

3차 상태방정식과 여러 혼합법칙 및 Kirkwood -Buff용액이론을 이용한 초임계유체내에서의 용질의 무한희석 부분몰부피의 계산

Prediction of partial molar volumes of solutes in supercritical CO₂ using the Peng-Robinson equation of state with various mixing rules and Kirkwood-Buff solution theory

전 영 표*, 박 종 선**, 권 영 중***

Jeon, Young-Pyo, Park, Jong-Seon, Kwon, Yong-Jung

Abstract

Two thermodynamic models were used to predict the partial molar volumes of solutes in supercritical carbon dioxide at infinite dilution: (1) the Peng-Robinson equation of state with various mixing rules including those based on EOS/G^E (2) the Kirkwood Buff fluctuation integral with the hard sphere expansion (HSE) method. The Kirkwood-Buff fluctuation integral method, in which an equation of state for pure component and molecular parameters are required, produced better results especially near the critical point than the Peng-Robinson equation of state with the several mixing rules based on EOS/G^E. When the EOS/G^E mixing rules were used, poorer results were obtained compared with the classical mixing rule and Kirkwood-Buff model.

키워드 : 무한희석 부분몰부피, Kirkwood-Buff 용액이론, HSE 모델, 상태방정식, 혼합법칙

Keywords : infinite dilution partial molar volume, Kirkwood-Buff solution theory, HSE model, equations of state, mixing rules

1. 서론

어느 물질의 임계온도와 임계압력보다 높은 조건 하에 있는 초임계유체(supercritical fluid)는 점도가 액체에 비해 훨씬 작고, 확산계수(diffusion coefficient)는 액체값보다 크며, 밀도는 액체와 거의 같은 독특한 성질을 지니게 된다. 이 초임계유체의 성질을 이용하는 공정은 기존의 분리기술로는 분리가 어렵던 천연식물로부터의 의약, 향료 등의 유효성분추출, 고분자물질의 정제, 이성질체의 분리 등에 이용되는 초임계유체 추출(supercritical fluid extraction, SFE), 이동상(mobile phase)으로 초임계유체를 사용

하는 초임계유체 크로마토그래피 (supercritical fluid chromatography, SFC) 뿐만 아니라 유기 독성폐기물의 처리에 이용되는 초임계물산화(supercritical water oxidation, SWO), 화학반응, 세탁(supercritical fluid cleaning), 재료공정, 환경통제 등 초임계유체를 이용하는 분야가 급증하고 있다.

초임계유체 추출공정에서 수율(yield)과 선택도(selectivity)는 압력에 매우 민감하다. 그러므로 초임계 혼합물의 여러 열역학적 성질 중에서 용질의 무한희석 부분몰부피(infinite dilution partial molar volume, PMV)는 초임계유체 내에서의 용질의 용해도나 플루게시티상수(fugacity coefficient)의 압력에 대한 의존성을 알려주는 실제 응용면에서 뿐 아니라 이론적인 면에서도 매우 중요한 열역학적 성질이다.

또한 이론적인 면으로 볼 때에도, 얼마나 부분몰부

* 강원대학교 대학원 화학공학과 박사과정

** 강원대학교 대학원 화학공학과 석사졸업

*** 강원대학교 공과대학 화학공학과 교수

피를 잘 표현하는가를 기준으로하여 상태방정식을 판별하는 기준으로도 사용될 수 있다[1].

본 연구에서는 naphthalene, phenanthrene 등의 polyaromatic hydrocarbons (PAHs)를 용질로 택하여 초임계 이산화탄소 내에서의 무한희석 부분몰부피를 알기 위해 최소한의 실험 데이터를 이용한 여러 방법의 모델링을 통한 예측이 필요한 데, 이를 위해 여러 혼합법칙을 사용하는 상태방정식, 혹은 Kirkwood-Buff의 변동적분(fluctuation integral)[2] 등의 통계열역학에 근거한 이론들을 이용하여 초임계유체의 무한희석용액에서 중요한 역할을 하는 Krichevskii's parameter[3]를 구하고, 이로부터 초임계유체내에서의 용질의 부분몰부피를 계산하여 실험치와 비교하며 다른 연구자들이 구한 방법들과도 비교 분석한다.

2. 이론

2.1 무한희석 부분몰부피의 열역학적 상관관계

부분몰성질에 대한 열역학적 상관관계는 다음과 같다.

$$\bar{M}_i = \left(\frac{\partial nM}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} \quad (1)$$

위 식은 아래와 같이 압력의 미분항으로 바꿀 수 있다[4].

$$\bar{v}_i^\infty = v_1 k_{T1} n_1 \left(\frac{\partial P}{\partial n_2} \right)_{T,nv,n_1}^\infty \quad (2)$$

$$k_{T1} = -\frac{1}{v_1} \left(\frac{\partial v_1}{\partial P} \right)_T$$

이때 k_{T1} 는 순수한 용매의 등온압축도이며, 등온압축도 데이터와 용매의 밀도 데이터를 이용하는 식 (2)를 이용하여 무한희석 부분몰부피를 계산하였다.

