CHAPTER 13

THERMODYNAMIC PROPERTIES

AND VLE FROM EQUATIONS OF STATE

이 장에서는 상태방정식을 이용하여 순수유체와 혼합유체의 열역학 물성을 계산하는 방법에 대하여 알아본다. 기액평형에 대한 gamma/phi 법은 보통 저압에서 2~3 기압까지의 범위를 다룬다. 상태방정식을 액체와 기체 양쪽에 적용할 때 고압으로 확장이 가능하다.

13. 1 Properties of Fluids from the Virial Equations of State

유체혼합물에 대한 상태방정식은 3.4 절과 3.5 절에서 다루어진 상태방정식과 정확히 일치한다. 혼합물의 적용에 있어서 더 필요한 정보는 매개변수의 조성 의존성이다. 기체혼합물에만 적용되는 비리알 상태방정식은 이러한 조성 의존성이 통계역학으로부터 유도될 수 있다. 제 2 비리알 계수는 다음과 같다.

$$B=\sum_i \sum_j y_i y_j B_{ij} \qquad (10.65)$$

또한 제 3 비리알 계수는 다음과 같다.

$$C=\sum_i \sum_j \sum_k y_i y_j y_k C_{ijk} \qquad (13.1)$$

비리알계수의 온도의존성은 다음과 같다.

$$\frac{dB}{dT}=\sum_i \sum_j y_i y_j \frac{dB_{ij}}{dT} \qquad (13.3)$$

$$\frac{dC}{dT}=\sum_i \sum_j \sum_k y_i y_j y_k \frac{dC_{ijk}}{dT} \qquad (13.4)$$

10.6 절과 10.7 절에서 설명되었듯이 상태방정식으로부터 잔류성질은 계산된다. 식 (6.44)에 의해서 일정조성의 유체에 대하여

$$\frac{G^R}{RT}=\int_0^P (Z-1)\frac{dP}{P} \qquad (const \quad T, x) \qquad (13.5)$$

두 항을 갖는 비리알식에 의해서 압축인자를 나타내면

$$Z-1=\frac{BP}{RT} \qquad (3.31)$$

식 (13.5)는 다음과 같이 된다.

$$\frac{G^R}{RT} = \frac{BP}{RT} \qquad (13.6)$$

식 (10.54)에 의하면

$$\frac{H^R}{RT} = -T\left[\frac{\partial(G^R/RT)}{\partial T}\right]_{P,x} = -T\left(\frac{P}{R}\right)\left(\frac{1}{T}\frac{dB}{dT} - \frac{B}{T^2}\right)$$

또는

$$\frac{H^R}{RT} = \frac{P}{R}\left(\frac{B}{T} - \frac{dB}{dT}\right) \qquad (13.7)$$

식 (13.6)과 식 (13.7)을 식 (6.43)에 대입하면

$$\frac{S^R}{R} = -\frac{P}{R}\frac{dB}{dT} \qquad (13.8)$$

식 (10.65)에 필요한 B_{ij} 값은 다음 식에 따른 제 2 비리알 계수의 일반적 상관식에서 결정될 수 있다.

$$B_{ij} = \frac{RT_{cij}}{P_{cij}}(B^0 + \omega_{ij}B^1) \qquad (10.70)$$

이 식의 온도의존성은 다음과 같다.

$$\frac{dB_{ij}}{dT} = \frac{RT_{cij}}{P_{cij}}\left(\frac{dB^0}{dT} + \omega_{ij}\frac{dB^1}{dT}\right)$$

또는

$$\frac{dB_{ij}}{dT} = \frac{R}{P_{cij}}\left(\frac{dB^0}{dT_{rij}} + \omega_{ij}\frac{dB^1}{dT_{rij}}\right) \qquad (13.9)$$

일반적으로 상태방정식은 온도와 부피의 함수로 나타내지므로 식 (13.5)와 식 (10.54)는 부적합하다. 따라서 다음과 같은 관계식을 이용하여 변환하여준다.

$$PdV + VdP = RTdZ \qquad (const \quad T)$$

따라서

$$\frac{dP}{P} = \frac{dZ}{Z} - \frac{dV}{V} \qquad (const \quad T)$$

이 식을 이용하여 잔류 깁스에너지와 엔탈피는 다음과 같다.

$$\frac{G^R}{RT} = Z - 1 - \ln Z - \int_{\infty}^{V} (Z-1)\frac{dV}{V} \qquad (13.10)$$

$$\frac{H^R}{RT} = Z - 1 - +T\int_{\infty}^{V} \left(\frac{\partial Z}{\partial V}\right)_V \frac{dV}{V} \qquad (13.11)$$

13.2 Properties of Fluids from Cubic Equations of State

몰부피에 대하여 3 차항으로 나타나는 상태방정식은 기체와 액체의 거동을 묘사하는데 사용될 수 있다. 혼합물에 적용될 때 매개변수들은 조성의 함수로 표시되어져야 한다. 비리알식에서 나타나듯이 조성의존성을 정확히 나타내는 이론은 존재하지 않으므로 대개 실험적인 혼합규칙(mixing rule)을 이용한다. Redlich/Kwong(이하 RK) 식을 고려해본다.

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{T^{1/2}V(V+b)} \qquad (3.35)$$

혼합규칙은 다음과 같은 식을 많이 사용한다.

$$a = \sum_i \sum_j y_i y_j a_{ij} \qquad (13.14)$$

여기서 $a_{ij} = a_{ji}$ 이며

$$b = \sum_i y_i b_i \qquad (13.15)$$

이다.

