

# 메탄올의 이산화탄소 흡수평형 추산에 대한 PC-SAFT 모델식과 Two-model approach 모델식의 비교연구

노재현, 박희경, 김동선, 조정호\*  
공주대학교 화학공학과

## Comparative Study on the Estimation of CO<sub>2</sub> absorption Equilibrium in Methanol using PC-SAFT equation of state and Two-model approach.

Jaehyun Noh, Hoey Kyung Park, Dongsun Kim, Jungcho Cho\*  
Department of Chemical Engineering, Kong Ju National University

**요약** 본 연구에서는 CO<sub>2</sub> 제거 용매로써 메탄올 수용액을 사용하는 Rectisol<sup>®</sup>공정을 모델링하기 위한 열역학 모델식으로는 PC-SAFT(Perturbed-Chain Statistical Associating Fluid Theory) 상태방정식과 액체활동도계수 모델식을 기본으로 조합된 Two-model approach식{NRTL(Non Random Two Liquid) + Henry + Peng-Robinson}을 비교하였다. 또한 PC-SAFT 상태방정식의 이성분계 상호작용 매개변수와 Two-model approach식의 Henry 상수를 새롭게 결정하기 위해서 273.25K과 262.35K에서 CO<sub>2</sub>와 메탄올 간의 흡수평형실험을 수행하고 회귀분석을 하였다. 그리고 새롭게 결정한 매개변수의 정확성은 실험 데이터의 추산결과를 통해 검증하였다. 이러한 모델식과 검증한 매개변수를 사용하여 CO<sub>2</sub> 제거공정을 모델링 하였다. 그 결과 Two-model approach식을 사용한 경우가 PC-SAFT EOS을 사용한 경우에 비해 CO<sub>2</sub> 99.00% 제거하기 위해 요구되는 메탄올 용매 유량이 약 43.72% 더 높게 추산되었으며, 증류탑에서의 냉각수 소모량은 39.22%정도, 스팀소모량은 43.09%정도 더 소요됨을 알 수 있었다. 결론적으로 고압에서 운전되는 Rectisol<sup>®</sup>공정을 Henry관계식의 도움을 받는 액체활동도계수 모델식을 사용하여 모델링을 하는 경우 PC-SAFT 상태방정식을 사용한 경우에 비해서 크게 설계된다는 것을 알 수 있었다. 이러한 이유는 액상에 대한 용해도가 낮은 가스성분이 일정한 온도에서 액상에 녹아드는 양은 기상의 분압에 비례하여 증가하는 것으로 계산되는 Henry 관계식의 특성 때문에 메탄올에 대해 용해도가 큰 CO<sub>2</sub>의 경우 메탄올과 CO<sub>2</sub>간의 흡수특성을 잘 예측하지 못하는 것을 알 수 있었다.

**Abstract** The thermodynamic models, PC-SAFT (Perturbed-Chain Statistical Associated Fluid Theory) state equation and the Two-model approach liquid activity coefficient model NRTL (Non Random Two Liquid) + Henry + Peng-Robinson, for modeling the Rectisol process using methanol aqueous solution as the CO<sub>2</sub> removal solvent were compared. In addition, to determine the new binary interaction parameters of the PC-SAFT state equations and the Henry's constant of the two-model approach, absorption equilibrium experiments between carbon dioxide and methanol at 273.25K and 262.35K were carried out and regression analysis was performed. The accuracy of the newly determined parameters was verified through the regression results of the experimental data. These model equations and validated parameters were used to model the carbon dioxide removal process. In the case of using the two-model approach, the methanol solvent flow rate required to remove 99.00% of CO<sub>2</sub> was estimated to be approximately 43.72% higher, the cooling water consumption in the distillation tower was 39.22% higher, and the steam consumption was 43.09% higher than that using PC-SAFT EOS. In conclusion, the Rectisol process operating under high pressure was designed to be larger than that using the PC-SAFT state equation when modeled using the liquid activity coefficient model equation with Henry's relation. For this reason, if the quantity of low-solubility gas components dissolved in a liquid at a constant temperature is proportional to the partial pressure of the gas phase, the carbon dioxide with high solubility in methanol does not predict the absorption characteristics between methanol and carbon dioxide.

**Keywords :** PC-SAFT EOS, Henry's law, Rectisol<sup>®</sup> process, methanol solvent, carbon dioxide

본 논문은 LNG 플랜트 사업단의 연구과제로 수행되었음.

\*Corresponding Author : Jungcho Cho(Kong Ju National Univ.)

Tel: +82-10-9918-9366 email: jhcho@kongju.ac.kr

Received July 28, 2017

Revised (1st September 14, 2017, 2nd September 29, 2017)

Accepted October 13, 2017

Published October 31, 2017

### 1. 서론

CO<sub>2</sub>를 처리하는 기술 중 흡수법에는 크게 물리적 흡수제를 사용하는 물리적 흡수법과 아민 흡수제를 사용하는 화학적 흡수법으로 구분할 수 있다. CO<sub>2</sub> 처리를 위한 아민 흡수법은 아민계 흡수제를 이용하는 기술로 현재 기술적으로 가장 타당한 성능을 보여 상용화 및 많은 연구개발이 진행 중에 있다[1-4]. 그러나 아민흡수법의 경우 흡수제의 장치부식, 흡수제의 재공급에 따른 비용, 높은 재생에너지, 흡수제의 부반응 등 일련의 문제점을 내포하고 있다. 이러한 화학적 흡수법을 이용한 공정에 대응하는 기술이 메탄올을 사용하는 Rectisol<sup>®</sup>공정[5]과 DEPG(Dimethyl ethers of polyethylene glycol)를 사용하는 SelexolTM공정[6] 그리고 NMP(N-methyl-2-pyrrolidone)를 사용하는 PurisolTM[7]공정 등이 있다. 이러한 방법은 물리적인 결합에 의존하기 때문에 용매 재생에너지가 화학적 흡수법에 비해 작다는 장점을 가지고 있다. 또한 CO<sub>2</sub> 흡수량은 기상에서의 CO<sub>2</sub>의 분압에 비례하여 증가하므로 CO<sub>2</sub>의 농도가 높은 가스 처리에도 유용하다. 상기 공정 중에 메탄올을 사용하는 Rectisol<sup>®</sup>공정은 다른 공정에 비해 용매가 가장 저렴하며 수소에 대한 선택도가 낮아 합성가스 중에 포함된 CO<sub>2</sub>를 제거하는 공정으로 사용되고 있다[8-11].

Rectisol<sup>®</sup>공정과 같은 CO<sub>2</sub> 제거공정을 설계하기 위해서는 화학공정모사기를 통한 공정모사가 필수적이다. 따라서 올바른 열역학 모델식 선정은 매우 중요하다. 상용성 화학공정모사기로 가장 많이 사용되는 있는 Aspen Tech사의 Aspen Plus의 경우 PC-SAFT(perturebed-chain statistical associating fluid theory) 상태 방정식 [12]을 사용하여 Rectisol<sup>®</sup>공정을 모사한 예제를 제공하고 있다.

PC-SAFT 상태방정식은 Huang와 Radosz [13-14]가 발표한 SAFT(statistical associating fluid theory)계통의 모델에서 Gross와 Sadowski[12]가 제안한 열역학적 섭동이론을 기초로 하는 모델식으로, 이 모델식은 다양한 종류의 비전해질(non-electrolyte)유체 뿐만 아니라 전해질(electrolyte)유체 혼합물에 대한 상평형 계산에서도 응용되고 있는 모델식이다[15-17]. PC-SAFT 상태방정식의 기본이 되는 SAFT모델식에서는 분자를 Fig.1과 같이 sphere segment들이 공유결합을 통해 체인형태로 구성되어 있다고 가정하였으며, segment들은 결합성 혼합

물을 형성할 수 있는 사이트(site)들을 포함할 수 있다고 가정함으로써 수소결합과 같이 분자간의 회합현상을 설명하였다.

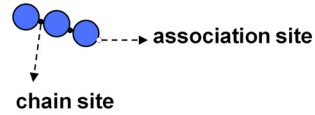


Fig. 1. Molecule model in the SAFT model

그리고 Fig. 2와 같이 PC-SAFT 상태방정식은 계의 residual Helmholtz 자유에너지( $\tilde{A}^{res}$ )에 기여하는 항으로 hard sphere항, chain항, dispersion항 그리고 association항의 합으로 표현되며 residual Helmholtz 자유에너지를 바탕으로 각 상의 퓨게시티(fugacity) 계수와 계의 압축인자 등 열역학적 특성을 계산함으로써 물리적 흡수제와 CO<sub>2</sub>간의 흡수특성을 예측하게 된다.

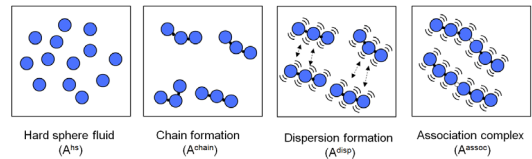


Fig. 2. Procedure to form molecule in the PC-SAFT model

한편, 물리적 흡수제와 CO<sub>2</sub>의 흡수특성을 계산하기 위해 사용되고 있는 또 다른 열역학 모델식으로는 각 상에 대해서 각각 다른 종류의 열역학 모델을 적용한 모델식(이하 Two-model approach식)이 있다[18-20].

Fig. 3에는 Two-model approach식에 대한 개념도를 나타내었다. Fig. 3을 보면 액상의 비이상성을 해석하기 위해서 액체 활동도계수 모델식이 사용되며, 초임계상태 가스(non- condensible supercritical gas)성분들의 용매에 대한 용해도를 추산하기 위해서 Henry의 법칙이 함께 사용된다. 그리고 고압의 기상에 대해서는 비이상성을 해석하기 위해서 PR(Peng-Robinson) 이나 SRK (Soave-Redlich-Kwong)와 같은 상태방정식 모델식이 사용된다.

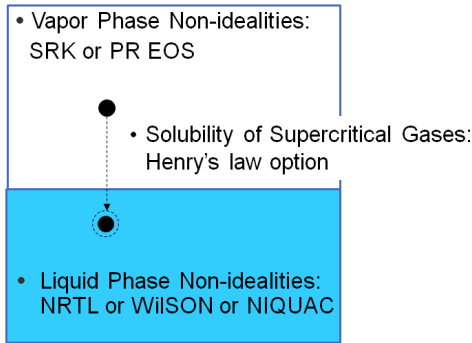


Fig. 3. Conceptual diagram of Two-model approach model.

본 연구에서는 상기 두 종류의 모델식을 각각 사용하여 Rectisol<sup>®</sup>공정을 모사하고, 두 모델식 중 적합한 열역학 모델식 선정을 위한 공정모사 결과를 비교분석하였다.

## 2. 본론

### 2.1 CO<sub>2</sub> 제거 공정개요

메탄올을 사용하여 CO<sub>2</sub>를 제거하는 공정으로는 DME(Dimethylether, CH<sub>3</sub>OCH<sub>3</sub>) 생산 공정 중에 포함된 CO<sub>2</sub> 제거공정(CO<sub>2</sub> removal process)을 대상으로 하였다. Fig. 4에는 천연가스로부터 삼중개질반응을 통해 합성가스를 생산하고 합성가스로부터 DME합성과 정제를 통해 고순도의 DME를 생산하는 공정 개략도를 나타내었다. DME 생산 기술에서 가장 중요한 것 중에 하나는 공정 중에 CO<sub>2</sub>의 농도를 조절하는 것이다. 특히, DME 합성반응기(DME synthesis process)로 유입되는 원료 중에 8.00 mol%이상의 CO<sub>2</sub>가 유입되면 DME 생산성이 저하되는 문제가 발생한다. 따라서 삼중개질반응기(tri-reformer)에서 생성된 혼합물이 DME 합성반응기로 유입되기 전CO<sub>2</sub>는 99.00%이상 제거되어야 한다[18].

