

VLE계산에서 일어나는 Trivial solution을 변곡점의 정보를 통해 방지하는 알고리즘

이주호, 이철수  
고려대학교 생명화학공학과

### An algorithm for avoiding TS in VLE Calculations using inflection point density

Ju Ho Lee, Chul Soo Lee  
Department of Chemical Engineering, Korea University

#### 서론

Trivial solution(TS)는 임계점 근처에서 상태방정식으로 평형 조건을 예측하는 과정에서 얻어지는 물리적으로 의미가 없는 해이다 [1]. 상평형 계산과정은 크게 평형압력이나 온도를 찾는 Outer Loop와 Outer Loop에서 주어진 변수들에 대해 수렴된 조성을 찾는 Inner Loop로 나눌 수 있다. TS는 상태방정식을 각 상에 적용할 때 Inner Loop에서  $y_i=x_i$ 가 되는 현상을 가리키며 이것은 주로 구하고자 하는 열역학적 변수들의 초기치가 나쁘게 주어질 때 일어난다 [2]. 이 문제는 주어진 압력에 대해 각기 다른 상의 영역에 밀도들이 존재하도록 유지시킴으로 방지할 수 있다.

프리고진은 혼합물의 밀도의 거동에 대해서 언급하였다 [3]. 혼합물 속의 모든 성분들의 상태가 임계점보다 밑에 있다면 압력-밀도 등온선은 일반적으로 모든 조성범위에 대해 기체와 액체를 구분하는 기계적 불안정성을 가진다. 시스템의 온도가 혼합물의 임계 온도로 접근할수록 기계적 불안정성은 저분자량을 지닌 성분의 조성이 증가할 때 사라진다. 그러나 이러한 경우에도 여전히 혼합물의 임계점을 경계로 각기 다른 두 상이 존재하게 된다 (Fig. 1). 기계적 불안정성이 보여지는 조성의 범위내에서 액체 밀도는 기계적 불안정성을 나타내는 밀도의 상한값보다 크며 기체 밀도는 하한값보다 작다. 그러나 기계적 불안정성의 경계를 벗어나면 각 상의 밀도의 경계는 쉽게 결정되지 않는다. Fig. 1의 Tie line 1위에 있는 기체 밀도는 그 조건에서의 상태방정식의 변곡점의 밀도보다 작지만 Tie line 2위에 있는 기체 밀도는 변곡점의 밀도보다 크다. 그러므로 이런 조건 하에서 변곡점은 언제나 적절한 상의 한계가 될 수 없다.

Mathias et al [4]은 이러한 TS 문제를 가상근을 제안하여 어느정도 해결하고자 하였다. 수많은 VLE계산을 통해 기계적 임계 밀도(mechanical critical density)는 액체의 밀도보다 작다는 것을 발견하여 압력이 너무 낮을 때는 기계적 임계 밀도의 정보를 사용한 가상근을 액체밀도로 반환하고 퓨개시디 계수를 수정함으로 TS 현상을 방지하였다. 그러나 압력이 높게 주어질 때 기체근에 대한 한계를 제시해 주지 못함으로 TS현상을 해결할 수 없었고 그들의 pseudo density routine에서 필요로 하는 기계적 임계 밀도는 3차 상태방정식이 아닌 비 삼차 상태방정식에서는 상당한 계산시간이 지나야 얻어진다는 단점을 가지고 있다. 본 연구에서는 기계적 임계 밀도 대신에 상태방정식에서 쉽게 계산되는 변곡점의 정보를 통해 계산부하를 줄이면서 동시에 초기값에 무관하게 평형점을 찾아가도록 돕는 즉 TS를 방지할 수 있는 알고리즘을 제시하고자 한다.

