

비극성 탄화수소계에 대한 Wilson Parameter의 계산

하만호 · 배효광

영남대학교 공과대학 화학공학과
(1986년 8월 12일 접수, 1986년 11월 17일 채택)

Prediction of Wilson Parameter for Nonpolar Hydrocarbon System

Man Ho Ha and Hyo Kwang Bae

Department of Chemical Engineering, Yeungnam University, Gyongsan 632, Korea
(Received 12 August 1986; accepted 17 November 1986)

요 약

Wilson 식은 다성분계의 기액평형계산에 2 성분계의 data로 부터 용이하게 확장이 되기때문에 광범위하게 이용된다. 그러나 열역학적인 비선형모델이므로 Parameter를 계산하기 어렵다. 본 연구에서는 Maximum Likelihood의 원리를 기초로 한 Anderson의 방법을 이용하여 비극성 탄화수소계의 Wilson parameter를 계산하고 두 parameter 사이에는 밀접한 상관관계(상관계수가 0.99~1.0)가 존재함을 알 수 있었다. 두 parameter의 관계를 plot한 결과 거의 직선으로 표현되며 그 직선의 기울기는 구성성분의 액상몰용적의 비(v_2^L/v_1^L)와 거의 동일하였다. 따라서 다른성분 사이의 상호작용에너지(λ_{12})는 동일성분 사이의 상호작용에너지($\lambda_{11}, \lambda_{22}$)와 v_2^L/v_1^L 으로 표현되며 이때 직선의 절편만 알면 λ_{12} 를 계산할 수 있다. 다시말하면, Single Parameter의 Wilson 식에서 Unlike-Pair Potential Parameter에 대한 새로운 추산식을 제안하였다. 제안한 식으로 계산한 결과와 P, y Regression에 의해 계산된 실측치와의 편차를 비교하여 제안된 Single-Parameter Wilson 식이 기액평형계산에 충분히 이용가능함을 알 수 있었다.

Abstract—The Wilson parameters of 53 binary hydrocarbon systems are obtained from the vapor-liquid equilibrium data of the systems with regression analysis method proposed by Anderson et al. that is based on the principle of maximum likelihood. The correlation coefficients between two parameters are close to unity and the relationships between them are represented as nearly straight lines. We find out that the slopes of the relationships can be substituted with the ratios of liquid molar volume of the constituents.

In case liquid molar volume and like-pair intermolecular energy (λ_{ii}) in Wilson parameter can be calculated, we can evaluate the unlike-pair intermolecular energy (λ_{ij}) if intercept of the linear relationship between two parameters is known.

Therefore, a single-parameter Wilson equation is proposed by the present work. The pressure (P) and mole fraction in vapor(y) calculated by this model are in good agreement with the observed, and deviation of them are plotted in figures to show the agreement between them.

1. 서 론

기액평형계산에 있어서 실험data로부터 열역학적인 비선형 model의 parameter들을 추산하는 것은 분리 공정의 설계계산에 중요한 것이다. 그러나 이들 parameter를 추산하는 것이 그렇게 용이하지 않으며 또한 저산방법과 실험data에 따라 같은 계에 대해서도 매우 상이한 값들을 나타내는 경우가 많다. 이론적으로 같은 계라면 오직 한쌍의 parameter 값을 갖는 것이 타당하나 오차가 없는 실험data가 있어야 하며 실제적으로 불가능하다. 즉 실험data에는 반드시 오차가 포함되어있으며 그 오차를 고려한 Maximum Likelihood의 원리를 이용하여 parameter를 계산하는 방법이 Anderson 등[1]에 의하여 제안되었다.

본 연구에서는 Wilson 식[29]의 두 parameter를 비극성(혹은 약한 극성) 탄화수소의 2 성분계에 대해서 Anderson 등[1]이 제안한 Maximum Likelihood 방법으로 계산하고 두 parameter의 상관관계를 이용하여 parameter의 수를 감소시킬 뿐 아니라 궁극적으로는 실험data가 없어도 parameter를 얻을 수 있는 방법을 제시하는 데 목적이 있었다.

이러한 연구는 지금까지 여러 연구자[8, 9, 10, 23, 27, 30]에 의하여 시도되어 왔다. Tassios[27]는 같은 성분의 상호작용에너지 λ_{ii} 를 순수성분의 증발엔탈피 ΔH_i^v 의 함수로 보고 Single-Parameter의 Wilson 식을 유도하여 계산상의 번거로움을 줄이기 위해 노력했으며, Wong과 Eckert[30], Schreiber와 Eckert[23]는 Tassios[27]의 방법을 수정하여 제안하였다. Hiranuma와 Honma[10]는 분자간의 상호작용에너지를 3 차원적으로 생각하여 좀 더 이론적인 접근을 시도하였다. 또한 Gothard 등[8]은 상호작용에너지의 차를 solubility parameter 차의 절대값의 함수로 상관시키는 시도를 하였으나 만족할 결과를 얻지 못하였다. 본 연구에서는 Wong과 Eckert[30]의 방법을 바탕으로 서로 다른 분자들 간의 상호작용에너지 λ_{ij} 를 순수성분의 물성치로서 구체적으로 표현하여 Single-Parameter의 Wilson 식을 제시하고 이 식에 의한 계산결과와 최적화방법에 의한 계산결과를 비교하여 본 연구에서 제시한 식의 사용가능성을 검토하였다.

