산업기술연구(강원대학교 산업기술연구소 논문집), 제20권, 2000.
Journal of Industrial Technology, Kwangwon Nat'l Univ.,Korea, No. 20, 2000.

CPA 상태방정식에 의한 회합성 유체의 PVT 관계

PVT Relations of Associating Fluids using the Cubic-Plus-Association EoS

김 미 경* 심 민 영* 김 기 창**
Kim, Mi-Kyoung Shim, Min-Young Kim, Ki-Chang

Abstract

For modeling an equation of state suitable for describing associating fluids, we combined the cubic equation of state (Peng-Robinson) and an association term of SAFT. The resulting EoS (Cubic-Plus-Association) is not cubic with respect to volume and contains five pure compound parameters. Excellent correlations of both vapour pressures and saturated liquid volumes were obtained for n-alcohols and secondary alcohols. We considered a method for reducing the number of adjustable pure compound parameters from five to three, and the resulting 3-parameters EoS relation maintained the good correlation of vapour pressures and saturated liquid volumes.

키워드 : *회합, CPA 상태방정식, 알콜*
Keywords : *association, cubic plus association EoS, alcohols*

1. 서론

화학물질중 물, 알코올, 아민 등과 같은 화합물은 분자와 분자간의 수소결합에 의하여 회합현상(association)이 일어나며, 이와 같은 분자간의 회합현상은 화학물질의 열역학적 성질에 많은 영향을 미친다. 또한 이러한 회합성 화합물을 포함하는 혼합물에서는 동종분자간의 회합 (self-association)뿐만 아니라 타종 분자간의 회합(solvation)현상도 일어 날 수 있으며 이와 같은 회합현상은 혼합물의 과잉 열역학적 성질은 물론 상평형 관계에도 상당한 영향을 미치게 된다. 이러한 이유로 회합성 유체의 용액론 및 상태방정식에 관하여 많은 이론적 연구가 수행되어 왔다.[1]

회합성 유체의 상태방정식에 관한 이론은 크게 3부류로 구분될 수 있으며, 화학적 이론(chemical theory)[2-3], 물리적 이론이라 불리우는 statistical associating fluids 이론(SAFT)[5-9], 격자모델에 의한 LFAS 및 LFHB 이론[10-11] 등이 있다. 또한 최근에는 Kontogeorgis 등[12]은 3차 상태방정식의 압력항에 회합현상을 고려한 압력항을 더한 형태의 Cubic-plus-association(CPA) 상태방정식을 제안한 바 있다. 본 연구에서는 Kontogeorgis 등이 제안 한 CPA 상태방정식을 이용하여 회합성 유체인 알콜성분의 PVT관계를 검토하여 보고자 하였다. Kontogeorgis 등의 CPA 상태방정식에서는 3차 상태방정식을 SRK식으로 사용하였으나, 본 연구에서는 SRK식보다 공학적인 응용성이 높아 많은 연구가 수행되어 온 Peng-Robinson(PR)식을 사용하였다. 또한 화합현상은 Kontogeorgis의 연구에서와 같이 최근 많은 연구가 진행되고 있는 SAFT의 회합항(association term)으로 고려하였다.

* 강원대학교 대학원 화학공학과 박사과정
** 강원대학교 화학공학과 교수, 공학박사

2. 이론적 배경

CPA(Cubic-plus-association) 상태방정식에서는 회합성 유체의 PVT 관계에 회합현상이 미치는 영향을 고려하기 위하여 유체의 압력 P를 3차 상태방정식의 항과 회합현상의 기여항의 합으로 아래와 같이 가정하고[12]

$$P = P^{cubic} + P^{assoc} \tag{1}$$

P^{cubic} 항은 다음과 같은 3차 상태방정식으로 정의되며

$$P^{cubic} = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{(V+\varepsilon b)(V+\sigma b)} \tag{2}$$

