45               | 0.29  | 502.15 | 699.965 | 25.25    | B        |
| Neryl Acetate                | 0.25               | 0.03  | 508.15 | 680.83  | 20.47    | B        |
| Geranyl Acetate              | 0.15               | 0.009 | 514.15 | 688.868 | 20.47    | B        |
| $\alpha$ -Terpineol          | 0.20               | 0.06  | -      | -       | -        | x        |
| $\beta$ -caryophyllene       | 0.18               | 0.013 | -      | -       | -        | x        |
| trans- $\alpha$ -bergamotene | 0.26               | 0.016 | -      | -       | -        | x        |
| $\alpha$ -humalene           | 0.05               | 0.00  | -      | -       | -        | x        |
| $\beta$ -bisabolene          | 0.38               | 0.013 | -      | -       | -        | x        |

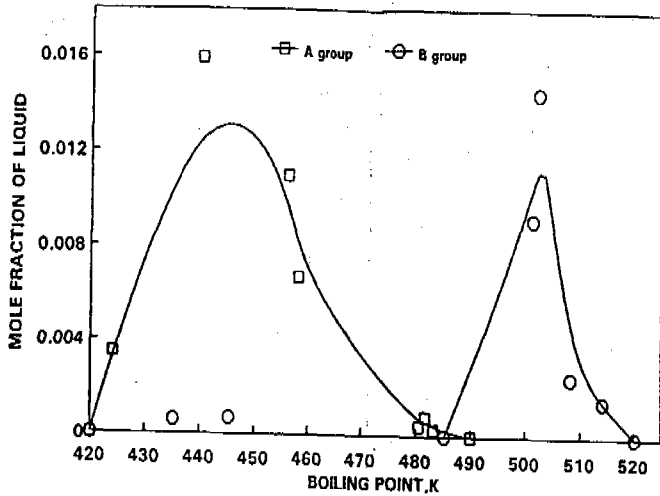


Fig. 1. Distribution of continuous fraction for lemon oil mixtures.

Coppella가 보고한 바 있는 초임계 상태의 CO<sub>2</sub>로 추출된 lemon oil의 상평형 데이터는 CO<sub>2</sub>가 액상에 74 mole%, 기상에는 99.8 mole%가 포함되어 있어 CO<sub>2</sub>의 조성을 제외한 나머지 성분의 조성을 Table 3에 나타내었다. 여기서 조성이 비교적 큰 4개의 성분은 불연속 성분으로 처리하였고, 나머지 성분은 연속성분으로 처리하였으며, 물성치를 추산할 수 없는 5개의 성분은 무시하였다(Table 3 참조). 연속성분의 비점과 물분율 관계는 Fig. 1과 같으며, 이 그림에서 보면 연속성분군은 두 개의 군으로 구분된다. 이와 같이 두 개 이상의 연속성분군으로 구분되는 혼합물의 상평형 계산에서 모멘트법과 Quadrature법의 차이를 검토하기 위하여 본 연구에서는 각각의 방법으로 상평형을 계산하였다. 모멘트법에 의한 상평형 계산에서는 Fig. 1에서와 같이 두개의 연속성분군 A, B로 구분하고 각 연속성분군을 묘사할 수 있는 beta

분포함수를 정의하였고, Quadrature법에서는 Jacobi-polynomial이 분포함수의 개념이므로 하나의 연속성분군으로 가정하였다. 각 성분에 대한 비점과 구조식은 Merck Index[32]로부터 얻었으며 이로부터 Joback의 작용기 기여법[33]에 의하여 순성분의 물성치 T<sub>c</sub>, P<sub>c</sub>를 구하였다. 또한 연속성분의 T<sub>c</sub>, P<sub>c</sub>는 모멘트법과 quadrature법 각각의 경우에 대하여 다음과 같은 비점의 함수관계로 보정하였다. 즉 moment법의 상평형 계산에서는 A group 및 B group 각각에 대하여 비점의 함수로 보정된 아래와 같은 식을 사용하였다.

**A group**

$$T_c = T_b / (17.6192725 - 0.074716912 T_b +$$

$$8.241278 \times 10^{-5} T_b^2) \quad (35)$$

$$a = 1 - T_b / T_c$$

$$P_c / T_c = 1.16547274 - 12.158752315 a + 42.94895648 a^2 - 49.765535639 a^3 \quad (36)$$

**B group**

$$T_c = T_b / (0.58236246387 - 0.00029308857474 T_b + 1.1785325061 \times 10^{-6} T_b^2) \quad (37)$$

$$a = 1 - T_b / T_c$$

$$P_c / T_c = -0.15102445993 + 1.1329251196 a - 1.6519772745 a^2 \quad (38)$$

또한 quadrature법에 의한 상평형계산에서는 한개의 연속성분군으로 가정하여 보정된 다음과 같은 관계식을 사용하였다.

$$T_c = T_b / (1.377872 - 0.003483190 T_b + 4.3776943 \times 10^{-6} T_b^2) \quad (39)$$

$$a = 1 - T_b / T_c$$

$$P_c / T_c = 0.93672756624 - 10.181060104 a + 37.490491268 a^2 - 45.060603298 a^3 \quad (40)$$

