

**Soave-Redlich-Kwong** 상태방정식에 적용한 혼합물의 fugacity 계수 표현식의 유도

원식은 다음과 같다.

$$\ln \widehat{\phi}_i = -\ln Z - \int_{\infty}^V \left[ \left( \frac{\partial(nZ)}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_{j \neq i}} - 1 \right] \frac{dV}{V} \quad (1)$$

① Soave-Redlich-Kwoing 상태방정식

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v(v+b)} \quad (2)$$

(2)식의 양변에  $\frac{V}{RT}$  을 곱하면 다음을 얻는다.

$$Z = \frac{v}{v-b} - \frac{a/RT}{(v+b)} \quad (3-1)$$

그런데 여기에서 매개변수  $a$ 와  $b$ 는 다음과 같다.

For pure component:

$$b = 0.08664 \frac{RT_c}{P_c} \quad (3-2)$$

$$a = a(T_c) \cdot \alpha(T_r, \omega) \quad (3-3)$$

$$a(T_c) = 0.42748 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad (3-4)$$

$$\alpha = [1 + \beta(1 - T_r^{0.5})]^2 \quad (3-5)$$

$$T_r = T/T_c \quad (3-6)$$

$$\beta = 0.480 + 1.574\omega - 0.176\omega^2 \quad (3-7)$$

For mixtures:

$$b = \sum_i \sum_j x_i x_j b_{ij} \quad (3-8)$$

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij} \quad (3-9)$$

$$b_{ij} = \frac{1}{2} (b_{ii} + b_{jj}) (1 - c_{ij}) \quad (3-10)$$

$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) \quad (3-11)$$

원식 (1)의 표현식에서  $nZ$ 가 있으므로 이를 Soave-Redlich-Kwong식에 적용하기 위해 (3-1)식

의 양변에  $n$ 을 곱한다.

$$nZ = \frac{V}{v-b} - \frac{na/RT}{(v+b)} \quad (4)$$

여기에서  $V = nv$ 이다. 또한, (4)식의 우변의 각 항의 분자와 분모항에 몰수  $n$ 을 곱하면 다음을 얻는다.

$$nZ = \frac{nV}{V-nb} - \frac{n^2a/RT}{(V+nb)} \quad (5)$$

편의상 하첨자,  $T, V, n_{j \neq i}$ 를 생략한다.

$$\begin{aligned} \frac{\partial(nZ)}{\partial n_i} &= \frac{V(V-nb) + nV \frac{\partial(nb)}{\partial n_i}}{(V-nb)^2} \\ &\quad - \frac{\frac{1}{RT} \frac{\partial(n^2a)}{\partial n_i} (V+nb) - \frac{n^2a}{RT} \frac{\partial(nb)}{\partial n_i}}{(V+nb)^2} \end{aligned} \quad (6)$$

위의 (6)식으로부터 원식의 적분기호 안의 식을 구하면 다음과 같다.

$$\begin{aligned} \frac{\partial(nZ)}{\partial n_i} - 1 &= \frac{nbV - (nb)^2 + nV \frac{\partial(nb)}{\partial n_i}}{(V-nb)^2} \\ &\quad - \frac{\frac{1}{RT} \frac{\partial(n^2a)}{\partial n_i}}{(V-nb)} + \frac{\frac{n^2a}{RT} \frac{\partial(nb)}{\partial n_i}}{(V+nb)^2} \end{aligned} \quad (7)$$

여기에서

$$b = \sum_i x_i b_i = \frac{1}{n^2} \sum_i \sum_j n_i n_j b_{ij}$$

(8-1)

$$nb = \frac{1}{n} \sum_i \sum_j n_i n_j b_{ij} \quad (8-2)$$

$$\begin{aligned}
\sum_i \sum_j n_i n_j b_{ij} &= n_1 n_1 b_{11} + n_1 n_2 b_{12} + \dots + n_1 n_i b_{1i} + \dots \\
&+ n_2 n_1 b_{21} + n_2 n_2 b_{22} + \dots + n_2 n_i b_{2i} + \dots \\
&+ \dots \\
&+ n_i n_1 b_{i1} + n_i n_2 b_{i2} + \dots + n_i n_i b_{ii} + \dots \\
&+ \dots
\end{aligned} \tag{8-3}$$

$$\begin{aligned}
\frac{\partial(nb)}{\partial n_i} &= \frac{\partial}{\partial n_i} \left[ \frac{1}{n} \sum_i \sum_j n_i n_j b_{ij} \right] \\
&= -\frac{1}{n^2} \sum_i \sum_j n_i n_j b_{ij} + \frac{1}{n} \frac{\partial}{\partial n_i} \sum_i \sum_j n_i n_j b_{ij}
\end{aligned} \tag{8-4}$$

