Chap. 12 VLE AT LOW TO MODERATE PRESSURES

12. 1 The Nature of Equilibrium

평형은 계의 거시적 성질들이 시간에 따라 변하지 않는 정체된 상태이다. 그러나 미시적 수준에서는 그렇지 않다. 주어진 순간에 어느 한 상을 구성하는 분자는 그 이후 어느 때 그 상을 구성하는 분자와 같은 상태는 아니다. 계면 근처에는 표면력을 극복할 수 있을 정도의 큰 속도를 갖는 분자들은 다른 상으로 이동한다. 그러나 계면을 통과하는 분자들의 평균흐름속도는 양방향 모두 갖고 상 사이에 실제적인 물질의 이동은 없는 것처럼 보인다.

12. 2 The Phase Rule. Duhem's Theorem

Phase Rule(상률)

평형계의 상률변수의 수는 자유도(F)라고 하며 총 상률변수의 수에서 이러한 변수들을 연결시켜주는 독립식의 차이로 나타낸다.

N 개의 화학성분과 π개의 상이 평형에 있는 PVT 계의 시성적상태는 온도 T, 압력 P 및 각 상에 대한 N-1 개의 몰분율로 결정된다. 이것들이 상률변수이며 그 수는 2+(N-1)π이다.

상률변수들을 관련짓는 상평형식들은 식(10.6) 또는 식(10.43)에 의해서 주어지며 이 식들은 상률변수들을 관련짓는데 이것은 화학포텐샬이나 퓨개시티는 온도, 압력, 조성의 함수이기 때문이다.

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta = \cdots = \mu_i^\pi \qquad (i = 1,2,\ldots,N) \qquad (10.6)$$

$$\hat{f}_i^\alpha = \hat{f}_i^\beta = \cdots = \hat{f}_i^\pi \qquad (i = 1,2,\ldots,N) \qquad (10.43)$$

이 식은 (π-1)N 개의 독립식을 나타낸다. 따라서 자유도수(F)는

$$F = 2 + (N-1)\pi - (\pi - 1)N = 2 - \pi + N \qquad (2.11)$$

이다.

Duhem's Theorem

시성적상태뿐만 아니라 시량적상태까지 고정된 폐쇄계에 적용된다. 이러한 계의 상태는 완전히 결정된다고 말하며 이러한 계는 2+(N-1)π 개의 시성상률 변수들만이 아니라 π개의 시량변수들에 의해서 결정되어지므로 변수의 총갯수는

$$2+(N-1)\pi+\pi=2+N\pi$$

이다.

만약 계가 닫힌계이고 일정한 양의 화학종들을 함유하고 있을 때 N 개의 화학종 각각에 대한 물질수지식을 표현할 수 있으므로 (π-1)N 개의 상평형식에 물질수지식을 고려하면 독립식의 개수는 다음과 같다.

$$(\pi-1)N+N=\pi N$$

따라서 변수와 식의 개수의 차이는

$$2+N\pi-\pi N=2$$

이 결과를 근거로 Duhem 의 정리는 다음과 같이 서술된다.

초기에 미리 정해진 양의 화학성분들로 구성된 어떤 닫힌계에 대해서도 평형상태는 임의의 두 개의 변수를 고정하면 완전히 결정된다.

고정시켜야 하는 두 개의 독립변수는 시성변수일 수도 있고 시량변수일 수도 있다. 그러나 독립적인 시성변수의 수는 상률에 의해 결정되므로 F=1 일 때는 두 변수 중 적어도 하나는 시량변수가 되어야 하고, F=0 일 때는 둘 모두 시량변수가 되어야 한다.

12. 3 VLE : Qualitative Behavior

이성분계에 있어서 상률은 F=4-π이며 적어도 한 개의 상은 존재함으로 상률변수의 최대값은 3 이다. 즉 온도, 압력, 조성으로 계의 평형상태는 묘사될 수 있다.

