

제 1 장

기본 원리 및 계산

제 1 절 van der Waals 식에서 얻어진 몰 부피와 압축 인자

1.1 개념 설명

기체에 대한 몰 부피와 압축 인자를 계산하기 위하여 van der Waals 상태 방정식의 사용.

1.2 사용된 수치 해법

단일 비선형 방정식의 해.

1.3 문제 설명

이상 기체 법칙은 (대기압 근처의) 낮은 압력에서만 기체의 압력-부피-온도(PVT) 관계를 나타낼 수 있다. 고압에서는 좀 더 복잡한 상태 방정식이 사용되어야 한다. 온도와 압력이 정해졌을 때, 복잡한 상태 방정식을 사용하여 몰 부피와 압축 인자를 계산하기 위해서는 수치해법을 사용하여야 한다.

van der Waals 상태 방정식은 다음과 같이 주어진다.

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT \quad (1.1)$$

여기서

$$a = \frac{27}{64} \left(\frac{R^2 T_c^2}{P_c}\right) \quad (1.2)$$

$$b = \frac{RT_c}{8P_c} \quad (1.3)$$

변수들은 다음과 같이 정의된다.

$$P = \text{압력(atm)}$$

$$V = \text{몰 부피(L/g-mol)}$$

$$T = \text{온도(K)}$$

$$R = \text{기체 상수}(R = 0.08206\text{atm} \cdot \text{L/g-mol} \cdot \text{K})$$

$$T_c = \text{임계 온도(암모니아인 경우는 405.5K)}$$

$$P_c = \text{임계 압력(암모니아인 경우는 111.3atm)}$$

환산 압력은 다음과 같이 정의되고,

$$P_r = \frac{P}{P_c} \quad (1.4)$$

압축 인자는 다음과 같이 주어진다.

$$Z = \frac{PV}{RT} \quad (1.5)$$

- (a) 압력이 $P = 56\text{atm}$, 온도가 $T = 450\text{K}$ 에서 기체 암모니아에 대한 몰 부피와 압축인자를 계산하라.
- (b) 다음 환산 압력에 대하여 계산을 반복하라 : $P_r = 1, 2, 4, 10$ 및 20 .
- (c) P_r 의 함수로 압축 인자는 어떻게 변하는가?

1.4 해

식 (1.1)은 V 가 T 와 P 의 함수로 양함수적으로 정리할 수 없다. 하지만, 비선형 방정식의 수치해법을 적용하면 쉽게 풀린다. 식 (1.1)을 MATLAB 비선형 방정식 해법을 이용하여 풀려면, 다음과 같은 형태로 정리되어야 한다.

$$f(V) = \left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) - RT \quad (1.6)$$

부가적인 양함수적 식들과 데이터들이 MATLAB 스크립트에 도입된다.

단일 비선형 방정식을 MATLAB에서 풀기 위해서는 기대되는 해 V 에 대한 초기 가정치를 입력하여야 한다. 이 초기 가정치는 문제의 물리적 의미를 고려하여 선택한다.

(a) 이 문제의 (a)에 대해서는 이상 기체 법칙으로부터 계산된 몰 부피를 초기 가정치로 지정한다. 따라서 이상 기체 법칙으로부터 계산되는 몰 부피 $V = RT/P$ 가 초기 가정치로 지정된다. $T = 450\text{K}$, $P = 56\text{ atm}$ 에 대하여 MATLAB을 사용하여 구한 해는 그림 1.1에 보든 바와 같이 $V = 0.5794\text{ L/g-mol}$ 이고, 이때의 압축인자는 $z = 0.8718$ 이다.

이 문제를 풀기위한 MATLAB 스크립트들은 다음과 같다.

p101a.m

```
clear all
global P R T Tc Pc
P=56;
R=0.08206;
T=450;
Tc=405.5;
Pc=111.3;
Pr=P/Pc;
V0=R*T/P;
V=fzero('p101af',V0)
Z=P*V/(R*T)
Vsol=num2str(V);
V1=0.3:0.01:0.8;
f1=p101af(V1);
plot(V1,f1,V1,0);
text(0.57,-0.5,['solution is ',Vsol])
xlabel('V'); ylabel('f');
```

p101af.m

```
function f=p101af(V)
global P R T Tc Pc
a=27*(R^2*Tc^2/Pc)/64;
b=R*Tc/(8*Pc);
f=(P+a./V.^2).*(V-b)-R*T;
return
```



(a)에 대한 MATLAB 스크립트 파일은 CHAP1의 p101a1.m, p101af.m에 주어져 있다.

(b) 추가적인 압력에 대한 해는 위의 m-file에서 P_r 과 P 를 다음과 같이 고치기만 하면 된다.

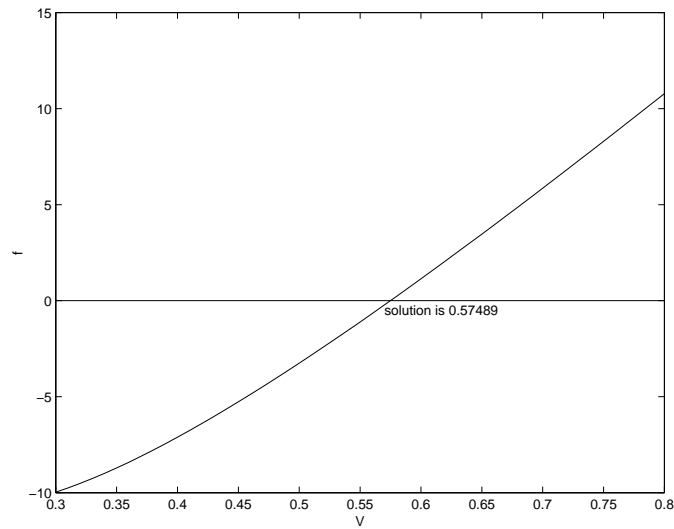


그림 1.1: van der Waals 방정식에 대한 $f(V)$ 대 V 의 도식

$$P_r = 1;$$

$$P = P_r \cdot P_c;$$

여러 P_r 값에 대해서는 계산을 반복하면 된다.

(c) 계산된 몰 부피와 압축 인자가 표 1.1에 정리되어 있다. 계산 결과에 의하면 압축 인자 Z 의 최소값이 대략 $P_r = 2$ 근처에서 존재함을 알 수 있다. 그 이후로 압축 인자는 $P_r = 20$ 에서 $Z = 2.783$ 까지 계속 증가한다.

표 1.1: 450K에서 기체 암모니아에 대한 압축인자

$P(\text{atm})$	P_r	V	Z
56	0.503	0.574892	0.871827
111.3	1.0	0.233509	0.703808
222.6	2.0	0.0772776	0.465777
445.2	4.0	0.0606543	0.731261
1113.0	10.0	0.0508753	1.53341
2226.0	20.0	0.046175	2.78348

제 2 절 Redlich-Kwong 식에서 얻어진 몰 부피와 압축 인자

2.1 개념 설명

기체에 대한 몰 부피와 압축 인자를 계산하기 위하여 Redlich-Kwong 상태 방정식의 사용.

2.2 사용된 수치 해법

단일 비선형 방정식의 해.

2.3 문제 설명

Redlich-Kwong 상태 방정식은 다음과 같이 주어진다.

$$P = \frac{RT}{(V-b)} - \frac{a}{V(V+b)\sqrt{T}} \quad (1.7)$$

여기서

$$a = 0.42747 \left(\frac{R^2 T_c^{5/2}}{P_c} \right) \quad (1.8)$$

$$b = 0.08664 \frac{RT_c}{P_c} \quad (1.9)$$

변수들은 다음과 같이 정의된다.

$$P = \text{압력(atm)}$$

$$V = \text{몰 부피(L/g-mol)}$$

$$T = \text{온도(K)}$$

$$R = \text{기체 상수}(R = 0.08206 \text{atm} \cdot \text{L/g-mol} \cdot \text{K})$$

$$T_c = \text{임계 온도(암모니아인 경우는 405.5K)}$$

$$P_c = \text{임계 압력(암모니아인 경우는 111.3atm)}$$

Redlich-Kwong 상태 방정식을 사용하여 문제 1.1을 다시 풀어라.

제 3 절 다항식 곡선 맞추기와 증기압 데이터에 대한 상관식

3.1 개념 설명

온도에 대한 증기압을 상관시키는 다항식, Clapeyron 식, Reidel 식의 사용.

3.2 사용된 수치 해법

여러 차수의 다항식 회귀분석과 상관식의 다양한 변환을 통한 선형 회귀분석.

3.3 문제 설명

표 1.2는 벤젠에 대한 온도에 따른 증기압 데이터이다. 몇몇 설계 계산에서 이 데이터를 대수 식으로 정확하게 상관시키는 것이 요구된다.

표 1.2: 벤젠의 증기압(Perry et al. [5])

온도, T (°C)	압력, P (mmHg)
-36.7	1
-19.6	5
-11.5	10
-2.6	20
+7.6	40
15.4	60
26.1	100
42.2	200
60.6	400
80.1	760

다항식 회귀 표현

단순 다항식이 경험적 상관식에 자주 쓰인다. 다항식은 다음과 같은 일반적인 형태로 쓰여진다.

$$P(x) = a_0 + a_1x + a_2x^2 + a_3x^3 + \cdots + a_nx^n \quad (1.10)$$

여기서 $a_0 \cdots a_n$ 은 계수라고도 불리우며 회귀분석을 통하여 결정되어야 할 매개인자이고, n 은 다항식의 차수이다. 최소 제곱 목적 함수를 사용할 때 최상의 데이터 상관관계를 주는 다항식 차수가 선택된다.

Clapeyron 식은 다음과 같이 주어진다.

$$\log(P) = A + \frac{B}{T} \quad (1.11)$$

여기서 T 는 절대 온도(K)이고 A 와 B 는 회귀 분석에 의하여 결정되어야 할 식의 매개인자들이다.

Reidel 식 (Perry et al. [5])은 다음과 같은 형태를 갖는다.

$$\log(P) = A + \frac{B}{T} + C \log(T) + DT^\beta \quad (1.12)$$

여기서 A, B, C, D 는 회귀분석에 의하여 결정되어야 할 매개인자들과 β 는 정수 지수이다. Perry et al. [5]의 추천사항에 따르면, 지수로는 $\beta = 2$ 가 사용된다.

- (a) 절대 온도를 독립변수로 하고 P 를 종속변수로 가정하여 데이터를 서로 다른 차수로 상관지어라. 데이터를 가장 잘 맞추는 다항식 차수를 결정하라.
- (b) Clapeyron 식을 사용하여 데이터를 상관지어라.
- (c) Reidel 식을 사용하여 데이터를 상관지어라.
- (d) 위의 상관식 중에서 어느 것이 주어진 데이터를 가장 잘 맞추는지에 대하여 논의하라.