RK 식에 V/RT 를 곱해주고 정리하면 다음 식을 얻을 수 있다.

$$Z = \frac{1}{1-h} - \frac{a}{bRT^{1.5}}\left(\frac{h}{1+h}\right) \qquad (13.18)$$

$$Z - 1 = \frac{h}{1-h} - \frac{a}{bRT^{1.5}}\left(\frac{h}{1+h}\right) \qquad (13.19)$$

여기서

$$h \equiv \frac{bP}{ZRT} \qquad (13.20)$$

식 (13.19)를 이용하여 잔류성질을 구하면 다음과 같다.

$$\frac{G^R}{RT} = Z - 1 - \ln(1-h)Z - \left(\frac{a}{bRT^{1.5}}\right)\ln(1+h) \qquad (13.21)$$

그리고

$$\frac{H^R}{RT} = Z - 1 - \left(\frac{3a}{2bRT^{1.5}}\right)\ln(1+h) \qquad (13.22)$$

13.3 Fluid Properties from Correlations of the Pitzer Type

Pitzer 의 일반화된 상관관계는 열역학적 성질의 계산을 위해 3 차 상태방정식을 사용하는 것에 대한 대안을 제시한다. 그러나, 압축인자에 근거한 상관관계를 혼합물로 확장하는 이론적 근거는 아직 존재하지 않는다.

이 방법에서는 혼합물의 특성을 나타내기 위해서 혼합물의 PVT 거동이 대응상태의 원리를 따른다고 가정하고 다음과 같은 pseudoparameter 를 이용하여 나타낸다.

$$T_{pc} = \sum_i y_i T_{ci} \qquad (13.23)$$

$$P_{pc} = \sum_i y_i P_{ci} \qquad (13.24)$$

$$\omega_{pc} = \sum_i y_i \omega_{ci} \qquad (13.25)$$

이 값들을 이용하여 pseudoreduced temperature 와 pseudoreduced pressure(순수물질의 경우에 해당하는 T_r 과 P_r)를 나타낸다.

$$T_{pr} = \frac{T}{T_{pc}} \qquad (13.26)$$

$$P_{pr} = \frac{P}{P_{pc}} \qquad (13.27)$$

13.4 VLE from Cubic Equations of State

기액상평형에서 각 성분의 퓨개시티가 모든 상에서 같은 값을 가질 때 평형에 있다고 하며 수식으로 나타내면 다음과 같다.

$$\hat{f}_i^v = \hat{f}_i^l \qquad (i = 1,2,\ldots,N) \qquad (10.44)$$

식 (10.44)에 퓨개시티 계수를 도입하면 다음 식과 같다.

$$y_i P \hat{\phi}_i^v = x_i P \hat{\phi}_i^l$$

또는

$$y_i \hat{\phi}_i^v = x_i \hat{\phi}_i^l \qquad (i = 1,2,\ldots,N) \qquad (13.28)$$

순수성분의 경우에 다음 식이 된다.

$$\phi_i^v = \phi_i^l \quad (13.29)$$

Vapor Pressures for a Pure Species

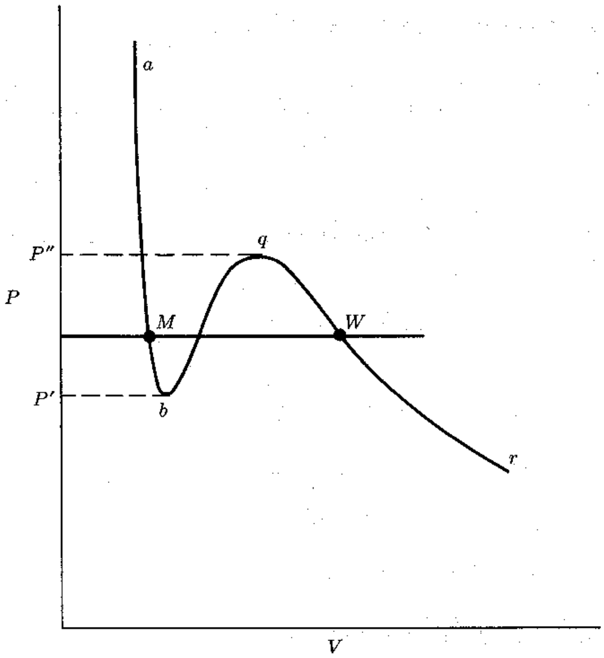

Figure 13.1: Isotherm for $T < T_c$ on PV diagram for a pure fluid.

식 (13.29)을 이용하여 주어진 온도 T 에서 순수성분의 증기압을 상태방정식으로부터 구한다. 식 (13.29)에 의한 평형판정기준은 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$\ln \phi_i^l - \ln \phi_i^v = 0 \quad (13.30)$$

순수액체나 기체의 퓨개시티계수는 온도와 압력의 함수이다. 포화액체나 기체의 경우에 평형압력은 증기압과 같다. 따라서 식 (13.29)는 다음과 같은 함수적 관계를 내포한다.

$$g(T, P_i^{sat}) = 0$$

또는

$$P_i^{sat} = f(T)$$

만약에 그림 13.1 이 3 차방정식에 의해서 나타내진다면 P’와 P” 사이에 특정

한 P 에 대한 근은 ab 가지에서 액체의 부피, qr 가지에서 기체의 부피를 포함한다. 그림 13.1 에서 M 과 W 가 근에 해당한다. 또한 순수성분에 대한 상태방정식은 $\ln\phi_i$ 에 대한 식을 제공해준다. 예를 들어서 식 (13.21)은 식 (10.31)과 관련지어서 다음 표현식이 가능하게 해준다.

