

## 석탄 유분에 대한 물성예측식 개발 및 공정에 대한 연구

오준성 · 이의수 · 박상진<sup>†</sup>

동국대학교 생명화학공학과  
100-715 서울시 중구 필동 3가 26  
(2005년 3월 16일 접수, 2005년 5월 9일 채택)

### Thermodynamic Correlations for Predicting the Properties of Coal-Tar Fractions and Process Analysis

Jun Sung Oh, Euy Soo Lee and Sang Jin Park<sup>†</sup>

Department of Chemical Engineering, Dongguk University, 3-26, Pil-dong, Choong-gu, Seoul 100-715, Korea  
(Received 16 March 2005; accepted 9 May 2005)

#### 요 약

회분식 증류 공정을 모델링하기 위해서는 평형상수와 엔탈피값이 필요하며 이 값들은 열역학적인 계산 방법에 의해 계산된다. 석탄 유분인 coal tar의 경우에는 성분이 다양하고 coal tar내의 성분을 대부분 알 수 없으므로 가상성분으로 만들어 적절한 물성예측식을 사용하여 물성값을 계산해 주어야 한다. 본 연구에서는 기존의 물성예측식에 의해 계산된 값과 이미 알려진 coal tar 유분의 실제물성값의 차이를 기 개발된 물성예측식에 대해 비교하였고 물성예측식에 필요한 2개의 parameter(NBP, SG)대신 1개의 변수(NBP)를 사용하여 간단한 물성예측식을 도출하였다. 또한 이상 기체 열용량 예측식의 경우에도 같은 방법을 적용하였다. 개발된 물성 예측식 및 회분식 증류공정프로그램은 coal tar계에 적용하여 coal tar 중 유효성분 분리를 위해 효율적으로 적용할 수 있다 하겠다.

**Abstract** – Full-scale utilizations of batch separation process often require knowledge about thermodynamics and correlation techniques of physical properties of complex mixture consisting of a great number of many unknown components. Various empirical correlations have been proposed to predict the physical properties mostly about the pseudo-component of petroleum. In this study, one parameter correlations are developed for the calculations of the critical physical properties and ideal heat capacity of the pseudo-component of coal tar fractions. Developed model can provide a tool for the design and operations for the batch distillation of coal tar mixture.

**Key words:** Batch Process, Pseudo Component, Properties, Coal Tar

#### 1. 서 론

석탄 유분에 대한 회분식 공정은 현대에 들어 생활 수준의 향상에 따른 소비자들의 다양한 요구와 고급화되고 있는 시장상황의 변화로 인하여 다양한 규격의 고부가가치의 제품생산에 대한 중요성이 점차 주목을 받기 시작함에 따라 회분식 공정의 중요성이 커지고 이에 관한 연구가 점차 활기를 띄게 되었다. 이는 회분식 공정이 공정운용의 유연성을 가지고 있으므로 불확실한 수요에 대비하기 위한 공정운용 전략의 설정 및 다품종 소량생산에 적합한 장점을 가지고 있기 때문이다. 또한 회분식 증류는 종종 작은 규모의 product를 얻고자 하는데 사용된다. Side product가 없는 경우, 연속식 증류탑이 증류되는 성분의 수보다 하나 적은 갯수의 탑을 요구하는데 반하여 회분식 증류탑은 하나의 탑만을 가지고도 다성분 혼합물을

분리하는데 사용될 수 있다. 회분식 증류공정에서는 에너지 소비면에서 보면 연속식에서보다 더 많지만 작은 규모와 고가치 product에서의 에너지 비용은 경제성에서 연속식보다 더 우수하다.

일반적 분리공정의 단계에서 목적으로 하는 순도를 갖는 최종제품의 생산을 위하여는 여러 가지 방법이 있을 수 있으나, 가장 일반화되고 보편적으로 받아들이고 있는 공정이 증류공정이다. 현재 대부분의 공정에서 최종 혹은 중간제품의 분리를 위하여는 증류공정이 채택되고 있다. 하지만 회분식 증류의 비정상상태의 거동 때문에 이를 모델링하고 그것을 계산해 내는 것이 매우 복잡하여 많은 시간과 노력이 요구된다. 지금까지는 여러 문헌에 소개되고 있는 여러방법들이 있지만 아직도 연구가 미비한 실정이다. 또한 상용화되고 있는 software package들도 그다지 많지 않으며 아직도 많은 연구가 활발히 이루어지고 있는 중이다.

석탄 건류시 얻게 되는 coal tar는 정밀화학 중간체의 원료가 되는 각종 유기화학물들이 다량 함유되어 있다. 증류 분리 정제의 방

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: sjpark@dgu.edu

법으로는 생산품의 종류, 규격에 따라 증류 혹은 용매추출증류법이 사용되어진다. 용매추출증류법은 coal tar를 분리하기에는 경제성이 없는 것으로 판단되며, 증류의 경우 통상적인 연속증류에 의하여 유효성분을 분리하는 것은 성분간의 비점 차이가 크지 않음으로 인하여 높은 단수가 요구될 것으로 예상되고 성분이 다양하여 여러개의 증류탑이 필요하므로 초기 투자비가 과다하게 되어 경제성이 없을 것으로 추정된다. 따라서, 본 연구에서는 소량생산에 적합하고, 원료의 성분이 일정치 않은 경우에도 공정의 운용성이 높은 회분식 증류 분리정제법에 의하여 coal tar 중 유효성분을 분리하고자 한다.

석탄 유분에 대한 회분식 증류 공정을 모델링하기 위해서는 평형상수와 엔탈피값이 필요하며 이 값들은 열역학적인 계산 방법에 의해 계산된다. 평형상수와 엔탈피값을 계산하기 위하여 계산하고자 하는 성분에 대한 물성값( $T_c$ ,  $P_c$ , MW, ...)이 필요하며 순수한 성분의 경우에는 성분마다 고유의 물성값을 가지지만 coal tar의 경우에는 성분이 다양하고 coal tar내의 성분을 대부분 알 수 없으므로 가상성분으로 만들어 적절한 물성예측식을 사용하여 물성값을 계산해 주어야 한다. 본 연구에서는 기존의 물성예측식에 의해 계산된 값과 이미 알려진 coal tar 유분의 실제물성값의 차이를 각 물성예측식에 대해 비교하여 coal tar에 적합한 물성예측식을 선택하였고 물성예측식에 필요한 2개의 parameter(NBP, SG) 중 측정이 어려운 SG parameter가 필요없는 물성예측식을 도출하였다. 또한 이상 기체 열용량 예측식의 경우에도 같은 방법을 적용하였다.

모델링은 rigorous method를 이용하였고 연속식 증류 공정에 대해 적용되는 각 단의 물질수지와 에너지수지식이 미분 방정식 형태로 나타나는데 이를 two point implicit method를 사용하여 적분하였으며 적분식들을 matrix로 만들어 계산하였다. 본 연구에서 모델링한 결과에 대하여 신뢰성을 확보하기 위해 기존의 상업 공정 모사기와 비교하였으며 본 연구의 계산 결과와 상업 공정 모사기의 결과가 거의 일치하는 것을 확인할 수 있었다. 끝으로 완성된 프로그램은 coal tar계에 적용하여 coal tar 중 유효성분 분리를 위해 효율적으로 적용할 수 있다 하겠다.