Table 1에는 한국가스공사(KOGAS)에 있는 10 ton/day DME 생산기준의 데모플랜트(demo plant)에서 CO<sub>2</sub> 제거공정으로 유입되는 원료 유량과 조성 등을 나타내었다. Table 1을 보면 삼중개질반응기에서 CO<sub>2</sub> 제거공정으로 들어오는 혼합물 중에 CO<sub>2</sub>는 약 13.96 mol%가 포함되어 있고, H<sub>2</sub>와 CO는 각각 44.20 mol%와 40.50 mol%정도가 포함되어 있다. 그리고 Fig. 5에는 메탄올을 사용해 CO<sub>2</sub>를 제거하는 전체 공정도를 나

타내었으며, Fig. 6에는 메탄올 용매의 공급온도를 저온으로 냉각시키기 위해 필요한 프로판 냉동 사이클의 공정도를 나타내었다.

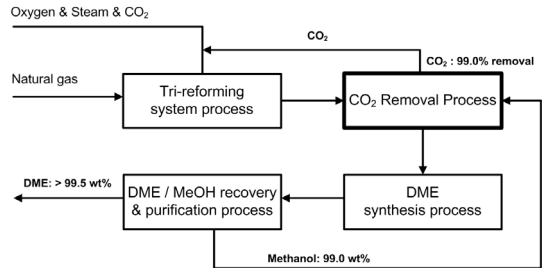
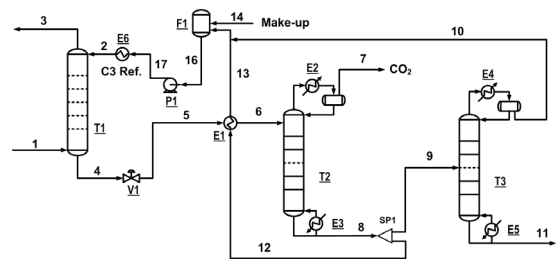


Fig. 4. Block diagram of DME Production process.

Table 1. Feed information

Component	kmol/hr	Mole%
CH <sub>4</sub>	0.92	1.15
CO <sub>2</sub>	11.14	13.96
H <sub>2</sub>	35.26	44.20
CO	32.31	40.50
H <sub>2</sub> O	0.15	0.19
Total flow(kmol/hr)	79.78	100.00
Temperature (K)	303.15	
Pressure (kPa)	6,000.00	



- T1 : CO<sub>2</sub> absorber
- T2 : CO<sub>2</sub> stripper
- T3 : MeOH purification column
- E6 : propane refrigerator
- 1 : CO<sub>2</sub> mixture feed
- 2 : MeOH aq. solvent
- 3 : treat gas
- 4 : CO<sub>2</sub> rich solvent
- 7 : CO<sub>2</sub> gas
- 11 : waste water
- 10 : high purity MeOH aq. solvent
- 14 : make-up

Fig. 5. A schematic diagram for the CO<sub>2</sub> removal process using aqueous methanol solution (Rectisol<sup>®</sup> process).

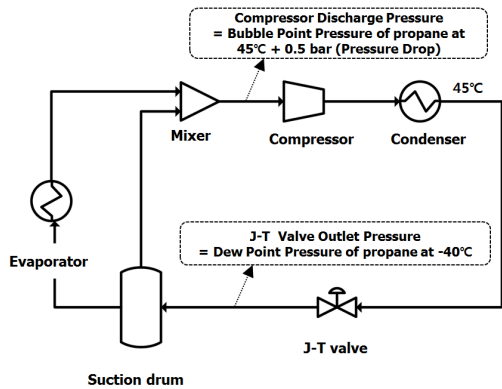


Fig. 6. A schematic diagram for refrigeration cycle using propane as a refrigerant.

### 2.2 기액 흡수 평형 실험

모델식의 이성분계 상호작용 매개변수는 혼합물에 대한 비이상성을 해석하는데 중요한 인자가 된다. 그리고 이러한 이성분계 상호작용 매개변수는 실험을 통해 얻을 수 있다. 따라서 본 연구에서는 메탄올 용매의 주입온도를 263.15K으로 결정하고 263.15K에서 메탄올과 CO<sub>2</sub> 간에 흡수평형 실험을 직접 수행하였다. 그리고 실험 데이터를 회귀분석하여 PC-SAFT 상태방정식의 이성분계 상호작용 매개변수(binary interaction parameters)와 Two-model approach식의 Henry 상수를 새롭게 정의하였다.

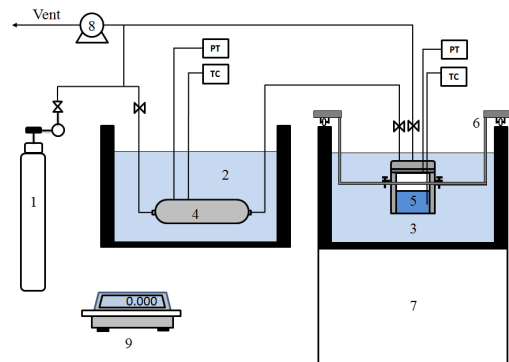
본 연구에서 메탄올의 주입온도를 263.15K으로 결정한 이유는, 본 실험장비에서 안정적으로 실험이 가능한 저온이 263.15K이기 때문이다.

#### 2.2.1 실험 시약 및 장치

실험에 사용된 메탄올은 (주)삼진순약공업사의 99.90 wt% 고순도를 사용하였으며, CO<sub>2</sub>는 (주)대덕가스사의 99.999%로 초고순를 사용하였다. 그리고 연구에서 사용된 기액 흡수 평형장치는 Fig. 7과 같다. Fig. 7을 보면 실험 장치는 CO<sub>2</sub>를 공급해주는 가스 공급부와 CO<sub>2</sub>와 용매가 반응하는 기액 평형 반응부로 구성되어 있다. 가스 공급부에는 온도와 압력 측정기가 부착된 가스 실린더(gas cylinder)가 일정 온도로 유지되도록 하기 위해 항온수조(constant temperature water bath)내에 장착하였다. 그리고 기액 평형 반응부에는 온도와 압력 측정기가 부착된 평형반응(equilibrium reactor)기가 냉동기(refrigerator)가 포함된 항온수조에 장착되어 있다. 냉동

기에서는 항온수조에 있는 유체를 순환시키면서 유체의 온도를 저온으로 유지시킨다. 그리고 평형반응기를 앞과 뒤로 흔들어주는 장치(shaking system)를 통해서 반응기 내부에 있는 gas와 용매 간에 물질전달 효과를 높여줄 수 있도록 하였다. 부속장치로는 실험 전에 장치 내부를 진공 상태로 만들기 위해 필요한 진공펌프와 온도, 압력을 나타내는 온도압력 게이지박스 그리고 용매의 무게를 측정하기 위한 소수점 3째 자리까지 측정 가능한 전자저울로 구성되어 있다.

가스 실린더(gas cylinder)내부 부피는 302.58 cm<sup>3</sup>이고 평형 반응기는 69.71 cm<sup>3</sup> 부피이다. 그리고 용매에 의한 철의 용출을 방지하기 위해 모두 스테인리스강(stainless steel) 재질로 제작되었다. 한편, 공급부의 가스 실린더와 평형반응기 내부의 온도 측정하기 위해서 t-type의 열전대를 사용하였으며, 압력 측정을 위해서 0.11%의 분해능을 가지는 Sensys사의 압력센서(Sensys PSH 0 ~ 51 bar)를 사용하였다.



- |                       |                       |
|-----------------------|-----------------------|
| 1 CO <sub>2</sub> gas | 2,3 water bath        |
| 4 gas cylinder        | 5 equilibrium reactor |
| 6 shaking system      | 7 refrigerator        |
| 8 vacuum pump         | 9 electronic scale    |

Fig. 7. Schematic diagram of experimental apparatus for absorption equilibrium.

#### 2.2.2 실험방법

CO<sub>2</sub>와 메탄올에 대한 흡수평형실험 방법과 순서는 다음과 같다. 우선 메탄올을 주입하기 전 평형반응기의 무게를 측정하였다. 그리고 고순도의 메탄올을 평형 반응기에 주입하고 진공펌프를 이용하여 반응기 내부의 잔존 가스를 제거한 후에 다시 무게를 측정하였다. 진공 후 무게변화를 통해 메탄올을 주입유량을 확인 하였다. 그

런 다음 평형반응기를 항온수조에 장착하고 262.35K 온도를 유지하면서 실험을 진행하였다. 가스 공급부에서는 정확한 부피와 온도를 알고 있는 실린더(gas cylinder)에 CO<sub>2</sub>를 채우고 밸브를 통해서 기액 평형 반응부로 가스를 공급하였다. 이때 실린더의 압력 변화를 통해 주입된 CO<sub>2</sub>양을 계산하였다. 이렇게 반응기로 주입된 CO<sub>2</sub>는 메탄올에 흡수되게 되는데, 본 연구에서는 교환을 통해서 물질전달의 계면저항을 최소화시킴으로써 CO<sub>2</sub>와 메탄올과의 혼합효과를 높였다. 한편 CO<sub>2</sub>가 메탄올에 흡수되면서 평형반응기의 압력은 점점 감소하다가 흡수평형에 도달하게 되면 더 이상 감소되지 않고 일정하게 유지된다. 본 연구에서는 압력변화가 1시간 동안 ±0.01 bar인 시점에서 흡수평형에 도달한 것으로 간주하였다. 그리고 평형에 도달한 평형반응기에 다시 CO<sub>2</sub>를 주입하는 반복 작업을 수행하였다.

### 2.2.3 실험 결과 및 고찰

제작된 실험 장치의 신뢰성과 재현성을 검증하기 위하여 반응온도 273.15K에서 CO<sub>2</sub>와 메탄올에 대한 흡수 평형 실험 결과를 Hong and Kobayashi[21], Weber et al.[22]등의 기존 연구와 비교하여 Fig. 8에 나타내었다. Fig. 8을 보면 실험에서의 측정치가 기존 문헌 값들과 거의 일치함을 보이고 있다. 여기서 mole fraction of CO<sub>2</sub>는 흡수평형에 도달하였을 때 액상에서 CO<sub>2</sub>의 몰분율을 나타낸 것이며 pressure는 이때의 평형압력을 나타낸다.

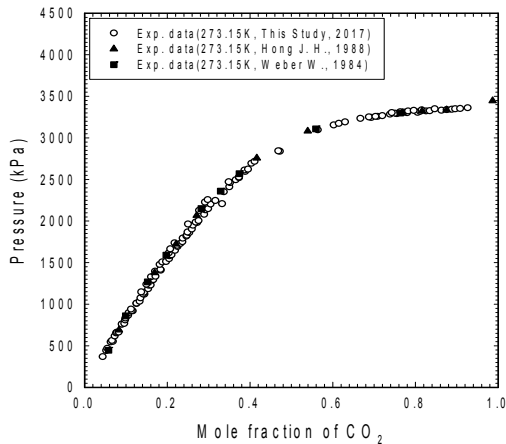


Fig. 8. Comparison of experimental data and literature data for absorption equilibrium of CO<sub>2</sub> using methanol solution at 273.15K.