그림 12.1 은 VLE 에 대한 곡면을 표시하는 3 차원의 개략적인 선도를 나타내고 있다.

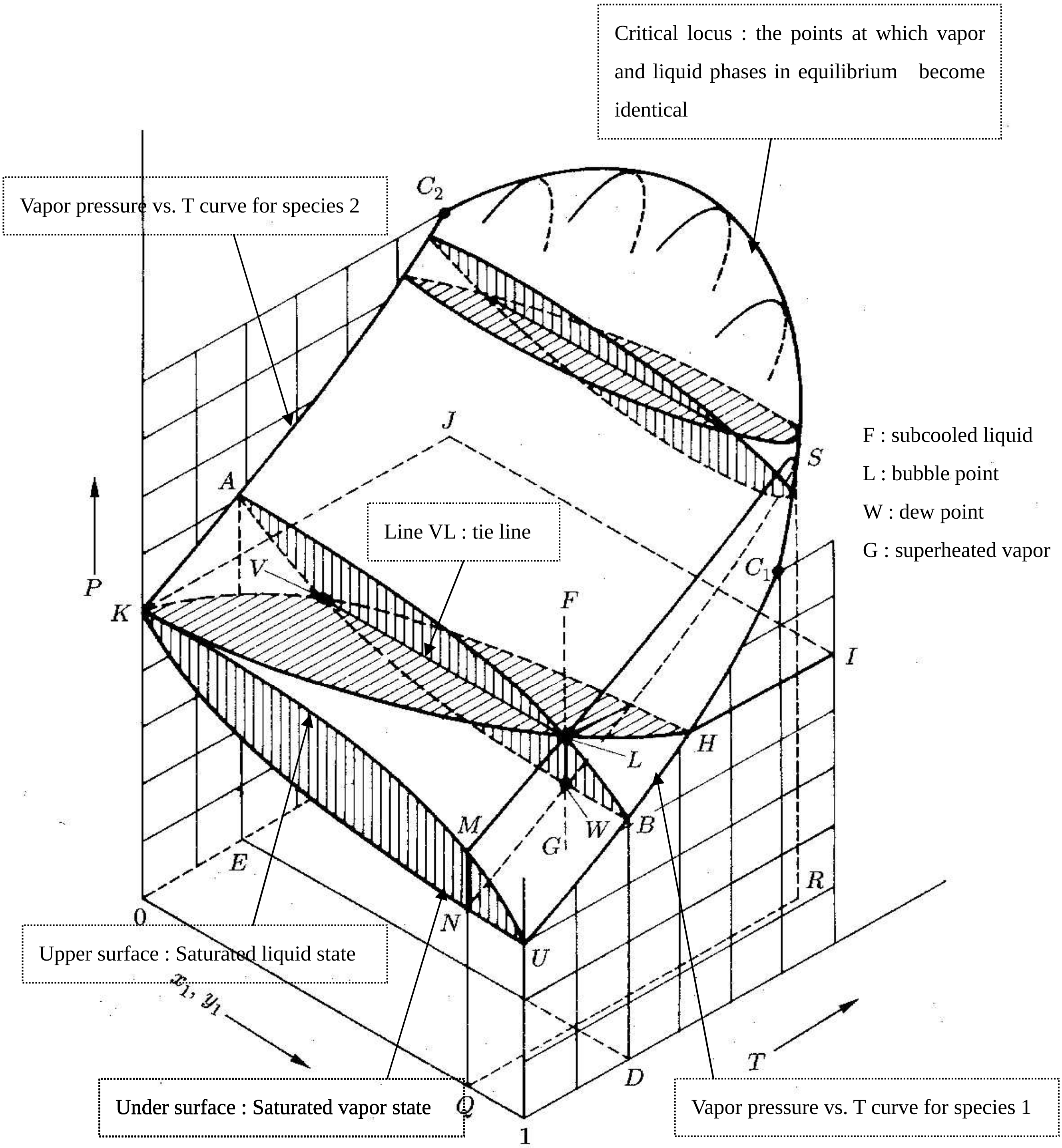

Figure 12.1: $PTxy$ diagram for vapor/liquid equilibrium.

