UOU Report Vol. 17. No. 1. pp. 97~106. 1986 연구논문집 제17권 제 1 호 pp. 97~106. 1986

3次 狀態方程式에 적용할 수 있는 UNIQUAC에 依한 混合法則

李 夏 政
화 학 공 학 과
(1985. 9. 30 접수)

〈요 약〉

過剩 Gibbs 에너지의 混合法則을 Soave-Redlich-Kwong 狀態方程式에 도입하여 氣-液평형을 재현하도록 UNIQUAC의 相互作用파라미터를 결정하였다. 파라핀系에 대한 파라미터는 무시할 정도로 작고, 극성물질을 포함한 다른系에서는 混合物의 퓨가시티係數를 변화시킬 수 있는 큰 값이다. 그리고 에타놀—물系를 제외하고는 상호작용파라미터는 온도에 거의 의존하지 않는다.

실제로 이 혼합법칙으로 파라핀 2成分系, 프로판—벤센, 알콜—물, 아세톤—물 그리고 아세톤—메타놀系의 氣—液평형을 저압에서 고압영역까지 성공적으로 再現할 수 있었다.

The mixing rule with UNIQUAC applicable to cubic equations of state

Lee, Ha-Jeong
Department of Chemical Engineering
(Received September 30, 1985)

〈Abstract〉

The mixing rule with excess Gibbs energy was introduced into SRK equation of state and the interaction parameters of UNIQUAC were determined so as to reproduce vapor-liquid equilibrium data. The parameters of paraffin systems are small enough to be neglected and the parameters of other systems including polar components are large enough to change the fugacity coefficients of these mixtures. In addition, the interaction parameters hardly depend on temperature except for ethanol-water systems.

In fact, vapor-liquid equilibria for binary paraffin, propane-benzene, 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.

I. 서 론

相平衡은 액상활동도계수 또는 狀態方程式에 의하여 상관시킬 수 있다.

氣—液평형을 활동도係數와 상관시킬 경우는 성분이 液相으로 존재할 때 가능하며 氣相의 퓨가시티는 상태방정식을 빌려서 계산하여야 한다. 그러나 상태방정식과 상관시킬 경우는 氣相과 液相의 非理想性을 같은 式으로 계산하여 相평형을 추산한다. 아직 모든 成分과 종류의 PVT 관계를 넓은 온도와 압력범위에서 정확하게 상관시킬 수 있는 一般式은 존재하지 않지만, 취급하는 물질에 따라 적절한 式을 선택하면 超臨界영역까지 相평형의 관계를 추산

한 수 있다.

상태방정식의 선택문제와 함께 또다른 문제는 純成分의 특성값을 구하는 방법과 순성분 특성값으로부터 混合物의 특성값을 구하는 혼합법칙과 관련된다.

狀態方程式은 개발된 목적과 용도에 따라서 그 種類가 다양하다. 式에 포함된 常數를 보면 RK(Redlich-Kwong)式, PR(Peng-Robinson)式과 같이 2개를 가진 式도 있지만 심지어 수십개에 이르는 式도 있다. 물론 적은 數의 常數로 다양한 물질系의 특성값을 추산할 수 있는 式이 가장 바람직하다. 최근, 2개의 常數를 가진 3次 狀態方程式에 보다 많은 관심을 갖는것도 이러한 이유 때문이다.

Soave[13]는 RK式을 修正하여 1972년 SRK (Soave-Redlich-Kwong)式을 제안하였다. 이 式은 형태가 간단하고 2개의 상수만을 갖고 있어서 純成分의 PVT계산에 쉽게 이용될 수 있고, 경험적인 혼합법칙에 의하면 순성분에 대한 常數 a_{ii}, b_{ii}로 부터 混合物의 상수 a, b를 구할 수 있어서 혼합물에도 이용된다. 만약 이 混合法則에 2成分間 相互作用파라미터(k_{ij})를 도입하면 약한 極性물질系의 相평형과도 성공적으로 상관시킬 수 있다. 보통 파라핀系의 相평형에서는 k_{ij}를고려하지 않는다. 그러나 알콜과 같이 極性이 큰 물질系의 相평형은 기존의 일반혼합법칙으로 추산하기 어렵다. 이러한 문제점을 개선하기 위하여 Mathias[9]는 SRK 式의 常數 a,b에 각각 2개의 파라미터를 새로 추가하여 알콜—물系와 같은 系에 적용한 수 있음을 보고 하였다. 이 方法은 상수 a,b에 온도변수를 도입한 것에 불과하다. 한편 Vidal 등[8]은 상태방정식에 局部組成의 활동도係數를 이용하는 과잉에너지의 混合法則을 고안하였다. 실제로 극성물질系의 氣—液평형을 제한된 응용범위에서 잘 재현하였다. 같은 개념으로 Kojima 등[14]은 약한 극성물질系에 이용할 수 있는 ASOG의 Group寄與方法을 제안하였다.

本研究에서는 Vidal, Kojima 등과 같은 개념으로 Van der Waals형의 상태방정식에 응용할 수 있는 과잉 Gibbs에너지에 의한 混合法則을 검토하고자한다.