## 계산방법

시스템의 온도가 혼합물의 임계온도에 가까이 갈수록 압력-밀도 등온선에서 기계적 불안정성은 사라지게 된다. 하지만 Fig. 2에서와 같이 변곡점은 존재한다. 변곡점은 주어진 온도와 조성( $x_i$  혹은  $y_i$ )에서  $d^2P/d\rho^2=0$ 을 만족하는 점을 의미하며 수치해석적인 방법으로 구해질 수 있다. 변곡점은 기계적 임계 밀도와는 다르지만 이 점을 경계로 상태방정식의 영역이 기체 밀도의 성질과 유사한 거동을 보이는 부분과 액체 밀도의 그것을 보이는 영역으로 나눌 수 있기 때문에 유용하다 (Fig. 2) [5]. 변곡점의 밀도는 어떤 경우에는 각상의 밀도들의 경계점이 될 수도 있다. Fig. 1의 Tie Line 1위의 액상과 기상 밀도는 변곡점의 밀도를 경계로 나뉘어진다. 그러므로 이런 경우에는 변곡점의 밀도를 가상 밀도로 이용할 수 있다. 액상을 나타내는 등온선에서  $P < P^{inf}$  일 때  $P$ 에 해당하는 밀도는 기상의 성질을 띠므로 가상의 액상 밀도로  $\rho^{inf}$ 를, 가상의 화학퍼텐셜로  $\mu^L = \mu^L(\rho^{inf})$ 라는 값을 반환해 준다.  $P > P^{inf}$ 일 때 이 압력에 해당하는 밀도는 원래의 액체의 성질을 보이므로 이에 해당하는 값을 반환한다. 기상을 나타내는 등온선에서  $P > P^{inf}$ 일 때  $P$ 에 해당하는 밀도는 액체의 성질을 보이므로 가상의 기상 밀도로  $\rho^{inf}$ 를, 가상의 화학퍼텐셜로 다음과 같은 값을 돌려준다.

$$\mu_i^V = \mu_i^V(\rho^{inf}) + RT \ln(P/P_{lim}^V)$$

Tie line 1과 같은 조건에서는 변곡점의 밀도를 상의 경계로 사용하여 구하고자 하는 변수의 초기치에 대해서도 TS가 얻어지지 않도록 액체와 기체의 근을 충분히 벌림으로써 수렴하는  $\Sigma y_i$ 나 (Bubble point 계산시)  $\Sigma x_i$ 를(Dew point 계산시) 얻을 수 있다. 그리고 이 때의 수렴된 값들은 평형조건을 정확하게 찾을 수 있도록 돕는다 [2]. 평형 조건이 Fig. 1의 Tie Line 2위에 해당하는 경우에는 기체 밀도가 변곡점의 밀도보다 크므로 변곡점의 밀도를 상의 경계로 간주할 수 없다. 이런 경우에는 계산 과정에서 기체 밀도는 계속 변곡점의 밀도보다 커지려 하는 현상을 볼 수 있다. 그러므로 이런 경우에는 기체 밀도의 상한값을 변곡점에 근거하여 증가시킨다. 여러 계산 결과에 의하면 변곡점의 크기를 약 20%씩 증가시키는 것이 계산횟수를 줄이면서 수렴된 값을 빠르게 얻도록 하는 것이 관찰되었다. 제시하고자 하는 알고리즘은 다음과 같으며 이 알고리즘은 기계적 불안정성이 존재하지 않는 조건에 적용된다.

- (1) 기체근의 상한값을 변곡점으로 잡는다.  $\rho_{lim}^V = \rho^{inf}$
- (2) 주어진 조건에 해당하는 밀도를 상태방정식을 통해 구한다. 기상을 나타내는 등온선에서 만일 주어진 압력이 기체 밀도의 상한값에서의 압력보다 크다면 가상의 기체 밀도로  $\rho^V = \rho_{lim}^V$ 와 가상의 화학퍼텐셜로  $\mu_i^V = \mu_i^V(\rho_{lim}^V) + RT \ln * (P/P_{lim}^V)$ 를 반환한다
- (3) 새롭게 갱신된 조성들이 (혹은  $\Sigma x_i$ 나  $\Sigma y_i$ ) 수렴했는지 판단한다. 만일 수렴하지 않았다면 이 값을 가지고 수렴된 값을 얻을 수 있을 때까지 (2)의 과정을 반복한다.
- (4) 만일 조성이나  $\Sigma y_i$ 등이 수렴했다면  $\rho^V > \rho_{lim}^V$ 인지 확인한다. 만일 기체 밀도가 상한값보다 크다면 Fig.1 위에 있는 Tie line 2의 상태가 이에 해당한다. 그러므로 이런 경우에는 기체근의 상한값을 증가시켜준다. 즉  $\rho_{lim}^V = 1.2\rho^{inf}$ 로 증가시킨다. 그리고 나서 (2)의 과정을 반복한다. 만일  $\rho^V < \rho_{lim}^V$ 라면 Tie line 1과 같은 상태이므로 이 값을 수렴한 값으로 사용할 수 있다. Fig. 1에 있는 Tie line 3과 같은 경우에는 기체 밀도가  $1.2\rho^{inf}$ 보다 크고  $1.4\rho^{inf}$ 보다 작으므로 이런 경우의 기체 밀도의 상한값은 변곡점에서부터 두 번 증가하여  $1.4\rho^{inf}$ 라는 값을 갖게 된다.

