

비이상적 상거동을 보이는 이성분계 혼합물의 기액 상평형 추산을 위한 상태방정식과 액체 활동도계수 모델 사이의 비교연구

조정호^{1*}, 이지환²

¹공주대학교 화학공학부, ²경인여자대학 환경보건과

A Comparative Study on the Prediction of Vapor-Liquid Equilibria for the Ethanol-Benzene Mixture between Equation of State Model and Liquid Activity Coefficient Model

Jungho Cho^{1*} and Jihwan Lee²

¹Department of Chemical Engineering, Kongju National University

²Department of Environmental Health, Kyungin Women's College

요약 본 연구에서는 최대 공비점 압력을 가지는 에탄올과 벤젠 이성분계 혼합물의 기액 상평형 추산을 위하여 상태방정식 모델식과 액체활동도계수 모델식 사이의 비교 연구를 수행하였다. 상태방정식 모델식으로는 Peng-Robinson (PR) 상태방정식을 이용하였으며, Panagiotopoulos 혼합규칙(PRP)을 적용하였다. 한편, 액체 활동도계수 모델식으로는 Renon이 제안한 NRTL 액체 활동도계수 모델식을 이용하였다. PRP 모델식은 2개의 매개변수를 가짐에도 불구하고 3개의 매개변수를 가지는 NRTL 모델식에 비하여 에탄올-벤젠 이성분계에 대해서 저압 영역에서는 유사한 정확성을 고압 영역에서는 좀 더 정확성이 우수함을 확인하였다.

Abstract In this study, a comparative study was performed to predict the vapor-liquid equilibria with maximum azeotropic pressure for ethanol-benzene binary system between an equation of state model and a liquid activity coefficient model. Peng-Robinson equation of state model with a Panatiotopoulos mixing rules (PRP) was used and NRTL liquid activity coefficient model proposed by Renon was selected. The PRP model, even though it has only two binary adjustable parameters, was not inferior to the NRTL model to predict vapor-liquid equilibria for low pressure region of ethanol-benzene system and showed a better prediction capability for high pressure region of ethanol-benzene system than the NRTL model with three binary interaction parameters.

Key Words : Liquid Activity Coefficient Model, Mixing Rules, Maximum Azeotropic Pressure, Equation of state

1. 서론

에탄올과 벤젠의 이성분계 혼합물은 등온에서 최고 공비점 압력을 갖는다. 그림 1에는 323.15K에서 에탄올과 벤젠의 이성분계 압력-조성 기액 상평형 실험 데이터를 나타내었다[1]. 그림 1에 의하면 에탄올과 벤젠 이성분계 혼합물은 323.15K에서 에탄올의 몰분율이 0.4 근방에서

약 384mmHg의 공비점 압력을 가짐을 알 수 있다. 이처럼 최고 공비점 압력을 가지는 이성분계 혼합물은 기상 보다는 액상에서 비이상성이 크기 때문에 나타나는 현상이다. 왜냐하면, 액상에서 이종간의 친화력이 동종간 친화력보다 작다면 라울의 법칙이 나타내는 압력보다 높은 압력 즉, 라울의 법칙으로부터 벗어나는 양의 편차를 보이는데 최고 공비점 압력은 양의 편차보다 더 높은 압력

본 논문은 지식경제부 중대형사업의 “청정기술사업”과 한국가스공사의 연구과제로 수행되었음.

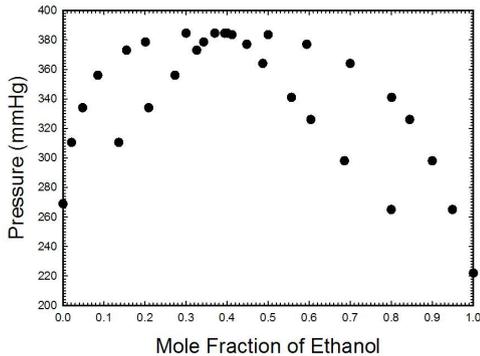
*교신저자 : 조정호(jhcho@kongju.ac.kr)

접수일 10년 04월 16일

수정일 (1차 10년 05월 07일, 2차 10년 05월 12일)

계재확정일 10년 05월 13일

을 나타내기 때문이다.