P^{assoc} 은 회합이론에 의하여 정의된다. 본 연구에서는 식(2)의 3차 상태방정식은 PR식으로 사용하였으며($\varepsilon = 1-\sqrt{2}$, $\sigma = 1+\sqrt{2}$), P^{assoc} 항은 다음과 같이 정의되는 SAFT이론의 회합항을 사용하였다.[5,6]

$$P^{assoc} = \frac{RT}{V}\rho\sum_{A}\left[\frac{1}{X^A}-\frac{1}{2}\right]\frac{\partial X^A}{\partial \rho} \tag{3}$$

이때 식(3)의 X^A는, 화학분자가 A, B, C 등 여러 개의 회합자리(association site)를 가질 때, 회합자리 A가 결합되지 않은 분자의 몰분률로 SAFT에 의하여 아래와 같이 정의된다.

$$X^A = (1+\rho\sum_{B} X^B \Delta^{AB})^{-1} \tag{4}$$

윗식에 포함된 Δ^{AB}는 회합자리 A, B 간의 회합세기(association strength)로서 회합에 동반되는 회합에너지 및 회합부피에 해당되는 ε^{AB}, κ^{AB} 와 세그멘트의 반경분포함수 $g(d)^{seg}$ 등과 아래와 같은 관계를 갖는다.

$$\Delta^{AB} = g(d)^{seg}\left[\exp\left(\frac{\epsilon^{AB}}{kT}\right)-1\right](\sigma^3\kappa^{AB}) \tag{5}$$

한편 $g(d)^{seg}$는 분자를 구성하는 세그멘트를 hard sphere라 가정하면 Carnahan-Stirling 식으로 쓸 수 있으며

$$g(d)^{seg} \simeq g(d)^{hs} = \frac{2-\eta}{2(1-\eta)^3} \tag{6}$$

이때 환산밀도 η는 아래와 같은 관계를 갖는다.

$$\eta = \frac{\pi N_{AV}}{6}\rho m d^3 \tag{7}$$

Kontogeorgis의 CPA 상태방정식에서는 식(7)의 환산밀도를 아래와 같이 가정하였고[12]

$$\eta \equiv \frac{b}{4V} \tag{8}$$

또한 식(5)에 포함된 회합부피와 관련된 ($\sigma^3\kappa^{AB}$) 항을 다음과 같이 정의하였다.

$$\sigma^3\kappa^{AB} \equiv b\beta^{AB} \tag{9}$$

본 연구에서는 위의 식(8) 및 (9)의 관계를 사용하였으며, 이와 같은 가정 하에 Δ^{AB} 와 $g(d)^{seg}$ 는 아래와 같이 정의된다.

$$\Delta^{AB} = g(d)^{seg}\left[\exp\left(\frac{\epsilon^{AB}}{kT}\right)-1\right](b\beta^{AB}) \tag{10}$$

$$g(d)^{seg} \simeq g(d)^{hs} = \frac{2-\frac{b}{4V}}{2(1-\frac{b}{4V})^3} \tag{11}$$

한편 식(2)의 a(T)의 온도 의존성은 3차 상태방정식에서 아래와 같은 관계를 갖는다.

$$a(T) = a_o(1+c(1-\sqrt{T_r}))^2 \tag{12}$$

이상과 같은 식(1)~(3), 식(4), 식(8) 및 식(10)~(12)의 관계에 의하여 정의되는 상태방정식은 비 3차(non-cubic) 상태방정식이며, 이 상태방정식의 파라미타는 3차 방정식의 상수인 a_o, b, c 와 회합항의 상수 ε^{AB}, β^{AB} 등이 된다. 위와 같은 관계를 갖는 상태방정식으로 부터 순성분 물질에 대한 퓨가시티 계수의 관계식을 아래와 같은 식으로 얻을 수 있다.