## 2. Coal tar 성분의 회분식 증류공정 분석을 위한 열역학 물성 예측식 개발

증류 공정을 모델링하기 위해서는 물질 수지식과 에너지 수지식을 만들어야 하며 이러한 식들에 들어가는 변수들은 열역학적인 방법에 의해 계산된다. 증류 공정 모델링에 필요한 평형상수와 엔탈피가 열역학적인 방법에 의해 계산되며 이 장에서 계산 방법에 대하여 소개하였다. 또한, 평형상수와 엔탈피 계산시 필요로 하는 값(임계온도, 임계압력, 임계부피, acentric factor, 이상 기체 열용량)들은 순수한 물질의 경우 고유한 값을 가지지만 coal tar의 경우 혼합물이므로 고유한 값을 갖지 않으며 물성 예측식으로 물성값들을 계산해 주어야 한다. 이 장에서는 pseudo 성분의 물성값들을 예측하는 기존의 식을 소개하고 기존의 물성 예측식을 토대로 coal tar에 적합하게 개발한 물성 예측식을 소개하였다.

### 2-1. 임계물성과 분자량

Pseudo component에 대한 물성 예측을 위하여 여러 실험식들이 제시되어 있으며 이들 식들은 TWU method를 제외하고 normal

boiling temperature(NBP)와 specific gravity(SG) 또는 API gravity의 함수 관계식으로 되어있다. 그러므로 coal tar 성분에 대한 물성을 예측하기 위해서는 가장 먼저 pseudo component의 범위를 어떻게 나눌 것인지를 결정하는 문제, 나뉘어진 범위내의 성분들을 하나의 성분으로 가정하여 이 성분에 대한 NBP와 SG 또는 API를 구하는 문제와 이들로부터 물성을 계산하는 식을 선택하는 문제 등을 해결하여야 한다.

많은 물성예측식 중 하나를 선택하는 문제는 정확한 공정 설계 및 운용에 있어 매우 중요하다. 본 연구에서는 보편적으로 알려져 있고 정확도가 인정받고 있는 물성예측식 6개를 비교하여 coal tar liquid 성분들에 대해 가장 오차가 적은 물성예측식을 선택하였다. 사용된 6개의 물성예측식은 Lee-Kesler(Wayne 등, 1983), TWU(TWU, 1984), modified TWU(TWU, 1984), Winn(Pedersen, 1984), Cavett(Wayne 등, 1983), Riazi method(Wayne 등, 1983)이며 다음과 같이 나타낼 수 있다.

Lee-Kesler method 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\begin{aligned} MW = & -12272.6 + 9486.4SG + (4.6523 - 3.3287SG)T_b \\ & + (1 - 0.77084SG - 0.02058SG^2) \cdot \left(1.3437 - \frac{720.79}{T_b}\right) \frac{10^7}{T_b} \\ & + (1 - 0.80882SG - 0.02226SG^2) \cdot \left(1.8828 - \frac{181.98}{T_b}\right) \frac{10^{12}}{T_b^3} \quad (1) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} T_c = & 341.7 + 811.0SG + (0.4244 + 0.1174SG)T_b \\ & + (0.4669 - 3.2623SG) \frac{10^5}{T_b} \quad (2) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \ln P_c = & 8.3634 - \frac{0.566}{SG} - \left(0.24244 + \frac{2.2898}{SG} + \frac{0.11857}{SG^2}\right) 10^{-3} T_b \\ & + \left(1.4685 + \frac{3.648}{SG} + \frac{0.47227}{SG^2}\right) 10^{-7} T_b^2 - \left(0.42019 + \frac{1.6977}{SG^2}\right) 10^{-14} T_b^3 \quad (3) \end{aligned}$$

여기서  $T_c(^{\circ}R)$ ,  $T_b(^{\circ}R)$ ,  $P_c(\text{psia})$ 는 각각 임계온도, 끓는온도, 임계압력이다.

Riazi method 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$MW = 204.38 T_b^{0.118} \cdot \exp(0.00218 T_b) \cdot \exp(-3.07SG) \quad (4)$$

$$T_c = 24.278 T_b^{0.58848} SG^{0.3596} \quad (5)$$

$$P_c = 3.12281 \cdot 10^9 T_b^{-2.3125} SG^{2.3201} \quad (6)$$

여기서  $T_c(^{\circ}R)$ ,  $T_b(^{\circ}R)$ ,  $P_c(\text{psia})$ 는 각각 임계온도, 끓는온도, 임계압력이다.

Cavett method 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\begin{aligned} T_c = & 768.071 + 1.7134 T_b - (0.10834 \times 10^{-2}) T_b^2 + (0.3889 \times 10^{-6}) T_b^3 \\ & - (0.89213 \times 10^{-2}) T_b API + (0.53095 \times 10^{-6}) T_b^2 API \\ & + (0.32712 \times 10^{-7}) T_b^2 API^2 \quad (7) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \log P_c = & 2.829 + (0.9412 \times 10^{-3}) T_b - (0.30475 \times 10^{-5}) T_b^2 \\ & + (0.15141 \times 10^{-8}) T_b^3 - (0.20876 \times 10^{-4}) T_b API \end{aligned}$$

$$+(0.11048 \times 10^{-7})T_b^2 \text{API} + (0.1395 \times 10^{-9})T_b^2 \text{API}^2 \\ - (0.4827 \times 10^{-7})T_b \text{API}^2 \quad (8)$$

여기서  $T_c(^{\circ}\text{F})$ ,  $T_b(^{\circ}\text{R})$ ,  $P_c(\text{bar})$ 는 각각 임계온도, 끓는온도, 임계압력이다. 그리고  $\text{API}=141.5/\text{SG}-131.5$ 이다.

Winn method 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\text{MW} = 5.805 \times 10^{-5} \left[ \frac{T_b^{2.3776}}{\text{SG}^{0.9371}} \right] \quad (9)$$

$$T_c = \frac{\exp(4.2009T_b^{0.08615} \text{SG}^{0.04614})}{1.8} \quad (10)$$

$$P_c = 6.1483 \times 10^{12} T_b^{-2.3177} \text{SG}^{2.4853} \quad (11)$$

여기서  $T_c(\text{K})$ ,  $T_b(\text{K})$ ,  $P_c(\text{Pa})$ 는 각각 임계온도, 끓는온도, 임계압력이다.

Twu method 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\text{MW} = \frac{T_b}{(10.44 - 0.0052T_b)} \quad (12)$$

$$T_c = T_b(0.533272 + 0.191017 \times 10^{-3}T_b + 0.779681 \times 10^{-7}T_b^2 \\ - 0.284376 \times 10^{-10}T_b^3 + \frac{0.959468 \times 10^{28}}{T_b^{13}})^{-1} \quad (13)$$

$$P_c = (3.83354 + 1.19629\alpha^{1/2} + 34.8888\alpha + 36.1952\alpha^2 + 104.193\alpha^4)^{2/3} \quad (14)$$

$$V_c = [1 - (0.419869 - 0.505839\alpha - 1.56436\alpha^3 - 9481.7\alpha^{14})]^{-8} \quad (15)$$

$$\text{SG} = 0.843593 - 0.128624\alpha - 3.36159\alpha^3 - 13749.5\alpha^{12} \quad (16)$$

여기서  $a=1-T_b/T_c$ , 여기서  $T_c(^{\circ}\text{R})$ ,  $T_b(^{\circ}\text{R})$ ,  $P_c(\text{psia})$ ,  $V_c(\text{ft}^3/\text{lb-mole})$ 는 각각 임계온도, 끓는온도, 임계압력, 임계부피이다.