2. 이론적 배경

기액평형계산을 위한 열역학적인 평형관계는

$$y_i \varphi_i P = x_i \gamma_i f_i^{oL} \exp\left(\frac{P v_i^L}{RT}\right) \quad (1)$$

여기서 y 는 기상조성, φ 는 fugacity 계수, P 는 전압, x 는 액상조성, γ 는 activity 계수, f_i^{oL} 은 순수 액상의 reference fugacity, v_i^L 은 액상의 몰용적이다. (1)식에서 기상의 fugacity 계수(φ_i)는 Virial 식에서 유도된 관계식[15, 17, 18, 19]을 사용하였고 제 2 virial 계수들은 Hayden과 O'Connell[11]의 방법을 이용하여 구했다. 액상의 reference fugacity는 (2)와 (3)식을 사용하였다. 즉,

$$f_i^{oL} = \varphi_i^s P_i^s \exp\left(\frac{-P_i^s v_i^L}{RT}\right) \quad (2)$$

$$\ln P_i^s = c_1 + \frac{c_2}{T + c_6} + c_3 T + c_4 \ln T + c_5 T^2 \quad (3)$$

여기서 c 는 상수로서 Prausnitz가 제안한 값[18]을 이용하였고, T 는 절대온도[K], P_i^s 는 포화증기압(bar)이다. 포화증기압계산에서 위의 각 상수를 얻을 수 없는 경우나 온도범위가 맞지 않을 경우는 Antoine 식[22]을 사용했으며 φ_i^s 는 포화증기압에서의 fugacity 계수로서 φ_i 를 계산하는 식에서 전압대신 포화증기압을 대입하여 계산하였다. 순수성분의 액상 몰용적은 수정된 Rackett 식[24, 25]을 환산온도가 0.75보다 큰 경우에 대해서 확장시킨 O'Connell[17]의 방법을 사용하였다.

3. 계산방법

본 연구에 이용된 실험data[12, 20]는 모두 53set의 정압(760 mmHg) 2 성분계data이며, 이들 data로부터 Wilson 식[29]의 parameter를 계산하였다. Parameter를 계산하기 위한 통계학적인 방법에는 여러 연구자[1, 3, 4, 5, 7, 13, 14, 16, 26, 28]의 방법이 있으나 여기서는 Anderson 등[1]이 제안한 방법에 따라 계산하였으며 Maximum Likelihood 원리에 기초를 둔 것이다. 이 방법의 장점은 모든 측정변수가 임의의 실험오차를 포함하고 있다는 사실을 기초로 했기 때문에 보다 정확하고 신빙성있는 parameter 값을 얻을 수 있으며 Newton-Raphson 법과 step-limiting 방법을 병행해서 사용했기 때문에 대부분의 초기치에 대해서 빠르게 수렴하며 Newton-Raphson 법의 결점도 보완된 점이다.

이 방법의 목적함수는 (4)식과 같다.

$$S = \sum_{i=1}^N \left(\frac{r_{Pi}^2}{\sigma_{Pi}^2} + \frac{r_{Ti}^2}{\sigma_{Ti}^2} + \frac{r_{xLi}^2}{\sigma_{xLi}^2} + \frac{r_{yLi}^2}{\sigma_{yLi}^2} \right) \quad (4)$$

여기서 r 은 residual로서 계산치와 실험치의 차이를 나타내며 σ 는 측정변수들의 표준편차를 나타낸다. 본

연구에서는 이들 표준편차를 모든 측정점에서 일정하다고 보아 $\sigma_P = 1 \text{ mmHg}$, $\sigma_T = 0.05^\circ\text{C}$, $\sigma_x = 0.001$, $\sigma_y = 0.003$ 의 값을 사용하였다.

4. 결과 및 고찰

본 연구에 이용된 2 성분계 실험data들은 파라핀, 환상파라핀, 방향족물질들로서 석유화학공업의 주종을 이루는 물질들이며 20개의 2 성분계 53 data set를 Table 1에 예시하였으며 모든 실험치 P, T, x, y에 대한 회귀분석방법에서 얻은 두 parameter의 상관계수 [2, 17, 21]는 거의 1에 가깝게 나타났다. 이것은 두 parameter간에는 밀접한 관계가 존재하므로 Single-Parameter의 Wilson 식으로 기액평형을 충분히 표현가능함을 나타낸다.

4-1. Single-Parameter Wilson 식

2 성분계의 두 Wilson parameter간에는 밀접한 상관관계가 존재함을 Table 1에서 알았으므로 각 측정점에 대하여 각각의 parameter들을 계산하고 이들의 상관관계를 알아보기 위해서 두 Wilson parameter간의 관계를 Fig. 1-4에 예시하였다.

Fig. 1-4에서 검은 큰 원형점과 3 각, 4 각의 검은 점은 한 data set의 P, T, x, y 모든 실험치에 최적한 parameter 값이고 작은 검은 원형점은 (6)식을 사용하여 계산한 parameter이다.