$$\ln\phi_i = \ln\phi_i^{cubic} + \ln\phi_i^{assoc} \tag{13}$$

$$\ln\phi_i^{cubic} = \ln\frac{v}{v-b} + \frac{(a/b)}{RT(\sigma-\varepsilon)} \times \ln\left(\frac{v+\varepsilon b}{v+\sigma b}\right) - \ln Z + (Z-1) \tag{14}$$

$$\ln\phi_i^{assoc} = \sum_{A}\left[\ln X^A - \frac{X^A}{2}\right] + \sum\rho\left[\frac{1}{X^A}-\frac{1}{2}\right]\left(\frac{\partial X^A}{\partial\rho}\right) + \frac{M}{2} \tag{15}$$

3. 상태방정식의 검토

본 연구에서는 앞서와 같은 관계를 갖는 상태방정식을 이용하여 회합성 유체인 알콜 회합물의 PVT 관계를 검토하여 보고자 하였다. 알콜 화합물은 회합현상에 관한 분광학적 연구에 의하면 알

콜분자들은 -OH 작용기 간의 수소결합에 의하여 선형 chain형태의 회합체를 형성한다고 알려져 있다. 이러한 사실을 토대로 SAFT에서는 알콜분자의 회합자리를 수소원자 및 산소원자 2개로 가정한다.[6,7] 따라서 알콜분자의 회합자리를 A, B 라 하면 식(10)에 포함된 회합에너지와 회합부피 항은 아래와 같은 관계를 갖는다.

$$\varepsilon^{AA} = \varepsilon^{BB} = 0\ ,\ \beta^{AA} = \beta^{BB} = 0 \quad (16)$$

$$\varepsilon^{AB} \neq 0\ ,\ \beta^{AB} \neq 0 \quad (17)$$

이에 따라 알콜성분에서의 상태방정식의 파라미타는 회합현상과 관련된 상수인 ε^{AB}, β^{AB} 와 3차 상태방정식의 상수인 a_o, b, c 등 5개가 된다. 식(16) 및 (17)의 관계에 의하여 식(4)의 X^A, X^B 는 아래와 같이 얻을 수 있다.

$$X^A = X^B = \frac{-1+\sqrt{1+4\rho\triangle^{AB}}}{2\rho} \quad (18)$$

또한 식(3)에 포함된 $X^A(=X^B)$의 밀도 의존성은 다음과 같이 표현된다.

$$\frac{\partial X^A}{\partial \rho} = \frac{-(X^A)^2[X^A\triangle^{AB} + \rho X^A\left(\frac{\partial \triangle^{AB}}{\partial \rho}\right)]}{1+(X^A)^2\rho\triangle^{AB}} \quad (19)$$

이상과 같은 알콜화합물에 대한 상태방정식의 관계를 이용하여 증기압과 포화액체의 몰부피를 다음과 같은 상평형관계를 만족하는 상평형조건에서

$$\phi_i^l P = \phi_i^v P \quad (20)$$

아래와 같은 목적함수 F를 최소화하는 상태방정식의 파라미타를 구하였다.

$$F = \sum\left[\left(\frac{P^{s,exp}-P^{s,cal}}{P^{s,exp}}\right)^2 + \left(\frac{v^{l,exp}-v^{l,cal}}{v^{l,exp}}\right)^2\right]_i$$

본 연구에서는 11개의 알콜화합물에 대하여 Smith의 데이터[13]를 이용하여 5개의 상태방정식 파라미타를 추산하였다. 계산과정에서 보면 SRK식을 사용한 Kontogeorgis의 논문에서와 같이 11개의 모든 알콜 화합물에 대하여 위의 목적함수 F를 최소로 하는 만족하는 국부최소점(local minimum)이 3개 정도 존재하는 경향을 보였다.[12] 각 알콜성분에 대하여 3개의 국부최소점을 선정하여 해당되는 5개의 파라미타들을 Table 1에 수록하였다. Table 1에서 보면 모든 경우 P^S, V^l 의 AAD값이 각각 약 3.0%, 1.0% 이하로 매우 양호한 결과를 보이고 있다. 그러나 각 화합물에서 파라미타그룹 3개 간의 계산결과의 우열은 구분하기 어려웠다. 각 화합물의 3개의 파라미타 그룹중 최적의 상태방정식 파라미타 그룹을 선정하기 위하여 각 그룹의 상수들을 이용하여 second virial계수와 증발잠열을 계산하여 보았다. second virial계수의 관계식은 앞서의 상태방정식의 관계를 이용하여 다음과 같이 얻을 수 있다.

