

노난 이성질체의 증기압 예측

김만호 · 정재관[†]

성균관대학교 화학공학과
(1999년 12월 3일 접수, 2000년 6월 13일 채택)

Prediction of Vapor Pressure of Nonane Isomers

Man-Ho Kim and Jaygwan G. Chung[†]

Department of Chemical Engineering, Sungkyunkwan University, Suwon 440-746, Republic of Korea
(Received 3 December 1999; accepted 13 June 2000)

요 약

문헌을 통해 발표된 노난 이성질체의 증기압 실험치를 이용하여 환산형태의 Zia-Thodos 증기압 방정식의 상수 A, B, C, D와 지수 n을 결정함으로써 12개의 노난 이성질체의 증기압을 예측하였다.

$$\log P_r = A + \frac{B}{T_r} + \frac{C}{T_r^2} + DT_r^3$$

오차분석법에 의해 위 식에 적용되는 노난 이성질체의 각 물질에 대한 가장 정확한 지수와 4개의 상수를 얻었다. 위 식을 통해 각 물질의 증기압을 얻기 위하여 정상 끓는점, 임계압력 및 임계온도만 필요하며, 그 결과 12개의 노난 이성질체의 445개의 증기압 실험치에 대해 0.23%의 총 평균편차를 얻었다.

Abstract – Experimental vapor pressure data reported in the literature for twelve nonane isomers have been rigorously analyzed and used to determine the constants A, B, C, D, and exponent of the following vapor pressure equation in the form of reduced vapor pressure and reduced temperature, proposed by Zia and Thodos:

$$\log P_r = A + \frac{B}{T_r} + \frac{C}{T_r^2} + DT_r^3$$

According to varying exponent n all four constants have been obtained for nonane isomers by the error analysis. This has provided us with the best n and four constants for each material. In order to obtain the calculated vapor pressure by the above equation for each constants, only normal boiling point and the critical pressure and critical temperature are necessary to get an overall average deviation of 0.23% for 445 experimental vapor pressure points consisting of twelve nonane isomers available in the literature.

Key words: Vapor Pressure, Nonane Isomer, Simulation

1. 서 론

단순한 실험실 규모의 실험공정에서 실제의 화학공정을 설계할 때의 화학공학자들의 역할은 화학공장이 경제적으로 성공할 수 있게 안전하고 효율적으로 조업할 수 있는 공정변수에 대한 정확한 선택 여부에 달려 있다고 할 수 있다. 이러한 변수들을 결정하기 위하여 사용되어지는 장치에 요구되는 물질의 증기압, 증발열, 열용량, 밀도, 점도, 열전도도와 같은 온도에 영향을 받는 물성을 알아야 한다. 따라서 물질의 특성에 관한 정확한 상관계를 연구하는 것은 화학공학자들에게는

중시해야 할 분야중의 하나이며 지금까지 기존의 발견되거나 합성된 물질에 대한 연구가 지속되어져 왔다. 이러한 물질에 대한 연구가 중요함에도 불구하고 측정하기 위한 실험장치와 실험시간에 대한 어려움으로 19세기 이후부터는 온도와 압력 등의 상관성을 연구하여 수학적인 방정식으로 나타냄으로써 물성을 예측하려는 시도가 계속되어져 왔다.

액상과 증기상이 서로 공존하는 평형상태에 있을 때 증기는 일정한 압력을 나타내는데 여기서의 압력을 증기압이라 하며 한 물질의 삼중점과 임계점 사이의 전구간에서만 정의된다. 증기압과 온도간의 상관관계는 유체에 대한 상의 거동을 연구하는데 필요하며 화학공업 전반에서 활용되어질 뿐만 아니라 특히 증류, 흡착 등의 분야에서는 반드시 선행되어져야 하는 기초분야이다. 이들 두 열역학적 성질의 함수관계는

[†]E-mail: jgchung@yurim.skku.ac.kr

이처럼 중요하지만 모든 온도구간에서의 증기압 실험치를 얻는다는 것은 쉬운 일이 아닐 뿐더러 실험 가능하더라도 그것을 측정하기 위해 많은 시간과 비용을 투자한다는 것은 효율성이 없기 때문에 이미 발표된 실험 측정치를 이용하여 두 성질의 상관관계를 유지하는 것은 매우 절실하다 할 수 있다.