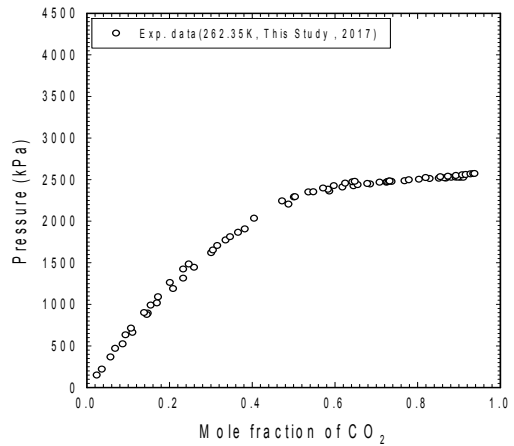


Fig. 9. Experimental data for absorption equilibrium of CO<sub>2</sub> using methanol solution at 262.35K.

한편, Fig. 9에는 262.35K에서 CO<sub>2</sub>와 메탄올에 대한 흡수평형 실험 결과를 나타내었다. Fig. 9를 보면 압력이 증가할수록, 온도가 감소할수록 CO<sub>2</sub> 흡수능은 증가하는 것을 알 수 있다. 또한 2,000 kPa 정도까지는 압력증가에 비례하여 액상에서의 CO<sub>2</sub> 농도가 증가하다가 2,000 kPa 정도이상의 압력에서는 기상에서 CO<sub>2</sub>의 작은 압력변화에도 잘 액화되면서 그래프가 포물선 형태를 보이는 것을 알 수 있다.

## 2.3 이론

### 2.3.1 PC-SAFT 상태방정식

PC-SAFT 상태방정식을 통해서 기액 상평형을 계산하기 위해서는 각 상의 압축인자와 플레시티(fugacity) 계산이 필요하다. 그리고 이러한 압축인자와 플레시티 계수(Fugacity coefficient,  $\varphi_k$ ) 등은 식(1)서부터 식(3)에 나타낸 바와 같이 계의 residual Helmholtz 자유에너지( $\tilde{A}^{res}$ )와 열역학관계식을 통해 계산될 수 있다[12].

$$Z = 1 + \eta \left[ \frac{\partial (\tilde{A}^{res}/RT)}{\partial \eta} \right]_{T, x_i} \quad (1)$$

$$\ln \varphi_k = \frac{\mu_k^{res}(T, v)}{kT} - \ln Z \quad (2)$$

$$\frac{\mu_k^{res}(T, v)}{kT} = \frac{\tilde{A}^{res}}{RT} + (Z - 1) + \left( \frac{\partial (\tilde{A}^{res}/RT)}{\partial x_k} \right)_{T, v, x_{i \neq k}} - \sum_{j=1}^N \left[ x_j \left( \frac{\partial (\tilde{A}^{res}/RT)}{\partial x_j} \right)_{T, v, x_{i \neq j}} \right] \quad (3)$$

PC-SAFT 모델은 Fig. 1과 같이 분자를 여러 개의 강

체구(hard-sphere)형태의 segment가 공유 결합된 사슬분자(chain molecule)라고 가정하였다. 그리고 사슬을 형성한 상태에서 분산 또는 회합하는 유체계의 상호작용을 Helmholtz 자유에너지 분포로 나타내는데, 이 방법에서 비이상성 정도를 나타내는 residual Helmholtz 자유에너지( $\tilde{A}^{res}$ )는 식(4)와 식(5)와 같이 참조(reference)항과 분산(dispersion)항으로 표현된다.

$$\tilde{A}^{res} = \tilde{A}^{ref} + \tilde{A}^{disp} \quad (4)$$

$$\tilde{A}^{ref} = \tilde{A}^{hs} + \tilde{A}^{chain} + \tilde{A}^{assoc} \quad (5)$$

여기서  $\tilde{A}^{ref}$ 는 Wertheim[23-24]의 열역학 섭동이론을 기본으로 하여 Chapman[25]에 의해 개발된 강구체 사슬(hard chain)항으로 segment와 segment 간의 반발력 정도를 나타내는 강구체항(hard sphere,  $\tilde{A}^{hs}$ )항, segment간의 공유결합으로 결합력 정도를 나타내는 사슬(chain,  $\tilde{A}^{chain}$ )항, 수소결합과 같은 회합정도를 나타내는 회합(association,  $\tilde{A}^{assoc}$ )항의 합으로 나타낸다. 그리고 분자간의 인력(attractive)에 의해 계의 residual Helmholtz 자유에너지( $\tilde{A}^{res}$ )에 기여하는 분산(dispersion,  $\tilde{A}^{disp}$ )항은 강구체 사슬(hard chain) 분자간의 인력을 2차 섭동이론으로 해석하여 Barker과 Henderson[81]의 연구를 바탕으로 Gross과 Sadowski[53]에 의해 유도되었다.

결국, PC-SAFT 상태방정식은 계의 residual Helmholtz 자유에너지( $\tilde{A}^{res}$ )에 기여하는 항으로 강구체(hard sphere,  $\tilde{A}^{hs}$ )항, 사슬(chain,  $\tilde{A}^{chain}$ )항, 회합(association,  $\tilde{A}^{assoc}$ )항 그리고 분산(dispersion,  $\tilde{A}^{disp}$ )항으로 총 4가지 항이 고려되며 식(6)과 같이 표현된다.

$$\tilde{A}^{res} = (\tilde{A}^{hs} + \tilde{A}^{chain} + \tilde{A}^{assoc}) + \tilde{A}^{disp} \quad (6)$$

식(6)에서  $\tilde{A}^{hs}$ 는 Charnahan과 Starling[26]에 의해 제안된 것으로 모든 segment-segment 간의 반발 상호작용(repulsive interaction)이 계의 residual Helmholtz 자유에너지( $\tilde{A}^{res}$ )에 기여하는 항을 나타내며 식(7)과 같이 표현된다.

$$\frac{\tilde{A}^{hs}}{RT} = \frac{1}{\zeta_0} \left[ \frac{3\zeta_1\zeta_2}{(1-\zeta_3)} + \frac{(\zeta_2)^3}{\zeta_3(1-\zeta_3)^2} + \left[ \frac{(\zeta_2)^3}{(\zeta_3)^2} - \zeta_0 \right] \ln(1-\zeta_3) \right] \quad (7)$$

여기서 N은 분자의 수,  $k$ 는 boltzmann 상수, T는 절대 온도를 나타낸다. 그리고  $\zeta_n$ 는 밀도(molar density,  $\rho$ )의 함수로써, 강체구들이 사슬을 형성할 때 Chapman에 의해 식(8)과 같이 제안되었다.

$$\zeta_n = \frac{\pi}{6} \rho \sum_i x_i m_i (d_{ii})^n \quad n \in 0, 1, 2, 3 \quad (8)$$

위의 식에서  $x$ 는 몰분율을 나타내고  $m$ 은 1몰에 해당하는 segment의 수를 의미한다. 그리고  $d$ 는 온도의존성 segment의 직경으로 분자들의 약한 반발력을 나타내는데 사용되며, 식(9)와 같이 표현된다[27].

$$d_{ii}(T) = \sigma_{ii} \left[ 1 - 0.12 \exp\left(-3 \frac{\epsilon_{ii}}{kT}\right) \right] \quad (9)$$

여기서  $\sigma_{ii}$ 는 온도 의존하지 않는 segment의 직경으로 순수성분의 segment size parameter이며,  $\epsilon_{ii}$ 는 segment-segment간의 상호작용 에너지를 나타내는 순수성분의 dispersion energy parameter이다. 그리고  $\tilde{A}^{chain}$ 은 Chapman이 제안한 것으로 segment들이 공유결합 등으로 인해 사슬을 형성하면서 계의 residual Helmholtz 자유에너지에 기여하는 항을 나타내며 식(10)과 같이 표현된다.

$$\frac{\tilde{A}^{chain}}{RT} = \sum_i x_i (1 - m_i) \ln g_{ii}^{hs}(d_{ii}) \quad (10)$$

식(10)에서  $g_{ii}^{hs}$ 는 강구체의 반경분포함수로서 식(11)과 같이 표현된다.

$$g_{ii}^{hs} = \frac{1}{1 - \zeta_3} + \left( \frac{d_{ii}d_{jj}}{d_{ii} + d_{jj}} \right) \frac{3\zeta_2}{(1 - \zeta_3)^2} + \left( \frac{d_{ii}d_{jj}}{d_{ii} + d_{jj}} \right)^2 \frac{2\zeta_2^2}{(1 - \zeta_3)^3} \quad (11)$$

또한,  $\tilde{A}^{assoc}$ 항은 Chapman에 의하여 유도된 것으로 수소결합과 같은 분자간의 회합현상으로 인해 계의 residual Helmholtz 자유에너지에 기여하는 항을 나타내며 식(12)서부터 식(14)까지와 같이 표현된다.

$$\frac{\tilde{A}^{assoc}}{RT} = \sum_i x_i \left[ \sum_{A_i} \left( \ln X^{A_i} - \frac{X^{A_i}}{2} \right) + \frac{M_i}{2} \right] \quad (12)$$

$$X^{A_i} = \left[ 1 + \rho \sum_i x_i \sum_{B_j} \rho_j X^{B_j} \Delta^{A_i B_j} \right]^{-1} \quad (13)$$

$$\Delta^{A_i B_j} = d_{ij}^3 g_{ij} (d_{ij})^{seg} \kappa^{A_i B_j} \left[ e^{\frac{\epsilon^{A_i B_j}}{kT}} - 1 \right] \quad (14)$$

식(12)에서  $M_i$ 는  $i$  성분 분자의 회합 가능한 총 자리수를 의미하고,  $X^{A_i}$ 는  $i$  성분의 회합자리 중  $A_i$ 가 회합되지 않은 분자의 몰분율을 의미한다.

그리고 식(13)에서  $\Delta^{A_i B_j}$ 는  $i$ 성분의 회합자리  $A$ 와  $j$ 성분의 회합자리  $B$ 사이의 회합세기(association strength)를 나타낸다.

식(14)에서  $\epsilon^{A_i B_j}/k$ 와  $\kappa^{A_i B_j}$ 는 순수성분의 파라미터로써 각각 회합에너지(association energy)와 회합부피(association volume)를 의미한다.

