

# 회합 상태 방정식을 이용한 카르복실릭산의 물성 예측

방소정, 손주영, 이태종  
경북대학교 화학공학과

## Thermo Physical Properties Prediction of Carboxylic Acid-Hydrocarbon mixtures by use of MBWR with Association

Sojung Bang,, Juyoung Son, Taejong Lee  
Dep. of Chem. Eng. Kyungpook National University

### 1. 서론

본 연구에서의 상태방정식은 물리적기여항과 화학적기여항 둘 다 고려한 회합 상태방정식이다. 기존의 회합성을 고려한 회합상태방정식에서 물리적 기여항에는 Cubic 상태방정식인 PR 상태방정식 대신에 Non -Cubic 상태방정식인 환산 MBWR 상태방정식을 사용하였고, 화학적 기여항에는 화학적 평형식을 사용하여 표현한 회합상태방정식(Association Equation Of State)으로 개선하였다. 개선된 상태방정식으로 회합성 물질인 카르복실릭산(Carboxylic Acid)과 탄화수소(Hydrocarbon) 이성분계의 P-V-T 및 기·액 평형물성 ( $x_1, x_2, y_1, y_2, K_1, K_2$ )의 예측을 향상시켜보고자 하였다.[1,3,4,6]

### 2. 이론

#### 1) 환산 MBWR 회합상태방정식

Anderko는 제 2 비리얼 계수가 분리 가능하다는 것에 착안하여 압축인자를 화학적 기여항과 물리적 기여항으로 분리한 회합 상태방정식(Association Equation Of State)을 제안하였다.[2]

이 제안에 착안하여 물리적 기여항에 환산 MBWR 상태방정식을 도입하였다.[5]

$$Z = Z^{ph} + Z^{ch} - 1$$

$$Z^{ch} = 1 - \frac{x_a}{2} - \frac{v}{8K_2RT} \left( 1 - \sqrt{1 + \frac{8K_2RTx_a}{v}} \right)$$

$$\begin{aligned} Z^{ph} = & 1 + \rho^* \left[ B_1 - \frac{B_2}{T^*} - \frac{B_3}{T^{*3}} + \frac{B_9}{T^{*4}} - \frac{B_{11}}{T^{*5}} \right] \\ & + \rho^{*2} \left[ B_5 - \frac{B_6}{T^*} - \frac{B_{10}}{T^{*2}} \right] + \rho^{*5} \left[ \frac{B_7}{T^*} + \frac{B_{12}}{T^{*2}} \right] \\ & + \frac{B_8 \rho^{*2}}{T^{*3}} \left[ (1 + B_4 \rho^{*2}) \exp(-B_4 \rho^{*2}) \right] \end{aligned}$$

Pure Parameters

$$\sigma_{ii} = X(1)$$

$$\sigma_{jj}^3 = \frac{0.3189}{\rho_c}$$

$$\varepsilon_{ii} = X(2)$$

$$\varepsilon_{jj} = \frac{kT_c}{1.2593}$$

$$\gamma_{ii} = X(3)$$

subscript ii: carboxylic acid jj: hydrocarbon

Modified Berthelot rules.

$$\sigma_{ij} = \xi_{ij} \sqrt{X(1) \sigma_{jj}}$$

$$\varepsilon_{ij} = \zeta_{ij} \sqrt{X(2) \varepsilon_{jj}}$$

$$\gamma_{ij} = \frac{1}{2}(X(3) + \gamma_{ij})$$

$\xi_{ij}$   $\zeta_{ij}$  : binary interaction parameter

Modified van der Waals one fluid Mixing Rules.

$$\sigma_x^3 = \sum_i \sum_j x_i x_j \sigma_{ij}^3$$

$$\epsilon_x \sigma_x^3 = \sum_i \sum_j x_i x_j \epsilon_{ij} \sigma_{ij}^3$$

$$\gamma_x \epsilon_x^2 \sigma_x^3 = \sum_i \sum_j x_i x_j \gamma_{ij} \epsilon_{ij}^2 \sigma_{ij}^3$$

$\sigma_x$  : characteristic distance parameter,

$\epsilon_x$  : characteristic energy parameter

$\gamma_x$  : characteristic orientation parameter

### 3. 결론

Table 1. Pressure A.A.D.P for PRAEOS and r-MBWRAEOS

SYSTEM	PR	r-MBWR	Pressure Range [KPa]	data point
	AEOS	AEOS		
Pressure A.A.D.P				
ACETIC ACID-N-HEPTANE (293.15K)	14.77	5.43	1.6166-5.5931	35
ACETIC ACID-N-HEPTANE (303.15K)	9.16	3.39	2.8111-9.2475	16
ACETIC ACID-N-HEPTANE (313.15K)	10.42	4.29	4.7130-14.7074	15
ACETIC ACID-N-OCTANE (323.15K)	7.44	5.37	6.5415-12.4822	21
ACETIC ACID-N-OCTANE (343.15K)	5.28	4.59	15.6269-28.9949	20
VALERIC ACID-N-HEPTANE (348.15K)	5.71	2.45	0.9433-48.0460	16
VALERIC ACID-N-HEPTANE (373.15K)	7.88	1.69	3.8856-105.8714	13
<b>Overall A.A.D.P</b>	<b>9.38</b>	<b>4.22</b>	<b>0.9433-105.8714</b>	<b>136</b>

- 1) r-MBWR 회합상태방정식의 압력 Overall A.A.D.P가 4.22%로 Overall A.A.D.P가 9.38%인 PR 회합상태방정식보다 Carboxylic Acid와 Hydrocarbons 이성분계 기·액 평형 예측이 우수하였다.
- 2) 본 연구에서 고안된 r-MBWR 회합상태방정식은 회합성을 가지는 물질인 Carboxylic acid와 Hydrocarbon 이성분계의 기·액평형 물성을 필요로 하는 공정을 위해 사용되면 기존의 일반적인 상태방정식과 PR 회합상태방정식을 사용하였을 때보다는 개선점을 찾을 수 있을 것이라 고려되어진다.

#### 4. 참고 문헌

- 1) Anderko. A., A Simple Equation of State Incorporating Association, Fluid Phase Equilibria, 45, 39-67 (1989a).
- 2) Anderko. A., Calculation of Vapor-Liquid Equilibria at Elevated Pressures by Means of an Equation of State Incorporating Association, Chemical Engineering Science, 44, 713-725 (1989b).
- 3) Anderko. A., Extension of the AEOS Model to Systems Containing Any Number of Associating and Inert Components, Fluid Phase Equilibria, 50, 21-52 (1989c).
- 4) Anderko. A., Modeling Phase Equilibria Using an Equation of State Incorporating Association, Fluid Phase Equilibria, 75, 89-103 (1992).
- 5) Brule, M. R., C. T. Lin, L. L. Lee and K. E. Starling, Multi parameter corresponding-state correlation of coal-fluid thermodynamic properties, AIChE J., 28, 4, pp. 616, (1982).
- 6) Peng, D. Y., D. B. Robinson, A New Two-Constant Equation of State, Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals, 15, 1, 59-64 (1976).