

제 9,10 주

공정모사에 필요한 열역학

- 4.1 공정모사시 열역학의 중요성
- 4.2 기본적인 상평형 관계식
- 4.3 Raoult의 법칙으로부터 편차의 계산
- 4.4 상태방정식 모델식의 소개
- 4.5 활동도계수 모델식의 소개
- 4.6 상태방정식과 활동도계수 모델의 비교

4.1 공정모사시 열역학의 중요성

공정모사기를 이용하여 화학공정을 모사할 때에 가장 중요한 것은 바로 대상공정을 실제와 근접하게 모사하기 위한 올바른 열역학 모델식의 선정일 것이다. 과거의 공정모사기는 "Keyword Input File"의 형태로 되어 있어서 마치 'Fortran'이나 'BASIC' 프로그램을 사용하여 프로그램하는 것과 같아서 위의 두 가지 컴퓨터 프로그램을 사용하기 위해서 각각의 컴퓨터 언어를 공부해야 하듯이 개개의 공정모사기를 사용하기 위해서 고유한 문법을 익혀야 했다. 아래에 간단한 플래쉬 계산에 대해서 ASPEN PLUS와 PRO/II의 Keyword Input File을 나타내었다. 그러나 현대의 공정모사기는 Graphic이 충분히 발달해 있어서 어느 한 종류의 공정모사기에 익숙해 있다면 또다른 종류의 공정모사기를 익히는 데는 맨처음 학습한 공정모사기를 학습하는 데 필요한 시간보다 훨씬 단축할 수 있다. 반면에 열역학 모델식을 선정하는 데 있어서는 Default Option이 없으므로 사용자가 공정모사기에 내장되어 있는 60여개의 열역학 모델식을 대상공정에 맞게 잘 선정해야 한다. 왜냐하면 공정모사기는 보조수단인 일종의 Tool에 불과하므로 잘못된 열역학 모델식을 선정한다 하더라도 수렴한 결과를 내서 실제와는 동떨어진 열 및 물질수지를 제공해 준다. 그렇게 되면 이를 이용해서 유체의 물성치를 계산하고 장치를 사이징하면 어느 장치는 쓸데없이 크게 설계될 것이고 반대로 어느 장치는 필요한 크기보다 작게 설계되어 최종제품을 규격에 맞도록 생산해 내지 못하는 경우가 생기기 때문이다.

ASPEN PLUS Keyword Input File for Flash Calculation

```

TITLE 'Dew Pressure Calculation for the Condenser Pressure'
IN-UNITS ENG
DEF-STREAMS CONVEN ALL
DESCRIPTION "
  General Simulation with English Units :
  F, psi, lb/hr, lbmol/hr, Btu/hr, cuft/hr.
  Property Method: None
  Flow basis for input: Mole
  Stream report composition: Mole flow "
DATABANKS PURE10 / AQUEOUS / SOLIDS / INORGANIC / &
  NOASPENPCD
PROP-SOURCES PURE10 / AQUEOUS / SOLIDS / INORGANIC
COMPONENTS
  C2 C2H6 /
  C3 C3H8 /
  NC4 C4H10-1
FLOWSHEET
  BLOCK DEW IN=1 OUT=2 3
PROPERTIES RK-SOAVE
STREAM 1
  SUBSTREAM MIXED TEMP=130. VFRAC=0. MOLE-FLOW=1.
  MOLE-FRAC C2 0.1327 / C3 0.8451 / NC4 0.0222
BLOCK DEW FLASH2
  PARAM TEMP=130. VFRAC=1.

```

PRO/II Keyword Input File for Flash Calculation

```

TITLE PROJECT=DISTILLATION, PROBLEM=DEWP, USER=JHCHO,
DATE=08/28/00
  PRINT INPUT=ALL
  SEQUENCE PROCESS
COMPONENT DATA
  LIBID 1,C2/2,C3/3,NC4
THERMODYNAMIC DATA
  METHOD SYSTEM=SRK
STREAM DATA
  PROPERTY STREAM=1, TEMPERATURE=100, PRESSURE=300, PHASE=M, &
    RATE (M)=100, COMPOSITION (M)=1,13.27/2,84.51/3,2.22
UNIT OPERATIONS
  FLASH UID=F01
  FEED 1
  PROD V=1V, L=1L
  DEW TEMP=130

END

```

공정모사를 수행하는 데 있어서 열역학 모델식의 선정이 중요함을 나타난 실례를 하나 들도록 한다. 다음 표 4.1에는 물-메탄올 혼합용액(메탄올 50mol%)을 시간당 100lbmol씩 처리하는 증류탑을 설계한다고 했을 때, 증류탑 하부에서 메탄올의 함량이 환경규제치인 500ppm 이하가 되도록 설계한다고 가정하자. 이때 3가지 열역학 모델식을 가지고 각각 공정모사를 수행했을 때 증류탑 탑저류에서 메탄올의 농도를 나타낸 것이다.

표 4.1:

Property Model	Mole Fraction Methanol in Bottoms
Ideal/Raoult's Law	800 ppm
RK-Soave	10 ppm
NRTL (with BIP's)	152 ppm

표 4.1에 나타난 것처럼 위의 3가지 열역학 모델식 중에서 어느 것이 실제상황에 가장 적합한 모델식이겠는가? 그 답은 바로 NRTL모델식이다. 그 이유는 다음의 그림 4.1에서 그림 4.3까지의 그림을 보면 바로 알 수 있다. 물과 메탄올 사이의 기액 상평형 조성과 각각의 열역학 모델식을 이용해서 계산한 것을 비교한 것인데 NRTL식을 이용해서 상평형을 추산한 것이 실제적인 상평형 데이터에 가장 근접한다. 만일 그림 4.1처럼 Raoult의 법칙을 사용했다면 메탄올 농도가 적은 쪽에서 계산된 상평형도가 실험치보다 안쪽에 있으므로 필요한 단수보다 과도하게 추산될 것이고 반대로 메탄올의 농도가 많은 쪽에서는 실험치가 계산치보다 안쪽에 있으므로 필요한 단수보다 적게 계산될 것이다. 그림 4.2의 RK-Soave식을 이용해서 계산된 상대휘발도값이 실험치보다 크게 나타남을 알 수 있다. 이 경우는 실제로 필요한 증류탑 단수보다 적게 추산될 것이 분명하다. 그림 4.3의 NRTL식을 이

용해서 추산한 상평형도가 실험데이터를 잘 지나가므로 3가지 모델식 중에서 본 공정의 설계에 가장 적합한 모델식이 된다.

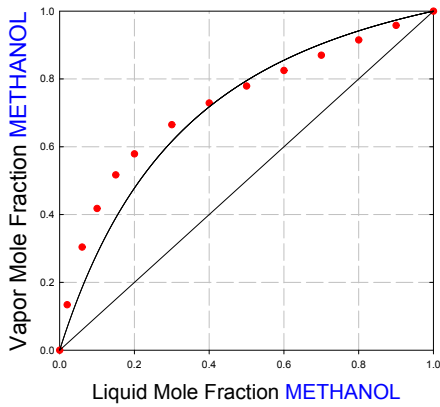


그림 4.1 Raoult의 법칙을 이용한 물-메탄올 계의 상평형 추산

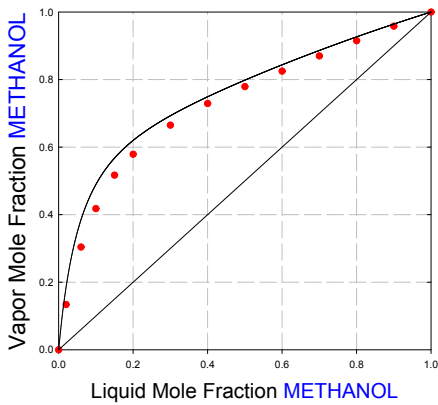


그림 4.2 RK-Soave 모델식을 이용한 물-메탄올 계의 상평형 추산

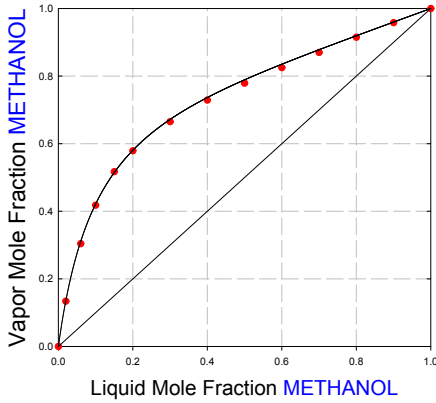


그림 4.3 NRTL 모델식을 이용한 물-메탄올 계의 상평형 추산

4.2 기본적인 상평형 관계식

기본적인 기액 상평형 관계식을 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$f_i^v(T, P, y_i) = f_i^l(T, P, x_i) \quad (4.2-1)$$

즉, 기상에서 혼합물 중의 임의의 성분 i 의 퓨개시티와 액상의 i 성분의 퓨개시티가 같을 때 원리상 평형이 성립한다. 여기에서 액상의 퓨개시티를 나타내는 방법이 크게 두가지가 있는데 그 하나는 상태방정식적 접근방법이고 또다른 하나는 바로 액체 활동도계수 모델을 이용하는 것이다.