그리고  $\tilde{A}^{disp}$ 항은 강구체 사슬(hard chain)분자를 형성한 상태에서 분산(dispersion)으로 인한 상호작용으로 인해 계의 residual Helmholtz 자유에너지에 기여하는 항을 의미하며, Gross와 Sadowski에 의해 식(15)서부터 식(18)까지와 같이 표현된다.

$$\frac{\tilde{A}^{disp}}{RT} = -2\pi\rho I_1(\eta, \bar{m}) \sum_i \sum_j x_i x_j m_i m_j \left( \frac{\epsilon_{ij}}{kT} \right) \sigma_{ij}^3 \quad (15)$$

$$- \pi\rho\bar{m} C_1 I_2(\eta, \bar{m}) \sum_i \sum_j x_i x_j m_i m_j \left( \frac{\epsilon_{ij}}{kT} \right)^2 \sigma_{ij}^3$$

$$\bar{m} = \sum_i x_i m_i \quad (16)$$

$$I_1 = \int_1^\infty \tilde{u}(x) g^{hc} \left( m; x \frac{\sigma}{d} \right) x^2 dx \quad (17)$$

$$I_2 = \frac{\partial}{\partial \rho} \left[ \rho \int_1^\infty \tilde{u}(x)^2 g^{hc} \left( m; x \frac{\sigma}{d} \right) x^2 dx \right] \quad (18)$$

식(1)서부터 식(18)까지 나타낸 각 항의 기호나 열역학적 의미에 대한 더 자세한 내용은 원 자료[12]에 잘 나타나어 있으므로 본 연구에서는 생략하였다.

한편, PC-SAFT 상태방정식을 사용하기 위해서 기본적으로 필요한 각 순수성분들의 매개변수는 segment의 크기( $\sigma$ ), segment의 개수( $m$ ), 그리고 dispersion 상호작용 에너지( $\epsilon$ )이며 추가적으로는 회합항에 대해서 회합에너지( $\epsilon^{A_i B_j}$ )과 회합부피( $\kappa^{A_i B_j}$ )가 필요하다. Table 2에는 Aspen Plus version 8.8에 내장되어 있는 각 순수성분들에 대한 매개변수 값들을 나타내었다.

Table 2. PC-SAFT model pure parameters in Aspen Plus version 8.8

Comp.	$\epsilon$	$\sigma$	$m$	$\epsilon^{A_i B_j}$	$\kappa^{A_i B_j}$
CH <sub>4</sub>	150.0300	3.7039	1.0000	-	-
CO <sub>2</sub>	152.1010	2.5637	2.5692	-	-
H <sub>2</sub>	12.5276	2.9729	0.8285	-	-
CO	93.0380	3.2829	1.2751	-	-
H <sub>2</sub> O	366.5100	3.0007	1.0656	1,525.6265	0.0117
CH <sub>3</sub> OH	182.5608	2.8422	2.2436	2,580.0849	0.0653

한편, 혼합물에 대해서 segment size parameter( $\sigma_{ij}$ )와 dispersion energy parameter( $\epsilon_{ij}$ )는 식(19)와 식(20)과 같은 혼합법칙(mixing rule)을 통해 계산된다.

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{2}(\sigma_{ii} + \sigma_{jj}) \quad (19)$$

$$\epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_{ii}\epsilon_{jj}}(1 - k_{ij}) \quad (20)$$

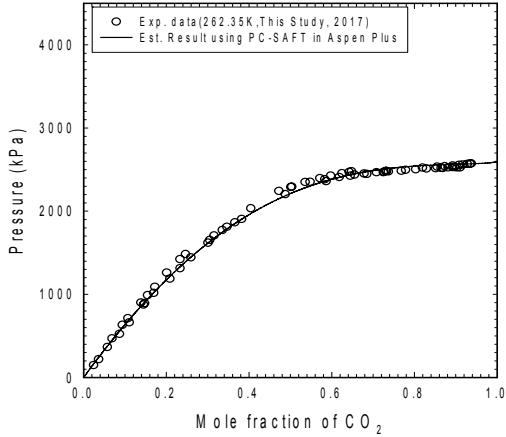
식(20)에 나타낸  $\epsilon_{ij}$ 는 각 순수성분의 dispersion energy parameter에 대한 기하평균 값으로 정의되는데, 실제 실험값과 벗어나는 편차를 보정하기 위해 이성분계 상호작용 매개변수(binary interaction parameters,  $k_{ij}$ )가 도입된다. 그리고  $k_{ij}$ 값은 온도에 따른 이성분계의 기-액 상평형 실험 데이터 회귀분석을 통해서 결정되어 진다. 식(21)에는 온도의 함수로 정의된  $k_{ij}$ 의 관계식을 나타내었다. 여기서 온도 T의 단위는 K이다.

$$k_{ij} = a_{ij} + b_{ij}/T_r + c_{ij} \ln T + d_{ij} T_r + e_{ij} T_r^2 \quad (21)$$

PC-SAFT모델식의 경우 일반적인 상태방식과 마찬가지로 하나의 모델식을 통해서 평형물성(equilibrium property)과 부피물성(volumetric property) 그리고 열적물성(calorimetric property)들을 추산할 수 있을 뿐만 아니라 PR와 SRK모델식보다도 액상의 밀도추산이나 비전해질 유체에 대한 비이상성 거동 예측이 우수한 것으로 알려져 있다[15-17, 28, 29]. 하지만 Aspen Tech사의 Aspen Plus나 Schneider Electric사의 PRO/II 화학공정 모사기 내에서 사용되는 PC-SAFT모델식의 경우 아직은 다양한 성분들에 대해서 이성분계상호작용 매개변수가 내장되어 있지 않으므로 회귀분석을 통해 사용자가 새롭게 정의해야 하는 단점이 있다.

**Table 3.** Binary interaction parameter  $k_{ij}$  for PC-SAFT equation of state model

Comp. i	Comp. j	$a_{ij}$	$b_{ij}$	$c_{ij}$	ref.
CO <sub>2</sub>	MEOH	0.00000	0.00989	0.00413	This Study
CO	MEOH	0.00000	-0.02655	-0.02142	[32]
H <sub>2</sub>	MEOH	-1.58047	0.37000	0.00000	[33]
CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	0.06500	0.00000	0.00000	[34]
CH <sub>4</sub>	MEOH	0.04094	-0.03682	0.00000	[35]
CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	0.09365	-0.18361	0.00000	[36]
MEOH	H <sub>2</sub> O	0.00513	-0.15198	0.00000	[37,38]
CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O	0.30366	-0.49743	0.00000	[39-41]
CO	H <sub>2</sub> O	0.17356	-0.47734	0.00000	[42]
H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	-0.02328	-1.05169	0.00000	[42,43]


**Fig. 10.** Binary isothermal P-x experimental data for carbon dioxide-methanol and its prediction with PC-SAFT EOS.

따라서 CO<sub>2</sub>와 메탄올에 대한 이성분계 상호작용 매개변수에 대해서는 새롭게 결정하기 위하여 본 연구에서 수행한 흡수평형 실험데이터를 회귀분석 하였다. 또한 일부 다른 이성분계쌍에 대해서도 문헌조사를 통해 찾은 실험데이터를 활용하여 이성분계 상호작용 매개변수를 새롭게 결정하였다. 회귀분석 방법은 Britt와 Luecke[30]가 제안한 Maximum-likelihood식을[31]목적함수로 사용하였으며, 기상에 대해서는 저온이고 고압이므로 대부분 CO<sub>2</sub>라고 가정하고 회귀분석을 수행하였다. Table 3에는 본 연구에서 공정모사를 위해 결정된 이성분계 상호작용 매개변수와 회귀분석에 대상이 된 참고문헌자료를 표기하였다. 그리고 CO<sub>2</sub>와 메탄올에 대해 결정된 상

호작용 매개변수의 정확성을 검증하기 위하여 실험 데이터 값과 PC-SAFT 상태방정식의 계산 값 간에 비교를 수행하였으며, Fig. 10에 나타내었다. 그 결과 262.35K에서 수행한 CO<sub>2</sub>와 메탄올의 p-x 실험 데이터를 비교적 근사한 차이로 추산해내는 것을 볼 수 있다.

### 2.3.2 Two-model approach식

“Two-model approach”식은 다음의 식(22)와 같이 나타낼 수 있다.

$$\hat{\phi}_i^L(T, P, y_i) y_i P = \gamma_i(T, P, x_i) x_i H_i \quad (22)$$

액상에 대해서는 액상에서의 비이상성을 보정하는 NRTL(Non Random Two Liquid)액체 활동도계수 모델식[44]을 사용하였다. 다음의 식(23)에서부터 식(25)까지에 NRTL 액체 활동도계수 모델식을 나타내었다. 식(24)와 (25)에 나타낸  $a_{ij}$ ,  $b_{ij}$  그리고  $\alpha_{ij}$ 는 NRTL 모델식의 이성분계 상호작용 매개변수이다. Table 4에는 Aspen Plus version 8.8에 내장되어 있는 물과 메탄올 성분간의 NRTL 이성분계 상호작용 매개변수를 나타내었다.

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_j \tau_{ij} G_{ij} x_j}{\sum_k G_{ik} x_k} + \sum_j \frac{x_j G_{ij}}{\sum_k G_{kj} x_k} \left( \tau_{ij} - \frac{\sum_k x_k \tau_{kj} G_{kj}}{\sum_k G_{kj} x_k} \right) \quad (23)$$

$$\tau_{ij} = a_{ij} + \frac{b_{ij}}{T} \quad (24)$$

$$G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ij}) \quad (25)$$

**Table 4.** NRTL binary interaction parameters for each binary pair used in Aspen Plus version 8.8

i	j	$a_{ij}$	$b_{ij}$	$\alpha_{ij}$	ref.
MeOH	H <sub>2</sub> O	-0.6930	172.9871	0.3000	built in
		2.7322	-617.2687		

한편, NRTL모델식과 같은 액체 활동도계수 모델식의 경우 액상의 비이상성 예측에는 우수하지만 기상에 대해서는 이상기체로 가정하므로, 압력이 높은 경우 기상의 퓨게시티 계산을 위해서 PR이나 SRK와 같은 다른 모델식의 도움이 필요하다. 또한 초임계상태성분들에 대한 액상의 용해도계산을 위해서는 Henry관계식의 도움



이 필요하다. 따라서 원료 중에 포함된 CH<sub>4</sub>, CO, H<sub>2</sub> 그리고 CO<sub>2</sub>와 같은 가스성분들의 메탄올 용매에 녹아드는 양을 추산하기 위해서 Henry 관계식을 사용하였으며, 그 표현식은 식(26)과 같다.

$$\ln H_{i,A} = a_{i,A} + \frac{b_{i,A}}{T} + c_{i,A} \ln T + d_{i,A} T \quad (26)$$

식(26)에서 온도 T의 단위는 K이고 a<sub>i,A</sub>에서 d<sub>i,A</sub>는 Henry 상수(H<sub>i,A</sub>)를 계산하기 위한 계수들이다. Table 5에는 각각의 용질(i)과 용매(A)에 대해서 Aspen Plus version 8.8에 내장되어 있는 Henry 상수들과 저온영역에서의 기-액 상평형 실험데이터를 회귀분석해서 새롭게 결정한 Henry 상수들 그리고 회귀분석에 대상이 된 참고문헌을 나타내었다.

Table 5. Henry constants

Solute (i)	Solvent (A)	a <sub>i,A</sub>	b <sub>i,A</sub>	c <sub>i,A</sub>	d <sub>i,A</sub>	ref.
CO <sub>2</sub>	MEOH	16.354	-6010.636	1.907	0.000	This Study
CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	159.865	-8741.550	-21.669	0.001	built in
CO	MEOH	3.520	1144.400	0.000	0.000	[32]
CO	H <sub>2</sub> O	171.775	-8296.750	-23.337	0.000	built in
H <sub>2</sub>	MEOH	-62.687	1867.400	12.643	-0.027	[33]
H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	180.066	-6993.510	-26.312	0.015	built in
CH <sub>4</sub>	MEOH	-73.681	1140.200	15.189	-0.032	[35]
CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O	183.781	-9111.670	-25.038	0.000	built in

한편, 기상의 퓨개시티 계산을 위해서 PR(Peng-Robinson)상태방정식을 사용하였다[45]. 본 연구에서 사용한 PR 상태방정식의 표현식은 식(27)에서부터 식(29)까지에 나타내었다.