$$\ln\phi_i = Z_i - 1 - \ln(1-h_i)Z_i - \left(\frac{a_i}{b_i R T^{1.5}}\right)\ln(1+h_i)$$

여기서

$$h_i \equiv \frac{b_i P}{Z_i RT}$$

$\ln\phi_i^l$ 과 $\ln\phi_i^v$ 에 대한 값들은 점 M 과 W 의 값들을 계산해줄 수 있게한다. 만약 식 (13.30)을 만족하면 이 때 $P = P_i^{sat}$ 이고 주어진 온도에서 점 M 과 W 는 각각 포화액체와 포화증기의 부피이다. 식 (13.30)을 만족하지 못하면 적절한 반복계산법에 의해서 압력 P 는 식 (13.30)을 만족시키도록 바꿔주어야 한다.

VLE from Equations of State

혼합물의 기액상평형을 계산하기 위해 식 (13.28)을 적용시키는 것은 원칙적으로 순수성분의 VLE 계산과 같지만 훨씬 어려운 문제이다. $\hat{\phi}_i^v$ 는 $T, P, \{y_i\}$ 의 함수이고 $\hat{\phi}_i^l$ 은 $T, P, \{x_i\}$ 의 함수이므로 식 (13.28)은 2N 개의 변수 $T, P, (N-1)y_i, (N-1)x_i$ 를 연관짓는 N 개의 식이다. 따라서 일반적으로 온도 또는 압력과 기상 또는 액상의 조성인 N 개의 변수가 지정되면 나머지 N 개의 변수를 구할 수 있다.

보통 상태방정식 온도와 부피의 함수로 주어지므로 이러한 상태방정식을 이용하여 어떤 성분의 퓨개시티 계수를 구하기 위해서는 다음 식이 적당하다.

$$\ln\hat{\phi}_i = -\int_{\infty}^{V}\left\{\left[\frac{\partial(nZ)}{\partial n_i}\right]_{T,nV,n_j} - 1\right\}\frac{dV}{V} - \ln Z \qquad (13.31)$$

여기서 도함수와 lnZ 값은 상태방정식으로부터 계산된다.

보통 많이 사용되는 상태방정식은 SRK(Soave / Redlich / Kwong) 식과 PR(Peng / Robinson)식이며 다음 식의 특별한 형태로 볼 수 있다.

$$Z_i = \frac{PV_i}{RT} = \frac{V_i}{V_i - b_i} - \frac{a_i(T)V_i}{RT(V_i + \varepsilon b_i)(V_i + \sigma b_i)} \qquad (13.32)$$

여기서

$$a_i(T) = \frac{\Omega_a \alpha(T_{ri};\omega_i) R^2 T_{ci}^2}{P_{ci}} \qquad (13.33)$$

$$b_i = \frac{\Omega_b R T_{ci}}{P_{ci}} \qquad (13.34)$$

SRK 식의 경우에

$$\alpha(T_{ri};\omega_i) = [1 + (0.480 + 1.574\omega_i - 0.176\omega_i^2)(1 - T_{ri}^{1/2})]^2 \qquad (13.35)$$

PR 식의 경우에

$$\alpha(T_{ri};\omega_i) = [1 + (0.37464 + 1.54226\omega_i - 0.26992\omega_i^2)(1 - T_{ri}^{1/2})]^2 \qquad (13.36)$$

혼합물에 식 (13.32)를 적용하면

$$Z = \frac{PV}{RT} = \frac{V}{V - b} - \frac{a(T)V}{RT(V + \varepsilon b)(V + \sigma b)} \qquad (13.37)$$

여기서 a 와 b 는 혼합규칙을 이용하여 순수성분의 값에서 구한다.
식 (13.31)을 식 (13.37)에 적용하면 다음 식을 얻을 수 있다.

$$\ln \hat{\phi}_i = \frac{\bar{b}_i}{b}(Z - 1) - \ln \frac{(V - b)Z}{V} + \frac{a/bRT}{\varepsilon - \sigma}\left(1 + \frac{\bar{a}_i}{a} - \frac{\bar{b}_i}{b}\right) \ln \frac{V + \sigma b}{V + \varepsilon b} \qquad (13.38)$$

여기서

$$\bar{a}_i = \left[\frac{\partial(na)}{\partial n_i}\right]_{T,n_j} \qquad (13.39)$$

$$\bar{b}_i = \left[\frac{\partial(nb)}{\partial n_i}\right]_{T,n_j} \qquad (13.40)$$

이 식들은 a 와 b 에 적용되는 특정한 혼합규칙에 의존하지 않는다.

Wong/Sandler Mixing Rule

상태방정식의 이용에 있어서 일반적으로 식 (13.14)와 식 (13.15)에 적용되는 실험적인 혼합규칙은 부적절하기 때문에 기액상평형에 적용되는 상태방정식

에 의한 접근법은 액상의 거동이 이상용액으로부터 크게 벗어나지 않는 경우(탄화수소나 저온유체)에 많이 사용된다. 그러나 Wong and Sandler 에 의해 3 차 상태방정식에 새로운 이론적 근거가 있는 혼합법칙이 도입된 후 그 응용성이 넓어졌다.

