

# Separation Principles (Thermodynamics)

# 혼합물의 분리

- 반응혼합물에서 원하는 물질을 얻거나 제거할 필요성이 있다.
- 부가가치를 높이기 위해, 에너지를 추출하기 위해 또는 환경문제 대응하기 위함.
- 어떻게 분리하는가? 성분분리시 상평형을 고려한다
- 평형 : 조성의 차이, 변화 driving force를 열역학이 제공
- 속도 : 평형1 에서 평형2 까지의 도달시간, 얼마나 빨리 평형에 도달하는가?
- 열역학의 기본법칙 :
  - 제 0법칙 : 절대온도 0 K 에서 엔트로피는 0이다.
  - 제1법칙 (에너지 보존법칙 : 제한조건)
  - 제2법칙 (진화의 법칙)
  - 제3법칙 : 온도

# Fundamental equations for open system

$$dU = TdS - PdV + \sum_i \mu_i dn_i$$

$$dH = TdS + VdP + \sum_i \mu_i dn_i$$

$$dA = -SdT - PdV + \sum_i \mu_i dn_i$$

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i$$

# Partial molar Gibbs free energy

- 평형상태에 있는  $\alpha, \beta$  phase 로 구성된 닫힌 계의 경우 평형조건은 각 상의 온도와 압력이 같고 chemical potential이 같아야 한다. 이 경우 계의 Gibbs free energy는 최소값을 갖는다.

$$\mu_i(T, P, \{x_i\}) = \mu_i^0(T, P^0, \{x_i^0\}) + \dots$$

$$\sum_i \mu_i^\alpha dn_i^\alpha + \sum_i \mu_i^\beta dn_i^\beta = 0$$

$$dn_i^\alpha + dn_i^\beta = 0$$

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta \quad (i = 1, 2, \dots, N)$$

- Partial molar Gibbs energy = chemical potential

$$\bar{G}_i \equiv \mu_i = \left( \frac{\partial(nG)}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_j}$$

- Gibbs/Duhem equation

$$\left( \frac{\partial M}{\partial P} \right)_{T,x} dP + \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_{P,x} dT - \sum_i x_i d\bar{M}_i = 0$$

- 온도와 압력이 일정할 경우 다음 식이 적용가능하고

$$\sum_i x_i d\bar{M}_i = 0 \quad (\text{const } T, P)$$

$$\bar{M}_1 = M + x_2 \frac{dM}{dx_1} \qquad \bar{M}_2 = M - x_1 \frac{dM}{dx_1}$$

# Fugacity and Fugacity Coefficient

- fugacity coefficient  $\phi_i$  of species,

$$G_i^R = G_i - G_i^{ig} = RT \ln \frac{f_i}{P} = RT \ln \phi_i$$

- Fundamental residual-property relation

$$d\left(\frac{nG^R}{RT}\right) = \frac{nV^R}{RT} dP - \frac{nH^R}{RT^2} dT + \sum_i \frac{\bar{G}_i^R}{RT} dn_i$$

$$G^R / RT \quad \text{이} \quad \ln \hat{\phi}_i$$

관한 부분성질이라는 점을 이용하면 다음 관계식들을 쉽게 유도할 수 있다.

$$\left(\frac{\partial \ln \hat{\phi}_i}{\partial T}\right)_{P,x} = -\frac{\bar{H}_i^R}{RT^2} \quad \left(\frac{\partial \ln \hat{\phi}_i}{\partial P}\right)_{T,x} = \frac{\bar{V}_i^R}{RT}$$

- Fugacity coefficient의 압력의존성은 residual partial volume을 알면된다.

$$\ln \hat{\phi}_i = \int_0^P \frac{\bar{V}_i^R}{RT} dP \quad (\text{const. } T, x)$$

따라서 PVT data 나 상태방정식을 이용하면 fugacity coefficient를 구할 수 있다.

- 이상기체는 기체거동을 설명하는 유용한 모델이며 실제기체의 현상을 비교하는 기준이 된다. 실제용액의 거동을 비교하는 기준으로 이상용액을 정하고 이곳에서는 과잉물성(excess property)를 도입한다.