상태방정식적 접근방법은 다른 말로 One Model Approach라고도 하는데 기상과 액상의 퓨개시티를 모두 상태방정식을 이용해서 계산하는 것으로 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$f_i^v(T, P, y_i) = \phi_i^v(T, P, y_i) y_i P \quad (4.2-2)$$

$$f_i^l(T, P, x_i) = \phi_i^l(T, P, x_i) x_i P \quad (4.2-3)$$

여기에서:

- ϕ_i^v 기상에서 i 성분에 대한 퓨개시티 계수
- ϕ_i^l 액상에서 i 성분에 대한 퓨개시티 계수
- y_i 기상에서 i 성분의 조성
- x_i 액상에서 i 성분의 조성
- P 계의 전압

위의 식 4.2-2와 식 4.2-3을 다시 쓰면 다음과 같다.

$$\phi_i^v y_i = \phi_i^l x_i \quad (4.2-4)$$

위의 식 4.2-4식의 각상의 퓨개시티 계수를 RK-Soave식이나 Peng-Robinson식과 같은 상태방정식 모델식을 이용해서 계산하면 된다.

또다른 기액 상평형 추산을 위한 접근방법은 액체활동도계수 모델을 이용하는 것인데 다만 액상의 퓨개시티만을 계산할 수 있고 기상의 퓨개시티는 상태방정식 모델식의 도움을 받아야 하기 때문에 다른 말로 Two Model Approach라고도 한다. 액상의 퓨개시티를 계산하기 위해서 활동도계수를 도입하고 기상의 퓨개시티는 상태방정식 모델식을 이용하면 다음과 같아진다.

$$\phi_i^v y_i P = \gamma_i x_i P_i^v \quad (4.2-5)$$

여기에서:

- ϕ_i^v 기상에서 i 성분에 대한 퓨개시티 계수
- γ_i 액상에서 i 성분에 대한 퓨개시티 계수
- y_i 기상에서 i 성분의 조성
- x_i 액상에서 i 성분의 조성
- P 계의 전압
- P_i^v i 성분의 증기압

4.3 Raoult의 법칙으로부터 편차의 계산

기상은 이상기체 혼합물이고 액상이 약간 비이상용액의 거동을 보이는 기액 상평형계를 생각하자. 이를 열역학적인 평형 관계식으로 나타내면 다음식과 같이 쓸 수 있다.

$$y_i P = \gamma_i x_i P_i^v \tag{4.3-1}$$

활동도계수와 과잉 깁스자유에너지 사이의 관계식은 다음과 같다.

$$\ln \gamma_i = \left(\frac{\partial nG^{ex}/RT}{\partial n_i} \right) \Bigg|_{T, P, n_{j \neq i}} \tag{4.3-2}$$

가장 단순한 과잉 깁스자유에너지 모델식으로 One Constant Margule식을 예로 들면 다음 식과 같다.

$$\frac{G^{ex}}{RT} = Ax_1x_2 \tag{4.3-3}$$

그러므로 각 성분의 활동도계수 γ_1 과 γ_2 는 다음과 같다.

$$y_1 = \exp(A x_2^2) \tag{4.3-4}$$

$$y_2 = \exp(A x_1^2) \tag{4.3-5}$$

최종적으로 식 4.3-6과 식 4.3-7을 얻는다.

$$P = \exp[A(1-x_1)^2]x_1P_1^v + \exp(Ax_1^2)x_2P_2^v \tag{4.3-6}$$

$$\frac{y_1}{x_1} = \frac{\exp[A(1-x_1)^2]x_1P_1^v}{\exp[A(1-x_1)^2]x_1P_1^v + \exp(Ax_1^2)x_2P_2^v} \tag{4.3-7}$$

위의 식 4.3-6과 식 4.3-7식을 이용해서 5가지 경우의 A값에 대한 압력-조성 도표를 그려 보면 다음 그림 4.3과 같아진다.

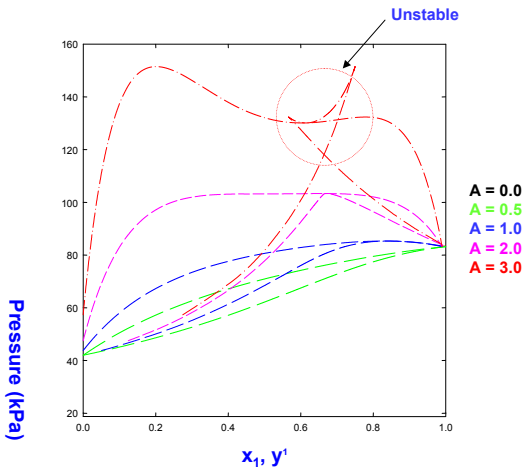


그림 4.4 One Constant Margules식을 이용한 압력-조성 도표

일반적으로 우리는 서로 같지 않은 분자들 사이에서 비이상적 상거동을 기대할 수 있다. 이러한 비이상적 상거동은 분자의 크기나 모양

또는 분자상호간 인력의 차이에서 기인한다. 요약하면 이러한 비이상성은 크기 또는 에너지의 비대칭성 때문이다. 에너지의 비이상성은 극성분자와 비극성 분자간의 혼합 또는 극성이 서로 다른 분자간의 혼합에 기인한다. 대부분의 혼합물에서 액체 활동도계수는 1보다 큰 값을 갖는다. 그것은 이상용액일 때보다 큰 값의 퓨개시티를 갖는 것을 의미한다. 어느 성분의 퓨개시티라고 하는 것은 “그 성분이 액상에서 기상으로 증발하려는 경향”으로 해석할 수 있다. 만일 어느 성분이 이상용액의 경우보다 더 많이 증발한다면, 액상에서 분자간 평균거리가 더 멀어짐을 의미하고 활동도계수는 1보다 크게 되어 이것은 서로 다른 분자 사이의 반발력이 커짐을 뜻한다. 만일 서로 다른 분자 사이의 반발력이 점점 커져서 극단적인 경우가 되면 액-액 상분리가 일어난다. 액상에서 서로 다른 분자 사이의 반발력이 커지게 되면 서로간의 평균 거리를 증가시키기 위해서 액상보다는 기상으로 존재하는 것이 유리한데 분자들이 증발하기 위한 충분한 에너지를 가지고 있지 않은 경우에는 액액 상분리가 일어나서 서로 다른 상으로 존재하는 것이 열역학적으로 안정해지는 것이다. 활동도계수가 1보다 큰 계를 라울의 법칙으로부터 양의 편차를 보인다고 말하고 그 반대의 경우는 음의 편차를 보인다고 말한다. 위의 그림 4.4에서 보면 A 값이 영인 경우는 라울의 법칙을 따르는 이상용액의 거동을 나타내고 $A = 0.5$ 인 경우는 라울의 법칙으로부터 양의 편차를 보이다가 $A = 1.0$ 일 때, 공비점을 나타내고 $A = 2.0$ 인 경우는 액상이 상분리가 일어나는 임계점이다. 즉, A 값이 2.0보다 큰 경우에는 액상이 상분리가 일어나서 $A = 3.0$ 인 경우에는 압력곡선이

‘fluctuation’ 현상을 나타낸다. 자연계에서 일어나는 모든 물리적인 현상은 증가하다가 감소하거나 또는 감소하다가 증가할 수 있다. 그러나, 증가하다가 감소하여 또다시 증가하는 경우(또는 이 반대의 경우)는 관찰되지 않는다. 즉, 원으로 표현된 부분에서 액상이 열역학적으로 안정성조건을 만족하지 못하므로 안정한 단일상으로 존재하지 못하고 액액 상분리가 일어나게 된다.

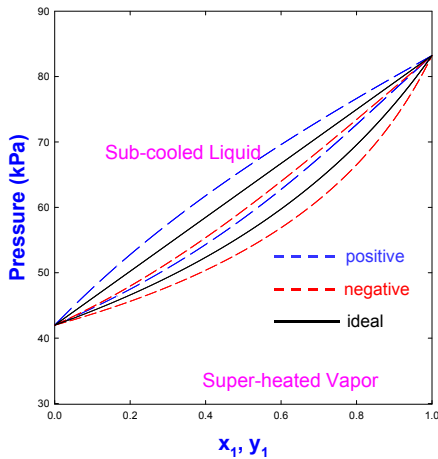
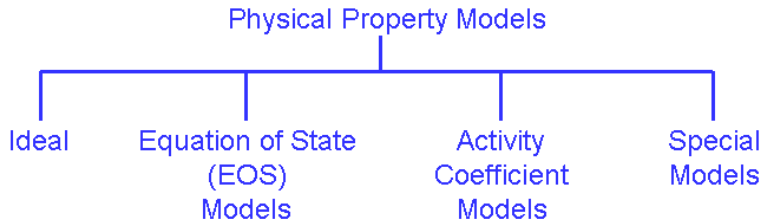


그림 4.5 Raoult의 법칙에서 벗어나는 양의 편차와 음의 편차

4.4 상태방정식 모델식의 소개

공정모사에 필요한 열역학 모델식은 그림 4.6과 같이 분류할 수 있다. 라울의 법칙으로 설명할 수 있는 이상용액의 거동을 보이는 혼합물은 거의 없고 대부분은 상태방정식 모델이나 액체활동도계수 모델

식으로 모사가 가능하다. 그리고 이 두가지 모델식으로 모사가 불가능한 전



해질 용액이나 아민 수용액을

포함하는 공정이나 회합성분자들이 존재하는 경우에는 'Special Model'을 사용해야 한다.