Ⅱ. 이론적 背景

Soave[13]는 RK式의 常數 a_{ii}에 (2)式의 온도依存性을 고려하여 SRK 式을 제안하였다. 여기서

$$P=\frac{RT}{v-b}-\frac{a}{v(v+b)} \tag{1}$$

m_i는 離心係數 ω_i의 函數이다. Graboski[5]는 Soave와 같은 방법으로 광범위한 데이타를 이용하여 m_i에 관한 (4)式을 결정하였다. 이 式은 Soave가 만든 式보다

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

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

약간 개선된 것이므로 本研究에서는 Graboski式을 이용하기로 한다.

$$m_i=0.48508+1.55171\omega_i-0.1561\omega_i^2 \tag{4}$$

SRK式과 일반混合法則에 의하면 非極性 물질로 이루어진 2성분系와 다성분계의 氣—液평형을 성공적으로 추산할 수 있다. 여기서 純成分의 상수

$$b=\sum_{i=1}^{n} x_i\, b_{ii} \tag{5}$$

$$a=\sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{n} x_i\, x_j\, a_{ij} \tag{6}$$

$$a_{ij}=(a_{ii}\,a_{jj})^{\frac{1}{2}}(1-k_{ij}) \tag{7}$$

a_{ii}, b_{ii}는 간단한 관계식에 의하여 純成分의 임계상수로 부터 계산된다. 파라미터 k_{ij}는 약한 극성물질系에서만 고려되는 2成分間 相互作用 파라미터로서, 파라핀系에서는 보통 생략된다.

一般混合法則은 본질적으로 準正則溶液의 거동을 의미한다. 그러므로 數式의 형태를 변경하지 않고는 큰 극성물질系에 적용하기 어렵다. Vidal등[8,15]은 혼합물의 상수 a를 새로운 방법으로 구하였다. 즉 (8)식과 같이 과잉Gibbs에너지를 純成分과

$$g^E=RT\left[\ln\phi-\sum_{i=1}^{n} x_i\,\phi_i^*\right] \tag{8}$$

混合物의 퓨가시티係數로 정의하고, 3次 상태방정식으로 부터 유도한 다음 퓨가시티係數의 관계를

$$\ln\phi=-\ln\left[\frac{P(v-b)}{RT}\right]+\frac{Pv}{RT}-1$$

$$-\frac{a}{bRT}\ln\left(\frac{v+b}{v}\right)$$

(8)式에 代入하여 壓力 $P\to\infty$조건하에서 $v\to b$, $v_i^*\to b_{ii}$, $g^E\to g_\infty^E$로 치환하면 g_∞^E와 常數 a와의 관계식이 誘導된다.

$$g_\infty^E=-\left(\frac{a}{b}-\sum_{i=1}^{n} x_i\frac{a_{ii}}{b_{ii}}\right)\ln 2$$

이 式을 바꿔 쓰면 (9)式으로 표현된다. $P\to\infty$ 조건에서 과잉부피를 零으로 유지하기 위하여 常數 b는 (5)式에 따른다고 가정한다.

$$a=b\left(\sum_{i=1}^{n}x_i\frac{a_{ii}}{b_{ii}}-\frac{g_\infty^E}{\ln 2}\right) \qquad (9)$$

(9)式이 과잉Gibbs에너지와 純成分의 常數로 부터 混合物의 상수 a를 구하는 過剩 Gibbs에너지의 混合法則이다.

$$\ln\hat{\phi}_i=\frac{1}{RT}\int_v^\infty\left[\left(\frac{\partial P}{\partial n_i}\right)_{T,v,n_j}-\frac{RT}{V}\right]dv-\ln z \qquad (10)$$

g_∞^E대신에 UNIQUAC과 같은 활동도係數의 表現式을 이용하면 혼합물의 상수 a를 구할 수 있다. 다시 SRK式에 (9)式의 상수 a를 대입하고, 이 SRK式을 (10)式에 넣어서 적분하면 혼합물 중 成分 i의 휘가시티係數에 관한 (11)式이 유도된다. 무

$$\begin{aligned}\ln\hat{\phi}_i=&\ln\frac{v}{v-b}+\frac{1}{RTb}\left\{\left[\frac{a_{ii}\ln 2}{b_{ii}}\right.\right.\\&\left.-RT\ln\gamma_{i\infty}\right]\frac{b}{\ln 2}\\&+\left[\sum_{i=1}^{n}x_i\frac{a_{ii}\ln 2}{b_{ii}}-g_\infty^E\right]\frac{b_{ii}}{\ln 2}\Big\}\\&\cdot\ln\frac{v}{v+b}+\frac{b_{ii}}{v-b}\\&-\frac{ab_{ii}}{RT}\left[\frac{1}{b(v+b)}-\frac{1}{b^2}\ln\frac{v+b}{v}\right]\\&-\ln z\end{aligned} \qquad (11)$$

한히 큰 압력에서 활동도계수 $\gamma_{i\infty}$는 가벼운 超臨界成分의 팽창효과를 줄이기 위하여 Behar[4]가 처음으로 이용한 것이지만, 여기서는 사용식의 복잡성을 피하기 위하여 편의상 도입한 것이다. 활동도계수는 UNIQUAC[1]을 원형 그대로 이용하였다. 즉 UNIQUAC을 (11)式에 대입하고, 氣—液平衡데이타를 가장 잘 再現하도록 상호작용파라미터를 구하면 그 파라미터로 $\gamma_{i\infty}$를 결정할 수 있다. (11)式에서 $g_\infty^E=0$, $\ln\gamma_{i\infty}=0$, 그리고 $x_i=1$로 놓으면 (11)式은 純成分 휘가시티係數의 式으로 환원될 수 있다.