2.2 3차 상태방정식과 여러 혼합법칙을 이용한 모델링

3차 상태방정식을 이용하여 혼합물의 열역학 성질을 예측하기 위해서는 순수한 성분의 임계값의 정보 (T_c, P_c) 및 이심인자 (ω)만의 함수인 에너지 파라미터 (a)와 크기 파라미터 (b)를 혼합물로 확장시킬 수 있는 적절한 관계식을 유도하여야 한다. van der Waals 상태방정식 이래 많은 종류의 상태방정식이 제안되었으며, 상태방정식을 2성분계 이상 다성분계 혼합물로 확장시키기 위해 에너지 파라미터 및 크기 파라미터에 대한 다양한 형태의 혼합법칙이 제안되어 왔다. 전통적으로 에너지 파라미터에 대해 조성에

대한 2차식의 형태, 그리고 크기 파라미터에 대해 조성에 대한 선형의 관계식이 많이 이용되어 왔으나, 1969년 Huron과 Vidal에 의해 기존의 방식과 다른 액체 용액 모델을 도입한 새로운 형태의 혼합법칙이 제안되었으며, 이후 이와 유사하거나 혹은 이론적으로 좀더 보완된 혼합법칙들이 많이 제안되었다.

본 연구에서는 Peng-Robinson 상태방정식[5]과 상태방정식의 파라미터에 대해 전통적으로 많이 사용되어온 classical 혼합법칙, 과잉 Gibbs 자유에너지 (G^E) 모델에 근거한 HV 혼합법칙[6], MHV1 혼합법칙[7], 과잉 Gibbs 에너지보다 압력 의존성이 낮은 Helmholtz 자유에너지(A^E) 모델을 도입한 WS 혼합법칙[8], 그리고 HV 혼합법칙과 MHV1 혼합법칙을 선형적으로 결합한 LCVM 혼합법칙[9] 등을 이용하여 무한희석 부분몰부피를 모델링하였다.

(1) Peng-Robinson 상태방정식[5]

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

$$a(T) = a_c a(T) \quad (4)$$

$$a_c = \frac{0.45724R^2 T_c^2}{P_c}$$

$$a(T) = [1 + F(\omega)(1 - T_r^{0.5})]^2$$

$$F(\omega) = 0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2$$

$$b = \frac{0.07780RT_c}{P_c}$$

위 식에서 v 는 부피, T 는 온도, 그리고 R 은 기체 상수를 나타내고, a 는 상태방정식의 에너지 파라미터(energy parameter), b 는 크기 파라미터(size parameter)를 가리킨다. ϵ 과 σ 는 상태방정식에 의존하는 상수이며, Peng-Robinson 상태방정식 경우 각각 $1 + \sqrt{2}$, $1 - \sqrt{2}$ 의 값을 갖는다.

Peng-Robinson 상태방정식으로 부터 식 (2)의 압력에 대한 미분항은 다음과 같다.

$$n_1 \left(\frac{\partial P}{\partial n_2} \right)_{T,nv,n_1} = \frac{RT}{v-b} + \frac{RT}{(v-b)^2} \left(\frac{\partial nb}{\partial n_2} \right)_{T,nv,n_1} - \frac{1}{(v+\epsilon b)(v+\sigma b)} \left[a + \left(\frac{\partial na}{\partial n_2} \right)_{T,nv,n_1} \right] + \frac{a [(\epsilon+\sigma)v + 2\epsilon\sigma b]}{[(v+\epsilon b)(v+\sigma b)]^2} \left(\frac{\partial nb}{\partial n_2} \right)_{T,nv,n_1} \quad (5)$$

(2) 혼합법칙(mixing rule)

Classical 혼합법칙

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij} \quad (6)$$

$$b = \sum_i x_i b_i \quad (7)$$

$$a_{ij} = \frac{(a_i + a_j)}{2} (1 - k_{ij}) \quad (8)$$

윗 식에서 k_{ij} 를 cross-interaction parameter 라고 하며 조성에 대하여 2차식으로 표현되는 에너지 파라미터를 보완해주는 역할을 한다. 2성분계 혼합물의 경우 k_{ij} 값은 일반적으로 실험값을 이용하거나, 다소 복잡한 global phase diagram을 이용하여 계산할 수 있으며, 본 연구에서는 무한희석 부분몰부피의 전체 실험치를 이용하여 최적화 시켰다.