3.4 해

(a) 다항식 형태의 상관식 이 문제를 푸는데 MATLAB의 다항식 회귀분석 프로그램 “polyfit”이 사용될 수 있다. 우선 데이터를 입력하고 각 변수에 변수이름을 부여한다. °C 단위로 주어지는 온도를 TC 라 하고 압력을 P 라 하자. 절대 온도를 $TK=TC+273.15$ 로 계산하고 이 변수를 독립변수로 하고 P 를 종속변수로 하여 다항식으로 맞춘다. MATLAB 프로그램 다음과 같이 주어지는 1차에서 5차 까지의 다항식 형태의 종속 변수를 사용하여

$$P_{(cal)} = a_0 + a_1TK + a_2TK^2 + a_3TK^3 + a_4TK^4 + a_5TK^5 \quad (1.13)$$

종속 변수를 회귀분석하고 매개인자 값들을 준다(MATLAB에서는 내림차순을 사용함에 주의하라). 최소화되어야 할 목적 함수는 다음과 같이 주어진다.

$$\sum_{i=1}^N (P_{(obs)} - P_{(cal)})^2 \quad (1.14)$$

여기서 N 은 데이터의 수이고, (obs) 와 (cal) 은 이 경우에는 P 인 종속변수의 관측(observed) 및 계산(calculated) 값을 의미한다.

표 1.3에는 독립변수 TK 가 종속변수 P 에 맞춰지는 이 문제에 대한 결과가 요약되어 있다. 표 1.3에는 각 다항식에 대한 분산(σ^2) 값도 주어져 있다. 분산은 몇차의 다항식이 데이터를 잘 나타내는지를 나타내는데 도움을 주는 매개인자 중의 하나이다. 수학적으로 분산은 다음과 같이 정의된다.

$$\sigma^2 = \sum_{i=1}^N \frac{(P_{(obs)} - P_{(cal)})}{\nu} \quad (1.15)$$

여기서 ν 는 데이터의 수와 모델 매개인자의 수의 차인 자유도이다. 다항식의 경우에 $\nu = N - (n + 1)$ 이다, 여기서 N 은 데이터의 갯수이고, n 은 다항식의 차수이다.

표 1.3: 증기압 데이터에 대한 서로 다른 차수의 다항식의 계수와 분산

차수	1	2	3	4	5
a_0	-1.5446×10^3	5.8627×10^3	-1.2541×10^4	1.5918×10^4	2.1160×10^4
a_1	5.8907	-44.9980	146.3832	-248.6900	-339.6394
a_2		0.0862	-0.5710	1.4717	2.0996
a_3			7.4491×10^{-4}	-0.0039	-0.0061
a_4				3.9631×10^6	7.6474×10^{-6}
a_5					-2.5051×10^{-9}
분산	1.4824×10^4	1.2168×10^3	34.1222	0.3979	0.4859

이 경우에 4차 다항식의 분산값이 가장 작고, 이러한 사실은 4차 다항식이 가장 잘 맞춘다는 것을 나타내는 증거 중의 하나이다. 데이터 맞춤에 대한 우수성을 나타내는 또 다른 방법은 그림 1.2와 같이 (4차 다항식을 사용하여) 계산된 곡선을 실험 데이터 점과 함

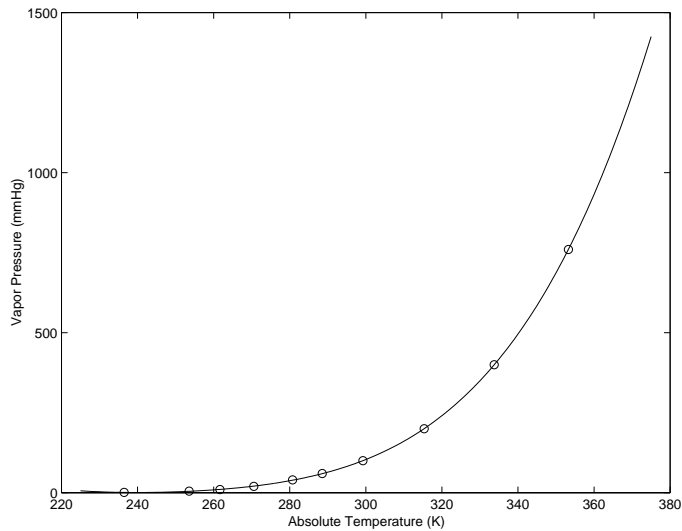


그림 1.2: 4차 다항식에 대해 계산된 곡선과 관측된 데이터

계 도시하는 것이다. 그림 1.2는 실험값(○표)와 계산값(곡선)은 아주 잘 일치함을 보여준다.

많은 매개인자(예를들면, 4차 다항식에서의 5개의 매개인자)를 사용하는 모델(식)을 다룰 때, 매개인자 값들의 신뢰구간을 고려하는 것이 중요하다. 신뢰 구간의 통계학적 정의는 이 책의 범위를 벗어나지만, 신뢰 구간은 특정 매개인자와 관련된 불확실성을 나타낸다고 일반적으로 얘기된다. (문제 2.14는 신뢰 구간과 그 계산에 대하여 자세히 설명한다.) 4차 다항식의 매개인자들에 대한 95% 신뢰 구간이 표 1.4에 주어진다.

신뢰 구간의 의미는 매개인자 a_0 에 불확실성이 존재한다는 것이고, 이 매개인자의 값은 $a_0 = 1.5918 \times 10^4 \pm 4.1016 \times 10^3$ 로 나타내어야 한다는 것이다. 신뢰 구간은 데이터의 정밀도, 데이터 점의 수, 모델(식)과 데이터 사이의 일치도의 함수이다. 모델과 데이터 사이에 적합도가 떨어지는 것은 구간 내의 매개인자들 중 하나 또는 그 이상에 '0'을 포함하는 신뢰 구간으로 종종 나타내어 진다. 표 1.4는 4차 당항식에 대한 매개인자의 신뢰 구간에 0이 하나도 없음을 보여준다.

표 1.4: 4차 다항식에 대한 매개인자와 신뢰 구간 값

매개인자	값	0.95 신뢰 구간
------	---	------------

a_0	1.5918×10^4	4.1016×10^3
a_1	-248.6900	56.8111
a_2	1.4717	0.2933
a_3	-0.0039	6.6867×10^{-4}
a_4	3.9631×10^{-6}	5.6826×10^{-7}

실험 데이터와 모델 사이의 적합도를 나타내는 또다른 중요한 정보는 "오차 그림(residual plot)"이다. 이 그림에서 $\text{error} = P_{(obs)} - P_{(cal)}$ 로 정의되는 종속 변수 오차가 $P_{(obs)}$ 에 대하여 도시되었다. 적합도가 좋기 위해서는 오차들은 평균이 0이고 무작위적으로 분포하여야 한다. 4차 다항식에 대한 오차 그림이 그림 1.3에 주어진다. 이 그림은 오차들이 무작위적으로 분포하고 있지않고, P 값이 작은 경우에는 아주 큰 값을 가지며, P 값이 큰 경우에는 아주 작음을 보여준다. 이러한 사실은 가장 좋은 다항식이라 할지라도 전체 압력 영역에 걸쳐서 증기압 데이터를 잘 나타낸다고 할 수 없다.

(b) Clapeyron 식을 사용하는 데이터 상관관계 Clapeyron 식을 사용하는 데이터 상관식은 $\log P = \log(P)$, $Trec = 1/TK$ 로 정의되는 두개의 추가적인 변환 변수를 MATLAB에서 사용한다. 독립변수로 $Trec$ 을, 종속변수로 $\log P$ 를 사용하는 선형 회귀분석을 하면 그림 1.4에 보이는바와 같은 매개인자 값과 그림을 얻을 수 있다. 매개인자 A 와 B 에 대한 신뢰구간은 작고 분산도 작다. 하지만 그림 1.4를 자세히 살펴보면 데이터 점들은 선형 관계로 나타내어지지 않음을 알 수 있다. 이러한 사항은 그림 1.5의 오차 그림을 보면 확실해 진다. 이 그림에서 실험 데이터는 Clapeyron 식에서는 예측되지 않는 곡률을 보여준다.

(이 경우에) 종속 변수로 $\log(P)$ 를 사용하여 계산된 분산은 (다항식에 대한 결과에서 처럼) 종속변수로 P 를 사용하여 계산한 분산과 비교할 수 없다. 분산을 비교하기 위해서는 사용한 변수의 형태가 같아야 한다.

(c) Reidel 식을 사용하는 데이터 상관관계 Reidel 식을 사용하는 데이터 상관식은 $\log T = \log(TK)$, $T2 = TK \times TK$ 로 정의되는 두개의 추가적인 변환된 변수가 요구된다. 독립변수로 $Trec$, $\log T$ 와 $T2$ 를, 종속변수로 $\log P$ 를 사용하는 선형 회귀분석을 하면 그림 1.6에 보이는바와 같은 매개인자 값과 그림을 얻을 수 있다. 그림 1.6에서 보는 바와