Ⅲ. 데이타의 解析

相互作用파라미터 k_{ij}를 계산하기 위하여는 참값을 포함하는 일정한 범위의 초기값을 주어서 Fibonacci number에 의하여 초기값의 간격을 좁혀가면서 (12)式으로

$$\begin{aligned}\text{目的函數}=&\sum_{i=1}^{n}(P_{cal}-P_{exp})^2\\&+\sum_{i=1}^{n}(y_{1cal}-y_{1exp})^2\end{aligned} \qquad (12)$$

정의한 목적함수의 最小값을 갖는 k_{ij}를 찾는다. 목적함수 중 氣相조성에서 오는 寄與는 보통 작으나, 목적함수의 값이 작을 때는 상당히 중요하게 된다. 과잉에너지의 혼합법칙과 비교하기 위하여 파라핀系에서도 일반혼합법칙의 k_{ij}를 계산하였다. 또한 收斂의 정도를 비교하고자 (13)式으로 정의한 氣

$$\sigma_{y_1}=\left[\frac{\sum_{i=1}^{n}(y_{1cal}-y_{1exp})^2}{NT-NP}\right]^{0.5} \qquad (13)$$

相 조성의 標準偏差 σ_{y_1}와 동일한 式으로 정의한 壓力의 표준편차 σ_P도 계산하였다. 여기서 NT는 데이타의 數이고 NP는 (7)式 또는 (11)式에 포함된 2성분간의 상호작용파라미터의 數이다. 하첨자 cal과 exp는 計算값과 測定값을 각각 의미한다.

한편(11)式의 g_∞^E대신에 代入하는 UNIQUAC의 상호작용파라미터는 Nelder-Mead의 Simplex-method[10]로 결정하였다. 대부분의 系에서는 초기값에 상관없이 最小의 목적함수를 갖는 일정한 값으로 收斂하였으나, 최소값에 수렴하지 않을 경우에는 초기값을 몇번이고 변경하여 파라미터를 결정하였다.

目的函數를 계산하는 알고리즘은 平田등[7]의 일반적 方法을 사용할 수 있으나 계산시간이 많이 소요되므로 여기서는 계산시간을 단축시키려고 $\{x_1, y_1, P, T\}$를 동시에 모두 사용하여 相互作用파라미터를 구하였다. 그리고 $\{x_1, T\}$로 부터 $\{P, y_1\}$을 계산하는 平田등의 알고리즘으로 몇개의 2성분系에 대해서 표준편차 σ_{y_1}와 σ_P 및 상호작용파라미터를 계산하여 서로 일치함을 확인하였다. 계산시간은 $\{x_1, y_1, P, T\}$ 데이타를 모두 사용할 경우에는 한개의 2成分系에서 PRIME 750 컴퓨터로 10秒정도 소요되었다.

계산에 필요한 臨界상수는 Reid 등[12]의 값을 이용하였고, 기—액평형 데이타는 2成分系의 等溫데이타로서, 될 수 있는한 개수가 많은 系를 文獻[3, 6, 7]에서 인용하였다.

이와같이 일반혼합법칙과 과잉Gibbs에너지의 혼합법칙으로 구한 標準偏差 σ_{y_1}과 σ_P는 表 1에, 상호작용파라미터는 데이타의 測定條件과 함께 表 2에 각각 수록하였다.

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

No.	The general mixing rule		The mixing rule using UNIQUAC eq.			
	$a(k_{ij})$		$a(C_{12},\ C_{21})$		$a(\bar{C}_{12},\ \bar{C}_{21})$	
	σ_P	σ_{y_1}	σ_P	σ_{y_1}	σ_P	σ_{y_1}
			Ethane(1)-Propane(2)[7]			
1	0.257(3.324)	0.018(0.019)	0.157	0.009		
2	0.328(3.047)	0.032(0.028)	0.137	0.013		
			Propane(1)-Benzene(2)[7]			
3	0.304	0.011	0.049	0.009		
			Acetone(1)-Water(2)[6]			
4	0.415	0.093	0.054(0.054)	0.020(0.011)	0.183	0.051
5	0.977	0.053	0.084(0.044)	0.017(0.011)	0.111	0.015
6	1.966	0.045	0.179(0.171)	0.004(0.011)	0.359	0.006
7	2.806	0.044	0.334(0.274)	0.012(0.011)	1.030	0.015
			Methanol(1)-Water(2)[6]			
8	0.075	0.027	0.076	0.030	0.078	0.036
9	0.283	0.021	0.241	0.024	0.291	0.021
10	0.577	0.011	0.396	0.013	0.634	0.013
			Acetone(1)-Methanol(2)[6]			
11	0.097	0.014	0.068	0.020	0.081	0.025
12	0.285	0.031	0.103	0.030	0.139	0.030
13	1.122	0.050	0.602	0.052	1.170	0.051
			Ethanol(1)-Water(2)[3]			
14	0.162	0.017	0.104	0.007		
15	0.503	0.016	0.237	0.006		
16	1.158	0.016	0.704	0.011		
17	1.221	0.023	0.448	0.012		
			2-propanol(1)-Water(2)[3]			
18	0.503	0.045	0.093	0.013	0.102	0.013
19	1.483	0.035	0.132	0.007	0.287	0.009
20	1.772	0.026	0.190	0.017	0.434	0.015
21	1.942	0.036	0.185	0.026	0.463	0.024