첫 번째로 Wong/Sandler 혼합법칙은 b 와 a/RT 를 다음과 같이 순수성분과 혼합물에 대하여 관련짓는다.

$$b - \frac{a}{RT} = \sum_p \sum_q x_p x_q E_{pq} \tag{13.42}$$

여기서

$$E_{pq} \equiv \frac{1}{2}\left(b_p - \frac{a_p}{RT} + b_q - \frac{a_q}{RT} \right)(1 - k_{pq}) \tag{13.43}$$

여기서 이성분 매개변수는 실험데이터를 이용하여 결정되며 $k_{pq} = k_{qp}$ 이며 $k_{pq} = k_{qp} = 0$ 이다. 두 번째로 a/RT 와 b 의 비율을 다음과 같이 관계짓는다.

$$\frac{a}{bRT} = 1 - D \tag{13.44}$$

여기서

$$D \equiv 1 + \frac{G^E}{cRT} - \sum_p x_p \frac{a_p}{b_p RT} \tag{13.45}$$

여기서 과잉깁스에너지는 액상에 대한 과잉깁스에너지 모델을 이용하여 구하며 UNIQUAC 이나 NRTL 등의 모델을 이용하여 구할 수 있다. 상수 c 는 상태방정식에 따라서 특정한 값을 갖는다. 이들 식으로부터 다음 식을 얻을 수 있다.

$$b = \frac{1}{D} \sum_p \sum_q x_p x_q E_{pq} \tag{13.46}$$

이고

$$a = bRT(1 - D) \tag{13.47}$$

또한 식 (13.39)과 식 (13.40)을 이용하면 다음 식을 얻는다.

$$\bar{b}_i = \frac{1}{D}\left[2\sum_j x_j E_{ij} - b\left(1 + \frac{\ln \gamma_i}{c} - \frac{a_i}{b_i RT} \right) \right] \tag{13.48}$$

$$\bar{a}_i = bRT\left(\frac{a_i}{b_i RT} - \frac{\ln \gamma_i}{c}\right) + a\left(\frac{\bar{b}_i}{b} - 1\right) \qquad (13.49)$$

순수성분 i 의 퓨개시티 계수는 식 (13.41)로 구해지며 이 식을 액상과 기상에 대하여 각각 적용되어 순수성분의 기상 및 액상의 퓨개시티를 구한다. 수순성분의 기액상평형에서는 이들 두 값이 같아지며 이 때 식 (13.32)에서 구하는 압력 P 가 순수성분 i 의 평형증기압이다.

순수성분의 a 값

식 (13.35)와 식 (13.36)에서 주어지는 $\alpha(T_{ri};\omega_i)$ 에 대한 관계식들은 순수성분의 증기압이 실험값과 잘 일치되도록 하는 a_i 값을 제공하도록 주어진다. 그런데 온도의 함수로서 순수성분의 증기압에 대한 상관식들이 이용 가능하며 따라서 특정온도에서 순수성분의 증기압이 알려져 있을 때 a_i 값은 상태방정식으로부터 증기압을 정확히 예측할 수 있도록 계산되어진다. 그 과정은 다음과 같다. 먼저 각 상에 대해서 식 (13.41)이 이용되며 식 (13.29)에 의해서 다음과 같은 결과식을 얻는다.

$$a_i = \frac{b_i RT(\varepsilon - \sigma)\left(\ln \frac{V_i^l - b_i}{V_i^v - b_i} + Z_i^v - Z_i^l\right)}{\ln \frac{(V_i^l + \sigma b_i)(V_i^v + \varepsilon b_i)}{(V_i^l + \varepsilon b_i)(V_i^v + \sigma b_i)}} \qquad (13.50)$$

여기서 각 상의 압축인자와 부피는 주어진 온도 T 와 증기압에서 상태방정식을 이용하여 구해지는 값들이다. 이 과정에서 a_i 값이 필요하므로 초기치를 설정하고 반복계산을 통하여 값을 구한다.

이성분 매개변수의 계산

이성분 매개변수 k_{pq} 는 pq 이성분계에 대한 액상의 과잉깁스에너지 모델로부터 계산된다. 가장 만족스러운 방법은 무한희석 상태에서 액상 활동도계

수와 이에 따르는 퓨게시티 계수의 관계, $\gamma_i^\infty = \hat{\phi}_i^\infty / \phi_i$ 를 적용하는 것이다. 대수 형태로 정리하면

$$\ln \hat{\phi}_i^\infty = \ln \gamma_i^\infty + \ln \phi_i \qquad (13.51)$$

여기서 $\ln \gamma_i^\infty$ 는 과잉깁스에너지 모델에서 $\ln \phi_i$ 는 식 (13.41)에서 구한다. 식 (13.51)은 $\ln \hat{\phi}_i^\infty$ 값을 주고 이 값을 식 (13.38)과 같이 사용하면 다음에 보는 것처럼 k_{pq} 값을 구할 수 있게된다. p 와 q 로 이루어진 이성분계에서 식 (13.38), (13.49) 그리고 (13.51)을 이용하면 무한희석상태에서 성분 p 에 대한 다음 식들을 얻는다.

$$\frac{\bar{b}_p^\infty}{b_q} = \frac{\ln \gamma_p^\infty + \ln \phi_p - M_p}{Z_q - 1} \qquad (13.52)$$