위의 (8-4)식에서 박스 안의 미분을 다시 쓰면 다음과 같다.

$$\begin{aligned}
\frac{\partial}{\partial n_i} \sum_i \sum_j n_i n_j b_{ij} &= \frac{\partial(n_1 n_i b_{1i})}{\partial n_i} + \frac{\partial(n_2 n_i b_{2i})}{\partial n_i} + \dots + \frac{\partial(n_i n_i b_{ii})}{\partial n_i} + \dots \\
&+ \frac{\partial(n_i n_1 b_{i1})}{\partial n_i} + \dots + \frac{\partial(n_i n_2 b_{i2})}{\partial n_i} + \dots
\end{aligned} \tag{8-5}$$

위의 (8-5)식을 더욱 정리하면 다음을 얻는다.

$$\begin{aligned}
\frac{\partial}{\partial n_i} \sum_i \sum_j n_i n_j b_{ij} &= n_1 b_{1i} + n_2 b_{2i} + \dots + 2n_i b_{ii} (= n_i b_{ii} + n_i b_{ii}) + \dots \\
&+ n_1 b_{i1} + n_2 b_{i2} + \dots \\
&= \sum_j n_j b_{ji} + \sum_j n_j b_{ij}
\end{aligned} \tag{8-6}$$

그런데,  $b_{ii} = b_{ii}$ 라 놓을 수 있다. (One fluid mixing rule) 또한 (8-4)식은 다음과 같이 단순화시킬 수 있다.

$$\frac{\partial(nb)}{\partial n_i} = -b + 2\bar{b}_i \tag{8-7}$$

여기에서  $\bar{b}_i = \sum_j x_j b_{ji}$ 이다.

또한  $a$ 에 대해서도 마찬가지로 방법을 적용시켜 보자.

$$a = \sum_i x_i x_i a_{ii} = \frac{1}{n^2} \sum_i n_i n_i a_{ii}$$

(9-1)

$$n^2 a = \sum_i n_i n_i a_{ii} \tag{9-2}$$

$$\begin{aligned} \sum_i \sum_j n_i n_j a_{ij} &= n_1 n_1 a_{11} + n_1 n_2 a_{12} + \dots + n_1 n_i a_{1i} + \dots \\ &+ n_2 n_1 a_{21} + n_2 n_2 a_{22} + \dots + n_2 n_i a_{2i} + \dots \\ &+ \dots \\ &+ n_i n_1 a_{i1} + n_i n_2 a_{i2} + \dots + n_i n_i a_{ii} + \dots \\ &+ \dots \end{aligned} \tag{9-3}$$

위의 (9-3)식을 미분하면 다음을 얻는다.

$$\begin{aligned} \frac{\partial(n^2 a)}{\partial n_i} &= \frac{\partial(n_1 n_i a_{1i})}{\partial n_i} + \frac{\partial(n_2 n_i a_{2i})}{\partial n_i} + \dots + \frac{\partial(n_i n_i a_{ii})}{\partial n_i} + \\ &+ \frac{\partial(n_i n_1 a_{i1})}{\partial n_i} + \frac{\partial(n_i n_2 a_{i2})}{\partial n_i} + \dots \end{aligned} \tag{9-4}$$

위의 (9-4)식을 다시 정리하면 다음을 얻는다.

$$\begin{aligned} \frac{\partial(n^2 a)}{\partial n_i} &= n_1 a_{1i} + n_2 a_{2i} + \dots + 2n_i a_{ii} (= n_i a_{ii} + n_i a_{ii}) \\ &= n_1 a_{i1} + n_2 a_{i2} + \dots \end{aligned} \tag{9-5}$$

위의 (9-5)식은 다음과 같이 일반화할 수 있다.

$$\frac{\partial(n^2 a)}{\partial n_i} = \sum_{l=1}^N n_l a_{li} + \sum_{l=1}^N n_l a_{il} \tag{9-6}$$

여기에서  $a_{il} = a_{li}$ 이다. (One fluid mixing rule) 그러면 위의 (9-6)식은 다음과 같이 된다.

$$\frac{\partial(n^2 a)}{\partial n_i} = 2 \sum_{l=1}^N n_l a_{il} = 2n \sum_{l=1}^N x_l a_{il} = 2n \overline{a}_i \tag{9-7}$$

where:  $\overline{a}_i = \sum_{l=1}^N x_l a_{il}$ 로 정의한다.

