

## Riedel의 증기압식에 의한 편심계수의 상관

배 호 광<sup>†</sup>

영남대학교 응용화학공학부  
(1999년 12월 3일 접수, 2000년 1월 10일 채택)

### Correlation of Acentric Factor Based on the Riedel Vapor Pressure Equation

Hyo Kwang Bae<sup>†</sup>

School of Chemical Engineering and Technology, Yeungnam University, 214-1 Dae-dong, Kyongsan 712-749, Korea  
(Received 3 December 1999; accepted 10 January 2000)

#### 요 약

열역학적 평형물성값과 수송물성값을 추산하는 경우 및 상태방정식에 주로 사용되는 편심계수가 Riedel의 증기압식을 사용하여 계산되는 방법을 제안하였다. Riedel 증기압식 중에 포함된 하나의 상수(D)와 임계점에서 Riedel 정수( $\alpha_c$ )의 경험적인 상관관계가 확립되었다. 이 계산방법에서는 각 물질의 비점과 임계값 만이 필요하다. 본 연구에서 제안된 방법으로 계산된 편심계수와 문헌값의 평균절대편차(AAD %)는 409종의 순수물질에 대하여 2.1% 이었으며 이 결과는 기존의 추산 방법인 Edmister방법과 Lee-Kesler방법 보다 월등히 우수하였고 Antoine의 증기압식을 사용한 Chen 등의 방법과 거의 동일한 결과를 나타내었다.

**Abstract** – The vapor pressure equation proposed by Riedel is used for the estimation of acentric factor, which is widely used in the correlation of thermodynamic and transport properties and in the equation of state. A correlation of the fourth parameter D in Riedel vapor pressure equation to Riedel parameter at critical temperature  $\alpha_c$  is empirically developed. The new method requires only the vapor pressure at normal boiling temperature and critical temperature and pressure of each component. The average absolute deviation between the calculated and the observed acentric factor in literature is 2.1% for 409 compounds. This results compare with those of another methods, Edmister(3.6%), Lee-Kesler method(3.6%), and Chen et al. method(2.3%).

**Key words:** Acentric Factor, Riedel Constant, Vapor Pressure Equation, Correlation

#### 1. 서 론

편심계수는 분자의 비구형성을 나타내는 인자로써 분자의 탄소연결고리의 길이가 길수록 또, 물질의 극성이 증가할수록 그 값은 일반적으로 증가한다. 편심계수는 상태방정식 및 기체 혹은 액체의 열역학적 또는 수송물성을 추산하는데 널리 사용되고 있다. 예를 들면 압축인자, 기체의 열용량, 증발잠열, 포화액체의 밀도 또는 몰부피, 순수액체의 증기압, 액체의 열함량, 포화액체의 점도 등의 추산에 사용되고 있다.

여러 연구자[9-16]에 의하여 편심계수의 많은 실험값이 축적되어 왔으나 분자량이 아주 커서 환원온도가 0.7에서 증기압의 데이터가 존재하지 않거나 임계온도를 측정하기 곤란한 물질인 경우에는 편심계수의 추산방법이 강구되어야 한다.

본 연구에서는 4개의 상수를 갖는 Riedel의 증기압식[8]을 사용하여 편심계수를 추정하는 상관관계식을 유도하고 이 식을 사용하여 편심계수를 계산하고 Edmister[3], Lee와 Kesler[4], Chen 등[5]의 종래의 방법으로 계산된 값과 우월성을 비교하여 보다 정확한 편심계수를 추산하는 방법을 제시하고자 한다.

