

제 3 장좌: Equation of State (1)

1. 서론

제 1장좌에서 기본적으로 상평형 관계식을 추산하는 방법은 두 가지 모델식적 접근방법이 있다고 기술하였다. 첫 번째로 상태방정식을 이용한 접근방법과 두 번째로 액체 활동도계수 모델식을 이용한 접근방법이다. 본 장좌에서는 상태방정식을 이용해서 기액 평형을 추산하는 과정에 대한 기본적인 열역학적인 상평형 관계식을 유도하고, van der Waals상태방정식과 RK, SRK와 PR 상태방정식이 나타나게 된 배경과 각 모델식의 적용범위 및 각 모델식들이 a와 b 매개변수의 결정 방법 및 순수성분과 혼합물 중의 한 성분의 퓨개시티 계수 표현식을 구하는 과정을 한줄 한줄 유도하기로 한다.

2. 상태방정식을 이용한 혼합물의 기액 평형 관계식

다성분계 혼합물이 기상과 액상에서 서로 평형을 이루고 있을 때 원리상 각 상에서 임의의 성분의 화학 포텐셜(Cheical potential)이 같다는 것에서부터 출발한다. 이는 다음의 식 (1)과 같이 나타낼 수 있다.

$$\mu_i^g(T, P, y_i) = \mu_i^l(T, P, x_i) \tag{1}$$

상평형 조건을 만족하기 위한 선결조건은 우선 기상과 액상의 온도가 서로 같아야 한다. 이를 열평형 조건이라고 한다. 또한 기상과 액상의 압력도 서로 같아야 한다. 이를 역학적 평형 조건이라 한다. 그런데 화학 포텐셜은 직관적으로 이해하기 다소 어려운 개념이므로 다음 관계식을 이용해서 퓨개시티(Fugacity)를 도입해 보자.

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \left(\frac{\hat{f}_i}{f_i^0} \right) \tag{2}$$

(2)식을 (1)식에 적용하면 다음과 같이 상평형에서 임의의 성분에 대해 각 상의 퓨개시티가 같다는 것으로 귀결지을 수 있다.

$$\hat{f}_i^g(T, P, y_i) = \hat{f}_i^l(T, P, x_i) \tag{3}$$

하지만 아직도 여전히 기액 평형에 대해서 모호하기는 하지만 퓨개시티는 압력과 같은 단위를 가지므로 화학 포텐셜 보다는 좀 더 직관적으로 이해하는데 접근했다고 볼 수 있다. 퓨개시티를 도성(Escaping tendency)라고 정의하면 다소 이해하기 쉬울 것이다. 예컨데, A와 B의 두 나라가 국경을 근접하고 존재한다라고 하자. 만일 A 나라의 퓨개시티가 B 나라의 퓨개시티보다 크다고 하면 어떻게 되겠는가? 이는 A 나라에서 B 나라로 이민을 떠나는 사람의 수가 B 나라에서 A 나라로 이민을 오는 숫자보다 많다는 것을 의미한다. 그러므로 전체적으로는 A 나라의 인구는 점점 줄어들고 B 나라의 인구는 점점 늘어날 것이다. 따라서 결과적으로 A 나라 보다는 B 나라가 좀 더 살기 좋은 나라라고 결론지을 수 있을 것이다. 이를 혼합물의 기액 평형에 적용해서 만일 액상의 퓨개시티가 기상의 퓨개시티보다 크다면 전체적으로는 자발적인 증발이 이루어지는 것으로 관찰이 될 것이고 그 반대로 기상의 퓨개시티가 액상의 퓨개시티보다 더 크다면 응축하는 속도가 증발하는 속도보다 커지게 되므로 전

체적으로는 자발적인 응축이 일어날 것이다. 따라서 기액 평형상태에 놓여 있다라는 것은 증발하는 속도와 응축하는 속도가 같아서 겉보기로는 아무런 변화가 이루어지지 않은 동적인 평형상태를 일컫는다. 퓨개시티는 다시 퓨개시티 계수(Fugacity coefficient)를 도입하므로써 상태방정식을 적용할 수 있게 된다. 혼합물 중의 i 성분의 퓨개시티 계수의 정의는 다음과 같다.

$$\widehat{\phi}_i^v = \frac{\widehat{f}_i^v}{y_i P} \quad (5)$$

$$\widehat{\phi}_i^l = \frac{\widehat{f}_i^l}{x_i P} \quad (6)$$

기상에 대하여 혼합물 중의 i 성분에 대한 퓨개시티 계수는 혼합물이 이상기체 혼합물을 형성한다고 가정했을 때의 부분압에 대한 그 성분의 기상에서의 퓨개시티의 비로써 정의되고 액상의 퓨개시티 계수는 유추적으로 기상의 물분율 대신에 액상의 물분율을 적용하면 된다. 따라서 (5)식과 (6)식을 (3)식에 적용하면 다음을 얻는다.

$$\widehat{\phi}_i^v y_i P = \widehat{\phi}_i^l x_i P \quad (7)$$

(7)식에서 보면 양변에 압력 P 가 있으므로 이를 서로 소거하면 다음 식을 얻는다.

$$\widehat{\phi}_i^v y_i = \widehat{\phi}_i^l x_i \quad (8)$$

(8)식에서 혼합물 중의 임의의 i 성분에 대한 퓨개시티 다음의 관계식에 의해서 상태방정식을 이용해서 구할 수 있다.

$$\ln \widehat{\phi}_i = -\ln Z - \int_{\infty}^V \left[\left(\frac{\partial(nZ)}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_{j \neq i}} - 1 \right] \frac{dV}{V} \quad (9)$$

(9)식의 자세한 유도과정은 **부록 1에 첨부**하였다. (9)식에서 압축인자 Z 는 상태방정식이 주어지면 결정되기 때문에 우리는 (8)식에 주어진 상태방정식 모델식을 적용해서 혼합물의 기액 평형을 추산할 수 있다. 상태방정식 모델은 앞으로 논의될 액체 활동도계수 모델식이 액상에만 적용가능하고 혼합물에만 적용할 수 있는 것과는 달리 순수성분이건 혼합물이건 관계없이 동등하게 적용할 수 있다는 데 모델식의 장점이 있다. 다만 여기에서 추산된 모델식이 얼마나 정확한가 하는 것은 별개의 논의거리로 남겨 두기로 하자.

여기에서 상태방정식을 순수성분의 기액 평형에 적용시키기 위해서는 (8)식에서 각 상의 조성이 1이 될 것이 자명하다. 따라서, (8)식은 다음과 같아진다.

$$\phi_i^v(T, P) = \phi_i^l(T, P) \quad (10)$$

또한 순수 성분의 경우 각 상의 퓨개시티 계수를 상태방정식을 이용해서 구하기 위한 기본식인 (9)식은 다음의 (11)식과 같다. (11)식에 대한 자세한 유도과정은 **부록 2에 첨부**하였다.

$$\ln \phi_i = Z - 1 - \ln Z - \frac{1}{RT} \int_{\infty}^V \left(P - \frac{RT}{V} \right) dV \quad (11)$$

2. 상태방정식을 모델과 활동도계수 모델식의 대략적인 비교

Table 1은 상태방정식 모델식과 활동도계수 모델식의 서로간의 장단점을 간략히 비교해 놓았다.