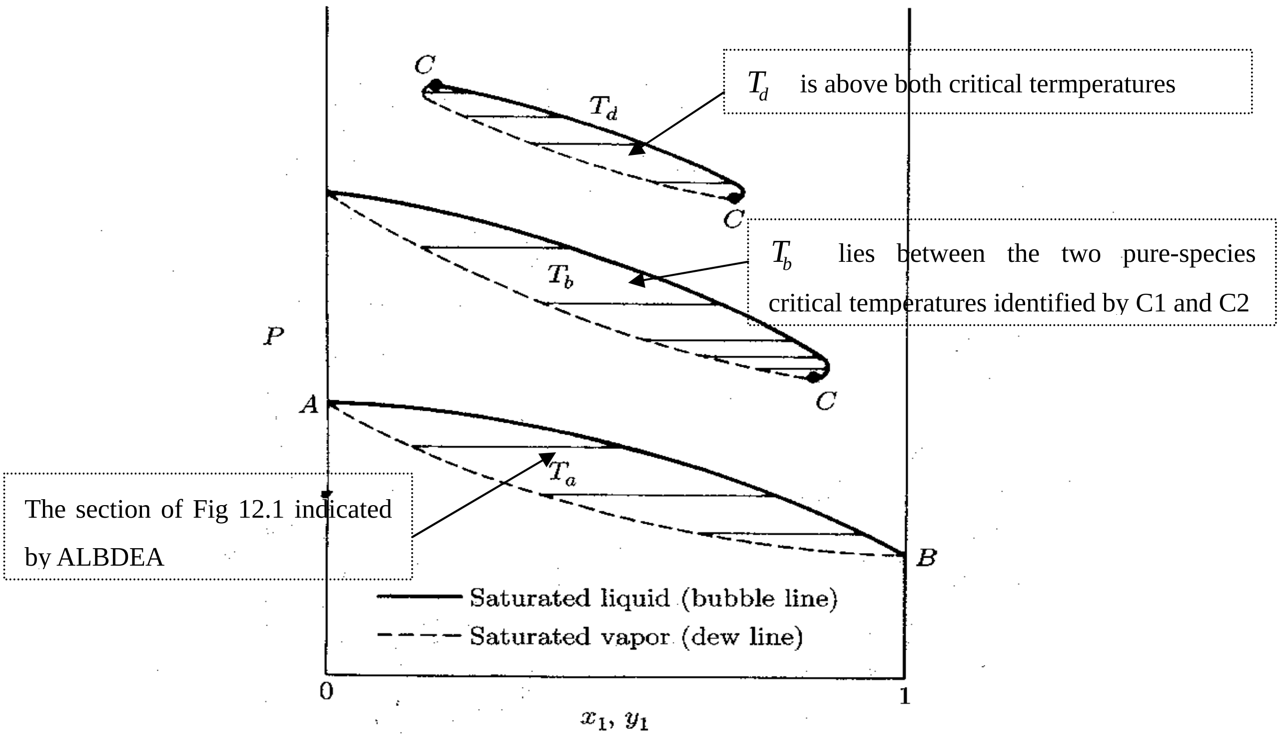

Figure 12.2: *Pxy* diagram for three temperatures.