[그림 1] 323.15K에서 에탄올과 벤젠 이성분계 압력-조성 기액 상평형 실험 데이터

에탄올과 벤젠 혼합물과 같이 액상에서 비이상성이 큰 혼합물의 기액 상평형 추산은 NRTL, UNIQUAC 혹은 Wilson 모델식과 같은 액체 활동도계수 모델식을 사용하여 추산하는 것이 적합하다고 알려져 있다[2-4]. 이에 비하여 Peng-Robinson (PR)이나 Soave가 변형시킨 Redlich-Kwong (SRK) 상태방정식 모델식은 주로 고압 조건하에서 탄화수소의 기액 상평형 추산에 적합한 모델식으로 알려져 있다[5-7]. 표 1에는 액체 활동도계수 모델식의 장단점을 나타내었으며, 표 2에는 상태방정식 모델식의 장단점을 나타내었다. 아래 표 1에서 보면 액체 활동도계수 모델식은 장점에 비해서 단점이 많은 모델식임을 알 수 있다. 예를 들어 NRTL 액체활동도계수 모델식은 각각의 이성분계에 대해서 기본적으로 3개의 이성분계 상호작용 매개변수가 필요하다. 여기에 온도 의존성을 나타내는 매개변수를 추가하면 5개의 이성분계 상호작용 매개변수가 필요한 셈이 된다. 이에 비하여 PR이나 SRK 상태방정식은 혼합규칙에 따라서 1개 또는 2개의 이성분계 상호작용 매개변수만이 있을 뿐이다. 또한 상태방정식 모델식은 온도에 따른 증기압이나 기체 또는 액체의 밀도와 같이 순수성분의 물성뿐만 아니라 혼합물의 기액 상평형과 엔탈피, 엔트로피의 추산도 가능하다. 그리고 기상과 액상의 물성을 모두 상태방정식을 이용해서 계산이 가능하다. 이에 비해서 액체 활동도계수 모델식은 기본적으로 과잉 Gibbs 자유에너지로부터 계산된 모델식이기 때문에 순수성분의 물성을 계산할 수 없다. 또한 기상에는 정의되어 있지 않기 때문에 기상을 이상기체 혼합물이라고 가정하거나 아니면 상태방정식 모델식의 도움을 받아야 한다.

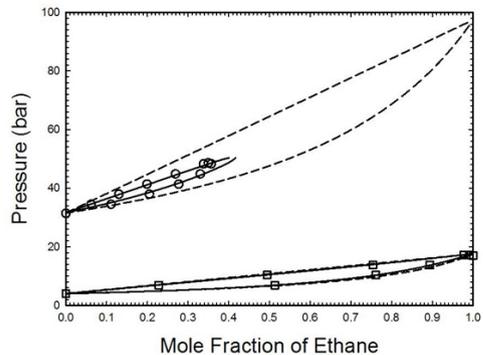
[표 1] 액체 활동도계수 모델식의 장단점

장점	<ul style="list-style-type: none"> ● 액상이 고도로 비이상적인 액체 혼합물의 상거동 예측에 적합하다.
단점	<ul style="list-style-type: none"> ● 이성분계 상호작용 매개변수의 숫자가 많다. ● 이성분계 상호작용 매개변수의 고도로 온도에 의존하는 경향을 보인다. ● 끓는점이 매우 낮은 기체의 액상에 대한 용해도 추산을 잘 하지 못한다. ● 기액 상분리선이 전 조성범위에 걸쳐 있지 않고 중간 조성에서 임계점을 갖는 계를 잘 추산하지 못한다.

[표 2] 상태방정식 모델식의 장단점

장점	<ul style="list-style-type: none"> ● 활동도계수 모델식에 비해서 이성분계 상호작용 매개변수의 숫자가 적다. ● 이성분계 상호작용 매개변수 없이 어느 정도의 비이상성을 추산할 수 있다. ● 끓는점이 매우 낮은 기체의 액체에 대한 용해도 추산을 잘 할 수 있다. ● 기액 상분리선이 전 조성범위에 걸쳐 있지 않고 중간 조성에서 임계점을 갖는 계를 잘 추산할 수 있다. ● 상태방정식을 이용하여 엔탈피, 엔트로피 등의 유도된 물성을 추산할 수 있다.
단점	<ul style="list-style-type: none"> ● 액상이 비이상적인 거동을 나타내는 혼합물의 기액 상평형 추산을 잘 하지 못한다.