그림에서 나타난 것처럼 두 parameter의 관계는 거의 직선으로 표현되며 일부 2 성분계들은 Fig. 4와 같이 약간의 편차를 볼 수 있다. 이것은 실험data의 오

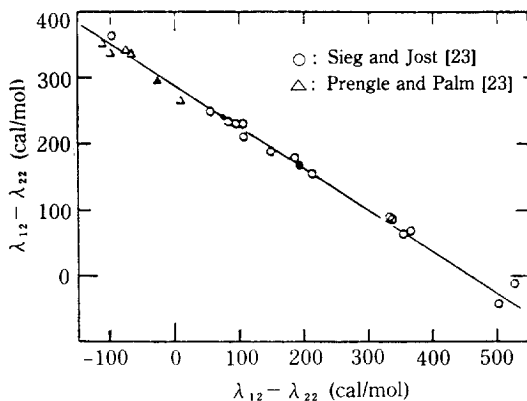


Fig. 1. Relationship of two Wilson parameters for 2,2,4-Trimethylpentane(1) + Toluene(2) systems at 760 mmHg.

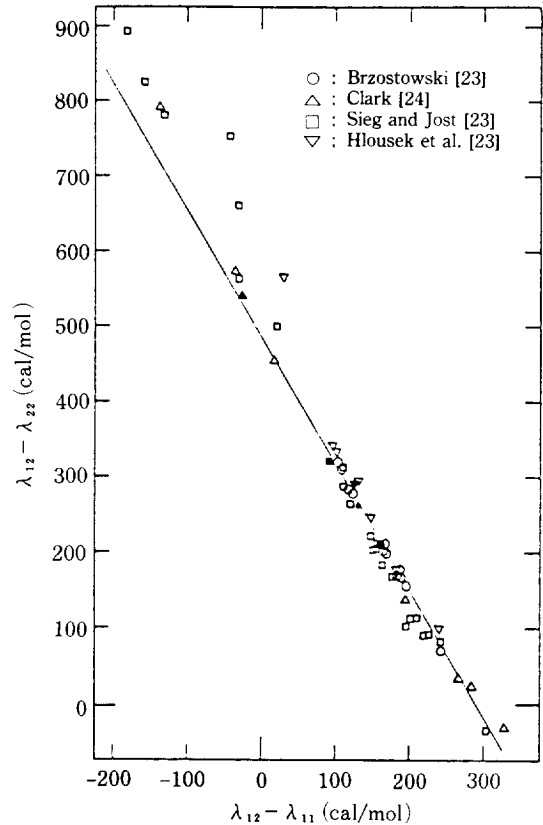


Fig. 2. Relationship of two Wilson parameters for Benzene (1) + n-Heptane (2) systems at 760 mmHg.

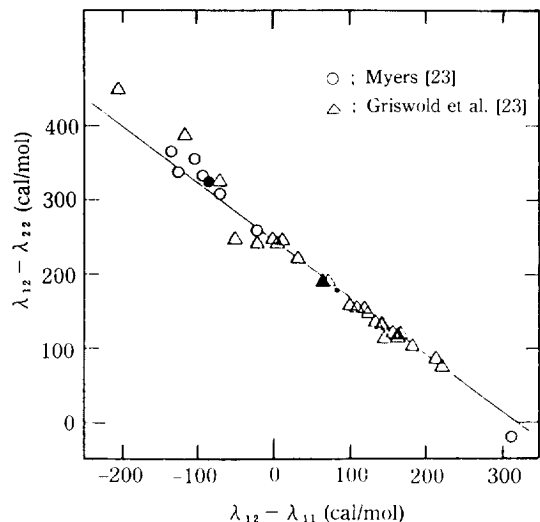


Fig. 3. Relationship of two Wilson parameters for Methylcyclopentane(1) + Benzene(2) systems at 760 mmHg.

Table 1. Comparison of regression on P, y with this work by eq. (6).