Modified Twu method 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$T_c = T_b^o \left[ \frac{1+2f_T}{1-2f_T} \right]^2 \quad (17)$$

$$f_T = \Delta \text{SG}_T \left[ \frac{-0.362456}{T_b^{1/2}} + \left( 0.0398285 - \frac{0.948125}{T_b^{1/2}} \right) \Delta \text{SG}_T \right]$$

$$\Delta \text{SG}_T = \exp[5(\text{SG}^o - \text{SG})] - 1$$

$$V_c = V_c^o \left[ \frac{1+2f_T}{1-2f_T} \right]^2 \quad (18)$$

$$f_V = \Delta \text{SG}_V \left[ \frac{0.466590}{T_b^{1/2}} + \left( -0.182421 + \frac{3.01721}{T_b^{1/2}} \right) \Delta \text{SG}_V \right]$$

$$\Delta \text{SG}_V = \exp[4(\text{SG}^{o2} - \text{SG}^2)] - 1$$

$$P_c = P_c^o \left( \frac{T_c}{T_c^o} \right) \left( \frac{V_c^o}{V_c} \right) \left[ \frac{1+2f_P}{1-2f_P} \right]^2 \quad (19)$$

$$f_P = \Delta \text{SG}_P \left[ 2.53262 - \frac{46.1955}{T_b^{1/2}} - 0.00127885T_b \right. \\ \left. + \left( -11.4277 + \frac{252.140}{T_b^{1/2}} + 0.00230535T_b \right) \Delta \text{SG}_P \right]$$

$$\Delta \text{SG}_P = \exp[0.5(\text{SG}^o - \text{SG})] - 1$$

$$\ln \text{MW} = \ln \text{MW}^o \left[ \frac{1+2f_M}{1-2f_M} \right]^2 \quad (20)$$

$$f_M = \Delta \text{SG}_M \left[ |x| + \left( -0.0175691 + \frac{0.193168}{T_b^{1/2}} \right) \Delta \text{SG}_M \right]$$

$$|x| = \left| 0.0123420 - \frac{0.328086}{T_b^{1/2}} \right|$$

$$\Delta \text{SG}_M = \exp[5(\text{SG}^o - \text{SG})] - 1$$

여기서  $( )^o$ 는 Twu method에서 계산된 값이고  $T_c(^{\circ}\text{R})$ ,  $T_b(^{\circ}\text{R})$ ,  $P_c(\text{psia})$ ,  $V_c(\text{ft}^3/\text{lb-mole})$ 는 각각 임계온도, 끓는온도, 임계압력, 임계부피이다.

위에 소개한 6개의 pseudo component 물성 계산 방법에 대해 이미 알려진 30개의 coal tar 유기 화합물의 실제 물성과 계산된 물성의 오차율, coal tar 성분 중 본 연구에서 분리하고자 하는 안트라센 오일의 NBP 범위에 들어가는 coal tar 성분의 실제 물성과 계산된 물성의 오차율 그리고 안트라센오일(540-780 K)내에 알려진 성분의 실제 물성과 계산된 물성의 오차율을 비교하였으며 그 결과는 Table 1과 Table 2와 같이 나왔다.

Table 1과 Table 2의 결과로 볼 때 전체적인 물성이 modified-TWU method가 오차율이 가장 적고 TWU method가 가장 오차율이 높은 것으로 나타났다. 그러나 TWU method의 경우 NBP만을 가지고 물성을 예측하므로 정확도는 떨어지지만 SG 데이터가 없을 경우 매우 유용하다 할 수 있다.

Pseudo 성분의 물성예측은 순수한 성분과 같이 실험에 의해 그 값이 결정되지 않고 순수성분들의 실험 데이터로부터 물성의 경향을 예측하여 이를 토대로 식을 만들어 계략적인 물성값을 추정한다. 현재 많은 사람들이 다양한 방법으로 물성 예측식들을 제안하였는

Table 1. Comparisons of the properties for tar fractions between the existing predictive values and the experimental values

	TAR-Entire range (Deviation, %)			TAR-NBP 540-780 K (Deviation, %)		
	$T_c$	$P_c$	MW	$T_c$	$P_c$	MW
Lee-Kesler	2.50	15.24	11.69	3.38	24.75	11.86
TWU	9.91	53.39	25.99	13.34	63.15	40.96
Modified-TWU	1.20	8.68	17.93	0.96	7.96	28.26
Winn	1.45	14.55	12.87	1.37	19.99	20.51
Cavett	2.26	15.27	-	2.66	23.35	-
Riazi	1.99	10.77	12.23	1.75	10.02	10.23

**Table 2. Comparisons of the properties for the Anthracene oil mixture between the existing predictive values and the experimental values**

	$T_c$	$P_c$	$V_c$	MW
Lee-Kesler	3.77	20.08	13.68	12.95
TWU	12.47	59.87	101.74	29.38
Modified-TWU	2.42	10.51	13.67	19.09
Winn	3.06	18.84	15.14	15.747
Cavett	3.47	20.10	14.52	12.947
Riazi	3.05	13.73	15.25	8.943

Deviation, % =  $(|Pre - Exp|) / Exp \times 100$ , Pre=predictive value, Exp=Experimental value

데 본 연구에서는 여섯 개의 각기 다른 예측식을 비교하여 coal tar 유분에 가장 적합한 식을 선택 하였다. 결과적으로 coal tar 성분의 임계물성값에 대해 modified TWU method가 가장 적은 오차율을 나타내었고 분자량은 Riazi method가 가장 적은 오차율을 나타내었다.

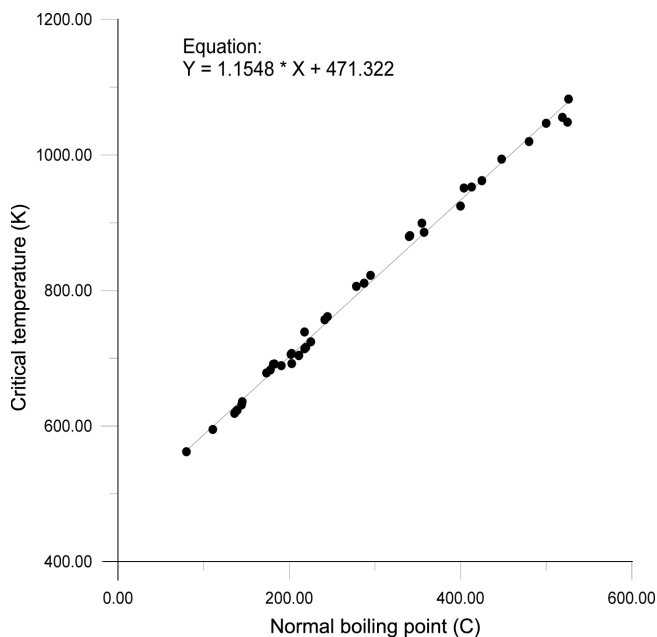
## 2-2. SG 데이터가 필요없는 물성 예측식

이 예측식은 Twu가 석탄화합물에 대해 식 12-16처럼 NBP변수 하나만을 이용하여 개발하였으나 오차범위가 너무나 본연구에서 새로이 개발하고자 하였다. 먼저 coal tar 성분들의 NBP와 SG의 관계를 알아보기 위하여 물성들이 NBP에 따라 어떠한 경향을 나타내는 지 알아 보았다.

