

3次狀態方程式에 적용할 수 있는 過剩 Gibbs 에너지에 의한 混合法則

李 夏 政

울산대학교 화학공학과
(1987년 8월 21일 접수, 1987년 11월 28일 채택)

The Mixing Rule with Excess Gibbs Energy Applicable to Cubic Equations of State

Ha-Jeong Lee

Department of Chemical Engineering, University of Ulsan, Ulsan, Korea
(Received 21 August 1987; accepted 28 November 1987)

요 약

過剩 Gibbs 자유에너지의 표현식으로서 UNIQUAC式을 선택하고, Peng-Robinson式에 과잉 Gibbs 에너지의 混合法則을 사용하여 기-액평형을 재현하도록 UNIQUAC의 相互作用파라미터를 결정하였다. 그 결과, 파라핀계의 파라미터는 무시할 정도로 작았다. 그러나 극성물질을 포함한 다른 계의 파라미터는 混合物의 퓨가시티에서 중요한 역할을 할 정도로 컸다.

실제로 이 方法에 의하여 파라핀2成分系, 질소-에탄, 알콜-물, 아세톤-물과 아세톤-메타놀계의 기-액평형을 低壓에서 高壓영역까지 성공적으로 再現할 수 있었다.

Abstract—The mixing rule with excess Gibbs Energy was introduced into PR equation of state and UNIQUAC eq. was chosen as an expression of excess Gibbs energy. The interaction parameters of UNIQUAC were determined so as to reproduce vapor-liquid equilibrium data. As the result, the parameters of paraffin system are small enough to be neglected, but the parameters of other systems including polar components are large enough to act an important role in the fugacity coefficients of their mixtures.

In fact, vapor-liquid equilibria for binary paraffin, nitrogen-ethane, alcohol-water, acetone-water, and acetone-methanol systems could be successfully reproduced in the range of low to high pressure by the mixing rule with UNIQUAC.

1. 서 론

氣-液평형은 주로 液相활동도계수 또는 狀態方程式에 의하여 상관시킬 수 있다.

액상활동도係數에 의하면 極性물질들의 기-액평형도 다를 수 있지만 그 적용범위는 臨界點 이하로 제한된다. 그리고 이 方法을 高壓영역에서 사용하려면 상태방

정식을 도입해서 퓨가시티係數를 계산해야 한다.

그러나 狀態式에 의하면 약한 極性물질의 기-액평형을 다른 假定없이 저압을 포함해서 超臨界영역까지 해석할 수 있다.

1873년 van der Waals式的 출현 이래 금일에 이르기까지 수 많은 狀態式들이 보고되었지만 상태식으로 액상의 舉動 및 여러 特性들을 추산하려고 하면 여전히

어려움에 부딪치게 된다. 다행히도 약한 극성물질계의 기-액평형은 상태식을 적절히 선택하면 실험오차이내로 상관시킬 수 있다. 이런 상태식은 일반성을 가지면서 간단해야 한다. 最近 3次狀態式에 보다 관심을 갖게 된 것은 이러한 이유 때문이다.

상태식에 의한 相평형 계산의 경우 式의 선택문제도 중요하지만 또 다른 문제는 純成分 상수들의 결정방법과, 순성분 상수로 부터 混合物의 상수를 결정하는 혼합법칙과 관련된다. Peng-Robinson式[8]과 같은 狀態式에서 상수 a_{ii} , b_{ii} 는 간단한 관계식으로 결정되고, 적절한 혼합법칙에 의하여 순성분의 상수로 부터 혼합물의 a , b 를 구하면 혼합물의 기-액평형이 계산가능하다. 일반혼합법칙에서는 상수 a 속에 相互作用파라미터 k_{ij} 를 포함시켜서 相평형과 상관시킨다. 그러나 알콜과 같이 極성이 큰 물질계의 相평형은 k_{ij} 만으로 다루기 어렵다. 이런 문제점을 改善하기 위하여 Mathias[1]는 SRK(Soave-Redlich-Kwong)式에 새로운 극성과 파라미터를 추가하고, 혼합물의 상수 a , b 에 溫度파라미터를 각각 도입하여 실제로 알콜-물계에 적용하였다. Vidal 등[2, 3]은 상수 a 속에 局部組成의 활동도係數를 포함시키는 과잉에너지의 혼합법칙을 고안하고, 이 方法으로 제한된 응용범위에서 극성물질계의 기-액평형을 잘 재현시켰다. 같은 개념으로 Kojima 등[4]은 약한 극성물질계에 대한 ASOG의 Group寄與방법을 제안한 바 있다. 한편 Mollerup[5]은 순성분 및 혼합물의 Helmholtz 에너지로 부터 과잉 Gibbs 에너지를 구해서 상태방정식을 유도함으로써 密度의존의 混合法則을 고안하여 물, 알콜 등의 극성물질 2成分系에 적용하여 좋은 결과를 얻었다.