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

No.	No. of data points	Temp. (°C)	Pressure range (atm)	The general rule	The rule using UNIQUAC eq.		
				$a(k_{ij})$ k_{ij}	$a(C_{12}\ C_{21})$ C_{12}	C_{21}	$a(\bar{C}_{12},\ \bar{C}_{21})$ (cm³ atm mol⁻¹)
			Ethane(1)-Propane(2)[7]				
1	13	48.89	17 ~51	−0.0007	183.65	375.34	
2	9	71.11	27.2~50.2	0.0056	343.97	258.76	
			Propane(1)-Benzene(2)[7]				
3	15	104.4	2.7~43.5	0.0116	−13,592	21,576	
			Acetone(1)-Water(2)[6]				
4	22	100	1.1~ 3.6	−0.2097	26,782	20,274	$\bar{C}_{12}$=22,564
5	17	150	4.9~11.4	−0.1687	22,246	30,165	$\bar{C}_{21}$=29,030
6	25	200	15.8~30.1	−0.1351	19,284	33,377	
7	13	250	39.9~66.	−0.0904	21,945	32,305	
			Methanol(1)-Water(2)[6]				
8	16	100	1.0~ 3.3	−0.0922	−20,355	47,570	$\bar{C}_{12}$=−22,712
9	14	150	5.0~13.6	−0.0805	−23,588	63,721	$\bar{C}_{21}$= 57,129
10	15	200	16.1~38.9	−0.0787	−24,192	60,096	
			Acetone(1)-Methanol(2)[6]				
11	14	100	3.5~ 4.0	−0.0081	30,398	−11,692	$\bar{C}_{12}$= 35,185
12	15	150	11.5~13.9	−0.0041	42,778	−18,007	$\bar{C}_{21}$=−14,690
13	10	200	29.1~39.3	0.0018	32,380	−14,372	
			Ethanol(1)-Water(2)[3]				
14	17	150	5.5~ 9.7	−0.0766	−2,631.8	40,062	
15	17	200	17.7~29.1	−0.0725	−3,933.6	41,109	
16	18	250	40.3~70.8	−0.0674	−1,946.5	36,149	
17	13	275	60.6~99.1	−0.0707	−4,842.4	41,970	
			2-propanol(1)-Water(2)[3]				
18	19	150	5.1~ 8.5	−0.1355	11,980	39,684	$\bar{C}_{12}$=11,929
19	18	200	18.2~25.8	−0.1215	14,084	37,810	$\bar{C}_{21}$=39,637
20	16	250	42.5~64.	−0.1181	11,949	38,510	
21	18	275	68.1~91.7	−0.1042	9,703.6	42,543	

Ⅳ. 결과 및 고찰

활동도係數에 관한 UNIQUAC은 기존 式들의 特性을 포함하고 있어서, 이 式에 적당한 조건을 부여하면 NRTL식, Wilson式등으로 환원될 수 있다. 또한 2개의 상호작용 파라미터만 갖고 있으므로 多成分系에 확장 이용하기 쉽다.

우선 이 式에 대하여 예비실험으로 몇가지 點을 검검하였다. 활동도계수 $\gamma_{i\infty}$와 과잉Gibbs에너지 g^E_∞는 무한히 큰 압력에서 결정되므로 배위수 Z를 12로 놓고 4개 아세톤—물系의 氣—液平衡데이타를 해석하여 보았다. 그리고 여기서 다루는 系가 물과 알콜로 이루어지는 系가 대부분이므로 Prausnitz 등[2]의 경험적인 表面積파라미터 q'도 이용하여 보았다. 그 결과, 배위수를 10으로 놓고 Bondi의 Van der Waals표면적으로 부터 환산하여 구한 Abrams 등[1]의 表面積파라미터 q를 이용한 경우가 가장 좋았다. 그래서 모든 데이타를 이 條件에서 해석하였다.