Fig. 1과 같이 NBP 대  $T_c$  곡선이 가장 선형적인 경향을 나타내고 있으며 오차가 가장 적음을 알 수 있었다.  $T_c$  대 NBP의 식을 온도 항을 °R로 바꾸어주면 다음과 같다.

$$T_c = 1.1548 \times NBP + 280.6 \quad (NBP \text{는 } ^\circ R, T_c \text{는 } ^\circ R) \quad (21)$$

위와 같은 관계식으로부터 일반적으로 나타내어지는 물성값을 추정하기 위한 경험식  $T_c = f(NBP, SG)$ 의 형태를  $SG = f(NBP, T_c)$ 로 바



**Fig. 1. NBP vs.  $T_c$  for the tar fractions.**

꾸고자 한다. 이때  $T_c$ 는 선형적인 관계식으로 NBP의 함수가 되므로 결국  $SG = f(NBP)$ 로 우리가 원하는 함수형태가 된다. 이러한 함수관계를 나타내기 위해 사용한 경험식은 coal tar에 대한 임계 물성값 즉  $T_c, P_c, V_c$  등의 계산에 가장 적은 오차를 보이는 modified-TWU method를 사용하였으며 아래와 같은 방법으로 관계식이 유도된다.

Modified-TWU method 식들을  $f_T = f(T_b)$ 로 만든 후 다시  $\Delta SG_T = f(T_b, f_T)$ 로 만들고 이를 다시  $SG = f(\Delta SG, T_b)$ 로 만들면 우리가 원하는 최종식을 얻을 수 있다.

이를 위해 먼저 식 (17)의 양변에 제곱근을 취하면

$$\sqrt{\frac{T_c}{T_c^o}} = \frac{1 + 2f_T}{1 - 2f_T} \text{가 된다.}$$

여기서 구간별로 두 개의 해가 나오는데 그 해는 다음과 같다.

$$f_T = \frac{\sqrt{\frac{T_c}{T_c^o}} - 1}{2\sqrt{\frac{T_c}{T_c^o}} + 2} \quad (-0.5 < f_T < 0.5)$$

$$f_T = \frac{\sqrt{\frac{T_c}{T_c^o}} + 1}{2\sqrt{\frac{T_c}{T_c^o}} - 2} \quad (-0.5 > f_T, 0.5 < f_T)$$

이 식을 식 (17-2)에 대입한다. 식 (17-2)는  $\Delta SG_T$ 의 이차 방정식이고 근의 공식으로 구하면 다음과 같이 된다.

$$\Delta SG_T = \frac{-B \pm \sqrt{B^2 - 4AC}}{2A} \quad (22)$$

$$\text{여기서 } A = 0.0398285 - \frac{0.948125}{T_b^{1/2}}$$

$$B = \frac{-0.362456}{T_b^{1/2}}$$

$$C = -f_T$$

계산된  $\Delta SG_T$ 를 식 (17-3)에 대입하면  $\Delta SG_T$ 에 대한 해가 4개 나온다. coal tar성분에 대해 TWU method에서 계산된  $SG^o$ 가 실제 SG보다 적은 값이 나오는데 이는  $\Delta SG_T$ 가 0보다 작고 -1보다 큰 구간에 존재함을 의미한다. 결국 4개의 해중  $\Delta SG_T$ 가 0보다 작고 -1보다 큰 구간을 만족하는 식은

$$f_T = \frac{\sqrt{\frac{T_c}{T_c^o}} - 1}{2\sqrt{\frac{T_c}{T_c^o}} + 2} \quad (-0.5 < f_T < 0.5) \text{와}$$

$$\Delta SG_T = \frac{-B - \sqrt{B^2 - 4AC}}{2A} \text{만 남는다.}$$

앞의 식들을  $SG = f(T_b)$ 로 정리하면 다음과 같다.

$$SG = SG^o - \frac{1}{5} \ln(\Delta SG_T + 1) \quad (23)$$

여기서  $SG^o = 0.843593 - 0.128624\alpha - 3.36159\alpha^3 - 13749.5\alpha^{12}$

$$\Delta SG_T = \frac{-B - \sqrt{B^2 - 4AC}}{2A}$$

$$A = 0.0398285 - \frac{0.948125}{T_b^{1/2}}$$

$$B = \frac{-0.362456}{T_b^{1/2}}$$

$$C = -f_T$$

$$f_T = \frac{\sqrt{\frac{T_c}{T_c^o}} - 1}{2 \sqrt{\frac{T_c}{T_c^o} + 2}}$$

$$T_c = 1.1548 \times NBP + 280.6$$

여기서  $\alpha = 1 - T_b/T_c$ 이고  $T_c(^{\circ}R)$ ,  $T_b(^{\circ}R)$ 는 각각 임계온도, 끓는온도이다.

Coal tar 성분에 대하여 본 연구에서 개발한 식으로부터 계산된 값을 기존의 여러 가지 예측식들에 의해 계산된 값을 실제 임계물성과 분자량값에 대한 오차율로 비교한 결과 Table 3과 같이 나타났다.

Table 3에서 보는바와 같이 본 연구에서 제안한 식은 coal tar에 대해  $T_c$ 는 가장 적은 오차율을 보였으며  $P_c$ 는 오차율이 가장 적은 modified-TWU method 보다 1.93% 정도 높은 오차율을 보였고 MW는 오차율이 가장 적은 Riazi method 보다 6.56% 높은 오차율을 보였다. 그러나 Table에서 소개한 pseudo 성분에 대한 임계물성과 분자량을 예측하는 경험식 중 Lee-Kesler, Modified-TWU, Winn, Cavett, Riazi method들은 NBP와 SG가 필요하며 본 연구에서 제안한 식은 단지 NBP만 계산을 위해 사용되므로 Table에서 보이는 오차율은 결코 크다고 할 수 없다. 이러한 점은 본 연구에서 제안한 식과 마찬가지로 NBP만을 사용하여 계산하는 TWU method의 오차율을

볼 때 더욱 뚜렷하게 나타난다. SG의 경우 TWU는 28.27%의 오차율을 보여 본 연구에서 제안한 식의 오차율인 6.23%에 4.5배가 많은 오차율을 보였으며  $T_c$ ,  $P_c$ , MW의 오차율도 각각 9.91, 53.39, 25.99%를 보여 본 연구에서 제안한 식의 오차율 1.12, 10.61, 18.79%보다 각각 8.8, 5.0, 1.4배 많은 오차율을 보이고 있다. 본 연구에서 제안한 식은 acentric factor가  $T_c$ ,  $P_c$ , NBP의 함수로 계산될 수 있고  $Z_c$ 는 acentric factor로부터 계산될 수 있으며  $V_c = Z_c RT_c/P_c$  이므로 간접적인 방법으로  $T_c$ 와  $P_c$ 를 가지고 나머지 임계물성을 계산할 수 있다.

### 2-3. 이상 기체 열용량

본 연구에서는 이상 기체의 엔탈피와 실제 기체의 엔탈피의 차이로 나타나는 departure function을 이용하여 엔탈피 변화를 계산하였다. 이러한 방법을 사용할 경우 각 성분들의 이상 기체 열용량 값이 필요한데 분리하려는 성분이 순수 성분이 아닌 coal tar 유분의 혼합물이므로 이상 기체 열용량에 대한 예측식이 필요하다. 이상 기체 열용량은 임계 물성에 대한 pseudo 성분의 물성 예측과 마찬가지로 normal boiling point와 specific gravity를 이용하여 값을 예측하는 것이 일반적이다. 기존의 pseudo 성분에 대한 이상 기체 열용량 예측식은 Lee-Kesler가 petroleum fraction에 대하여 제안한 식이 있으며 다음과 같이 표현된다.