아래의 그림 2는 서로 다른 두 온도인 -12.2℃와 71.1℃에서 에탄과 프로필렌 이성분계의 기액 상평형 실험 데이터와 NRTL 액체 활동도계수와 PR 상태방정식을 이용하여 각각 추산한 것을 비교하여 나타내었다[8]. 그림 2에서 보면 -12.2℃에서는 에탄과 프로필렌의 이성분계 기액 상분리 영역이 전 조성범위에 걸쳐 있다. 이 경우에는 NRTL 모델식이나 PR 모델식이 상평형 실험 데이터를 모두 잘 추산하는 것을 알 수 있다.



[그림 2] -12.2℃(□)와 71.1℃(○)에서 에탄과 프로필렌 이성분계의 기액 상평형 실험 데이터와 NRTL(점선) 및 PR(실선) 모델식을 이용한 추산

하지만 71.1℃에서는 PR 모델식은 실험 데이터를 잘 추산하지만 NRTL 모델식은 그렇지 못함을 알 수 있다. 이것으로 보아 NRTL 모델식과 같은 액체 활동도계수 모델식이 중간에 임계점을 가지는 이성분계의 기액 상평형은 잘 추산하지 못하는 단점이 있다는 것을 알 수 있다.

표 3에는 25℃, 1atm에서 산소와 질소의 물에 대한 용해도를 Henry의 법칙을 이용한 경우와 NRTL 모델식 및 PR 상태방정식을 이용한 경우에 대하여 비교하였다. 표 3에서 보면 PR 모델식을 이용하여 추산한 산소와 질소의 물에 대한 용해도 값이 NRTL 모델식으로 추산한 것보다 더 Henry의 법칙을 이용한 결과에 근접함을 알 수 있다. Henry의 법칙은 기체의 액체에 대한 용해도는 압력이 높을수록, 온도가 낮을수록 증가한다. 따라서 Henry 상수는 온도와 압력의 함수이므로 식 (1)과 같이 쓸 수 있다. 여기에서 C_1 , C_2 , C_3 및 C_4 는 Henry 상수 표현식의 계수들으로써 온도와 압력에 대한 의존항을 나타낸 것으로서 표 4에 산소와 질소의 물에 대한 Henry 상수를 추산하기 위한 계수들을 나타내었으며, 식 (1)에서 온도 T 의 단위는 K이며, 압력 P 의 단위는 atm이다.

$$\ln H = C_1 + \frac{C_2}{T} + C_3 \ln T + C_4 P \quad (1)$$

[표 3] 25℃, 1atm에서 산소와 질소의 물에 대한 용해도(mole ppm) 비교

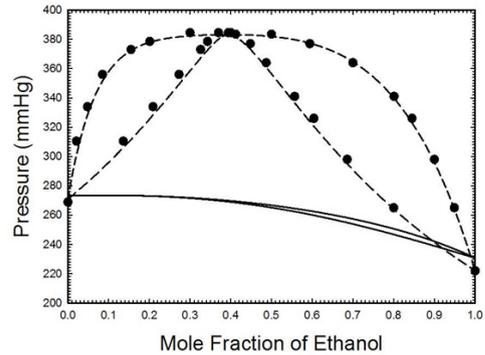
성분	Henry 모델	NRTL 모델	PR 모델
O ₂ 의 용해도	4.69	261	2.44
N ₂ 의 용해도	8.99	789	3.06

[표 4] 산소와 질소의 물에 대한 Henry 상수

성분	C_1	C_2	C_3	C_4
O ₂	150.9350	-7,442.29	-20.2359	1.6404x10 ⁻⁴
N ₂	153.6460	-7,260.14	-20.7005	1.4600x10 ⁻⁴

액체 활동도계수 모델식이 상태방정식 모델식에 비해서 많은 단점이 있지만 혼합물의 기액 상평형 추산이나 분리공정 계산에 아직까지 많이 사용되고 있는 이유는 액상이 비이상적인 거동을 나타내는 혼합물의 상평형 추산에 강점이 있기 때문이다. 그림 3에는 앞의 그림 1에 나타낸 323.15K에서 에탄올과 벤젠의 이성분계 기액 상평형 실험 데이터를 NRTL 액체 활동도계수 모델식과 PR 상태방정식 모델식을 이용하여 각각 추산한 것을 나타내었다. 그림 3에서 보면 NRTL 액체 활동도계수 모델식을 이용하여 추산한 것은 323.15K에서 에탄올과 벤젠