System	Regression on P, T, x, y						Regression on P, y		This Work						
	Wilson Parameters (cal/mol)		Cor. Coef.	ΔP^* (mmHg)	ΔT^* (°C)	Δx^* $\times 10^4$	Δy^* $\times 10^4$	Wilson Parameter (cal/mol)	ΔP^* (mmHg)	Δy^* $\times 10^4$	ΔP^* (mmHg)	Δy^* $\times 10^4$ in eq.(6)	Ref.**		
	$\lambda_{12} - \lambda_{11}$	$\lambda_{12} - \lambda_{22}$												$\lambda_{12} - \lambda_{11}$	$\lambda_{12} - \lambda_{22}$
n-Hexane(1) + Methylcyclopentane(2)	-331.87	394.02	1.000	0.317	0.02	5	42	-229.75	348.09	0.683	48	1.098	48	25.5	(19)
n-Hexane(1) + Methylcyclohexane(2)	154.77	-83.39	1.000	0.952	0.05	10	43	144.38	-77.48	2.759	52	3.094	54	57.5	(19)
Cyclopentane(1) + Benzene(2)	137.37	102.29	0.997	1.038	0.06	6	28	143.49	96.62	2.983	30	4.045	27	245.0	(20)
Cyclohexane(1) + Toluene(2)	-73.39 -21.53 -167.52 -65.41	288.35 206.69 411.17 281.58	0.998 0.998 0.998 0.998	0.865 0.524 0.201 0.587	0.05 0.03 0.01 0.03	6 8 3 5	36 63 10 22	-87.62 42.22 -180.19 -79.09	305.01 140.82 428.46 297.68	2.278 1.382 0.565 1.674	40 87 11 26	2.490 5.443 2.223 1.914	37 72 12 23	210.0	(20) (8) (2) (29)
Methylcyclopentane(1) + Benzene(2)	-86.95 65.45	324.14 191.40	0.997 0.997	1.288 0.401	0.08 0.02	3 2	16 17	-88.59 48.70	326.02 205.74	3.140 0.923	16 21	4.568 1.333	29 17	245.5	(14) (20)
Methylcyclohexane(1) + Toluene(2)	131.54 47.75	56.01 124.85	0.999 0.999	0.282 0.311	0.02 0.02	3 1	24 13	115.86 65.14	68.61 109.58	0.582 0.643	28 16	0.858 1.014	32 13	170.5	(24) (12)
Benzene(1) + n-Heptane(2)	-25.51 91.48 161.80	541.33 321.68 209.75	0.988 0.993 0.994	1.266 0.839 0.588	0.07 0.05 0.03	11 5 4	125 35 25	-33.76 81.22 165.01	559.42 342.49 204.39	2.205 2.048 1.533	142 42 28	10.492 3.323 2.154	98 31 22	480.0	(7) (29) (4)
n-Heptane(1) + Methylcyclohexane(2)	585.62 -518.59	-323.97 688.49	0.997 0.999	1.296 0.855	0.07 0.05	6 3	57 30	623.85 -518.96	-339.25 690.15	2.743 1.865	65 34	6.059 4.038	64 51	50.0	(16) (3)
Benzene(1) + n-Octane(2)	127.95	275.75	0.978	2.047	0.12	18	184	186.86	177.10	5.395	197	6.756	228		(29)
Benzene(1) + Toluene(2)	-509.77 -62.73 -201.39 -223.09 30.28 -66.54	1322.80 76.68 -291.10 344.76 -24.76 96.00	0.985 1.000 1.000 1.000 1.000 1.000	5.432 12.822 0.337 1.405 1.311 0.618	0.31 0.00 0.02 0.08 0.01 0.04	71 0 5 11 2 6	590 48 40 46 19 35	-400.14 -79.15 -68.28 4.37 70.17 -225.58	898.28 98.78 94.92 3.48 -67.03 337.15	13.171 12.856 0.604 6.262 1.392 1.494	671 48 48 113 18 43	22.535 12.323 0.651 6.355 2.002 1.850	762 44 48 113 22 38		(17) (27) (25) (6) (28) (18)
n-Pentane(1) + Methylcyclopentane(2)	-248.89	360.80	1.000	1.429	0.09	16	38	-260.07	377.59	4.939	54	5.238	53	61.0	(19)
n-Hexane(1) + Benzene(2)	50.44 164.74 -1.69	274.30 187.51 298.76	0.995 0.994 0.994	0.583 0.720 1.107	0.03 0.04 0.07	7 6 8	66 47 54	107.20 125.84 77.03	231.40 213.42 224.35	1.041 1.590 4.269	77 56 80	1.640 2.912 7.956	76 63 63	310.0	(22) (22) (13)

(Table 1 continued)

System	Regression on P, T, x, y						Regression on P, y		This Work			Ref.**			
	Wilson Parameters (cal/mol)		Cor. Coef.	ΔP^* (mmHg)	ΔT^* (°C)	Δx^* $\times 10^4$	Δy^* $\times 10^4$	Wilson Parameter (cal/mol)	ΔP^* (mmHg)	Δy^* $\times 10^4$	ΔP^* (mmHg)		Δy^* $\times 10^4$	n (cal/mol) in Eq.(6)	
	λ_{12}	λ_{22}													λ_{12}
Cyclohexane(1) + n-Heptane(2)	86.62	-72.07	1.000	0.761	0.04	7	50	40.43	-16.84	1.903	58	7.296	67	80.0	(29)
	283.40	-252.92	1.000	0.677	0.04	7	38	259.25	-230.41	1.706	46	2.713	52		(19)
	-17.19	102.46	1.000	0.043	0.00	0	3	-13.72	97.25	0.099	3	0.592	5		(2)
n-Heptane(1) + Toluene(2)	67.41	204.49	0.998	0.539	0.03	3	32	79.08	195.98	1.193	36	6.011	33		(30)
	-10.47	250.30	0.998	1.124	0.06	2	11	-2.20	243.64	2.533	13	3.431	20		(26)
	53.27	192.05	0.998	0.711	0.04	3	22	52.96	192.08	1.628	24	1.673	25		(15)
2,2,4-Trimethylpentane (1) + Toluene(2)	56.07	189.85	0.997	0.261	0.01	1	5	55.33	190.52	0.498	5	0.672	4	227.0	(33)
	-18.74	251.89	0.998	0.227	0.01	1	5	-24.88	257.04	0.538	6	1.348	8		(2)
	-155.78	365.25	0.998	0.258	0.01	1	11	-156.80	366.36	0.574	12	2.789	31		(12)
Benzene(1) + Cyclohexane(2)	-184.44	385.28	0.998	1.493	0.08	6	46	-221.42	423.75	3.365	53	6.121	28		(29)
	-143.34	278.38	0.999	2.733	0.15	10	56	-533.02	701.65	10.099	89	30.330	87		(11)
	-177.85	328.86	0.999	0.582	0.03	10	79	-118.48	276.81	1.016	93	24.173	59	287.0	(32)
Benzene(1) + Methylcyclohexane(2)	191.09	168.58	0.995	0.876	0.05	3	32	191.35	168.89	1.952	34	2.800	31		(29)
	-27.12	294.21	0.997	0.736	0.04	3	21	-19.47	288.28	1.615	24	4.941	34		(23)
	139.29	115.62	0.997	0.529	0.03	2	23	127.53	130.29	1.187	26	1.617	22		(29)
Benzene(1) + Toluene(2)	154.73	96.14	0.997	0.732	0.04	6	61	135.84	118.42	1.469	70	2.378	64		(32)
	186.72	55.57	0.997	0.580	0.03	4	32	175.71	68.19	1.366	36	2.332	38	300.0	(5)
	134.26	146.09	0.997	0.674	0.04	2	22	145.80	141.61	1.949	26	5.625	25		(10)
Benzene(1) + Benzene(2)	168.33	102.61	0.997	0.513	0.03	2	16	160.91	111.69	1.207	19	3.135	25		(21)
	65.82	228.23	0.996	0.608	0.03	8	36	50.73	251.14	1.903	46	2.474	46	320.5	(20)
	256.88	-34.21	0.997	0.777	0.04	7	55	228.93	-4.70	1.864	72	9.640	83		(29)
Benzene(1) + 2,2,4-Trimethylpentane (2)	248.08	163.42	0.992	0.747	0.04	5	33	224.85	168.58	1.905	37	3.341	40	640.0	(29)
	49.26	240.21	0.997	4.259	0.23	13	50	35.70	262.71	9.546	55	10.483	44		(3)
	519.31	-183.91	0.995	4.279	0.23	45	321	810.95	-415.31	10.020	380	28.973	381	334.5	(1)
2,4-Dimethylpentane(1) + Benzene (2)	245.38	-14.85	0.997	1.546	0.08	6	39	266.71	-40.41	3.444	43	5.285	30		(9)
	95.07	279.37	0.993	0.725	0.04	4	33	78.86	289.45	1.646	40	2.707	28	335.0	(31)