그림 4.6 Physical Property Methods

위의 열역학 모델식의 선정은 성분들 간의 비이상성과 공정의 운전 조건에 따라 결정된다. 가장 단순한 형태의 상태방정식은 이상기체 상태방정식으로 식 4.4-1과 같이 표현된다.

$$PV = RT \tag{4.4-1}$$

위의 식을 압력에 대한 양함수의 형태로 표현하면 다음과 같다.

$$P = \frac{RT}{V} \tag{4.4-2}$$

상태방정식을 압력의 양함수의 형태로 표현하는 이유는 혼합물 중의 *i*성분의 플레시티계수 표현식을 유도하기가 편리하게 다음 식과 같

은 형태로 표현되기 때문이다.

$$\ln \phi_i = -\frac{1}{RT} \left[\int_{\infty}^V \left(\frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_{j \neq i}} dV - \ln Z \right] \quad (4.4-3)$$

● van der Waals 상태방정식 (1873)

이상기체 상태방정식에서 분자의 크기와 상호간의 인력을 고려하여 1873년에 van der Waals 상태방정식이 만들어졌다. 이상기체는 압력이 무한대가 되거나 온도가 절대영도가 되었을 때 부피가 영이 되지만 실제기체는 절대영도에 도달하기 전에 액화하기 때문이 일정한 크기를 갖는다. 그래서 실제기체는 이상기체의 부피에 액화한 후의 몰당 부피에 해당하는 값인 b 를 더해서 다음 식과 같이 가정하였다.

$$V^{Real} = V = V^{Ideal} + b \quad (4.4-4)$$

위의 식을 압력에 대한 양함수의 형태로 표현하면 다음과 같아진다.

$$P = \frac{RT}{V-b}$$

(4.4-5)

위의 식은 크기만 갖는 실제기체에 대한 상태방정식이 된다. 그런데 실제기체가 나타내는 압력은 상호간에 인력이 존재하므로 위의 식에서 나타내는 압력보다 작은 값을 나타낼 것이다. 그래서 최종적으로 다음과 같아진다.

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \quad (4.4-6)$$

van der Waals 상태방정식의 업적은 하나의 매우 간단한 식으로 기

체에서 액체로 응축하는 현상을 설명할 수 있다는 사실이다. van der Waals는 이 업적으로 1910년에 노벨상을 수상하였다.

윗식은 임계온도에서 변곡점을 갖는다. 변곡점에서 수학적으로 압력을 부피로 미분할 적에 1계 도함수와 2계 도함수가 영이 되므로, 다음의 두 조건을 만족한다.

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_{T_c} = 0 \quad (4.4-7)$$

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial v^2}\right)_{T_c} = 0 \quad (4.4-8)$$

위의 두 미분 조건식을 원식 (4.4-6)에 적용하면 다음을 얻는다.

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_{T_c} = \frac{-RT_c}{(v_c - b)^2} + \frac{2a}{v_c^3} = 0 \quad (4.4-9)$$

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial v^2}\right)_{T_c} = \frac{2RT_c}{(v_c - b)^3} - \frac{6a}{v_c^4} = 0 \quad (4.4-10)$$

(4.4-9)식을 변형하면,

$$\frac{RT_c}{(v_c - b)^2} = \frac{2a}{v_c^3} \quad (4.4-11)$$

(4.4-10)식을 변형하면,

$$\frac{RT_c}{(v_c - b)^3} = \frac{3a}{v_c^4} \quad (4.4-12)$$

을 얻는다.

(4.4-12)식을 (4.4-11)식으로 나누면,

$$\frac{\frac{RT_c}{(v_c - b)^3}}{\frac{RT_c}{(v_c - b)^2}} = \frac{\frac{3a}{v_c^4}}{\frac{2a}{v_c^3}} \quad (4.4-13)$$

을 얻는다. 위의 식을 정리하면,

$$b = \frac{v_c}{3} \quad (4.4-14)$$

가 된다. 또, 위의 (9)식을 (6)식에 대입해서 a에 관한 식을 구하면,

$$a = \frac{9}{8} RT_c v_c \quad (4.4-15)$$

을 얻는다. a와 b를 각각의 T_c 와 P_c 만의 함수로 구하기 위해서는 v_c 를 제거해야 한다. 그러기 위해서는 (4.4-14)와 (4.4-15)식을 원식의 임계조건으로 바꾼 후 대입하면 된다.

$$P_c = \frac{RT_c}{v_c - b} - \frac{a}{v_c^2} = \frac{RT_c}{v_c - \frac{v_c}{3}} - \frac{\frac{9}{8} RT_c v_c}{v_c^2} = \frac{3RT_c}{8v_c} \quad (4.4-16)$$

위의 (4.4-16)식을 정리하면,

$$\frac{P_c v_c}{RT_c} = Z_c = \frac{3}{8} \quad (4.4-17)$$

위의 식에서 $v_c = \frac{3RT_c}{8P_c}$ 이므로 이를 각각 (4.4-14)식과 (4.4-15)식에 대입하면,

$$b = \frac{v_c}{3} = \frac{1}{3} \left(\frac{3RT_c}{8P_c} \right) = \frac{RT_c}{8P_c} \quad (4.4-18)$$

$$a = \frac{9}{8} RT_c v_c = \frac{9RT_c}{8} \times \frac{3RT_c}{8P_c} = \frac{27R^2 T_c^2}{64P_c} \quad (4.4-19)$$

예제 4.1 van der Waals식을 이용한 액체의 증기압 계산

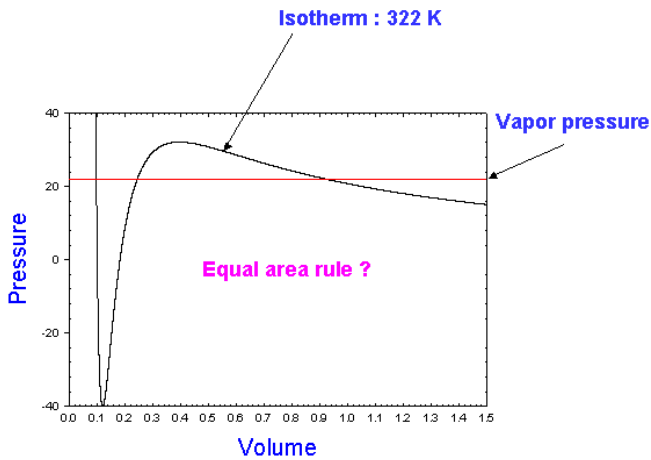
다음과 같이 Methyl chloride의 임계온도와 압력 아래 표와 같이

주어져 있을 때 322K에서의 증기압을 van der Waals 상태방정식을 이용해서 추산해 보자.

풀이

$$a = \frac{27}{64} \times \frac{R^2 T_c^2}{P_c} = \frac{27}{64} \times \frac{(0.08206)^2 (416.3)^2}{(65.9)} = 7.4709$$

(1)



Component	Methyl Chloride
T_c (K)	416.3
P_c (atm)	65.9
R	0.08206
T (K)	322

$$b = \frac{RT_c}{P_c} = \frac{(0.08206)(416.3)}{(8)(65.9)} = 0.0648 \quad (2)$$

따라서 van der Waals 상태방정식은 다음과 같다.

$$P = \frac{(0.08206)(322)}{(V - 0.0648)} - \frac{7.4709}{V^2} = \frac{26.42}{V - 0.0648} - \frac{7.4709}{V^2}$$

(3)

윗식을 등온선으로 나타내면 다음 그림과 같다.

그림 4.7 Methyl Chloride에 대한 322K에서의 등온선

위의 그림에 의하면 322K에서 Methyl Chloride의 증기압은 21.8atm이다. 이것은 이 온도에서의 실험적인 증기압인 ???atm과는 상당한 차이가 있음을 알 수 있다.

● Redlich Kwong 상태방정식 (1949)

van der Waals 상태방정식에서는 상호인력을 나타내는 파라메타 a 가 온도에 반비례하는 함수임에도 상수로 표현되었다. 그래서 다음

과 같이 상호인력항을 온도의 루트에 반비례하는 함수로 표현하여 전체적인 함수의 형태로 약간 변형하였다.

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

(4.4-20)

위의 Redlich-Kwong 상태방정식은 van der Waals 상태방정식에 비해서 액체의 밀도계산이나 순수성분의 증기압 계산에서 실험치에 좀 더 근사한 결과를 보여주나 여전히 실제와는 많은 차이가 나기 때문에 공정모사기에 내장되어 있지는 않다.

● Soave Modified Redlich Kwong 상태방정식 (1972)

순수성분의 증기압 추산을 좀 더 개선하기 위해서 1955년에 Pitzer가 다음과 같은 편심인자에 관한 식을 제안하였다.

$$\omega = -1.0 - \log \left(P_r^{sat} \right)_{T_r = 0.7} \quad (4.4-21)$$

위의 편심인자를 이용해서 다음과 같은 상태방정식을 Soave가 제안하였다.

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a \alpha}{V(V+b)}$$

(4.4-22)

여기에서

$$a = 0.42747 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad (4.4-23)$$

$$b = 0.08664 \frac{RT_c}{P_c} \quad (4.4-24)$$

$$a = [1 + (0.48508 + 1.55171\omega - 0.15613\omega^2)(1 - T_r^{0.5})]^2 \quad (4.4-25)$$

Soave가 변형한 상태방정식은 편심인자를 도입함으로써 van der Waals 식이나 Redlich-Kwong식보다 액체의 증기압 추산을 좀 더 개선시켰다. 실제로 Soave가 제안한 상태방정식을 이용해서 322K에서 Methyl Chloride의 증기압을 추산해 보면 10.6075atm으로 실제와 매우 근사한 값을 추산한다.