$$B = \lim_{\rho\to 0}\left[\frac{\partial Z}{\partial \rho}\right]_T = b - \frac{a(T)}{RT} + \lim_{\rho\to 0}\left[\frac{\partial Z^{assoc}}{\partial \rho}\right] \quad (21)$$

$$\frac{\partial Z^{assoc}}{\partial \rho} = -\lim_{\rho\to 0}\triangle^{AB} = -\beta b\left[EXP\left(\frac{\varepsilon^{AB}}{RT}\right)-1\right] \quad (22)$$

또한 증발잠열은 다음과 같은 식으로 얻을 수 있다.

$$\triangle H^v = \triangle H^{v,cubic} + \triangle H^{v,assoc} \quad (23)$$

$$\triangle H^{v,cubic} = RT\ln\left(\frac{v^v-b}{v^l-b}\right) + \frac{T\left(\frac{\partial a(T)}{\partial T}\right)}{b(\varepsilon-b)} \times \ln\left[\left(\frac{v^l+\varepsilon b}{v^l+\sigma b}\right)\left(\frac{v^v+\sigma b}{v^v+\varepsilon b}\right)\right] \quad (24)$$

$$\triangle H^{v,assoc} = T[(S^{res,assoc})^v - (S^{res,assoc})^l] \quad (25)$$

이때 포화액체 및 포화 증기상에서의 residual 엔트로피 항은 SAFT의 관련식에 의하여 다음과 같이 정의된다.

$$S^{res,assoc} = -R\left[\sum_A\left[\ln X^A - \frac{X^A}{2}\right] + \frac{M}{2}\right] - RT\left[\sum_A\left(\frac{1}{X^A}-\frac{1}{2}\right)\left(\frac{\partial X^A}{\partial T}\right)\right] \quad (26)$$

위와 같은 식(21)~(22) 및 식(23)~(26)의 관계에 의하여 second virial계수 및 증발잠열을 구하였으며, 계산결과의 일부를 Table 2에 수록하였다. Table 2에서 보면 second virial계수는 문헌치와

Table 1. Correlation of Vapour pressures and Saturated Liquid Volumes with the Peng-Robinson Plus Association EoS