本 研究에서는 van der Waals형의 PR(Peng-Robinson)式에 과잉 Gibbs 자유에너지의 混合法則을 사용함으로써 氣-液평형을 중심으로 검토하고자 한다.

2. 이론적 背景

van der Waals형의 3次狀態式을 일반記號로 표시

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{(v+\beta)(v+\delta)} \quad (1)$$

하면 (1)式과 같고, 다른 狀態式과의 관계는 부록 A에 따로 모아서 표시하였다. 만약 (1)式을 PR式으로 만들려면 간단히 $b=b$, $\beta=(1-\sqrt{2})b$ 와 $\delta=(1+\sqrt{2})b$ 로 치환시키면 된다. $a(T)$ 는 SRK式에서와 같은 溫度

의 函數로서 RP式에서는 다음과 같다.

$$a_{ii} = a_i(T_{ci}) \cdot \alpha_i \quad (2)$$

$$\alpha_i^{0.5} = 1 + m_i(1 - T_{ri}^{0.5}) \quad (3)$$

여기서 m_i 는 (4)式과 같은 ω_i 의 함수이다.

$$m_i = 0.37464 + 1.54226\omega_i - 0.26992\omega_i^2 \quad (4)$$

PR式은 아래의 일반混合法則과 함께 비극성물질계의 相평형 해석에 자주 사용된다. 단, 순성분의 상수 a_{ii} , b_{ii} 는 臨界상수와 離心계수로 부터 간단히 계산된다. 여기서 파라미터 k_{ij} 는 약한 극성물질계에서 고려되는 i, j 성분간 相互作用파라미터로서, 파라핀系에서는 보통 생략된다.

$$b = \sum_{i=1}^n x_i b_{ii} \quad (5)$$

$$a = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n x_i x_j a_{ij} \quad (6)$$

$$a_{ij} = (a_{ii} \cdot a_{jj})^{0.5} (1 - k_{ij}) \quad (7)$$

일반혼합법칙은 물, 알콜과 같은 극성물질계에 사용할 수 없으므로 Vidal 등[2, 3]은 과잉 Gibbs 에너지에 의한 극성물질간 相互作用을 다음과 같이 고려하였다. 즉 순성분과 혼합물의 퓨가시터係數와 과잉 Gibbs 에너지와의 사이에 (8)式의 관계가 일반적으로 성립한

$$g^E = RT(\ln \phi - \sum_{i=1}^n x_i \ln \phi_i^*) \quad (8)$$

다. 따라서 3次狀態方程式으로 부터 유도되는 퓨가시터係數의 다음 표현식에 의하여 $\ln \phi$ 와 $\ln \phi_i^*$ 를 구하여 (8)

$$\ln \phi = -\ln \left[\frac{p(v-b)}{RT} \right] + \frac{a(T)}{RT(\beta-\delta)} \cdot \ln \frac{v+\delta}{v+\beta} + (z-1)$$

式에 대입하고, 문헌[3, 4]의 방법에 따라 압력 $p \rightarrow \infty$ 조건하에 $v \rightarrow b$, $v_i^* \rightarrow b_{ii}$ 와 $g^E \rightarrow g_{ii}^E$ 로 각각 바꿔 놓으면 상수 a 와 g_{ii}^E 와의 관계가 다음과 같이 유도된다. 그리고 상수 b 는 여전히 (5)式에 따른다고 가정한다. 이

$$g_{ii}^E = \frac{a(T)}{\beta-\delta} \cdot \ln \frac{b+\delta}{b+\beta} - \sum_{i=1}^n x_i \cdot \frac{a_{ii}}{\beta_{ii}-\delta_{ii}} \cdot \ln \frac{b_{ii}+\delta_{ii}}{b_{ii}+\beta_{ii}}$$

式이 순성분常數로 부터 혼합물의 상수 a 를 구하는 과잉 Gibbs 에너지의 混合法則이다. 만약 PR式에 관한 부록 A의 관계를 잊식에 넣어서 정돈하면 PR式의 a 는 다음과 같이 된다. 따라서 (9)式에 적당한 과잉 Gibbs

$$a(T) = - \left[g_{ii}^E - A \cdot \sum_{i=1}^n x_i \cdot \frac{a_{ii}}{b_{ii}} \right] \cdot \frac{b}{A} \quad (9)$$

$$A = \frac{1}{2\sqrt{2}} \cdot \ln \left(\frac{2+\sqrt{2}}{2-\sqrt{2}} \right) \quad (10)$$

에너지의 표현식을 넣고 상수 a 의 계산식을 만들어서 3 차狀態式에 대입하고, 다시 이 式을 (11)式에 치환하여 적분하면 i 에 관한 퓨가시티係數의 계산식이 유도된다. 단 n_T 는 系의 전체몰수이다.