HV(Huron-Vidal) 혼합법칙[6]

$$a = b \left[\sum_i \frac{a_i}{b_i} + \frac{G_\infty^E}{\sigma - \epsilon \ln \frac{1 + \sigma}{1 + \epsilon}} \right] \quad (9)$$

Huron과 Vidal은 기체에 잘 맞는 상태방정식과 액체용액모델식인 과잉 Gibbs 자유에너지 사이의 상관관계를 유도하여, 이 식에 무한 압력 상태라는 가정을 도입해 상태방정식의 에너지 파라미터 a 를 유도하였다. 이 식은 액체 용액 모델식에 근거한 혼합법칙 유도의 시초로 알려졌으며, 이후 이와 비슷한 혼합법칙이 많이 소개되고 있다. 본 연구에 적용한 각 혼합법칙내의 과잉 Gibbs 에너지 및 과잉 Helmholtz 에너지는 UNIFAC 식을 이용하여 계산하였다.

MHV1(modified Huron-Vidal) 혼합법칙[7]

$$a = \frac{1}{q_1} \left[\frac{G^E}{RT} + \sum_i x_i \ln \frac{b}{b_i} \right] + \sum_i x_i \alpha_i \quad (10)$$

HV 혼합법칙과 달리 Michelsen은 압력을 zero로 가정된 상태에서 과잉 Gibbs 자유에너지 모델과 상태방정식 간의 결합을 시도하였다. 비질량 편차 (packing fraction)의 역수 u와 $\alpha (=a/bRT)$ 를 푸게시티 계수와 상태방정식간의 상관관계식에 대입하면, 압력이 영에서의 푸게시티와 압축인자와의 관계식을 유도할 수 있다. 이 식은 다시 간단한 α 에 대한 선형관계의 식으로 정리할 수 있으며, 위 식의 q_1 은 이때의 기울기로 PR 상태방정식에 대해 -0.53의 값을 갖는다.

WS(Wong-Sandler) 혼합법칙[8]

2차까지 전개한 Virial식에 상태방정식을 대입하여 무한압력 상태를 가정하면 2차 Virial 계수와 상태방정식간의 간단한 상관관계식을 얻게된다. 통계 역학에 따르면 2차 virial 계수는 조성에 대한 2차식의 형태로 표현되며, 이들 관계로부터 상태방정식의 파라미터 a, b 그리고 물분울 간의 간단한 관계식을 얻을 수 있다. Wong과 Sandler는 G^E 대신 상대적으로

압력 의존성이 낮은 A^E 를 이용하여 새로운 개념의 혼합 법칙을 유도하였다. 과잉 Helmholtz 에너지와 상태방정식간의 상관관계식에 무한압력의 가정을 도입해 상태방정식의 크기 파라미터 b와 에너지 파라미터 a에 대한 혼합법칙을 유도하였다.

$$b = \frac{\sum_i \sum_j x_i x_j \left(b - \frac{a}{RT} \right)_{ij}}{1 - \frac{A_\infty^E}{CRT} - \sum_i x_i \frac{a_i}{b_i RT}} \quad (11)$$

$$\frac{a}{b} = \sum_i \frac{a_i}{b_i} + \frac{A^E}{C} \quad (12)$$

$$\left(b - \frac{a}{RT} \right)_{ij} = \frac{\left(b_i - \frac{a_i}{RT} \right) + \left(b_j - \frac{a_j}{RT} \right)}{2} (1 - k_{ij}) \quad (13)$$

위 식에서 C는 상태방정식에 의존하는 상수이며, 이때 k_{ij} 는 simplex 최적화 알고리즘을 이용하여 구하였다.

LCVM(Linear Combination of the Vidal and Michelsen) 혼합법칙[9]

Boukouvalas et al. 은 무한압력의 가정을 도입하여 유도한 HV 혼합법칙과 압력이 영인 상태를 가정하여 유도한 MHV1 혼합법칙을 각 혼합법칙에 대한 기여도 파라미터 λ 를 도입하여 두 식을 선형적으로 결합시킨 LCVM 혼합법칙을 유도하였다.

$$\alpha = \lambda \alpha_V + (1 - \lambda) \alpha_M \quad (14)$$

이 때 $\alpha = a/bRT$ 이며, 본 연구에서는 λ 를 상수로 취급하여 모든 계에 대하여 0.36으로 고정시킨 후 계산을 수행하였다.

UNIFAC 모델

본 연구에서는 액체용액모델식에 근거한 혼합법칙내의 과잉 Gibbs 자유에너지 및 과잉 Helmholtz 자유에너지의 계산을 위해 UNIFAC 을 이용하여 계산을 수행하였다.