지금까지 발표된 증기압 방정식 중에서 몇 가지를 살펴보면, 증기압과 온도사이의 함수관계는 상평형의 열역학적 표현식인 Clapeyron의 관계식으로부터 유도된다[1]. 이 식을 적분하는 과정에서 많은 가정을 통하여 여러 가지 형태의 증기압 방정식이 나타나게 되는데 ΔH 와 ΔV 가 일정하다는 가정에 의해 Clausius-Clapeyron 증기압 방정식이 유도되었고[2] 이 식은 환산온도(T_r)가 0.6 이상인 범위에서 부분적으로 타당할 뿐 신뢰도는 낮다. Clapeyron식의 수정식으로 10 mmHg<P<1,500 mmHg에서만 사용 가능한 Antoine식은 사용하기 편리하고 이 범위에서의 높은 정확성 때문에 지금까지 많이 사용되어진다. Rankine-Kirchhoff 방정식은 Clapeyron식의 ΔH 가 온도에 무관하다는 대신 ΔH 가 온도에 직선적으로 변한다는 가정하에 얻어진 식이다[2]. Riedel의 방정식은 Rankine-Kirchhoff 증기압 방정식에 새로운 매개변수를 하나 더 추가하여 직선이 아닌 곡선의 형태로 발표되었고, 이외 Pitzer의 전계식으로부터 유도된 Lee-Kesler 증기압 방정식, Miller 증기압 방정식 등이 있고, Frost-Kalkwarf에 의해 발표된 증기압 방정식은 그 정확도는 인정되었으나 양변에 압력항이 모두 있어 사용하기가 불편하다[2-4]. Thodos에 의해 1950년에 발표된 식[5]은 보통 압력에서 낮은 압력까지의 범위에서 높은 정밀성을 보이나 높은 압력에서 신뢰도가 낮기 때문에 1974년에 Zia와 Thodos에 의해 Thodos식의 높은 압력에서의 낮은 신뢰도를 보완하기 위해서 하나의 항을 추가한 식이 발표되었고[6] 1983년에는 앞에 열거한 많은 방정식이 McGarry에 의해 소개되기까지 이르렀다[7]. 지금까지 발표된 증기압 예측에 관한 문헌을 살펴보면 순수 액체에 관한 연구에서부터 n-butane 등의 n-알칸, isobutane 등의 알칸 이성질체, 알콜 등 여러 가지 물질에 대한 연구 등 정확한 증기압을 예측하려는 노력이 오랫동안 지속되어 왔다.

본 논문은 이들을 이어 nonane isomer에 관한 증기압에 대해 연구하였다. Nonane은 알칸계열에서 탄소가 9개인 물질이며 알칸은 파라핀계 탄화수소로서 전혀 관능기를 가지지 않기 때문에 이들의 화합물은 일반적인 실험조건하에서는 상당히 불활성이고 그들의 반응성의 부족함에 의해 확인된다. 천연가스 혹은 석유로부터 얻어지는 가솔린의 대부분은 알칸계열의 저분자 화합물이기 때문에 연료로서 공업적 의의가 매우 크다고 할 수 있고 알칸의 계열인 nonane isomer의 증기압에 대한 연구는 위에 서술한 내용의 기초로서 중요하다고 할 수 있다. 본 연구에서는 Zia-Thodos식을 이용하여 nonane isomers의 증기압을 예측하는 방정식을 구하였다.