$$\ln \Phi_i = \frac{1}{RT} \int_v^\infty \left(\left(\frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T, v, n_j} - \frac{RT}{v} \right) dv - \ln z \quad (11)$$

$$\begin{aligned} \ln \Phi_i = & -\ln \frac{v-b}{v} + \frac{b_{ii}}{v-b} - \frac{1}{RT(\beta-\delta)} \cdot \beta_{ii} a(T) \cdot \\ & \left(\frac{1}{v+\beta} + \frac{1}{\beta-\delta} \cdot \ln \frac{v+\delta}{v+\beta} \right) - \delta_{ii} a(T) \left(\frac{1}{v+\delta} \right. \\ & \left. + \frac{1}{\delta-\beta} \cdot \ln \frac{v+\beta}{v+\delta} \right) - \frac{1}{n_T} \cdot \frac{\partial n_T^2 a(T)}{\partial n_i} \cdot \ln \frac{v+\delta}{v+\beta} \cdot \\ & - \ln z \end{aligned} \quad (12)$$

여기서

$$\begin{aligned} \frac{1}{n_T} \cdot \frac{\partial n_T^2 a(T)}{\partial n_i} = & \left(\frac{a_{ii}}{\delta_{ii} - \beta_{ii}} \cdot \ln \frac{b_{ii} + \delta_{ii}}{b_{ii} + \beta_{ii}} - RT \ln \gamma_{i\infty} \right) \\ & \cdot \frac{\sum_{i=1}^n x_i (\delta_{ii} - \beta_{ii})}{F} + \left(\sum_{i=1}^n x_i \frac{a_{ii}}{\delta_{ii} - \beta_{ii}} \cdot \ln \frac{b_{ii} + \delta_{ii}}{b_{ii} + \beta_{ii}} \right. \\ & \left. - g_{ii}^E \right) \cdot \frac{1}{F_2} \cdot \left\{ (\delta_{ii} - \beta_{ii}) \cdot F - \sum_{i=1}^n x_i (\delta_{ii} - \beta_{ii}) \cdot \right. \\ & \left. \cdot \left(\frac{b_{ii} + \delta_{ii}}{\sum_{i=1}^n x_i (b_{ii} + \delta_{ii})} - \frac{b_{ii} + \beta_{ii}}{\sum_{i=1}^n x_i (b_{ii} + \beta_{ii})} \right) \right\} \\ F = & \ln \frac{\sum_{i=1}^n x_i (b_{ii} + \delta_{ii})}{\sum_{i=1}^n x_i (b_{ii} + \beta_{ii})} \end{aligned}$$

그리고 $\gamma_{i\infty}$ 는 무한히 큰 압력하에 활동도係數로서 가벼운 超臨界成分의 팽창효과를 줄이기 위하여 Behar [15]가 처음으로 정의한 것이지만, 위식에서는 式의 복잡성을 피하기 위하여 편의상 도입한 것이다. 활동도係數로서 UNQUAC式[14]을 원형 그대로 (12)式에 대입하고 퓨가시티의 等式관계 ($\hat{f}_i^L = \hat{f}_i^G$)로부터 氣-液平衡데이터를 재현하도록 상호작용파라미터를 결정하면 $\gamma_{i\infty}$ 와 g_{ii}^E 도 동시에 결정된다.

3. 데이터의 解析

目的函數는 (13)式으로, 氣相조성과 압력의 標準偏

$$\text{目的函數} = \sum_{i=1}^n (P_{cal} - P_{exp})^2 + \sum_{i=1}^n (y_{i, cal} - y_{i, exp})^2 \quad (13)$$

差(σ_y 와 σ_p)는 (14)式으로 각각 정의하여 데이터를 해석하고, 그 결과를 검토하였다. 여기서 N_T 는 데이

$$\sigma_{y_i} = \left(\frac{\sum_{i=1}^n (y_{i, cal} - y_{i, exp})^2}{N_T - N_p} \right)^{0.5} \quad (14)$$

타의 數이고, N_p 는 해석시 포함된 상호작용파라미터의 수이다.

파라미터 k_{ij} 는 Fibonacci number에 의하여, UNQUAC의 파라미터는 "pattern search method" [16]로도 해석할 수 있으나 여기서는 "Simplex method"[17]에 의하여 결정하였다. 목적함수를 계산하는 알고리즘은 대략 Hirata 등[18]의 方法에 따랐지만 초기값은 실험값(y_i, p)을 사용하였다. 그리고 필요한 臨界상수는 Reid 등[19]의 값을 인용하고, 기-액평형데이터는 2成分系의 等溫데이터로서, 文獻[9, 10, 11, 12, 13]에서 데이터數가 많은 것을 발췌하여 사용하였다. 기타 해석과정은 文獻[7]에서 자세히 설명하였으므로 여기서는 생략한다.