● Peng Robinson 상태방정식 (1976)

Soave가 제안한 상태방정식보다 4년 뒤인 1976년에 다음과 같은 상태방정식이 제안되었다.

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a \alpha}{V(V+b) + b(V-b)} \quad (4.4-26)$$

여기에서

$$a = 0.45724 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad (4.4-27)$$

$$b = 0.07780 \frac{RT_c}{P_c} \quad (4.4-28)$$

$$\alpha = [1 + (0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2)(1 - T_r^{0.5})]^2 \quad (4.4-29)$$

Peng-Robinson 상태방정식은 Soave가 제안한 상태방정식에 비해서

탄소수가 6개에서 10개 사이에 있는 탄화수소계열에 대해 액체의 밀도 추산을 좀 더 정확하게 하는 것으로 알려져 있다.

● 3차형 상태방정식의 일반형

a , b 두 개의 매개변수를 갖는 모든 3차형 상태방정식은 다음과 같이 일반화할 수 있다.

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V^2 + ubV + wb^2} \quad (4.4-30)$$

표 4.2:

Equation	u	w	Zc
van der Waals	0	0	0.3750
Redlich-Kwong	1	0	0.3333
SRK	1	0	0.3333
Peng-Robinson	-2	-1	0.3074

위의 표에서 보면 각각의 상태방정식에 대한 임계 압축인자 값이 나와 있는데 임계 압축인자 값은 메탄의 경우 0.2880이고 에탄은 0.2840이며 프로판은 0.2800이다. 따라서 Peng-Robinson 상태방정식이 실험치와 가장 근접한 임계 압축인자 값을 나타낸다. 그럼에도 불구하고 실험치보다 비교적 큰 값인 0.3074이므로 오차가 매우 큰데 공정모사기에서는 Peng-Robinson식 뿐만 아니라 Soave SRK 상태방정식도 많이 쓰이고 있다. 그 이유는 화학공정 계산에 있어서 가장 중요한 것은 액체의 밀도계산이 아니라 혼합물의 K-value(상평형 조성관계)이기 때문이다. 또한 ASPEN PLUS에서 상태방정식을 이용하여 공정을

모사할 때 액체의 밀도는 Peng-Robinson 식이나 SRK식을 이용하는 것이 아니라 Rackett 식을 이용하도록 Default option화 되어 있다.

● Alpha 함수들

상태방정식을 이용해서 액체의 증기압을 좀 더 잘 추산하기 위해서 도입된 식이 바로 alpha 함수이다. 최초의 alpha 함수는 van der Waals 식에서 상호이력을 나타내는 항인 a 파라메타가 온도에 반비례함에도 상수로 표현된 것을 보정하기 위한 Redlich Kwong식에서 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$a = \frac{a}{\sqrt{T}} \quad (4.4-31)$$

그리고 그 이후에 Pitzer의 편심인자가 도입되어 이를 Soave가 제안한 상태방정식에 나타낸 것으로 다음식과 같이 쓸 수 있다.

$$a = [1 + (0.48508 + 1.55171\omega - 0.15613\omega^2)(1 - T_r^{0.5})]^2 \quad (4.4-25)$$

그런데, Soave가 제안한 alpha 함수는 원리상 틀렸다. 왜냐하면 alpha 값은 온도가 증가할 때 감소하여 온도가 무한대가 되면 영에 수렴해야 하는데 함수의 형태상 다시 증가하도록 되어 있기 때문이다. 이것은 수소와 같이 임계온도가 낮고 NCC 공정에서는 수소가 다량이고 운전온도는 600°C 이상이므로 이렇게 되면 실제로는 분자간의 상호인력이 매우 작아야 함에도 불구하고 인력항이 크게 추산될 것이다. 이것은 뒤에 상태방정식의 혼합규칙을 변형하여 과거에 탄화수소

계열의 기액 상평형 추산에만 주로 이용
했던 것은 그 적용범위를 비

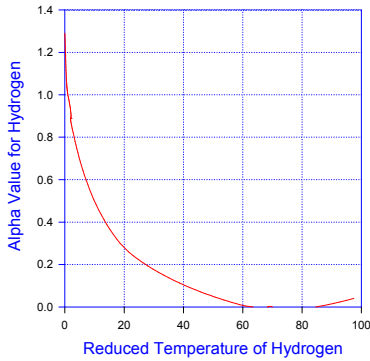


그림 4.8 온도의 함수로 나타낸 Soave의 alpha 함수

이상성이 큰 성분들간의 상평형 추산에 상태방정식을 이용하기 위해서 새로운 alpha 함수를 도입할 필요가 있게 된다. 따라서 앞으로의 추세는 편심인자를 도입하여 편심인자 앞의 계수를 모든 성분에 대해 동일한 값을 적용하는 것이 아니라 모든 성분에 대해 온도에 따른 증기압 실험데이터를 회귀분석하여 alpha 함수에 대한 계수를 성분마다 다르게 정의하는 것이다. 표 4.3에는 여러 가지 alpha 함수를 나타내었다.

표 4.3: 여러 가지 alpha 함수들

● 혼합 규칙들

상태방정식을 이용해서 기액 상평형을 좀 더 정확하게 추산하기 위해서는 혼합규칙을 사용해야 한다. 다음 그림 4.9는 이산화탄소와 에

탄 이성분계에 대한 270K에서의 압력-조성 도표를 나타낸 것이다.

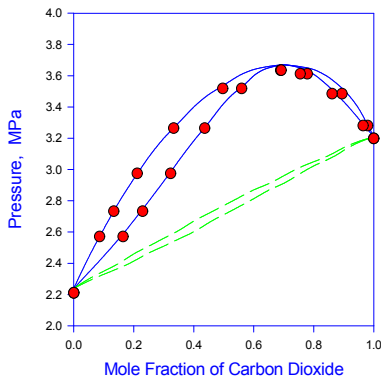


그림 4.9 280K에서 이산화탄소와 에탄에 대한 압력-조성도표

혼합규칙이란 상태방정식의 이용해서 혼합물의 a 와 b 값을 나타내기 위한 것으로 van der Waals의 one fluid 혼합규칙은 다음과 같다.

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) \tag{4.4-32}$$

$a = [1 + C_1(1 - T_r^{0.5})]^2$	Soave (1972)
$a = [C_1 + C_2(1 - T_r^{C_3})]^2$	Peng-Robinson (1980)
$a = 1 + (1 - T_r) \left(C_1 + \frac{C_2}{T_r} \right)$	Soave (1979)
$a = \exp[C_1(1 - T_r^{C_2})]$	Boston-Mathias (1980)
$a = T_r^{2(C_2-1)} \exp C_1(1 - T_r^{2C_2})$	Twu (1988)
$a = T_r^{C_3(C_2-1)} \exp C_1(1 - T_r^{C_2 C_3})$	Twu-Bluck-Cunningham (1990)

$$b = \sum_i x_i b_i$$

(4.4-33)

여기에서 k_{ij} 란 이성분계 상호작용 매개변수(Binary interaction parameter)로써 회귀분석을 통하여 실험적인 상평형 데이터와의 편차를 최소화시키는 값으로 정의한다. ASPEN PLUS에는 약 10,000여개의 이성분계 쌍에 대해서 이성분계 상호작용 매개변수가 내장되어 있다. 그림 4.9의 동그라미는 실험데이터를 나타내는 것이고 점선은 $k_{ij} = 0$ 인 경우 즉, 실험적인 상평형데이터를 회귀분석하지 않은 채 SRK 상태방정식으로 추산한 것이고 실선으로 표시한 것이 내장된 k_{ij} 값을 이용해서 상평형을 추산한 것이다. 이러한 이성분계 상호작용 매개변수에 대해 공정모사시 알아 두어야 할 일반적인 사항으로써 다음과 같은 것들이 있다.

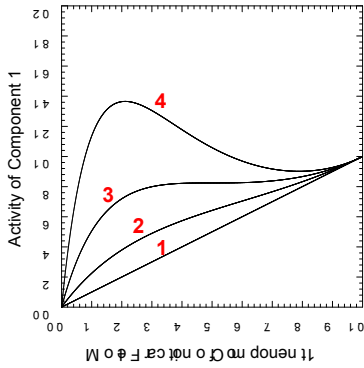
- 공정모사기에 내장된 k_{ij} 값을 이용하면 일반적으로 혼합물의 기액 상평형 추산을 개선하는 효과가 있다.
- k_{ij} 값은 상태방정식의 결점(대응상태의 원리의 한계점)을 보완한다.
- 어느 한 종류의 상태방정식의 k_{ij} 값(예컨대, SRK 상태방정식의 k_{ij} 값)을 다른 종류의 상태방정식(예컨대 PR 상태방정식)의 k_{ij} 값에 이용해서는 안된다. 앞서 기술한 간단한 형태의 혼합규칙 이외에도 여러 가지 혼합규칙이 존재한다. 모든 종류의 혼합규칙을 일일이 열거하기 보다는 ASPEN PLUS 공정모사기에 내장되어 있는 모델들을 다음 테이블의 형태로 요약하였다.