2. 이 론

2-1. 증기압 방정식

증기압 방정식을 소개하는 여러 문헌[7, 8]을 살펴보면 많은 증기압 방정식들은 열역학의 기본적인 관계를 설명하는 Gibbs 에너지 관계식에서 유도되는 Clapeyron 증기압 방정식에서부터 시작하는 것을 볼 수 있다. 이제부터 Clapeyron 증기압 방정식으로부터 유도되는 방정식을 소개한다.

2-1-1. Clausius-Clapeyron 증기압 방정식

몇 가지 가정을 이용하여 Clapeyron식으로부터 Clausius-Clapeyron식 [식 (1)]을 유도하여 보면

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{(RT^2/P)\Delta Z} \quad (1)$$

또는

$$\frac{d \ln P}{d(1/T)} = -\frac{\Delta H}{R\Delta Z} \quad (2)$$

여기서, ΔZ =온도 T에서 증기와 액체사이의 압축인자(compressibility factor)의 차

$$= Z_V - Z_L$$

$$= \frac{P}{RT}(V_V - V_L)$$

R=기체 상수

이 식의 배경이 되는 가정은 저압에서만 타당성이 인정되며 식 (2)를 적분한 결과는 다음 식과 같다.

$$\ln P = A - \frac{B}{T} \quad (3)$$

여기서, A=상수

$$B = \Delta H/(R\Delta Z) = \text{상수}$$

식 (3)을 분석하면 환산온도(T_r)가 0.6 이상인 범위에서 구한 증기압 P는 부분적으로 인정되며 사용한 가정으로 인해 낮은 압력에서만 적용되며 전체적으로 정확도가 매우 낮다.

2-1-2. Antoine 증기압 방정식

1888년 발표된 Antoine 증기압 방정식 [2]은 식 (3)의 수정식으로서 10 mmHg<P<1,500 mmHg인 범위에서만 이용 가능한 식으로 오늘날까지 널리 사용되어 지고 있으며 다음과 같이 표현된다.

$$\ln P = A - \frac{B}{T+C} \quad (4)$$

여기서, A, B, C=상수

식 (4)에서 C=0일 때는 Clausius-Clapeyron식이 되며 상수 A, B, C는 물질에 따라 달라지며 적용범위가 부분적이지만 이 범위에서는 높은 신뢰도를 가지고 있다.

2-1-3. Rankine 또는 Kirchhoff 증기압 방정식

Clausius-Clapeyron식에서 ΔZ 는 상수이며 ΔH 가 온도에 직선적으로 변한다는 가정으로부터 출발한다. 즉,

$$\Delta H = a + bT \quad (5)$$

위의 ΔH 를 식 (2)에 넣어 적분하면 다음과 같다.

$$\ln P = A + \frac{B}{T} + C \ln T \quad (6)$$

여기서, A, B, C=상수

지금까지 2개 또는 3개의 상수를 갖는 증기압 방정식들에 대하여 검토하였으나 이 식들은 가정들이 단순하며 삼중점과 임계점 사이의 온도 범위에서 증기압을 예측하기에는 그 정확도가 떨어지므로 정확도를 높이기 위해 새로운 가정들을 포함하는 식들에 대해서 살펴본다.

2-1-4. Riedel 증기압 방정식

Riedel은 ΔH 가 $T_r=0.6$ 이상인 온도 영역에서 온도의 변화에 대해 곡선 형태로 나타나고 ΔZ 도 1이 아니라는 가정 하에 식 (6)에 새로운 항을 첨가하여 다음과 같은 식을 발표하였다[8, 9].

$$\ln P = A + \frac{B}{T} + C \ln T + DT^6 \quad (7)$$

여기서, A, B, C, D=상수

식 (7)의 상수들을 결정하기 위하여 새로운 매개변수 α 를 도입하여

다음과 같이 정의하였으며[8]

$$\alpha \equiv \frac{d \ln P_r}{d \ln T_r} \quad (8)$$

T⁶항은 증기압 곡선의 고온부분에서 변곡되는 부분을 설명하기 위하여 도입되어진 것으로 보인다.