4. 결과 및 고찰

상태방정식으로서 PR式을 택하고, 활동도係數로서 UNQUAC式을 사용하여 非極性和 極性물질系의 기-액평형데이터를 해석하였다.

우선 UNQUAC式에 대한 예비실험으로 몇가지 點을 조사하였다. 활동도係數 $\gamma_{i\infty}$ 와 과잉 Gibbs 에너지 g_{ii}^E 는 무한히 큰 壓力下에서 정의되므로 배위수 Z 를 12로 놓고 아세톤-물系의 기-액평형데이터를 해석하여 보았다. 그리고 여기서 다루는 물질系가 대부분 물과 알콜로 이루어지므로 Prausnitz 등[20]의 경험적인 表面積파라미터 q' 도 사용하여 보았다. 그 결과, 배위수는 10으로 놓고, 표면적파라미터 q 는 Bondi의 van der Waals 표면적으로 결정한 Abrams 등[14]의 q 가 가장 좋았다. 따라서 이런 條件下에 모든 데이터를 해석하였다.

이처럼 해석하여 구한 표준편차는 Table 1에, 系에 포함된 데이터數, 測定온도, 추정압력의 범위, 파라미터 k_{ij} 와 UNQUAC의 파라미터(C_{12} 와 C_{21})는 Table 2에 각각 수록하였다. 또한 SRK式에 관한 前報文[7]의 결과도 Table 1의 괄호 안에 표시하였다. 단 에탄-프로판系의 괄호안 값은 여기서 계산한 것이다. 그 결과, PR式의 σ_{y_i} 은 SRK式의 것보다 약간 개선되었으나 σ_p 는 오히려 나빠졌다. 그러나 전체로는 서로 비슷하여 PR式의 계산결과도 타당함을 알 수 있다.

일반混合法則은 무작위를 혼합되는 正則 또는 準正則 용액에 적절한 것으로 알려졌다. 실제로 일반혼합법칙

Table 1. Standard deviations of total pressure(atm) and vapor-phase mole fraction.

System No.	General mixing rule		The mixing rule using UNIQUAC eq.	
	$\sigma_p(\text{atm})$	$a(k_{ij})$ σ_{y1}	$\sigma_p(\text{atm})$	$a(C_{12}, C_{21})$ σ_{y1}
Ethane(1)-Propane(2)[9]				
1	0.240	0.009	0.242(0.415*)	0.010(0.008*)
Nitrogen(1)-Ethane(2)[10,11]				
2	1.213	0.021	0.509	0.011
3	5.049	0.026	1.160	0.009
Acetone(1)-Water(2)[12]				
4	0.416	0.097	0.053(0.054)	0.020(0.020)
5	1.031	0.051	0.057(0.084)	0.016(0.017)
6	2.058	0.047	0.221(0.179)	0.005(0.004)
	2.523	0.042	0.442(0.334)	0.010(0.012)
Methanol(1)-Water(2)[12]				
8	0.091	0.022	0.088(0.076)	0.029(0.030)
9	0.204	0.019	0.209(0.241)	0.021(0.024)
10	0.397	0.012	0.424(0.396)	0.014(0.013)
Acetone(1)-Methanol(2)[12]				
11	0.105	0.014	0.074(0.068)	0.020(0.020)
12	0.294	0.029	0.097(0.103)	0.027(0.030)
13	1.131	0.049	1.132(0.602)	0.051(0.052)
Ethanol(1)-Water(2)[13]				
14	0.169	0.017	0.114(0.104)	0.006(0.007)
15	0.551	0.018	0.327(0.237)	0.005(0.006)
16	1.035	0.016	0.483(0.448)	0.012(0.012)
2-propanol(1)-Water(2)[13]				
17	0.512	0.043	0.106(0.093)	0.013(0.013)
18	1.556	0.037	0.188(0.132)	0.008(0.007)
19	1.702	0.025	0.189(0.190)	0.013(0.017)
20	1.792	0.034	0.292(0.185)	0.023(0.026)

(): the values cited from the literature[7].

(*): the values calculated here

에 의한 에탄-프로판계의 標準偏差는 실험오차 이내에 들었지만 극성물질계의 것은 대단히 컸다. 한편 과잉에너지의 혼합법칙에 의한 결과는 모든 계에서 편차도 작으며 데이터도 잘 재현한다. 극성물질계의 例로서, 200°C 아세톤-물과 250°C 이소프로필알콜-물계의 계산 결과를 데이터와 함께 Fig. 1-a와 1-b에 그렸다. 따라서 UNIQUAC에 의한 과잉 Gibbs 에너지의 혼합법칙은 고압에서 고압에 이르기까지 에탄-프로판계는 물론이고 극성물질계에도 적당함을 나타낸다.