의 이성분계 기액 상평형 실험 데이터와 잘 일치하는 것을 알 수 있다. 이에 반하여 PR 상태방정식 모델식을 이용한 것은 에탄올과 벤젠의 이성분계 상평형 실험 데이터를 거의 맞추지 못하는 것으로 나타났다. 이에 본 연구에서는 PR 상태방정식의 혼합규칙을 변형하여 에탄올과 벤젠의 이성분계 기액 상평형 데이터를 추산하였으며 그 결과를 NRTL 모델식과 비교하였다.



[그림 3] 323.15K에서 에탄올과 벤젠 이성분계 압력-조성 기액 상평형 실험 데이터(●)와 NRTL(점선) 및 PR(실선) 모델식을 이용한 추산

2. 열역학 모델식

본 연구에서 적용한 NRTL 액체 활동도계수 모델식은 다음의 식 (2)에서 식 (4) 사이에 나타내었다.

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_j \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_k G_{ki} x_k} + \sum_j \frac{x_j G_{ij}}{\sum_k G_{kj} x_k} \left[\tau_{ij} - \frac{\sum_l x_l \tau_{lj} G_{lj}}{\sum_k G_{kj} x_k} \right] \quad (2)$$

$$\tau_{ij} = a_{ij} + \frac{b_{ij}}{T} \quad (3)$$

$$G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ij}) \quad (4)$$

또한 NRTL 액체 활동도계수 모델식과의 비교를 위해서 PR 상태방정식을 사용하였는데 이는 다음의 식 (5)와 같이 쓸 수 있다.

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a\alpha}{v(v+b)-b(v-b)} \quad (5)$$

위의 식 (5)에서 a 와 b 는 각각 energy parameter와 size parameter으로써 각각 임계온도와 임계압력의 함수으로써 식 (6)과 식 (7)과 같이 나타낼 수 있다.

$$a = 0.45723 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad (6)$$

$$b = 0.07780 \frac{RT_c}{P_c} \quad (7)$$

한편 식 (5)에서 α 는 alpha function으로써 순수성분의 온도에 따른 증기압을 잘 추산하기 위해서 도입한 각 성분의 환산온도와 편심인자의 함수인데 원식은 다음의 식 (8)과 식 (9)와 같이 표현된다.

$$\alpha = [1 + m(1 - \sqrt{T_r})]^2 \quad (8)$$

$$m = 0.37464 + 1.54336\omega - 0.26992\omega^2 \quad (9)$$

그런데 위의 식 (9)의 우변의 편심인자 앞의 계수들은 제한된 종류의 탄화수소와 이산화탄소, 질소 등과 같은 성분들의 온도에 따른 증기압 실험 데이터를 모두 모아서 회귀분석을 통해서 결정한 것이다. 따라서 에탄올이나 방향족 탄화수소인 벤젠과 같은 화합물의 온도에 따른 증기압 추산에 적용하기에는 한계가 있다. 이러한 단점을 보완하기 위해서 순수성분의 온도에 따른 증기압 실험 데이터를 성분 각각에 대해서 회귀분석을 통해서 결정하는데 새로운 alpha function을 사용하였다[9]. 이는 식 (10)에 나타내었다. 한편 표 5에는 에탄올과 벤젠에 대해서 alpha function 앞의 계수인 C_1 , C_2 와 C_3 를 나타내었다. 한편 그림 4에는 에탄올과 벤젠의 온도에 따른 증기압 실험 데이터와 식 (10)식 이용해서 추산한 증기압을 비교하여 나타내었다[10]. 그림 4에 의하면 식 (10)의 새로운 alpha function을 이용하여 PR 상태방정식에 적용하여 에탄올과 벤젠의 온도에 따른 증기압을 잘 추산하는 것을 알 수 있다.

$$\alpha = T_r^{C_3(C_2-1)} \exp[C_1(1 - T_r^{C_2 C_3})] \quad (10)$$

[표 5] 순수 성분에 대한 Alpha function에 대한 계수들[11]