앞에서 유도한 식을 (7)식에 적용하면 다음을 얻는다.

위의 (7)식에 (8-7)식과 (9-7)식을 대입해서 정리하면 다음을 얻는다.

$$\begin{aligned} \frac{\partial(nZ)}{\partial n_i} - 1 &= \frac{nbV - (nb)^2 + nV(-b + 2\bar{b}_i)}{(V - nb)^2} \\ &\quad - \frac{2n\bar{a}_i/RT}{(V - nb)} + \frac{n^2a/RT(2\bar{b}_i - b)}{(V + nb)^2} \end{aligned} \quad (10)$$

위의 (10)식을 다시 정리하면 다음을 얻는다.

$$\begin{aligned} \frac{\partial(nZ)}{\partial n_i} - 1 &= \frac{2n\bar{b}_iV}{(V - nb)^2} - \frac{(nb)^2}{(V - nb)^2} \\ &\quad - \frac{2n\bar{a}_i/RT}{(V + nb)} + \frac{n^2a/RT(2\bar{b}_i - b)}{(V + nb)^2} \end{aligned} \quad (11)$$

원식에서  $\left[ \frac{\partial(nZ)}{\partial n_i} - 1 \right] \frac{1}{V}$  을 구하기 위해 (11)식의 양변에  $\frac{1}{V}$  를 곱하면 다음을 얻는다.

$$\begin{aligned} \left[ \frac{\partial(nZ)}{\partial n_i} - 1 \right] \frac{1}{V} &= \frac{2n\bar{b}_i}{(V - nb)^2} - \frac{(nb)^2}{V(V - nb)^2} - \frac{2n\bar{a}_i/RT}{V(V + nb)} \\ &\quad + \frac{n^2a/RT(2\bar{b}_i - b)}{V(V + nb)^2} \end{aligned} \quad (12)$$

적분 테이블로부터 다음을 얻는다.

$$\int \frac{dx}{x(a + bx)} = -\frac{1}{a} \ln \left( \frac{a + bx}{x} \right) \quad (A)$$

$$\int \frac{dx}{x(a + bx)^2} = \frac{1}{a(a + bx)} - \frac{1}{a^2} \ln \frac{a + bx}{x} \quad (B)$$

$\int_{\infty}^V \left[ \frac{\partial(nZ)}{\partial n_i} - 1 \right] \frac{dV}{V}$  를 구하기 위해서 (12)식의 우변을 각 항마다 적분해 보자.

$$\cdot \int_{\infty}^V \frac{2n\bar{b}_i}{(V - nb)^2} dV = -\frac{2n\bar{b}_i}{V - nb} \Big|_{\infty}^V = -\frac{2n\bar{b}_i}{V - nb} = -\frac{2\bar{b}_i}{v - b} \quad (13)$$

$$\begin{aligned} \cdot \int_{\infty}^V \frac{(nb)^2}{V(V-nb)^2} dV &= (nb)^2 \left[ \frac{1}{-nb(V-nb)} - \frac{1}{(-nb)^2} \ln\left(\frac{V-nb}{V}\right) \right] \Big|_{\infty}^V \\ &= -\frac{b}{v-b} - \ln\left(\frac{v-b}{v}\right) \end{aligned} \quad (14)$$

$$\cdot \int_{\infty}^V \frac{2n\bar{a}_i/RT}{V(V+nb)} dV = -\left(\frac{2n\bar{a}_i}{RT}\right)\left(\frac{1}{nb}\right)\ln\left(\frac{V+nb}{V}\right) = -\frac{2\bar{a}_i}{bRT} \ln\left(\frac{v+b}{v}\right) \quad (15)$$

$$\begin{aligned} \cdot \int_{\infty}^V \frac{\frac{n^2 a}{RT}(2\bar{b}_i-b)}{V(V+nb)^2} dV &= \frac{\frac{n^2 a}{RT}(2\bar{b}_i-b)}{(nb)(V+nb)} - \frac{\frac{n^2 a}{RT}(2\bar{b}_i-b)}{(nb)^2} \ln\left(\frac{V+nb}{V}\right) \\ &= \frac{a}{bRT} \frac{(2\bar{b}_i-b)}{(v+b)} - \frac{a(2\bar{b}_i-b)}{b^2 RT} \ln\left(\frac{v+b}{v}\right) \end{aligned} \quad (16)$$