표 4.4:

4.5 활동도계수 모델식의 소개

활동도계수 모델식은 액상의 비이상적 거동을 추산하기 위해 개발되었다. 극성과 비극성 물질의 혼합물의 기액 상평형의 추산이나 상압에서 액액 상분리가 일어나는 계의 상평형을 상태방정식 모델보다 잘 추산한다. 이성분계 액체혼합물은 다음의 3가지로 분류할 수 있다. 완전 혼합계, 비혼합계와 부분혼합계이다. 완전혼합계란 물과 에탄올과 같이 주어진 온도와 압력(액체 혼합물은 압력의 영향은 그다지 크지 않다.)하에서 전 조성범위에서 안정한 단일상을 형성한다. 즉, 혼합에 따른 깁스 자유에너지를 조성에 대해서 두 번 미분했을 때, 양의 값을 갖는다. 반면에 물과 기름의 경우에는 상호간의 용해도가 거의 없다. 따라서 어떠한 비율로 혼합해도 물과 기름은 섞이지 않는다. 이 경우에는 혼합에 따르는 깁스 자유에너지를 두 번 미분했을 때 전 조성범위에서 음의 값을 갖는다. 반면에 물에 페놀을 추가할 때는 어느 정도까지는 물과 페놀이 완전혼합되어 안정한 단일상을 형성하지만 어느 농도 이상의 페놀이 물에 혼합되면 물이 지배적인 상과 페놀이 지배적인 상으로 액액 상분리가 일어난다. 이러한 혼합물을 부분혼합계라고 한다. 아래 그림 4.10에서 1번 곡선은 전 조성범위에서 활

Property Method	Equation of State	Mixing Rule
PRMHV2	Peng-Robinson	Huron Vidal
PRWS	Peng-Robinson	Wong Sandler
PSRK	Peng-Robinson	Holderbaum Gmehling
RK-ASPEN	Redlich-Kwong-Soave	Mathias
RKSMHV2	Redlich-Kwong-Soave	Huron Vidal
RKSWS	Redlich-Kwong-Soave	Wong Sandler
SR-POLAR	Redlich-Kwong-Soave	Schwartzentruber Renon



동도계수가 1이므로 액상이 안정한 단일상이고 또한 이상용액의 거동을 나타낼 것이다. 2번 곡선은 이상용액은 아니지만 액상이 상분리가 일어나지는 않는다. 3번은 상분리와 단일상의 경계이고 4번 곡선은 'fluctuation'되므로 중간조성 영역에서 액액 상분리가 일어남을 알 수 있다.

그림 4.10 이성분계의 액상의 조성 and 활동도계수 사이의 관계식

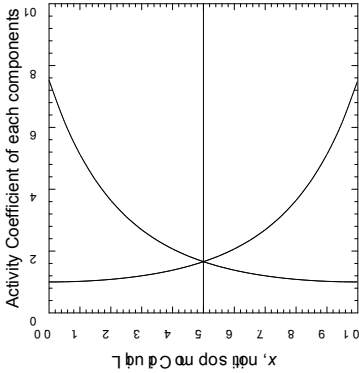
● One Constant Margules 식

과잉 깁스 자유에너지 표현식 중 가장 간단한 형태는 다음과 같다.

$$G^{ex} = AX_1X_2 \quad (4.4-34)$$

위의 표현식으로부터 혼합물 중의 i 성분에 대한 활동도계수는 다음

과 같이 구한다.



$$\ln \gamma_1 = \left. \frac{\partial(nG^{ex})}{\partial n_1} \right|_{T, P, n_2} = \frac{\partial}{\partial n_1} \left(\frac{A n_1 n_2}{n_1 + n_2} \right) = A x_2^2 \quad (4.4-35)$$

최종적으로 각 성분의 활동도계수는 다음과 같다.

$$\gamma_1 = \exp\left(\frac{A x_2^2}{RT}\right) \quad (4.4-36a)$$

$$\gamma_2 = \exp\left(\frac{A x_1^2}{RT}\right) \quad (4.4-36b)$$

위의 각 성분의 활동도계수를 제 1성분의 조성의 함수로 도시해 보면 다음 그림 4.11과 같다.

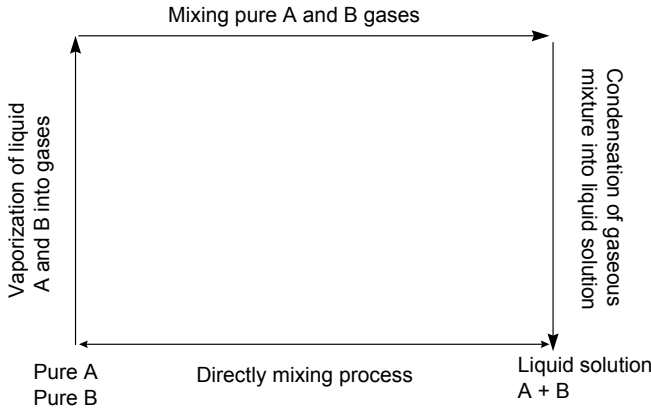


그림 4.11 조성의 함수로 표현한 각 성분의 활동도계수

위의 그림 4.11을 보면 알 수 있듯이 One Constant Margules식에서 각 성분의 활동도계수는 조성이 0.5인 지점을 대칭축으로 하여 서로 거울상(mirror image)이다. 이것은 이성분계가 서로 화학적으로 다르지 않은(chemically not dissimilar) 경우에 적용할 수 있다. 하지만 이 모델은 ASPEN PLUS 공정모사기에 내장되어 있지 않다.

● van Laar 식 (1929)

van Laar는 van der Waals의 제자 중의 한 사람이었는데 스승의 상태방정식을 가지고 다음 그림과 같은 개념을 도입해서 자신의 활동도계수 모델식을 제안하였다. van Laar식은 ASPEN PLUS 공정모사기에 내장되어 있다.

그림 4.12 van Laar식의 제안에 이용된 개념

깁스 자유에너지 변화량은 상태함수이므로 적분경로와 무관한다. 따라서 순수한 액체 A와 액체 B를 바로 혼합하는 과정에 대한 과잉 깁스 자유에너지 변화나 각각의 액체 A와 B를 기체상태로 증발시킨 후에 기체 A와 B를 혼합하고 혼합기체를 응축하여 액체 혼합물을 만드는 과정에 대한 과잉 깁스 자유에너지 변화는 같다.

$$\ln \gamma_1 = \frac{\alpha}{\left[1 + \frac{\alpha x_1}{\beta x_2}\right]^2} \quad (4.4-37a)$$

$$\ln \gamma_2 = \frac{\beta}{\left[1 + \frac{\beta x_2}{\alpha x_1}\right]^2} \quad (4.4-37b)$$

α 와 β 는 van der Waals 파라미터 a , b 와 다음과 같이 연관된다.

$$\alpha = \frac{b_1}{RT} \left[\frac{\sqrt{a_1}}{b_1} - \frac{\sqrt{a_2}}{b_2} \right]^2 \quad (4.4-38a)$$

$$\beta = \frac{b_2}{RT} \left[\frac{\sqrt{a_1}}{b_1} - \frac{\sqrt{a_2}}{b_2} \right]^2 \quad (4.4-38a)$$

그런데, van der Waals식이 아주 정확한 모델식이 아니므로 van Laar식의 파라미터를 van der Waals식의 파라미터를 그대로 사용하

여 계산한 것과 상평형 데이터를 회귀분석하여 결정된 파라메타와는 상당한 차이가 있음을 표 4.5를 보면 잘 알 수 있다.

표 4.5:

● Wilson 식 (1964)

1964년에 혼합물 조성의 ‘nonrandomness’를 설명하기 위해서 “액체

System	Obtained from regression		Obtained from vdw EOS	
	α	β	α	β
Acetaldehyde-water	1.59	1.80	8.05	2.08
Acetone-methanol	0.58	0.56	0.56	0.33
Acetone-water	2.05	1.50	7.86	2.13

혼합물의 전체조성이 국부조성과 같지 않다.”라는 국부조성 개념 (local composition concept)을 제안하였다. 즉, 액체 A와 B를 전체 조성으로 50:50으로 혼합하였을 때, 국부 조성도 전체조성처럼 50:50이 되겠는가 하는 것이다. 문제는 분자들간에 이종간의 상호인력의 크기와 동종간의 상호인력의 크기가 같지 않기 때문에 국부조성은 전체조성과는 다르게 혼합한다. 만일 동종간의 상호작용 에너지가 이종간의 상호작용 에너지보다 크다면 A분자 주변에는 주로 A분자가 위치하게 되고 B분자 주변에는 주로 B분자가 위치하게 되어 이러한 현상이 극단적으로 발생하게 되면 서로 다른 두 개의 액상으로의 상분리가 일어난다.

n 성분계에 대한 Wilson식은 다음과 같이 표현된다.

$$G^{ex} = - \sum_{i=1}^n x_i \ln \left(\sum_{j=1}^n x_j \Lambda_{ij} \right) \quad (4.4-39)$$

$$\ln \gamma_i = - \ln \left(\sum_{j=1}^n x_j \Lambda_{ij} \right) + 1 - \sum_{k=1}^n \frac{x_k \Lambda_{ki}}{\sum_{j=1}^n x_j \Lambda_{kj}} \quad (4.4-40)$$