$$C_p^o = A + BT + CT^2 + CF(A' + B'T + C'T^2) \quad (24)$$

여기서

$$A = -0.32646 + 0.02678K$$

$$B = -(1.3892 - 1.2122K + 0.03803K^2) \times 10^{-4}$$

$$C = -1.5393 \times 10^{-7}$$

$$A' = -0.0084773 + 0.080809SG$$

$$B' = (2.1773 - 2.0826SG) \times 10^{-4}$$

$$C' = -(0.78649 - 0.70423SG) \times 10^{-7}$$

$$CF = [(12.8/K - 1)(10/K - 1) \times 100]^2$$

$$K = T_b^{1/3}/SG \quad (\text{Watson factor})$$

$$T_b, T = ^{\circ}R, C_p^o = \text{Btu/lb} \cdot ^{\circ}R$$

Lee-Kesler의 예측식은 paraffin이나 olefin 계의 탄화수소 혼합물에는 비교적 정확하나 Watson factor의 변화에 따라 값이 민감하게 변화하는 단점이 있다. 즉 Watson factor가 12나 13 근처에 있는 paraffin이나 olefin 계의 탄화수소에는 비교적 정확한 결과값이 나오지만 Watson factor가 10이하인 polycyclic component들을 주로 포함

**Table 3. Comparisons between existing equations and new equations (developed in this study) for the tar fractions**

	TAR fractions (Deviation %)			
	$T_c$	$P_c$	MW	SG
Lee-Kesler	2.50	15.24	11.69	-
TWU	9.91	53.39	25.99	28.27
Modified-TWU	1.20	8.68	17.93	-
Winn	1.45	14.55	12.87	-
Cavett	2.26	15.27	-	-
Riazi	1.99	10.77	12.23	-
This study	1.12	10.61	18.79	6.23

**Table 4. Comparisons of the properties of heat capacities for tar fractions between the predictive values and the experimental values**

	This study		Lee-Kesler
	Eqn. (26) = $f(T_b, SG)$	Eqn. (27) = $f(T_b)$	
Deviation, %, in the range of 144-3,000 K	14.249	17.391	672.366
Deviation, %, in the range of 298-1,00 K	6.455	8.447	628.514

**Table 5. Compositions of defined components in the Anthracene oil mixture**

Component	wt%	SG	NBP(K)
Naphthalene	1.54	1.152	490
Acenaphthene	2.73	1.069	551
Dibenzofuran	7.30	1.058	561
Fluorene	0.62	1.203	567
Phenanthrene	18.08	1.179	613
Anthracene	5.62	1.250	614
Carbazole	3.13	1.100	628
Fluoranthene	9.48	1.252	657
Pyrene	7.36	1.277	666
Total	55.87		

하고 있는 coal tar 성분의 물성 예측에는 적합하지 않다. Table 5와 같이 Lee-kesler의 경험식은 coal tar 성분에 대해 실제 열용량 값과 큰 차이를 보이므로 coal tar에 적용할 수 없다. 본 연구에서는 coal tar에 적합한 이상 기체 열용량 예측식이 필요하여 다음과 같은 방법으로 이상 기체 열용량 예측식을 개발하였다. 먼저 coal tar의 이상 기체 열용량 예측식을 만들기 위해 다음과 같은 두가지 가정을 하였다.

(1) 열용량값은 온도에 대한 삼차식으로 나타낸다.

$$C_p^0 = A + BT + CT^2 + DT^3$$

(2) 계수 A, B, C, D는 normal boiling point와 specific gravity의 관계식으로 나타낸다.

$$A, B, C, D = f(\text{NBP}, \text{SG})$$

이러한 가정하에 coal tar 성분에 대하여  $C_p$ 와 MW, SG, NBP의 관계를 알아보기 위해 일정 온도에서의  $C_p$ 대 MW, SG, NBP 곡선을 그려 보았다. 그 결과 Fig. 2와 같이  $C_p$ 대 MW 곡선이 가장 선형적으로 나타남을 알 수 있었다. 즉 형태의 관계를 갖는다.

$C_p$  계산식에 이용될 MW는 pseudo component의 경우 계산에 의해 값이 나오며 그 값은 SG와 NBP의 관계식으로 나타낸다. Coal tar의 경우 MW를 계산하는 예측식 중 Riazi method가 가장 적은 오차를 나타내므로 이 식을 대입하여 MW를 계산하고자 하였다. Riazi method로부터 계산된 MW를 이용  $C_p$ 의 관계식에 대한 기울기와 절편을 구하였으며 또한, coal tar 성분들의 실제 MW와  $C_p$ 의 관계식에 대한 기울기와 절편의 값도 함께 구하였다. 두 경우의 기울기와 절편은 온도에 대한 삼차식으로 나타내면 거의 오차가 없는 값이 나옴을 확인할 수 있었다. 그러므로 이상 기체 열용량의 예측식은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$C_p = (A_0 + A_1T + A_2T^2 + A_3T^3) \times 204.38T_b^{0.118} \text{SG}^{1.88} \exp(0.00218T_b) \exp(-3.07\text{SG}) + B_0 + B_1T + B_2T^2 + B_3T^3 \quad (25)$$

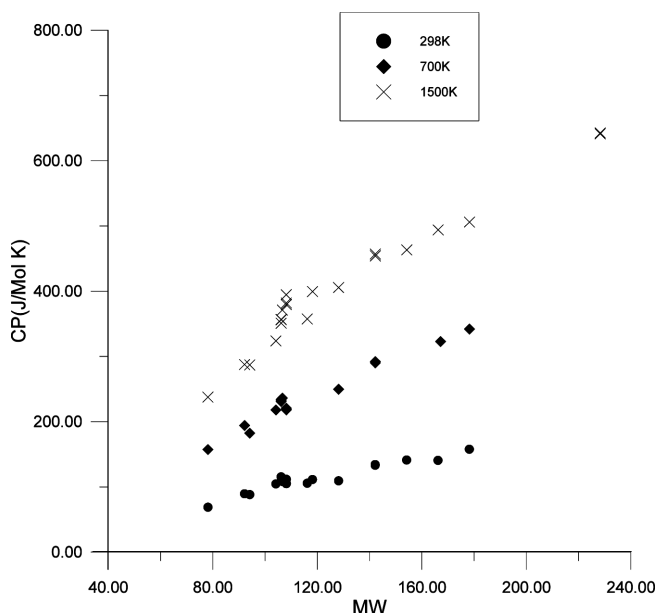


Fig. 2.  $C_p$  vs. MW for the tar fractions.

식 (25)에서 계수( $A_0, A_1, A_2, A_3, B_0, B_1, B_2, B_3$ )들은 식에 의해 계산된 값과 실제값의 차이가 최소가 되는 값을 가져야 한다. 조정에 의해 나온 삼차식의 계수들을 식 (25)에 대입하고 온도에 대한 삼차식으로 정리 하면 다음과 같은 식을 얻을 수 있다.

$$C_p^0 = A + BT + CT^2 + DT^3 \quad (26)$$

여기서  $T(K), T_b(K)$ 는 각각 온도, 끓는온도 이고

$$A = -0.5338 \times \text{RIA} + 18.189$$

$$B = 6.0582 \cdot 10^{-3} \times \text{RIA} - 0.024001$$

$$C = -4.4184 \cdot 10^{-6} \times \text{RIA} + 1 \cdot 10^{-5}$$

$$D = 1.09875 \cdot 10^{-9} \times \text{RIA} + 2.1888 \cdot 10^{-8}$$

$$\text{RIA} = 219.0587T_b^{0.118} \text{SG}^{1.88} \exp(0.003924T_b) \exp(-3.07\text{SG})$$

아울러 NBP만의 함수로 된 coal tar의 이상기체 열용량 예측식은 다음과 같다.

$$C_p^0 = A + BT + CT^2 + DT^3 \quad (27)$$

여기서

$$A = -0.95625 \times \text{RIA}' + 71.962$$

$$B = 5.818 \cdot 10^{-3} \times \text{RIA}' - 0.030501$$

$$C = -4.5117 \cdot 10^{-6} \times \text{RIA}' + 1.8681 \cdot 10^{-5}$$

$$D = 1.0898 \cdot 10^{-9} \times \text{RIA}' + 2.935 \cdot 10^{-8}$$

$$\text{RIA}' = 219.0587T_b^{0.118} \text{SG}'^{1.88} \exp(0.003924T_b) \exp(-3.07\text{SG}')$$

여기서  $\text{SG}' = \text{SG}^0 - \frac{1}{5} \ln(\Delta \text{SG}_T + 1)$  이고 식 (23)으로 계산되어진다.