- 이상용액의 경우에 다음 식이 성립된다.

$$\bar{G}_i^{ig} = G_i + RT \ln x_i$$

- 이 식을 이용하여 다음 식들이 유도된다.

$$\bar{H}_i^{id} = H_i \qquad \bar{V}_i^{id} = V$$

- 이상용액에서 각 성분의 fugacity는 그 순수성분의 fugacity의 몰분율에 비례한다.
- 보통 액체용액은 이상기체 거동으로부터의 편차가 아닌 이상용액 거동으로부터의 편차를 측정함으로써 잘 다루어진다
- 만일 M이 어떤 열역학적 extensive property의 단위몰당 값을 나타낸다면 과잉물성치(excess property)는 실제용액에의 물성값과 같은 온도, 압력, 조성의 이상용액의 값과의 차이로 정의된다.

$$M^E = M - M^{id}$$

# 활동도계수(activity coefficient)

$$\overline{G}_i^E = RT \ln \gamma_i \quad \gamma_i \equiv \frac{\hat{f}_i}{x_i f_i}$$

$G^E$  와  $x_1$  은 포물선 모양을 보인다.

과잉물성  $M^E$  는 보통 등몰조성 근처에서 극값을 갖는다

이러한 과잉물성치의 변화는 분자의 크기와 모양, 분자간의 상호력 (hydrogen bonding에 의한 solvation 또는 association, charge-transfer complexing), 전해질의 존재 등에 의해서 다양한 양상을 보인다

# Liquid-Phase Properties from VLE Data

- 저압 기액상평형의 경우에 기상은 일반적으로 이상기체로 가정할 수 있고 이 경우 기상성분의 퓨개시티 계수는 1로 가정한다. 따라서 액상성분의 퓨개시티는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\hat{f}_i' = y_i P$$

- 용액 중 한 성분의 활동도 계수란 같은 온도 압력 및 조성하에서 Lewis /Randall 법칙에 따른 값과 실제 퓨개시티 값의 비이다.

$$\gamma_i = \frac{\hat{f}_i}{x_i f_i} = \frac{\hat{f}_i}{\hat{f}_i^{id}}$$

- 저압 기액 상평형 실험 데이터로부터 활동도계수를 구하기 위해서 다음 식이 적당하다

$$\gamma_i = \frac{y_i P}{x_i f_i} = \frac{y_i P}{x_i P_i^{sat}} \quad (i = 1, 2, \dots, N)$$

- 헨리 상수는 다음과 같이  $x_i \rightarrow 0$  일 때

$\hat{f}_i - vs - x_i$  의 기울기이다.

$$\lim_{x_i \rightarrow 0} \frac{\hat{f}_i}{x_i} = \left( \frac{d\hat{f}_i}{dx_i} \right)_{x_i=0} \equiv k_i$$

헨리상수는  $x_i$  가 작을 때 값이다.

# Lewis/Randall rule

- 이 식은 Lewis/Randall rule의 정확한 표현식이며 1 근처의 값에서 올바른 표현식이다.

$$\left( \frac{d\hat{f}_1}{dx_1} \right)_{x_1=1} = f_1$$

- 이성분계의 과잉깁스에너지는 다음과 같이 주어진다

$$\frac{G^E}{RT} = x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2$$

- 용액내에 존재하는 성분이 순수해질 때( $x_i \rightarrow 1$ ) 값은 0이 되고 반대의 극한점  $x_i \rightarrow 0$ 일 때 즉 무한희석 상태일 때  $\ln \gamma_i$ 는 유한한 값을 갖고  $\ln \gamma_i^\infty$ 로 나타낸다.