#### 2. 편심계수의 상관관계

편심계수( $\omega$ )는 다음의 식으로 정의된다[1, 2]. 여기서  $P_{vpr}=P_{vp}/P_c$ 이고  $P_c$ =임계압력,  $P_{vp}$ =포화 증기압,  $T_r$ =환원온도이다.

$$\omega = -\log(P_{vpr})_{T_r=0.7} - 1.0 \quad (1)$$

Edmister[3]는 Clapeyron의 증기압식인 (2)식을 사용하여 편심계수를 계산하는

$$\ln P_{vp} = m - n/T \quad (2)$$

식을 제안하였다. 여기서 상수 m과 n을 소거하기 위하여 비점과 임계온도에서의 증기압 데이터를 사용하였다. 비슷한 방법으로 Lee와 Kesler[4]는 Pitzer의 증기압식인 다음의 (3)식을 이용하여 편심계수를 환원온도의 함수로 나타내었다.

$$\ln(P_{vp})_r = f^{(0)}(Tr) + \omega f^{(1)}(Tr) \quad (3)$$

여기서( $P_{vp}$ )<sub>r</sub>는 환원증기압이고  $f^{(0)}$ ,  $f^{(1)}$ 은 환원온도(Tr)만의 함수로 표현되며 Lee와 Kesler[4]에 의하여 관계식이 보고되었다. 최근 Chen 등[5]은 Antoine의 증기압식인 (4)식을 사용하여 편심계수의 상관관계

<sup>†</sup>E-mail: hkbac@yucc.yeungnam.ac.kr

유도하였다.

$$\ln P_{vp} = a - b/(T+c) \quad (4)$$

여기서 상수  $a, b, c$ 를 없애기 위해서는 3점의 증기압 데이터가 필요하나 Chen 등은 비점과 임계점의 두 점의 실험값을 사용하여 두 상수를 소거하고 나머지 하나의 상수는  $T_b/T_c$  ( $T_b$ =정상비점,  $T_c$ =임계온도)에 상관시킴으로써 편심계수를 일반화하였다. 많은 순수물질의 편심계수를 계산한 결과와 문헌값을 비교한 결과 Chen 등의 방법이 Edmister나 Lee와 Kesler의 방법 보다 월등히 우수함을 보고하였다.

Chen 등의 방법과 유사하게 본 연구에서는 Riedel[8]이 제안한 다음의 증기압식을 사용하여 편심계수를 계산하는 방법을 제시하였다.

$$\ln P_{vp} = A + B/T + C \ln T + DT^6 \quad (5)$$

여기서 물질에 따라 주어지는 4개의 상수  $A, B, C, D$ 를 다음과 같은 방법으로 소거하였다. 임계값과 (6)식의 Riedel상수( $\alpha_c$ )를 사용하고 또 임계값에서 Riedel상수를

$$\alpha_c = \frac{d \ln P_r}{d \ln T_r}, \quad \frac{d \alpha_c}{dT} = 0 \quad \text{at } T_r = 1.0 \quad (6)$$

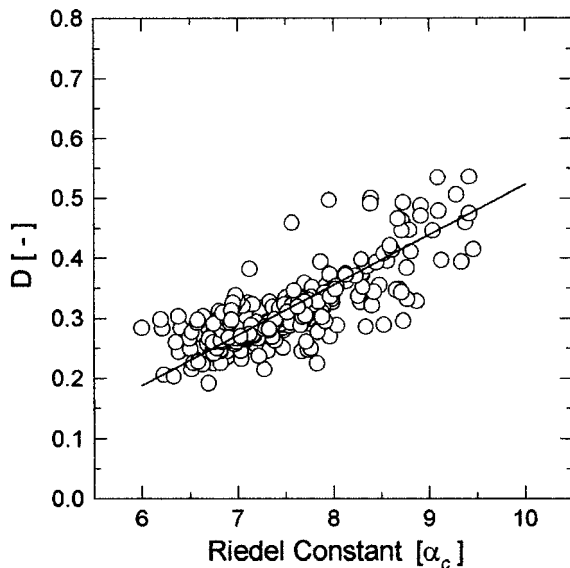


Fig. 1. Relation of Riedel constant and D in Riedel vapor pressure equation.