EOS Models	Activity Coefficient Models
● Limited in ability to non-ideal liquid mixtures	● 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
● Can handle dilute inert gas	● Use Henry's law option to treat dilute gas
● Applicable to pure & mixture properties calculation equally well	● Applicable to pure component properties calculation only
● Application to vapor & liquid phase calculation equally well	● Application to liquid phase calculation only

위의 Table 1을 보면 상태방정식 모델식과 액체 활동도계수 모델식들 사이의 장단점을 대략적으로 기술하였다. 우선 상태방정식 모델식의 장점은 기본적으로 순수성분과 혼합물의 물성치 계산에 모두 적용할 수 있다는 장점이 있다. 또한 기상이든 액상이든 모두 적용할 수 있는 장점을 가진 반면에 액체 활동도계수 모델은 액상 혼합물에만 적용할 수 있는 단점이 있다. 또한 용매에 Supercritical gases가 용해되는 현상을 상태방정식 모델식은 그 자체로 계산할 수 있으나 액체 활동도계수 모델식을 적용하기 위해서는 기본적으로 순수성분의 증기압 추산을 위해서 Antoine vapor pressure식을 사용하기 때문에 이미 초임계 상태를 넘어선 기체 성분들이 용매에 용해되는 현상은 해석할 수 없다. 이 경우에는 Henry의 법칙의 도움을 받아야 한다. 이처럼 액체 활동도계수 모델식은 상태방정식 모델식에 비해서 많은 단점을 가지고 있는 식들임에도 불구하고 아직까지 널리 사용되고 있는 이유 중의 하나는 상압 근처에서 액액 상분리 현상을 잘 추산하기 때문이다. 상태방정식 중에서 SRK, PR식과 같은 삼차형 상태방정식들은 기본적으로 이상기체 상태방정식을 변형해서 만든 식이고 원래가 기체상태의 물성치 계산이나 주로 탄화수소 계열의 혼합물의 기액 평형을 추산하기 위해서 만들어진 식이므로 상압에서 액액 상분리가 일어나는 계의 적용에는 단점이 있다. 최근 들어서 Kabadi-Danner mixing rule 등이 물과 탄화수소 혼합물 사이의 서로간의 용해도를 비교적 잘 추산하는 상태방정식 모델식들이 개발되고 있으므로 상당 부분 액체 활동도계수 모델식들을 사용하여 추산하는 계들을 상태방정식 모델식들로 대체하고 있는 실정이다.

3. 상태방정식을 모델식들의 소개

3.1 이상기체 상태방정식

가장 단순한 형태의 상태방정식은 바로 Boyle의 법칙과 Charles의 법칙을 조합한 이상기체 상태방정식이다. 이는 다음과 같이 주어진다.

$$PV = RT \tag{12}$$

압력에 대해 양함수 (pressure-explicit) 형태로 변형하기 위해 위의 (11)식을 다음과 같이 변형한다.

$$P = \frac{RT}{V} \quad (13)$$

위의 (13)식과 같이 압력에 대해 양함수의 형태로 변형하는 이유는 다음의 (14)식에 주어진 바와 같이 혼합물 중의 i 성분에 대한 플레시티 계수를 구하는데 압력에 대해 양함수의 형태가 편리하기 때문이다. 아래의 (14)식은 위의 (9)식의 변형된 형태이다.

$$\ln \hat{\phi}_i = -\ln Z - \frac{1}{RT} \int_{\infty}^V \left[\left(\frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_{j \neq i}} - 1 \right] \frac{dV}{V} \quad (14)$$

이제 이어지는 절에서 여러 가지 상태방정식들에 대해서 각각의 특성과 제반 식들의 유도과정을 살펴보기로 하자.

3.2 van der Waals 상태방정식 (1873)

삼차형 상태방정식의 가장 단순한 형태는 바로 1873년에 van der Waals에 의해서 이상기체 상태방정식을 변형하여 만든 van der Waals 상태방정식이다. 이상기체 상태방정식은 분자 자체의 크기가 없다고 가정하고 분자 간의 상호인력이 존재하지 않는다고 가정한 반면 van der Waals는 실제기체의 거동을 추산하기 위해서 다음과 같은 두 가지 가정을 하였다. 첫 번째 가정은 분자들은 일정한 부피를 가진다. 따라서, 압력을 아무리 증가시켜도 실제 기체의 부피는 영이 되지 않는다. 따라서 자체의 크기를 가지는 실제기체의 부피는 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$V = V^{id} + b \quad (15)$$

위의 (15)식을 다시 압력에 대해 표현하면 다음과 같아진다.

$$P = \frac{RT}{V-b} \quad (16)$$

위의 (16)식은 크기만 가지는 실제기체 상태방정식이다. 만일 분자간의 인력이 존재한다면 압력은 상호 인력으로 인하여 (16)식보다는 더 작을 것이다. 분자들간의 인력은 공간을 차지하는 기체의 농도인 $\left(\frac{n_1}{V}\right) \times \left(\frac{n_2}{V}\right)$ 에 비례해서 작아질 것이다. 여기에서 비례상수를 a 라고 하면 (16)식은 최종적으로 다음과 같아진다.

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \quad (17)$$

위의 (17)식이 그 유명한 van der Waals 상태방정식이다. van der Waals식의 의미는 단 하나의 상태방정식을 이용해서 기체에서 액체로 연속적으로 응축하는 현상을 정성적으로 잘 설명할 수 있다는 것이다. 그는 이러한 공로로 1910년에 노벨상을 수상하였다. van der Waals식은 부피에 대해서 3차 방정식의 형태로 표현되기 때문에 해석적으로 풀 수 있다는 편리한 점이 있다. 현재는 컴퓨터의 발달로 인해서 방정식의 근을 해석적으로 풀 수 있다는 것이 큰 장점이 아닐 수도 있으나 그 당시에는 비교적 단순한 형태의 상태방정식으로 기체와 액체를 동시에

계산할 수 있다는 것은 큰 장점이었을 것이다. van der Waals식을 변형한 SRK나 PR식들은 현대의 공정모사기에도 내장되어 있는 모델들이다.

3.2.1 van der Waals 상태방정식의 매개변수 a 와 b 의 결정

이제 van der Waals 상태방정식의 a 와 b 매개변수를 구하는 과정을 살펴보자. 위식 (17)은 임계온도에서 변곡점을 갖는다. 변곡점에서 수학적으로 압력을 부피로 미분할 적에 1계 도함수와 2계 도함수가 영이 되므로, 다음의 두 조건을 만족한다.

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T_c} = 0 \quad (18)$$

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_{T_c} = 0 \quad (20)$$

두 미분 조건식을 원식 (17)에 적용하면 다음을 얻는다.

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T_c} = \frac{-RT_c}{(V_c - b)^2} + \frac{2a}{V_c^3} = 0 \quad (21)$$

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_{T_c} = \frac{2RT_c}{(V_c - b)^3} - \frac{6a}{V_c^4} = 0 \quad (22)$$

(21)식을 변형하면,

$$\frac{RT_c}{(V_c - b)^2} = \frac{2a}{V_c^3} \quad (23)$$

(22)식을 변형하면,

$$\frac{RT_c}{(V_c - b)^3} = \frac{3a}{V_c^4} \quad (24)$$

을 얻는다. 또한, (24)식 (23)식으로 나누면,

$$\frac{\frac{RT_c}{(V_c - b)^3}}{\frac{RT_c}{(V_c - b)^2}} = \frac{\frac{3a}{V_c^4}}{\frac{2a}{V_c^3}} \quad (25)$$

을 얻는다. 위의 (25)식을 정리하면,

$$b = \frac{V_c}{3} \quad (26)$$

가 된다. 또, 위의 (26)식을 (23)식에 대입해서 a 에 관한 식을 구하면,

$$a = \frac{9}{8} RT_c V_c \quad (27)$$

을 얻는다. 그런데, 문제의 조건에서 a 와 b 를 각각의 T_c 와 P_c 만의 함수로 구하라고 했으므로 V_c 를 제거해야

한다. 그러기 위해서는 (26)과 (27)식을 원식 (17)을 임계조건으로 바꾼 후 대입하면 된다.

$$P_c = \frac{RT_c}{V_c - b} - \frac{a}{V_c^2} = \frac{RT_c}{V_c - \frac{V_c}{3}} - \frac{\frac{9}{8}RT_c V_c}{V_c^2} = \frac{3RT_c}{8V_c}$$

(28)

위의 (28)식을 정리하면,

$$\frac{P_c V_c}{RT_c} = Z_c = \frac{3}{8} \quad (29)$$

위의 식 (29)에서 $V_c = \frac{3RT_c}{8P_c}$ 이므로 이를 각각 (26)식과 (27)식에 대입하면,

$$b = \frac{V_c}{3} = \frac{1}{3} \left(\frac{3RT_c}{8P_c} \right) = \frac{RT_c}{8P_c} \quad (30)$$

$$a = \frac{9}{8} RT_c V_c = \frac{9RT_c}{8} \times \frac{3RT_c}{8P_c} = \frac{27R^2 T_c^2}{64P_c} \quad (31)$$

3.2.2 van der Waals 상태방정식의 변형

이제 van der Waals 상태방정식에 압축인자 Z 를 도입함으로써 좀 더 편리하게 변형시켜 보자. 압축인자의 정의는 주어진 온도와 압력에서 이상기체의 부피에 대한 실제 유체의 부피가 되며 그 표현식은 다음의 (32)식과 같다.