# Data Reduction

- Margules 식
- VLE data를 간단한 Gibbs 모델로 나타냄.

$$\frac{G^E}{x_1 x_2 RT} = A_{21} x_1 + A_{12} x_2$$

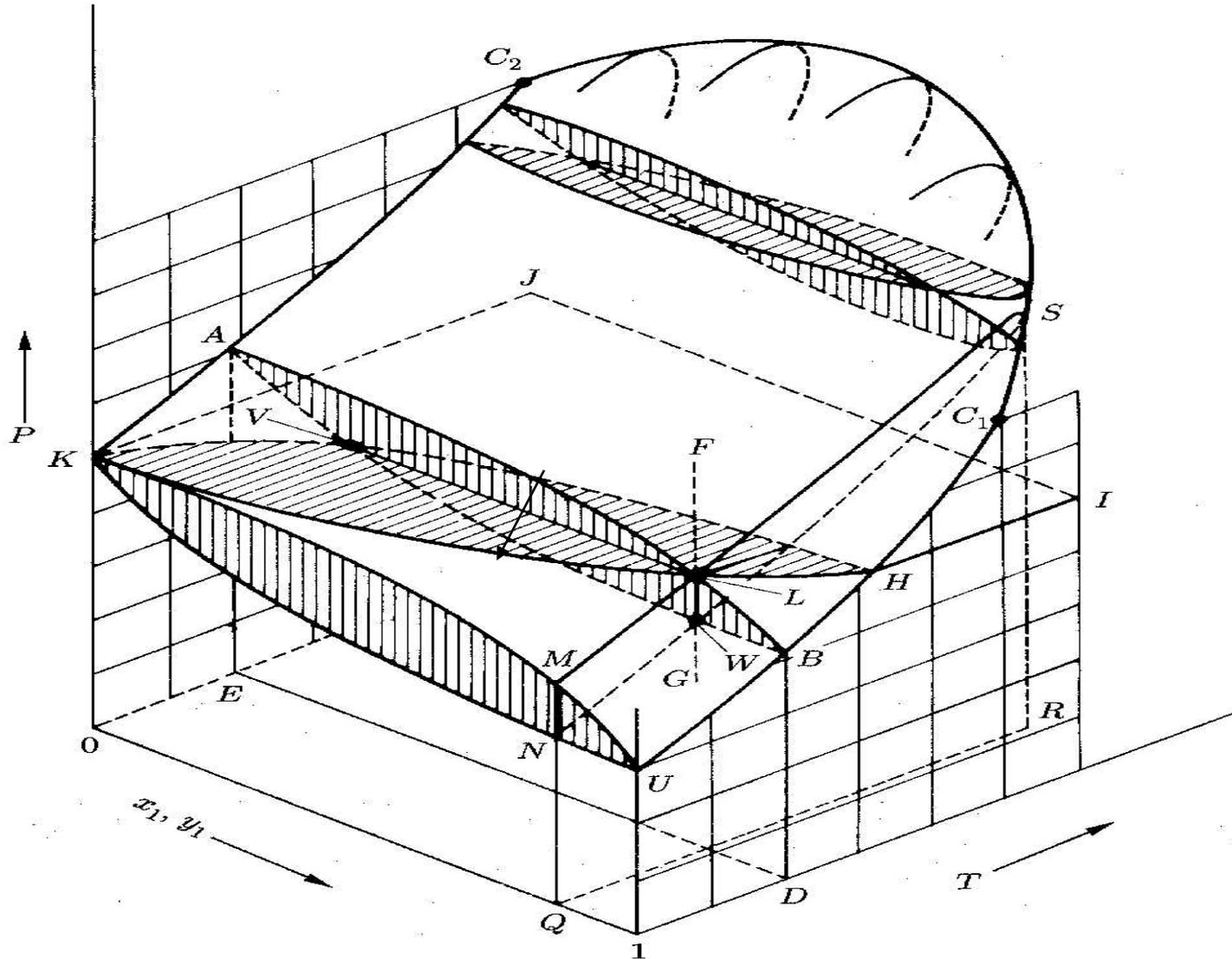
$$\ln \gamma_1 = \left[ \frac{\partial (nG^E / RT)}{\partial n_1} \right]_{P, T, n_2} = x_2^2 [A_{12} + 2(A_{21} - A_{12})x_1]$$

$$\ln \gamma_2 = \left[ \frac{\partial (nG^E / RT)}{\partial n_2} \right]_{P, T, n_1} = x_1^2 [A_{21} + 2(A_{12} - A_{21})x_2]$$