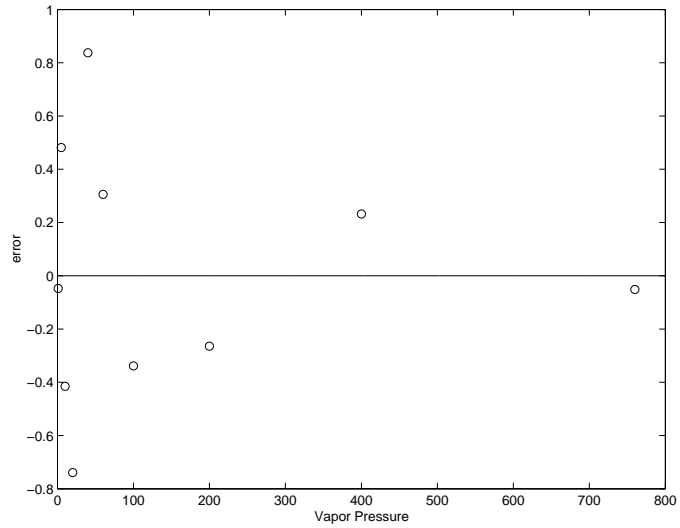


그림 1.3: 4차 다항식으로 나타내어지는 증기압에 대한 오차 그림

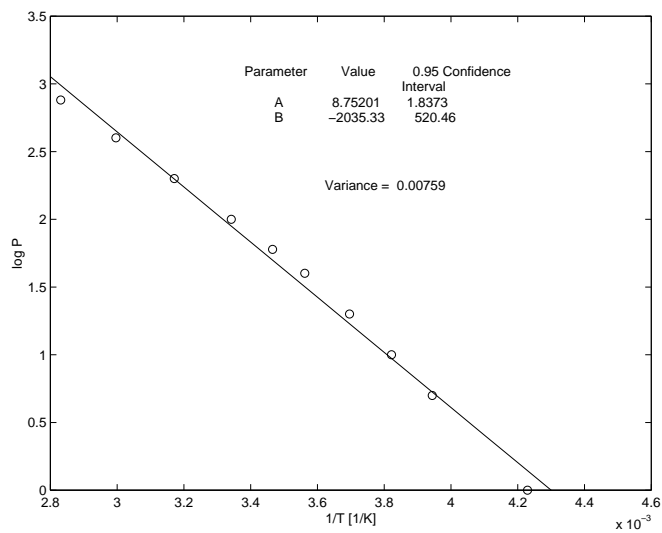


그림 1.4: 관측된 증기압 데이터와 Clapeyron 식

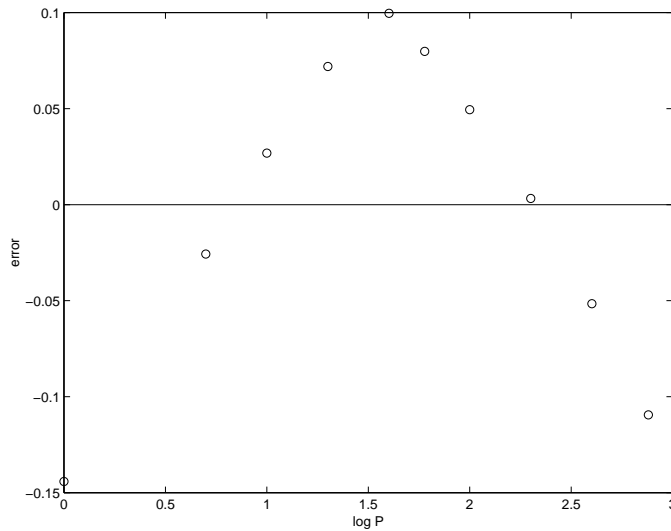


그림 1.5: Clapeyron 식으로 나타내어지는 증기압에 대한 오차 그림

같이 $\log(P)$ 값의 실험 결과와 계산된 값은 상당히 잘 일치한다. 신뢰 구간은 다항식이나 Reidel 식의 경우보다 훨씬 넓다. 그림 1.7에 주어지는 오차 그림은 다항식이나 Clapeyron 식의 경우보다, 훨씬 더 무작위적이다.

(d) 데이터 상관관계의 비교 서로 다른 모델들에 대한 총괄 비교는 ($\log P$ 대신에) P 에 근거한 분산에 대하여 행해질 수 있다. 이 분산 값은 각 모델에 대하여 식 (1.15)로 주어지는 값을 계산하여 구해진다. 이 분산 값들은 표 1.5에 정리되어 있다.

표 1.5: 서로 다른 모델에 의한 P 에 근거한 분산

식	σ^2
4차 다항식	0.702
Clapeyron	6288.754
Riedel	24.448

표 1.5에 주어지는 분산 값이 크고 그림 1.5의 오차 그림이 곡률을 보이기 때문에 Clapeyron 식은 위의 데이터를 나타내는데 적합하지 않다고 명백히 결론내릴 수 있다. 4차 다항식은 분산이 가장 작으며 그림 1.3의 오차 그림에서 보듯이 낮은 압력에서 오차가 가장 크다. 그림 1.7의 오차 그림에서 보듯이 Riedel 식에서는 오차가 좀 더 정규적으로 분포하는 것 처럼 보이나 좌표축이 $\log P$ 이므로 높은 압력에서 오차가 커질 것이다.

반면에 다항식은 위의 데이터를 나타내는데 가장 유용하다. 이 모델은 순전히 경험적인 모델이므로 주어진 데이터 밖의 영역에서는 사용하여서는 안된다는 것을 염두에 두고 사용하여야 한다. Reidel 모델이 외삽을 해야할 경우에는 좀 더 유용할 수 있다.

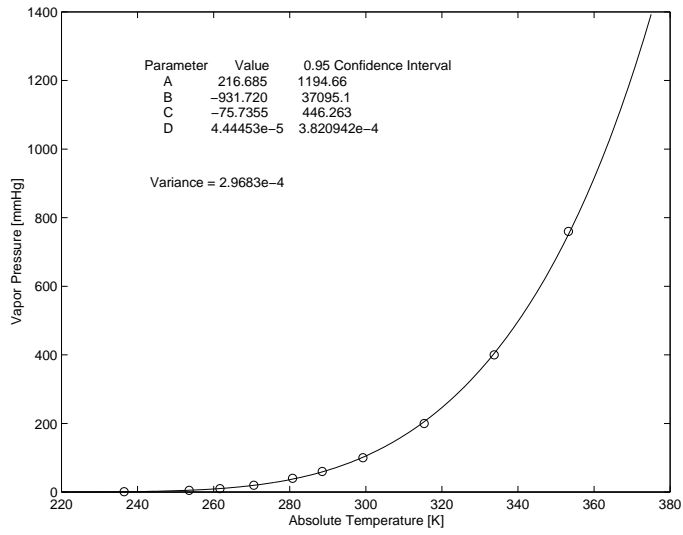


그림 1.6: 관측된 증기압 데이터와 Reidel 식

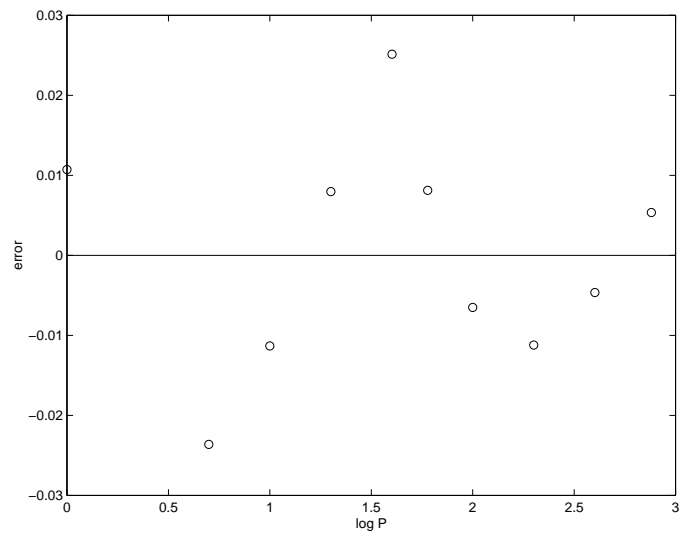


그림 1.7: Reidel 식으로 나타내어지는 증기압에 대한 오차 그림

여기서 사용한 데이터들에 대하여 추가적으로 고려해야 한다. 표 1.2의 종속 변수들의 값이 정수인 것은 이 데이터들이 상관관계를 얻기전에 아마도 외삽되어 매끄럽게 처리되었음을 나타낸다. 따라서 추가적인 통계학적 고려들이 정당화되지 못한다. 문제 1.4에서는 좀 더 정밀한 실험 데이터들에 대하여 비슷한 계산들을하고 적절한 비교를 한다.



이 문제에 대한 MATLAB 스크립트 파일은 CHAP1의 p105a.m, p105b.m, p105c.m에 주어져 있고 이 문제에서 사용한 데이터는 p105.mat로 주어져 있다.

제 4 절 원유에 존재하는 황 화합물에 대한 증기압 상관관계

4.1 개념 설명

온도에 대한 증기압 데이터의 상관식을 구하기 위하여 다항식, Clapeyron 식, Riedel 식의 사용.

4.2 사용된 수치 해법

서로 다른 차수의 다항식 회귀 분석, 여러 변환을 사용하는 상관식의 선형 회귀분석.

4.3 문제 설명

(부록 B의) 표 B.1에서 B.4에는 원유에 존재하는 여러 황 화합물에 대하여 온도(T , °C)에 대한 증기압(P , mmHg) 데이터가 주어져 있다. Clapeyron 식과 Riedel 식에 대한 기술은 문제 1.3에 주어진다.

- (a) 표 B.1에서 B.4에 주어진 화합물 중의 하나에 대한 증기압 데이터를 나타내기 위하여 서로 다른 차수의 다항식을 사용하라. 절대 온도를 독립변수로 하고 P 를 종속변수로 가정하여 데이터를 서로 다른 차수로 상관지어라. 선택한 화학 물질에 대한 데이터를 가장 잘 맞추는 다항식 차수와 매개인자를 결정하라.
- (b) Clapeyron 식을 사용하여 데이터를 상관지어라.
- (c) Reidel 식을 사용하여 데이터를 상관지어라.



(표 B.1에서 B.4의 MATLAB 데이터 file은 TABLE 디렉토리의 b01.mat 에서 b04.mat로 주어져 있다.

제 5 절 분리 공정도에 대한 정상상태 물질수지

5.1 개념 설명

재순환이 없는 정상상태 공정에 대한 물질수지

5.2 사용된 수치 해법

연립 선형 방정식의 해

5.3 문제 설명

para-xylene, styrene, toluene, benzene이 그림 1.8에 주어진 증류탑 배열에서 분리된다.

- (a) 물 유속 D_1 , D_2 , B_1 , B_2 를 계산하라.
- (b) 첫번째 증류탑으로 들어가는 원래의 유속을 각 성분에 대하여 차례대로 1%씩 그다음에는 2%씩 줄이고 해당하는 유속 D_1 , D_2 , B_1 , B_2 를 계산하라. 결과를 설명하라.
- (c) (a)에서 흐름 B와 D의 유속과 조성을 결정하라.

5.4 (부분) 해

(a) 각 성분에 대한 물질수지는 다음과 같이 된다.

$$\text{Xylen} : 0.07D_1 + 0.18B_1 + 0.15D_2 + 0.24B_2 = 0.15 \times 70$$

$$\text{Stylen} : 0.04D_1 + 0.24B_1 + 0.10D_2 + 0.65B_2 = 0.25 \times 70$$

$$\text{Toluene} : 0.54D_1 + 0.42B_1 + 0.54D_2 + 0.10B_2 = 0.40 \times 70$$

$$\text{Benzene} : 0.35D_1 + 0.16B_1 + 0.21D_2 + 0.01B_2 = 0.20 \times 70$$

이 방정식들의 계수와 상수는 MATLAB에 다음과 같은 행렬 형태로 입력된다.