여기서

$$M_p \equiv -\ln \frac{(V_q - b_q) Z_q}{V_q} + \frac{1}{\varepsilon - \sigma} \left(\frac{a_p}{b_p RT} - \frac{\ln \gamma_p^\infty}{c} \right) \ln \frac{V_q + \sigma b_q}{V_q + \varepsilon b_q} \qquad (13.53)$$

pq 쌍에서 무한희석 상태에서 성분 p 에 대하여 식 (13.48)을 써주면

$$\frac{\bar{b}_p^\infty}{b_q} = \frac{\frac{2E_{pq}}{b_q} - 1 - \frac{\ln \gamma_p^\infty}{c} + \frac{a_p}{b_p RT}}{1 - \frac{a_q}{b_q RT}} \qquad (13.54)$$

식 (13.52)와 (13.54)를 같다고 놓고 식 (13.43)에서 E_{pq} 를 소거한다. k_{pq} 를 $x_p \to 0$ 인 경우의 무한희석시 값 k_p 로 놓고 풀면 다음 식을 얻는다.

$$k_p = 1 - \frac{\left(b_q - \frac{a_q}{RT} \right) \left(\frac{\ln \gamma_p^\infty + \ln \phi_p - M_p}{Z_q - 1} \right) + b_q \left(1 + \frac{\ln \gamma_p^\infty}{c} - \frac{a_p}{b_p RT} \right)}{b_p - \frac{a_p}{RT} + b_q - \frac{a_q}{RT}} \qquad (13.55)$$

여기서 $\ln \phi_p$ 는 식 (13.41)을 이용하여 계산한다. 식 (13.55)에서 모든 계산값

들은 $P = P_q^{sat}$ 에서 액상에 대해서 계산된다. 위와 같은 방법으로 k_q 를 구할 수 있다.

$$k_p = 1 - \frac{\left(b_q - \frac{a_q}{RT}\right)\left(\frac{\ln\gamma_p^\infty + \ln\phi_p - M_p}{Z_q - 1}\right) + b_q\left(1 + \frac{\ln\gamma_p^\infty}{c} - \frac{a_p}{b_p RT}\right)}{b_p - \frac{a_p}{RT} + b_q - \frac{a_q}{RT}} \tag{13.56}$$

이러한 방법의 장점 중의 하나는 이성분 매개변수를 순수성분의 매개변수로부터 구할 수 있다는 것이다. 또한 무한희석 상태의 활동도계수 값들은 과잉깁스에너지 모델에 관계없이 이성분계의 실험데이터로부터 얻어진다.

다음으로 두번째 장점은 각 성분에 대해서 얻어진 이성분 매개변수를 다음과 같은 조성의존성을 갖는 식으로 나타내며 만족스러운 결과를 얻을 수 있다.

$$k_{pq} = k_p x_q + k_q x_q \tag{13.57}$$

SRK 와 PR 의 상수값

SRK 와 PR 식의 각각의 상수들은 다음과 같다.

	SRK equation	PR equation
ε	0	-0.414214
σ	1	2.414214
Ω_a	0.42748	0.457235
Ω_b	0.08664	0.077796
c	0.69315	0.62323

상태방정식을 이용한 Flash calculation 적용

혼합물에서의 성분 i 의 퓨개시티계수($\hat{\phi}_i$)를 계산할 수 있는 방법이 주어진다면 기액상평형을 풀 수 있는 방법이 쉽게 유도된다. 식 (13.28)은 다음과 같이 다시 쓸 수 있다.

$$y_i = K_i x_i \tag{13.58}$$

여기서 K-value, K_i 는 다음과 같다.

$$K_i = \frac{\hat{\phi}_i^l}{\hat{\phi}_i^v} \qquad (13.59)$$

식 (13.58)은 또한 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$\sum_i K_i x_i = 1 \qquad (13.60)$$

또는

$$\sum_i \frac{y_i}{K_i} = 1 \qquad (13.61)$$

상태방정식을 이용한 BUBL P 계산

상태방정식으로는 PR 이나 SRK 를 많이 이용하며 과잉깁스모델로는 Wilson, NRTL, UNIQUAC 등을 이용할 수 있다. 이러한 모델의 선정은 계산하고자 하는 시스템에 따라서 달라진다.

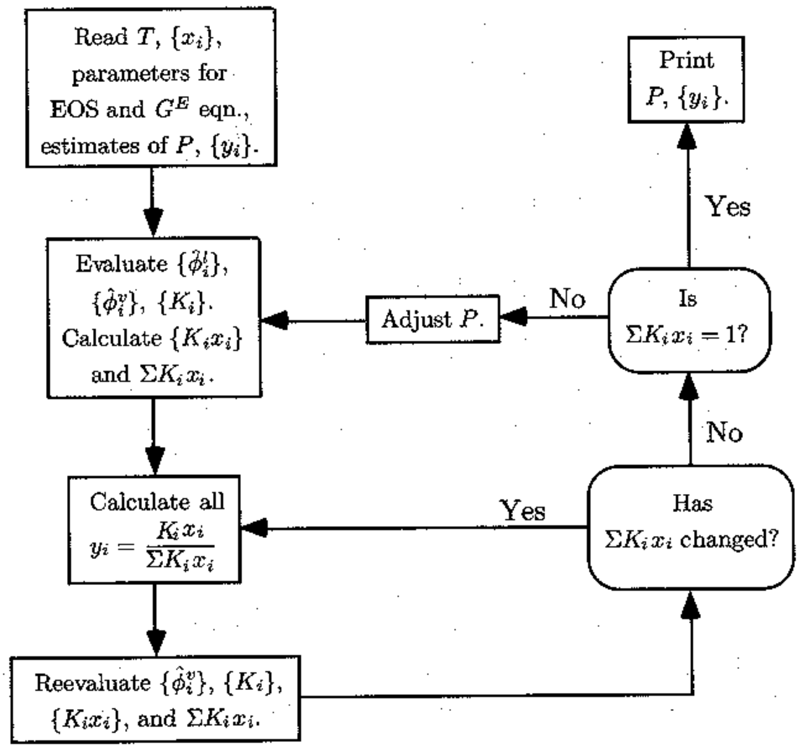

Figure 13.2: Block diagram for BUBL P calculation.