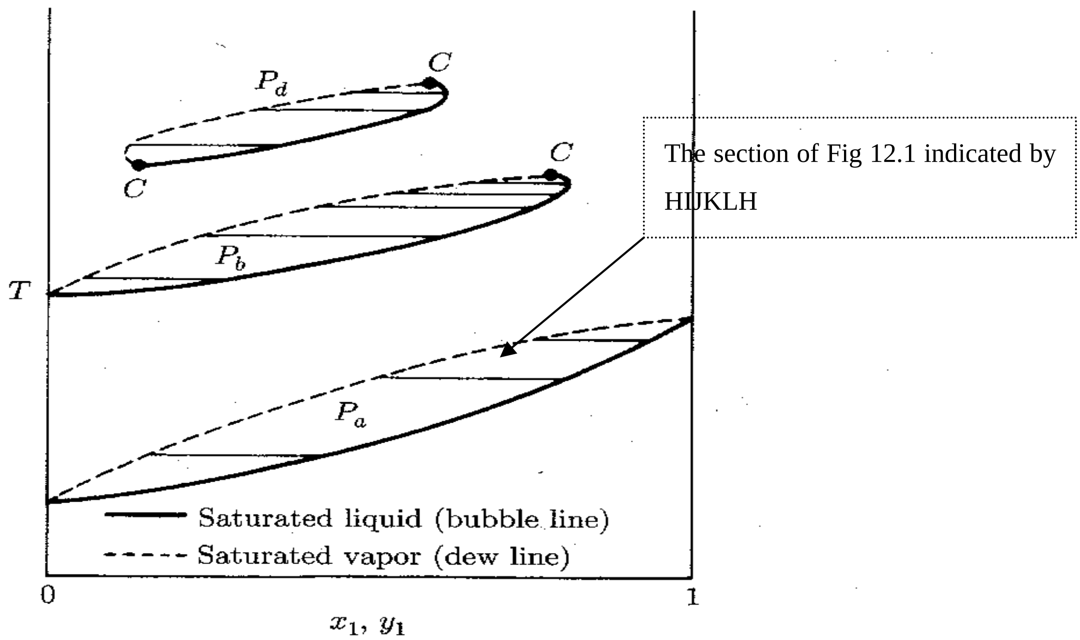

Figure 12.3: *Txy* diagram for three pressures.

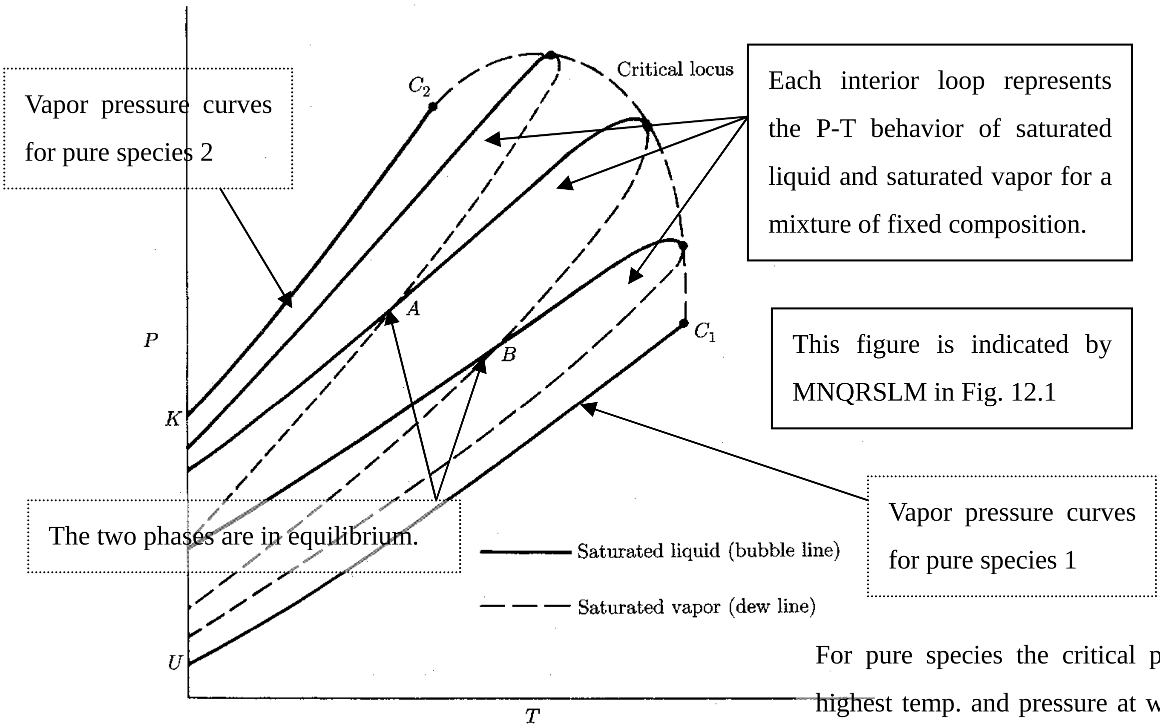

Figure 12.4: *PT* diagram for several compositions.