이름	x1	x2	x3	x4	b
1	0.07	0.18	0.15	0.24	10.5
2	0.04	0.24	0.1	0.65	17.5
3	0.54	0.42	0.54	0.1	28
4	0.35	0.16	0.21	0.01	14

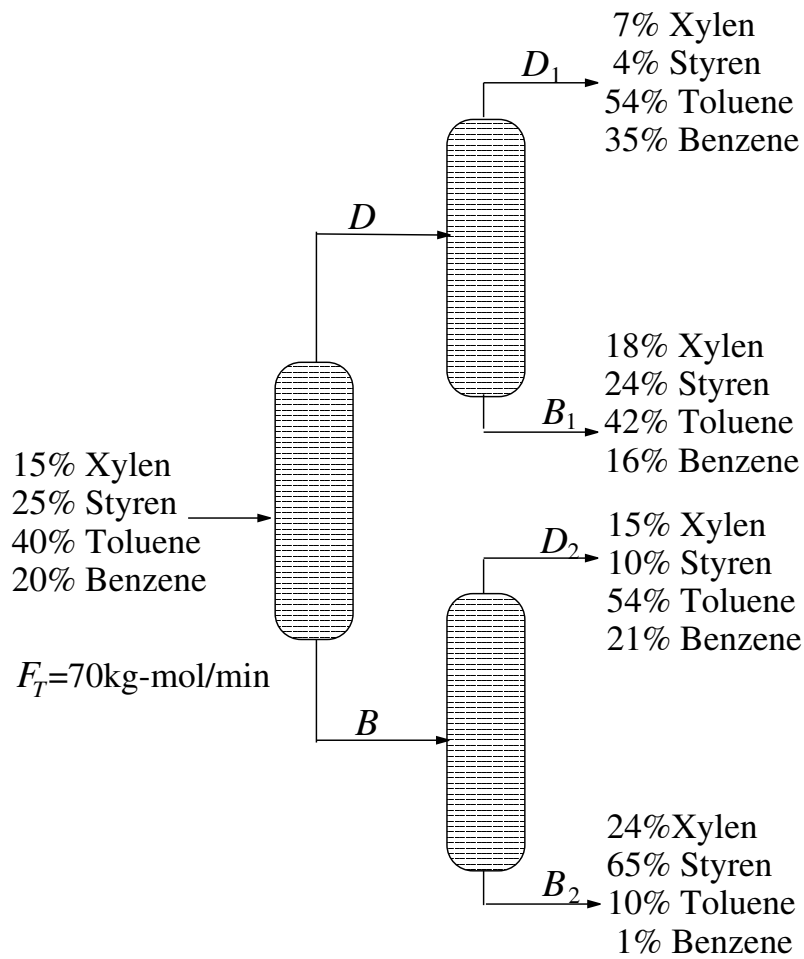


그림 1.8: 분리 공정도

해는 $x_1=26.25$, $x_2=17.5$, $x_3=8.75$, $x_4=17.5$ 가 된다. 이는 미지의 유속들이 $D_1 = 26.25$ kg-mol/min, $B_1 = 17.5$ kg-mol/min, $D_2 = 8.75$ kg-mol/min, $B_2 = 17.5$ kg-mol/min에 해당한다.



(a)를 풀기위한 MATLAB 스크립트는 CHAP1의 p105a.m에 주어져 있다.

(b) 해는 MATLAB 스크립트에서 상수 벡터를 문제에서 요구하는 바와 같이 변화시킴으로써 얻을 수 있다.

제 6 절 프로판의 평균 열용량

6.1 개념 설명

온도에 대한 열용량 데이터로부터 평균 열용량 계산.

6.2 사용된 수치 해법

데이터를 서로 다른 차수의 다항식으로 맞추고, 맞춰진 다항식을 정해진 상한과 하한에서 적분.

6.3 문제 설명

두 온도 T_{ref} 와 T 사이에서의 평균 열용량(\bar{C}_p)는 다음 식으로부터 계산된다.

$$\bar{C}_p = \frac{\int_{T_{\text{ref}}}^T C_p dT}{T - T_{\text{ref}}} \quad (1.16)$$

표 1.6에 주어지는 데이터를 사용하여 프로판의 평균 열용량에 대한 빈 칸을 메꿔라.
25°C(298.15K)를 T_{ref} 로 사용하라.

표 1.6: 기체 프로판의 열 용량(Thermodynamic Research Center [7])

번호	온도 K	열 용량 kJ/kg-mol·K	평균 열 용량 kJ/kg-mol·K
1	50	34.06	
2	100	41.30	
3	150	48.79	
4	200	56.07	
5	273.15	68.74	
6	300	73.93	
7	400	94.01	
8	500	112.59	
9	600	128.70	

10	700	142.67
11	800	154.77
12	900	163.35
13	1000	174.60
14	1100	182.67
15	1200	189.74
16	1300	195.85
17	1400	201.21
18	1500	205.89

6.4 해 (제안들)

접근법 (1) 이 문제를 푸는데 선호되는 접근법은 T 에 대한 C_p 데이터를 서로 다른 여러 차수의 다항식으로 맞추는 것이다. 그런다음 문제 1.3에서 언급된 방법으로 가장 잘 맞추는 다항식을 선택한다. 일단 최상의 다항식의 매개인자들이 결정되고 나면, 식 (1.16)의 적분에 대한 해석적 표현은 쉽게 유도될 수 있다. 다항식 곡선 맞춤 프로그램의 데이터 표의 빈칸에 들어갈 수 있도록 적분 표현은 여러 구간으로 나눌 수 있다. 이러한 적분값들이 합을 $(T - T_{\text{ref}})$ 로 나눈 값이 평균 열 용량 값이 된다. 이와 같은 접근법은 스프레드 시트와 같은 곡선 맞춤 프로그램의 데이터 표를 사용한다.

접근법 (2) 또 다른 접근법은 식 (1.16)을 계산하는데 3차 spline이나 다항식을 사용하는 것이다. 이 방법은 각 데이터 점을 별개로 계산하게 되므로, 앞의 방법보다 더 불편하다.



이 문제의 MATLAB 데이터 file은 TABLE 디렉토리의 p106.mat로 주어져 있다.

제 7 절 Clapeyron 식과 Antoine 식에 의한 증기압 상관관계

7.1 개념 설명

증기압 상관관계를 구하기 위한 Clapeyron 식과 Antoine 식의 사용, Clapeyron 식으로부터의 증발 잠열 추산.

7.2 사용된 수치 해법

선형 표현으로 적당히 변환한 후의 선형 회귀분석.

7.3 문제 설명

Clapeyron 식은 절대 온도 (T)에 대한 증기압(P_v)의 상관관계를 얻는데 흔히 쓰인다, 이 식에서 ΔH_v 는 증발 잠열이다.

$$\log P_v = -\frac{\Delta H_v}{RT} + B \quad (1.17)$$

또 다른 증기압 상관관계는 Antoine 식이다, 이 식은 A, B, C 의 세 매개인자를 사용하고, P_v 는 mmHg, T 는 °C로 주어진다.

$$\log P_v = A + \frac{B}{T+C} \quad (1.18)$$

특정 화학물질이 액화되고 실외 보관소에 있는 기체 저장 용기에 보관될 것이다. 다음 데이터들은 실험실 bomb 열량 측정 장치에서 얻어졌다. 이 열량계에서 액체는 밀봉된 용기 내에서 서서히 가열되고 표 1.7의 온도와 압력은 기록된다.

- (a) Clapeyron 식의 증발열과 상수 B 를 결정하라.
- (b) 연중 최저 기온과 최고 기온이 10°F와 120°F라고 가정하고, 이 온도들에서 예상되는 증기압을 계산하라.
- (c) 식 (1.18)로 주어지는 Antoine 식을 사용하면, (b)의 결과는 어떻게 바뀌는가?
- (d) 실외 저장 용기에 저장하는 것에 대하여 어떻게 생각하는가?

표 1.7: 증기압 데이터

T(°C)	17	18	19	21	25	27	28
P(mmHg)	13.6	22.21	35.54	85.98	413.23	832.62	1160.23

7.4 해

식 (1.17)에서 증발열과 B 를 결정하기 위해서는 실험 데이터를 직선에 맞추어야 한다. 이 과정은 $\log(P_v)$ 를 $1/T$ 에 대한 회귀분석을 함으로써 이루어진다, 여기서 T 는 절대 온도이다. 이 과정은 문제 1.3에 자세히 설명되어 있다. 일단 회귀분석의 매개인자들이 결정되면, ΔH_v 와 B 값이 계산된다.

Antoine 식은 선형화되어야 한다. 이 과정은 식 (1.18)의 양변에 아래 식과 같이 $T+C$ 를 곱함으로써 행해진다.

$$(T + C) \log P_v = A(T + C) + B \quad (1.19)$$

식 (1.19)는 다음과 같이 정리된다.

$$\log P_v = A + (AC + B)/T - C \log P_v/T \quad (1.20)$$

식 (1.19)의 매개인자는 다음과 같이 새로운 종속변수 하나와 독립변수 정의함으로써 계산될 수 있다.

$$\log P = \log(P_v), \quad Trec = 1/T \quad \text{and} \quad \log PonT = \log(P_v)/T$$

$Trec$ 와 $\log PonT$ 를 독립변수로 하고, $\log P$ 를 종속변수로 하는 선형 회귀분석을 하면 원하는 매개인자들이 구해진다.

원래의 종속변수 P_v 가 식의 양변에 나타나므로, 식 (1.20) 형태의 선형화된 Antoine 식은 통계학적 의미로 약간의 문제의 소지가 있다. 하지만, 이러한 선형화는 보통은 괜찮은 결과를 준다. Antoine 식의 매개인자를 결정하기 위한 비선형 회귀분석이 문제 2.1에서 사용될 것이다. 이 방법은 통계학적 의미에서는 선호되는 접근법이다.

일단 Clapeyron 식과 Antoine 식의 상수가 결정되고 나면, 이 식들은 다른 온도들에서 증기압을 계산하는데 사용될 수 있다.



이 문제의 MATLAB 데이터 file은 TABLE 디렉토리의 p107.mat로 주어져 있다.

제 8 절 여러 상태 방정식을 사용한 기체의 부피 계산

8.1 개념 설명

van der Waals, Soave-Redlich-Kwong, Peng-Robinson, Beattie-Bridgeman 상태 방정식을 사용하는 기체의 부피 계산

8.2 사용된 수치 해법

단일 비선형 대수 방정식의 해

8.3 문제 설명

300K에서 이산화 탄소를 저장하는데 강철 tank를 사용하는 것이 제안되었다. Tank의 부피는 2.5m^3 이고, tank가 안전하게 지탱할 수 있는 압력은 100기압이다.