또한 過剩 Gibbs 에너지의 혼합법칙으로 계산된 共沸點을 文獻值[12, 13]와 함께 Table 3에 모았다. 임계압력의 계산치는 측정치와 0.1 atm 이내로 일치하고, 임계조성의 계산치는 σ_{y1} 의 범위내에서 편차를 나타낸다. 이런 현상은 Fig. 1에서도 발견된다. 200°C 아세-

톤-물계의 공비점은 $y_{1exp}=0.685$ 와 $P_{exp}=30.1$ atm 근처에서, 250°C 이소프로필알콜-물계의 臨界點은 $y_{1exp}=0.635$ 근처에서 분명히 나타나며 相平衡도 임계점까지 안정하게 계산된다. 이런 사실은 혼합법칙의 유용성을 입증하는 것으로 해석된다.

여기서 2成分계의 UNIQUAC 파라미터가 퓨가시티係數에서 어떻게 作用하는가를 도식적으로 살펴보자. 液相혼합물중 과잉에너지에 기인하는 퓨가시티係數 $\phi_i(g^E)$ 를 퓨가시티계수 $\hat{\phi}_i$ 로 부터 분리해서 Fig. 2에 그렸다. $\hat{\phi}_i(g^E)$ 는 (12)式에서 $\gamma_{i\infty}$ 와 g^E 에 관한 項들만 한데 모은 것이다. 그 결과, 에탄-프로판(37.8°C)의 $\phi_i(g^E)$ 는 全 조성 범위에서 약 1로 나타난다. 그러나 질소-에탄계(-73.15°C)의 $\hat{\phi}_i(g^E)$ 는 稀釋범위에서 1.8 정도로 상당히 크다. 나머지의 것은 그림에

Table 2. Interaction parameters of the general mixing rule and the rule with excess Gibbs energy of UNIQUAC eq.

System No.	No. of data points	Temp. (°C)	Pressure range(atm)	General rule	The rule using UNIQUAC eq.	
				$a(k_{ij})$	$a(C_{12}, C_{21})$	
				k_{ij}	C_{12}	C_{21}
Ethane(1)-Propane(2)[9]						
1	13	37.8	13.6 — 49.7	-0.0036	40.0	118.1
Nitrogen(1)-ethane(2)[10,11]						
2	15	6.85	29.5 — 82.3	0.0507	-12353	35235
3	9	-73.15	6.6 — 130.2	0.0000	-3145	17758
Acetone(1)—Water(2)[12]						
4	22	100	1.1 — 3.6	-0.2025	26798	20801
5	17	150	4.9 — 11.4	-0.1671	24456	28482
6	25	200	15.8 — 30.1	-0.1336	20189	1423
7	13	250	39.9 — 66.	-0.1062	17448	37992
Methanol(1)-Water(2)[12]						
8	16	100	1.0 — 3.3	-0.0908	-21982	53980
9	14	150	5.0 — 13.6	-0.0776	-21879	57990
10	15	200	16.1 — 38.9	-0.0712	-23000	59332
Acetone(1)-Methanol(2)[12]						
11	14	100	3.5 — 4.0	-0.0083	35257	-13841
12	15	150	11.5 — 13.9	0.0010	44456	-17666
13	10	200	29.1 — 39.3	0.0060	29043	-11545
Ethanol(1)-Water(2)[13]						
14	17	150	5.5 — 9.7	-0.0780	-2275.6	38929
15	17	200	17.7 — 29.1	-0.0701	-2773.2	40430
16	13	275	60.6 — 99.1	-0.0624	-4013.4	40582
2-propanol(1)-Water(2)[13]						
17	19	150	5.1 — 8.5	-0.1382	12359	38691
18	18	200	18.2 — 25.8	-0.1218	15152	37330
19	16	250	42.5 — 64.	-0.1183	10048	41869
20	18	275	68.1 — 91.7	-0.1070	6554	17201

Table 3. The comparison of azeotropic points between the literature and this work.

System No.	This work		The literature	
	y_{1cal}	$P_{cal}(atm)$	y_{1exp}	$P_{exp}(atm)$
Acetone(1)-Water(2)[12]				
5	0.799	11.8	0.818	11.8
6	0.684	30.0	0.685	30.1
Acetone(1)-Methanol(2)[12]				
11	0.528	3.96	0.507	3.97
12	0.221	14.	0.228	14.1
2-propanol(1)-Water(2)[13]				
17	0.649	8.95	0.672	9.05
18	0.634	27.5	0.640	27.6

모두 표시하지 않았지만 질소계보다 훨씬 크고, 상호작용 파라미터의 수치도 역시 크다. 따라서 UNIQUAC

파라미터는 탄화수소계에서는 무시되지만 極性물질계에서는 대단히 중요한 역할을 하는 것으로 나타났다.