해석한 결과 중 표준편차는 表 1에, 測定溫度, 測定壓力의 범위, 데이타의 數, 일반혼합법칙의 相互作用파라미터(k_{ij}), UNIQUAC의 상호작용 파라미터(C_{12}, C_{21}), 그리고 平均상호작용 파라미터($\bar{C}_{12}$, $\bar{C}_{21}$)는 表 2에 각각 수록하였다. 文獻값도 表 1의 괄호안에 표시하였다. 탄화수소系에 대한 문헌값은 平田등[7]이 RK式[11]의 혼합물 상수 a에 k_{ij}를 도입하고, 係數 Ω_{ai}와 Ω_{bi}를 SRK式과는 다르게 일종의 파라미터로 다루면서 계산한 y_1와 P를 이용하여 새로이 산출한 표준편차이고, 아세톤—물系에 대한 문헌값은 Vidal등[8]이 NRTL式의 과잉에너지를 SRK式(1972)에 도입하여 계산한 표준편차를 다시 (13)式의 표준편차로 환산한 값이다. 文獻에서 산출한 방법은 여기서 계산한 방법과 약간 다르지만 표준편차를 비교하므로서, 表 1의 결과가 타당한 값임을 확인할 수 있다.

보통 일반혼합법칙은 正則溶液이나 이에 가까운 準正則溶液에 적합하다. 바꾸어 말하면 일반혼합법칙은 혼합물의 構成 성분간의 상호작용이 서로 비슷하여 局部조성과 全體평균조성이 같고 무작위로

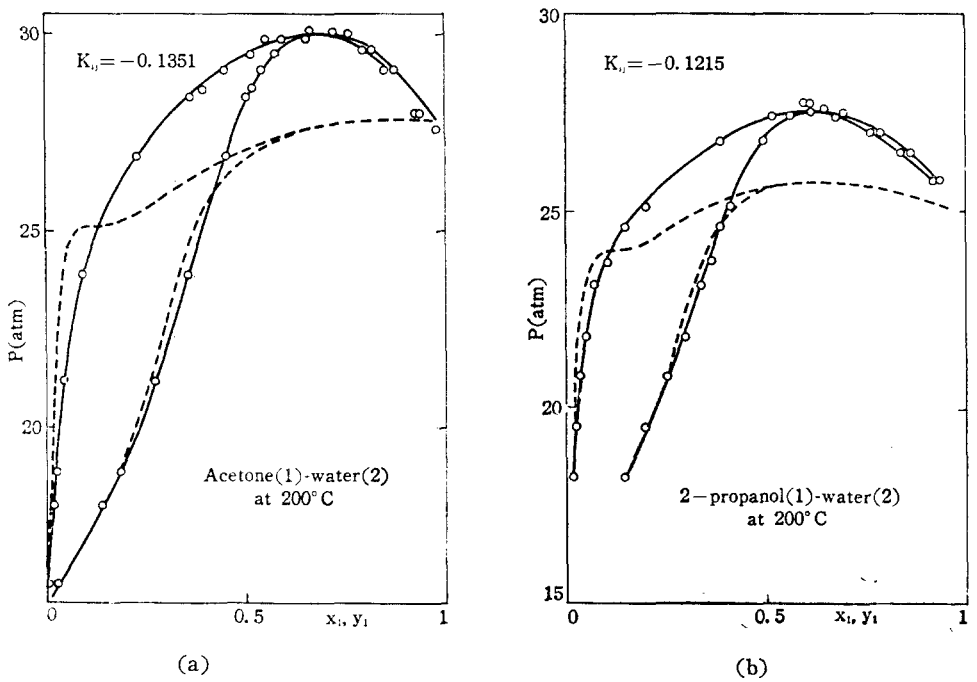

Fig. 1. Pressure-composition diagram. ○, experimental points; ———, the mixing rule with excess Gibbs energy; - - - - -, the general mixing rule.

혼합될 수 있는 탄화수소系와 같은 溶液에 잘 적용된다.

예로서 200°C의 아세톤—물과 이소푸로필알콜—물系의 계산결과를 그림 1-a와 1-b에 표시하였다. 예상대로 일반혼합법칙의 결과는 극성물질系의 氣-液平衡데이타를 재현하지 못한다. 비슷한 경향을 Vidal[15]도 지적한 바 있다. 그러나 과잉에너지의 혼합법칙 결과는 표준편차도 적고 그림 1에서와 같이 실험데이타도 유연하게 잘 재현한다. 과잉에너지의 혼합법칙은 표준편차의 크기로 부터 에탄—푸로판과 프로판—벤젠系와 같은 탄화수소系에서 高壓뿐만아니라 低壓영역의 데이타에도 적합함을 알 수 있다. 그래서 이후에는 UNIQUAC으로 계산한 과잉 Gibbs에너지의 혼합법칙에 대하여만 살피보기로 한다.

과잉에너지의 混合法則으로 계산한 결과 중 표준편차가 작은 에타놀—물(200°C)과 아세톤-물(200°C系를 택하여 압력 P와 氣相조성 y_1의 측정값과 계산값 사이의 오차를 液相농도(x_1)축에 대하여 그림 2-a와 2-b에 그렸다. x_1축에 대하여 오차가 무작위로 분포되어 있어서 이 모델이 극성물질系에 적합함을 나타낸다.