UNIFAC식이 지니는 장점은 분자내의 각각의 작용기 사이의 상호 작용력만을 고려하여 혼합물내의 열역학적 성질을 예측할 수 있기 때문에, 분자간의 상호 작용력을 고려할 때보다 훨씬 적은 수의 문헌치를 요한다는 이점이 있다.

$$\ln \gamma_k^C = \ln \gamma_k^R + \ln \gamma_k^R \quad (15)$$

그룹간의 작용력으로부터 기인하는 residual 항은 용액내 각 분자의 개개의 그룹간의 상호 작용력의 합으로 표현될 수 있다.

$$\ln \gamma_k^C = \ln \frac{\Phi_k}{x_k} + \frac{z}{2} q_k \ln \frac{\Theta_k}{\Phi_k} + l_k - \frac{\Phi_k}{x_k} \sum_j x_j l_j \quad (16)$$

$$\ln \gamma_i^R = \sum_{\text{for all groups}} \nu_k^{(i)} [\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)}] \quad (17)$$

이 때 Γ_k 와 $\Gamma_k^{(i)}$ 는 온도와 그룹 분율(group fraction)만의 함수이다. 2성분계에 대한 과잉 Gibbs 자유 에너지는 아래와 같다.

$$\begin{aligned} \frac{G^E}{RT} = & \sum_{i=1}^2 x_i \ln \left(\frac{\phi_i}{x_i} \right) + \frac{z}{2} \left[\sum_{i=1}^2 x_i q_i \ln \left(\frac{\theta_i}{\phi_i} \right) \right] \\ & + \sum_{i=1}^2 x_i \sum_{\text{for all groups}} \nu_k^{(i)} [\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)}] \end{aligned} \quad (18)$$

2.3 Kirkwood-Buff 용액이론에 의한 모델링

Kirkwood-Buff 용액 이론[2]은 밀도(ρ), 등온압축도(kT), 부분몰부피(\bar{v}_i), 화학포텐셜(μ_i)과 같은 거시적 열역학적 성질과 그와 연관된 미시적 성질 $g_{ij}(r)$ 와의 상관관계 정보를 제공해 준다. Kwon과 Mansoori[10]는 Kirkwood-Buff 용액이론과 HSE (Hard sphere expansion), MDA(mean density approximation) 이론[11]을 결합하여 용질들의 초임계유체 내에서의 용해도 계산을 수행하였으며, PR이나 SRK상태방정식을 사용할 때 보다 훨씬 우수한 결과를 얻었다. 동경분포함수의 적분 G_{ij} 는 아래식과 같이 정의된다.

$$G_{ij} = \int_0^\infty [g_{ij}(r) - 1] 4\pi r^2 dr \quad (19)$$

이때, $g_{ij}(r)$ 은 동경분포함수(RDF)이다.

배제 부피와 국부조성 모델[12]을 통해 용질-용매 변동적분 G_{21}^0 이 G_{11}^0 으로 표현되는 것과 마찬가지로 G_{21}^0 을 G_{11}^0 항으로 표현하기 위해 hard-sphere expansion(HSE) 이론을 사용할 수 있다. 평균밀도 근사(MDA)법은 순수 유체의 정보로부터 혼합물의 동경분포함수를 표현하는데 매우 간단한 방법을 제공하며, G_{21} 과 G_{11} 사이의 상관관계를 유도하는데 이용될 수 있다. MDA를 구형 입자에 대해 표현하면 아래와 같다.

$$g_{ij}(r) = g_o(r/\sigma_{ij}, \rho' \sigma_{ij}^3, kT/\epsilon_{ij}) \quad (20)$$

이때, g_o 는 참조유체의 동경분포함수이며, k 는 Boltzmann 상수, 그리고 ρ' 은 평균 밀도를 의미하며, 참조유체에 대한 유효 직경과 관련된 변수이다. hard sphere에 대한 동경분포함수에 대해서 참조 유체와 혼합물의 g_{ij} 를 ϵ_{ij}/kT 에 대한 파워 시리즈로 확장시켜 이 식을 식 (19) 동경분포함수의 적분식에

대입하면, 파라미터 σ_{12} , σ_{11} , α_{12} 를 통해 낮은 농도의 용질 하에서의 G_{21}^0 과 무한희석 용액에서의 G_{11}^0 , $G^{hs,o}$ 의 상관관계를 도출해낼 수 있다.

$$G_{21}^0 = G_{12}^0 = \alpha_{12} G_{11}^0 + \frac{\sigma_{12}^3}{\sigma_{11}^3} \left(1 - \frac{\epsilon_{12}}{\epsilon_{11}} \right) G^{hs,o} \quad (21)$$

$$G^{hs,o} = \sigma_{11}^3 \int_0^\infty [g^{hs}(y) - 1] 4\pi y^2 dy \quad (22)$$

$$\alpha_{12} = \frac{\sigma_{12}^3}{\sigma_{11}^3} \frac{\epsilon_{12}}{\epsilon_{11}} \quad (23)$$

hard-sphere 유체와 실제 유체에 대한 상태방정식이 주어지면, G_{11}^0 와 $G^{hs,o}$ 항은 등온압축도 관계식으로부터 유도될 수 있으며, 용매-용매 변동 적분 G_{11}^0 는 주어진 상태방정식을 이용해 순수 성분의 PVT 관계로부터 계산할 있다.