Wilson식은 비이상성이 큰 기액 평형계의 추산에는 오차범위 0.5에서 2% 범위내에서 비교적 잘 적용되나 액액 상분리가 일어나는 계에는 불행하게도 적용할 수 없다. 국부조성 자체가 궁극적으로는 액액 상분리 현상을 추산할 수 있도록 고안된 개념인데 이것을 추산할 수 없다는 것은 매우 아이러니한 결과라고 할 수 있다. 그림 4.14을 보면 1기압 조건하에서 물과 부탄올 사이의 기액액 상평형을 UNIFAC식을 이용해서 추산한 것인데 물과 부탄올은 상분리 영역이 존재하므로 혼합에 따르는 깁스 자유에너지 변화곡선이 위로 볼록한 영역에서 상분리가 일어난다(그림 4.14 참조). 그러나 이를 Wilson식으로 추산해 보면 액액 상분리영역이 나타나질 않으며(그림 4.15 참조), 혼합에 따른 깁스 자유에너지변화 또한 전조성 범위에 걸쳐서 아래로 볼록하다(그림 4.16 참조). 혼합에 또한 Wilson 모델과 그 이후의 국부조성 개념을 도입한 모델식의 또다른 치명적인 단점은 바로 모델식의 파라미터가 없을 때 Ideal Raoult의 법칙으로 되돌아오지 않는다는 사실이다. 이것은 다음 그림 4.13을 보면 잘 알 수 있다. 물과 파라자일렌 이성분계에 대해서 액상의 물의 조성의 함수로써 각 성분의 활동도계수를 도시한 것인데 Wilson식의 파라미터가 없으므로 Ideal Raoult의 법칙으로 돌아와서 전 조성범위에 대해서 각 성분의 활동도계수가 1이 되어야만 하는데 그렇지 않다. 예컨대, 어느 공정이 10개의 성분으로 구성되어 있는데 이 공정을 Wilson식을 이용해서 모사한다고 했을 때

필요한 이성분계 상호작용 매개변수의 수는 $\frac{10 \times 9}{2 \times 1} = 45$ 개의 이성분계에 대한 매개변수가 필요하다. 그런데 ASPEN PLUS 공정모사기에는 1,500여개의 순수성분에 대한 정보가 내장되어 있고 이 중에서 이성분계 상호작용 매개변수는 10,000여개의 이성분계 쌍에 대해서만 내장되어 있다. 따라서 1,500여개 중에서 이성분계를 택하는 경우의 수는 $\frac{1700 \times 1699}{2 \times 1} = 1,444,150$ 개이므로 필요한 이성분계 정보의 0.2% 만이 내장되어 있는 셈이다. 다행히 앞서 기술한 10개의 성분이 공정상에서 흔하게 사용되는 성분이라 하더라도 45개의 이성분계 정보중에서 20여개 쯤 내장되어 있고 나머지 25개는 내장되어 있지 않은 경우가 대부분이다. 그런데 문제는 이성분계 상호작용 파라메타가 내장되어 있지 않은 경우에 Ideal Raoult의 법칙으로 돌아오지 않기 때문에 전혀 다른 상평형을 추산한다는 점이다. 그래서 모든 경우의 이성분계에 대한 상호작용 파라메타가 있어야만 Wilson식을 사용할 수 있다는 것은 치명적인 단점이라고 할 수 있다. 그림 4.13은 PRO/II 공정모사기에 내장되어 있는 BVLE 옵션을 사용한 것이도 그림 4.14에서는 ASPEN PLUS의 동일한 기능을 사용하면 Wilson 식의 약점을 다소 보완하여 이성분계 상호작용 매개변수가 데이터베이스에 내장되어 있지 않을 경우에 Ideal Raoult의 법칙으로 돌아와서 활동도계수값이 1이 되도록 하였다.