Chemicals	Temp. range(K)	Parameters					AAD(%)	
		a_0	b	c	β^{AB}	ε^{AB}	P^s	V^l
Methanol	257~459	4.6876	0.03180	0.5614	0.02047	230.70	0.256	0.630
		4.8978	0.03184	0.4593	0.01521	238.17	0.354	0.402
		4.6816	0.03096	0.1847	0.00856	267.00	0.524	0.313
Ethanol	263~463	8.4160	0.04826	0.7641	0.01038	225.26	0.126	0.514
		8.5398	0.04817	0.7089	0.00881	230.27	0.347	0.468
		7.4209	0.04656	0.5392	0.00608	262.96	1.188	0.580
1-Propanol	280~483	13.9420	0.06525	1.0166	0.01211	182.61	0.753	0.505
		12.2943	0.06398	0.9689	0.01111	210.61	1.182	0.567
		14.0316	0.06489	0.8236	0.00559	216.26	0.552	0.440
2-Propanol	279~452	14.0147	0.06603	0.8940	0.00469	203.06	0.531	0.388
		13.7152	0.06559	0.8089	0.00359	219.75	0.650	0.489
		14.2328	0.06601	0.7314	0.00257	227.23	0.968	0.497
1-Butanol	295~506	19.9345	0.08199	1.0102	0.00589	188.86	1.156	0.643
		20.7145	0.08196	0.8951	0.00261	212.79	0.370	0.640
		16.5000	0.07979	0.9111	0.00666	232.79	2.831	0.560
2-Butanol	281~488	19.2585	0.08119	0.9444	0.00328	195.55	1.442	0.733
		18.6305	0.08044	0.7326	0.00180	237.27	1.590	0.842
		19.7693	0.08134	0.7043	0.00116	240.06	0.554	0.806
1-Pentanol	295~508	23.5062	0.09801	1.0833	0.00896	192.62	1.766	0.582
		23.6621	0.09793	1.0210	0.00636	206.92	1.604	0.597
		23.4680	0.09763	0.9638	0.00517	220.10	1.698	0.612
1-Hexanol	310~428	27.9241	0.11412	1.1995	0.00807	196.00	0.545	0.702
		27.5708	0.11425	1.1684	0.00715	207.20	0.528	0.627
		27.0491	0.11382	1.0816	0.00520	229.93	0.639	0.627
1-Heptanol	343~445	34.8169	0.13201	1.1846	0.00625	199.70	1.294	0.487
		35.0212	0.13145	1.1003	0.00432	218.59	1.268	0.555
		34.9015	0.13177	1.0595	0.00371	229.98	1.322	0.546
1-Octanol	330~549	45.4601	0.14989	1.2267	0.00130	199.3	2.295	0.786
		42.6195	0.14967	0.9952	0.00296	241.46	3.457	0.852
		42.6806	0.14930	0.9576	0.00255	249.71	3.415	0.870
1-Decanol	344~526	58.8608	0.18487	1.2037	0.00229	213.49	2.304	0.757
		55.4105	0.18414	1.1568	0.00439	226.87	3.198	0.914
		55.4876	0.18354	1.0510	0.00304	252.59	3.222	1.001

Table 2. Partially Showed Calculating Results of Second Virial Coefficients and Heats of Vapourization

Chemicals	Parameters					AAD(%)			
	a_0	b	c	β^{AB}	ε^{AB}	P^s	V^l	$\triangle B$	$\triangle H^v$
2-Propanol	14.0147	0.06603	0.8940	0.00469	203.06	0.531	0.388	22.2	1.659
	13.7152	0.06559	0.8089	0.00359	219.75	0.650	0.489	15.1	1.622
	14.2328	0.06601	0.7314	0.00257	227.23	0.968	0.497	16.2	1.126
1-Octanol	45.4601	0.14989	1.2267	0.00130	199.3	2.295	0.786	25.1	1.232
	42.6195	0.14967	0.9952	0.00296	241.46	3.457	0.852	19.6	2.075
	42.6806	0.14930	0.9576	0.00255	249.71	3.415	0.870	19.3	2.030

Table 3. Suggested 5-Parameters of the Peng-Robinson Plus Association EoS for Alcohols

Chemicals	Temp. range(K)	Parameters					AAD(%)	
		a_0	b	c	β^{AB}	ε^{AB}	P^s	V^l
Methanol	257~459	4.6816	0.03096	0.1847	0.00856	267.00	0.524	0.313
Ethanol	263~463	7.4209	0.04656	0.5392	0.00608	262.96	1.188	0.580
1-Propanol	280~483	12.2943	0.06398	0.9689	0.01111	210.61	1.182	0.567
2-Propanol	279~452	14.2328	0.06601	0.7314	0.00257	227.23	0.968	0.497
1-Butanol	295~506	20.7145	0.08196	0.8951	0.00261	212.79	0.370	0.640
2-Butanol	281~488	19.7693	0.08134	0.7043	0.00116	240.06	0.554	0.806
1-Pentanol	295~508	23.4680	0.09763	0.9638	0.00517	220.10	1.698	0.612
1-Hexanol	310~428	27.0491	0.11382	1.0816	0.00520	229.93	0.639	0.627
1-Heptanol	343~445	34.9015	0.13177	1.0595	0.00371	229.98	1.322	0.546
1-Octanol	330~549	42.6806	0.14930	0.9576	0.00255	249.71	3.415	0.870
1-Decanol	344~526	55.4876	0.18354	1.0510	0.00304	252.96	3.222	1.001
overall	average						1.347	0.642