2-1-5. Frost-Kalkwarf 증기압 방정식

Frost-Kalkwarf의 증기압 방정식[8]은 실험 측정치를 이용하여 $\log P$ vs. $1/T$ 를 도시하였을 때 미소하게 나타나는 굴곡의 반전현상(phenomena of the reversal in curvature)을 직선적 변화로 간주하였고 ΔH 에 대해서는 식 (5)를, ΔV 에 대해서는 van der Waals 상태 방정식으로부터 구한 증기의 체적을 이용하여 Clausius-Clapeyron식을 적분하여 다음과 같은 증기압 방정식을 유도하였다.

$$\ln P = A + \frac{B}{T} + C \ln T + \frac{DP}{T^2} \quad (9)$$

여기서, A, B, C, D=상수

D는 van der Waals 상수 a에 비례한다.

또한 식 (9)에 상수 D값은 가정에 따라서 van der Waals 상수와 임계특성을 연관시켜서 다음과 같은 관계식을 만들었다.

$$D = \frac{a}{R^2} = \frac{27T_c^2}{64P_c} \quad (10)$$

여기서, a=van der Waals 상수

그러나 식 (9)를 이용하기 위해서는 양변에 압력 P가 있으므로 시행 오차법을 이용해야 되는 불편함이 있다.

2-1-6. Miller 증기압 방정식

Miller[4]는 증기압 곡선에서 굴곡의 반전현상을 설명하기 위해 증기압을 온도에 대한 삼차 다항식으로 나타내었다.

$$\ln P_r = A + \frac{B}{T} + CT + DT^3 \quad (11)$$

여기서, A, B, C, D=상수

식 (11)은 다음과 같이 표시된다.

$$\ln P_r = -\frac{G}{T_r} [1 - T_r^2 + k(3 + T_r)(1 - T_r)^3] \quad (12)$$

여기서, $G=0.4835+0.4605h$ (13)

$$k = \frac{h/G - (1 + T_r)}{(3 + T_r)(1 - T_r)^2} \quad (14)$$

$$h = T_{r1} \frac{\ln P_c}{1 - T_{r1}} \quad (15)$$

식 (12)는 Riedel-Plank-Miller 관계식이라고도 하고, Reid와 Sherwood에 따르면 Miller식은 유기물이나 무기물 모두의 증기압을 구하는데 이용되어지며 주어진 온도에서 압력을 구하는데 반복절차가 필요하지 않다.

2-1-7. Thodos 증기압 방정식

1955년 Thodos는 보통의 압력에서 낮은 압력까지의 범위에서 매우 높은 정확성을 보여주는 식을 발표하였다[10].

$$\log P = A + \frac{B}{T} + \frac{C}{T^2} \quad (16)$$

여기서, A, B, C=상수

2-1-8. Zia-Thodos 증기압 방정식

위에서 언급한 Thodos 증기압 방정식은 높은 압력에서 다소 정밀도

가 떨어진다. 그로 인해 Zia와 Thodos[6]는 1974년 높은 압력에서 오차를 보정하는 항을 추가한 식을 발표하였다.

$$\log P_r = A + \frac{B}{T_r} + \frac{C}{T_r^2} + DT_r^n \quad (17)$$

여기서, A, B, C, D=상수

n=지수

2-2. 수치해석

식 (17)에 의해 증기압을 계산하기 위해서는 먼저 지수 n과 상수 A, B, C, D를 결정한 후 이들 관계를 이용하여 온도만의 함수로 표현되는 증기압 방정식을 구하여야 한다. 식 (17)을 임계점에 적용하면 $T_r=1$, $P_r=1$ 이므로

$$A+B+C+D=0 \quad (18)$$

식 (18)을 식 (17)에 대입하면 다음과 같이 표현된다.