- (a) 다음에서 논의될 상태 방정식을 사용하여 tank에 저장할 수 있는 CO_2 의 최대 몰 수를 결정하라.
- (b) Beattie-Bridgeman 식이 가장 정확하다고 가정하면 다른 식을 사용하여 계산한 몰 수에는 몇 %의 오차가 있는가?
- (c) 다른 T_r , (T/T_c) , P_r , (P/P_c) 값에 대하여 (b)를 반복하라. 다른 식들의 정확도는 T_r 과 P_r 에 따라 어떻게 바뀌는가?

이상 기체

$$PV = RT \quad (1.21)$$

여기서

P = 압력(atm)

V = 몰 부피(L/g-mol)

T = 온도(K)

R = 기체 상수($R = 0.08206\text{atm} \cdot \text{L/g-mol} \cdot \text{K}$)

van der Waals 식

식 (1.1)에서 (1.3)을 참조하라.

Soave-Redlich-Kwong 식 (Himmelblau [3]와 Fedler와 Roussau [1]를 참조하라

$$P = \frac{RT}{V-b} - \left[\frac{\alpha a}{V(V+b)} \right] \quad (1.22)$$

여기서

$$\begin{aligned} a &= 0.42747 \left(\frac{R^2 T_c^2}{P_c} \right) \\ b &= 0.08664 \left(\frac{RT_c}{P_c} \right) \\ \alpha &= [1 + m(1 - \sqrt{T/T_c})]^2 \\ m &= 0.48508 + 1.55171\omega - 0.1561\omega^2 \end{aligned}$$

T_c = 임계 온도(CO₂인 경우는 304.2K)

P_c = 임계 압력(CO₂인 경우는 72.9atm)

ω = 이심인자(CO₂인 경우는 0.225)

Peng-Robinson 식 [4]

$$P = \frac{RT}{V-b} - \left[\frac{a(T)}{V(V+b) + b(V-b)} \right] \quad (1.23)$$

여기서

$$\begin{aligned} b &= 0.07780 \left(\frac{RT_c}{P_c} \right) \\ a(T) &= 0.45724 \left(\frac{R^2 T_c^2}{P_c} \right) \alpha(T) \\ \alpha(T) &= [1 + k(1 - \sqrt{T/T_c})]^2 \\ k &= 0.37464 + 1.5422\omega - 0.26992\omega^2 \end{aligned}$$

Beattie-Bridgeman 식 [2]

$$P = \frac{RT}{V} + \frac{\beta}{V^2} + \frac{\gamma}{V^3} + \frac{\delta}{V^4}$$

여기서

$$\begin{aligned}\beta &= RTB_0 - A_0 - \frac{Rc}{T^2} \\ \gamma &= RTB_0b - A_0a - \frac{RcB_0}{T^2} \\ \delta &= \frac{RTB_0bc}{T^2}\end{aligned}$$

이고, A_0 , a , B_0 , b 와 c 는 특정 기체에 따라 달라지는 상수이다.

CO₂의 경우에는 $A_0 = 5.0065$, $a = 0.07132$, $B_0 = 0.10476$, $b = 0.07235$, $c = 66.0 \times 10^4$ 이다.

8.4 (부분) 해

이 문제에 대한 해는 각 상태 방정식에 대하여 주어진 온도, 압력에서 CO₂ 1몰의 부피를 계산하고, tank 부피 2.5m³에 저장될 수 있는 몰 수를 구하는 것이다.

(이상 기체 법칙인) 첫번째 상태 방정식은 직접 풀 수 있다. 다른 상태 방정식과 일관성을 유지하기 위하여 이 식은 다음과 같이 음함수적 형태로 다시 쓰여진다.

$$f(V) = PV - RT \quad (1.24)$$

주어진 P , T , R 에 대한 수치 값과 함께 식 (1.24)는 다음과 같이 MATLAB 스크립트로 표현된다.

p108a1.m

```
clear all
global P T R
P=100;
T=300;
R=0.08206;
V0=R*T/P;
V=fzero('p108a1f',V0)
n=2.5*1000/V
```

p108a1f.m

```
function f=p108a1f(V)
global P T R
f=P*V-R*T;
return
```

이상 기체 법칙을 사용한 해는 $V = 0.2462\text{L/g-mol}$ 이고, 몰 수는 10.155 kg-mol이다.

van der Waals 식은 위와 비슷하게 풀 수 있다. 해당되는 MATLAB 스크립트들은 다음과 같이 주어진다.

p108a2.m

```
clear all
global P T R a b
P=100;
T=300;
R=0.08206;
Pc=72.9;
Tc=304.2;
a=27*R^2*Tc^2/(64*Pc);
b=R*Tc/(8*Pc);
V0=R*T/P;
V=fzero('p108a2f',V0)
n=2.5*1000/V
```

p108a2f.m

```
function f=p108a2f(V)
global P T R a b
f=(P+a/(V*V))*(V-b)-R*T;
return
```

van der Waals 식을 사용하여 얻어진 해는 $V = 0.0796\text{L/g-mol}$ 이고, 몰 수는 31.418 kg-mol 이다. 다른 상태 방정식을 사용하는 경우는 이와 비슷하게 계산될 수 있다.



(a)를 풀기 위한 MATLAB 스크립트 파일은 CHAP1의 p108a1.m, p108a1f.m, p108a2.m, p108a2f.m으로 주어져 있다.

제 9 절 이상 이성분 혼합물의 기포점

9.1 개념 설명

이상 이성분 혼합물의 기포점 계산.

9.2 사용된 수치 해법

단일 비선형 대수 방정식의 해

9.3 문제 설명

- (a) 1 기압에서 10 mol% *n*-펜탄과 90mol% *n*-헥산의 액상 조성의 기포점 온도와 평형 조성을 계산하라.
- (b) *n*-펜탄의 조성이 0 mol%에서 100mol%를 포함하는 액상 혼합물에 대하여 (a)를 다시 풀어라.
- (c) 액상에서의 *n*-펜탄의 mol%의 함수로 기상에서의 *n*-펜탄의 mol%와 기포점 온도를 도시하라.

n-펜탄의 증기압, P_A^* 은 mmHg 단위로 다음과 같은 Antoine 식으로부터 계산될 수 있다.

$$\log P_A^* = 6.85221 - \frac{1064.63}{T + 232.0} \quad (1.25)$$

여기서 T 는 온도(°C)이다.

n-헥산의 증기압, P_B^* 은 Antoine 식으로부터 계산될 수 있다.

$$\log P_B^* = 6.87776 - \frac{1171.53}{T + 224.366} \quad (1.26)$$

9.4 해

기포점에서 각 성분들의 부분 증기압의 합은 1기압 또는 760 mmHg인 전압과 같아야 한다. x_A 를 액상에서 *n*-펜탄의 몰 분율, x_B 를 *n*-헥산의 몰 분율이라하면, 기포점 온도에 대하여 풀어야할 비선형 방정식은 다음과 같이 주어진다.

$$f(T_{bp}) = x_A P_A^* + x_B P_B^* - 760 \quad (1.27)$$

기포점에서, $f(T_{bp})$ 는 아주 작아야 한다 [$f(T_{bp}) = 0$].

n -펜탄의 기상 몰 분율, y_A 와 n -헥산의 몰 분율, y_B 는 다음과 같은 식으로 주어지는 Raoult의 법칙으로부터 계산될 수 있다.

$$y_A = x_A P_A^*/760 \quad (1.28)$$

$$y_B = x_B P_B^*/760 \quad (1.29)$$

이 문제의 해는 식 (1.27)로 주어지는 단일 비선형 방정식의 근을 찾는 것이다. 이 식에서 P_A^* 와 P_B^* 는 식 (1.25)와 (1.26)을 정리하여 계산된다. 이 문제를 풀기위한 MATLAB 스크립트들은 다음과 같이 주어진다.

p109.m

```
clear all
global xA xB PA PB
xA=0.1;
xB=1-xA;
Tbp=fzero('p109f',50);
yA=xA*PA/760;
yB=xB*PB/760;
```

p109f.m

```
function f=p109f(Tbp)
global xA xB PA PB
PA=10^(6.85221-1064.63/(Tbp+232));
PB=10^(6.87776-1171.53/(Tbp+224.366));
f=xA*PA+xB*PB-760;
return
```

단일 비선형 방정식의 해법은 해 근처의 초기 가정값이 필요하게 된다. 이와 같은 초기 가정값은 문제의 물리적 특성을 근거로 결정된다. 예를들면, 이 경우에는 n -펜탄의 끓는점(36.07°C)과 n -헥산의 끓는점(68.7°C)이 초기 가정값의 상한과 하한이 될 수 있다. 위의 스크립트에서는 이 두 온도 사이의 값인 50°C를 초기 가정값으로 선택하였다. 이 값을 사용하여 얻어진 결과들이 그림 1.9와 표 1.8에 정리되어 있다.

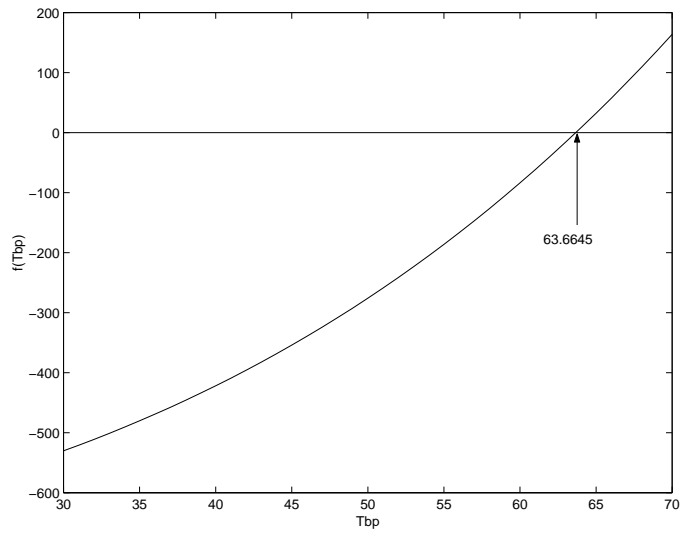


그림 1.9: 기포점 온도의 해 그래프

표 1.8: 기포점 계산의 도표화된 결과

해		
변수	값	f(v)
T_{bp}	63.6645	3.411e-13
P_A	1784.05	
P_B	646.217	
x_A	0.1	
x_B	0.9	
y_A	0.234743	
y_B	0.765257	

계산 결과는 기포점 온도가 63.66°C이고 이 온도에서 기상은 23.48 몰%의 n -펜탄과 76.52 몰%의 n -헥산으로 구성되어 있다는 것을 보여준다.

MATLAB 스크립트에서 x_A 를 변화시킴으로써 다른 몰%의 n -펜탄에 대하여 반복 계산 될 수 있다.