성분	C_1	C_2	C_3
1. 에탄올	2.5324	3.5629	0.1929
2. 벤젠	0.0842	0.8732	3.4496

또한 Peng-Robinson 상태방정식을 혼합물에 적용하기 위해서 energy parameter와 size parameter에 대해서 혼합규칙을 적용할 수 있는데 이는 아래의 식 (11)과 식 (12)와 같이 적용하였다. 통상적으로 size parameter의 경우에

각 성분의 조성에 대해서 linear summation을 적용하고, energy parameter의 경우에는 두 성분 사이의 상호작용에 기인하기 때문에 조성에 대해서 double summation을 적용한다.

$$a_{mix} = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij} \quad (11)$$

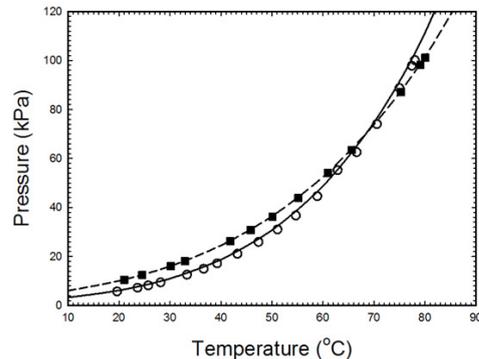
$$b_{mix} = \sum_i x_i b_i \quad (12)$$

위의 식 (11)에서 성분 'i'와 성분 'j' 사이의 이성분계에 대한 energy parameter인 a_{ij} 에 대해서는 통상적인 경우에는 van der Waals 혼합규칙을 사용하는데 이는 식 (13)과 같이 쓸 수 있다. 이것은 성분 'i'와 성분 'j'의 각각의 순수성분의 energy parameter에 대한 기하평균 값으로부터 벗어나는 편차를 보정하기 위해서 이성분계 상호작용 매개변수인 k_{ij} 값을 도입한 것이다. 이성분계 상호작용 매개변수 값인 k_{ji} 는 기액 상평형 실험 데이터를 회귀분석하여 결정할 수 있다. 본 연구에서는 에탄올과 벤젠과 같은 polarity 차이가 많이 나기 때문에 비이상성이 큰 이성분계 혼합물의 기액 상평형을 추산하기 위해서 van der Waals 혼합규칙을 변형시킨 Panagiotopoulos가 제안한 2개의 매개변수를 가지는 혼합규칙(PRP)을 사용하였으며 이는 식 (14)에 나타낼 수 있다[10].

$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) \quad (13)$$

$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} [1 - k_{ij} + (k_{ij} - k_{ji}) x_i] \quad (14)$$

위의 식 (14)에서 Panagiotopoulos 혼합규칙은 2개의 상호작용 매개변수를 갖기 때문에 k_{ij} 와 k_{ji} 는 서로 다른 값을 갖는다.



[그림 4] 온도에 따른 에탄올(○)과 벤젠(■)의 증기압 실험 데이터와 식 (10)을 이용한 증기압 추산(실선 및 점선)결과 사이의 비교

3. 열역학 계산

등온 조건하에서 에탄올과 벤젠 이성분계의 압력-조성 기액 상평형 실험 데이터를 회귀분석하여 NRTL 및 PRP 모델식의 이성분계 상호작용 매개변수를 결정하기 위해서 다음의 식 (15)와 같은 목적함수를 적용하였다. 한편 NRTL 모델식과 Panagiotopoulos 혼합규칙의 이성분계 상호작용 매개변수를 결정하기 위한 최적화 알고리즘으로 Nelder와 Mead가 제안한 Pattern search method를 사용하였다[12]. 최적화 알고리즘은 목적함수의 미분식을 구하는 Steepest descent method와 Pattern search method로 크게 나눌 수 있다. 통상적으로 초기 가정치가 최소값으로부터 멀 때에는 Steepest descent method를 사용하고, 목적함수가 최소값 근처의 값에 접근하면 Pattern search method로 변경하는 것이 수렴속도를 증가시키는 장점이 있으나 현재는 컴퓨터 연산속도의 증가로 인하여 수렴속도는 크게 문제되지 않기 때문에 본 연구에서는 Pattern search method만을 사용하였다. 아래의 표 6과 표 7에는 NRTL 모델식의 이성분계 상호작용 매개변수와 PR 상태방정식 모델식의 이성분계 상호작용 매개변수를 각각 나타내었다.