$$\log P_r = B \left[\frac{1}{T_r} - 1 \right] + C \left[\frac{1}{T_r^2} - 1 \right] + D [T_r^n - 1] \quad (19)$$

식 (19)의 상수를 결정하기 위하여 앞에서 소개했던 Riedel의 정의[8]에 의해

$$\alpha \equiv \frac{d \ln P_r}{d \ln T_r} \quad (20)$$

$$\alpha = -2.303 \left[\frac{B}{T_r} + 2 \frac{C}{T_r^2} - Dn T_r^{n-1} \right] \quad (20)$$

따라서

$$\frac{d\alpha}{dT_r} = 2.303 \left[\frac{B}{T_r^2} + 4 \frac{C}{T_r^3} + Dn^2 T_r^{n-1} \right] \quad (21)$$

Plank와 Riedel의 연구 결과의 제안[8]을 따르면 임계점에서는 $d\alpha/dT_r=0$ 이므로 식 (21)은 다음과 같이 표현된다.

$$B = -4C - Dn^2 \quad (22)$$

식 (22)를 다시 식 (19)에 적용하면 상수 C, D만으로 표현된 식을 얻을 수 있다.

$$\log P_r = C \left[3 - \frac{4}{T_r} + \frac{1}{T_r^2} \right] + D \left[T_r^n - \frac{n^2}{T_r} + n^2 - 1 \right] \quad (23)$$

식 (23)에 임의의 기준점(T_{r1} , P_{r1})을 대입하면

$$\log P_{r1} = C \left[3 - \frac{4}{T_{r1}} + \frac{1}{T_{r1}^2} \right] + D \left[T_{r1}^n - \frac{n^2}{T_{r1}} + n^2 - 1 \right] \quad (24)$$

을 얻는다. 식 (23)에서 식 (24)를 빼면

$$Y = C + DX \quad (25)$$

$$\text{여기서, } X = \frac{(T_r^n - T_{r1}^n) - n^2 \left(\frac{1}{T_r} - \frac{1}{T_{r1}} \right)}{\left(\frac{1}{T_r^2} - \frac{1}{T_{r1}^2} \right) - 4 \left(\frac{1}{T_r} - \frac{1}{T_{r1}} \right)} \quad (26)$$

$$Y = \frac{\log \frac{P_r}{P_{r1}}}{\left(\frac{1}{T_r^2} - \frac{1}{T_{r1}^2} \right) - 4 \left(\frac{1}{T_r} - \frac{1}{T_{r1}} \right)} \quad (27)$$

식 (25)를 이용하여 temperature modulus X와 vapor pressure modulus

Table 1. Normal boiling point, critical point, and reference of nonane isomers

Substance	T_b (K)	T_c (K)	P_c (mmHg)	Reference
n-nonane	423.97	595.4	17153.2	5, 11, 13, 14, 15
4-methyloctane	415.59	593.9	17768.8	11
2,2-dimethylheptane	405.97	582.5	17776.4	11
2,5-dimethylheptane	409.15	581.7	17776.4	11
3,5-dimethylheptane	408.85	592.4	18445.2	11
2-methyl-4-ethylhexane	406.95	588.2	18316.0	11
2,2,4-trimethylhexane	399.69	580.8	18452.8	11
2,3,4-trimethylhexane	412.11	598.2	19352.0	11
3,3-diethylpentane	419.34	621.8	21287.6	11, 13
2,2-dimethyl-3-ethylpentane	406.99	595.7	19995.6	11
2,2,3,3-tetramethylpentane	413.44	593.9	21158.4	11, 13
2,3,3,4-tetramethylpentane	414.71	602.1	21074.8	11, 13

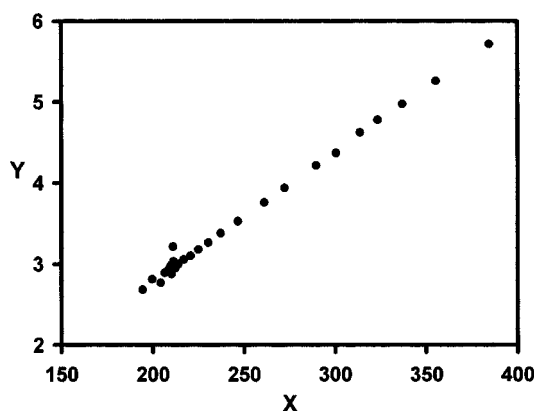


Fig. 1. Linear relationship between moduli X and Y for 2,3,4-trimethylhexane(n=15.2).