# Local Composition Model

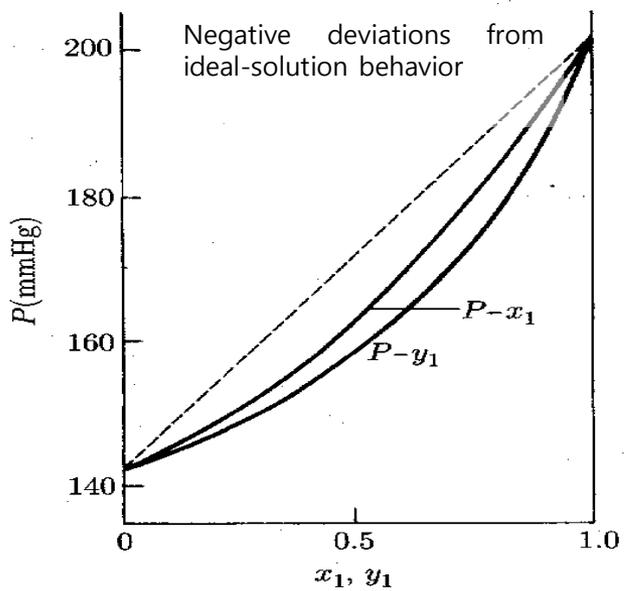
- Wilson Model : 2성분계에 대해 2개의 매개변수를 가지며 비교적 혼합물의 거동을 잘 설명하나 액액상평형의 경우에 사용하지 않는다.
- NRTL(Non-Random Two Liquid) : 2성분계에 대하여 3개의 매개변수를 갖고 있으며 액액상평형에도 적용될 수 있다.
- UNIQUAC(Universal Quasi-Chemical Theory) : 서로 다른 크기의 분자를 갖는 혼합물에 대하여 Guggenheim의 이론을 확장한 식으로 2개의 매개변수를 갖는다.