(12)식을 원식에 대입해서 다시 쓰면 다음과 같다.

$$\begin{aligned} \ln \widehat{\Phi}_i &= -\ln Z - \int_{\infty}^V \left[ \frac{\partial(nZ)}{\partial n_i} - 1 \right] \frac{dV}{V} \\ &= -\ln Z - \int_{\infty}^V \frac{2n\bar{b}_i}{(V-nb)^2} dV + \int_{\infty}^V \frac{(nb)^2}{V(V-nb)^2} dV \\ &\quad + \int_{\infty}^V \frac{2n\bar{a}_i/RT}{V(V+nb)} dV - \int_{\infty}^V \frac{n^2 a/RT(2\bar{b}_i-b)}{V(V+nb)^2} dV \end{aligned} \quad (17)$$

앞서 유도한 (13), (14), (15), (16)식들을 원식에 대입하면 다음을 얻는다.

$$\begin{aligned} \ln \widehat{\Phi}_i &= -\ln Z + \frac{2\bar{b}_i}{v-b} - \frac{b}{v-b} - \ln \frac{v-b}{v} + \frac{2\bar{a}_i}{bRT} \ln\left(\frac{v+b}{v}\right) \\ &\quad - \frac{a}{bRT} \frac{(2\bar{b}_i-b)}{(v+b)} + \frac{a(2\bar{b}_i-b)}{b^2 RT} \ln\left(\frac{v+b}{v}\right) \end{aligned} \quad (18)$$

위의 (18)내의 우변의 항들을 다음과 같이 정리해 보자.

$$-\ln Z - \ln \frac{v-b}{v} = -\ln\left(\frac{Pv}{RT} \cdot \frac{v-b}{v}\right) = -\ln \frac{P(v-b)}{RT} \quad (19)$$

$$\begin{aligned} \frac{2\bar{b}_i}{v-b} - \frac{b}{v-b} - \frac{a}{bRT} \frac{(2\bar{b}_i-b)}{(v+b)} &= \frac{2\bar{b}_i-b}{v-b} - \frac{a}{bRT} \frac{(2\bar{b}_i-b)}{(v+b)} \\ &= \frac{2\bar{b}_i-b}{b} \left( \frac{b}{v-b} - \frac{a/RT}{v+b} \right) = \frac{2\bar{b}_i-b}{b} (Z-1) \end{aligned} \quad (20)$$

$$\frac{2\bar{a}_i}{bRT} \ln\left(\frac{v+b}{v}\right) + \frac{a(2\bar{b}_i-b)}{b^2RT} \ln\left(\frac{v+b}{v}\right) = \frac{a}{bRT} \left[ \frac{2\bar{a}_i}{a} + \frac{2\bar{b}_i-b}{b} \right] \ln\left(\frac{v+b}{v}\right) \quad (21)$$

최종적으로 SRK식에 적용한 혼합물의 퓨개시티 계수 표현식은 다음과 같다.

$$\ln \widehat{\phi}_i = - \ln \frac{P(v-b)}{RT} + \frac{2\bar{b}_i-b}{b} (Z-1) + \frac{a}{bRT} \left[ \frac{2\bar{a}_i}{a} + \frac{2\bar{b}_i-b}{b} \right] \ln\left(\frac{v+b}{v}\right) \quad (22)$$

여기에서,  $\bar{a}_i = \sum_j x_j a_{ij}$ ,  $\bar{b}_i = \sum_j x_j b_{ij}$ 이다.

그런데,  $b = \sum_i x_i b_i = \frac{1}{n} \sum_i n_i b_i$ 인 경우에는  $\frac{\partial(nb)}{\partial n_i} = b_i$ 가 된다. 따라서, (22)식에서  $2\bar{b}_i-b$ 대신에  $b_i$ 를 써야 하므로 다음과 같이 표현된다.

$$\ln \widehat{\phi}_i = - \ln \frac{P(v-b)}{RT} + \frac{b_i}{b} (Z-1) + \frac{a}{bRT} \left[ \frac{2\bar{a}_i}{a} + \frac{b_i}{b} \right] \ln\left(\frac{v+b}{v}\right) \quad (23)$$