기-액평형 데이터의 健全性은 Gibbs-Duhem式에 근거해서 評價된다. Van Ness 등[21]은 y_{iexp} 과 y_{ical} 의 差를 비교하여 데이터를 평가하므로써 低壓 뿐만 아니라 高壓에서도 데이터의 신빙성을 검토할 수 있게 하였다. Fredenslund 등[22]에 의하면 데이터가 $|y_{ical} - y_{iexp}| \leq \Delta x_i + \Delta y_i$ 범위내에 들어가면 健全하다고 하였다. Δx_i 와 Δy_i 는 液相과 氣相조성의 측정오차이다. 이들은 실제로 이산화탄소-에탄, 일산화탄소-메탄과 메탄-프로판계에 대하여 $\Delta x_i + \Delta y_i$ 의 값을 0.008로 추정하고 있다. 이 基準에 의하면 Table 1에서 0.020 이상의 σ_{y_i} 은 큰 것으로 판단된다. 이런 편차는 150°C 메탄올-물계의 Fig. 3에서 발견할 수 있는 바와 같이 各系の 진한 농도영

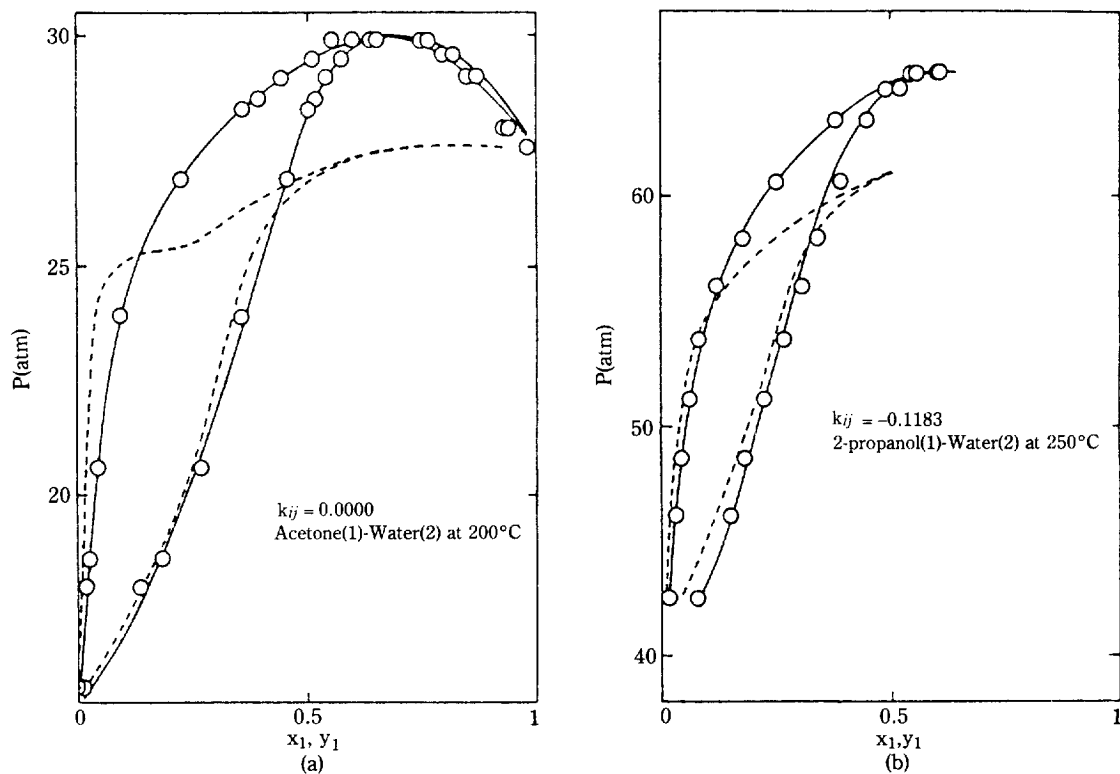


Fig. 1. Pressure-composition diagram.

○, experimental points; —, the mixing rule with excess Gibbs energy; ----, the general mixing rule.

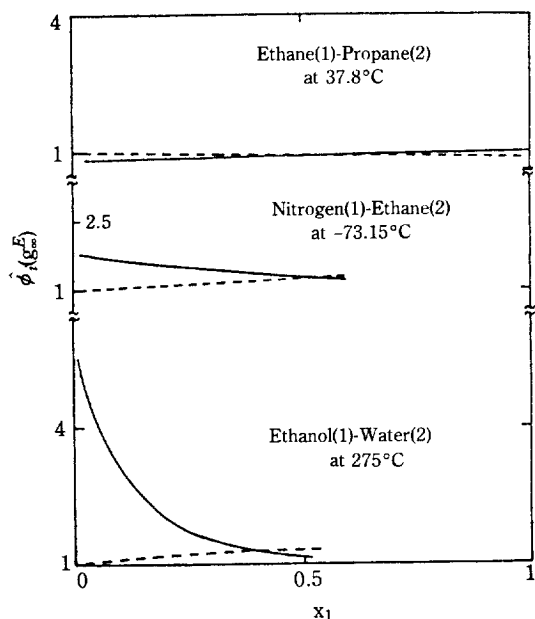


Fig. 2. Fugacities due to excess Gibbs energy of components in the liquid-phase mixture.