*: Root Mean Square Deviation

**Table 1의 Ref.

REFERENCES

- (1) Berg, L. and Popovac, D.O.: *Chem. Eng. Progr.*, **45**(1), 683 (1949).
- (2) Black, C.: *Ind. Eng. Chem.*, **51**, 211 (1959).
- (3) Bomiley, E.C. and Quiggle, D.: *Ibid.*, **25**, 1136 (1933).
- (4) Brzostowski, W.: *Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. Sci. Chim. Geol. Geograph*, **8**, 291 (1960).
- (5) Chao, K.C. and Hougen, O.A.: *Chem. Eng. Sci.*, **7**, 246 (1958).
- (6) Chu, J.C. and Getty, R.J. et al.: *Distillation Equilibrium data*, Reinhold, 1950.
- (7) Clark, A.M.: *Trans. Faraday Soc.*, **41**, 718 (1945).
- (8) Delzenne, A.O.: *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **2**, 259 (1961).
- (9) Deshpande, A.K. and Lu, B.C.Y.: *Indian J. Technol.*, **1**, 403 (1963).
- (10) Donald, M.B. and Ridgway, K.: *J. Appl. Chem.*, **8**, 403 (1958).
- (11) Drickamer, H.G., Brown, G.G. and White, R.R.: *Trans. Am. Inst. Chem. Eng.*, **41**, 555 (1945).
- (12) Garner, F.H. and Hall, R.T.W.: *J. Inst. Petrol.*, **41**, 373 (1955).
- (13) Gothard, F.A. and Minea, I.: *Rev. Chimie.*, **12**, 489 (1961).
- (14) Griswold, J. and Ludwig, E.E.: *Ind. Eng. Chem.*, **35**, 117 (1943).
- (15) Hipkin, H. and Myers, H.S.: *Ibid.*, **46**, 2524 (1954).
- (16) Hughes, H.E. and Maloney, J.O.: *Chem. Eng. Prog.*, **48**, 193 (1952).
- (17) Mah, G.M. and Azarova, Z.N.: *J. Prikl. Him.*, **19**, 585 (1946).
- (18) Meertjes, P.M.: *Chem. Proc. Eng.*, **41**, 385 (1960).
- (19) Myers, H.S.: *Petrol. Refiner*, **36**, 175 (1957).
- (20) Myers, H.S.: *Ind. Eng. Chem.*, **48**, 1104 (1956).
- (21) Nagata, I.: *J. Chem. Eng. Data*, **7**, 360 (1962).
- (22) Prabhu, P.S. and Van Winkle, M.L.: *Ibid.*, **8**(2), 210 (1963).
- (23) Prengle, H.W. and Palm, G.F.: *Ind. Eng. Chem.*, **49**, 1769 (1957).
- (24) Quiggle, D. and Fenske, M.R.: *J. Am. Chem. Soc.*, **59**, 1829 (1937).
- (25) Rollet, A.P., Elkaim, G., Toledano, P. and Senez, M.: *Compt. Rend.*, **242**, 2560 (1956).
- (26) Rose, A. and Williams, E.T.: *Ind. Eng. Chem. L*, **47**, 1528 (1955).
- (27) Rosanoff, M.A., Bacon, C.W. and Schulze, F.W.: *J. Am. Chem. Soc.*, **36**, 1999 (1914).
- (28) Schuberth, H.: *J. Prakt. Chem.*, **6**, 129 (1958).
- (29) Sieg, L. and Jost, W.: *Chem. Eng. Tech.*, **22**, 322

(1950).