상당한 오차를 보이고 있으나 증발잠열은 문헌치에 근사하는 경향을 보이고 있다. 11개의 각 알콜성분에 대하여 각 파라미타 그룹의 조건에서 second virial계수 및 증발잠열을 계산하여, 문헌치와의 근사성과 목적함수값 등을 검토하여 Table 3과 같은 상태방정식의 파라미타를 얻을 수 있었다. Table 3에서 보면 P^S, V^l 의 AAD(%)의 평균값이 각각 약 1.5%, 0.7% 이하로 매우 양호한 결과를 보이고 있다.

한편 Table 3에서 각 파라미타 값의 분포를 살펴보면 회합에너지 항인 ε^{AB} 값은 약 210 ~ 270 범위에 분포하고, 분자의 배제(excluded)부피인 b 값은 알콜분자의 크기에 따라 증가하는 경향을 보임을 알 수 있다. Kontogeorgis등은 각 화합물의 b 값과 분자크기와 관계가 있는 분자의 Van der Waals부피 V_W 와의 관계를 $b=1.52V_W$ 인 관계로 얻었다.[12] 따라서 본 연구에서 얻은 b 값을 Fig. 1과 같이 검토하여 본 결과 Kontogeorgis 등

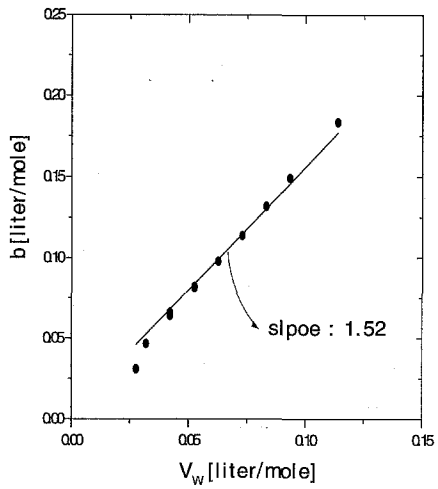

Fig. 1. Correlation of b with V_W

의 관계와 거의 일치하는 경향을 보였다. 이러한 사실을 토대로 Table 3과 같은 5개의 파라미타를 3개로 줄이기 위하여, 각 화합물에 대하여 b=1.52 V_W 조건에서 ε^{AB} 값을 210 ~ 270 범위에서 변화시키면서 앞서와 같은 방법으로 3개의 파라미타 a_o, c, β^{AB} 를 계산하여 본 결과, ε^{AB} 값이 235 되는 조건에서 모든 화합물에 대하여 목적함수 F 가 최소로 되는 파라미타의 값을 얻을 수 있었다. 그 결과는 Table 4와 같다. Table 4의 결과에서 보면 P^S, V^l 의AAD(%) 평균값이 각각 약 1.3%, 2.1% 이며, 이들 값은 상태방정식의 파라미타를 3개로 가정한 상태의 결과이므로 파라미타를 5개로 가정한 Table 3의 결과에 비하여 약간은 크나, 이 정도의 AAD(%)의 평균값은 계산된 파라미타 값이 상태방정식의 파라미타로 충분한 오차범위라 판단된다.