기체 밀도의 상한값을 정할 때의 잇점은 기체 밀도가 액체 밀도와 가까워지지 못하도록 제한함으로써 나쁜 초기치들에 대해서도 잘 수렴하는 조성이나  $\sum y_i$ (혹은  $\sum x_i$ )을 구할 수 있다는 것이다. 하지만 어떤 조건하에서는  $\rho_{lim}^V = 1.8\rho_{inf}^{inf}$ 까지 증가시켜도 수렴하는 조성을 얻지 못하는 경우가 있다. 이런 조건은 주로 단일 상을 가지게 되는 경우에 해당하므로 어떤 초기치에 대해서도 원하는  $\sum y_i$ (혹은  $\sum x_i$ )를 얻을 수 없다. 이런 조건이 감지되면  $\rho_{lim}^V = \rho_{inf}^{inf}$ 로 잡아서 수렴할 때의 조성이나  $\sum y_i$ (혹은  $\sum x_i$ )을 구해서 그 압력(또는 온도)에서의 가상적인 목적함수로 사용한다.

**결과 및 토의**

위에서 제시한 알고리즘이 실제 TS문제를 방지할 수 있는지를 알아보기 위해 TS가 종종 얻어지는 임계점근처의 상평형 계산을 수행하였다. 초기값들을 임의적으로 정하기 보다 Raoult's law에 의해 주어진 값들을 가지고 세 온도에서의 조성에 따른 평형조건을 SRK EOS를 통해 예측하였다. 각 성분의 증기압은 기준끓는점과 임계점에서의 온도, 압력의 값을 통해 외삽 혹은 내삽으로부터 구했으며 전체 압력의 초기값은  $P = \sum x_i P_i^{sat}$ 로 정했다. 각 성분의 초기 조성값은 주어진 전체압력에서 순수한 성분들의 퓨개시티 계수의 비로 정했다. 메탄과 부탄 혼합물의 Bubble P를 계산한 결과 300K에서 Raoult's law에 의해 예측된 초기 압력은 평형압력의 약 2배이고 350K에서는 3배 정도, 400K에서는 4배 정도가 됨을 알 수 있다. 온도가 높아질수록 초기값들은 평형값에서 점점 더 멀어지는, 즉 나빠진다는 것을 알 수 있다. 300K와 350K에서는 평형조건을 잘 찾아 계산하는 것을 알 수 있으나 400K에서는 다소 계산해 내지 못하는 경우도 있는 것으로 보인다. 전체적으로 계산결과에서 TS에 해당하는 조건들이 보이지 않는다는 점에서 제시한 알고리즘은 TS를 방지하고 정확한 평형결과를 예측할 수 있도록 도와주는 것으로 생각된다.

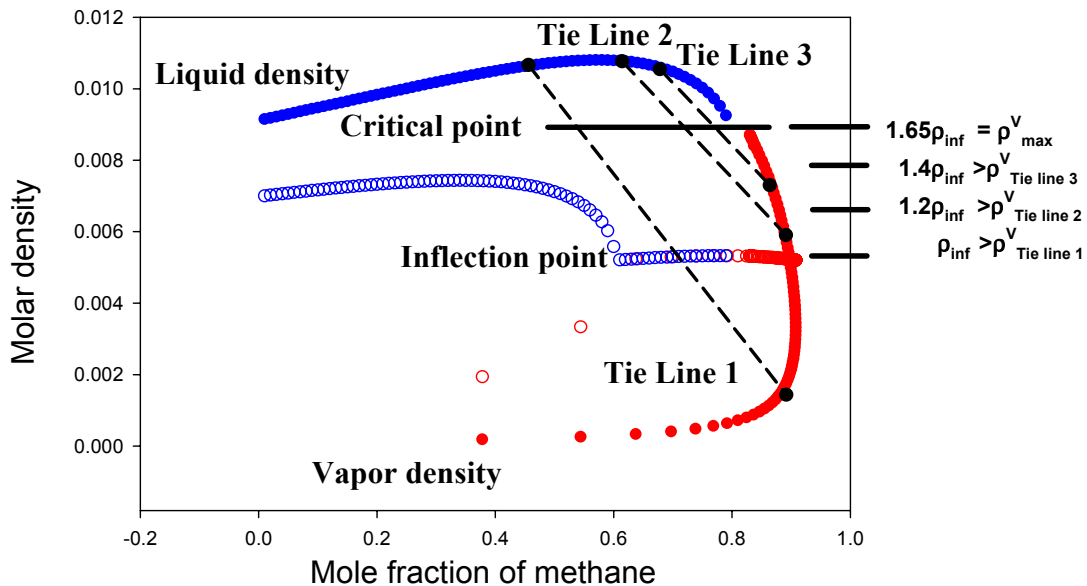


Fig 1 Density-Composition diagram (SRK EOS, CH<sub>4</sub>-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> mixture, 300K)