여기서 각 2성분系의 파라미터가 퓨가시티係數에 얼마나 寄與하는가를 살피보자. (11)式으로 표현되는 液相혼합물 중 成分 i의 퓨가시티계수 $\hat{\phi}_i$를 理想용액의 퓨가시티係數 $\hat{\phi}_i^{id}$와 과잉에너지에 기인하는 퓨가시티係數 $\hat{\phi}_i(g_\infty^E)$로 (14)式과 같이 나누어서

$$\hat{\phi}_i(g_\infty^E)=\frac{\hat{\phi}_i}{\hat{\phi}_i^{id}} \qquad (14)$$

그림 3에 그려 보았다. $\hat{\phi}_i(g_\infty^E)$는 (11)式에서 $\gamma_{i\infty}$와 g_∞^E를 포함하는 項을 한데 모은것이고 $\hat{\phi}_i^{id}$는 나머지項을 합한 것이다. 에탄—프로판(48.89°C)의 $\hat{\phi}_i(g_\infty^E)$는 全조성 범위에서 1로 나타난다. 그러므로 表 2에 표시한 상호작용파라미터의 크기는 무시할 수 있다. 그러나 프로판—벤젠(104.4°C)의 $\hat{\phi}_i(g_\infty^E)$는 稀釋범위에서 1.5정도로서 상당한 기여를 나타

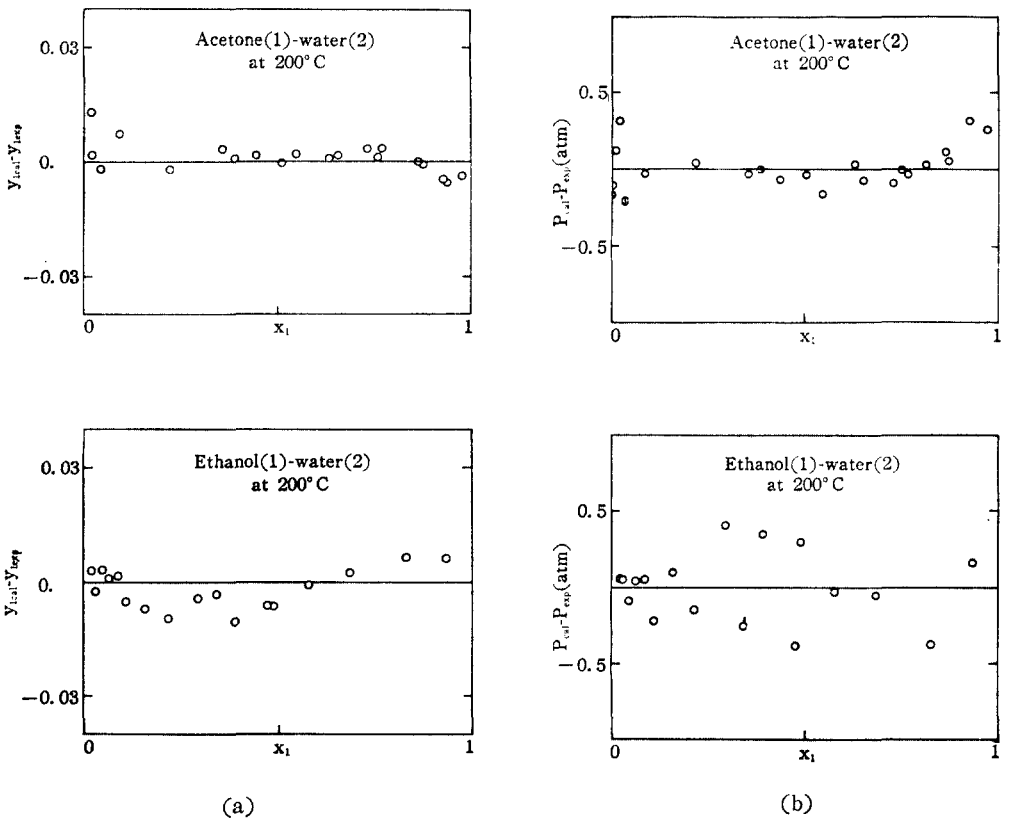

Fig. 2. Deviation in pressure(atm) and vapor-phase mole fraction for the mixing rule with excess Gibbs energy of UNIQUAC eq.