$$Z = \frac{V}{V^{ideal}} = \frac{PV}{RT} \quad (32)$$

원식 (17)을 부피, v 에 관해서 정리하기 위해서 통분하면,

$$P = \frac{RTV^2 - a(V-b)}{V^2(V-b)} \quad (33)$$

$$V^2(V-b) = \frac{RT}{P} V^2 - \frac{a}{P} (V-b) \quad (34)$$

$$V^3 - bV^2 = \frac{RT}{P} V^2 - \frac{a}{P} V + \frac{ab}{P} \quad (35)$$

위의 (35)식을 정리하면 다음을 얻는다.

$$V^3 - \left(b + \frac{RT}{P} \right) V^2 + \frac{a}{P} V - \frac{ab}{P} = 0 \quad (36)$$

위의 (36)식의 양변에 $\left(\frac{P}{RT} \right)^3$ 을 곱하면

$$\left(\frac{PV}{RT} \right)^3 - \left(\frac{bP}{RT} + 1 \right) \left(\frac{PV}{RT} \right)^2 + \frac{aP}{(RT)^2} \left(\frac{PV}{RT} \right) - \frac{abP^2}{(RT)^3} = 0 \quad (37)$$

위의 (37)식에서 $\frac{PV}{RT} = Z$ 이므로, (37)식은 다음과 같다.

$$Z^3 - \left(\frac{bP}{RT} + 1\right)Z^2 + \frac{aP}{(RT)^2}Z - \frac{abP^2}{(RT)^3} = 0 \quad (38)$$

위의 (38)을 변형하면 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$Z^3 - (B+1)Z^2 + AZ - AB = 0 \quad (39)$$

여기에서 $B = \frac{bP}{RT}$ 이고, $A = \frac{aP}{(RT)^2}$ 이다. 우리가 van der Waals 상태방정식을 위의 (39)식과 같이 압축인자의 항으로 표시하는 이유는 압축인자의 값이 가지는 범위가 대체로 유체의 종류에 관계없이 0.001에서 1 사이의 값을 취하기 때문이다. 왜냐하면 이상기체의 거동에 근접할수록 압축인자의 값은 1 근처의 값을 가질 것이고 액체의 경우에는 0.001 근처의 값이 된다. 따라서 유체의 종류나 온도와 압력에 관계없이 Lower bound와 Upper bound의 값을 예상할 수 있기 때문이다.

[예제 1] van der Waals 상태방정식을 이용한 포화 증기와 액체의 부피 추산

Methyl Chloride (CH_3Cl)은 322K에서 증기압이 10.49atm이다. 그리고 그 때, 증기와 액체의 부피는 각각 0.6710 ft^3/lb 과 0.0186 ft^3/lb 이다. van der Waals 상태방정식을 이용해서 주어진 온도와 압력에서 증기와 액체의 부피를 추산하고 그 결과를 실험치와 비교해 보라.

[풀이] 먼저 아래의 Table에 나와 있는 Methyl Chloride의 순수성분 데이터를 이용하자.

Table 2. 순수 성분 데이터 (Methyl Chloride)	
Component	Methyl Chloride
T_c (K)	416.3
P_c (atm)	65.9
P^{vap} (322K)	10.49
R ()	0.08206
M.W. (g/gmol)	50.4875
T (K)	322.0

우선 Methyl Chloride의 임계온도와 압력을 이용해서 van der Waals식의 a와 b를 구하면 다음과 같다.

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

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

또한 A와 B를 구하면 다음과 같다.

$$A = \frac{aP}{(RT)^2} = \frac{(7.4709)(10.49)}{[(0.08206)(322)]^2} = 0.112247$$

$$B = \frac{bP}{RT} = \frac{(0.0648)(10.49)}{(0.08206)(322)} = 0.025725$$

이제 위의 (39)식에 적용해서 정리하면 다음을 얻는다.

$$F(Z) = Z^3 - 1.025725Z^2 + 0.112247Z - 0.002288 = 0 \quad (39)$$

위의 (39)식을 그래프로 도시하면 다음의 Fig. 1과 같아진다.

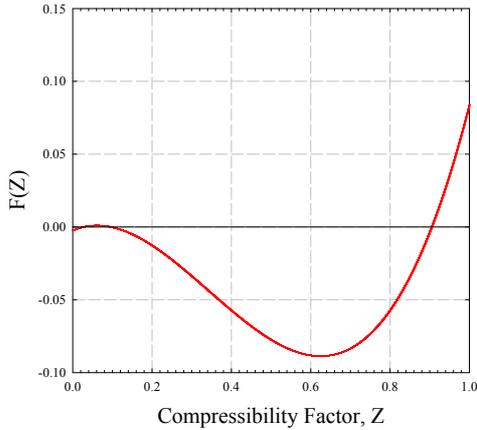


Fig. 1: van der Waals 상태방정식에 적용한 기상 및 액상의 압축인자

위의 식을 압축인자에 대해서 풀면 삼차방정식이므로 다음의 세 개의 근이 얻어진다. $Z_1 = 0.028$, $Z_2 = 0.095$ 와 $Z_3 = 0.904$ 이다. 그런데 이 세 개의 근 중에서 가장 작은 근은 액상의 압축인자에 해당하고 가장 큰 근은 증기의 압축인자에 해당한다. 중간 값의 근은 의미가 없다. (무연근) 기상과 액상의 압축인자를 이용해서 기상과 액상의 몰당 부피를 구하면 다음과 같다.

기상의 부피 = 2.2803 L/gmole, 액상의 부피 = 0.0990 L/gmole

이를 ft^3/lb 로 환산하면 다음과 같다.

기상의 부피 = 0.724 ft^3/lb , 액상의 부피 = 0.0314 ft^3/lb

이는 기상의 부피는 실험치와 약 8%가량의 오차가 있고 액상의 경우는 이보다 훨씬 더 많은 오차가 있다.

[예제 2] Vapor Pressure and Saturation Volumes from the vdW Equation

322K에서 염화메탄(Methyl Chloride, CH_3Cl)의 증기압은 10.49atm이다. 그리고 이때 증기와 액의 부피는 각각 0.6710 ft^3/lb 와 0.0186 ft^3/lb 이다. 그리고 분자량은 50.4875g/gmole이다. 이를 van der Waals상태방정식과 비교하라.

[풀이]

우선 Methyl Chloride의 임계온도와 압력은 다음과 같다.

$T_c = 416.3\text{K}$, $P_c = 65.9\text{atm}$, $R = 0.08206$ 이다. 이를 이용해서 van der Waals식의 a와 b를 구하면 다음과 같다.

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

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

그러면 이를 다음의 van der Waals식에 대입한 후 정리하면 다음과 같다.

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} = \frac{(0.08206)(322)}{v-0.0648} - \frac{7.4709}{v^2}$$

위의 식을 그림으로 그리면 다음과 같다.

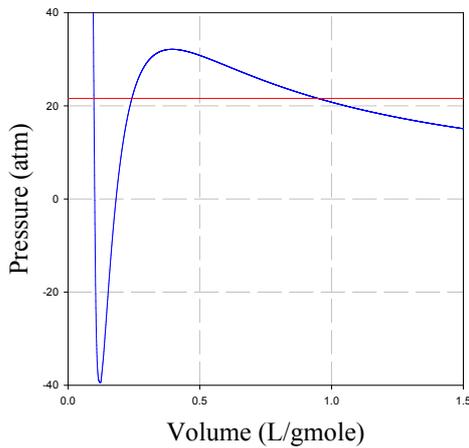


Fig. 2: van der Waals 상태방정식에 적용한 322K에서 CH_3Cl 의 증기압과 기상 및 액상의 부피

결과

$T = 322\text{K}$ 에서

증기압 = 21.576atm, 기상의 부피 = 0.950L/gmole, 액상의 부피 = 0.098L/g-mole

계산결과로 보아 실험적인 증기압인 10.49atm보다 2배 이상 큰 증기압을 추산하므로 실제와는 상당한 차이가 있다. 그 이유는 van der Waals 상태방정식을 유도하기 위해서 분자들이 비극성 구형 분자를 가정했는데 실제로 Methyl Chloride는 상당한 극성을 가지므로 액상에서 분자들 간에 상호인력이 크기 때문에 van der Waals 상태방정식으로 계산한 증기압보다 실제로 더 적은 값을 갖게 된다. 이와 같이 van der Waals 상태방정식은 실제와 많은 오차를 나타내기 때문에 현대의 공정모사기에는 내장되어 있지 않다. 다만 van der Waals 이후에 이를 개량한 많은 상태방정식이 개발되어 왔으므로 현재에 이르기까지 제안된 몇가지 삼차형 상태방정식을 더 소개하기로 한다.