Riazi method로 MW를 구한후,  $T_b, \text{SG}$ 를 이용한 경우와  $T_b$  하나의 변수만을 이용 했을경우에 대해 실제 열용량과의 오차율을 Table 4에 나타내었다. 또한 이 때의 오차율과 Lee-Kesler가 제안한 식으로 계산했을 때의 값과 coal-tar의 실제 열용량과의 오차율을 비교하여 나타내었다. Table 5에서 Lee-kesler의 식이 오차가 심한 것은 앞서 말한바와 같이 Watson factor에 민감하기 때문이다. 예를 들면 298-1,500 K 구간의 실제 열용량과의 오차율을 보면 Watson factor가 10.2인 Toluene( $\text{C}_7\text{H}_8$ )의 경우 오차율이 7.87%인데 반해 Watson factor가 8.2인 Coronene( $\text{C}_{24}\text{H}_{12}$ )의 경우 오차율이 2543.0%가 된다. 온도 구간을 298-1,500 K를 대상으로 따로 설정한 것은 실제 공장에서의 운전 조건이 이 온도 범위를 크게 벗어나지 않기 때문이다.

앞서 설명한 바와 같이 coal tar 유분은 여러 가지 화합물이 포함되어 있어 유분내의 성분을 모두 알 수 없으며 pseudo 성분으로 구분할 때 주로 끓는점에 의해 구분을 하므로 비중값을 알기가 어렵다. 그러므로 열용량에 관한 예측식도 임계물성이나 분자량을 계산하는 식과 마찬가지로 앞서 소개한 비중과 끓는점의 관계식을 이용하여 끓는점만의 함수로 나타내는 것이 더 실질적이고 사용하기 쉬운 예측식이 될 것이다. 실제 다변하는 생산계획에 적용함에 있어서 관심 있는 계의 모든 성분을 다 알고 있지 않은 이상 SG는 구하기가 어려우므로 열용량을  $T_b$ 만의 함수로 나타내는 것이 더 실질적이며 이러한 이유로 약 2%의 오차 증가는 크다할 수 없다. 우리가 coal tar에 대하여 제안한 임계물성, 분자량,  $C_p$ 값을 계산하는 식은 기존에 제안되어진 Lee-Kesler, TWU, modified TWU, Winn,

Cavett, Riazi method 등이 petroleum 계통에 증점을 두고 예측식을 만든 반면 coal tar 성분들을 선형 회귀 방정식을 이용하여 coal tar의 물성을 예측하는데 더 실제 물성에 가까운 값을 계산할 수 있었다. 또한 Lee-Kesler, modified TWU, Winn, Cavett, Riazi method 등의 식은 두 개의 변수를 필요로 하나 본 연구에서 제안한 식은 실질적으로 값을 구하기 어려운 비중에 대한 값이 없이 계산이 가능하므로 내부에 들어있는 성분이 무엇인지 알기 힘든 coal tar계에 대하여 더 간단하고 유용하다 할 수 있겠다.

### 3. Coal tar유분의 회분식 분리공정 모사

회분식 증류 공정의 모델링은 연속식 증류 공정 모델링을 기초 이론으로 하여 회분식 증류 공정에 맞게 수학적인 식을 수정하고 보완하여 사용하였다. 회분식 증류 공정 모델링의 운용 방법은 constant reflux ratio 또는 constant distillate composition 가정 선정의 두 가지 방법이<sup>(3)</sup>있으며 본 연구에서는 계의 특성상 constant reflux ratio만을 고려하였다. 두 번째 가정인 constant distillate composition은 binary system일 경우나 가장 가벼운 성분에 대한 일정한 조성의 제품을 얻고자 할 때 유용한 가정으로 제품 중 얻고자 하는 성분의 조성을 일정하게 유지시켜주기 위하여 reflux ratio를 변화 시켜주는 방법이다. 이 가정은 다른 성분이 탑상부로 나온 후 증류 대상이 되는 목적 성분이 제품으로 나오는 경우에는 적합하지 않으므로 본 연구에서는 constant reflux ratio 만을 고려하였다.

회분식 증류공정의 모델링을 위해 연속식 증류공정의 모델링에 필요한 물질수지식과 에너지수지식 그리고 기-액 평형식으로 Peng-Robinson 식을 사용하였다. 회분식 증류공정은 연속식 증류공정과 는 condenser와 still pot에서만 다른 식으로 나타나고 그외의 단에서는 물질수지와 에너지수지가 같으므로 동일한 식을 사용한다. Condenser와 still pot의 물질수지와 에너지수지식을 수정하여 연속식 증류공정 모델링과 동일한 방법으로 계산하면 회분식 증류공정의 모델링에 의해 운전조건에 따른 알맞은 계산 결과를 얻을 수 있다. 회분식 증류공정은 start-up period와 product period로 나뉘어 운전되며 condenser에서의 물질수지식과 에너지수지식이 서로 다르게 나타난다. 이는 start-up period 동안에는 제품이 나오지 않는 전환류로 운전되기 때문이며 두 가지 운전조건에 따라 알맞은 식을 사용하여 계산하여야 한다. 회분식 증류 공정의 내부 흐름도는 Fig. 3

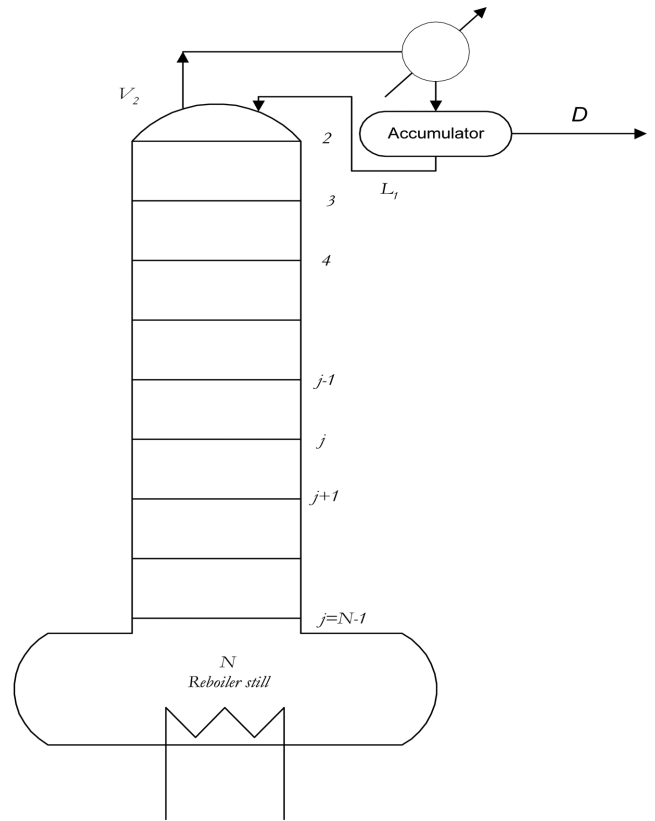


Fig. 3. Process identification of batch distillation unit.

과 같다.