For pure species the critical point is the highest temp. and pressure at which vapor and liquid phase coexist, but for a mixture it is in general neither.

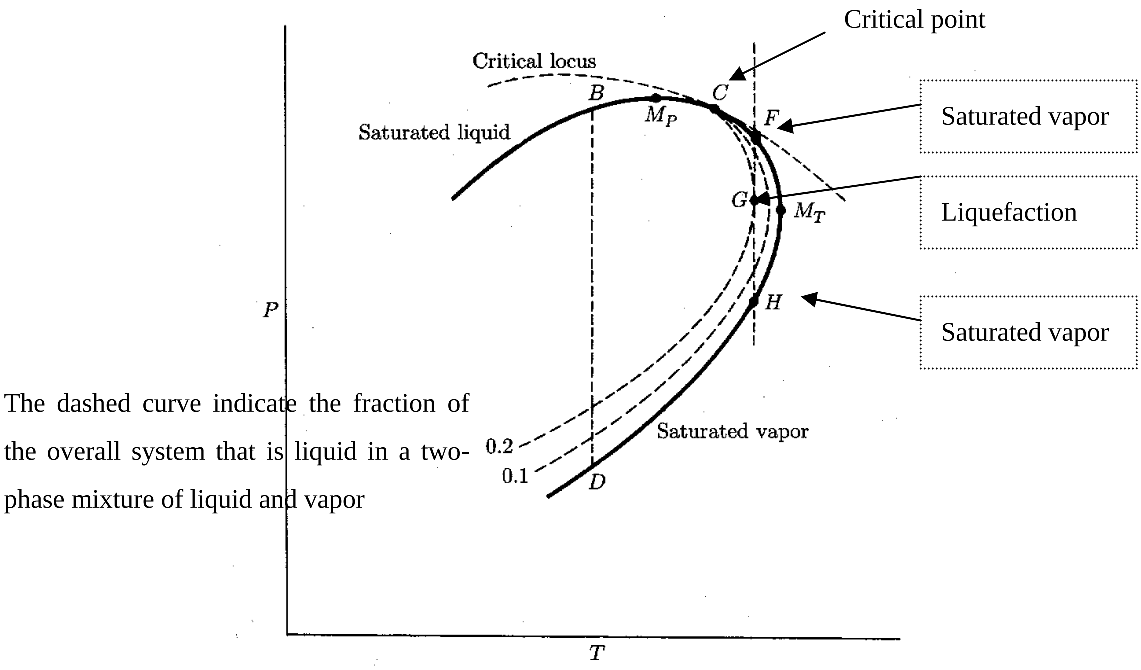

Figure 12.5: Portion of a *PT* diagam in the critical region.

역행응축(Retrograde condensation) : 초기 상태가 F(포화증기)에 있을 때 압력을 낮추게 되면 점점 응축이 일어나게 되고 액체의 양은 G 점에서 최대치가 된 후 H(포화증기) 지점에 이를 때까지 다시 액체의 양은 줄게된다.