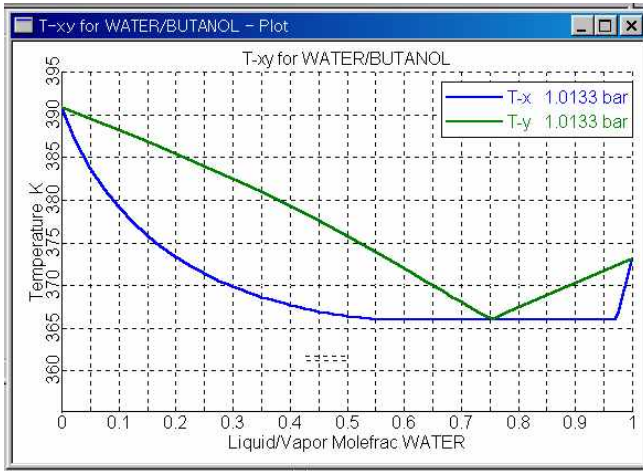


그림 4.13 UNIFAC 식을 이용한 물-부탄올계의 기액액 상평형도

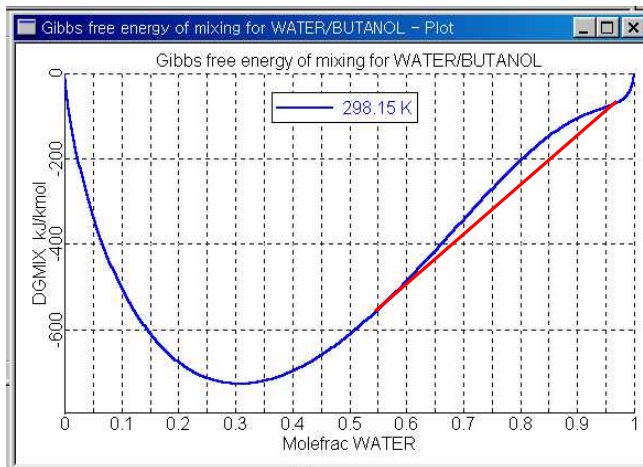


그림 4.14 UNIFAC 식을 이용한 물-부탄

올계의 깁스자유에너지 변화

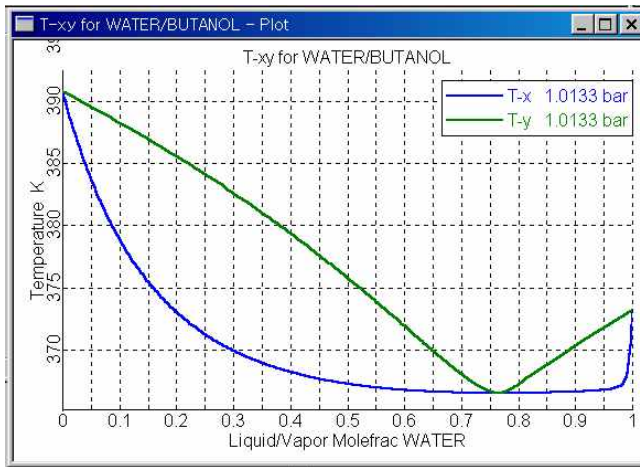


그림 4.15 Wilson식

을 이용한 물-부탄올계의 기액액 상평형도

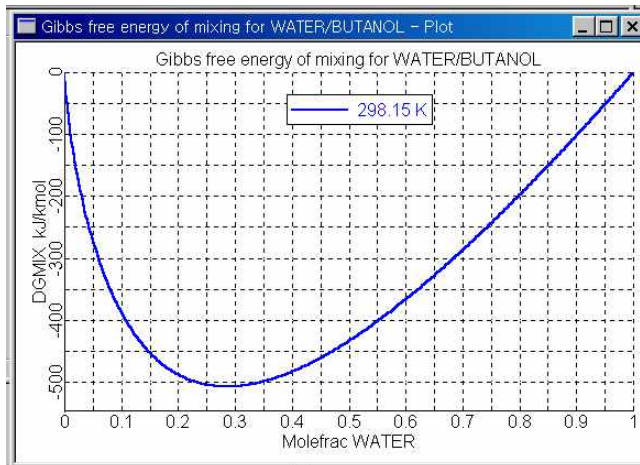


그림 4.16 Wilson식을 이용한 물-부탄올계의 깁스자유에너지 변화

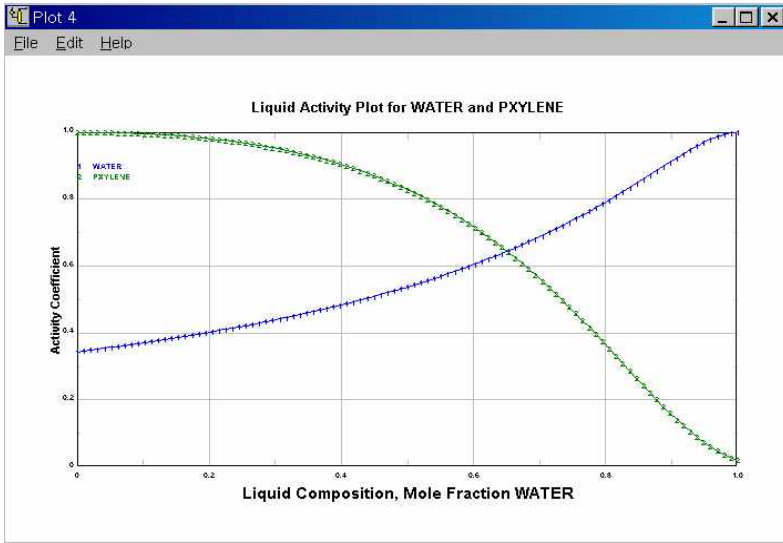


그림 4.17 PRO/II를 이용한 물-파라자일렌 계에서 액상의 물의 조성에 대한 각 성분의 활동도계수의 도식

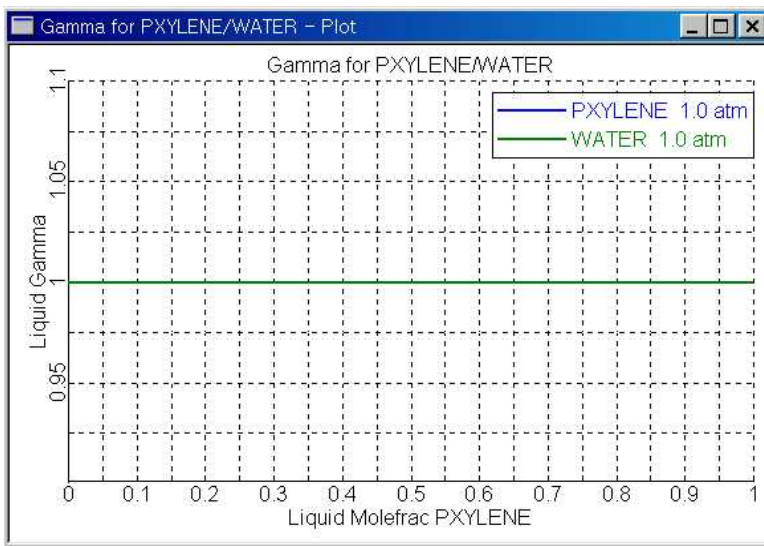


그림 4.18 ASPEN PLUS를 이용한 물-파라자일렌 계에서 액상의 물의 조성에 대한 각 성분의 활동도계수의 도식

● NRTL (Non Random Two Liquid Mixture) 식 (1968)

Wilson식의 단점을 극복하기 위해서 1968년에 Renon과 Prausnitz에 의해서 NRTL식을 제안하였다.

$$G^{ex} = \sum_{i=1}^n x_i \frac{\sum_{j=1}^n \tau_{ji} G_{ji} X_j}{\sum_{l=1}^n G_{li} X_l} \quad (4.4-41)$$

여기에서

$$\tau_{ji} = \frac{g_{ji} - g_{ij}}{RT} \quad (4.4-42)$$

$$G_{ji} = \exp(-a_{ji} \tau_{ji}), \quad a_{ji} = a_{ij} \quad (4.4-43)$$

$$\ln y_i = \frac{\sum_{j=1}^n \tau_{ji} G_{ji} X_j}{\sum_{l=1}^n G_{li} X_l} + \sum_{j=1}^n \frac{x_j G_{ij}}{\sum_{l=1}^n G_{li} X_l} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_{k=1}^n \tau_{kj} G_{kj} X_k}{\sum_{l=1}^n G_{lj} X_j} \right) \quad (4.4-44)$$

NRTL식은 각각의 이성분계에 대해서 3개의 상호작용 매개변수를 갖는다. G_{ij} , G_{ji} 와 a_{ij} . NRTL 모델식은 Wilson식에 비해서 1개의 매개변수를 더 갖지만 액액 상분리 현상을 추산할 수 있다. 또한 곧이어 소개할 UNIQUAC모델식에 비해서도 1개의 파라미터가 더 많다. 이성분계 상호작용 매개변수가 2개인 것과 3개인 것은 차이가 있다. 실험적인 상평형 데이터를 가지고 최적화계산을 통해서 매개변수를 결정할 때에 매개변수가 2개이면 목적함수를 2차원 평면에 도시할 수 있으므로 실제로 최적화된 매개변수를 알 수 있지만 매개변수가 3개

인 경우에는 목적함수의 모양을 도시할 수 없으므로 국소해만 찾을 가능성이 있다. 그래서 그 이후 많은 연구를 한 결과 세 번째 매개변수인 α_{ij} 에 대해 기액 평형계인 경우에는 0.3을 액액 상분리계인 경우에는 0.2로 사용해도 무방하다. NRTL식의 장점은 다성분계의 상평형을 각각의 이성분계 상호작용 매개변수만으로 추산할 수 있다는 장점이 있는데 다음 그림 4.19a와 그림 4.19b를 보면 활동도계수 모델식은 아직도 이성분계 매개변수만을 가지고 삼성분계를 추산하는 것은 한계가 있다.

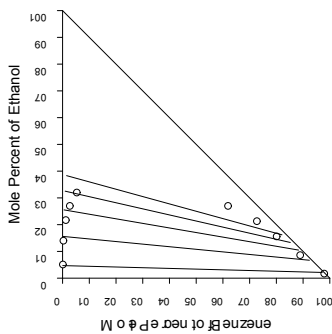


그림 4.19a

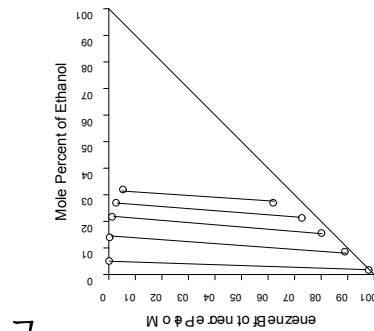


그림 4.19b

그림 4.19a 물-에탄올-벤젠 삼성분계의 액액상평형을 NRTL각각의 이성분계 파라메타만으로 추산한 예

그림 4.19b 물-에탄올-벤젠 삼성분계의 액액상평형을 NRTL각각의 삼성분계 파라메타로 추산한 예

- UNIQUAC (Universal Quasi Chemical) 식 (1975)

Wilson식의 단점을 극복하기 위해서 1968년에 Renon과 Prausnitz에 의해서 UNIQUAC식이 제안되었다.

$$G^{ex(COM)} = \sum_{i=1}^n x_i \ln \frac{\Phi_i}{X_i} + \frac{Z}{2} \sum_{i=1}^n q_i x_i \ln \frac{\Theta_i}{\Phi_i} \quad (4.4-45)$$

$$G^{ex(RES)} = - \sum_{i=1}^n q_i x_i \ln \left(\sum_{j=1}^n \Theta_j \tau_{ji} \right) \quad (4.4-46)$$

여기에서, 배위수 $Z = 10$ 이고,

$$\tau_{ji} = \frac{u_{ij} - u_{ii}}{RT} \quad (4.4-47)$$

$$\Phi_i = \frac{q_i X_i}{\sum_{j=1}^n q_j X_j} \quad (4.4-48)$$

$$\Theta_i = \frac{r_i X_i}{\sum_{j=1}^n r_j X_j} \quad (4.4-48)$$

여기에서 최종적인 활동도계수 표현식은 ‘Combinatorial’항과 ‘Residual’항의 합으로 표현된다.

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^{COM} + \ln \gamma_i^{RES} \quad (4.4-49)$$

$$\ln \gamma_i^{COM} = \ln \frac{\Phi_i}{X_i} + \frac{Z}{2} q_i \ln \frac{\Theta_i}{\Phi_i} + I_i - \frac{\Phi_i}{X_i} \sum_{j=1}^n x_j I_j \quad (4.4-50)$$

$$\ln \gamma_i^{RES} = q_i \left[1 - \ln \left(\sum_{j=1}^n \Theta_j \tau_{ji} \right) - \frac{\sum_{j=1}^n \Theta_j \tau_{ij}}{\sum_{k=1}^n \Theta_k \tau_{kj}} \right] \quad (4.4-51)$$

4.6 상태방정식과 활동도계수 모델의 비교

상태방정식 모델과 활동도계수 모델은 현재에도 서로 경쟁적으로 사용되고 있다. 다만 과거 1970년대까지는 상태방정식 모델은 주로 탄화수소계열의 혼합물의 상평형 계산에만 주로 이용되어 왔으나 80년대 이후에 들어서면서 상태방정식의 혼합규칙이나 EOS-G^{ex} 혼성모델이 많이 개발됨에 따라서 활동도계수 모델을 이용해서 상평형을 추산하던 계를 상태방정식으로 많이 대체가 이루어지고 있는 실정이다. 다음의 표 4.6에는 상태방정식 모델과 활동도계수 모델 사이의 비교를 간략히 요약해 놓았다.

표 4.6: 상태방정식과 활동도계수 모델 사이의 비교

EOS Models	Activity Coefficient Models
Limited in ability to represent non-ideal liquids	Can represent highly non-ideal liquids
Fewer binary parameters required	Many binary parameters required
Parameters extrapolate reasonably with temperature	Binary parameters are highly temperature dependent
Consistent in critical region	Inconsistent in critical region

위의 표 4.6에서 보면 활동도계수 모델의 장점은 액상이 비이상용액의 거동을 보일 경우뿐이고 대부분의 경우 상태방정식 모델보다 못하다. 이제부터 상태방정식 모델과 활동도계수 모델 사이의 비교라기보다 상태방정식 모델의 장점을 구체적으로 하나씩 예시하기로 한다.

- EOS can be used both for pure and mixture property calculations.