이상의 계산 결과를 타 모델과 비교하여 보기 위하여 Huang이 제안한 SAFT 모델[7]을 이용하여 본 연구에서 사용한 알콜의 문헌 데이터를 앞서와 같은 방법으로 검토하여 보았다. Huang의 상태방정식에서는 파라미타가 5개이나, 알콜성분에서는 V_{oo} 값을 12.0 로 일정하게 가정하고 있다. 따라서 본 연구에서는 V_{oo} = 12.0 인 조건에서 4개의 파라미타 m, u_o, ε^{AB}/k, κ^{AB} 를 구하였다. 그 결과는 Table 5와 같다. 이 Table에서 보면 P^S, V^l 의 AAD(%) 평균값이 각각 약 2.6%, 2.8% 로 앞서의 Table 3 및 4 의 결과 보다 큰 값을 보이고 있다. 이와 같은 계산 결과를 종합하여 볼 때, 본 연구의 상태방정식은 회합성 유체인 알콜의 상태

Table 4. Suggested 3-Parameters of the Peng-Robinson Plus Association EoS for Alcohols

Chemicals	Temp. range(K)	Fixed Value		Parameters			AAD(%)	
		b (=1.52 V_W)	ε^{AB}	a_0	c	β^{AB}	P^s	V^l
Methanol	257~459	0.03300	235.0	5.7934	0.3809	0.01051	0.915	0.773
Ethanol	263~463	0.04855	235.0	8.6043	0.6788	0.00770	0.478	1.017
1-Propanol	280~483	0.06410	235.0	13.6131	0.7259	0.00422	0.583	0.554
2-Propanol	279~452	0.06408	235.0	12.8574	0.7364	0.00327	0.770	1.495
1-Butanol	295~506	0.07965	235.0	19.3069	0.7795	0.00271	1.011	2.081
2-Butanol	281~488	0.07965	235.0	19.4719	0.7333	0.00124	0.416	1.873
1-Pentanol	295~508	0.09520	235.0	22.1951	0.8996	0.00509	2.372	1.833
1-Hexanol	310~428	0.11075	235.0	27.1710	1.0055	0.00441	0.814	2.570
1-Heptanol	343~445	0.12630	235.0	33.4080	1.0262	0.00386	1.467	3.791
1-Octanol	330~549	0.15270	235.0	47.3071	1.1039	0.00064	1.122	2.120
1-Decanol	344~526	0.18380	235.0	60.6573	1.2368	0.00044	1.265	0.674
overall average							1.246	2.092

Table 5. Correlation of Vapour Pressures and Saturated Liquid Volumes with Huang's SAFT EoS

Chemical compounds	Temp. range(K)	Parameters					AAD(%)	
		v_{oo}	m	u_o	ε^{AB}/k	κ^{AB}	$P^s(\%)$	$V^l(\%)$
Methanol	257~459	12.0	1.6998	215.979	2714.12	0.0535	1.480	1.299
Ethanol	263~463	12.0	2.4111	217.409	2759.56	0.02688	1.950	1.561
1-Propanol	280~483	12.0	3.233	225.708	2619.09	0.0189	2.232	4.425
2-Propanol	279~452	12.0	3.0725	202.296	2671.29	0.02617	4.197	1.956
1-Butanol	295~506	12.0	3.912	226.589	2605.14	0.01574	5.421	4.928
2-Butanol	281~488	12.0	3.7642	217.277	2457.74	0.01995	3.315	2.549
1-Pentanol	295~508	12.0	4.3634	226.398	2587.00	0.02391	0.475	2.423
1-Hexanol	310~428	12.0	5.2027	225.923	2555.73	001699	2.264	1.522
1-Heptanol	343~445	12.0	5.9133	222.710	2579.00	0.01718	2.651	3.178
1-Octanol	330~549	12.0	6.2174	221.017	2533.88	0.03827	3.399	3.919
1-Decanol	344~526	12.0	7.3815	226.181	2432.29	0.03259	0.675	2.502
overall average							2.551	2.752