$$F = \sum_{j=1}^N \left(\frac{P_j^{\text{exp}} - P_j^{\text{cal}}}{P_j^{\text{exp}}} \right)^2 \quad (15)$$

[표 6] 에탄올과 벤젠 이성분계에 대한 NRTL 이성분계 상호작용 매개변수

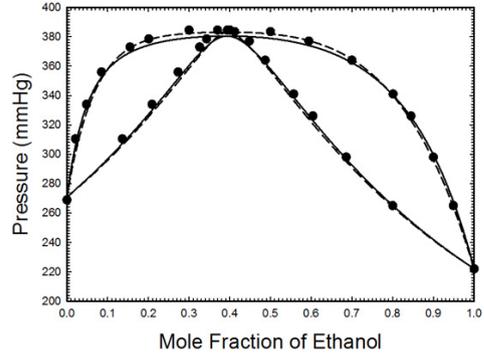
매개변수	값
a_{ij}	-0.448510
a_{ji}	-2.748070
α_{ij}	0.5355

[표 7] 에탄올과 벤젠 이성분계에 대한 PRP 이성분계 상호작용 매개변수

매개변수	값
k_{ij}	0.1351
k_{ji}	0.0688

그림 5에 의하면 PRP 모델식을 이용하여 에탄올과 벤젠의 이성분계 기액 상평형을 추산한 결과 실험 데이터와 비교적 잘 일치함을 알 수 있다. 표 8에는 다음의 식 (16)과 같이 실험적인 기포점 압력과 NRTL 모델식 및 PRP 모델식을 이용해서 계산한 absolute average deviation %(AAD1(%))를 나타내었다. 표 8에 의하면

NRTL 모델식의 경우에는 기포점 압력에 대한 AAD1(%)가 2.26%를 나타낸 반면에 PRP 모델식으로 추산한 것은 AAD1(%)가 3.33%로써 약간 높게 나타났다.



[그림 5] 323.15K에서 에탄올과 벤젠 이성분계 압력-조성 기액 상평형 실험 데이터(●)와 NRTL(점선) 및 PRP(실선) 모델식을 이용한 추산

$$AAD1(\%) = \left[\sum_{j=1}^N \left| \frac{P_j^{\text{exp}} - P_j^{\text{cal}}}{P_j^{\text{exp}}} \right| / N \right] \times 100 \quad (16)$$

[표 8] NRTL 모델과 PRP 모델의 기포점 압력에 대한 AAD1(%) 비교(1)

모델식	AAD1(%)
NRTL	2.26
PRP	3.33

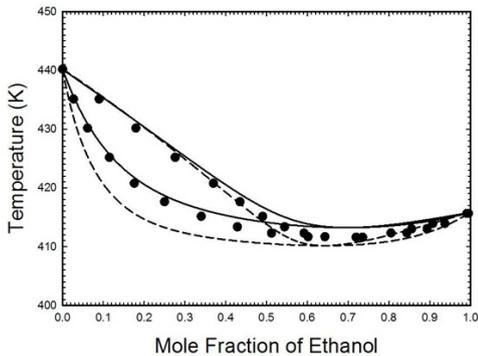
그림 5의 결과를 자세히 살펴보면 이슬점 라인에 대해서는 PRP 모델식과 NRTL 모델식이 거의 비슷한 정도로 실험 데이터와 일치함을 알 수 있다. 하지만 기포점 라인에 대해서는 NRTL 모델식에 비해서 PRP 모델식이 정확도가 약간 떨어지는 것으로 나타났다. 하지만 PRP 모델식은 매개변수가 2개입에도 불구하고 매개변수가 3개를 가지는 NRTL 모델식에 비해서 정확도가 크게 떨어지지 않는다는 것에 주목할 필요가 있다. 매개변수를 2개를 이용하여 회귀분석을 할 경우에는 목적함수의 개형을 알 수 있기 때문에 여러개의 국부 최소점 중에서 실제로 가장 최소가 되는 최적의 조건을 알 수 있다. 하지만 매개변수가 3개 이상이 되는 경우에는 목적함수의 개형을 알 수 없기 때문에 회귀분석을 통해서 구한 최소값이 실제로 진정한 최소점인지 알 수 없다는 단점이 있다. 또한 NRTL 모델식은 기상에 대해서 정의되어 있지 않기 때문에 고압에서의 기액 상평형 추산에는 한계가 있다. 그림 6에는 그림 1에 주어진 323.15K의 저압에서의 에탄올과 벤젠 이성분계 실험 데이터를 회귀분석하여 결정하