- (30) Steinhäuser, H.H. and White, R.H.: *Ind. Eng. Chem.*, **41**, 2912 (1949).
- (31) Stephenson, R.W. and Van Winkle, M.: *J. Chem. Eng. Data*, **7**, 510 (1962).
- (32) Thornton, J.D. and Garner, F.H.: *J. Appl. Chem.*, **1**, Suppl., No. 1, 561 (1951).
- (33) Yerazunis, et al.: *AIChE J.*, **10**(5), 660 (1964).

차에 기인된 편차로 설명될 수 있다. Fig. 1-4의 직선은 모든 실측점에 가장 잘 맞는 직선으로 나타내었으며 경험적으로 직선의 기울기는 모든 계에 대하여 (v_2^L/v_1^L) 의 비로 표현됨을 알았다(Fig. 5참조). 여기서 v_i 는 i 성분의 액체 몰용적이다. 따라서 본 연구에서는 Wong과 Eckert[30]의 이론을 도입하여 서로 다른 분자들 간의 상호작용에너지 λ_{12} 와 λ_{21} 가 같다는 가정하에서 두 Wilson parameter의 상관관계를 직선의 식으로 표현하였다.

$$(\lambda_{12} - \lambda_{22}) = -m(\lambda_{12} - \lambda_{11}) + n \quad (5)$$

여기서 경험적으로 기울기 m 을 두 성분의 액상 몰용적의 비 (v_2^L/v_1^L) 로 치환가능함을 알았으므로 m 을 (v_2^L/v_1^L) 의 함으로 바꾸고 (5)식을 λ_{12} 에 대하여 표현하면

$$\lambda_{12} = \frac{v_2^L}{v_1^L + v_2^L} \lambda_{11} + \frac{v_1^L}{v_1^L + v_2^L} \lambda_{22} + \frac{v_1^L}{v_1^L + v_2^L} n \quad (6)$$

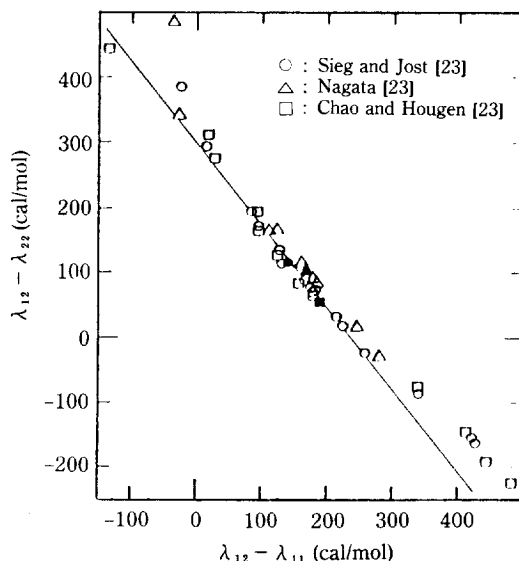


Fig. 4. Relationship of two Wilson parameters for Benzene (1) + Cyclohexane (2) systems at 760 mmHg.

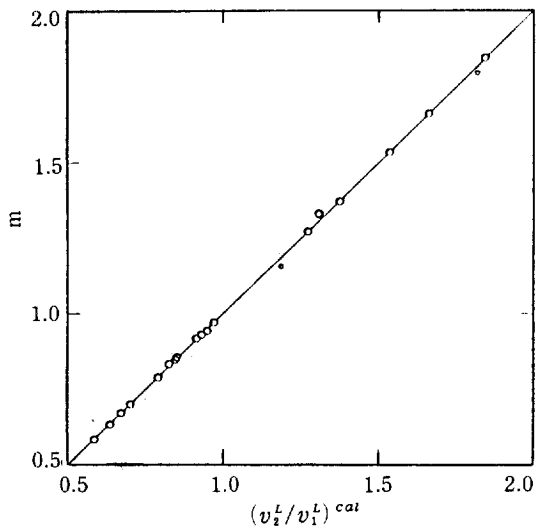


Fig. 5. Relationship between slope and $(v_2^L/v_1^L)^{cat}$ for 20 binary system.

이다. (6)식에서 λ_{11} 과 λ_{22} 를 Wong과 Eckert[30]가 제안한 식

$$\lambda_{ii} = -\eta (\Delta H_i^v - RT) \quad (7)$$

에서 계산될 수 있다. 여기서 η 는 상수로써 Wong과 Eckert[30]가 제안한 0.2를 사용하였고 ΔH_i^v 는

Watson[6]가 제안한 식을 이용하였으며 (8)식과 같이 계산된다.

$$\Delta H_i^v = \Delta H_{i,B}^v \left(\frac{1 - T/T_c}{1 - T_B/T_c} \right)^{0.38} \quad (8)$$

여기서 $\Delta H_{i,B}^v$ 는 표준비점에서의 증발잠열이고 Riedel[6] 방법을 이용하여 계산하였으며 T_B 와 T_c 는 각각 표준비점과 임계온도이다. 그래서 본 연구에서는 절편 n 을 하나의 parameter로 둔 결과가 된다.

Table 1에 (6)식의 절편 n 값을 수록하였으며 이것을 일반화하려고 시도하였으나 아직 만족할 만한 결과를 얻지 못하였다.