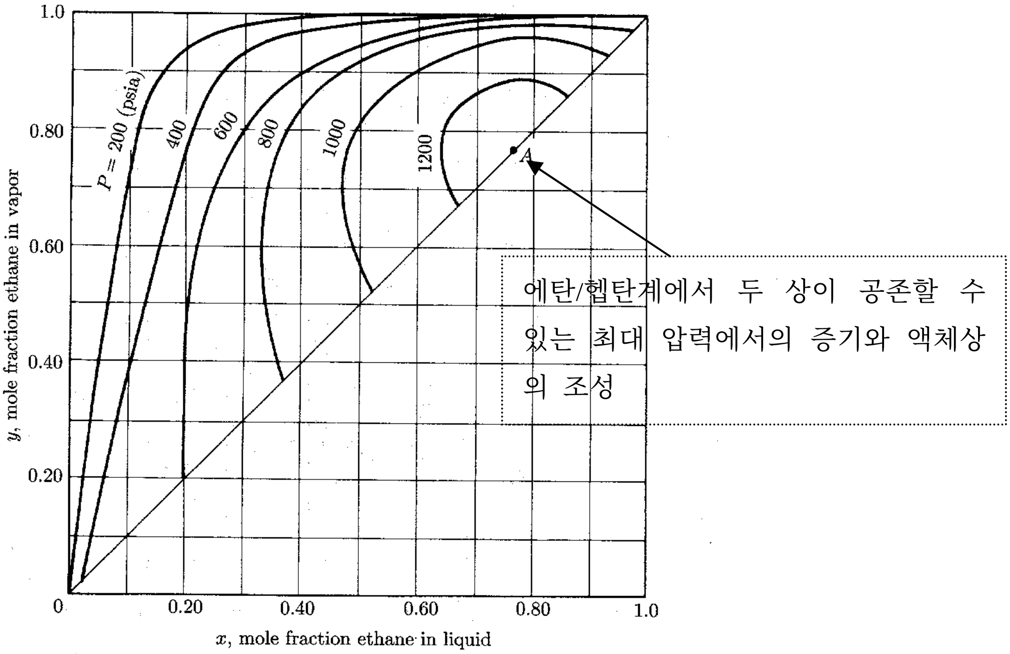

Figure 12.7: *yx* diagram for ethane/*n*-heptane. (Reproduced by permission from F. H. Barr-David, *AIChE J.*, vol. 2, p. 426–427, 1956.)

그림 12.7 에서는 주어진 압력에서 증류에 의해 얻을 수 있는 휘발성이 더 높은 물질의 최대 농도와 최소 농도가 대각선과 x1-y1 곡선의 교점으로 표시된다. 이 곳에서 증기와 액체는 같은 조성을 갖기 때문이다. y1=x1=0 이거나 y1=x1=1 인 지점을 제외한면 실제로는 혼합물의 임계점이다.

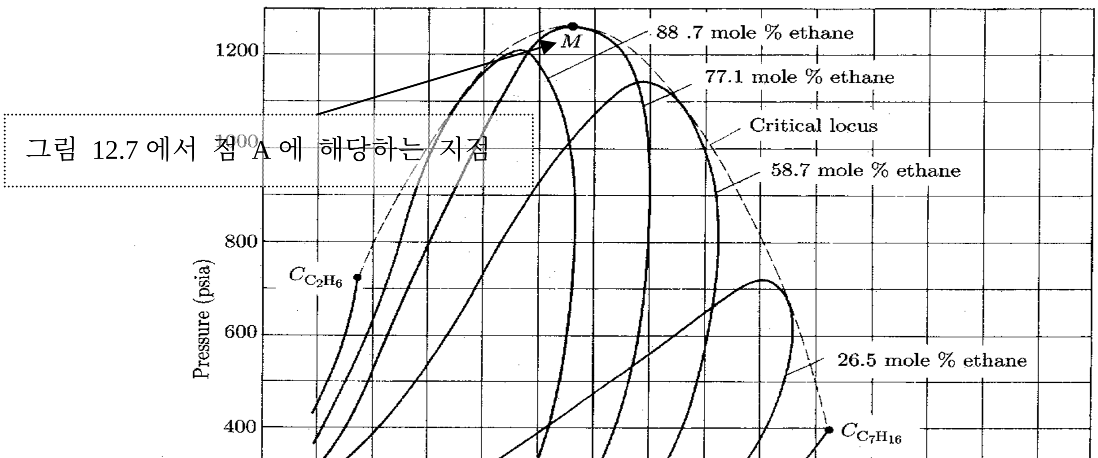

Figure 12.6: *PT* diagram for ethane/*n*-heptane. (Reproduced by permission from F. H. Barr-David, *AIChE J.*, vol. 2, pp. 426–427, 1956.)