본 연구에서 개발한 simulation package를 사용하여 안트라센오일 system의 회분식 증류 공정에 대하여 다루었다. 비교를 위해 현재 상업적으로 널리 사용되고 있는 program을 사용하였다. 본 연구에서 사용된 안트라센 오일의 회분식 증류 system의 운전 조건은 feed 량 1,000 g, reflux ratio 5, 단수 7, product rate 2.5 gmol/hr, 압력 1 atm이다. 각 단의 hold-up은 0.02 mole 이고 condenser의 hold-up은 0.05 mole로 입력하였다. 안트라센 오일혼합물 중 알려진 성분은 Table 5에 나타내었고 이에따른 가상성분 적용의 예 본 연구에서 개발한 물성예측식에 따른 물성값들을 Table 6과 7에 나타내었다.

Table 6. Compositions of defined and pseudo components in the Anthracene oil mixture

Pseudo comp.	wt%	Defined comp.	vol%	wt%	NBP(K)	SG
Pse-light	12.190	naphthalene	1.527	1.540	550.246	1.080
		acenaphthene	2.918	2.730		
		dibenzofuran	7.841	7.300		
		fluorene	0.589	0.620		
		unknown	27.124	25.229		
Pse-2	25.229	phenanthrene	17.521	18.080	592.825	1.063
Pse-obj	23.700	anthracene	5.137	5.620	613.387	1.196
Carbazole	3.130	carbazole	3.251	3.130	628.150	1.100
Pse-3	13.689	unknown	14.091	13.689	634.150	1.110
Pse-4	16.840	fluoranthene	8.651	9.480	661.083	1.263
		pyrene	6.585	7.360		
Pse-5	5.222	unknown	4.763	5.222	693.150	1.253
Total	100.00		100.00	100.00		

Table 7. Properties of pseudo components in the Anthracene oil mixture

	$T_c(K)$	$P_c(atm)$	$V_c(cm^3/mole)$	$\omega$	MW	$Z_c$
Pse-light	820.560	32.168	502.671	0.306	159.907	0.238
Pse-2	840.495	28.843	565.311	0.498	204.548	0.246
Pse-obj	879.931	27.602	633.918	0.428	178.234	0.242
Carbazole	899.183	31.165	481.938	0.494	167.210	0.204
Pse-3	888.216	27.490	613.800	0.540	227.605	0.243
Pse-4	893.011	24.967	693.807	0.735	202.257	0.237
Pse-5	966.926	26.018	664.476	0.536	234.914	0.243

물질 및 에너지식, 위에서 개발된 물성식들을 이용하여 Fortran 언어를 이용하여 소프트웨어를 개발하여 Rigorous 계산을 회분식 증류 공정에 대해 수행하였고 Fig. 4와 5에 나오는 상용 프로그램은 평형상수 계산시 Peng-Robinson EOS를 사용하였고 feed 성분으로 Table 6과 같이 가상성분 적용을 하였다. 상용 프로그램에 적용한 물성식은 modified TWU 방법을 적용하여 본연구에서 개발된 식들과 비교하였다. 본 연구에서 개발한 회분식 증류 공정 모델링은 상용 프로그램과 거의 일치하므로 알고리즘상의 문제가 없다할 수 있다. 또한 안트라센 오일계에 대하여 상용 프로그램 계산시 물성 데이터를 NBP와 SG를 주어 계산하게 하였는데 Fig. 4, 5와 같이 계산 결과가 유사하게 나왔다는 것은 임계 물성 계산 방법과 분자량 계산 방법에 문제가 없음을 알 수 있다. 회분식 증류 공정 조업시 stillpot과 condenser에서 계산된 시간변화에 따른 조성값과 필요로 하는 열량에 대하여 상용 프로그램과 비교한 결과 약간의 차이를 보이며 오차율은 약 1-2% 정도이다. 이러한 차이는 상용 프로그램의 엔탈피 계산시 사용된 식(경험식)이 본 연구에서 사용한 엔탈피 계산식과 다르기 때문에 생기는 오차로 보이고 두 프로그램 사이의 오차 범위가 적으므로 본 연구에서 사용한 엔탈피 계산식은

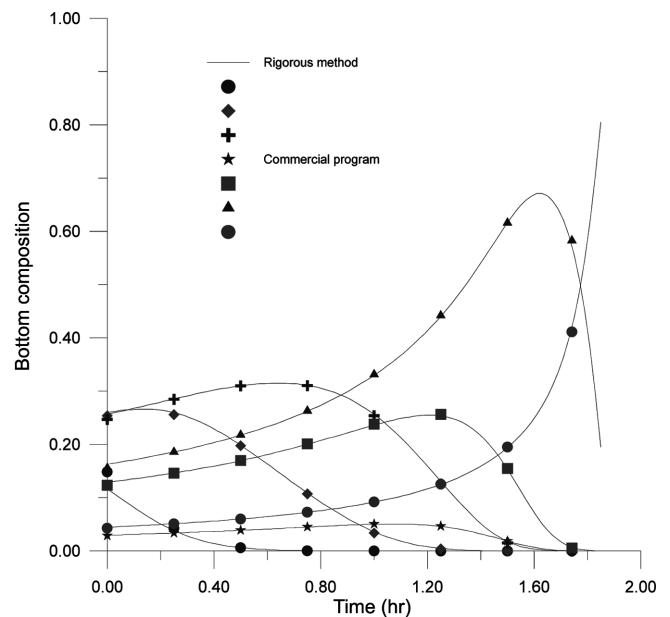


Fig. 5. Comparisons of the variations compositions remaining in the stillpot with time for the predicted values by rigorous method developed in this study and by commercial software.

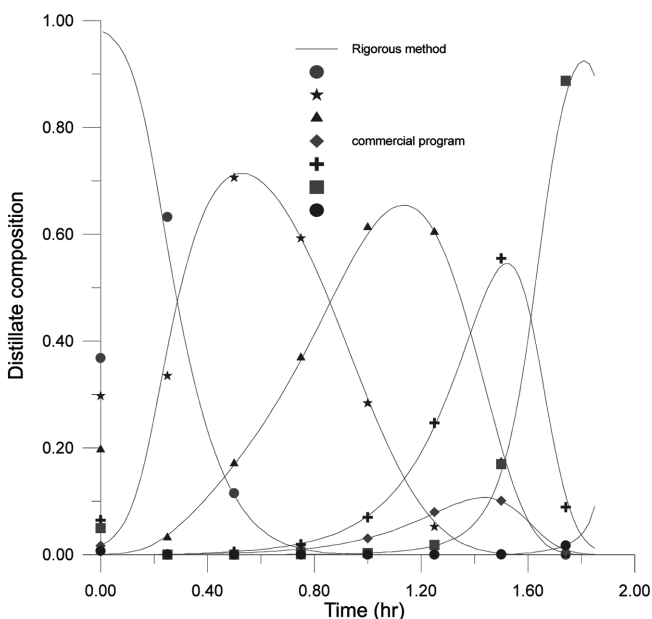


Fig. 4. Comparisons of the variations compositions of top products with time for the predicted values by rigorous method developed in this study and by commercial software.