본 논문에서 Single-Parameter Wilson 식에서 unlike-pair potential parameter에 대한 새롭게 제안된 추산식에 의하여 계산한 결과와 P, y 회귀방법에 의한 계산결과를 Table 1에서 비교하였다. 그 결과를 몇개의 2 성분계에 대하여 편차를 한눈에 비교할 수 있도록 Fig. 6, 7에 나타냈다. Fig. 6, 7에서 P, y에 대한 회귀방법의 결과와 본 연구에서 제안한 (6)식에서 계산된 결과를 비교해 볼 때 편차에는 큰 구별이 되지 않음을 알 수 있다.

5. 결 론

2 성분계의 탄화수소계에 대하여 Maximum Likeli-

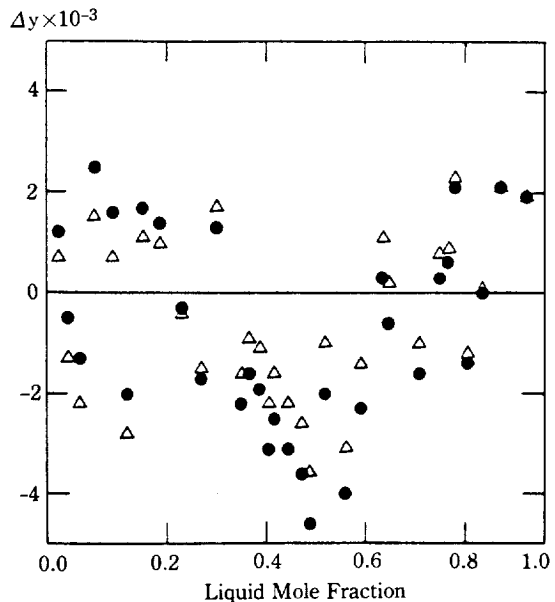
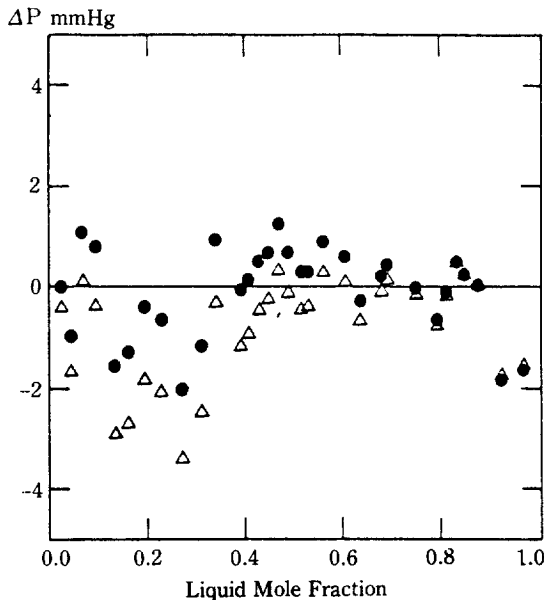


Fig. 6. Comparison of the deviations in pressure and vapor mole fraction for Methylcyclopentane (1) + Benzene (2) system at 760 mmHg.

(●: P, y regression, △: This work)

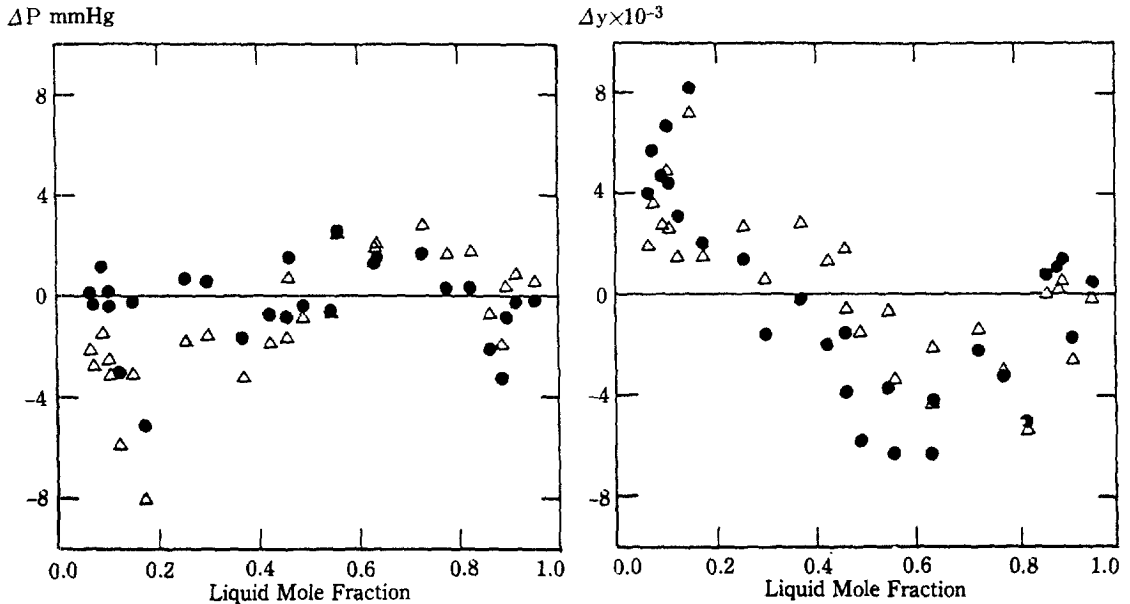


Fig. 7. Comparison of the deviations in pressure and vapor mole fraction for 2,4-Dimethylpentane (1) + Benzene (2) at 760 mmHg.