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a\alpha}{v(v+b)-b(v-b)} \quad (27)$$

$$a = 0.45724 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad (28)$$

$$b = 0.07780 \frac{RT_c}{P_c} \quad (29)$$

한편, 식(27)에서 α는 alpha function으로써 순수성분

의 온도에 따른 증기압 추산을 위해 도입된 함수이다. 이러한 α는 환산온도(T<sub>r</sub>)와 편심인자(ω)의 함수로 다음의 식(30)과 같이 표현된다.

$$\alpha = [1 + m(1 - \sqrt{T_r})]^2 \quad (30)$$

$$m = 0.37464 + 1.54336\omega - 0.26992\omega^2 \quad (31)$$

위의 식(31)의 편심인자(ω) 앞의 계수들은 제안된 종류의 탄화수소 성분들을 대상으로 증기압을 잘 맞출 수 있도록 편의상 고정된 함수이다. 따라서 탄화수소 성분이 아닌 다른 성분들에 대해서 적용하기에는 적합하지 않다. 본 연구에서는 이러한 단점을 보완하기 위해 각각의 순수성분들에 대해서 다르게 정의하는 Twu et al.[46]가 제안한 alpha function을 사용하였으며, 식(32)에 나타내었다. 식(32)에서 L, M과 N은 성분마다 고유한 값으로 순수성분의 온도에 따른 증기압을 잘 추산하기 위한 계수들이며 T<sub>r</sub>은 환산온도이다. Table 6에는 본 연구에서 사용된 주요 성분들에 대해서 Aspen Plus version 8.8에 내장되어 있는 alpha function 앞의 계수인 L, M과 N값을 나타내었다.

$$\alpha = T_r^{M(M-1)} \exp[L(1 - T_r^{MN})] \quad (32)$$

Table 6. The coefficients for the new alpha function in equation (32)

Component	L	M	N
CH <sub>4</sub>	0.091144	0.912458	2.429057
H <sub>2</sub>	0.171034	1.114346	1.248003
CO	0.074582	0.872156	2.263470
CO <sub>2</sub>	0.025396	0.921479	6.955069
H <sub>2</sub> O	0.384637	0.869994	1.963720
MeOH	2.059525	-0.326599	1.599745

한편, PR 상태방정식에서 혼합물에 대한 size parameter(b<sub>mix</sub>)와 energy parameter(a<sub>mix</sub>)는 식(33)에서부터 식(35)까지와 같은 혼합법칙(mixing rule)을 통해 계산된다.

$$a_{mix} = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij} \quad (33)$$

$$b_{mix} = \sum_i x_i b_i \quad (34)$$

$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) \quad (35)$$

식(35)에 나타낸  $k_{ij}$ 는 각 순수성분의 energy parameter에 대한 기하평균 값으로 정의되는데 실제 실험값과 벗어나는 편차를 보정하기 위해 이성분계 상호작용 매개변수(binary interaction parameters,  $k_{ij}$ )가 도입된다. PC-SAFT상태방정식과 마찬가지로  $k_{ij}$  값은 온도에 따른 이성분계의 기-액 상평형 실험 데이터를 잘 추산하도록 회귀분석을 통해서 결정되어 진다. 식(36)에는 온도의 함수로 정의된  $k_{ij}$ 의 관계식을 나타내었다. 여기서 온도 T의 단위는 K이다.

$$k_{ij} = k_{ij}^{(1)} + k_{ij}^{(2)} T + \frac{k_{ij}^{(3)}}{T} \quad (36)$$

Table 7에는 본 연구에서 공정모사를 위해 결정된 PR 상태방정식의  $k_{ij}$  값과 회귀분석에 대상이 된 참고문헌자료를 표기하였다.

**Table 7.** Binary interaction parameter  $k_{ij}$  for Peng-Robinson equation of state model

Comp. i	Comp. j	$k_{ij}^{(1)}$	$k_{ij}^{(2)}$	$k_{ij}^{(3)}$	ref.
N <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	0.03110	-	-	built in
N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	-0.01700	-	-	built in
N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	0.10300	-	-	built in
N <sub>2</sub>	CO	0.03070	-	-	built in
N <sub>2</sub>	MEOH	-0.21410	-	-	built in
CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	0.09190	-	-	built in
CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub>	0.01560	-	-	built in
CH <sub>4</sub>	CO	0.03000	-	-	built in
CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	0.12000	-	-	built in
CO <sub>2</sub>	MEOH	0.02300	-	-	built in
H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	-0.16220	-	-	built in
H <sub>2</sub>	CO	0.09190	-	-	built in
CO	CO <sub>2</sub>	-0.04097	-	-	[47]
H <sub>2</sub> O	MEOH	-0.07780	-	-	built in

## 2.4 공정모사 조건

CO<sub>2</sub>를 제거하는 Rectisol<sup>®</sup> 공정에 대한 공정모사 및

최적화 방안에 대해서는 이전 연구를 통해 소개한바 있다[8]. 따라서 본 연구에서는 이러한 내용에 대해서는 간략하게 소개하고 두 모델식간의 비교결과 및 고찰에 대한 주요 결과에 대해서 소개하고자 한다. Table 8에는 Rectisol<sup>®</sup> 공정에 포함된 CO<sub>2</sub> 흡수탑과 CO<sub>2</sub> stripper 그리고 메탄올 용매 정제탑에 대한 공정모사 조건들을 정리하여 나타내었다.

### 2.4.1 CO<sub>2</sub> 흡수탑

Fig. 5의 공정도에 의하면 CO<sub>2</sub>를 포함한 Table 1의 원료가스(no. 1)는 흡수탑(T1) 하부로 주입되고 메탄올 용매는 프로판 냉동사이클(C3 Ref., E6)에 의해서 냉각된 후 흡수탑 상부(no. 2)로 주입된다. 흡수탑 상부로 주입된 메탄올 용매는 원료중에 포함된 CO<sub>2</sub>를 선택적으로 흡수하여 탑하부(no. 4)로 유출한다. 본 연구에서는 메탄올 수용액의 농도는 상업용 농도에 해당하는 99.00 wt%으로 결정하였으며, 용매의 공급온도는 프로판 냉동 사이클을 이용하는 것으로 가정하여 263.15K(-10°C)로 결정하였다. 그리고 흡수탑(T01) 상부의 운전 압력은 원료 압력보다 200kPa이 낮은 5,800kPa로 결정하였으며, 흡수탑의 이론단수는 일반적인 흡수탑 단수로써 적절한 6 단으로 결정하였다. 또한 흡수탑의 internal type은 structured packing type으로 Sulzert사에서 제공하는 Mellapak 500Y로 설계하였다. Mellapak 500Y structured packing은 단위 부피 m<sup>3</sup> 당 508m<sup>2</sup>의 면적을 가지며, 액상 흐름을 유도하기 위한 주름의 각도(crimp angle)는 45°로 되어 있다.

### 2.4.2 CO<sub>2</sub> stripper

흡수탑 하부에서 유출된 CO<sub>2</sub> rich solvent(no. 4)는 열 교환을 통해 열을 공급받은 후 CO<sub>2</sub> stripper(T2)의 중간으로 도입된다. CO<sub>2</sub> stripper에서는 메탄올 용매 중에 포함되어 있는 CO<sub>2</sub>를 탑상부로 약 99.99%이상 탈거시킨다. CO<sub>2</sub> stripper의 총 이론단수는 응축기와 재비기를 포함하여 12단으로 결정하였으며, CO<sub>2</sub> stripper의 운전 압력은 응축기의 냉매로 냉각수(cooling water)사용이 가능한 압력으로(12.0 bar) 결정하였다. CO<sub>2</sub> stripper의 응축기 type은 부분응축이 이루어지는 partial-vapor type으로 하였으며 냉각수의 조건은 303.15K로 공급되어 313.15K로 회수되는 조건으로 하였다. 그리고 reboiler type은 kettle type으로 결정하였으며, 열 공급원으로 사

**Table 8.** Design conditions for Rectisol<sup>®</sup> process

Column	CO <sub>2</sub> absorber	CO <sub>2</sub> stripper	MeOH solvent purification col.
Theoretical stage number	6	12	13
Feed stage location (stage)	feed gas : 1 solvent : 6	4	5
Solvent feeding temperature to absorber (K)	263.15		
Column top pressure (kPa)	5,800.00	1,220.00	140.00
Column bottom pressure (kPa)	5,810.00	1,230.00	150.00
Target CO <sub>2</sub> removal ratio (%)	99.00 <sup>a</sup>	>99.99 <sup>b</sup>	
Target methanol purity in top product (wt%)			99.90
Condenser type	none	partial-vapor	sub-cooled
Reflux ratio		manipulated	manipulated
Condenser pressure (kPa)		1,200.00	120.00
Reflux drum temperature (K)		318.15	318.15
Cooling water supply (K)		303.15	303.15
Cooling water return (K)		313.15	313.15
Reboiler type	none	kettle type	kettle type
Steam condition (K)		473.15K saturated	473.15K saturated
Internal type	Structured packing (sulzer, 500Y)	Structured packing (sulzer, 500Y)	Structured packing (sulzer, 500Y)
Height equivalent to a theoretical plate (mm)	350.00	300.00	300.00

a: (amount of removed CO<sub>2</sub>/amount of CO<sub>2</sub> in feed gas at CO<sub>2</sub> absorber) × 100%

b: (amount of removed CO<sub>2</sub>/amount of CO<sub>2</sub> in feed gas at CO<sub>2</sub> stripper) × 100%

용되는 스팀(steam) 조건으로는 473.15K saturated steam으로 결정하였다. 한편, 원료 주입단은 재비기의 heat duty를 최소화시키는 원료 주입단으로 정하였으며 internal type은 CO<sub>2</sub> 흡수탑과 동일한 type으로 결정하였다.

### 2.4.3 메탄올 용매 정제탑

본 공정과 같이 원료중에 물이 포함되어 있는 경우에는 메탄올 용매의 순도를 유지할 수 있도록 메탄올과 물을 분리하는 메탄올 용매 정제탑(T3)이 필요하게 된다. 본 연구에서는 용매 정제탑의 사이즈와 에너지 소모량을 최소화 하기위하여 CO<sub>2</sub> stripper 하부에서 나오는 스트림(no. 8번) 중 약 10.00%만을 메탄올 용매 정제탑으로 주입시키는 방식으로 택하였다. 그리고 메탄올 용매 정제탑에서는 유입되는 원료 중에 메탄올 성분은 99.99% 이상 탑 상부(no. 10)로 대부분 회수되도록 하였으며, 수분은 탑하부(no. 9)로 80.00% 정도 회수 되도록 하였다. 그래서 합성가스 원료(no. 1) 중에 포함되어 있던 수분의 양보다는 약간 많은 양의 수분이 나가도록 조절하였다. 이렇게 차이나는 수분의 양만큼은 make-up 스트림(no. 12)을 통해 운전 중 손실된 메탄올 양을 보충해 줄

때 함께 보충되어 진다.