방정식으로 매우 양호하며, 3-파라메타 모델은 SAFT에 의한 상태방정식 보다 파라메타의 수가 적고 식이 간편한 장점이 있다. 또한 SAFT 모델에 의한 기액평형 및 액액평형의 계산에서는 상평형식이 매우 복잡한 단점이 있으나, 본 연구의 상태방정식을 상평형에 적용하는 경우 SAFT에 비하여 관련식이 간편하여 지는 장점을 기대할 수 있다. 그러나 본 연구의 상태방정식을 기액평형 및 액액형형에 적용할 경우의 계산오차에 대한 검토는 추가적으로 검토되어야 할 연구과제라 사료된다.

4. 결론

본 연구에서는 3차 상태방정식인 PR식(Peng-Robinson)과 SAFT의 회합항을 결합한 CPA 상태방정식을 이용하여 회합성 유체인 알콜화합물의 PVT관계를 검토하여 보았다. 본 연구에서 검토한 CPA상태방정식은 포화증기압 및 포화액체 부피의 예측에 있어서 SAFT의 상태방정식보다 우수하였으며, 또한 본 연구에서 검토한 3 파라미타에 의한 CPA상태방정식은 SAFT의 상태방정식에 비하여 식이 간편하고 파라미타의 수가 적은 장점이 있어 회합현상이 일어나는 혼합물의 기액형형 및 액액평형 등의 상평형 관계에 유용하게 사용될 수 있을 것으로 예측된다.

사 용 기 호

a_o : Parameter of EoS by eqn.(12) [bar · liter^2/mol]
b : Parameter of EoS [liter/mole]
c : Parameter of EoS
k : Boltzman constant
M : Number of association site per molecule
m : Number of segment per molecule
R : Gas constant [bar-liter/mole-K]
P : Pressure
T : Absolute temperature
T_r : Reduced temperature
V : Volume
V_W : Van der Waals volume
d : Diameter of segment
ρ : Molar density
X^A : Mole fraction of the compound not bonded at saite A
ε^{AB} : Association energy of interaction between sites A and B [bar-liter/mole]
β^{AB} : Association parameter of CPA EoS (related to association entropy)

상 첨 자

v : Saturated vapour
l : Saturated liquid
cubic : Cubic term
assoc : Association term

참 고 문 헌

[1] Stanley I. Sandler, "Models for Thermodynamic and Phase Equilibria Calculations", Marcel Dekker, Inc. (1994)
[2] A. Anderko, Fluid Phase Equilibria, **45**, 39 (1989)
[3] A. Anderko, Fluid Phase Equilibria, **50**, 21 (1989)
[4] A. Anderko, Fluid Phase Equilibria, **65**, 89 (1991)
[5] W. G. Chapman, K. E. Gubbins, G. Jackson and M. Radoz, Fluid Phase Equilibria, **52**, 31 (1989)
[6] W. G. Chapman, K. E. Gubbins, G. Jackson and M. Radoz, Ind. Eng. Chem. Res., **29**, 1709 (1990)
[7] S. H. Huang and M. Radoz, Ind. Eng. Chem. Res., **29**, 2284 (1990)
[8] S. H. Huang and M. Radoz, Ind. Eng. Chem. Res., **30**, 1994 (1991)
[9] Yuan-Hao Fu and S. I. Sandler, Ind. Eng. Chem. Res., **34**, 1897 (1995)
[10] C. G. Panayiotou, J. of Phys. Chem., **92**, 2960 (1988)
[11] C. G. Panayiotou and I. C. Sanchez, J. of Phys. Chem., **95**, 10090 (1991)
[12] G. M. Kontogeorgis, E. C. Vouta, I. V. Iakovos and D. P. Tassios, Ind. Eng. Chem. Res., **35**, 4310 (1996)
[13] B. D. Smith and R. Srivastava, "Thermodynamic Data for Pure Compounds", Physical Science Data Series No. 25, Elsevier (1986)