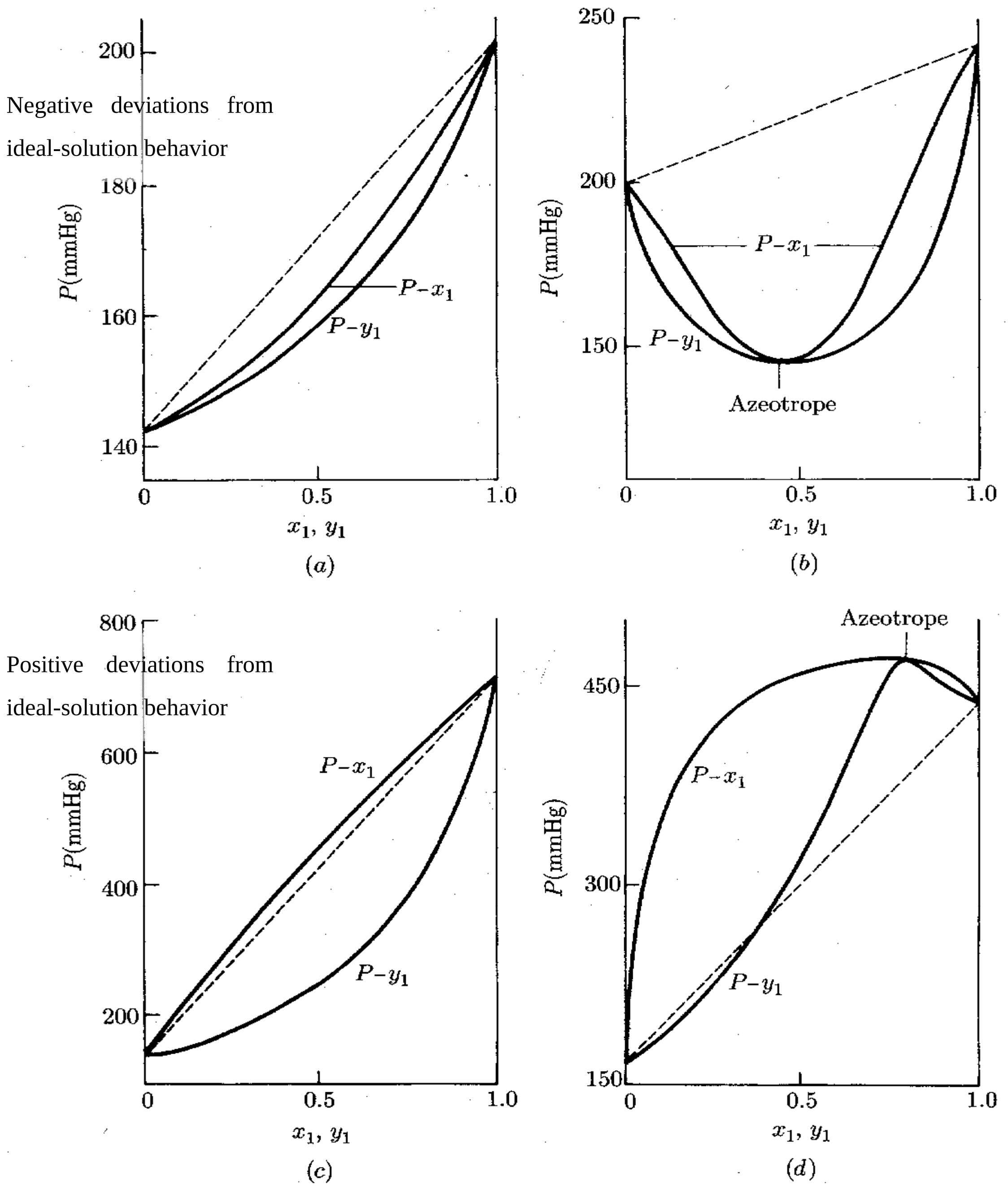

Figure 12.9: *Pxy* diagrams at constant *T*. (*a*) Tetrahydrofuran(1)/carbon tetrachloride(2) at 30°C; (*b*) chloroform(1)/tetrahydrofuran(2) at 30°C(*c*) furan(1)/carbon tetrachloride(2) at 30°C; (*d*) ethanol(1)/toluene(2) at 65°C. Dashed lines: *Px* relation for ideal liquid solutions.

공비점(Azeotrope) : 그림 (a)의 경우 이상용액으로부터 음의 편차가 매우 커지게 되면 압력을 낮춤에 따라서 액상과 기상의 조성이 같아지는 지점이 발생된다. 이러한 지점에서는 증류에 의해서 분리가 되지 않는다. 대개 회합이 일어나는 계에서 이러한 현상은 자주 관찰된다.

12.4 The Gamma/Phi Formulation of VLE

증기혼합물과 용액이 평형상태에 있을 때 다음식으로 나타낼 수 있다.

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

이며 증기혼합물에 대해 식 (10.47)과 용액에 대해 식(10.89)을 이용하면

$$y_i \hat{\phi}_i P = x_i \gamma_i f_i \qquad \text{(A)}$$

이다. 여기서 좌변의 퓨개시티계수는 증기상, 우변의 활동도계수와 퓨개시티는 액상을 나타내므로 상첨자 v 와 l 을 표시하지 않는다. 이러한 상평형 계산법을 일반적으로 gamma/phi 법이라고 한다.

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

(A) 식은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$y_i \Phi_i P = x_i \gamma_i P_i^{sat} \qquad (i = 1, 2, \ldots, N) \qquad (12.1)$$

where

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