본 연구에서는 메탄올 용매 정제탑의 총 이론단수를 응축기와 재비기를 포함하여 13단으로 결정하였고, 운전압력은 공기의 유입을 막기 위해 상압보다 약간 높은 1.2 bar로 결정하였다. 또한 응축기 type은 완전응축이 이루어지는 sub-cooled type으로 하였으며, reboiler type은 kettle type으로 하였다. 그리고 냉각수의 조건과 스팀(steam) 조건 그리고 internal type은 CO<sub>2</sub> stripper와 동일한 조건으로 하였다.

## 2.5 공정모사 결과

### 2.5.1 두 모델식간에 공정모사 결과

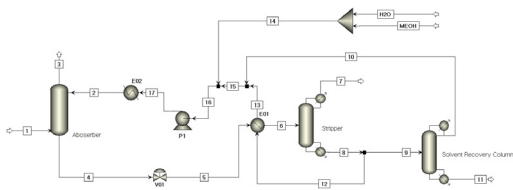
Fig. 11과 12에는 각각 Rectisol<sup>®</sup> 공정과 프로판 냉동 사이클을 Aspen Plus version 8.8으로 모사한 화면을 나타내었다. 그리고 Table 9에는 PC-SAFT 모델식과 Two-model approach식을 이용하여 공정모사를 수행한 결과를 정리하여 나타내었다. Table 9를 보면 PC-SAFT 모델식을 사용하여 공정모사를 수행한 결과 흡수탑에서 원료대비 99.00% 회수하기 위해 필요한 용매순환유량은 227.47 kmol/h이며, CO<sub>2</sub> 탈거탑과 메탄올 용매 정제탑에서 소요되는 스팀의 유량은 각각 617.73 kg/hr와

**Table 9.** Rectisol<sup>®</sup> process simulation results for each column using PC-SAFT model and Two-model approach(TMA)

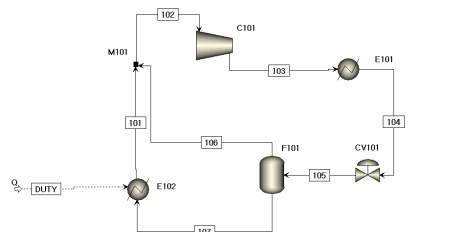
Column		CO <sub>2</sub> absorber		CO <sub>2</sub> stripper		MeOH purifi. col.	
Thermal Dynamics		PC-SAFT	TMA	PC-SAFT	TMA	PC-SAFT	TMA
Solvent feeding rate to absorber (kmol/hr)		227.47	404.17	-	-	-	-
CO <sub>2</sub> removal efficiency (%)		99.00	99.00	>99.99	>99.99	-	-
Reflux ratio		-	-	0.38	0.38	0.88	0.77
Reflux molar rate (kmole/hr)		-	-	6.25	8.46	19.67	30.58
Feed stage location		1.00/6.00	1.00/6.00	4.00	4.00	5.00	5.00
Condenser duty ( $\times 10^6$ kcal/hr)		-	-	-0.0619	-0.0870	-0.3755	-0.6326
Cooling water consumption (kg/hr)		-	-	6,217.40	8,742.47	37,726.30	63,551.40
Reflux drum temperature (K)		-	-	318.15	318.15	318.15	318.15
Reboiler duty ( $\times 10^6$ kcal/hr)		-	-	0.2860	0.5469	0.3226	0.5231
Column bottom temperature (K)		276.26	278.81	417.58	419.04	382.10	383.11
Reboiler return temperature (K)		-	-	417.73	419.15	388.25	387.60
Steam consumption (kg/hr) (473.15K saturated)		-	-	617.74	1,181.28	696.74	1,128.40
Column diameter (mm) (Sulzer Mellapak, 500Y)	Top	480.00	550.00	280.00	320.00	580.00	740.00
	Bottom			590.00	820.00		

696.77 kg/hr이었다. 그리고 흡수탑, CO<sub>2</sub> 탈거탑, 메탄올 용매 정제탑의 internal packing의 최대 직경은 각각 480.00, 590.00, 580.00 mm 이었다.

한편, Two-model approach식을 이용하여 공정모사를 수행한 결과 흡수탑에서를 원료대비 99.00% 회수하기 위해 필요한 용매순환유량은 404.17 kmol/h이며, CO<sub>2</sub> 탈거탑과 메탄올 용매 정제탑에서 소요되는 스팀의 유량은 각각 1,181.28 kg/hr와 1,128.40 kg/hr이었다. 그리고 흡수탑, CO<sub>2</sub> 탈거탑, 메탄올 용매 정제탑의 internal packing의 최대 직경은 각각 550.00, 820.00, 740.00 mm 이었다.



**Fig. 11.** A schematic diagram for the Rectisol<sup>®</sup> process using Aspen Plus.



**Fig. 12.** A schematic diagram for refrigeration cycle using propane as a refrigerant using Aspen Plus.

### 2.6 결과비교 및 고찰

Table 10에는 두 모델식간에 공정모사결과를 5가지의 주요 항목으로 나누어 비교한 표를 나타내었다. Table 10을 보면 CO<sub>2</sub>를 원료대비 99.00% 제거하기 위해 필요한 용매 순환유량은 Two-model approach식을 사용한 경우가 404.17 kmol/h로 PC-SAFT모델식을 사용한 경우(227.47 kmol/h)에 비해 약 43.72% 정도 높게 계산되었다. 그리고 이로 인해 냉동사이클에서의 압축기 소요 동력은 49.02% 정도 높았으며, 증류탑에서의 냉각수 소모량은 39.22%정도, 스팀 소모량은 43.09%정도 더 소요됨을 알 수 있었다. 또한 internal packing size를 비교한 결과 약 38.78% 정도 더 큰 것을 알 수 있었다.

**Table 10.** Compared energy consumption result using PC-SAFT model and Two-model approach

Item	PC-SAFT EOS	Two-model approach
1. Total solvent circulation rate (kg/hr)		
CO <sub>2</sub> removal efficiency(%)	99.00	99.00
Solvent feeding rate to absorber (kmol/hr)	227.47	404.17
2. Energy consumption at refrigeration cycle		
C3 Ref. heat duty (× 10 <sup>6</sup> kcal/hr)	-0.1993	-0.3796
Total refrigerant circulation rate (kg/hr)	3,980.51	7,695.11
Compressor power consumption, ( $\eta_c=0.7$ ) (kW)	187.60	359.93
Cooling water consumption (kg/hr)	36,228.00	69,230.52
3. Total cooling energy		
Total condenser duty (× 10 <sup>6</sup> kcal/hr)	-0.4374	-0.7196
Total cooling water consumption (kg/hr)	43,943.70	72,293.87
4. Total reboiling energy		
Total reboiler duty (× 10 <sup>6</sup> kcal/hr)	0.6086	1.0700
Total steam consumption (kg/hr) (473.15K saturated)	1,314.48	2,309.68
5. Internal size		
Total packing bed volume (m <sup>3</sup> )	3.0961	5.0574

Fig. 13부터 Fig. 16까지에는 이러한 추산 결과의 원인을 해석하기 위해서 p-x 실험데이터와 두 모델식의 추산결과를 비교하여 나타내었다. 여기에 나타낸 p-x 실험데이터는 2성분(메탄올과 각 가스성분들)을 대상으로 일정 온도에서 기상의 압력(P) 변화에 따라 메탄올용액에 녹아든 가스성분의 평형조성(x) 변화를 나타낸다.

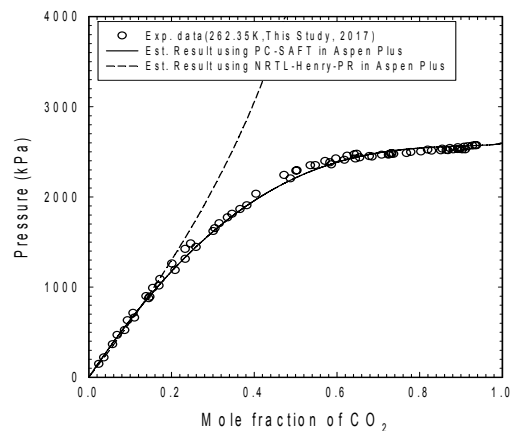
Fig. 13을 보면 PC-SAFT 상태방정식은 기상의 압력 변화에 따라 메탄올용액에서 CO<sub>2</sub>의 조성(x) 변화에 대한 실험결과를 잘 예측하는 것을 볼 수 있다.

마찬가지로 주요 가스성분들과 메탄올용매에 대해서도 문헌에 나타나 있는 실험데이터를 잘 예측하는 것을 볼 수 있다.

하지만 Two-model approach식을 사용하여 262.35K에서의 메탄올과 CO<sub>2</sub>간에 p-x 실험데이터 추산결과 고압부근에서 실험데이터와 상이한 결과를 보여준다. 이러한 이유는 화학공정모사기 내에서 NRTL모델식의 경우 Henry 관계식을 이용해 메탄올에 대한 CO<sub>2</sub>의 용해도를 계산하는데, Henry 관계식의 경우 일정한 온도에서 액상의 용해도는 압력에 따라 비례하여 계속 증가하는 것으로 계산되므로 Fig. 13과 같이 그래프는 직선경향을 보여주기 때문이다. 반면, 실험 결과에서는 기상에서의 CO<sub>2</sub> 분압이 증가할수록 작은 압력변화에서도 잘 액화되면서 포물선 형태를 보이며, 결국 CO<sub>2</sub>는 온도 262.35K에서 3,000.00 kPa이내의 이슬점압력을 갖는다. 따라서

Fig. 13을 통해 알 수 있는 것은 동일한 조건에서 동일한 양의 CO<sub>2</sub>를 제거하기 위해 필요한 메탄올 용매의 양은 Two-model approach식을 사용하는 경우가 PC-SAFT 상태방정식을 사용한 경우에 비해서 더 많게 계산된다는 것이다.

또한, Fig. 17을 보면 Two-model approach식의 경우 기상의 풀개시티 계수 계산을 Peng-Robinson 상태방정식으로 사용하였으나, 가스성분들 간에 공비점을 형성하는 경우 잘 예측하지 못하는 것을 알 수 있다.



**Fig. 13.** Binary isothermal P-x experimental data for carbon dioxide-methanol and its prediction with PC-SAFT EOS and Two-model approach equation.

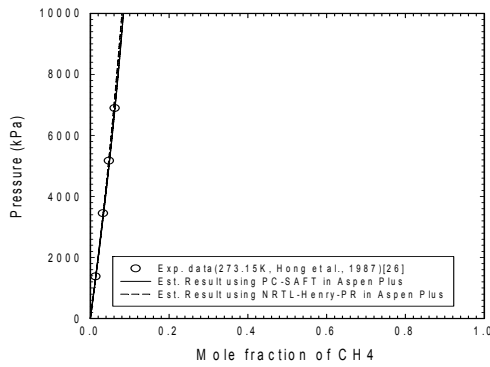


Fig. 14. Binary isothermal P-x experimental data for carbon methane-methanol and its prediction with PC-SAFT EOS and Two-model approach equation.