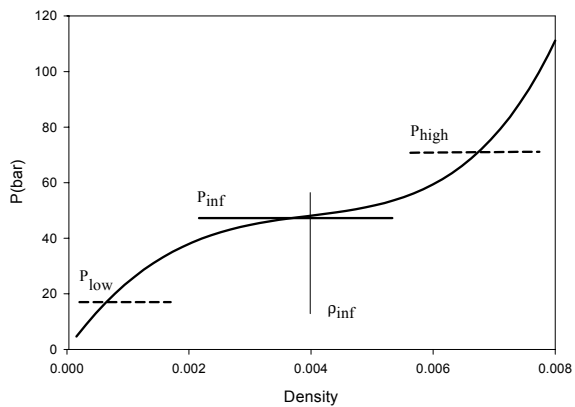


Fig. 2 Inflection point as physical constraints (SRK EOS, CH<sub>4</sub>-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> mixture at 370K)

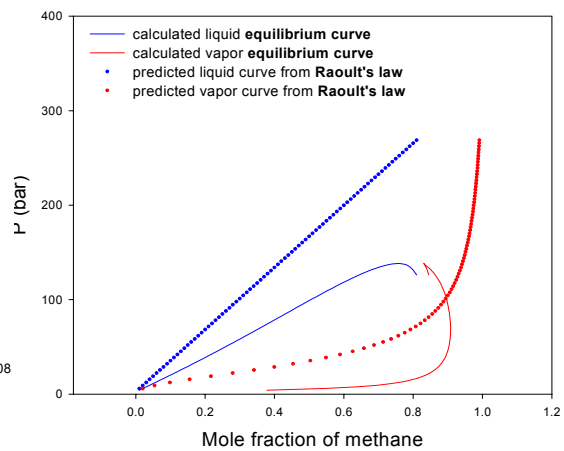


Fig. 3 Calculation result using suggested algorithm (SRK, CH<sub>4</sub>-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> mixture, 300K)

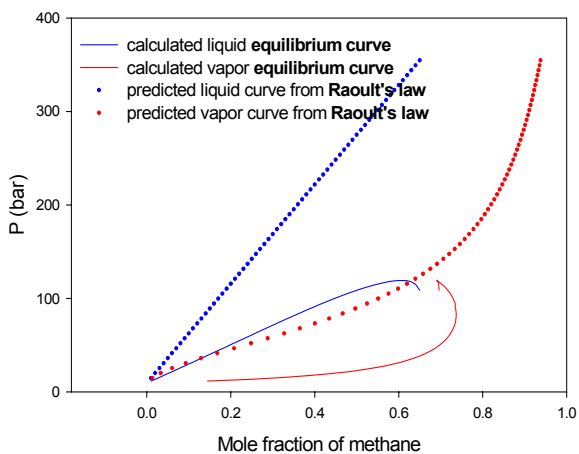


Fig. 4 Calculation result using suggested algorithm (SRK, CH<sub>4</sub>-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> mixture, 350K)

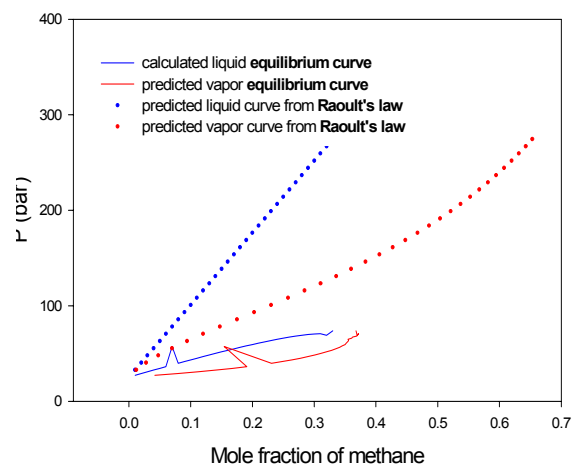


Fig. 5 Calculation result using suggested algorithm (SRK, CH<sub>4</sub>-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> mixture, 400K)

### 참고문헌

- [1] T. Gundersen. Computers and Chemical Engineering., 6, (1982) 245
- [2] I. Coward, S.E. Gale and D.R. Web, Trans IChemE, 56, (1978) 19
- [3] I. Prigion and R. Defay, Chemical Thermodynamics, 1st. Ed., Longman, London, 1973, p.246.
- [4] P.M. Mathias, J.F. Boston and S. Watanasiri. AICJE., 30, (1984) 182
- [5] T.F. Anderson and J.M. Prausnitz. Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev, 19, (1980)