$$\begin{aligned} G_{11}^0 &= \frac{1}{\rho^o} (\rho^o RT \chi_T^o - 1) \\ &= \frac{1}{\rho^o} \left\{ \left[z^o + \rho^o \left(\frac{\partial Z^o}{\partial \rho^o} \right) \right]^{-1} - 1 \right\} \end{aligned} \quad (24)$$

본 연구에서는 Peng-Robinson 상태방정식을 이용하여 위 식을 유도하였다. 상태방정식으로부터 G_{11}^0 를 밀도에 관한 식으로 바꿀 수 있으며, $G^{hs,o}$ 을 유도하기 위해 Carnahan-Starling 상태방정식[13]을 사용할 수 있으나, 이 식의 정확성에도 불구하고 식 (22)의 적분항을 해석적인 방법으로 유도할 수 없기 때문에, hard-sphere 상태방정식을 도입하여야만 한다. 본 연구에서 hard-sphere 상태방정식은 식의 단순성과 특정영역에 대한 정확성을 지니는 Moshen-Nia 와 Mansoori[14]에 의해 제안된 식을 사용하였다.

$$Z^{hs} = \frac{1 + c_2 \eta}{1 - c_1 \eta} \quad (25)$$

위 식에서 $\eta (= \pi \rho \sigma^3 / 6)$ 는 비질량 편차(packin fraction)를 나타내며, c_1 과 c_2 는 상수로 각각 1.88과 2.48의 값을 갖는다.

$$G^{hs,o} = \frac{2 - c_1 \eta}{1 + 2c_2 \eta - c_1 c_2 \eta^2} \quad (26)$$

$\eta = b\rho/4$ 의 관계와 식 (26)을 식 (21)에 대입하면 변동적분 G_{12}^0 를 아래 식과 같이 밀도의 함수로 나타낼 수 있다.

$$G_{12}^0 = \alpha_{12} G_{11}^0 + K \left[\frac{\rho - 8/bc_1}{\rho^2 - (8/bc_1)\rho - 16/b^2 c_1 c_2} \right] \quad (27)$$

$$K = \frac{2\pi(c_1 + c_2)\sigma_{11}^3}{3bc_2} \left(\alpha_{12} - \frac{\sigma_{12}^3}{\sigma_{11}^3} \right) \quad (28)$$

식 (2)에서 v_1 , n_1 , k_{T_1} 은 순수한 용매의 몰당부피(molar volume), 몰수, 등은 압축(isothermal compressibility)을 나타내고 본 연구에서와 같이 무한희석용액으로 간주될 수 있을 때, 임계점 근처에서 오른편 항은 Kriichevski's parameter $(\partial P / \partial x_2)_{T, \rho}^{\infty}$ 와 다음과 같이 관련지어 진다[3].

$$\lim_{T, \rho \rightarrow \text{critical}} n \left(\frac{\partial P}{\partial n_2} \right)_{T, V, n_1}^{\infty} = \left(\frac{\partial P}{\partial x_2} \right)_{T, \rho, c}^{\infty} \quad (29)$$

Kriichevski's parameter, $(\partial P / \partial x_2)_{T, \rho}^{\infty}$ 는 혼합물내에서의 Kirkwood-Buff 변동적분 이론을 도입함으로써, 전체 상관함수 적분(TCFIs)의 항으로 유도될 수 있다.

$$\left(\frac{\partial P}{\partial x_2} \right)_{T, \rho}^{\infty} = \frac{\rho^2 k T (G_{11}^0 - G_{12}^0)}{1 + \rho G_{11}^0} \quad (30)$$

식 (29)와 식 (30)의 관계로부터 식 (2)의 무한희석 부분몰부피 관계식은 아래와 같이 유도된다.

$$\bar{V}_2^{\infty} = v_1 k_{T_1} \frac{\rho^2 k T (G_{11}^0 - G_{12}^0)}{1 + \rho G_{11}^0} \quad (31)$$

식 (24)로부터 계산된 G_{11}^0 와 식 (27)의 G_{12}^0 계산 결과를 식 (31)에 대입하면, Kirkwood-Buff 모델을 통한 용질의 무한희석 부분몰부피를 계산할 수 있다.