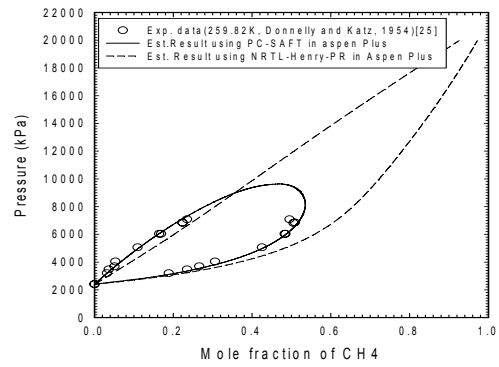


Fig. 17. Binary isothermal P-x-y experimental data for methane-carbon dioxide and its prediction with PC-SAFT EOS and Two-model approach equation.

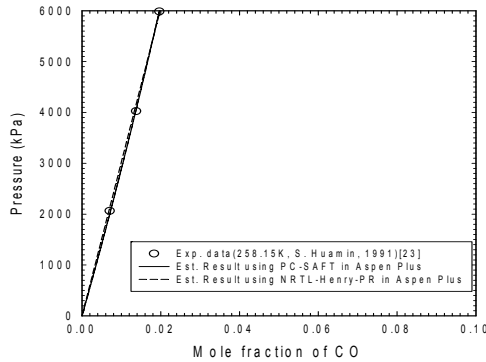


Fig. 15. Binary isothermal P-x experimental data for mono dioxide-methanol and its prediction with PC-SAFT EOS and Two-model approach equation.

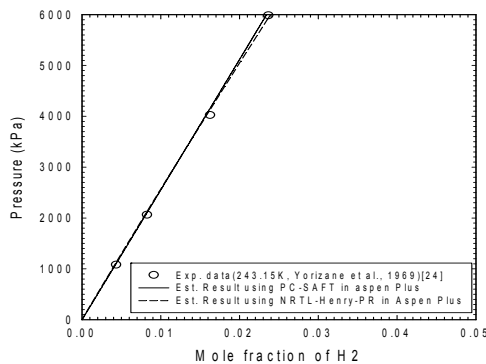


Fig. 16. Binary isothermal P-x experimental data for hydrogen-methanol and its prediction with PC-SAFT EOS and Two-model approach equation.

### 3. 결론

본 연구에서는 메탄올 용매를 사용하여 합성가스 중에 포함된 CO<sub>2</sub>를 원료대비 99.00% 제거하는 공정을 해석하기 위해 두 가지모델식을 비교하였다. 첫 번째 모델식은 계의 residual Helmholtz free energy로부터 계의 압축인자와 액상과 기상의 퓨게시티 계수를 통해 각상의 평형조성을 예측하는 PC-SAFT EOS이고, 두 번째 모델식은 물과 메탄올과 같은 액상에서 비이상성거동을 잘 예측하기 위해 액체활동도 모델식과 고압운전을 감안하여 기상에 대해서는 Peng-Robinson EOS 그리고 Henry 관계식을 통해 초임계상태가스 성분들의 용매에 대한 용해도를 추산하도록 하는 Two-model approach식(NRTL & Henry & PR)을 사용하였다.

한편, 정확한 모델링을 위해 흡수탑 운전 온도인 262.35K과 273.15K에서 CO<sub>2</sub>와 메탄올 간에 흡수평형 실험을 수행하고 회귀분석을 통해 모델식의 이성분계 상호작용 매개변수를 새롭게 결정하였다. 그리고 에너지 소모량을 최소화하기 위해 공정 최적화를 수행하였으며, 공정의 유틸리티 소모량과 장치사이징에 대한 비교를 통해 다음과 같은 결과를 도출할 수 있었다.

1. CO<sub>2</sub>를 원료대비 99.00% 제거하기 위해 필요한 용매 순환유량은 Two-model approach식을 사용한 경우가 PC-SAFT모델식을 사용한 경우에 비해 약 43.72% 정도 높게 계산되었다. 그리고 이로 인해 스팀소모량은 43.09%정도, internal packing 사이즈는 약 38.78%

정도 더 크게 계산되는 것을 알 수 있었다.

2. CO<sub>2</sub>와 메탄올 간에 p-x실헵테이터 추산결과를 통해 동일한 조건에서 동일한 양의 CO<sub>2</sub>를 제거하기 위해 필요한 메탄올 용매의 양은 Two-model approach식을 사용하는 경우가 PC-SAFT 상태방정식을 사용한 경우에 비해서 더 많은 것을 알 수 있었다.
3. 일반적으로 상용성화학공정모사기 내에서는 액체활동도계수 모델식의 경우 초임계상태 가스 성분들의 용매에 대한 용해도 추산을 위해 Henry 관계식의 도움을 받는다. Henry 관계식의 경우 일정한 온도에서 액상의 용해도는 압력에 따라 비례하여 증가하는 것으로 계산된다. 따라서 메탄과 메탄올, 일산화탄소와 메탄올 그리고 수소와 메탄올과 같이 기상에서 가스 성분의 분압증가에 비례하여 일직선 형태로 액상에서의 조성이 증가하는 경우, Henry 관계식을 통해 잘 예측되는 것을 알 수 있었다. 하지만, CO<sub>2</sub>와 메탄올과 같이 CO<sub>2</sub> 분압이 증가할수록 점점 작은 분압변화에서도 CO<sub>2</sub>가 잘 녹아들면서 메탄올에서의 CO<sub>2</sub> 조성 분포가 포물선 형태를 보이는 경우에는 Henry 관계식을 통해 잘 예측할 수 없는 것을 실험결과와의 비교를 통해 알 수 있었다.
4. 따라서 메탄올과 CO<sub>2</sub>간의 흡수평형 계산을 위해서는 Two-model approach식을 사용하는 것보다 PC-SAFT EOS모델식을 사용하는 것이 좀 더 신뢰할 수 있는 결과를 얻기 위한 열역학 모델식의 선택이라 사료된다.

## References

- [1] E. Kruszcak and H. Kierzkowska-Pawlak, "CO<sub>2</sub> Capture by Absorption in Activated Aqueous Solutions of N, N-Diethylethanolamine", *Ecological Chemistry and Engineering S.*, vol. 24, No 2, pp. 239-248, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1515/eces-2017-0016>
- [2] S. Mirzaei, A. Shamiri and M.K. Aroua, "Simulation of Aqueous Blend of Monoethanolamine and Glycerol for Carbon Dioxide Capture from Flue Gas", *Energy Fuels*, vol. 30, pp. 9540-9553, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b01230>
- [3] M.E. Hamzehie and H. Najibi, "Carbon Dioxide Absorption in Aqueous Solution of Potassium Glycinate + 2-amino-2-methyl-1-propanol as New Absorbents", *RSC Advances*, vol. 6, pp. 62612-62623, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1039/C6RA09600J>
- [4] H. Pashaei, M.N. Zarandi and A. Ghaemi, "Experimental Study and Modeling of CO<sub>2</sub> Absorption into Diethanolamine Solutions using Stirrer Bubble Column", *Chemical Engineering Research and Design*, vol. 121, pp. 32-43, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2017.03.001>
- [5] A. L. Kohl, and R. B. Nielsen, *Gas Purification*, 5th ed., Houston, Texas, Gulf Publishing Company, 1997.
- [6] UOP - Honeywell Company, 2009, Meeting Staged CO<sub>2</sub> Capture Requirements with Selexol™ Process. Retrieved from <https://www.uop.com/?document=meeting-staged-co2-capture-requirements-with-uop-selexol&download=1>
- [7] A. M. A. Karim, Z. A. Abdel-Rahman, A. J. Hadi, "Solubility prediction of CO<sub>2</sub> in several physical liquid solvents using CHEMCAD and HYSYS simulators," *Diyala Journal of Engineering Sciences*, pp. 356-373, 2010.
- [8] A. A. Olajire, "CO<sub>2</sub> capture and separation technologies for end-of-pipe applications ? A review," *Energy*, vol. 35, no. 6, pp. 2610-2628, 2010. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.energy.2010.02.030>
- [9] K. Ibsen, "Equipment Design and Cost Estimation for Small Modular Biomass Systems, Synthesis Gas Cleanup, and Oxygen Separation Equipment ? Task 2.3: Sulfur Primer," National Renewable Engineering Laboratory, Nexant Inc., San Francisco, CA, NREL/SR-510-39946, May 2006.
- [10] D. H. Cho, J. H. Rho, D. S. Kim, and J. H. Cho, "A Study for Carbon dioxide Removal Process Using Methanol Solvent in DME Manufacture Process," *Journal of the Korea Academia-Industrial Cooperation Society*, vol. 14, no. 3, pp. 1502-1511, 2013. DOI: <https://doi.org/10.5762/KAIS.2013.14.3.1502>
- [11] I. Y. Mohammed, M. Samah, A. Mohamed, G. Sabina, "Comparison of Selexol™ and Rectisol® Technologies in an Integrated Gasification Combined Cycle(IGCC) Plant for Clean Energy Production," *International Journal of Engineering Research*, vol. 12, no. 3, pp. 742-744, 2014. DOI: <https://doi.org/10.17950/ijer/v3s12/1207>
- [12] J. Gross and G. Sadowski, "Perturbed-Chain SAFT: An Equation of State Based on a Perturbation Theory for Chain Molecules," *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 40, no. 4, pp. 1244-1260, 2001. DOI: <https://doi.org/10.1021/ie0003887>
- [13] S. H. Huang and M. Radosz, "Equation of State for Small, Large, Polydisperse and Associating Molecules," *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 29, no. 11, pp. 2284-2294, 1990. DOI: <https://doi.org/10.1021/ie00107a014>
- [14] S. H. Huang and M. Radosz, "Equation of State for Small, Large, Polydisperse and Associating Molecules: Extension to Fluid Mixtures," *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 30, no. 8, pp. 1994-2005, 1991. DOI: <https://doi.org/10.1021/ie00056a050>
- [15] X. Luo and M. Wang, "Improving Prediction Accuracy of a Rate-Based Model of an MEA-Based Carbon Capture Process for Large-Scale Commercial Deployment", *Engineering*, vol. 3, pp. 232-243, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/J.ENG.2017.02.001>
- [16] C.H.J.T. Dietz, D.J.G.P. van Osch, M.C. Kroon, G. Sadowski, M. van Sint Annaland, F. Gallucci, L.F.