기포점은 주어진 액상 조성에 대한 기상의 각 물 분율의 합이 1이 되는 온도로도 고려될 수 있음을 아는 것도 중요하다. 따라서, 이 문제는 식 (1.27) 대신 다음에 주어지는 비선형 방정식을 푸는 것으로 대체될 수 있다.

$$f(T_{bp}) = y_A + y_B - 1 \quad (1.30)$$



이 문제를 풀기 위한 MATLAB 스크립트 파일은 CHAP1의 p109.m, p109f.m으로 주어져 있다.

제 10 절 이상 이성분 혼합물의 이슬점 계산

10.1 개념 설명

이상 이성분 혼합물의 이슬점 계산.

10.2 사용된 수치 해법

단일 비선형 방정식의 해

10.3 문제 설명

- (a) 1기압에서 10 몰%의 n -펜탄과 10 몰%의 n -헥산, 나머지는 (비응축성의) 질소로 이루어진 기상 혼합물의 이슬점 온도와 액상 평형 조성을 계산하라.
- (b) 표 1.9에서와 같이 질소의 양이 적은 경우에 대하여 계산을 반복하라.

표 1.9: 이성분 혼합물에 대한 이슬점 계산

y_A	y_B	T_{dp}	x_A	x_B
0.1	0.1			
0.2	0.2			
0.3	0.3			
0.4	0.4			
0.5	0.5			

10.4 (부분) 해

이슬점에서 액상에서의 각 성분의 조성, n -펜탄의 조성은 x_A , n -헥산의 조성은 x_B ,의 합은 1.0이다. 이러한 관계는 다음과 같이 표현된다.

$$f(T_{dp}) = x_A + x_B - 1 \quad (1.31)$$

이 온도에서 액상의 조성은 Raoult의 법칙을 사용하여 다음과 같이 계산된다.

$$\begin{aligned} x_A &= 760(y_A/P_A^*) \\ x_B &= 760(y_B/P_B^*) \end{aligned} \quad (1.32)$$

여기서 y_A 와 y_B 는 기상의 몰 분율을 나타낸다. n -펜탄과 n -헥산의 증기압, P_A^* 와 P_B^* 는 문제 1.9에서 논의된 바와 같이 식 (1.25)와 (1.26)으로부터 계산될 수 있다.

제 11 절 이상 다성분 혼합물의 기포점 및 이슬점

11.1 개념 설명

다성분 혼합물에 대한 기-액 평형 계산.

11.2 사용된 수치 해법

단일 비선형 방정식의 해.

11.3 문제 설명

조성이 표 1.10에 주어지는 다성분 혼합물이 고압의 폐쇄 용기로 도입된다. 대기압 하의 냉동고로 혼합물을 도입하는 것이 더 경제적인 것이라고 제안되었다.

- (a) 대기압 하에서 용액의 기포점과 이슬점을 계산하여 이 제안이 실용적인지 여부를 밝혀라.
- (b) 다른 압력에서 이 계산을 반복하라.
- (c) 기포점과 이슬점 온도 사이의 차이에 대한 압력의 효과는 무엇인가?

서로 다른 성분의 증기압은식 (1.18)로 주어지는 Antoine 식을 사용하여 계산될 수 있다. Antoine 상수는 표 1.10에 주어져 있다.

표 1.10: 다성분 혼합물에 대한 Antoine 상수와 액상 몰 분율

	몰 분율	A	B	C
메탄	0.1	6.61184	-389.93	266.0
에탄	0.2	6.80266	-656.4	256.0
프로판	0.3	6.82973	-813.2	248.0
n-부탄	0.2	6.83029	-945.9	240.0
n-펜탄	0.2	6.85221	-1064.63	232.0

11.4 해

해법은 문제 1.9와 1.10을 참조하라.

제 12 절 연소시 단열 화염 온도

12.1 개념 설명

단열 계에 대한 물질 및 에너지 수지와 단열 화염 온도의 계산.

12.2 사용된 수치 해법

단일 비서형 대수 방정식의 해.

12.3 문제 설명

천연가스를 공기 중에서 태울 때, (이론적으로) 도달 가능한 최대 온도를 단열 화염 온도 (adiabatic flame temperature; AFT)라고 한다. 이 온도는 천연 가스의 조성과 연소기에서의 공기의 양에 주로 의존한다. 천연 가스는 주로 메탄, 에탄 및 질소로 이루어져 있다. 여러 지역에서 발견되는 천연가스의 조성은 각기 다르다.

다음 조건에 대한 AFT를 결정하고, 연료와 공기의 비가 양론 비일 때 메탄의 몰 %의 함수로 AFT를 도시하라. 천연 가스의 조성은 표 1.11에 주어져 있다. 연료에 대한 공기의 비는 0.5에서 2.0 사이에서 변한다. 공기와 천연 가스는 상온 상압에서 연소기로 도입된다고 가정된다. 가장 높은 AFT를 얻기위한 연료에 대한 공기의 비와 천연 가스의 조성은?

표 1.11: 천연가스의 조성

성분	몰 %
CH ₄	65 - 95
C ₂ H ₆	3 - 33
N ₂	2

반응물과 연소 생성물의 몰 열용량은 다음 식으로부터 계산될 수 있다.

$$C_p^* = \alpha + \beta T + \gamma T^2 \quad (1.33)$$

여기서 T 는 K, C_p^* 는 cal/g-mol·K 단위이다. 서로 다른 성분에 대한 이 식의 상수는 Smith와 van Ness [6]에 의하여 주어진 표 1.12에 나와 있다. 메탄과 에탄의 연소열은

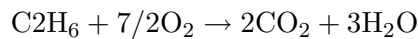
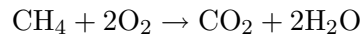
Henley와 Rosen [2]에 의하여 각각 $-212798 \text{ cal/g-mol}$, $-372820 \text{ cal/g-mol}$ 로 보고되었다. 공기와 천연 가스는 298K로 연소기로 도입되고, 천연 가스에서의 질소의 조성은 항상 2 mol%라고 가정하자. 공기에서의 산소의 조성은 21 mol%이다.

표 1.12: 기체의 몰 열용량

	α	$\beta \times 10^3$	$\gamma \times 10^6$
CH ₄	3.381	18.044	-4.30
C ₂ H ₆	2.247	38.201	-11.049
CO ₂	6.214	10.396	-3.545
H ₂ O	7.256	2.298	0.283
O ₂	6.148	3.102	-0.923
N ₂	6.524	1.25	-0.001

12.4 해

화학 양론식은 다음과 같다.



연료에 대한 공기의 몰 비는 x 로, 입구에서의 메탄과 에탄의 몰 분율은 각각 y 와 z 로 나타낸다. 1몰의 천연 가스에는 0.02 mol의 질소와 y mol의 메탄, z mol의 에탄이 존재한다. 따라서 1몰의 천연 가스와 완전히 반응하는데 필요한 공기의 몰수는 $(2y + [7/2]z)/0.21$ 로 주어진다.

천연 가스 1몰을 기준으로 사용하여 서로 다른 성분들에 대한 물질 수지가 표 1.13에 과량의 연료가 존재하는 경우($x < 1$)와 과량의 공기가 존재하는 경우($x > 1$)에 대하여 주어져 있다.

표 1.13: 반응하는 화학종에 대한 물질수지

반응물에서의 몰 수 ($x < 1$)			반응물에서의 몰 수 ($x > 1$)	
	표현	$y = 0.75$ 에 대해	표현	$y = 0.75$ 에 대해
CH ₄	$y(1-x)$	$0.75(1-x)$	0	0
C ₂ H ₆	$z(1-x)$	$0.23(1-x)$	0	0
CO ₂	$(y+2z)x$	$1.21x$	$y+2z$	1.21
H ₂ O	$(2y+3z)x$	$2.19x$	$2y+3z$	2.19
O ₂	0	0	$(2y + \frac{7}{2}z)(x-1)$	$2.305(x-1)$
N ₂	$0.02 + 3.76x(2y + \frac{7}{2}z)$	$0.02 + 8.67x$	$0.02 + 3.76x(2y + \frac{7}{2}z)$	$0.02 + 8.67x$

천연 가스와 공기가 298K로 연소기로 들어가기 때문에 이 온도를 엔탈피 계산의 기준 온도로 사용될 수 있다. $T = 298K$ 에서 단일 화염 온도 T_f 까지 생성 기체의 엔탈피 변화는 다음과 같이 계산될 수 있다.

$$\Delta H_P = \sum_{i=1}^6 \alpha_i n_i (T_f - 298) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^6 \beta_i n_i (T_f^2 - 298^2) + \frac{1}{3} \sum_{i=1}^6 \gamma_i n_i (T_f^3 - 298^3) \quad (1.34)$$

여기서 ΔH_P 는 천연 가스 1몰당의 엔탈피 변화이고, n_i 는 표 1.13에 보는 바와 같은 서로 다른 성분들의 몰 수이다.

$x < 1$ 인 경우에 대하여 총괄 에너지 수지식은 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$f(T_f) = -\Delta H_c(\text{CH}_4)xy + \Delta H_c(\text{C}_2\text{H}_6) + \Delta H_P = 0 \quad (1.35)$$

$x > 1$ 인 경우에는 $x = 1$ 을 대입한 같은 방정식이 사용된다.

표 1.12와 1.13에 주어진 데이터를 사용하는 식 (1.34)와 (1.35)를 MATLAB 비선형 방정식 해법으로 풀 수 있다.

$y = 0.75$, $x = 0.5$ 인 예를 풀기위한 MATLAB 스크립트들은 다음에 주어진다. 연료에 대한 공기의 비의 값에 따라 “if ... else ... end” 논리 구문이 사용된다.

p112.m

```
clear all
global HCH4 HC2H6 x y z alp bet gam
```

```

HCH4=-212798;
HC2H6=-372820;
alpha=[3.381 2.247 6.214 7.256 6.148 6.524];
beta=[18.044 38.201 10.396 2.298 3.102 1.25]*1e-3;
gamma=[-4.30 -11.049 -3.545 0.283 -0.923 -0.001]*1e-6;
x=0.5;
y=0.75;
z=1-y-0.02;
if(x<1)
    CH4=y*(1-x);
    C2H6=z*(1-x);
    CO2=(y+2*z)*x;
    H2O=(2*y+3*z)*x;
    O2=0;
else
    CH4=0;
    C2H6=0;
    CO2=(y+2*z);
    H2O=(2*y+3*z);
    O2=(2*y+7/2*z)*(x-1);
end
N2=0.02+3.76*x*(2*y+7/2*z);
prod=[CH4 C2H6 CO2 H2O O2 N2]';
alp=alpha*prod;
bet=beta*prod;
gam=gamma*prod;
T=fzero('p112f',2000)

```

p112f.m

```

function f=p112f(T)
global HCH4 HC2H6 x y z alp bet gam
H0=alp*298+bet/2*298^2+gam/3*298^3;
Hf=alp*T+bet/2*T^2+gam/3*T^3;
f=HCH4*x*y+HC2H6*x*z+Hf-H0;
return

```

이 경우에 화염 온도는 $T = 2198.0\text{K}$ 로 계산된다. 도입되는 천연 가스의 조성 and 연료에 대한 공기의 비가 정해진 경우의 단일 화염 온도는 비슷한 방법으로 계산된다.