상태방정식이 순수 성분에 대한 임계정보(T_c , P_c)를 반드시 알아야 한다는 점과는 달리, 용매-용매, 용매-용질사이의 분자의 크기 파라미터 σ_{11} 과 σ_{12} , 그리고 무차원 파라미터 α_{12} 의 정보만 있으면 열역

학적 성질을 도출해낼 수 있다는 장점을 갖고 있다. 식(30)과 식(31)을 이용하여 무한희석 부분몰부피를 계산하기 위해서는 분자의 크기 파라미터 σ_{11} 과 σ_{12} , 그리고 무차원 파라미터 α_{12} 가 결정되어야 한다. 본 연구에서는 σ_{11} 을 고정시켜 σ_{12} 와 α_{12} 를 최적화 시킨 후 계산을 수행하였다.

3. 결과 및 토의

본 연구는 무한희석 부분몰부피의 계산을 위해 Peng-Robinson 상태방정식과 Kirwood-Buff 용액이론에 근거한 HSE 모델을 이용하였으며, 상태방정식의 에너지 파라미터 (a) 와 크기파라미터 (b) 는 classical 혼합법칙 및 액체용액모델식에 근거한 여러 혼합법칙을 적용하여 수행하였다. classical 혼합법칙과 WS 혼합법칙의 cross-interaction 파라미터 k_{ij} 는 전체 온도범위의 실험값을 이용하여 simplex 최적화 방법을 이용하여 계산하였으며, 이때 사용된 목적함수식은 아래와 같다.

$$objf = \sum \left| \left(\frac{\bar{v}_{2exp}^{\infty} - \bar{v}_{2calc}^{\infty}}{\bar{v}_{2exp}^{\infty}} \right) \right| \quad (32)$$

LCVM 혼합법칙의 기여도 파라미터 λ 는 모든 조건에서 0.36 으로 고정시켜 계산을 수행하였다.

계의 열역학적 성질의 예측을 위해 임계 온도(T_c)와 임계 압력(P_c)에 관한 정보를 필요로 하는 3차 상태방정식과는 달리 Kirkwood-Buff 용액 이론에 근거한 Kirkwood-Buff 용액 모델식은 분자의 크기 파라미터인 σ_{11} 과 σ_{12} , 그리고 무차원 파라미터 α_{12} 의 정보만으로 계의 열역학적 성질을 예측할 수 있

Table 1. Results of infinite dilute partial molar volume on CO₂-naphthalene system with the HSE model and Peng-Robinson equations of state using various mixing rules ($\sigma_{11} = 4.6 \text{ \AA}$)

T(K)	Pressure range(bar)	Number of points	AAD of Peng-Robinson equation of state					AAD of Kirkwood-Buff model		
			classical	HV	MHV1	WS	LCVM	σ_{12}	α_{12}	
307.2	75.3-126.2	9	37.04	127.65	38.20	116.85	70.20	7.2687	4.6833	34.44
308.0	74.6-373.0	14	53.19	222.04	89.61	168.46	129.94	7.5995	6.6803	55.81
318.0	87.3-261.9	6	29.58	188.15	57.80	137.00	104.73	8.3745	9.2881	51.24
321.1	90.6-156.7	6	12.47	75.40	15.91	47.49	27.87	7.4757	5.4851	23.65
342.0	95.6-207.6	6	9.64	68.72	17.56	37.12	17.08	6.7019	3.7174	25.40
372.0	95.6-258.5	7	23.18	81.56	32.92	29.83	23.41	5.5925	0.8656	28.00
AAD		48	32.30	142.12	49.50	103.09	73.18			39.35

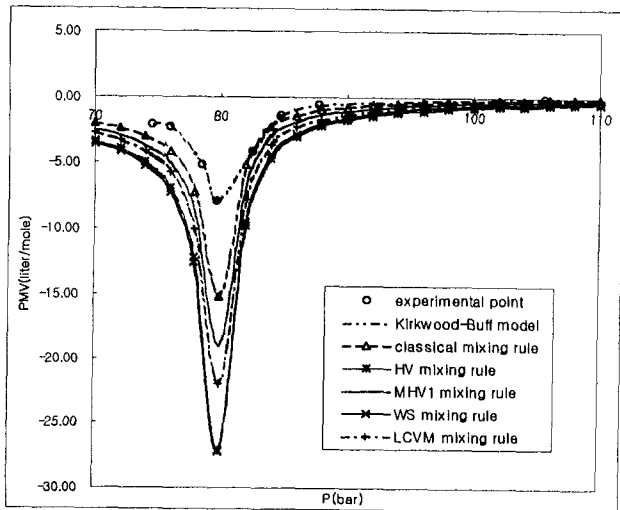


Fig. 1 Partial molar volume of naphthalene in supercritical CO₂ using the Peng-Robinson equation of state with various mixing rules and Kirkwood-Buff solution theory.