# VLE : Qualitative Behavior

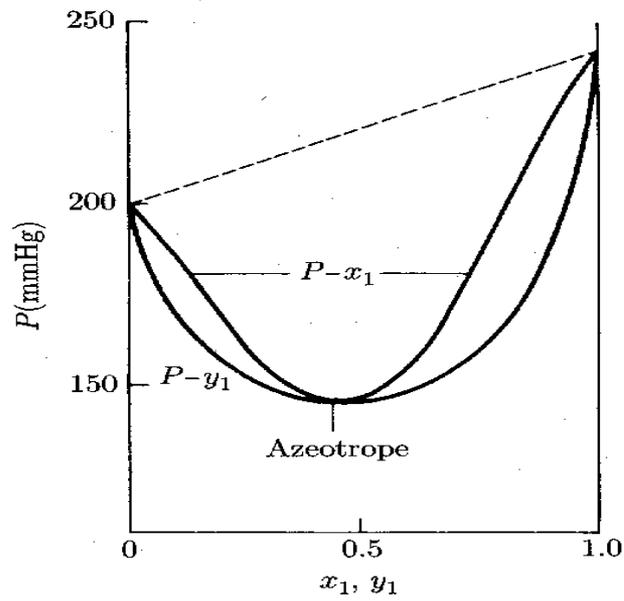


# Figure caption on the previous figure

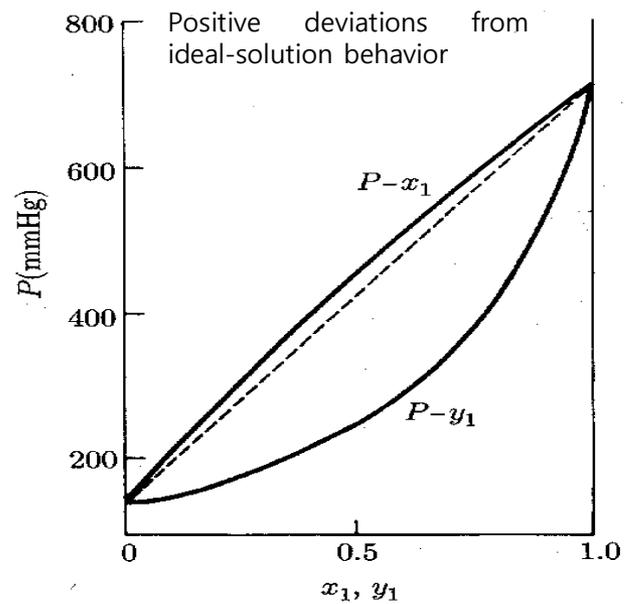
- Under surface : Saturated vapor state
- Upper surface : Saturated liquid state
- Vapor pressure vs. T curve for species 1
- Vapor pressure vs. T curve for species 2
- Critical locus : the points at which vapor and liquid phases in equilibrium become identical
- F : subcooled liquid
- L : bubble point
- W : dew point
- G : superheated vapor
- Line VL : tie line



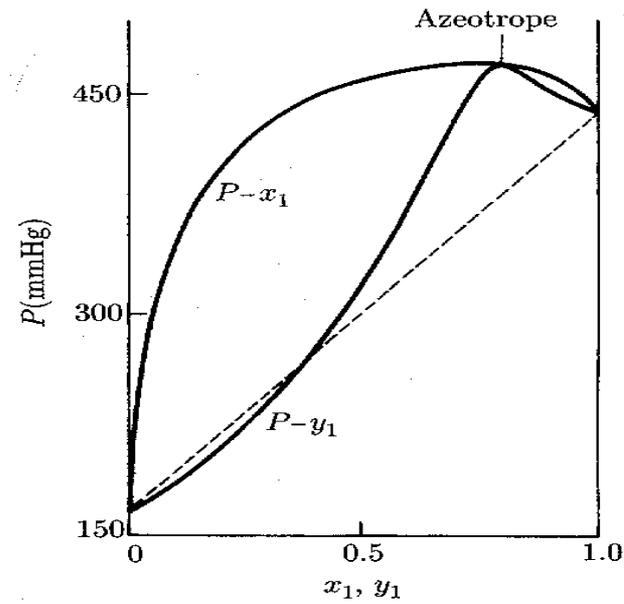
(a)



(b)



(c)



(d)

# The Gamma/Phi Formulation of VLE

- 증기혼합물과 용액이 평형상태에 있을 때

$$\hat{f}_i^v = \hat{f}_i^l$$

$$y_i \hat{\phi}_i P = x_i \gamma_i f_i$$

- 좌변의 퓨개시티계수는 증기상, 우변의 활동도계수와 퓨개시티는 액상을 나타내므로 상첨자 v와 l을 표시하지 않는다. 이러한 상평형 계산법을 일반적으로 gamma/phi 법이라고 한다

- 증기상을 활동도계수로 나타내지 않는 것은 일반적으로 활동도계수 모델은 압력의 영향을 고려하지 않는데 비하여 증기상은 압력의 영향이 비교적 크기 때문이다.
- 증기상의 퓨개시티계수를 구하기 위해서는 상태방정식이 필요하며 액상의 활동도계수를 구하기 위해서는 과잉깁스모델(또는 활동도계수모델)을 필요로 한다.

$$y_i \Phi_i P = x_i \gamma_i P_i^{sat} \quad (i = 1, 2, \dots, N)$$

$$\Phi_i \equiv \frac{\hat{\phi}_i}{\phi_i^{sat}} \exp \left[ -\frac{V_i^l (P - P_i^{sat})}{RT} \right]$$

- 중저압의 영역에서 Poynting factor는 거의 1의 값을 가지며 우변의 증기압을 구하기 위해서는 Antoine 식을 주로 이용한다.
- 퓨개시티계수를 구하기 위해서는 중저압의 조건에서는 Virial equation으로 비교적 정확한 값을 구할 수 있다. 이러한 방법은 2성분계 뿐이 아니라 다성분계로도 확장이 가능하다.