Y를 계산하여 절편 C와 기울기 D인 상수 C와 D를 얻을 수 있다. Y값은 식 (27)에 의해 얻어지나 X값은 임의의 n값을 설정하여 식 (25)에 가장 부합되는 n을 선택한 후 식 (26)으로부터 얻을 수 있다.

3. 결과 및 고찰

증기압 방정식 식 (17)에서 여러 가지 조작을 통하여 상수 A, B, C, D를 결정하는 과정을 보면 상수 C와 D, 그리고 지수 n으로 표현되는 식 (23)이 유도되는 것을 알 수 있다. 식 (24)에 사용된 임의의 기준점은 어떠한 믿을 만한 실험치라도 사용이 가능하나 이용의 편리성 때문에 여러 문헌에서 소개하고 있는 정상 끓는점을 사용하였고 임계점, 참고문헌과 함께 Table 1에 표시하였다. 상수 C와 D를 결정하기 위해 임의의 지수 n값을 적용한 후 X와 Y를 구하여 일차방정식에 가장 잘 적용되는 방법을 선택하였는데 예를 들면 n=15.2일 때 2,3,4-trimethylhexane의 계산된 X와 Y를 도시하여 Fig. 1에 나타내었다.

Fig. 1을 살펴보면 X축에 기준점으로 선택한 정상 끓는점 부근(X=210)에서 Y값이 발산하는 것을 볼 수 있는데 이것은 임의의 기준점이 불연속점이 되는 것을 표시한다. L'Hospital's rule을 불연속점에 적용하여 불연속점의 X값을 구하면 아래와 같이 된다.

$$\frac{\frac{d}{dT_r} \left[(T_r^n - T_{r1}^n) - n^2 \left(\frac{1}{T_r} - \frac{1}{T_{r1}} \right) \right]}{\frac{d}{dT_r} \left[\left(\frac{1}{T_r^2} - \frac{1}{T_{r1}^2} \right) - 4 \left(\frac{1}{T_r} - \frac{1}{T_{r1}} \right) \right]} = \frac{nT_r^{n+2} + n^2 T_r}{4T_r - 2} \quad (28)$$

이 불연속점의 값은 기준점에 대하여 n=15.2일 때

$$T_{rb} = \frac{T_b}{T_c} = \frac{412.11}{598.2} = 0.6889$$

따라서 불연속점의 X값은

$$\lim_{T_r \rightarrow T_{rb}} X = \lim_{T_r \rightarrow 0.6889} \left[\frac{nT_r^{n+2} + n^2 T_r}{4T_r - 2} \right] = 210.6782$$

가 된다. Fig. 1에서 표시된 관계는

$$Y = -0.3753473531 + 0.0158744786X$$

로서, C = -0.3753473531, D = 0.0158744786이 된다.

이렇게 상수 C와 D는 n의 변화에 따라 나타나는 X와 Y의 1차 방정식으로부터 구해지며 이 두 상수를 식 (18)과 (22)에 적용하여 상수 A와 B를 산출한다.

이렇게 구해지는 상수 A, B, C, D는 n값에 따라 식 (17)에 대입되어 증기압을 예측할 수 있는 방정식이 완성되며 이 증기압 방정식들로부터 계산된 증기압 계산치는 n값에 따라 오차분석을 되풀이하여 각 물질에 대한 오차가 최소로 되는 최적의 n값을 구하게 된다. 위에 서술한 내용의 예로서 상수 A, B, C, D와 최적의 n을 2,3,4-trimethylhexane에 대하여 적으면 다음과 같다.