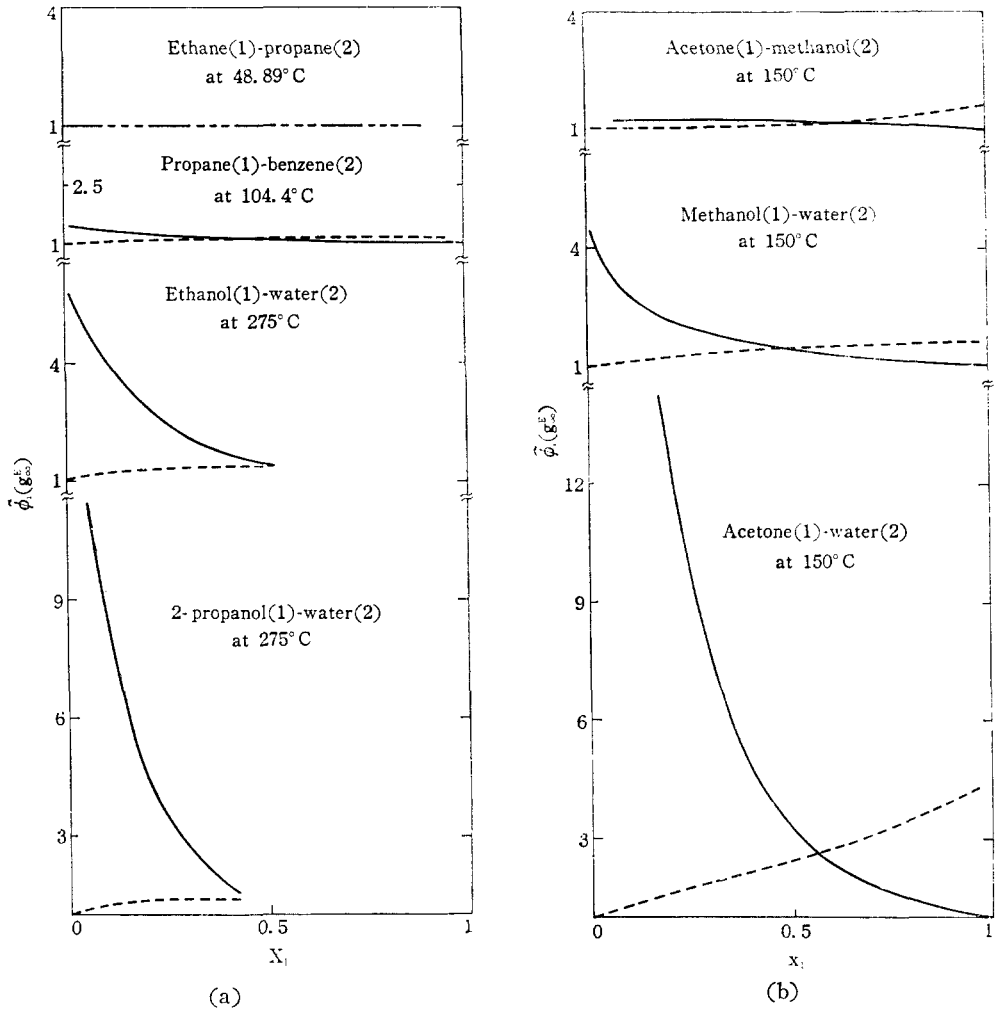

Fig. 3. Fugacities due to excess Gibbs energy of components in the liquid-phase mixture. ———, component 1; - - - - -, component 2.

낸다. 나머지系는 벤젠系보다도 크게 나타내고 상호작용파라미터의 數値도 훨씬 크다.

表 2의 상호작용파라미터를 살펴보면 온도에 따라서 변화를 보이고 있다. 그러나 그 차이가 실제로 기—액평형 계산값에서 얼마나 큰 差異를 나타낼 것인가는 상상하기 어렵다. 그래서 각 2成分系에 대하여 平均相互作用파라미터를 계산하고, 이 平均파라미터로 각 2成分系에 대한 표준편차를 구하였다. 평균상호작용파라미터는 表 2의 마지막란에, 표준편차는 表 1의 여섯째와 일곱째란에 각각 표시하였다. 平均파라미터로 구한 氣相 조성의 표준편차는 個別파라미터로 구한 값과 비슷하였으나 압력의 표준편차는 2~3배 증가를 나타낸다. 압력의 표준편차 대신에 $|P_{cal}-P_{exp}|/P_{exp}$%로 各測定點에 대하여 계산하여 보면 100°C 아세톤—물系에서 최고값이 5.6%이고 나머지系에서는 2.6%에 불과하였다. 그렇지만 일반혼합법칙의 σ_P보다는 훨씬 개선되었다. 바꾸어 말하면 여기서 구한 UNIQUAC의 상호작용파라미터는 온도依存性이 작게 나타났다. 단 에타놀—물系는 이러한 논리에서 제외된다.

보통 氣-液평형 데이타의 健全性은 Gibbs-Duhem 式으로 조사할 수 있다. Fredenslund 등[16]에 의하면 $|y_{i\,cal}-y_{i\,exp}|\leq\Delta x_i+\Delta y_i$의 조건을 만족시키면 健全하다고 한다. 여기서 Δx_i와 Δy_i는 液相과

氣相조성의 추정 불확실성이다. 또한 이들은 이산화탄소—에탄, 일산화탄소—메탄과 메탄—프로판系에 대하여 $\Delta x_i+\Delta y_i$의 범위를 0.008로 추산하고 있다. 이 基準에 의하면, 메타놀—물과 메타놀—아세톤系에서 나타나는 氣相조성의 표준편차는 큰 값으로서, 실제로 200°C 메타놀—아세톤系의 데이타에서 발견할 수 있는 바와 같이 주로 실험오차에 기인하고 있는 것같다. 물론 SRK 式 자체에 내재하는 문제점도 無關하다고 할수는 없을 것이다. 왜냐하면 Mathias[9]가 (4)式과 SRK 式으로 순성분 蒸氣壓을 계산한 바에 의하면 평균오차(%)가 물, 아세톤, 메타놀과 에타놀에 대하여 각각 10.2, 2.5, 4.6 그리고 2.5%로 나타나기 때문이다. 그러나 표 1의 σ_{y_1}을 Fredenslund 등의 기준에 의하여 산펴보면, 대체적으로 과잉 Gibbs 에너지의 혼합법칙과 더불어 SRK 式으로 무극성계는 물론이고 극성물질系의 氣—液平衡을 잘 再現할 수 있는 것으로 판단된다.