여기서 T<sub>c</sub> 및 T<sub>B</sub>의 단위는 [K]이며, P<sub>c</sub>의 단위는 [bar]이다. 한편 Patel-Teja식의 파라미터 ζ<sub>c</sub>와 F는 William[11]이 aromatic oil에 대하여 보정한 다음과 같은 식을 사용하였다.

$$\zeta_c = 0.2830 - 8.0891 / T_B + 10080.063 / T_B^2 \quad (41)$$

$$F = 2.6851 - 7.532 \times 10^{-4} T_B - 738.299 / T_B \quad (42)$$

이상과 같은 관계에 의하여 상평형을 계산하는 과정에서 식(20)-(22)에 포함된 분자간 상호작용계수 k<sub>ij</sub>는 CO<sub>2</sub>와 불연속성분 간의 상호작용계수만을 고려하고 그의 성분간의 상호작용계수는 무시하였다. 이상의 방법에 의하여 계산된 상평형 계산결과는 Table 4와 같다. Table 4의 계산결과에서 Patel-Teja상태 방정식을 사용한 경우 모멘트법 및 Quadrature법 각각의 계산값을 비교하여 보면 연속성분의 물분율 및 불연속성분의 조성 모두 quadrature법이 양호하였다. 이러한 결과를 볼때 혼합물의 연속성분군이 두개의 그룹으로 구분되는 경우 quadrature법에서 사용되는

Table 4. Comparison of Compositional Data for Coppella et al.(1987) Lemon Oil at 308K, 68.8 atm using Moment Method and Quadrature Method

| Component              | Experimental |       | Calculated y(%) |          |                   |        |
|------------------------|--------------|-------|-----------------|----------|-------------------|--------|
|                        | x(%)         | y(%)  | Moment Method   |          | Quadrature Method |        |
|                        |              |       | PR(beta)        | PT(beta) | PR                | PT     |
| $\alpha$ -pinene       | 1.68         | 2.80  | 2.51            | 3.04     | 2.37              | 2.85   |
| $\beta$ -pinene        | 13.06        | 17.27 | 14.06           | 20.15    | 13.25             | 18.93  |
| limonine               | 68.22        | 67.14 | 75.87           | 68.0     | 71.56             | 64.12  |
| $\gamma$ -terpinene    | 8.45         | 7.59  | 6.97            | 7.3      | 6.58              | 6.91   |
| $\eta^{SF}$ of A group | 4.675        | 4.195 | 4.78            | 6.675    | -                 | -      |
| $\eta^{SF}$ of B group | 3.915        | 1.005 | 0.57            | 1.39     | -                 | -      |
| $\sum \eta^{SF}$       | 8.59         | 5.2   | 5.35            | 8.065    | 6.18              | 7.16   |
| $k_{ij}$               | -            | -     | 0.117           | 0.1539   | 0.117             | 0.1539 |
| $y_{dev}\%$            | -            | -     | 9.93%           | 6.06%    | 11.69%            | 5.07%  |
| $\eta^{SF}_{dev}\%$    | -            | -     | 2.88%           | 55%      | 18.9%             | 37%    |

$$y_{dev}\% = \frac{\sum_i | \frac{y_{i,exp} - y_{i,cal}}{y_{i,exp}} |}{n} \times 100$$

jacobi polynimial이 monent법의 beta함수보다 연속성분의 분포형태를 더 잘 표현하는 것으로 생각된다. 또한 quadrature법에 의한 Patel-Teja식 및 PR식 각각의 결과를 비교하여 보면 연속성분의 물분을 값은 PR식이 양호하였으나, 불연속성분의 조성은 Patel-Teja 식의 경우가 실험치에 더 근사하였다. Table 4의 상평형 계산결과를 종합하여 볼때 상태방정식은 Patel-Teja식을 사용하고 상평형 계산은 quadrature법을 사용한 경우의 계산결과가 가장 실험치에 근사하는 경향을 보였다. 본 연구의 계산에서는 Patel-Teja식의 파라미터  $\zeta_c$  와  $F$ 의 관계를 aromatic oil에 대한 관계식을 사용하였으나 lemon oil에 대한 새로운 보정식을 개발하여 상평형 계산에 적용하면 더 좋은 결과를 얻을 수 있으리라 생각된다. 또한 본 연구에서는 계산을 간편하게 하기 위해 상호작용계수를 CO<sub>2</sub>와 불연속성분 간의 상호작용계수만 고려하였으나 그외의 불연속성분 간의 상호작용계수를 고려하면 계산 과정은 다소 복잡해지나 상평형 예측은 본 연구의 계산결과 보다 더 좋은 결과를 기대할 수 있을 것으로 사료된다.