Best n = 15.2

$$A = 2.525722998$$

$$B = -2.166250123$$

$$C = -0.3753473531$$

$$D = 0.0158744786$$

$$\% \text{ error} = 0.35\%$$

위에서 얻어진 percent error는 식 (17)로부터 계산된 증기압과 실험 측정된 증기압을 다음과 같은 식을 통하여 평균편차로 구해질 수 있다.

$$\text{Average deviation}(\%) = \frac{\sum_{i=1}^N \left[\frac{|P_{exp,i} - P_{calc,i}|}{P_{exp,i}} \times 100 \right]}{N} \quad (29)$$

여기서 N = data 개수

이렇게 하여 nonane isomer에 대한 최소의 편차를 나타내는 지수(n), 평균편차, 상수 A, B, C, D, 그리고 전체 평균편차를 Table 2에 나타내었다. Table 2에서 보면 전체 평균편차는 0.23%로 기존의 연구[12]에서 보여주는 전체 평균편차(0.78%)와 비교할 때 정밀도가 향상되었음을 알 수 있다. 위의 과정에 의한 결과의 예로서 2,3,4-trimethylhexane

Table 2. Vapor pressure constants with average deviation

Substance	Best n	Number of data points	A	-B	-C	D	Average deviation(%)
n-nonane	9.6	90	2.379597164	1.877986988	0.5646588315	0.0630486559	0.07
4-methyloctane	9.5	28	2.158185374	1.611533491	0.6083000091	0.0616481257	0.55
2,2-dimethylheptane	16.5	28	2.425584590	2.039336453	0.4459869540	0.0597388167	0.42
2,5-dimethylheptane	8.0	26	2.103911618	1.580071190	0.5850976425	0.0612572150	0.82
3,5-dimethylheptane	24.0	26	3.167063280	3.003112216	0.5224933066	0.0609819441	0.41
2-methyl-4-ethylhexane	17.2	26	2.260428382	1.793769642	0.5293261707	0.0626674303	0.41
2,2,4-trimethylhexane	6.5	28	2.076030065	1.613336066	0.5220008313	0.0593068321	0.61
2,3,4-trimethylhexane	15.2	26	2.525722998	2.166250123	0.3753473531	0.0158744786	0.35
3,3-diethylpentane	14.8	47	2.365025731	2.042566082	0.3776132709	0.0541536224	0.08
2,2-dimethyl-3-ethylpentane	6.7	26	2.269096213	1.871170335	0.4557677725	0.0578418943	0.45
2,2,3,3-tetramethylpentane	1.6	48	2.296935053	1.962583058	0.3893518451	0.0549998506	0.32
2,3,3,4-tetramethylpentane	4.3	46	2.331919995	2.001844360	0.3854447501	0.0553691150	0.11
Total		445					0.23*

*Overall average deviation

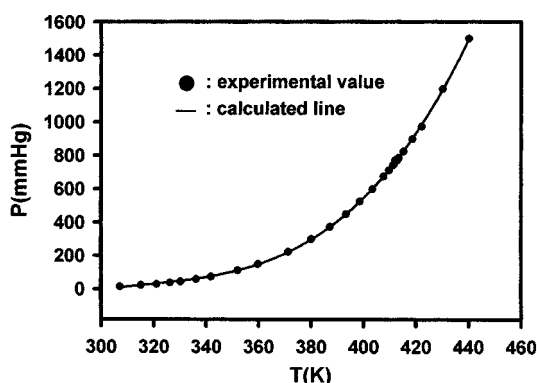


Fig. 2. Calculated and experimental vapor pressures for 2,3,4-trimethylhexane.

의 증기압 계산치와 실험치를 Fig. 2에 나타내었는데 거의 일치함을 볼 수 있으며 본 논문의 각 계산 과정은 Turbo C++를 사용하여 수행되어졌다.