—, component 1; ----, component 2.

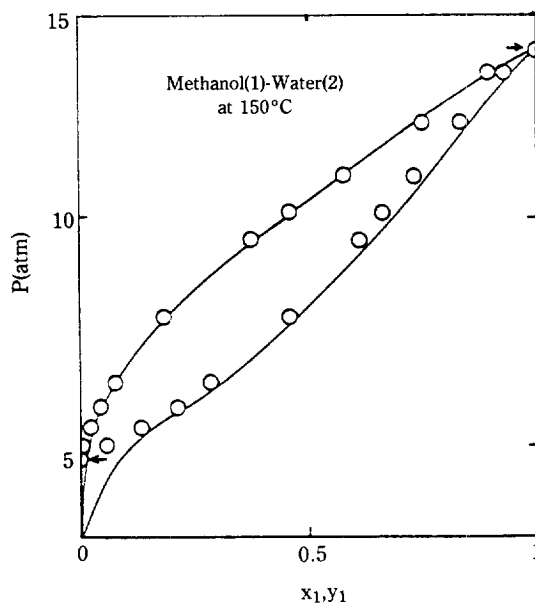


Fig. 3. Pressure-composition diagram.

○, experimental points; —, the mixing rule with excess Gibbs energy; ---- the vapor pressure of pure component 1 or 2.

역에서 주로 발생하였다. Fig. 3에 표시한 화살표는 순수한 물과 메탄올의 증기압을 각각 표시한다. 이런 문제는 본래 PR式이 非極性물질에 적합하도록 개발된데서 연유하는 것으로 해석된다. 그리고 原報[12, 13]에 의하면 아세톤과 이소프로필알콜은 高温에서 화학반응을 일으킨다고 한다. 200°C 메탄올-아세톤과 275°C 이소프로필알콜-물계의 편차는 메탄올-아세톤계의 데이터에서 실제로 발견되는 바와 같이 실험오차에 크게 의존하고 있는 것 같다. 이런 점들을 종합해 볼 때 PR式에 과잉 Gibbs 자유에너지의 混合法則을 도입하여 非극성계는 물론이고 극성물질계의 기-액평형을 저압에서 고압범위까지 잘 재현하는 것으로 판단된다.

PR式의 결과는 같은 방법으로 해석한 SRK式의 결과[7]와 비슷하였다. 이런 해석에서 사용한 과잉 Gibbs 에너지의 혼합법칙은 상태방정식 자체를 改良한 것이 아니고, 상태식에 극성혼합물간 상호작용만을 도입한 것이다. 따라서 극성물질들의 순성분 증기압을 잘 표현하는 상태방정식을 구할 수 있다면 이런 해석의 결과는 더욱 개선될 것이다.

5. 결 론

SRK式에 관한 결과와 마찬가지로 PR式에 도입한 UNIQUAC式의 파라미터는 파라핀계에서는 대단히 작으므로 무시될 수 있었으나 질소-에탄, 아세톤-물, 아세톤-메탄올 및 알콜-물계에서는 대단히 커서 혼합물의 퓨가시티係數에 크게 기여하는 것으로 나타났다.

氣-液平衡을 PR式과 상관시킬 경우 일반혼합법칙은 탄화수소계에 적합하였으나 과잉 Gibbs 에너지의 혼합법칙은 탄화수소계는 물론이고 극성혼합물계에서 적당한 것으로 나타났다.

과잉 Gibbs 에너지의 混合法則은 PR式과 같이 2개의 常數를 가진 어떤 3차상태방정식에도 사용할 수 있다. 그리고 만약 순성분 증기압을 잘 나타내는 상태방정식을 얻을 수 있다면 이런 解析의 결과는 더욱 향상될 것으로 기대된다.

부록 A

2개 常數를 가진 3차상태방정식을 (1)式과 같이 표현할 때 各種狀態式[6]과 관계는 다음과 같다. 단, 常數 a와 b 및 $c_i(\omega)$ 는 각 式에 따라서 조금씩 서로 다르다.