상태방정식 모델은 순수성분과 혼합물의 물성치를 모두 추산할 수 있다. 그러나 활동도계수 모델식은 원리상 다음의 식 4.6-1과 같이 과잉 깁스 자유에너지 표현식으로 정의되어지기 때문에 순수성분의 물성계산에는 이용할 수 없다.

$$G^{ex} = f(T, P, x_j, \text{parameters}) \quad (4.6-1)$$

예컨데, 상태방정식을 이용해서 순수성분의 증기압을 추산할 수 있다. 하지만, 활동도계수 모델로는 순수성분에 대해서 정의되어 있지 않으므로 순수성분의 증기압을 추산하기 위해서는 Antoine 증기압 방정식의 도움을 받아야 한다. 따라서, ASPEN PLUS 공정모사기에 내장되어 있는 Wilson식을 이용해서 물의 25°C에서의 증기압을 계산 한다는 것은 사실은 Wilson식을 이용하는 것이 아니고 Antoine 증기압 방정식을 이용해서 물의 증기압을 추산하는 셈이 된다.

- EOS can handle supercritical gases without Henry's law option.

상태방정식 모델은 보통조건에서 초임계상태에 있는 끓는점이 아주 낮은 기체의 용매에 대한 용해도를 계산할 수 있다. 즉, 산소나 질소 기체의 물에 대한 용해도를 단독적인 상태방정식을 이용해서 계산할 수 있다. 그러나 활동도계수 모델식을 이용할 경우에는 산소와 질소 기체가 이미 초임계 상태이므로 Antoine의 액체 증기압 방정식을 적

용할 수 없다. 따라서 이 경우에는 Henry의 법칙의 도움을 받아야 한다.

$$y_i P = \gamma_i x_i P_i^v \tag{4.6-2}$$

즉, 활동도계수 모델식을 이용한 기액 상평형의 추산은 위의 4.6-2식 으로부터 출발하는데 계의 온도가 이미 성분의 임계온도를 넘어선 경우에는 증기압, P_i^v 를 적용할 수 없게 된다. 따라서 이 경우에는 다음과 같이 Henry의 법칙을 적용한다.

$$y_i P = x_i H_i \tag{4.6-3}$$

여기서, H_i 는 Henry상수이고 i 성분은 산소와 질소와 같은 초임계기체이다.

● EOS can be equally used both for vapor and liquid phase calculations.

상태방정식 모델은 기상과 액상 모두에 동등하게 적용할 수 있으나 활동도계수 모델은 기상에 대해서는 정의되어 있지 않다. 액상에 대해 활동도계수 모델을 사용할 경우 기상의 계산에는 상태방정식 모델식의 도움을 받거나 아니면 압력이 그리 높지 않은 경우(10bar 이하)에는 기상은 이상기체 혼합물로 가정하여 계산한다. 그런데, 이 말로 모든 경우에 대해서 다 적용가능한 것은 아니다. 다음 그림에 나타내는 예는 압력이 대기압임에도 불구하고 기상을 이상기체 혼합물로 간주할 수 없는 경우이다.

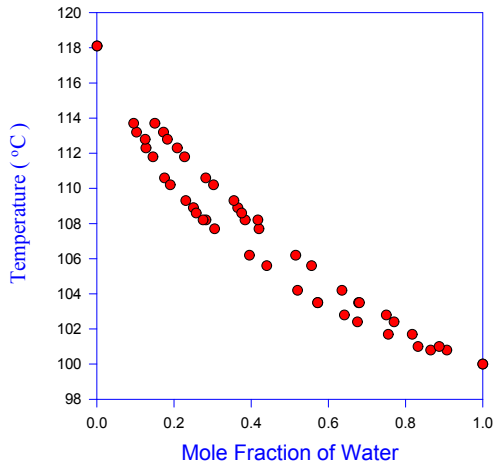


그림 4.20 물-아세트산 이성분계의 1atm하에서 온도-조성 도표

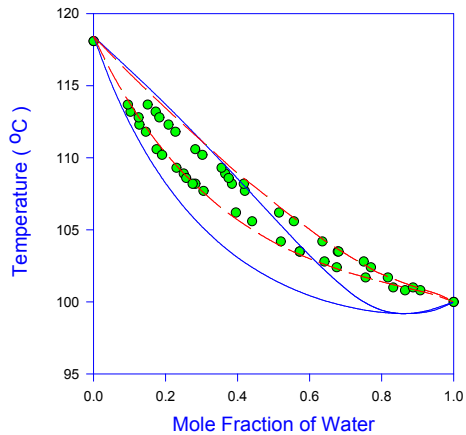


그림 4.21 물-아세트산 이성분계의 기액평형 추산에 있어서 상태방정식과 활동도계수 모델 사이의 비교

위의 그림 4.20을 보면 계의 압력도 1atm으로 높지 않고 공비점도 형성하지 않으므로 기상은 이상기체 혼합물로 간주하고 보통의 활동도계수 모델로 추산이 가능하리라 여겨지는 계이다. 그림 4.21을 보면 원으로 표현된 것은 물과 아세트산 사이의 이성분계 기액 상평형 실험 데이터이고, 실선은 이성분계 상호작용 매개변수를 가진 NRTL식으로 추산한 것이고, 점선은 액상은 NRTL식으로 계산했고 기상은 상태방정식을 이용해서 계산한 것이다. NRTL식으로 추산한 것은 실제로는 공비점이 존재하지 않음에도 불구하고 공비점이 있는 것으로 추산하였다. 이 두성분을 증류탑으로 분리하고자 했을 때 실제적으로는 거의 순수한 성분으로 분리가 가능하나 NRTL식을 이용하면 공비점 때문에 탑상부에서 물의 순도는 약 80% 이상은 불가능하게 계산되어 질 것이다. 계의 압력이 높지 않음에도 불구하고 잘못된 공비점을 추산하는 원인을 분석하기 위해서 우선 그림 4.22와 같이 액상의 아세트산의 조성의 함수로써 각 성분의 활동도계수를 도시하였다. 우선 액상의 아세트산의 조성의 함수로써 각 성분의 활동도계수는 서로 간의 대칭축이 조성이 0.5인 지점에서 멀지 않고 서로간에 거울상에서 크게 벗어나 있지도 않다. 이것으로부터 액상의 비이상성은 그다지 크지 않음을 알 수 있다. 그러나 그림 4.23의 기상의 아세트산의 조성의 함수로써 각 성분의 휘발계수 계수를 도시한 것을 보면 계의 압력이 1atm임에도 아세트산의 휘발계수가 대부분의 조성범위에서 0.4근처에 있음을 알 수 있다. 이것은 아세트산이 기상에서 이량체(Dimer)를 형성하기 때문이다.

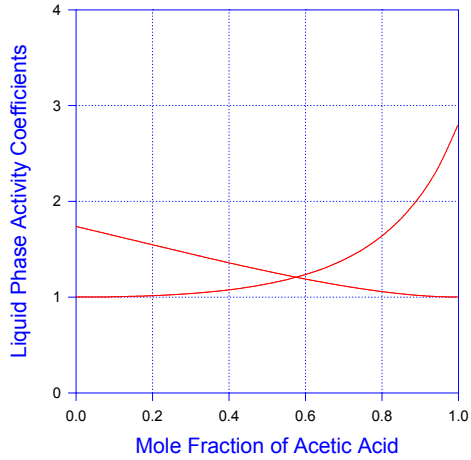


그림 4.22 물-아세트산 이성분계의 액상의 아세트산의 조성의 함수로써 각 성분의 활동도계수에 대한 도시

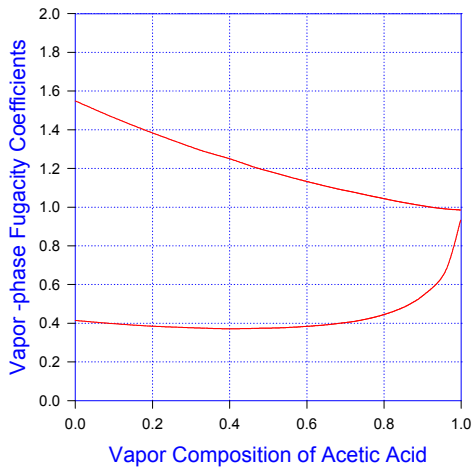


그림 4.23 물-아세트산 이성분계의 기상의 아세트산의 조성의 함수로써 각 성분의 활동도계수에 대한 도시

● Consistency in the critical region

기액 상분리 영역이 전조성범위에 걸쳐서 있지 않은 경우 즉, 그림 4.24와 같이 Ethane-propylene계의 경우 -71.1°C 에서 압력-조성 상평형도의 경우 Peng-Robinson 상태방정식은 비교적 기액 상평형을 정확하게 추산하고 있으나 NRTL식은 전조성범위에 걸쳐서 기액 상분리가 일어나는 것처럼 잘못 추산하고 있다.

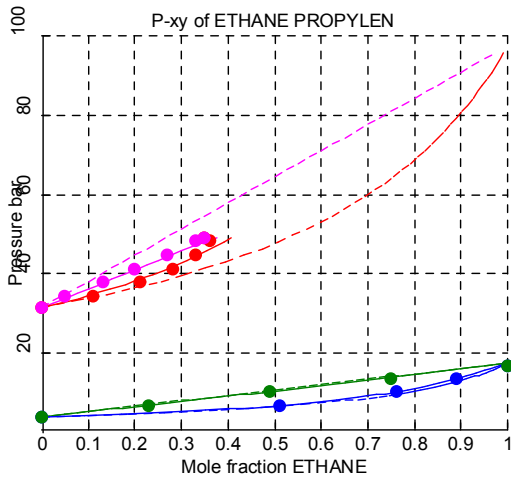


그림 4.24 에탄-프로필렌 이성분계의 압력-조성 상평형도
 점선: NRTL식, 실선: Peng-Robinson식