NRTL 매개변수와 PRP 매개변수 값을 그대로 적용하여 6,080mmHg에서 에탄올과 벤젠 이성분계의 온도-조성 기액 상평형 실험 데이터와 비교하여 나타내었다. 그림 6에 의하면 이슬점 라인이나 기포점 라인 모두 NRTL 모델식으로 추산한 것보다 PRP 모델식을 이용하여 추산한 결과가 실험 데이터와 더 잘 일치함을 알 수 있다. 특히 기포점 라인에 대해서는 NRTL 모델식은 실험 데이터와 많은 편차를 나타낸다. 이것은 NRTL 모델식이 기상에는 정의되어 있지 않기 때문에 고압 조건에서의 기액 상평형 추산에는 약점이 있음을 분명하게 드러내는 것이다. 표 9에는 다음의 식 (17)과 같이 실험적인 기포점 온도와 NRTL 모델식 및 PRP 모델식을 이용해서 계산한 absolute average deviation %(AAD2(%))를 나타내었다. 표 9에 의하면 NRTL 모델식의 경우에는 기포점 온도에 대한 AAD2(%)가 2.50%를 나타낸 반면에 PRP 모델식으로 추산한 것은 AAD2(%)가 1.03%로써 오히려 NRTL 모델식보다 좀 더 정확하게 추산함을 알 수 있었다.

$$AAD2(\%) = \left[\sum_{j=1}^N \left| \frac{T_j^{exp} - T_j^{cal}}{T_j^{exp}} \right| / N \right] \times 100 \quad (17)$$

[표 9] NRTL 모델과 PRP 모델의 기포점 온도에 대한 AAD2(%) 비교(2)

모델식	AAD2(%)
NRTL	2.50
PRP	1.03



[그림 6] 6,080mmHg에서 에탄올과 벤젠 이성분계 온도-조성 기액 상평형 실험 데이터(●)와 NRTL(점선) 및 PRP(실선) 모델식을 이용한 추산

4. 결론

본 연구에서는 등온 조건하에서 최고 공비점 압력을

가지는 에탄올과 벤젠 이성분계의 기액 상평형 실험 데이터를 추산하기 위해서 NRTL 액체 활동도계수 모델식과 PRP 상태방정식의 적용하여 비교한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 저압 영역에서는 NRTL 모델식의 AAD1(%)값이 2.26%로써 PRP 모델식의 AAD1(%) 값인 3.33%보다 약간 우수함을 알 수 있었다.

2. 비교적 고압 조건인 6,080mmHg에서의 실험 데이터를 저압 영역에서 회귀분석하여 결정된 매개변수를 그대로 적용한 결과 NRTL 모델식의 AAD2(%)는 2.50%인 반면에 PRP 모델식을 이용하여 계산한 AAD2(%)는 1.03%로써 PRP 모델식이 좀 더 우수함을 알 수 있었다.

3. 현재까지 액상이 비이상적인 상거동을 보이는 혼합물의 기액 상평형 추산은 액체 활동도계수 모델식을 이용하여 추산하는 것으로 알려져 있다. 하지만 본 연구에서는 상태방정식 모델식의 혼합규칙을 변경하여 추산한 결과 저압 영역에서는 액체 활동도계수 모델식과 근접한 정확성을 예측하고, 고압 영역에서는 오히려 상태방정식 모델식이 좀 더 우수함을 알 수 있었다. 따라서, 에탄올 벤젠 등과 같이 공비점을 형성하는 혼합물의 분리공정의 설계에 액체 활동도계수 모델식 대신에 상태방정식 모델식을 이용한 접근이 가능함을 알 수 있었다.