상태방정식의 계산에서는 다음 몇 가지 미리 수행해야할 계산 과정이 있다.

1. 주어진 상태방정식에서 필요한 순수성분의 매개변수를 구한다.(식 (13.33) 에서 식 (13.36))
2. 성분 i 에 대한 증기압이 알려져 있다면 식 (13.50)과 식 (13.32)를 이용하여 a_i 값을 새로 구한다.
3. 식 (13.55)와 식 (13.56)을 이용하여 pq 이성분 쌍에서 k_p 와 k_q 를 구한다.
4. 압력 P 를 초기치는 각 순수성분의 증기압에 액상몰분율을 곱한 값을 더한 것으로 정한다.
5. 기상 조성의 초기값은 다음과 같이 액상과 기상을 이상용액으로 가정하여 계산한다.

$$y_i = x_i \frac{\phi_i^l}{\phi_i^v}$$

이 경우 초기 기상조성의 합은 1 이 되지 않기 때문에 정규화시킨다.

이러한 초기 계산값들을 이용하여 반복계산을 수행한다.

1. $\hat{\phi}_i^l$ 의 계산 : 식(13.38)을 계산한다. 이를 위해 액상조성을 이용하여 먼저 식 (13.45)에 의해서 D, 식 (13.46)과 식 (13.47)에 의해서 b 와 a 를 계산하고, 식 (13.48)과 식 (13.49)에 의해 $\{\bar{b}_i\},\{\bar{a}_i\}$를 계산한다.
2. $\hat{\phi}_i^v$ 의 계산 : 식 (13.38)을 계산한다. 이 경우 기상조성을 이용하여 계산하는 것 외에는 위의 과정과 같다.
3. 위의 각 성분의 퓨개시티계수 계산에 부피값이 있어야 하는데 이 것은 식 (13.37)과 같은 상태방정식을 이용하여 주어진 온도, 압력, 조성에 대하여 풀어준다.
4. 식 (13.59)로부터 각 성분의 K-value 를 구한다. 이로써 각 성분에 대하여 $\{K_i x_i\}$를 구할 수 있다.
5. 이후 그림 13.2 와 같은 반복계산 과정을 수행한다.

다양한 온도에서 과잉깁스모델의 적용법

일반적으로 30°C 에서의 이성분계에 대한 액상 과잉물성 데이터는 상당히 많이 있고 문헌에서도 많이 보고 된바 있다. 이들 데이터를 이용하여 높은 온

도에서의 과잉깁스모델에 적용하는 방법에 대하여 알아본다. 다음 식을 주요한 관계식으로 이용한다.

$$d\left(\frac{G^E}{RT}\right) = -\frac{H^E}{RT^2}dT \qquad (const \quad P, x)$$

식 (2.24)의 과잉물성치에 대한 식은 다음과 같다.

$$dH^E = C_P^E dT \qquad (const \quad P, x)$$

처음 식과 두번째 식을 적분하면

$$\frac{G^E}{RT} = \left(\frac{G^E}{RT}\right)_{T_0} - \int_{T_0}^{T} \frac{H^E}{RT^2}dT \qquad (13.62)$$

$$H^E = H_1^E + \int_{T_1}^{T} C_P^E dT \qquad (13.63)$$

또한 과잉열용량에 대하여

$$dC_P^E = \left(\frac{\partial C_P^E}{\partial T}\right)_{P,x} dT$$

T_2 에서 T 까지 적분하면

$$C_P^E = C_{P_2}^E + \int_{T_2}^{T} \left(\frac{\partial C_P^E}{\partial T}\right)_{P,x} dT$$

식 (13.62)와 식 (13.63)으로부터

$$\frac{G^E}{RT} = \left(\frac{G^E}{RT}\right)_{T_0} - \left(\frac{H^E}{RT}\right)_{T_1}\left(\frac{T}{T_0} - 1\right)\frac{T_1}{T} - \frac{C_{P_2}^E}{R}\left[\ln\frac{T}{T_0} - \left(\frac{T}{T_0} - 1\right)\frac{T_1}{T}\right] - I \qquad (13.64)$$

여기서

$$I \equiv \int_{T_0}^{T} \frac{1}{RT^2} \int_{T_1}^{T} \int_{T_2}^{T} \left(\frac{\partial C_P^E}{\partial T}\right)_{P,x} dTdTdT$$

이 식은 T_0 에서의 과잉깁스에너지 데이터, T_1 에서의 과잉엔탈피 데이터(혼합열), 그리고 T_2 에서의 과잉열용량 데이터를 사용한다.