Eq. of State	b	β	δ
Soave-RK	b	o	b
Peng-Robinson	b	$(1-\sqrt{2})b$	$(1+\sqrt{2})b$
Schmidt-Wenzel	b	$-C_2(\omega)b$	$C_3(\omega)b$
Adachi-Lu-Sugie	$C_1(\omega) \cdot \frac{RT_c}{P_c}$	$C_2(\omega) \cdot \frac{RT_c}{P_c}$	$C_3(\omega) \cdot \frac{RT_c}{P_c}$

NOMENCLATURE

- a, b : parameters in PR equation of state
- a_{ii} : defined in eq(2)
- $a_i(T_c) = \Omega_{ai} \cdot \frac{R^2 T_c^2}{P_{ci}}$
- $b_{ii} = \Omega_{bi} \cdot \frac{RT_{ci}}{P_{ci}}$
- C_{ij} : interaction parameters in $\tau_{ij}(= \exp(-\frac{C_{ij}}{RT}))$ of UNIQUAC eq.(atm cm³ mol⁻¹)
- g : molar Gibbs Free energy
- k : interaction parameter associated with a
- m : Soave-type slope parameter
- n : number of components in mixture or number of moles
- NT : number of experimental points
- NP : number of parameters
- P : total pressure(atm)
- q, q' : pure-component area parameters in UNIQUAC eq.
- R : gas constant (= 82.0562 atm cm³ K⁻¹ mol⁻¹)
- T : temperature(K)
- v : molar volume(cm³ mol⁻¹)
- x : liquid-phase mole fraction
- y : vapor-phase mole fraction
- z : compressibility factor
- Z : lattice coordination number in UNIQUAC eq.

Greek Letters

- α : defined in eq.(3)
- γ : activity coefficient
- σ_p : standard deviation in pressure(atm)
- σ_v : standard deviation in vapor phase mole fraction
- ϕ : fugacity coefficient of mixture
- ϕ_i^* : fugacity coefficient of pure component i
- ϕ_i : fugacity coefficient of component i in mix-

- ture
 ω : Pitzer's acentric factor
 Ω_a : coefficient associated with $a_i(T_{cl}) (= 0.45724$,
 set for PR eq. of state)
 Ω_b : coefficient associated with $b_{ii} (= 0.07780$, set
 for PR eq. of state)

Superscripts and Subscripts

- c : critical property
 cal : calculated
 exp : experimental
 E : excess property
 1,2,i,j : component 1,2,i,j
 ii, jj : pure component i,j
 r : reduced
 ∞ : at infinite pressure
 * : pure state

REFERENCES

- Mathias, P.M.: *I&EC. Process Des. Dev.*, **22**, 385 (1983).
- Vidal, J.: *Chem. Eng. Sci.*, **33**, 787 (1978).
- Huron, M.-J. and Vidal, J.: *Fluid Phase Equilibria*, **3**, 255 (1979).
- Tochigi, K., Kojima, K., Chung, W.K. and Lu, B. C.-Y.: *Adv. Cryog. Eng.*, **27**, 861 (1982).
- Mollerup, J.: *Fluid Phase Equilibria*, **15**, 189 (1983).
- Adachi, Y., Sugie, H. and Lu, B.C.-Y.: *Can. J. Chem. Eng.*, **63**, 490 (1985).
- 李夏政 : University of Ulsan Report, **17**(1), 97 (1986).
- Peng, D.-Y. and Robinson, D.B.: *I&EC. Fundam.*, **15**, 59 (1976).
- Matschke, D.E. and Thodos, G.: *J. Chem. Eng. Data*, **7**, 232 (1962).
- Gupta, M.K. and Gardner, G.C.: *J. Chem. Eng. Data*, **25**, 313 (1980).
- Grauso, L., Fredenslund, Aa. and Mollerup, J.: *Fluid Phase Equilibria*, **1**, 13 (1977).
- Griswold, J. and Wong, S.Y.: *Chem. Eng. Prog. Symp. Ser.*, **48**, 18 (1952).
- Barr-David, F. and Dodge, B.F.: *J. Chem. Eng. Data*, **4**, 107 (1959).
- Abrams, D.S. and Prausnitz, J.M.: *AIChE J.*, **21**(1), 116 (1975).
- Behar, E., Asselineau, L. and Renon, H.: *Chem. Eng. Sci.*, **20**, 77 (1970).
- Beightler, C.S., Phillips, D.T. and Wilde, D.J.: "Foundations of Optimization", 2nd Ed., Prentice-Hall, P. 236 (1979).
- Nelder, J.A. and Mead, R.: *Computer J.*, **7**, 308 (1965).
- Hirata, M., Ohe, S., Nagahama, K.: "Computer Aided Data Book of Vapor-Liquid Equilibria", Kodansha Ltd., Tokyo (1975).
- Reid, R.C., Prausnitz, J.M. and Sherwood, T.K.: "The Properties of Gases and Liquids", 3rd. ed., McGraw-Hill, New York, NY (1977).
- Anderson, T.F. and Prausnitz, J.M.: *I&EC. Process Des. Dev.*, **17**, 552 (1978).
- Van Ness, H.C., Byer, S.M. and Gibbs, R.E.: *AIChE J.*, **19**(2), 238 (1973).
- Christiansen, L.J. and Fredenslund, Aa.: *AIChE J.*, **21**(1), 49 (1975).