다는 장점을 지니고 있다. 본 연구에서 용매-용매 크기 파라미터인 σ_{11} 은 4.6 Å으로 고정시킨 후 용매-용질사이의 상관 파라미터인 σ_{12} , α_{12} 에 대해 전체 온도범위에 대한 실험값[15]을 이용하여 최적화시킨 후 계산을 수행하였다.

308.0K 온도조건에서 임계점 근처의 무한희석 부분몰부피를 도시한 Fig. 1은 Kirkwood-Buff 용액이론에 근거한 모델식이 임계점 근처에서 가장 우수한 결과를 나타내고 있다. 이 그림에서 상태방정식의 파라미터에 대한 액체용액모델식에 근거한 혼합법칙들 가운데 MHV1 혼합법칙이 가장 나은 결과를 보이고 있으나, 상대적으로 HV 혼합법칙과 WS 혼합법칙이 비슷한 경향성을 나타내며 가장 큰 오차를

보이고 있다.

Peng-Robinson 상태방정식과 여러 혼합법칙을 이용한 CO₂-naphthalene 계와 CO₂-penanthrene 계의 결과값은 Table 1과 Table 2에 나타내었다.

Table 1은 307.2-372.0 온도 범위에서 계산된 CO₂-naphthalene 계에 대한 무한희석 부분몰부피의 계산 결과에 대한 절대 평균 편차를 나타내고 있다.

Table 1에서 전체 온도·압력범위에 대한 절대 평균 편차는 classical 혼합법칙이 가장 좋게 나타나고 있지만, 임계점 부근의 영역에서는 Kirkwood-Buff 용액이론에 근거한 모델식의 결과가 가장 나은 결과를 보인다.

Table 2는 CO₂-penanthrene 계에 대한 절대 평균 편차를 나타내고 있으며, CO₂-naphthalene 계의 계산 결과와 유사한 결과를 보이고 있다.

Kirkwood-Buff 용액 이론에 근거한 모델식으로부터 계산된 결과가 상태방정식을 이용하였을 때 보다 더 나은 결과를 나타내고 있다. 액체용액모델식에 근거한 혼합법칙을 이용한 무한희석 부분몰부피의 예측 결과는 본 연구에서 고려된 두가지 혼합물 모두에 대해 MHV1 혼합법칙이 가장 나은 결과를 나타내고 있으나, 상대적으로 HV 혼합법칙과 WS 혼합법칙은 실험값으로부터 많은 오차를 보이고 있다.

classical 혼합법칙을 이용한 상태방정식의 예측결과와 Kirkwood-Buff 용액 이론에 근거한 모델식의 예측결과는 절대평균편차로는 유사한 예측도를 보이고 있으나, 임계점 근처 영역에서의 예측도는 Kirkwood-Buff 용액 이론에 근거한 모델식이 가장 나은 예측도를 보이고 있다.

Table 2. Results of infinite dilute partial molar volume on CO₂-phenanthrene system with the HSE model and Peng-Robinson equations of state using various mixing rules ($\sigma_{11} = 4.6\text{\AA}$)

T(K)	Pressure range(bar)	Number of points	AAD of Peng-Robinson equation of state							AAD of Kirkwood-Buff model
			classical	HV	MHV1	WS	LCVM	σ_{12}	α_{12}	
307.2	75.30-258.50	12	71.91	223.32	71.81	163.09	109.62	10.7642	19.0254	42.30
322.1	90.60-258.50	8	27.62	212.00	35.99	91.21	66.06	8.7807	10.1279	38.13
342.0	105.80-258.50	6	10.64	128.89	30.29	53.40	27.02	8.9211	10.6733	21.81
372.0	105.80-258.50	6	4.66	76.34	21.00	45.50	14.05	6.9141	3.4751	14.90
AAD		32	36.74	175.22	45.54	102.50	65.32			32.27

4. 결론

무한희석 부분몰부피 계산을 위해 본 연구에서는 PR 상태방정식과 Kirkwood-Buff 용액이론에 근거한 HSE 모델식을 이용하였으며, 상태방정식의 파라미터에 대한 혼합법칙은 classical 혼합법칙 및 액체용액 모델식에 근거한 여러 혼합법칙을 이용하여 계산을 수행하였다.

본 연구의 결과로 CO₂-naphthalene 계에 대해서는 classical 혼합법칙을 적용한 Peng-Robinson 상태방정식의 예측 결과가 전체 온도·압력범위에서 가장 우수했으며, CO₂-penanthrene 계의 경우 Kirkwood-Buff 용액이론에 근거한 모델식이 가장 나은 결과를 보였다. 그러나 고려된 계에 대해 액체용액모델식에 근거한 혼합법칙을 적용하였을 경우 다른 모델식들에 비해 큰 예측 오차를 보였으며, 이 가운데 HV 혼합법칙이 좋지 않은 결과를 보였다.