문제가 없다고 할 수 있다. 탑상부와 탑하부의 시간에 따른 온도 변화를 비교한 결과, Fig. 4와 Fig. 5와 같이 계산 결과가 상용 프로그램과 일치하는 것을 알 수 있다. 이 그림에서 다양한 심볼은 여러 가지 탑상과 stillpot에서의 제품을 나타낸다. 이러한 결과로 볼 때 열역학적인 이론에 문제가 없고 성분에 대한 물성 데이터가 상용 프로그램과 차이가 없다는 것을 알 수 있다. 본 연구에서 개발한 Rigorous method를 이용한 회분식 증류 모델링은 상용 프로그램과 비교한 결과 문제가 없으므로 본 연구에서 목적으로 하는 coal tar 화합물중 유효성분 분리에 효율적으로 적용가능하다 하겠다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 소량생산에 적합하고, 원료의 성분이 일정치 않은 경우에도 공정의 운용성이 높은 회분식 증류 분리정제법에 대한 설계 모델을 개발하여 여러 가지 화합물로 이루어진 coal tar 중의 유효 성분을 분리하고자 하였다. 회분식 증류공정에서의 coal tar 유분은 여러 가지 화합물이 포함되어 있어 유분내의 성분을 모두 알 수는 없으며 pseudo 성분으로 구분할 때 주로 끓는점에 의해 구분

을 하므로 modified TWU method나 Riazi method에서 필요로 하는 끓는점과 비중의 두 가지 정보를 모두 알기 어렵다. 그러므로 끓는점 한 가지의 변수를 가지고 pseudo 성분의 임계 물성을 계산할 수 있다면 더 실질적이고 특히 회분식 증류공정의 생산계획 수립 등 사용하기 쉬운 관계식이 될 것이다.

이러한 이유로 NBP만의 함수로 된 물성예측식을 개발하게 되었으며 기존의 물성예측식과 오차율을 비교한 결과 Table 3과 같이 coal tar계에 대하여 기존의 물성예측식보다 적은 오차율을 보였다. 이상기체 열용량의 경우 coal tar계에 적합한 예측식이 없어 이상기체 열용량 예측식을 개발하게 되었으며 Table 5와 같이 coal tar계에 대하여 6.455%의 오차를 보였고 이상기체 열용량 예측식을 NBP만의 함수로 만들어 오차율을 계산한 결과 8.447%의 오차율이 나왔다.

회분식 증류 공정 모델링은 rigorous method 방법에 대하여 모델링을 하였고 또한 개발한 회분식 증류 공정 설계 모델의 신뢰성을 확인하기 위해 기존의 상업공정모사기와 비교하였다. 그 결과 신뢰성을 확인할 수 있었다. 본 연구에서 개발된 물성예측식과 회분식 증류 공정 설계 모델을 coal tar계에 적용하여 운전조건을 변화시키면서 제품의 조성과 운전시간을 계산해 봄으로써 운용조건에 따른 결과의 변화를 알 수 있다 하겠다.

## 감 사

본 연구는 2002년도 동국대학교 특별기금 해외연수 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

## 참고문헌

1. Treybal, R. E., "A Simple Method for Batch Distillation," *Chemical Engineering*, October 5, 62-63(1970).
2. Van Dongen, D. B. and Doherty, M. F., "On the Dynamics of Distillation Processes-VI. Batch Distillation," Program Press Ltd., December(1983).
3. Diwekar, U. M. and Madhavan, K. P., "Multicomponent Batch Distillation Column Design," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **30**, 713-721 (1991).
4. Koppel, P. M., "Fast Way To Solve Problems For Batch Distillation," *Chemical Engineering*, Oct., 16(1972).
5. Salmone, H. E., Chiotti, O. J. and Iribarren, O. A., "Short-cut Design Procedure for Batch Distillation," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, 130-136(1997).
6. Logsdon, J. S., Diwekar, U. M. and Biegler, L. T., "On the Simultaneous Optimal Design and Operation of Batch Distillation Columns," *Trans IChemE.*, **68**, 434-444(1990).
7. Mujtaba, I. M. and Macchietto, S., "An Optimal Recycle Policy for Multicomponent Batch Distillation," *Comput. Chem. Eng.*, **16**, s273-280(1992).
8. Reid, R. C., Prausnitz, J. M. and Poling, B. E., "The Properties of Gases and Liquids," McGraw-Hill Book Company, 4th ed(1977).
9. King, C. J., "Separation Process," 2nd ed. McGraw-Hill(1981).
10. Walas, S. M., "Phase Equilibria in Chemical Engineering," Butterworth Publishers(1984).
11. Edmister, W. C. and Lee, B. I., "Applied Hydrocarbon Thermodynamics," Gulf Publishing Company, 2nd ed., Vol. 1(1983).
12. Wankat, P. C., "Equilibrium Staged Separations," PTR Prentice Hall(1987).
13. Diwekar, U. M., Ph. D., "Batch Distillation," Taylor & Francis(1996).
14. Lide, D. R. and Milae, G. W. A., "Handbook of Data on Organic Components," CRC PRESS, vol. 2, 3rd edition.
15. Chong, H. TWU, "An internally Consistent Correlation for Predicting the Critical Properties and Molecular Weights of Petroleum and Coal-Tar Liquids," *Fluid Phase Equilibria*, **16**(1), 137-150(1984).
16. SIMSCI Process Technical Bulletin #27, "The TWU Method for Prediction of Critical Properties and Molecular Weight for Petroleum and Coal Tar Liquids"(1984).
17. Bauerie, G. L. and Sandall, O. C., "Batch Distillation of Binary Mixtures at Minimum Reflux," *AIChE J.*, **33**(6), 1034-1036(1987).
18. Devyatikh, G. G. and Churbanov, M. F., "Methods of High Purification," Znanie, USSR(1976).
19. Devyatikh, G. G. and Eliev, U. E., "Introduction to a Theory of High Purification," Nauka, USSR(1981).
20. Fetisov, U. M., Falin, V. A. and Efremov, A. A. et al., "Modeling and Optimization of Batch High Purity Distillation in a Column with a Middle Vessel," *Teor. Osnovi Khim. Tekhnol.*, **14**(1), 151-155(1981).
21. Philippov, G. G., Shevireva, L. I. and Milovanova, E. B. et al., "Computer Programs for Modeling of Multicomponent Distillation," in Matematicheskoe Obespechenie NIR po tekhnologii Elementorganicheskikh Soedinenii, NIITEHIM, USSR, 51-57(1977).
22. Holland, C. D. and Liapis, A. I., "Computer Methods for Solving Dynamic Separation Problems," McGraw-Hill Book Company.
23. American Petroleum Institute, "Technical Data Book-Petroleum Refining," vol. 1, 5th ed., May(1992).
24. Allberty, R. A., Chung, M. B. and Reif, A. K., "Standard Chemical Thermodynamic Properties of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Their Isomer Groups. II. Pyrene Series, Naphthopyrene Series, and Coronene Series," *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **18**(1), 1(1989).
25. Das, A., Frenkel, M., Gacalla, N. A. M., Kudchadker, S., Marsh, K. N., Rodgers, A. S. and Wilhoit, R. C., "The Thermodynamic and Thermophysical Properties of Organic Nitrogen Compounds. Part II. 1-and 2-Butanamine, 2-Methyl-1-Propanamine, 2Methyl-2-Propanamine, Pyrrole, 1-, 2-, 3-Methylpyrrole, Pyridine, 2-, 3-, and 4-Methylpyridine, Pyrrolidine, Piperidine, Indole, Quinoline, Isoquinoline, Acridine, Carbazole, Phenanthridine, 1- and 2-Naphthalenamine, and 9-Methylcarbazole," *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **22**, 3(1993).
26. Tester, J. W. and Modell, M., "Thermodynamics and Its Applications," Prentice Hall PTR, 3rd edition(1996).
27. Karen Schou Pedersen, Per Thomassen, Auge Fredenslund, "Thermodynamics of Petroleum Mixtures Containing Heavy Hydrocarbons. I. Phase Envelope Calculations by use of the Soave-Redlich-Kwong equation of state," *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **23**, 1(1984).