4. 결 론

연구 결과를 종합해 보면 다음과 같다.

문헌에서 찾은 12개의 nonane isomer의 실험측정치 445개를 활용하여 Zia-Thodos 증기압 방정식으로부터 상수 및 지수 n 을 결정하기 위해 분석하였다.

$$\log P_r = A + \frac{B}{T_r} + \frac{C}{T_r^2} + DT_r^n$$

지수 n 의 변화에 따른 위식의 상수 A, B, C, D들이 nonane isomer 각각에 대해 오차분석을 통해 결정되었다. 증기압 방정식에 의해 각 물질의 증기압을 구하기 위해서는 정상 끓는점, 임계온도, 그리고 임계압력만 필요하고, 이 결과 12개의 nonane isomer의 증기압 실험측정치 445개에 대한 전체 평균편차는 0.23%로 기존의 연구[12]에서 보여주는 전체 평균편차(0.78%)와 비교할 때 정밀도가 향상된 것을 알 수 있다.

사용기호

- a : van der Waals' constant
a, b : coefficients, Eq. (5)

- A, B : coefficients, Eq. (3)
A, B, C : coefficients, Eqs. (4), (6), and (16)
A, B, C, D : coefficients, Eqs. (7), (9), and (11)
P : pressure [atm]
 P_b : normal boiling point pressure [atm]
 P_c : critical pressure [atm]
 P_r : reduced pressure, P/P_c
 P_{r1} : reduced normal boiling point pressure, P_b/P_c
T : temperature [K]
 T_b : normal boiling point temperature [K]
 T_c : critical temperature [K]
 T_r : reduced temperature, T/T_c
 T_{r1} : reduced normal boiling point temperature, T_b/T_c
X : temperature modulus, Eq. (26)
Y : vapor pressure modulus, Eq. (27)
Z : compressibility factor, Eqs. (1) and (2)

그리스 문자

- a : $d(\ln P_r)/d(\ln T_c)$, Eq. (8)

참고문헌

- Smith, J. M., Van Ness, H. C. and Abbott, M. M.: "Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics," 5th ed., McGraw-Hill, New York, NY(1996).
- Reid, R. C., Prausnitz, J. M. and Poling, B. E.: "The Properties of Gases and Liquids," 4th ed., McGraw-Hill, New York, NY(1987).
- Lee, B. I. and Kesler, M. G.: *AIChE J.*, **21**, 510(1975).
- Miller, D. G.: *J. Phys. Chem.*, **68**, 1399(1964).
- Thodos, G.: *Ind. Eng. Chem.*, **42**, 1514(1950).
- Zia, T. and Thodos, G.: *Can. J. Chem. Eng.*, **52**, 630(1974).
- McGarry, J.: *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **22**, 313(1983).
- Reid, R. C., Prausnitz, J. M. and Sherwood, T. K.: "The Properties of Gases and Liquids," 3rd ed., McGraw-Hill, New York, NY(1977).
- Perry, R. H. and Green, G.: "Perry's Chemical Engineers' Handbook," 7th ed., McGraw-Hill, New York, NY(1997).
- Thodos, G.: *AIChE J.*, **1**, 168(1955).
- Rossini, F. D., Pittzer, K. S., Arnett, R. L., Braun, R. M. and Pimental, G. C.: Am. Petroleum Inst. Proj. 44, Carnegie Press, Pittsburgh(1953).

12. Sondak, N. E. and Thodos, G.: *AIChE J.*, **2**, 347(1956).
13. Forziati, A. F., Norris, W. R. and Rossini, F. D.: *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, **43**, 555(1949).
14. Perry, R. E. and Thodos, G.: *Ind. Eng. Chem.*, **44**, 1649(1952).
15. Willingham, C. B., Taylor, W. J., Pignocco, J. M. and Rossini, F. D.: *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, **35**, 219(1945).