식이 단순하고 사용하기 편리하다는 장점을 지닌 3차 상태방정식과 classical 혼합법칙의 결합, 그리고 임계 온도와 임계 압력의 정보가 필요 없이 열역학적 성질을 예측할 수 있는 장점을 지닌 Kirkwood-Buff 용액 모델식이 비슷한 결과를 보였으며, 임계점 근처에서는 통계열역학에 근거한 Kirkwood-Buff 용액 모델식이 고려된 다른 모델식들에 비해 가장 나은 결과를 보였다.

사용기호

a	: Energy parameter of EOS
b	: Size parameter of EOS
T	: Temperature
v	: Molar volume
n	: Number of moles
γ^c	: Activity coefficient of combinatorial part in UNIFAC
γ^r	: Activity coefficient of residual part in UNIFAC
k_{T_i}	: Solvent isothermal compressibility
ρ	: Number density
σ_{ij}	: Molecular size parameter
\bar{M}_i	: Partial molar property of component i
ω	: Acentric factor

k_{ij}	: Cross-interaction parameter of EOS
x_j	: Mole fraction of component j
g_{ij}	: Radial distribution function
η	: Packing fraction
Z	: Compressibility factor

Superscript

∞	: Infinite dilution
o	: Pure component
hs	: Hard sphere

Subscript

∞	: Infinite pressure
----------	---------------------

참고문헌

- [1] Bennecke, J.F., and Eckert, C.A., "Phase Equilibria for Supercritical Fluid Process Design", *AIChE J.*, Vol.35, No.9, pp.1409-1427, 1989.
- [2] Kirkwood, J.G., and Buff, F.P., "The Statistical Mechanical Theory of Solutions: I", *J. Chem. Phys.*, Vol.19, pp.774, 1951.
- [3] Levelt Sengers, J.M.H., *Supercritical Fluid Technology*, edited by (T.J. Bruno and J.F. Ely)(Boca Raton: CRC Press), pp.1-56, 1991
- [4] Debenedetti, P.G., "Clustering in dilute binary supercritical mixtures: A fluctuation analysis", *Chem. Eng. Sci.*, Vol.42, pp.2203, 1987.
- [5] Peng, D.Y., and Robinson, D.B., "A new two-constant equation of state", *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, Vol.15, pp.59-64, 1976.
- [6] Huron, M.J., and Vidal, J., "New mixing rules in simple equations of state for representing vapor-liquid equilibria of strongly non-ideal mixtures", *Fluid Phase Equilibria*, Vol.3, pp.255-271, 1979.
- [7] Michelsen, M.L., "A modified Huron-Vidal mixing rule for cubic equation of State", *Fluid Phase Equilibria*, Vol.60, pp.213-219, 1990.
- [8] Wong, D.S.H., and Sandler, S.I., "A theoretically correct mixing rule for cubic equation of state", *AIChE J.*, Vol.38,

pp.671-679, 1992.

- [9] Boukouvalas, C., Spiliotis, N., Coutsikos, P., Tzouvaras, N., and Tassios, D., "Prediction of vapor-liquid equilibrium with the LCVM model: a linear combination of the Vidal and Michelsen mixing rules coupled with the original UNIFAC and the t-mPR equation of state", *Fluid Phase Equilibria*, Vol.92, pp.75-106, 1994.
- [10] Kwon, Y.J., and Mansoori, G.A., "Solubility Modeling of Solids in Supercritical Fluids Using the Kirkwood-Buff Fluction Integral with the Hard-Sphere Expansion(HSE) Theory", *J. Supercritical Fluids*, Vol.6, No.3, pp.173-180, 1993.
- [11] Mansoori, G.A., Leland, T.W., "Statistical Thermodynamics of Mixtures", *J. Chem. Soc. Faraday.*, Vol.68, pp.320, 1972.
- [12] Cochran, H.D., Lee, L.L., and Pfund, D.M., "Application of the Kirkwood-Buff Theory of Solutions to Dilute Supercritical Solutions", *Fluid Phase Equilibria*, Vol.34, pp.219, 1987.
- [13] Carnahan, N.F., and Starling, K.E., "Equation of State for Non-attracting Rigid Spheres", *J. Chem. Phys.*, Vol.51, pp.635, 1969.
- [14] Moshen-Nia, M., Modaress, H., and Mansoori, G.A., *Proceedings of the 1993 Annual Meeting of the Society of Petroleum Engineering*, SPE Paper No. 26667, SPE, Richardson, TX, 1993.
- [15] Shimm, J., Johnston, K.P., "Phase Equilibria, Partial Molar Enthalpies and Partial Molar Volumes Determined by Supercritical Fluid Chromatography.", *J. Phys. Chem.*, Vol.95, pp.353-360, 1991.