V. 결 론

과잉 Gibbs 에너지의 혼합법칙으로 구한 파라핀系의 UNIQUAC 相互作用파라미터는 대단히 작아서 퓨가시티 係數에 영향을 주지 못하였으나 벤젠계의 탄화수소나 알콜系의 파라미터는 대단히 커서 混合物의 퓨가시티係數를 크게 변화시켰다.

각 2성분系에 대한 UNIQUAC 상호작용파라미터를 평균하여 표준편차를 계산한 결과, 계산값의 標準偏差는 일반혼합법칙보다 훨씬 개선되었다. 즉 상호작용파라미터의 온도 依存性은 대단히 작았다.

氣—液平衡과 상관에서 일반혼합법칙은 탄화수소系에 적당하였으나 과잉에너지의 혼합법칙은 탄화수소系는 물론이고 극성혼합물系에도 적당한 것으로 나타났다. 즉 이상활동도계수로서 UNIQUAC을 Soave-Redlich-Kwong 狀態方程式에 도입하여 극성물질系의 氣—液平衡을 低壓에서 高壓영역까지 잘 再現할 수 있었다.

Nomenclature

a, b parameters in SRK equation of state

a_{ij} defined in eq. (2)

$a_i(T_{ci})$ $=\Omega_{ai}\cdot\dfrac{R^2T_{ci}^2}{P_{ci}}$

b_{ij} $=\Omega_{bi}\cdot\dfrac{RT_{ci}}{P_{ci}}$

C_{ij} interaction parameters in τ_{ij} $\left(=\exp-\dfrac{C_{ij}}{RT}\right)$ of UNIQUAC eq. (atm cm³ mol⁻¹)

g molar Gibbs Free energy

k interaction parameter associated with a

m Soave 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 deviation in pressure(atm)

σ_y deviation in vapor-phase mole fraction

ϕ fugacity coefficient of mixture

ϕ_i^* fugacity coefficient of pure component i

$\hat{\phi}_i$ fugacity coefficient of component i in mixture

ω Pitzer's acentric factor

Ω_a coefficient associated with $a_i(T_{ci})$ $\left(=\dfrac{1}{9(2^{1/3}-1)}\right.$, set for SRK eq. of state$\left.\right)$

Ω_b coefficient associated with b_{ii} $\left(=\frac{2^{1/3}-1}{3}\text{, set for SRK eq. of state}\right)$

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
–	average
∞	at infinite pressure
*	pure state

參 考 文 獻

1. Abrams, D.S. and Prausnitz, J.M.: AIChE J., **21**(1), 116(1975).
2. Anderson, T.F. and Prausnitz, J.M.: I & EC. Process Des. Dev., **17**, 552(1978).
3. Barr-David, F. and Dodge, B.F.: J. Chem. Eng. Data, **4**, 107(1959).
4. Behar, E., Asselineau, L. and Renon, H.: Chem. Eng. Sci., **20**, 77(1970).
5. Graboski, M.S. and Daubert, T.E.: I & EC. Process Des. Dev., **17**(4), 443(1978).
6. Griswold, J. and Wong, S.Y.: Chem. Eng. Prog. Symp. Ser. **48**, 18(1952).
7. Hirata, M., Ohe, S., Nagahama, K.: "Computer Aided Data Book of Vapor-Liquid Equilibria," Kodansha Ltd., Tokyo(1975).
8. Huron, M.-J. and Vidal, J.: Fluid Phase Equilibria, **3**, 255(1979).
9. Mathias, P.M.: I & EC. Process Des. Dev., **22**, 385(1983).
10. Nelder, J.A. and Mead, R.: Computer J., **7**, 308(1965).
11. Redlich, O. and Kwong, J.N.S.: Chem. Rev., **44**, 233(1949).
12. Reid, R.C., Prausnitz, J.M. and Sherwood, T.K.: "The Properties of Gases and Liquids," 3rd. ed., McGraw-Hill, New York, NY (1977).
13. Soave, G.: Chem. Eng. Sci., **27**, 1197 (1972).
14. Tochigi, K., Kojima, K., Chung, W.K. and Lu, B.C.-Y.: Adv. Cryog. Eng., **27**, 861 (1982).
15. Vidal, J.: Chem. Eng. Sci., **33**, 787(1978).
16. Christiansen, L.J. and A. Fredenslund, AIChE J., **21**(1), 49(1975).