(●: P, y regression, △: This work)

hood의 원리를 이용하여 Wilson parameter를 구하였다. 그 결과 구해진 두 parameter 사이의 상관관계는 거의 0.99-1.0으로 나타나며 아주 밀접한 상관관계가 존재함을 알았다. 또한 두 parameter간의 상관관계는 직선으로 표현될 수 있었으며 그 직선의 기울기는 두 성분의 액상 몰용적의 비인 v_2^L/v_1^L 로 나타낼 수 있음을 알았다. 따라서 (6)식과 같은 Single-Parameter Wilson 식에서 unlike-pair potential parameter에 대한 새로운 식을 제안하였으며, 본 연구에서 제시한 방법과 P, y회귀에 의한 방법을 비교한 결과 Fig. 5-8과 같이 거의 대등한 편차로 실험data를 잘 표현할 수 있었다.

NOMENCLATURE

- c : constant for eq. (3) [-]
- f : fugacity [bar]
- H : vaporization enthalpy [cal/g-mol]
- m : slope on eq. (5)
- n : intercept on eq. (5) [cal/g-mol]
- N : number of data [-]
- P : total pressure [mmHg]
- r : residual
- R : gas constant [ml.bar/g-mol.K]
- T : temperature K

- v : liquid molar volume [ml/g-mol]
- x : mole fraction in liquid phase [-]
- y : mole fraction in vapor phase [-]

Superscripts

- S : saturated

Subscripts

- B : normal boiling point
- C : critical property
- i, j : component i and j

Greek Letters

- ϕ : fugacity coefficient
- γ : activity coefficient
- λ_{11} : parameter in Wilson equation
- σ : standard deviation

REFERENCES

1. Anderson, T.F., Abrams, D.S. and Grens III, E.A.: *AIChE J.*, **24**(1), 20 (1978).
2. Anderson, T.W.: "An Introduction to Multivariate Statistical Analysis", John Wiley & Son, (1958).
3. Bae, H.K.: 연구보고, **12**(1), 259 (1984).

4. Box, M.J.: *Technometrics*, **12**(2), 219 (1970).
5. Britt, H.I. and Luecke, R.H.: *Ibid.*, **15**(2), 233 (1973).
6. Chohey, N.P. and Hicks, T.G.: "Handbook of Chemical Engineering Calculations", McGraw-Hill, (1984).
7. Fabries, J.F. and Renon, H.: *AIChE J.*, **21**(4), 735 (1975).
8. Gothard, F.A., Clobunu, M.F.C. et al.: *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **15**(2), 333 (1976).
9. Gothard, F.A.: *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **20**, 300 (1981).
10. Hiranuma, M. and Honma, K.: *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **14**(3), 221 (1975).
11. Hayden, J.G. and O'Connell, J.P.: *Ibid.*, **17**(2), 236 (1972).
12. Hirata, M., Ohe, S. and Nagahama, K.: "Computer Aided Data Book of Vapor-Liquid Equilibria", Kodansha Elsevier, (1975).
13. Himmelblau, D.M.: "Process Analysis of Statistical Methods", John Wiley & Sons, (1970).
14. Kemeny, S. and Manczinger, J.: *AIChE J.*, **28**(1), 20 (1982).
15. Nothnagel, K.H., Abrams, D.S. and Prausnitz, J.M.: *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **14**(3), 209 (1975).
16. Pénéloux, A., Deyrieux, R., Canals, E. and Neau, E.: *J. De Chimie Physique*, **73**, 706 (1976).
17. Prausnitz, J.M., Anderson, T.F. et al.: "Computer Calculations for Multicomponent Vapor-Liquid and Liquid-Liquid Equilibria", Prentice-Hall, (1980).
18. Prausnitz, J.M., Eckert, C.A., Orye, R.V. and O'Connell, J.P.: "Computer Calculations for Multicomponent Vapor-Liquid Equilibria", Prentice Hall, (1967).
19. Prausnitz, J.M.: "Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria", Prentice-Hall, (1969).
20. 平田光穂 譯: "氣液平衡 Data Book", 講談社, (1966).
21. 朴聖炫: "回歸分析", 大英社, (1985).
22. Reid, R.C., Prausnitz, J.M. and Sherwood, T.K.: "The Properties of Gases and Liquids", McGraw-Hill, (1977).
23. Schreiber, L.B. and Eckert, C.A.: *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **10**(4), 572 (1971).
24. Spencer, C.F. and Alder, S.B.: *J. Chem. Eng. Data*, **23**(1), 82 (1978).
25. Spencer, C.F. and Danner, R.P.: *Ibid.*, **17**(2), 236 (1972).
26. Sutton, T.L. and Macgregor, J.F.: *The Canadian J. of Chem. Eng.*, **55**, 602 (1977).
27. Tassios, D.: *AIChE J.*, **17**, 1376 (1971).
28. Van Ness, H.C., Pedersen, F. and Rasmussen, P.: *Ibid.*, **24**(6), 1055 (1978).
29. Wilson, G.M.: *J. Amer. Chem. Soc.*, **86**, 127 (1964).
30. Wong, K.F. and Eckert, C.A.: *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **10**, 20 (1971).