온도에 대하여 미분할 때 영이 되는 (6)식의 관계를 이용하여 3개의 상수가 소거되고 따라서 (5)식은

$$\ln P_{vp} = \alpha_c \ln T_r - D(36/T_r - 35 + 42 \ln T_r + T_r^6) \quad (7)$$

이 된다. 여기서  $P_{vp}$ 는 환원증기압이고  $\alpha_c$ 는 임계점에서의 Riedel상수이다. (6)식을 사용하여 D와  $\alpha_c$ 의 관계를 정립하기 위하여  $T_r=0.5$ 와  $T_r=0.7$ 에서 증기압데이터를 대입하면 각 물질에 대한  $\alpha_c$ 와 D의 값을 구할 수 있다. 409종의 다양한 순수물질에 대한  $\alpha_c$ 와 D를 plot한 것이 Fig. 1이다. Fig. 1로부터 D와  $\alpha_c$ 의 관계를 다음과 같이 1차의 상관관계식으로 나타내었다.

$$D = 0.0836\alpha_c - 0.31492 \quad (8)$$

(8)식을 (7)식에 대입하고 물성값 중에서 상대적으로 정확하다고 볼 수 있는 정상 비점데이터를 대입하여  $\alpha_c$ 를 계산하였다. 이 값은 임계점에서의 Riedel상수인  $\alpha_c$ 와 완전히 일치할 필요가 없으며 대부분 물질의 비점영역인  $T_r=0.5$ 와 0.7사이에서 증기압을 잘 표현할 수 있는  $\alpha_c$ 이다. 이  $\alpha_c$ 를 사용하여  $T_r=0.7$ 에서 증기압을 (7)식으로 계산하고 (1)식을 사용하여 편심계수  $\omega$ 를 계산하였다.

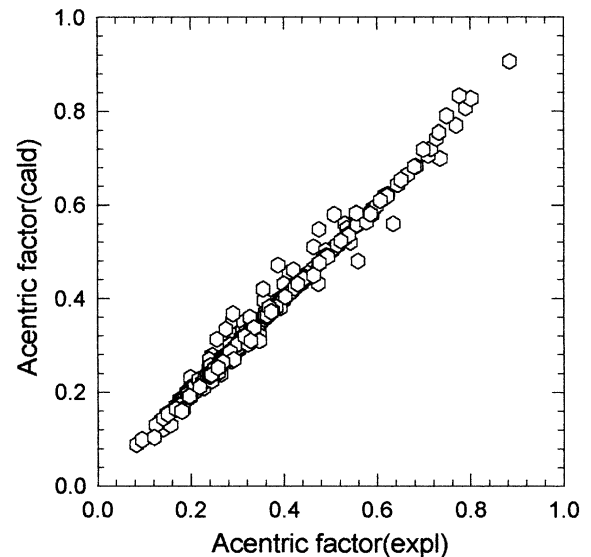


Fig. 2. Experimental acentric factor vs. calculated acentric factor by Riedel vapor pressure equation.

Table 1. Deviation between experimental and calculated acentric factor

Classification	Number of compound	Average absolute deviation[AAD %]			
		Edmister	Lee-Kesler	Chen	This work
Aliphatic hydrocarbons and cyclohydrocarbons	150	3.6	3.5	2.1	2.1
Aromatic hydrocarbons(included halides)	71	2.5	2.5	1.3	1.4
Halides	60	4.6	4.1	2.8	2.6
Alcohols	14	2.0	2.4	1.2	1.2
Esters	20	3.1	4.1	2.3	2.4
Ketones	14	2.5	3.6	1.9	1.6
Ethers	15	2.0	2.9	1.3	1.5
Aldehydes	7	7.4	9.8	8.2	8.8
Acids	7	2.2	2.3	1.6	1.4
Amines	15	6.6	7.5	6.3	6.0
Nitriles	6	3.6	3.7	2.4	2.7
Hetero compounds	32	4.1	3.0	1.3	1.7
Total	409	3.6	3.6	2.3	2.1