3.3 Redlich-Kwong 상태방정식 (1949)

1949년에 Redlich와 Kwong은 다음과 같이 van der Waals 상태방정식보다 순수성분 유체의 증기압 추산과 밀도 계산에 있어서 좀 더 개선된 상태방정식을 개발하였다.

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a/\sqrt{T}}{V(V+b)} \quad (40)$$

위의 (40)식에 의하면 RK 식은 van der Waals 식에 비해서 V^2 항을 $V(V+b)$ 로 변형시킴으로써 액체의 밀도 계산의 정확성을 좀 더 개선하였으며, 분자간의 상호 인력항인 a 를 온도의 제곱근에 반비례하도록 a/\sqrt{T} 로 바꾸어서 유체의 증기압 추산을 좀 더 개선하였다. RK 식은 PRO/II의 vax 버전인 PROCESS에서는 일부 사용되었으나 지금은 사용하지 않고 있으나 ASPEN PLUS에서는 액체 활동도계수 모델식과 함께 사용되고 있는 모델식이다.

3.3.1 Redlich-Kwong 상태방정식의 매개변수 a 와 b 의 결정

이제 van der Waals 상태방정식의 a 와 b 매개변수를 결정할 때와는 다른 방법으로 유도해 보자. 원식인 (40)식의 우변을 서로 통분하면 다음과 같다.

$$P = \frac{RTV(V+b) - \frac{a}{T^{0.5}}(V-b)}{V(V-b)(V+b)} \quad (41)$$

위의 식을 부피에 관해서 정리해 보자.

$$V(V^2 - b^2) = \frac{RT}{P} V(V+b) - \frac{a}{RT^{0.5}}(V-b) \quad (42)$$

$$V^3 - b^2 V = \frac{RT}{P} V^2 + \frac{bRT}{P} V - \frac{a}{PT^{0.5}} V + \frac{ab}{PT^{0.5}} \quad (43)$$

$$V^3 - \frac{RT}{P} V^2 + \left(\frac{a}{PT^{0.5}} - \frac{bRT}{P} - b^2 \right) V - \frac{ab}{PT^{0.5}} = 0 \quad (44)$$

위의 (44)식을 임계점에서 적용시켜 보면 다음 식과 같이 된다.

$$(V - V_c)^3 = V^3 - 3V_c V^2 + 3V_c^2 V - V_c^3 = 0 \quad (45)$$

(44)와 (45)식은 임계점에서 서로 같은 식이므로 각 계수들을 비교하면 다음을 얻는다.

$$\frac{RT_c}{P_c} = 3V_c \quad (46)$$

$$\frac{a}{P_c T_c^{0.5}} - \frac{bRT_c}{P_c} - b^2 = 3V_c^2 \quad (47)$$

$$\frac{ab}{P_c T_c^{0.5}} = 3V_c^3 \quad (48)$$

(48)식과 (46)식을 (47)식에 대입하면 다음을 얻는다.

$$\frac{3 V_c^3}{b} - 3bV_c - b^2 = 3 V_c^2 \quad (49)$$

위의 (49)식을 정리하면 다음을 얻는다.

$$b^3 + 3 V_c b^2 + 3 V_c^2 b - V_c^3 = 0 \quad (50)$$

3차방정식의 일반형은 다음과 같다.

$$y^3 + py^2 + qy + r = 0 \quad (51)$$

위의 (51)식에서 $y = x - \frac{p}{3}$ 를 대입하면 다음과 같다.

$$\left(x - \frac{p}{3}\right)^3 + p\left(x - \frac{p}{3}\right)^2 + q\left(x - \frac{p}{3}\right) + r = 0 \quad (52)$$

$$\left(x - \frac{p}{3}\right)\left(x^2 - \frac{2p}{3}x + \frac{p^2}{9}\right) + p\left(x^2 - \frac{2p}{3}x + \frac{p^2}{9}\right) + q\left(x - \frac{p}{3}\right) + r = 0 \quad (53)$$

$$x^3 - px^2 + \frac{p^2}{3}x - \left(\frac{p}{3}\right)^3 + px^2 - \frac{2p^2}{3}x + \frac{p^3}{9} + qx - \frac{pq}{3} + r = 0 \quad (54)$$

(54)식을 정리하면 다음을 얻는다.

$$x^3 + \left(q - \frac{1}{3}p^2\right)x + \left(\frac{2}{27}p^3 - \frac{pq}{3} + r\right) = 0 \quad (55)$$

위의 (55)식을 간략히 표현하면 다음과 같다.

$$x^3 + \alpha x + \beta = 0 \quad (56)$$

그러면 여기에서 α 와 β 는 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$\alpha = \frac{1}{3}(3q - p^2) \quad (57)$$

$$\beta = \frac{1}{27}(2p^3 - 9pq + 27r) \quad (58)$$

(56)식의 3차 방정식의 세 근은 다음과 같다.

$$x = A + B, \quad -\frac{A+B}{2} + \frac{A-B}{2}\sqrt{-3}, \quad -\frac{A+B}{2} - \frac{A-B}{2}\sqrt{-3}$$

그리고 A 와 B 는 다음과 같다.

$$A = \sqrt[3]{-\frac{\beta}{2} + \sqrt{\frac{\beta^2}{4} + \frac{\alpha^3}{27}}} \quad (59)$$

$$B = -\sqrt[3]{\frac{\beta}{2} + \sqrt{\frac{\beta^2}{4} + \frac{\alpha^3}{27}}} \quad (60)$$

여기에서 (50)식과 (51)식을 비교하면 다음을 얻는다.

$$b = y \quad (61)$$

$$p = 3v_c \quad (62)$$

$$q = 3v_c^2 \quad (63)$$

$$r = -v_c^3 \quad (64)$$

이로부터 α 와 β 를 구하면 다음과 같다.

$$\alpha = \frac{1}{3}(9V_c^2 - 9V_c^2) = 0 \quad (65)$$

$$\beta = \frac{1}{27}(2p^3 - 9pq + 27r) = \frac{1}{27}(2 \times 27V_c^3 - 9 \times 3V_c^3 - 27V_c^3) = -2V_c^3 \quad (66)$$

(65)식과 (66)식을 이용해서 A 와 B 를 구하면 다음과 같다.

$$A = \sqrt[3]{-\frac{\beta}{2} + \sqrt{\frac{\beta^2}{4} + \frac{\alpha^3}{27}}} = \sqrt[3]{-\frac{\beta}{2} + \frac{\beta}{2}} = 0 \quad (67)$$

$$B = -\sqrt[3]{\frac{\beta}{2} + \sqrt{\frac{\beta^2}{4} + \frac{\alpha^3}{27}}} = \sqrt[3]{\frac{\beta}{2} + \frac{\beta}{2}} = \sqrt[3]{\beta} = \sqrt[3]{-2V_c^3} = \sqrt[3]{2} V_c \quad (68)$$

따라서 b 에 관한 표현식은 다음과 같아진다.

$$b = x - \frac{p}{3} = A + B - \frac{3V_c}{3} = 0 + \sqrt[3]{2} V_c - V_c = (2^{1/3} - 1) V_c \quad (69)$$

위의 식은 (46)식과 연립해서 다음과 같아진다.

$$b = (2^{1/3} - 1) \frac{RT_c}{3P_c} = 0.086640 \frac{RT_c}{P_c}$$

(70)

a 에 관한 표현식을 구하기 위해서 (48)식을 변형한다.

$$a = \frac{P_c T_c^{0.5}}{b} V_c^3 = \frac{P_c T_c^{0.5}}{(2^{1/3} - 1) V_c} V_c^3 = \frac{P_c T_c^{0.5}}{(2^{1/3} - 1)} \left(\frac{RT_c}{3P_c} \right)^2 = 0.427480 \frac{R^2 T_c^{2.5}}{P_c} \quad (71)$$