5. 결 론

본 연구에서는 Patel-Teja 상태방정식을 이용한 연속열역학적 상평형 관계에 의하여 다성분 혼합물인 천연가스 혼합물, crude oil 혼합물 및 초임계 유체에 의한 추출물인 lemon oil 계의 상평형을 계산하였다. 천연가스 혼합물, crude oil 혼합물 및 lemon oil 혼합물과 같이 성분 분자들의 크기 및 화학적 성질의 차이가 큰 비대칭성 혼합물의 상평형 예측에는 3-파라메타 상태방정식인 Patel-Teja 식이 2-파라메타 식인 Peng-Robinson식 보다 유리하리라 판단된다. 또한 천연가스 혼합물 및 crude oil 혼합물과 같이 연속성분군을 1 개의 단일군으로 가정할 수 있는 혼합물의 상평형 계산은 beta 분포함수를 사용한 모멘트법이 유리하며, lemon oil 혼합물과 같이 연속성분군이 2개 이상의 군으로 구분되는 혼합물에서는 모멘트법보다 quadrature법에 의한 상평형 계산이 유효하리라 판단된다.

사용기호

- f : Fugacity
- P : Pressure
- R : Gas constant



T : Temperature  
 V : Molar volume  
 x, y : Mole fraction of discrete component  
 Z : Compressibility factor  
 $\eta$  : Total mole fraction of continuous fraction

Superscripts

V : Vapour phase  
 L : Liquid phase

Subscripts

i : Discrete component  
 j : Group of continuous fraction

참고문헌

- [1] G. Astarita and S. I. Sandler, *Kinetics and Thermodynamics Lumping of Multicomponent Mixtures*, Elsevier, Amsterdam, 1991.
- [2] R. Aris and G. R. Galvalas, *Phill. Tans. R. Soc.*, A 260, 351(1966).
- [3] B. Gal-Or., H. T. Cullinan and R. Galli, *Chem. Eng. Sci.*, 30, 1085(1975).
- [4] J. A. Gaultieri, J. M. Kinicaid, and G. Morrison, *J. Chem. Phys.*, 77, 521(1982).
- [5] J. J. Salacus and G. Stell, *J. Chem. Phys.*, 77, 3714(1982).
- [6] J. Briano and E. D. Glandt, *Fluid Phase Equilibria*, 14, 91(1983).
- [7] M. T. Ratzsch and H. Kehlen, *Fluid Phase Equilibria*, 14, 225(1983).
- [8] R. L. Cotterman and J. M. Prausnitz, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 24, 194(1985).
- [9] R. L. Cotterman and J. M. Prausnitz, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 24, 434(1985).
- [10] B. T. Willman and A. S. Teja, *AIChE J.*, 32(12), 2067(1986).
- [11] A. S. Teja and B. T. Willman, *Fluid Phase Equilibria*, 30, 247(1986).
- [12] P. C. Du and G. A. Mansoori, *Fluid Phase Equilibria*, 30, 57(1986).
- [13] R. A. Behrens and S. I. Sandler, *SPE Res. Eng.*, 3, 1041(1988).
- [14] S. L. Kokal and S. G. Sayegh, *The Canadian J. of Chem. Eng.*, 71, 130(1993).
- [15] M. Radosz, R. L. Cotterman and J. M. Prausnitz, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 26, 731(1987).
- [16] S. K. Shibata and S. I. Sandler, *Chem. Eng. Sci.*, 42, 1977(1987).
- [17] S. H. Wang and W. B. Whiting, *The Canadian J. of Chem. Eng.*, 65, 651(1987).
- [18] X. Ying, R. Ye and Y. Hu, *Fluid Phase Equilibria*, 53, 407(1989).
- [19] S. H. Wang and W. B. Whiting, *Chem. Eng. Comm.*, 71, 127(1988).
- [20] J. Park, and H. Kim, *Korean J. of Chem. Eng.*, 10, 71(1993).
- [21] B. Gutsche, and H. KgaA, *Fluid Phase Equilibria*, 30, 65(1986).
- [22] T. Klein, and S. Schultz, *Fluid Phase Equilibria*, 50, 79(1989).
- [23] S. Kim, H. K. Rho and H. S. Kim, *J. of the Korean Institute of Chem. Eng.*, 29, 654(1991).
- [24] M. Weng and M. J. Lee, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 31, 2769(1992).
- [25] M. J. Lee, and H. Sun, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 31, 1212 (1992).
- [26] M. J. Lee, and Y. L. Chao, *Fluid Phase Equilibria*, 67, 111(1991).
- [27] J. M. Prausnitz, *Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria*, Prentice-Hall, Inc., NJ, 1986.
- [28] C. H. Twu, *Fluid Phase Equilibria*, 16, 137(1984).
- [29] D. F. Bergman, M. R. Tek, and D. L. Katz, *Retrograde condensation in natural pipelines*, American Gas. assn., arlington, VA, 1975.
- [30] A. E. Hoffman, J. C. Crump, and C. R. Hocott, *Equilibrium constants of a gas-condensate system*, Petroleum Transactions, AIME, 198, 1953.
- [31] S. J. Coppella, and P. Barton, *ACS Symp. Series*, 329, 202(1987)
- [32] S. Budavari, M. J. O'Neil, and A. Smith, *The Merck index*, 11th ed., Merck & Co., Inc., 1989.
- [33] R. C. Reid, J. M. Prausnitz, and B. E. Poling, *The properties of gases and liquids*, 4th ed., McGraw-Hill, New-York, NY, 1988.