### 3. 결과 및 고찰

일반화된 Riedel의 증기압식 (7), (8)식을 사용하여 문헌값의 편심계수와 본 연구에서 제안한 방법으로 계산된 계산값의 차를 평균절대편차인 AAD %로 Table 1에 표시하였다. Edimister[3], Lee와 Kesler[4], Chen 등[5]의 방법과 본 연구에서 제안한 방법으로 계산한 결과를 비교하기 위하여 물질의 그룹별로 AAD %를 나타내었다. Table 1에서 알 수 있듯이 본 연구결과는 Antoine의 증기압식을 기초로 한 Chen 등의 방법과 비슷한 오차를 나타낸다. 그러나 Edimister, Lee와 Kesler의 방법으로 계산한 편심계수의 오차는 본 연구결과 보다 훨씬 크다. 여기서 사용된 임계온도, 정상비점, 편심계수의 문헌값 등의 물성값은 Reid 등[6], Kudchedker 등[7]의 데이터를 주로 사용하였다.

### 4. 결 론

Riedel의 증기압식으로부터 편심계수를 계산할 수 있는 상관관계식을 유도하였다. 이 관계식은 종래의 Edimister, Lee와 Kester, Chen 등의 방법과 비교하였으며 Chen 등의 방법과는 비슷하게, 그 밖의 방법보다 우수하게 편심계수를 추산할 수 있었다. 이 관계식은 각 물질의 정상비점과 임계값 만이 필요하다. 409종의 순수물질에 대한 계산값과 문헌값 차의 평균절대편차(AAD)는 2.1%이고 Chen 등이 제안한 방법에 의하면 2.3%, Edimister방법과 Lee와 Kesler방법에서는 각각 3.6%이었다.

### 감 사

본 연구는 동일문화장학재단의 일부 지원으로 수행되었음을 감사하게 알립니다.

### 참고문헌

1. Pitzer, K. S.: *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 3427(1955).
2. Pitzer, K. S., Lippman, D. M., Curl, R. F., Huggins, C. M. and Peter-

- son, D. E.: *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 3433(1955).
3. Edimister, W. C.: *Petrol. Refining*, **37**, 173(1958).
4. Lee B. I. and Kesler, M. G.: *AIChE J.*, **21**, 510(1975).
5. Chen, D. H., Dinivahi, M. V. and Jeng, C.-Y.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **32**, 241(1993).
6. Reid, R. C., Prausnitz, J. M. and Poling, B. E.: "The Properties of Gases & Liquids," 4th Ed., McGraw-Hill, New York, NY(1987).
7. Kudchadker, A. P., Alani, G. H. and Zwollinski, B. Z.: *Chem. Rev.*, **68**, 659(1980).
8. Riedel, L.: *Chem.-Ing.-Tech.*, **26**, 83(1954).
9. Passut, C. A. and Danner, R. P.: *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **13**, 365(1973).
10. Henry, W. P. and Danner, R. P.: *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **17**, 373(1978).
11. Kesler, M. G. and Lee, B. I.: *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **18**, 49(1979).
12. Ambrose, D.: "Vapor-Liquid Critical Properties," NPL Report Chem. 107, National Physical Laboratory, Division of Chemical Standards, Teddington, England(1980).
13. Lin, C. T., Brule, M. R., Young, F. K., Starling, K. E. and Chao, J.: *Hydrocarbon Process.*, Aug., 117(1980).
14. Lin, C. T., Brule, M. R., Young, F. K., Starling, K. E. and Chao, J.: *Hydrocarbon Process.*, Nov., 225(1980).
15. Daubert, T. E. and Danner, R. P.: "Data Compilation: Table of Properties of Pure Compounds," AIChE, NY(1985).
16. Watanasiri, S., Owens, V. H. and Starling, K. E.: *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **24**, 294(1985).