3.3.2 Redlich-Kwong 상태방정식의 변형

이제 van der Waals 상태방정식을 압축인자 Z 의 함수로 유도한 것처럼 Redlich-Kwong식의 경우에도 압축인자의 함수로 유도해 보자. 원식 (40)을 부피, v 에 관해서 정리하기 위해서 통분하면,

$$P = \frac{RT^{1.5} V(V+b) - a(V-b)}{(V-b)\sqrt{TV(V+b)}} \quad (72)$$

$$V^2(V-b) = \frac{RT}{P} V(V+b) - \frac{a}{P\sqrt{T}}(V-b) \quad (73)$$

$$V^3 - bV^2 = \frac{RT}{P} V^2 + \frac{bRT}{P} V - \frac{a}{P\sqrt{T}} V + \frac{ab}{P\sqrt{T}} \quad (74)$$

위의 (74)식을 정리하면 다음을 얻는다.

$$V^3 - \frac{RT}{P} V^2 + \left(\frac{a}{PV} - \frac{bRT}{P} - b^2 \right) V - \frac{ab}{PV} = 0 \quad (75)$$

위의 (75)식의 양변에 $\left(\frac{P}{RT} \right)^3$ 을 곱하면

$$\left(\frac{Pv}{RT} \right)^3 - \left(\frac{Pv}{RT} \right)^2 + \left(\frac{aP}{R^2 T^{2.5}} - \frac{bP}{RT} - \frac{b^2 P^2}{R^2 T^2} \right) \left(\frac{Pv}{RT} \right) - \frac{abP^2}{R^3 T^{3.5}} = 0 \quad (76)$$

위의 (76)식에서 $\frac{Pv}{RT} = Z$ 이므로, (76)식은 다음과 같다.

$$Z^3 - Z^2 + \left(\frac{aP}{R^2 T^{2.5}} - \frac{bP}{RT} - \frac{b^2 P^2}{R^2 T^2} \right) Z - \frac{abP^2}{R^3 T^{3.5}} = 0 \quad (77)$$

위의 (77)을 변형하면 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$Z^3 - (B+1)Z^2 + AZ - AB = 0 \quad (78)$$

위의 (78)식에서 A와 B는 각각 다음과 같다.

$$A = \frac{aP}{R^2 T^{2.5}} \quad (79)$$

$$B = \frac{bP}{RT} \quad (80)$$

3.4 Soave-Redlich-Kwong 상태방정식 (1972)

매개변수 a의 온도에 대한 의존성은 본질적으로 유체의 정확한 증기압 추산에 있어서 필수적인 부분이다. 순수성분에 대한 증기압 추산을 좀 더 개선하기 위해서 1955년에 Pitzer는 다음과 같은 편심인자에 관한 식을 제안하였다.

$$\omega = -1.0 - \log \left(P_r^{sat} \right)_{T_r=0.7} \quad (81)$$

위의 (81)식의 편심인자라고 하는 것은 순수한 성분의 끓는점, 분자량, 극성등의 특성을 포괄적으로 나타내 주는 인자라고 할 수 있다. 아래의 Table 3에는 여러 가지 순수한 성분들의 편심인자 값을 나타내었다. 아르곤이나 네

	T_c / K	P_c / bar	Z_c	ω
Methane	190.6	46.0	0.288	0.008
Ethane	305.4	48.8	0.285	0.098
Propane	369.8	42.5	0.281	0.152
N-butane	425.2	38.0	0.274	0.193
Acetic Acid	594.4	57.9	0.200	0.454
Argon	15.08	48.7	0.291	0.000
Neon	44.4	27.6	0.311	0.000
Carbon Dioxide	304.2	73.8	0.274	0.225
Water	647.3	220.5	0.229	0.344

온등과 같이 비활성 기체의 경우에는 그 값이 0이고 극성분자인 아세트산이나 물의 경우에는 편심인자 값이 영

에서 벗어나서 다소 큰 값을 나타낸다. 또한 노말 부탄과 같이 분자가 길어져서 원형에서 벗어날수록 편심인자 값은 커진다. 즉, 편심인자 값은 완전 구형과 비극성에서 벗어나는 정도에 따라서 그 값은 커진다.

SRK 상태방정식은 대다수의 공정모사기에 내장되어 있는 모델식으로 뒤이어 소개할 Peng-Robinson 상태방정식과 함께 탄화수소 계열의 상평형 추산에 가장 많이 쓰이는 모델식으로 Redlich-Kwong 식을 약간 수정하여 다음과 같이 표현된다.

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a \cdot \alpha}{V(V+b)} \quad (82)$$

위의 (82)식에서 α 함수는 Redlich-Kwong식을 변형하여 순수성분의 증기압을 좀 더 잘 추산하기 위해 편심인자의 함수로 도입한 것으로 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$\alpha = [1 + (0.48508 + 1.55171\omega - 0.15613\omega^2)(1 - \sqrt{T_r})]^2 \quad (83)$$

Soave에 의해서 변형된 Redlich-Kwong 상태방정식은 편심인자를 도입함으로써 van der Waals식이나 Redlich-Kwong식보다 액체의 증기압 추산의 정확성을 상당히 개선시켰다. 실제로 SRK 상태방정식을 이용해서 322K에서 Methyl Chloride의 증기압을 추산해 보면 10.61atm으로 실험치인 10.49atm과 매우 근사한 값을 산출해 낸다.

3.4.1 Soave-Redlich-Kwong 상태방정식의 매개변수 a 와 b 의 결정

SRK 상태방정식은 RK 상태방정식에서 a 대신에 $a\alpha$ 를 대입하기만 하면 되므로 a 와 b 매개변수의 유도과정은 RK 상태방정식의 경우와 완전히 같으므로 유도과정은 생략하고 결과만 적기로 한다.

$$a = 0.427480 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad (84)$$

$$b = 0.086640 \frac{RT_c}{P_c} \quad (85)$$

3.4.2 Redlich-Kwong 상태방정식의 변형

SRK 상태방정식에 대한 압축인자 Z 의 함수로의 유도도 Redlich-Kwong식의 유도과정과 완전히 같으므로 여기에서도 결과식만 쓰기로 한다.

$$Z^3 - (B+1)Z^2 + AZ - AB = 0 \quad (86)$$

위의 (86)식에서 A 와 B 는 각각 다음과 같다.

$$A = \frac{a\alpha P}{R^2 T^2} \quad (87)$$

$$B = \frac{bP}{RT} \quad (88)$$

3.5 Peng-Robinson 상태방정식 (1976)

앞 절에서 SRK 상태방정식은 RK 상태방정식에서 α 함수를 도입하므로써 유체의 증기압 추산은 상당히 개선

하였으나 임계 압축인자 값인 Z_c 는 0.333으로 실제 실험 데이터보다 너무 크게 예측되어 그 결과 액체의 밀도 계산에 큰 오차가 수반된다는 데에 착안하여 1976년에 캐나다의 Peng과 Robinson이 임계점에서의 압축인자 값을 0.3075가 되도록 Functional Form을 다음과 같이 변형하였다.

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a \cdot \alpha}{V(V+b) + b(V-b)} \quad (89)$$

위의 (89)식에서 Functional Form에 $b(V-b)$ 를 추가함으로써 액상의 부피 계산을 SRK 식보다 좀 더 개선하였다. PR 상태방정식은 현대의 공정모사기에서 SRK 상태방정식과 함께 널리 쓰이고 있다. 또한 편심인자의 향으로 표현된 α 함수는 다음과 같다.

$$\alpha = [1 + (0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2)(1 - \sqrt{T_r})]^2 \quad (90)$$

PR식은 Soave가 변형한 Redlich-Kwong 상태방정식보다 액상의 밀도 계산에서 탄소꺾수가 6개에서 10개 사이의 중간영역의 탄화수소 계열에 대해서 좀 더 우수하지만 여전히 액상의 밀도를 잘 추산하지 못하기 때문에, 비록 PR식이나 SRK식을 모사기에서 선정한다 하더라도 ASPEN PLUS에서는 Default로 Rackett Method를 PRO/II에서는 API Method를 액상의 밀도 계산에 사용하고 있다.

3.5.1 Peng-Robinson 상태방정식의 매개변수 a 와 b 의 결정

PR 상태방정식의 a 와 b 매개변수의 유도과정은 다소 복잡하므로 **부록 3에 첨부**하였다.

$$a = 0.45724 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad (91)$$

$$b = 0.07780 \frac{RT_c}{P_c} \quad (92)$$

3.5.2 Peng-Robinson 상태방정식의 변형

SRK 상태방정식에 대한 압축인자 Z 의 함수로의 유도도 Redlich-Kwong식의 유도과정과 완전히 같으므로 여기에서도 결과식만 쓰기로 한다.

$$Z^3 - (1 - B)Z^2 + (A - 3B^2 - 2B)Z - (AB - B^2 - B^3) = 0 \quad (93)$$

위의 (93)식에서 A와 B는 각각 다음과 같다.

$$A = \frac{a\alpha P}{R^2 T^2} \quad (94)$$

$$B = \frac{bP}{RT} \quad (95)$$

3.6 General Two Parameter Cubic Equation of State

지금까지 기술한 3차 상태방정식을 일반적으로 표시하면 다음 (96)식과 같이 표현할 수 있다.