사용기호

T : absolute temperature

P : pressure

R : gas constant

v : molar volume

a : energy parameter

b : size parameter

N : number of data points

T_c : critical temperature

P_c : pressure

T_r : reduced temperature

k_{ij}, k_{ji} : binary interaction parameters

C_1, C_2, C_3 and C_4 : coefficients in Antoine vapor pressure equation

F : objective function

x_i, x_j : mole fraction of component i and j

a_{ij} : energy parameter for component i and j

b_i : size parameter for component i

a_{mix} : energy parameter for mixture

b_{mix} : size parameter for mixture

P_j^{exp} , P_j^{cal} : experimental and calcaulted bubble pressure

T_j^{exp} , T_j^{cal} : experimental and calcaulted bubble temperature

그리스 문자

α : alpha function

ω : acentric factor

참고문헌

- [1] Moon, H. M., Kojima, K., "Thermodynamic Consistency Test of Vapor-liquid Equilibrium Data: Alcohol-hydrocarbon Systems", Fluid Phase Equilibria, vol. 62, pp. 29-40, 1991.
- [2] Renon, H. and Prausnitz, J. M., "Local Composition in Thermodynamic Excess Functions for Liquid Mixtures", AIChE J., vol.14, pp. 135-144, 1968.
- [3] Abrams, D. S. and Prausnitz, J. M., "Statistical Thermodynamics of Mixtures: A New Expression for the Excess Gibbs Free Energy of Partly or Completely Miscible Systems", AIChE J., vol. 21, pp. 116-128, 1975.
- [4] Wilson, G. M., "Vapor-Liquid Equilibrium XI. A New Expression for the Excess Free Energy of Mixing", J. Amer. Chem. Soc., vol.86, pp. 127-130, 1964.
- [5] Peng, D. Y., and Robinson, D. B., "A New Two-constant Equation of State for Fluids and Fluid Mixtures", Ind. Eng. Chem. Fundam., vol. 15, pp. 58-64, 1976.
- [6] Soave, G., "Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state", Chem. Eng. Sci., vol. 27, pp. 197-1203, 1972.
- [7] 조정호, 김영우, "탈에탄탑 설계를 위한 공정 최적화에 대한 연구", 산학기술학회 논문지, 제 10권, 제 12호, pp. 3755-3760, 12월, 2009.
- [8] Ozokwelu, E. D., and Erbar, J. H., "An Improved Soave-Redlich-Kwong Equation of State", vol. 52, pp. 9-19, 1987.
- [9] Twu, C.H., D. Bluck, J.R. Cunningham, and J.E. Coon, "A Cubic Equation of State with a New Alpha Function and New Mixing Rule", Fluid Phase Equil.,

vol.69, pp. 33-50, 1991.

- [10] Tomas, B., Vojtech, F., and Eduard, H., "The vapour pressures of pure substances", Elsevier, 1984.
- [11] Panagiotopoulos, A. Z., and Reid, R. C., "A New Mixing Rule for Cubic Equations of State for Highly Polar Asymmetric Systems", ACS Symp. Ser. vol. 300, pp. 71-82, 1986.
- [12] Reklaitis, G. V., Ravindran, A., and Ragsdell, K. M., "Engineering Optimization: Methods and Applications", John Wiley and Sons, 1983.

조 정 호(Jungho Cho)

[정회원]



- 1988년 2월 : 한양대학교 공과대학 화학공학과 (공학사)
- 1991년 8월 : 한국과학기술원 화학공학과 (공학석사)
- 1998년 2월 : 서울대학교 공과대학 화학공학과 (공학박사)
- 1991년 1월 ~ 1997년 2월 : 대림산업(주) 공정부 과장
- 1997년 3월 ~ 2000년 2월 : 경인여자대학 산업환경공학부 전임강사
- 2000년 3월 ~ 2008년 2월 : 동양대학교 공과대학 생명화학공학과 조교수
- 2008년 3월 ~ 현재 : 공주대학교 화학공학부 부교수

<관심분야>
열역학, 공정 Simulation

이 지 환(Jihwan Lee)

[정회원]



- 1994년 8월 : 미 미네소타주립대학교 자연과학대학 화학과 (이학석사)
- 1997년 2월 : 미 인디애아 퍼듀대학교 이과대학 화학과 (이학박사 수료)
- 2009년 2월 ~ 현재 : 동국대학교 공과대학 화학공학 박사과정
- 1997년 3월 ~ 현재 : 경인여자대학 산업환경공학부 조교수

<관심분야>
유체역학, 공정 Simulation