적분상수 I 의 계산은 과잉열용량의 온도의존성에 대한 정보가 필요하다. 보통 이런 정보는 드물고 온도에 대해 비의존적인 것으로 가정한다. 이러한 경우 적분상수는 0 이 된다. 따라서 온도 T 가 기준온도들에 비해서

차이가 커질 때 오차는 커지게 된다.

이 식들을 무한희석 상태에 적용할 때 다음 식을 얻을 수 있다.

$$\ln \gamma_i^{\infty} = \left(\ln \gamma_i^{\infty}\right)_{T_0} - \left(\frac{H^E}{x_1 x_2 RT}\right)_{T_1, x_i=0} \left(\frac{T}{T_0} - 1\right)\frac{T_1}{T}$$

$$- \left(\frac{C_P^E}{x_1 x_2 R}\right)_{x_i=0} \left[\ln \frac{T}{T_0} - \left(\frac{T}{T_0} - 1\right)\frac{T_1}{T}\right] \qquad (13.65)$$

VLE from K-value Correlations

일반적으로 분자력장이 상대적으로 약하고 상대적으로 복잡하지 않은 가벼운 탄화수소의 혼합물에 대해서는 액상과 기상 모두 이상용액이라는 가정하에서 계산을 수행하는 것이 편리하다. 이 경우 다음 식이 유도 가능하다.

$$K_i = \frac{\phi_i^l (T, P)}{\phi_i^v (T, P)} = \frac{f_i^l (T, P)}{P \phi_i^v (T, P)}$$

여기서 액상의 순수성분 i 의 퓨개시티를 식 (10.41)로 쓸 때 다음 식이 얻어진다.

$$K_i = \frac{P_i^{sat} \phi_i^{sat} (T, P_i^{sat})}{P \phi_i^v (T, P)} \exp \frac{V_i^l (P - P_i^{sat})}{RT} \qquad (13.66)$$

이 식이 가장 흥미로운 점은 순수성분의 성질들만을 이용한다는 것이고 따라서 K-value 는 액상과 기상의 조성과 무관한 T 와 P 의 함수로 표시된다는 것이다. 또한 위 식에 도입되는 퓨개시티 계수들은 순수성분의 상태방정식 또는 일반화된 상관관계에서 계산될 수 있다. 그러나 이 방법에서는 증기압이 임계점 이하에서만 존재하므로 임계점보다 낮은 온도의 성분들에서만 적용 가능하다.

그림 13.4 와 그림 13.5 에서는 DePriester 에 의해서 작성된 가벼운 탄화수소들에 대한 K-value 를 온도와 압력의 함수로 나타내고 있다. 이 그림은 상태방정식을 계산하여 나타낸 것이며 조성의 평균적인 효과를 포함하며 근사적인 계산에 적절하다.