이 문제를 풀기 위한 MATLAB 스크립트 파일은 CHAP1의 p112.m, p112f.m으로 주어 있다.

제 13 절 침전조에서의 비정상 상태 혼합

13.1 개념 설명

비정상 상태 물질 수지.

13.2 사용된 수치 해법

연립 1계 상미분 방정식의 해.

13.3 문제 설명

정상상태 공정에서 바닷물로부터 소량의 (불순물인) 침전된 고체 입자를 제거하기 위하여 큰 침전조가 사용된다. 통상적으로 (20 질량 %의) 바닷물의 단일 입력 흐름이 10kg/min의 속도로 침전조로 주입되고 단일 배출 흐름이 같은 유속으로 침전조로부터 배수된다. 통상적인 조업에서는 침전조 내의 총 질량이 침전조의 최대 능력보다 훨씬 적은 1000kg이 침전조에 유지되도록한다.

어떤 특정 시간($t = 0$)에 조업자가 실수로 밸브를 열었고, 그 밸브를 통하여 순수한 물이 연속적으로 10kg/min의 유속으로 침전조로 흘러 들어오고, 침전조의 수위는 상승하기 시작한다.

순수한 물의 급수 밸브가 열린지 1시간 동안에 대하여 침전조 내에서의 물과 염의 질량을 시간의 함수로 결정하라. 침전조로 부터의 출구 흐름 유속은 변하지 않고 침전조의 내용물은 잘 혼합된다고 가정하라.

13.4 해

침전조에서 총 질량 수지는 다음과 같이 된다.

$$\text{축적} = \text{입력} - \text{출력}$$

$$\frac{dM}{dt} = 10 + 10 - 10 \quad (1.36)$$

여기서 M 은 질량(kg)이다.

침전조 내의 염에 대한 물질 수지는 다음과 같게 된다.

$$\frac{dS}{dt} = 10(0.2) - 10 \left(\frac{S}{M} \right) = 2 - 10 \left(\frac{S}{M} \right) \quad (1.37)$$

여기서 S 는 침전조 내의 염의 질량(kg)이다. S/M 은 임의의 시간 t 에 침전조를 나가는 염의 질량 분율을 나타냄에 주목하라. 침전조에서는 혼합이 잘 되므로 이 양은 침전조 내의 질량 분율을 나타낸다. 이 문제에서 M 과 S 는 모두 시간의 함수이다. 시간 $t = 0$ 에서의 초기 조건은 $M = 1000\text{kg}$ 이고, 바닷물에는 20 질량 %의 염이 포함되어 있으므로 $S = 200\text{kg}$ 이다.

주어진 초기조건들하에서 식 (1.36)과 (1.37)를 풀기위한 MATLAB 스크립트들은 다음과 같이 주어진다.

```
p113.m
clear all
t0=0;
tf=60;
M0=1000;
S0=200;
[t y]=ode45('p113f',[t0 tf],[M0 S0]);
M=y(:,1);
S=y(:,2);
SaltPC=100*S./M;
figure(1)
plot(t,S)
xlabel('Time [min]')
ylabel('Mass of Salt [kg]')
figure(2)
plot(t,SaltPC)
xlabel('Time [min]')
ylabel('Percentage of Salt [%]')
```

```
p113f.m
function dydt=p113f(t,y)
dydt=zeros(2,1);
dydt(1)=10;
dydt(2)=2-10*y(2)/y(1);
return
```


문제가 풀리고 난후, 모든 변수들에 대한 초기값, 최대값, 최소값 및 최종값은 표 1.14에 요약되어 있다. 이 결과들에 의하면, 침전조 내의 바닷물의 총 질량은 초기에 1000kg에서 한시간 후에 1600kg으로 (60%) 증가되었음을 나타낸다. 염의 양은 초기에 200kg에서 222.5kg으로 좀 더 완만하게 증가한다.

표 1.14: MATLAB을 사용한 계산 결과의 요약

변수	초기 값	최대 값	초소 값	최종 값
t	0	60	0	60
M	1000	1600	1000	1600
S	200	222.5	200	222.5

다른 변수들은 시간 또는 다른 변수들의 함수로 도시될 수 있다. 예들들면, 시간 t 의 함수로 염의 질량이 그림 1.10에 주어져 있다. 침전조에서의 염의 질량의 증가는 기대하지 못한 흥미있는 사실이다. 이와 같은 사실은 더해지는 순수한 물이 침전조에서의 염 용액을 희석시키는데 사용되고, 따라서 침전조로 부터의 배출되는 일정한 배출 흐름에 포함되는 양은 더 작아지게 된다는 것으로 설명된다. 침전조로 들어오는 염의 양은 일정하므로 침전조 내의 염의 양은 증가하게 된다. 이와 같은 사실은 위의 시간 구간에서 침전조 내의 염의 % 농도를 계산해 봄으로써 좀 더 명백해진다. 침전조 내의 염의 농도는 침전조로부터 배출되는 흐름의 염의 농도와 같다는 사실에 주의하라. 염의 % 농도를 다음과 같은 대수 방정식으로 정의하자.

$$\text{SaltPC} = 100 \frac{S}{M} \quad (1.38)$$

이 대수 방정식이 문제에 더해지고, 변수 SaltPC의 결과 그래프가 그림 1.11에 주어져 있다. 이 그림에서 보듯이 염의 질량 분율은 초기에 20%에서 20분 후에 13.9%로 감소하고 있다. 따라서 더해지는 순수한 물은 침전조 내의 바닷물을 희석시키고, 배출 흐름의 염의 질량 분율을 감소시킨다. 배출 유속은 변하지 않으므로, 침전조 내의 염의 양은 증가하게 된다.

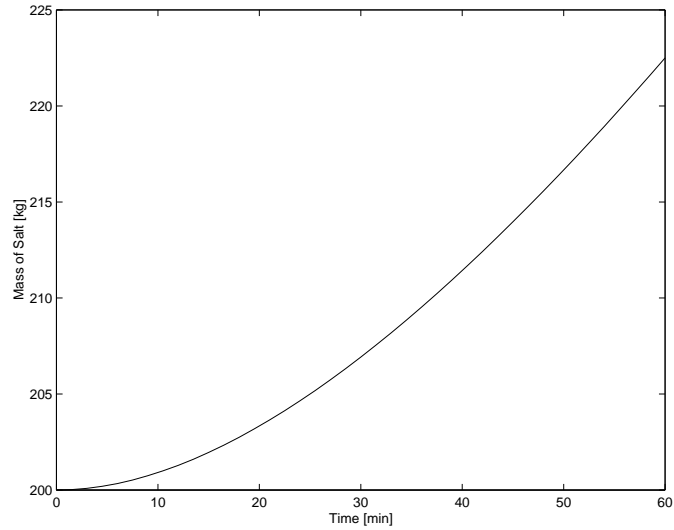


그림 1.10: 시간의 함수로 주어지는 침전조에서의 염의 양

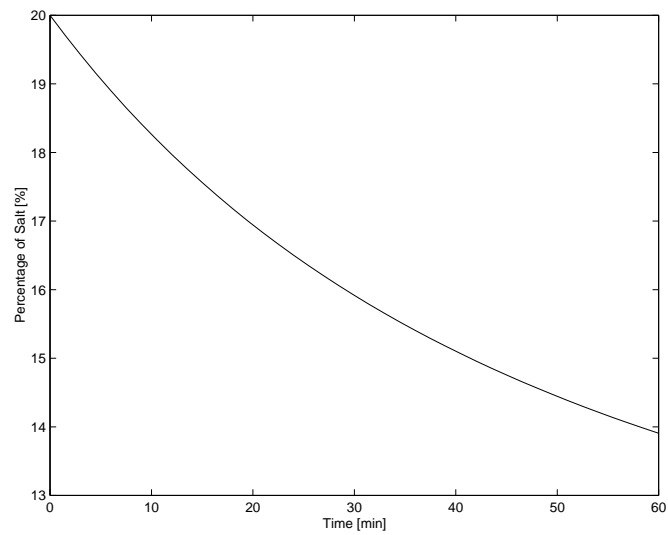


그림 1.11: 시간의 함수로 주어지는 침전조에서의 염의 % 농도



이 문제를 풀기위한 MATLAB 스크립트 파일은 CHAP1의 p113.m, p113f.m으로 주어져 있다.

제 14 절 직렬 연결된 침전조에서의 비정상 상태 혼합

14.1 개념 설명

직렬 연결된 잘 혼합되는 침전조에서의 비정상 상태 물질 수지.

14.2 사용된 수치 해법

연립 1계 상미분 방정식의 해.

14.3 문제 설명

(그림 1.12에 보이는 것과 같이) 잘 혼합되는 직렬 연결된 침전조 세개가 공정으로 도입되는 바닷물로부터 (불순물인) 고체 입자를 침전시키는데 사용된다. 통상적인 정상 상태 조업하에서는 (20 질량 %의 염을 포함하는) 바닷물이 10kg/min의 유속으로 각 침전조로 들어가고 나간다. 세 침전조는 각각 20 질량 %의 염을 포함하는 1000kg의 바닷물을 포함한다. 어떤 특정 시간($t = 0$)에 급수 밸브가 열리고 이 밸브를 통하여 순수한 물이 10kg/min의 유속으로 첫번째 침전조로 도입된다.

- (a) 나머지 유속들은 전과 같이 유지되고 침전조의 내용물은 잘 혼합된다고 가정하여 순수한 물의 급수 밸브가 열린지 1시간 동안에 대하여 세 침전조 내에서의 염의 질량 %와 양을 결정하고 도시하라.
- (b) 1시간 후에 세 침전조의 출구 흐름에서 염의 질량 %는 얼마나 될까?