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a \cdot \alpha}{V^2 + ubV + wb^2} \quad (96)$$

Table 4. 몇 가지 3차형 상태방정식에 대한 u 와 w 값과 Z_c

Equation	u	w	Z_c
van der Waals	0	0	0.375
Redlich-Kwong	1	0	0.333
Soave-Redlich-Kwong	1	0	0.333
Peng-Robinson	-2	-1	0.3075

위의 (96)식에서 u 와 w 값은 van der Waals, Redlich-Kwong, SRK 또는 PR 상태방정식에 대해서 각각 아래의 Table 4와 같이 쓸 수 있다.

위의 Table 4에 의하면 임계점에서의 압축인자 값이 모두 0.3을 넘는다. 그런데 실제 유체의 실험적인 임계 압축인자 값은 CH_4 가 0.2880, C_2H_6 가 0.2840이고 C_3H_8 이 0.2800으로 0.3을 넘지 않는다. 하지만 SRK 상태방정식이나 PR 상태방정식이 대다수의 화학공정 모사기에서 여전히 사용되고 있는데 그 이유는 화학공정의 모사에 있어서 중요한 것은 K-value의 정확한 추산이지 액체의 밀도 계산이 아니기 때문이다. 또한 앞에서 밝힌 바와 같이 SRK나 PR식을 선정한다 하더라도 PRO/II에서는 액체의 밀도 계산에 API Method를 ASPEN PLUS에서는 Rackett Method를 Default로 사용하고 있다.

지금까지 제시한 Two Parameter 삼차형 상태방정식 이외에 임계점에서의 압축인자 값을 성분에 의존적으로 정의한 Three Parameter 삼차형 상태방정식도 많이 제안되고 있으나 이는 액체의 밀도 추산에 있어서는 다소 정확도가 개선되기는 하나 순수 성분의 증기압이나 혼합물의 K-value 계산에 있어서는 Two Parameter 삼차형 상태방정식보다 그다지 큰 개선효과를 내지 못한다. 그리고 Three Parameter 삼차형 상태방정식은 본 고에서 주로 사용하고 있는 ASPEN PLUS나 PRO/II에서 모델로 내장되어 있지 않으므로 여기서는 자세한 소개는 생략하기로 한다.

3.7 Alpha Formulations

삼차형 상태방정식의 온도에 의존적인 $a(T)$ 는 다시 쓰면 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$a(T) = a(T_c)\alpha(T) \tag{97}$$

위의 (97)식에서 분자간의 인력을 나타내는 온도에 의존적인 $a(T)$ 를 두 항의 곱으로 표시하는 이유는 다음과 같다. 우선 (83)식에 나타난 Soave의 Original Alpha Form은 틀렸다. 그 이유는 (83)식은 원리상 2차 방정식이므로 포물선의 모양을 갖는데 이는 환산온도가 증가하면 $a(T)$ 는 다시 증가하는데 이렇게 되면 온도가 증가하면 분자간의 상호작용 에너지가 다시 증가하게 되어 실상과 맞지 않는다. 다음 Fig. 3을 보자. 아래 Fig. 3은 수소에 대한 Alpha 값을 수소의 환산온도의 함수로 나타낸 것이다. 수소는 임계온도가 낮기 때문에 수소를 많이 사용하고 온도가 높은 NCC 공정의 경우에는 Original Alpha Form이 맞지 않을 수 있다. 두 번째 이유는 (83)식의 Omega값 앞의 계수들의 Regression에 참여한 성분들이 주로 탄화수소와 이산화탄소, 질소 등 약 20여 가지로 제한되어 있기 때문에 SRK나 PR 식과 같은 상태방정식의 적용을 비이상성이 강한 Chemical Compounds들이 상평형을 예측하는데 사용하는 것을 제한해 왔다. 따라서 현재부터의 추세는 새로운 Alpha Form을 여러 가지로 제안해서 순수 성분의 온도에 따른 실험적인 증기압을 Regression해서 그 계수들을 성분에 의존적인 값으로 새로이 정의하는 경향이다. 새로운 Alpha Form이 갖추어야 할 기본적인 조건들은 다음과 같다.

1. The α function must be finite and positive for all temperatures.

2. The α function must equal unity at the critical point.
3. The α function must approach a finite value as the temperature approaches infinity.

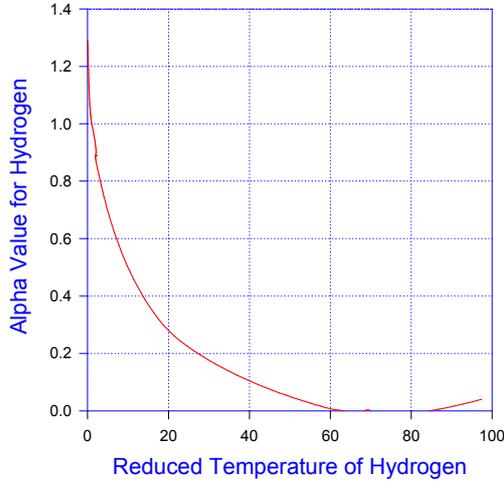


Fig. 4 Soave's Original Alpha Form

최초의 Alpha Form은 바로 Redlich-Kwong식의 Alpha Form으로 다음과 같이 주어진다.

Table 5. 11 Alpha Formulations built in PRO/II

Form	Equation	Reference
01	$\alpha = [1 + C_1(1 - T_r^{0.5})]^2$	Soave (1972)
02	$\alpha = [C_1 + C_2(1 - T_r^{C_3})]^2$	Peng-Robinson (1980)
03	$\alpha = 1 + (1 - T_r) \left(C_1 + \frac{C_2}{T_r} \right)$	Soave (1979)
04	$\alpha = \exp[C_1(1 - T_r^{C_2})]$	Boston-Mathias (1980)
05	$\alpha = T_r^{2(C_2-1)} \exp[C_1(1 - T_r^{2C_2})]$	Twu (1988)
06	$\alpha = T_r^{C_3(C_2-1)} \exp[C_1(1 - T_r^{C_2C_3})]$	Twu-Bluck-Cunningham-Coon (1991)
07	$\alpha = \exp\left[\frac{2C_1}{1+C_1} (1 - T_r^{(C_1+1)/2}) \right]$	Alternative for form (04)
08	$\alpha = T_r^{C_3} \exp[C_1(1 - T_r^{C_2})]$	Alternative for form (06)
09	$\alpha = [1 + C_1(1 - T_r^{0.5}) + C_2(1 - T_r^{0.5})^2 + C_3(1 - T_r^{0.5})^3]^2$	Mathias-Copeman (1983)
10	$\alpha = [1 + C_1(1 - T_r^{0.5}) + C_2(1 - T_r)(0.7 - T_r)]^2$	Mathias (1983)
11	$\alpha = \exp[C_1(1 - T_r) + C_2(1 - T_r^{0.5})^2]$	Melhem-Siani-Goodwin (1989)

$$\alpha(T) = \frac{1}{\sqrt{T_r}} \quad (98)$$

PRO/II 화학공정 모사기에는 다음 Table 5와 같이 11가지 Alpha Form을 내장하고 있다.

위의 Table 5에 내장되어 있는 11개의 Alpha Form 중에서 (06) Alpha Form을 이용해서 벤젠과 물 및 에탄올의 온도에 따른 실험적인 증기압을 잘 추산하는 계수 C_1 , C_2 와 C_3 를 정하고 실험치와의 비교를 Fig. 5에 나타내었다.