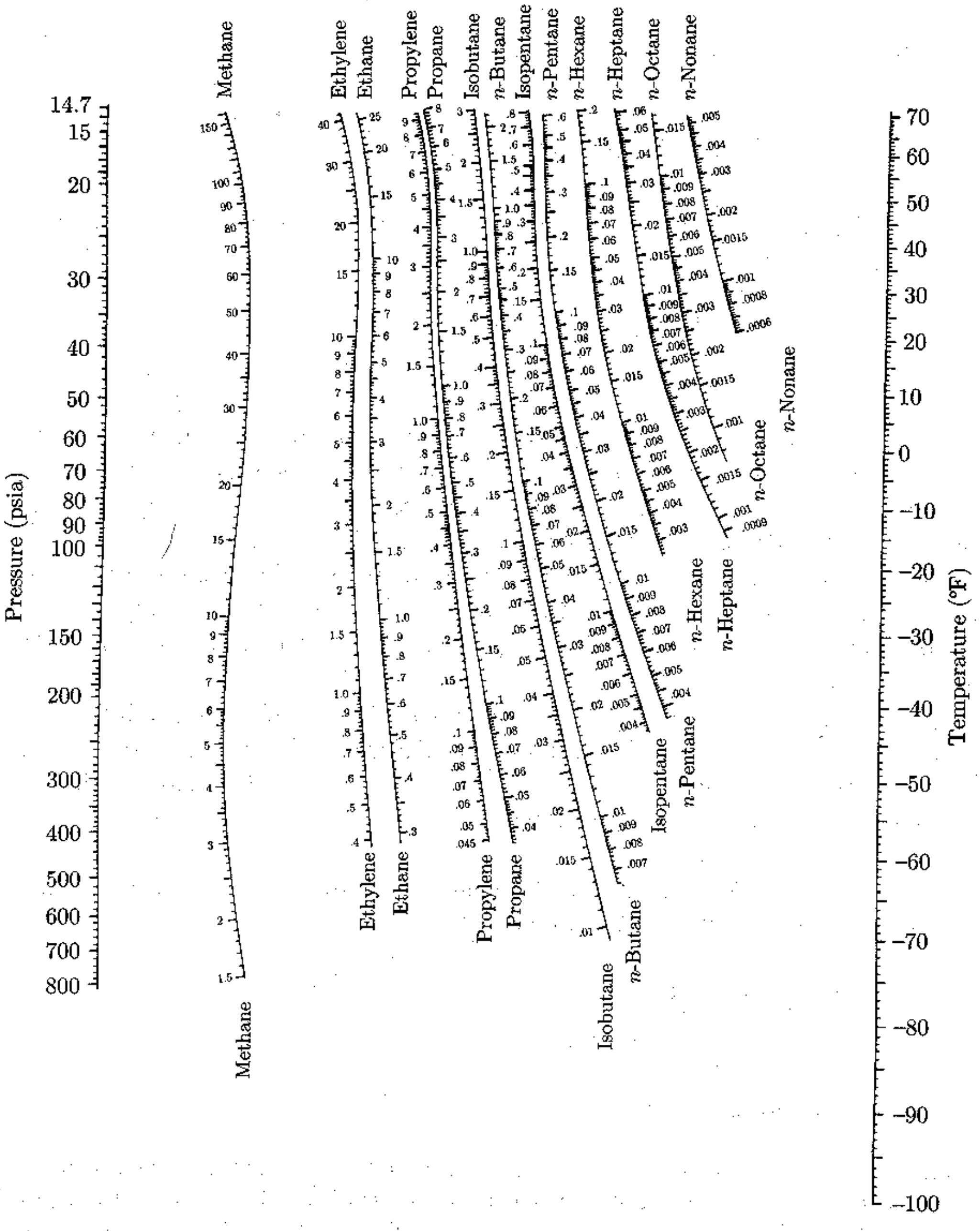

Figure 13.4: K-values for systems of light hydrocarbons. Low-temperature range. (Reproduced by permission from C. L. DePriester, *Chem. Eng. Progr. Symp. Ser. No. 7*, vol. 49, p. 41, 1953.)

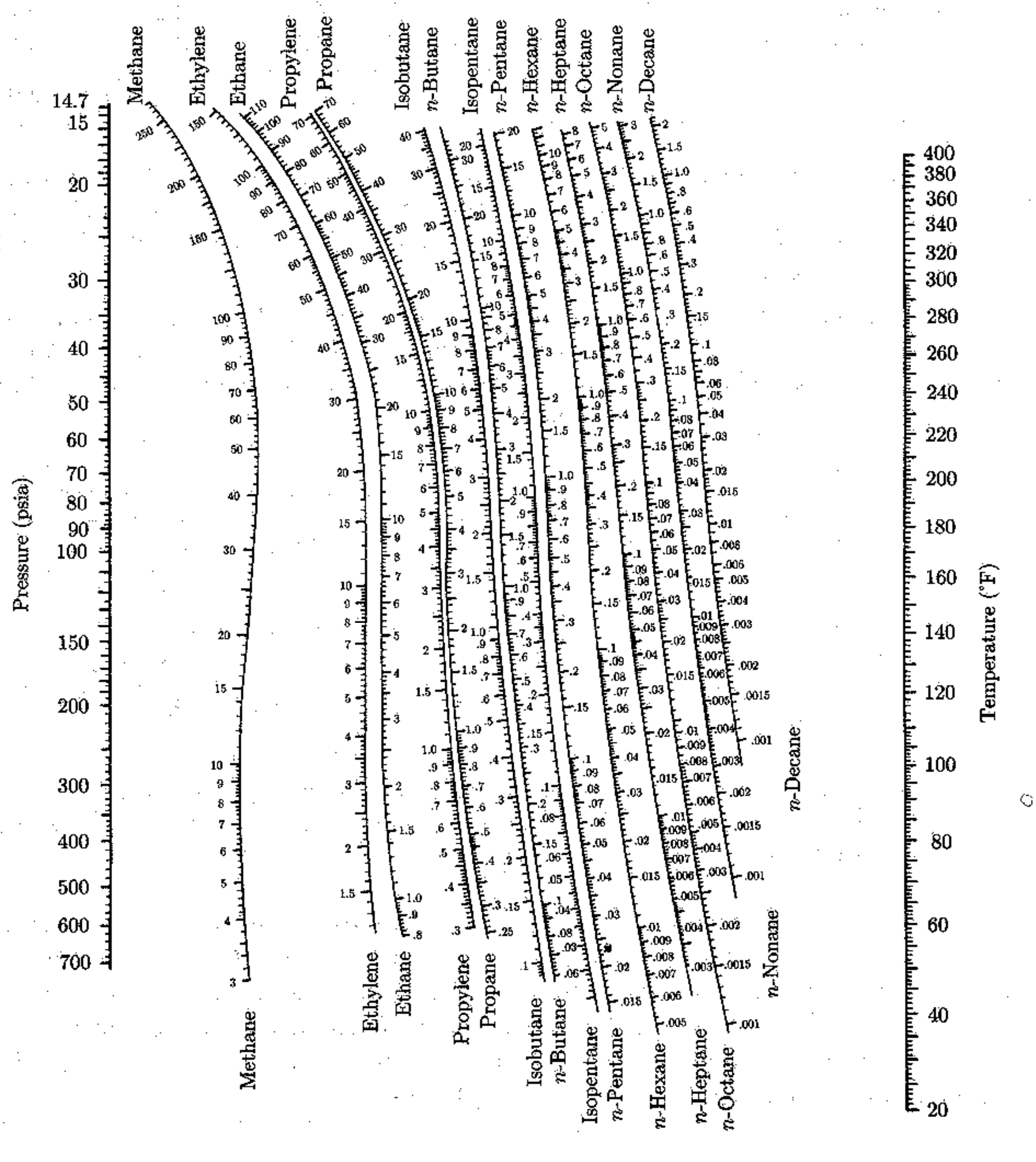

Figure 13.5: K-values for systems of light hydrocarbons. High-temperature range. (Reproduced by permission from C. L. DePriester, *Chem. Eng. Progr. Symp. Ser. No. 7*, vol. 49, p. 42, 1953.)