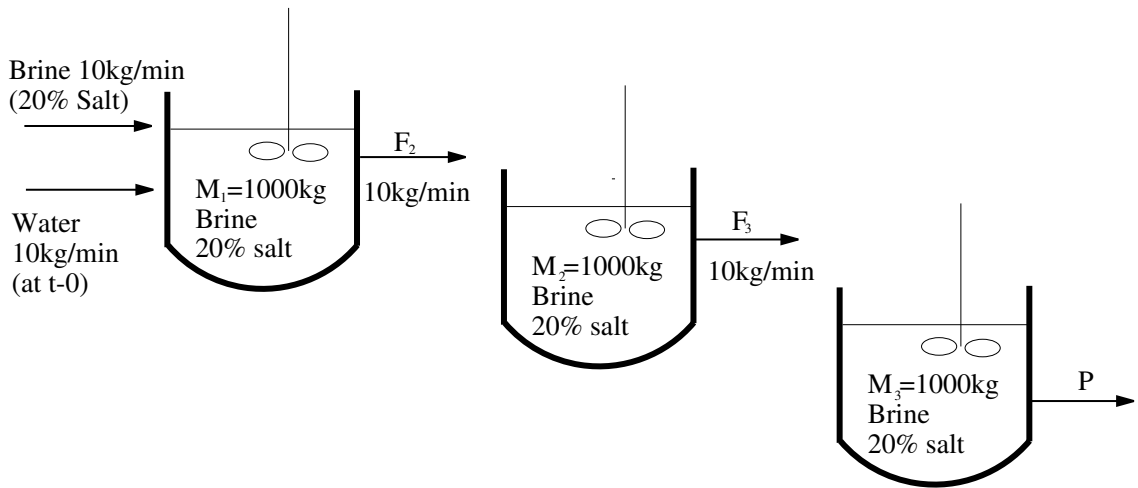


그림 1.12: 정상상태 조업 조건하에서의 직렬 연결된 침전조

제 15 절 직렬 연결된 tank에서의 열교환

15.1 개념 설명

비정상 상태 에너지 수지식 및 직렬 연결된 잘 혼합되는 tank에서의 동적 응답.

15.2 사용된 수치 해법

연립 1계 미분 방정식의 해

15.3 문제 설명

직렬 연결된 세 tank가 다성분 기름 용액을 분리를 위해 증류탑으로 주입하기 전에 예열하는데 사용된다. 각 tank는 초기에 20°C에서 1000kg의 기름으로 채워져 있다. 250°C의 포화 수증기가 각 tank 안에 잠겨있는 coil 안에서 응축된다. 기름은 첫번째 tank로 100kg/min의 속도로 들어가고 같은 속도로 두번째 및 세번째 tank로 넘쳐 흘러간다. 첫번째 tank로 공급되는 기름의 온도는 20°C이다. Tank는 혼합이 잘되어서, tank 내부의 온도는 균일하고, 출구 흐름의 온도는 tank 내부의 온도와 같다. 기름의 열용량 C_p 는 2.0kJ/kg·°C이다. 특정 tank에 대하여 수증기 coil에서 기름으로 열이 전달되는 속도는 다음과 같이 주어진다.

$$Q = UA(T_{\text{steam}} - T) \quad (1.39)$$

여기서 UA 는 열전달 계수와 coil의 면적의 곱이다.

UA = 각 tank에 대하여 10 kJ/min ·°C

T = tank 안의 기름의 온도 (°C)

Q = 열전달 속도 (kJ/min)

- (a) 세 tank 모두에서의 정상상태 온도를 결정하라. 조업 개시 단계 동안 T_3 가 이 정상상태 값의 99%에 도달하는데 걸리는 시간은 얼마인가?
- (b) 정상상태에 도달한 후에, 기름 공급이 세시간 동안 중단되었다. 이 기간동안 각 tank에 있는 기름의 최고 온도는 얼마인가?
- (c) 세시간 후에 기름 공급이 재개되었다. T_3 가 정상상태의 99%를 다시 회복하는데 걸리는 시간은 얼마인가? 모든 정상상태 값은 (a)에서와 같은 값인가?

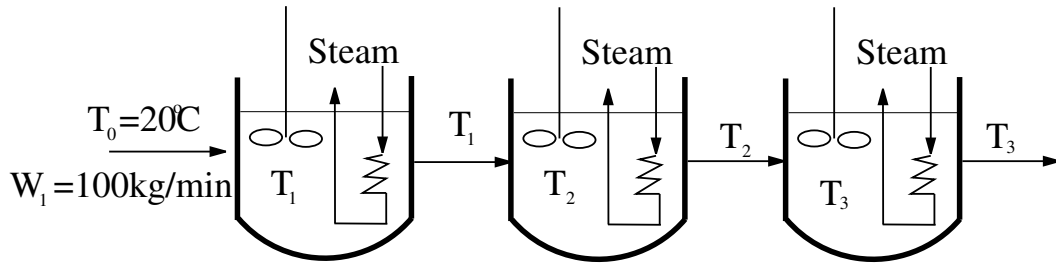


그림 1.13: 기름 가열을 위한 tank들의 직렬 연결

15.4 해

가열 tank의 연결 순서는 그림 1.13에 주어져 있다.

각 tank에 대한 에너지 수지를 세워야 한다. 이 수지식에서 각 tank로의 질량 유속은 같은 값으로 고정된다. 따라서 $W = W_1 = W_2 = W_3$ 가 된다. Tank 부피와 기름의 밀도가 일정하다고 가정되어지므로 tank 안에 있는 질량은 일정하다고 가정될 수 있다. 따라서 $M = M_1 = M_2 = M_3$ 이다. 첫번째 tank에 대하여, 에너지 수지식은 다음과 같이 주어진다.

축적 = 입력 - 출력

$$MC_p \frac{dT_1}{dt} = WC_p T_0 + UA(T_{\text{steam}} - T_1) - WC_p T_1 \quad (1.40)$$

각 tank 내에 있는 질량은 시간에 따라 변하지 않으므로 1번 tank나 다른 tank에 대한 비정상 상태 질량 수지는 필요하지 않다는 것에 주의하라. 앞의 미분 방정식을 정리하고, 수치해를 위한 통상적인 형태인 도함수에 대하여 풀면 다음과 같이 된다.

$$\frac{dT_1}{dt} = [WC_p(T_0 - T_1) + UA(T_{\text{steam}} - T_1)] / (MC_p) \quad (1.41)$$

비슷하게, 두번째 tank에 대해서는 다음과 같이 되고,

$$\frac{dT_2}{dt} = [WC_p(T_1 - T_2) + UA(T_{\text{steam}} - T_2)] / (MC_p) \quad (1.42)$$

세번째 tank에 대해서는 다음과 같이 된다.

$$\frac{dT_3}{dt} = [WC_p(T_2 - T_3) + UA(T_{\text{steam}} - T_3)] / (MC_p) \quad (1.43)$$

수치 데이터와 앞의 문제 설명에서 주어지는 초기 값들과 함께 식 (1.41)에서 (1.43)이 MATLAB 스크립트에 구현될 수 있다.

(a) 초기 조업 개시는 세 tank 모두에서 온도 20°C로 부터 시작한다. 따라서 이 값이 각 tank에 대한 적절한 초기조건이 된다. 최종값 또는 정상상태 값은 수치해를 위한 시간 구간을 큰 값으로두어서 정상상태까지 방정식을 풀어서 결정 될 수 있다. 또는 시간 도함수를 0으로 두고, 대수 방정식을 풀어서 정상상태 값을 구할 수도 있다. 이 경우에는 미분 방정식을 정상 상태에 도달하는 시간 t 까지 수치적으로 풀는 것이 가장 쉬운 방법이다. 이 문제를 풀기위한 MATLAB 스크립트들은 다음과 같이 주어진다.

p115a.m

```
clear all
global W Cp UA T0 Tsteam M
W=100;
Cp=2.0;
UA=10;
T0=20;
Tsteam=250;
M=1000;
t0=0;
tf=200;
T10=20;
T20=20;
T30=20;
[t T]=ode45('p115af',[t0 tf],[T10 T20 T30]);
plot(t,T)
xlabel('Time [min]')
ylabel('Temperature [degree C]')
```

p115f.m

```
function dTdt=p115af(t,T)
global W Cp UA T0 Tsteam M
dTdt=zeros(3,1);
dTdt(1)=(W*Cp*(T0-T(1))+UA*(Tsteam-T(1)))/(M*Cp);
dTdt(2)=(W*Cp*(T(1)-T(2))+UA*(Tsteam-T(2)))/(M*Cp);
dTdt(3)=(W*Cp*(T(2)-T(3))+UA*(Tsteam-T(3)))/(M*Cp);
return
```

정상상태에 도달하는 시간은 보통은 가장 천천히 증가하고 응답하는 변수가 최종 정상상태 값의 99%에 도달하는 시간으로 고려된다. 이 문제에 대해서는, T_3 가 가장 천천히

증가하고, 정상상태 값은 51.317°C 로 알려진다. MATLAB에서는 이 과정은 계산 결과를 T_1, T_2, T_3 에 대한 도표나 그림 형태로 출력하도록 하여 정상 상태로의 접근이 정확하게 관찰될 수 있도록 함으로써 쉽게 수행된다. 따라서 (a)는 T_3 가 0.99(51.317) 또는 50.804에 도달하는 시간을 결정함으로써 완료된다.



(a)를 풀기위한 MATLAB 스크립트 파일은 CHAP1의 p115a.m, p115af.m으로 주어져 있다.

(b) (a)의 정상상태 값을 이 문제에 대한 초기값으로 사용될 수 있다. 유속 W 는 0이 되어야 하고, 문제는 180분인 3시간에 걸쳐서 수치적으로 풀려야 한다.

(c) 정상상태로의 복귀는 유속 W 를 원래 값으로 바꾸고 정상상태에 다시 도달하도록 긴 시간에 걸쳐서 수치 적분을 계속함으로써 모사될 수 있다. T_3 가 정상상태 값의 101%에 도달하는 시간을 정상상태에 도달하는 시간으로 고려될 수 있다. 이 값은 정상상태로의 수치 해로부터 결정된다.

참고문헌

- [1] Felder, R.M. and Rousseau, R.W., *Elementary Principles of Chemical Processes*, 2nd ed., New York: Wiley, 1986.
- [2] Henley, E.J. and Rosen, E.M., *Material and Energy Balance Computation*, New York: Wiley, 1969.
- [3] Himmelblau, D.M., *Basic Principles and Calculations in Chemical Engineering*, 6th ed., Englewood Cliffs, NJ: Prentice Hall, 1996.
- [4] Peng, D.Y. and Robinson, D.B., *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 15, 59 (1976).
- [5] Perry, R.H., Green, D.W. and Marorey, J.D., Eds, *Perry's Chemical Engineers Handbook*, 7th ed., New York: McGraw Hill, 1997.
- [6] Smith, J.M. and van Ness, H.C., *Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics*, 2nd ed., New York: McGraw Hill, 1959.
- [7] Thermodynamic Research Center API44 Hydrocarbon Project, *Selected Values of Properties of Hydrocarbon and Related Compounds*, Texas A&M University. College Station, TX, 1978.