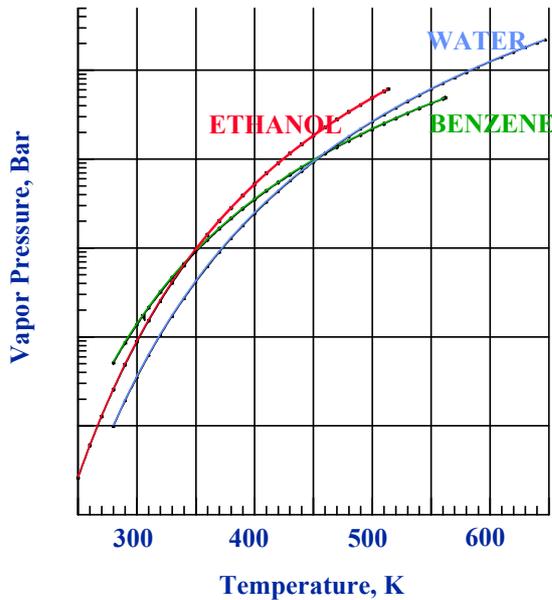


Fig. 5 물, 에탄올, 벤젠의 실험적인 증기압과 Alpha Form (06)을 이용한 추산

위의 Fig. 5에서처럼 물, 에탄올, 벤젠의 증기압을 새로운 Alpha Form을 사용해서 상태방정식으로 추산하는 이유는 다음과 같다. 원래 물과 에탄올은 공비점을 형성하기 때문에 벤젠과 같은 공비점 분리제를 사용해서 공비증류공정으로 순수한 무수 에탄올을 생산하는 공정의 모사는 NRTL이나 UNIQUAC과 같은 활동도계수 모델식을 이용해서 모사를 수행해 왔으나 이러한 전통적으로 액체 활동도계수 모델식으로 모사하는 영역을 침범하기 위한 기초작업이라고 보아야 할 것이다. 이러한 상태방정식 모델을 이용해서 공비증류공정을 완벽히 모사하기에는 아직 한계가 있으나 만일 상압 근처에서 물-에탄올-벤젠 사이의 삼성분계 액액 상분리 현상을 잘 추산한다면 앞으로 조만간 액체 활동도계수 모델식을 이용하여 모사하는 영역을 많이 대체하지 않을까 생각되어진다.

3.8 Mixing Rules

삼차형 상태방정식(SRK와 PR식)을 다양한 계의 혼합물의 기액 평형의 추산에 이용하기 위한 기초작업을 각각의 순수성분의 증기압을 잘 추산하는 새로운 Alpha Form의 제안이었다면 실제로 혼합물의 K-value를 잘 맞추기 위한 작업은 새로운 Mixing Rule의 개발일 것이다. 본 고에서는 주로 SRK와 PR 상태방정식의 혼합규칙에 대해서 다루게 될 것이므로 매개변수 a 와 b 에 대한 혼합규칙의 첫 번째 단계로써 다음의 (99)식과 (100)식을 생각하자.

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij} \quad (99)$$

$$b = \sum_i x_i b_i \quad (100)$$

여기에서 x_i 는 i 성분의 몰분율을 나타낸다. 이 절에서는 다음의 6가지 혼합규칙을 다루게 된다.

- Conventional Quadratic Mixing Rule (Original SRK and PR)
- Panagiotopoulos & Reid Mixing Rule (SRK and PR)
- Huron & Vidal Mixing Rule (SRKH and PRH)
- Kabadi & Danner Mixing Rule (SRKKD)
- Modified Panagiotopoulos & Reid Mixing Rule (SRKM and PRM): 1990
- Twu, Bluck, Cunningham & Coon Mixing Rule (SRKS): 1992

3.8.1 Conventioanl Quadratic Mixing Rule

앞서 도입한 (9)식에서 출발한다.

$$\ln \widehat{\phi}_i = -\ln Z - \int_{\infty}^V \left[\left(\frac{\partial(nZ)}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_{j \neq i}} - 1 \right] \frac{dV}{V} \quad (9)$$

먼저 Soave-Redlich-Kwong 식에 대해서 적용하기 위해 (82)식의 SRK 상태방정식을 변형해서 쓰면,

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v(v+b)} \quad (101)$$

와 같아진다. (101)식의 양변에 $-\frac{V}{RT}$ 을 곱하면 다음을 얻는다.

$$Z = \frac{v}{v-b} - \frac{a/RT}{(v+b)} \quad (102)$$

그런데 여기에서 매개변수 a 와 b 는 다음과 같다. 순수성분과 혼합물에 대해서 다음과 같이 정의한다.

$$a = a(T_c) \cdot \alpha(T_r, \omega) \quad (103)$$

$$\alpha = [1 + \beta(1 - T_r^{0.5})]^2 \quad (104)$$

$$T_r = T/T_c \quad (105)$$

$$\beta = 0.480 + 1.574\omega - 0.176\omega^2 \quad (106)$$

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij} \quad (107)$$

$$b = \sum_i x_i b_i \quad (108)$$

$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) \quad (109)$$

(101)식의 표현식에서 nZ 가 있으므로 이를 Soave-Redlich-Kwong식에 적용하기 위해 양변에 n 을 곱한다.

$$nZ = \frac{V}{v-b} - \frac{na/RT}{(v+b)} \quad (110)$$

여기에서 $V = nv$ 이다. 또한, (110)식의 우변의 각 항의 분자와 분모항에 몰수 n 을 곱하면 다음을 얻는다.

$$nZ = \frac{nV}{V-nb} - \frac{n^2a/RT}{(V+nb)} \quad (110)$$

편의상 하첨자, $T, V, n_{j \neq i}$ 를 생략한다.

$$\begin{aligned} \frac{\partial(nZ)}{\partial n_i} &= \frac{V(V-nb) + nV \frac{\partial(nb)}{n_i}}{(V-nb)^2} \\ &\quad - \frac{\frac{1}{RT} \frac{\partial(n^2a)}{\partial n_i} (V+nb) - \frac{n^2a}{RT} \frac{\partial(nb)}{\partial n_i}}{(V+nb)^2} \end{aligned} \quad (111)$$

위의 (111)식으로부터 원식의 적분기호 안의 식을 구하면 다음과 같다.

$$\begin{aligned} \frac{\partial(nZ)}{\partial n_i} - 1 &= \frac{nbV - (nb)^2 + nV \frac{\partial(nb)}{\partial n_i}}{(V-nb)^2} \\ &\quad - \frac{\frac{1}{RT} \frac{\partial(n^2a)}{\partial n_i}}{(V-nb)} + \frac{\frac{n^2a}{RT} \frac{\partial(nb)}{\partial n_i}}{(V+nb)^2} \end{aligned} \quad (112)$$

여기에서

$$b = \sum_i x_i b_i = \frac{1}{n} \sum_i n_i b_i \quad (113)$$

$$nb = \sum_i n_i b_i \quad (114)$$

그러면 위의 (114)식을 미분해 보자.

$$\frac{\partial(nb)}{\partial n_i} = \frac{\partial}{\partial n_i} (\sum_i n_i b_i) = b_i \quad (115)$$

또한 a 에 대해서도 미분을 구해 보면 다음과 같은 과정을 거친다.

$$a = \sum_i x_i x_j a_{ij} = \frac{1}{n^2} \sum_i n_i n_j a_{ij} \quad (116)$$

$$n^2 a = \sum_i n_i n_j a_{ij} \quad (117)$$

$$\begin{aligned} \sum_i \sum_j n_i n_j a_{ij} &= n_1 n_1 a_{11} + n_1 n_2 a_{12} + \dots + n_1 n_j a_{1j} + \dots \\ &\quad + n_2 n_1 a_{21} + n_2 n_2 a_{22} + \dots + n_2 n_j a_{2j} + \dots \\ &\quad + \dots \\ &\quad + n_j n_1 a_{j1} + n_j n_2 a_{j2} + \dots + n_j n_j a_{jj} + \dots \\ &\quad + \dots \end{aligned} \quad (118)$$

위의 (118)식을 미분하면 다음을 얻는다.

$$\begin{aligned} \frac{\partial(n^2a)}{\partial n_i} &= \frac{\partial(n_1 n_j a_{1j})}{\partial n_i} + \frac{\partial(n_2 n_j a_{2j})}{\partial n_i} + \dots + \frac{\partial(n_j n_j a_{jj})}{\partial n_i} + \\ &\quad + \frac{\partial(n_j n_1 a_{j1})}{\partial n_i} + \frac{\partial(n_j n_2 a_{j2})}{\partial n_i} + \dots \end{aligned} \quad (119)$$

위의 (119)식을 다시 정리하면 다음을 얻는다.

$$\begin{aligned}\frac{\partial(n^2a)}{\partial n_i} &= n_1 a_{1i} + n_2 a_{2i} + \dots + 2n_i a_{ii} (= n_i a_{ii} + n_i a_{ii}) \\ &= n_1 a_{1i} + n_2 a_{2i} + \dots\end{aligned}\quad (120)$$

위의 (120)식은 다음과 같이 일반화할 수 있다.

$$\frac{\partial(n^2a)}{\partial n_i} = \sum_{j=1}^N n_j a_{ji} + \sum_{j=1}^N n_j a_{ij} \quad (121)$$

여기에서 $a_{ij} = a_{ji}$ 이다. (One fluid mixing rule) 그러면 위의 (121)식은 다음과 같이 된다.

$$\frac{\partial(n^2a)}{\partial n_i} = 2 \sum_{j=1}^N n_j a_{ij} = 2n \sum_{j=1}^N x_j a_{ij} = 2n \bar{a}_i \quad (122)$$

where: $\bar{a}_i = \sum_{j=1}^N x_j a_{ij}$ 로 정의한다.