- Zubeir and C. Held, "PC-SAFT Modeling of CO<sub>2</sub> Solubilities in Hydrophobic Deep Eutectic Solvents", *Fluid Phase Equilibria*, vol. 448, pp. 94-98, 2017.  
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2017.03.028>
- [17] N. I. Diamantonis, G.C. Boulougouris, E. Mansoor, D. M. Tsangaris and I.G. Economou, "Evaluation of Cubic, SAFT, and PC-SAFT Equations of State for the Vapor-Liquid Equilibrium Modeling of CO<sub>2</sub> Mixtures with Other Gases", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 52, pp. 3933-3942, 2013.  
DOI: <https://doi.org/10.1021/ie303248q>
- [18] J. T. Jung, J. H. Rho, and J. H. Cho, "A Study for Carbon Dioxide Removal Process Using N-Methyl-2-Pyrrolidone Solvent in DME Production Process," *Clean Technology*, vol. 18, no. 4, pp. 347-354, 2012.  
DOI: <https://doi.org/10.7464/kscet.2012.18.4.347>
- [19] G. G. Lim, S. K. Park, J. H. Rho, and Y. S. Baek, "A Study on Separation Process for Over 95 wt% DME Recovery from DME Mixture Gases," *Clean Technology*, vol. 15, no. 4, pp. 287-294, 2009.
- [20] J. H. Cho and J. W. Lee, "A Study on the Thermodynamic Analysis and the Computer Simulation for the CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S Capture Process Using Methanol as a Solvent," *Clean Technology*, vol. 14, no. 4, pp. 287-292, 2008.
- [21] J. H. Hong, R. Kobayashi, "Vapor-liquid equilibrium studies for carbon dioxide-methanol systems," *Fluid Phase Equilibria*, vol. 41, no. 3, pp. 269-276, 1988.  
DOI: [https://doi.org/10.1016/0378-3812\(88\)80011-6](https://doi.org/10.1016/0378-3812(88)80011-6)
- [22] W. Weber, S. Zeck, and H. Knapp, "Gas Solubilities in Liquid Solvents at High Pressures: Apparatus and Results for Binary and Ternary Systems of N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> and CH<sub>3</sub>OH," *Fluid Phase Equilibria*, vol. 18, no. 3, pp. 253-278, 1984.  
DOI: [https://doi.org/10.1016/0378-3812\(84\)85011-6](https://doi.org/10.1016/0378-3812(84)85011-6)
- [23] M. S. Wertheim, "Fluids with Highly Directional Attractive Forces. I. Statistical Thermodynamics", *J. Stat. Phys.*, vol. 35, pp. 19-34, 1984.  
DOI: <https://doi.org/10.1007/BF01017362>
- [24] M. S. Wertheim, "Fluids with Highly Directional Attractive Forces. II. Thermodynamics Perturbation Theory and Integral Equations", *J. Stat. Phys.*, vol. 35, pp. 35-47, 1984.  
DOI: <https://doi.org/10.1007/BF01017363>
- [25] W. G. Chapman, K. E. Gubbins, G. Jackson, and M. Radoz, "New Reference Equation of State for Associating Liquids," *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 29, no. 8, pp. 1709-1721, 1990.  
DOI: <https://doi.org/10.1021/ie00104a021>
- [26] N. F. Carnahan and K. E. Starling, "Equation of State for Nonattracting Rigid Spheres," *Journal of Chemical Physics*, vol. 51, pp. 635-636, 1969.  
DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1672048>
- [27] Baker, J. A., Henderson, D., "Perturbation Theory and Equation of State for Fluids. II. A Successful Theory of Liquids", *J. Chem. Phys.* vol. 47, pp. 4714-4720, 1967.  
DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1701689>
- [28] J. K. Park, K. H. Choi, L. S. Gyu, Y. M. Yang and J. H. Cho, "Estimation of Density of Methane and Ethane and Vapor-Liquid Equilibrium Predictions for Methane-Ethane Binary System Using PR and PC-SAFT Equation of State", *Journal of the Korean Institute of Gas*, vol. 14, no. 2, pp. 22-26, 2010.
- [29] A. G. Perez, C. Coquelet, P. Paricaud and A. Chapoy, "Comparative Study of Vapour-Liquid Equilibrium and Density Modelling of Mixtures Related to Carbon Capture and Storage with the SRK, PR, PC-SAFT and SAFT-VR Mie Equations of State for Industrial Uses", *Fluid Phase Equilibria*, vol. 440, pp. 19-35, 2017.  
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2017.02.018>
- [30] H.I. Britt and R.H. Luecke, "The estimation of parameters in nonlinear implicit models," *Technometrics*, vol. 15, no. 2, pp. 233-247, 1973.  
DOI: <https://doi.org/10.1080/00401706.1973.10489037>
- [31] D. C. Montgomery, "Estimation by Maximum Likelihood," *Introduction to Linear Regression Analysis*, San Francisco: John Wiley & Sons Inc., 2012, p. 51.
- [32] S. Huamin, "Solubility of Carbon Monoxide in Methanol and Carbon Dioxide Under High Pressure," *Chemical Engineering (China)*, vol. 19, pp. 61-70, 1991.
- [33] M. Yorizane, S. Sadamoto, H. Masuoka, and Y. Eto, "Gas Solubilities in Methanol at High Pressure," *The Journal of the Society of Chemical Industry, Japan*, vol. 72, no. 10, pp. 2174-2177, 1969.  
DOI: [https://doi.org/10.1246/nikkashi1898.72.10\\_2174](https://doi.org/10.1246/nikkashi1898.72.10_2174)
- [34] H. Donnelly and D. Katz, "Phase Equilibria in the Carbon Dioxide-Methane System," *Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 46, no. 3, pp. 511-517, 1954.  
DOI: <https://doi.org/10.1021/ie50531a036>
- [35] J. H. Hong, P. V. Malone, M. D. Jett, and R. Kobayashi, "The measurement and interpretation of the fluid-phase equilibria of a normal fluid in a hydrogen bonding solvent: the methane-methanol system," *Fluid Phase Equilibrium*, vol. 38, no. 1-2, pp. 83-96, 1987.  
DOI: [https://doi.org/10.1016/0378-3812\(87\)90005-7](https://doi.org/10.1016/0378-3812(87)90005-7)
- [36] Y. D. Zel'venskii, "The solubility of carbon dioxide in water under pressure". *Zh. Khim. Promsti.*, vol. 14, pp. 1250-1257, 1937.
- [37] Z. S. Kooner, R. C. Phutela, and D. V. Fenby, "Determination of the equilibrium constants of water-methanol deuterium exchange reactions from vapor pressure measurements," *Aust. J. Chem.*, vol. 33, pp. 9-13, 1980.  
DOI: <https://doi.org/10.1071/CH9800009>
- [38] M. L. McGlashan and A. G. Williamson, "Isothermal liquid-vapor equilibria for system methanol-water," *Journal of Chemical and Engineering Data*, vol. 21, no. 2, pp. 196-199, 1976.  
DOI: <https://doi.org/10.1021/je60069a019>
- [39] O. L. Culberson, A. B. Horn, and J. J. McKetta, "Phase Equilibria in Hydrocarbon-Water Systems: The Solubility of Ethane in Water at Pressures up to 1200 Pounds per Square Inch," *Journal of Petroleum Technology*, vol. 189, pp. 1-6, 1950.  
DOI: <https://doi.org/10.2118/950001-G>
- [40] O. L. Culberson and J. J. McKetta Jr., "Phase Equilibria in Hydrocarbon-Water Systems III - The Solubility of Methane in Water at Pressures to 10,000 PSIA," *Journal of Petroleum Technology*, vol. 192, pp. 223-226, 1951.



DOI: <https://doi.org/10.2118/951223-G>

- [41] N. L. Yarym-Agaev, R. P. Sinyavskaya, I. I. Koliushko, and L. Ya. Levinton, "Phase equilibria in the water-methane and methanol-methane binary systems under high pressures," Zh. Prikl. Khim., vol. 58, pp. 165-168, 1985.
- [42] P. C. Gillespie and G. M. Wilson, "Vapor-liquid Equilibrium Data on Water-substitute Gas Components: N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O, CO-H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>-CO-H<sub>2</sub>O, and H<sub>2</sub>S-H<sub>2</sub>O," Gas Processors Association, Tulsa, OK, Rep. RR-41, 1980.
- [43] R. Wiebe and V. L. Gaddy, "The Solubility of Hydrogen in Water at 0, 50, 75 and 100° from 25 to 1000 Atmospheres," Journal of American Chemical Society, vol. 56, no. 1, pp. 76-79, 1934.  
DOI: <https://doi.org/10.1021/ja01316a022>
- [44] H. Renon and J. M. Prauznits, "Local Composition in Thermodynamic Excess Functions for Liquid Mixtures," AIChE Journal, vol. 14, no. 1, pp. 135-144, 1968.  
DOI: <https://doi.org/10.1002/aic.690140124>
- [45] D. Y. Peng and D. B. Robinson, "A New Two-constant Equation of State for Fluids and Fluid Mixtures," Ind. Eng. Chem. Fundam., vol. 15, no. 1, pp. 58-64, 1976.  
DOI: <https://doi.org/10.1021/i160057a011>
- [46] C. H. Twu, D. Bluck, J.R. Cunningham, and J.E. Coon, "A Cubic Equation of State with a New Alpha Function and New Mixing Rule," Fluid Phase Equilibrium, vol. 69, pp. 33-50, 1991.  
DOI: [https://doi.org/10.1016/0378-3812\(91\)90024-2](https://doi.org/10.1016/0378-3812(91)90024-2)
- [47] L. J. Christiansen, A. Fredenslund, and N. Gardner, "Gas-Liquid Equilibriums Carbon Dioxide-Carbon Monoxide and Carbon Dioxide-Methane Carbon Monoxide Systems," in Advances in Cryogenic Engineering, K. D. Timmerhaus, Ed., New York: Plenum Press, vol. 19, pp. 309-319, 1974.  
DOI: [https://doi.org/10.1007/978-1-4613-9847-9\\_38](https://doi.org/10.1007/978-1-4613-9847-9_38)

**노재현(Jaehyun Rho)**

[준회원]



- 2005년 2월 : 호서대학교 공과대학 화학공학과 (공학사)
- 2007년 2월 : 호서대학교 공과대 (공학석사)
- 2015년 3월 ~ 현재 : 공주대학교 공과대(박사과정)

<관심분야>  
열역학, 화학공정 모델링

**박희경(Hoey Kyung Park)**

[정회원]



- 2005년 2월 : 공주대학교 공과대학 화학공학과 (공학사)
- 2007년 2월 : 공주대학교 공과대학 화학공학과 (공학석사)
- 2014년 2월 : 공주대학교 공과대학 화학공학과 (공학박사)
- 2014년 3월 ~ 현재 : 공주대학교 화학공학과 시간강사

<관심분야>  
반응공학, 에어로졸 공정, 화학공정 모델링

**김동선(Dong Sun Kim)**

[정회원]



- 1981년 2월 : 한양대학교 공과대학 화학공학과 (공학학사)
- 1984년 2월 : 한국과학기술원 화학공학과 (공학석사)
- 1984년 3월 ~ 1987년 6월 : 호남정유 종합기획실 사원
- 1993년 2월 : 미국 Drexel Univ. 화학공학과 (공학박사)

- 1994년 1월 ~ 1996년 8월 : 미국 Drexel Univ. 화학공학과 연구교수
- 1996년 9월 ~ 현재 : 공주대학교 화학공학과 교수

<관심분야>  
반도체 공정, 열역학, 화학공정 모델링

**조정호(Jungho Cho)**

[정회원]



- 1988년 2월 : 한양대학교 공과대학 화학공학과 (공학사)
- 1991년 8월 : 한국과학기술원 화학공학과 (공학석사)
- 1998년 2월 : 서울대학교 공과대학 화학공학과 (공학박사)
- 1991년 1월 ~ 1997년 2월 : 대림산업(주) 공정부 과장

- 1997년 3월 ~ 2000년 2월 : 경인여자대학 산업환경공학부 전임강사
- 2000년 3월 ~ 2008년 2월 : 동양대학교 공과대학 생명화학공학과 조교수
- 2008년 3월 ~ 현재 : 공주대학교 화학공학과 부교수

<관심분야>  
열역학, 화학공정 모델링