정리하면 다음을 얻는다.

$$\begin{aligned}\frac{\partial(nZ)}{\partial n_i} - 1 &= \frac{nbV - (nb)^2 + nV(-b + 2\bar{b}_i)}{(V - nb)^2} \\ &\quad - \frac{2n\bar{a}_i/RT}{(V - nb)} + \frac{n^2a/RT(2\bar{b}_i - b)}{(V + nb)^2}\end{aligned}\quad (123)$$

위의 (123)식을 다시 정리하면 다음을 얻는다.

$$\begin{aligned}\frac{\partial(nZ)}{\partial n_i} - 1 &= \frac{2n\bar{b}_iV}{(V - nb)^2} - \frac{(nb)^2}{(V - nb)^2} \\ &\quad - \frac{2n\bar{a}_i/RT}{(V + nb)} + \frac{n^2a/RT(2\bar{b}_i - b)}{(V + nb)^2}\end{aligned}\quad (124)$$

원식에서 $\left[\frac{\partial(nZ)}{\partial n_i} - 1\right] \frac{1}{V}$ 을 구하기 위해 (124)식의 양변에 $\frac{1}{V}$ 를 곱하면 다음을 얻는다.

$$\begin{aligned}\left[\frac{\partial(nZ)}{\partial n_i} - 1\right] \frac{1}{V} &= \frac{2n\bar{b}_i}{(V - nb)^2} - \frac{(nb)^2}{V(V - nb)^2} - \frac{2n\bar{a}_i/RT}{V(V + nb)} \\ &\quad + \frac{n^2a/RT(2\bar{b}_i - b)}{V(V + nb)^2}\end{aligned}\quad (125)$$

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 (125)식의 우변을 각 항마다 적분해 보자.

$$\cdot \int_{\infty}^V \frac{2nb_i}{(V-nb)^2} dV = - \left. \frac{2nb_i}{V-nb} \right|_{\infty}^V = - \frac{2n\bar{b}_i}{V-nb} = - \frac{2b_i}{v-b} \quad (126)$$

$$\begin{aligned} \cdot \int_{\infty}^V \frac{(nb)^2}{V(V-nb)^2} dV &= (nb)^2 \left[\frac{1}{-nb(V-nb)} - \frac{1}{(-nb)^2} \ln\left(\frac{V-nb}{V}\right) \right] \Big|_{\infty}^V \\ &= - \frac{b}{v-b} - \ln\left(\frac{v-b}{v}\right) \end{aligned} \quad (127)$$

$$\cdot \int_{\infty}^V \frac{2n\bar{a}_i/RT}{V(V+nb)} dV = - \left(\frac{2n\bar{a}_i}{RT} \right) \left(\frac{1}{nb} \right) \ln\left(\frac{V+nb}{V}\right) = - \frac{2\bar{a}_i}{bRT} \ln\left(\frac{v+b}{v}\right) \quad (128)$$

$$\begin{aligned} \cdot \int_{\infty}^V \frac{\frac{n^2a}{RT}(b_i)}{V(V+nb)^2} dV &= \frac{\frac{n^2a}{RT}(b_i)}{(nb)(V+nb)} - \frac{\frac{n^2a}{RT}(b_i)}{(nb)^2} \ln\left(\frac{V+nb}{V}\right) \\ &= \frac{ab_i}{bRT} \frac{1}{(v+b)} - \frac{ab_i}{b^2RT} \ln\left(\frac{v+b}{v}\right) \end{aligned} \quad (129)$$

(125)식을 원식에 대입해서 다시 쓰면 다음과 같다.

$$\begin{aligned} \ln \widehat{\Phi}_i &= - \ln Z - \int_{\infty}^V \left[\frac{\partial(nZ)}{\partial n_i} - 1 \right] \frac{dV}{V} \\ &= - \ln Z - \int_{\infty}^V \frac{2nb_i}{(V-nb)^2} dV + \int_{\infty}^V \frac{(nb)^2}{V(V-nb)^2} dV \\ &\quad + \int_{\infty}^V \frac{2n\bar{a}_i/RT}{V(V+nb)} dV - \int_{\infty}^V \frac{n^2ab/RT}{V(V+nb)^2} dV \end{aligned} \quad (130)$$

앞서 유도한 식들을 원식에 대입하면 다음을 얻는다.

$$\begin{aligned} \ln \widehat{\Phi}_i &= - \ln Z + \frac{b_i}{v-b} - \frac{b}{v-b} - \ln \frac{v-b}{v} + \frac{2\bar{a}_i}{bRT} \ln\left(\frac{v+b}{v}\right) \\ &\quad - \frac{ab_i}{bRT} \frac{1}{(v+b)} + \frac{ab_i}{b^2RT} \ln\left(\frac{v+b}{v}\right) \end{aligned} \quad (131)$$

위의 (131)내의 우변의 항들을 다음과 같이 정리해 보자.

$$- \ln Z - \ln \frac{v-b}{v} = - \ln \left(\frac{PV}{RT} \cdot \frac{v-b}{v} \right) = - \ln \frac{P(v-b)}{RT} \quad (132)$$

$$\begin{aligned} \frac{b_i}{v-b} - \frac{b}{v-b} - \frac{ab_i}{bRT} \frac{1}{(v+b)} &= \frac{b_i-b}{v-b} - \frac{ab_i}{bRT} \frac{1}{(v+b)} \\ &= \frac{b_i-b}{b} \left(\frac{b}{v-b} - \frac{a/RT}{v+b} \right) = \frac{b_i-b}{b} (Z-1) \end{aligned} \quad (133)$$

$$\frac{2\bar{a}_i}{bRT} \ln\left(\frac{v+b}{v}\right) + \frac{ab_i}{b^2RT} \ln\left(\frac{v+b}{v}\right) = \frac{a}{bRT} \left[\frac{2\bar{a}_i}{a} - \frac{b_i}{b} \right] \ln\left(\frac{v+b}{v}\right) \quad (134)$$

최종적으로 SRK식에 적용한 혼합물의 퓨게시티 계수 표현식은 다음과 같다.

$$\ln \widehat{\phi}_i = - \ln \frac{P(v-b)}{RT} + \frac{b_i}{b}(Z-1) + \frac{a}{bRT} \left(\frac{2\overline{a}_i}{a} - \frac{b_i}{b} \right) \ln \left(\frac{v+b}{v} \right) \quad (135)$$

여기에서, $\overline{a}_i = \sum_j x_j a_{ij}$ 이다.

최종적으로 SRK 상태방정식에 적용한 van der Waals One Fluid Mixing Rule은 다음과 같이 표현된다.

$$\ln \widehat{\phi}_i = - \ln \frac{P(v-b)}{RT} + \frac{b_i}{b}(Z-1) + \frac{a}{bRT} \left[\frac{2\overline{a}_i}{a} - \frac{b_i}{b} \right] \ln \left(\frac{v+b}{v} \right) \quad (136)$$

또한 PR 상태방정식에 적용한 van der Waals One Fluid Mixing Rule은 다음과 같이 표현된다.

$$\ln \widehat{\phi}_i = \frac{b_i}{b}(Z-1) - \ln \frac{P(v-b)}{RT} + \frac{a}{2\sqrt{2}bRT} \left(\frac{2\overline{a}_i}{a} - \frac{b_i}{b} \right) \ln \frac{v+(1-\sqrt{2})b}{v+(1+\sqrt{2})b} \quad (137)$$