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

12.5 Dewpoint and Bubblepoint Calculation

보통 기액상평형에는 여러 변수의 조합이 가능하지만 공학적으로 관심있는 것은 이슬점과 기포점 계산이며 다음 4 가지로 분류할 수 있다.

BUBL P : Calculate {yi} and P, given {xi} and T
DEW P : Calculate {xi} and P, given {yi} and T
BUBL T : Calculate {yi} and T, given {xi} and P
DEW T : Calculate {xi} and P, given {yi} and T

위 계산에서 식 (12.1)과 식 (12.2)의 잠재된 복잡한 함수적 관계 때문에 반복계산법에 의해 계산한다. 저압상평형의 경우에 다음 관계식들을 사용한다.

$$\Phi_i = \Phi(T, P, y_1, y_2, \ldots, y_{N-1})$$
$$\gamma_i = \gamma(T, x_1, x_2, \ldots, x_{N-1})$$
$$P_i^{sat} = f(T)$$

모든 경우에서 식 (12.1)이 기본식이며 다성분계에 적용이 가능하며 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$y_i = \frac{x_i \gamma_i P_i^{sat}}{\Phi_i P} \qquad (12.9)$$

또는

$$x_i = \frac{y_i \Phi_i P}{\gamma_i P_i^{sat}} \qquad (12.10)$$

또한 $\sum_i y_i = 1$, $\sum_i x_i = 1$ 이므로

$$1 = \sum_i \frac{x_i \gamma_i P_i^{sat}}{\Phi_i P}$$

또는 $$P = \sum_i \frac{x_i \gamma_i P_i^{sat}}{\Phi_i}$$

그리고

$$1 = \sum_i \frac{y_i \Phi_i P}{\gamma_i P_i^{sat}} \qquad (12.11)$$

또는 $$P = \frac{1}{\sum_i y_i \Phi_i / \gamma_i P_i^{sat}} \qquad (12.12)$$

BUBL P

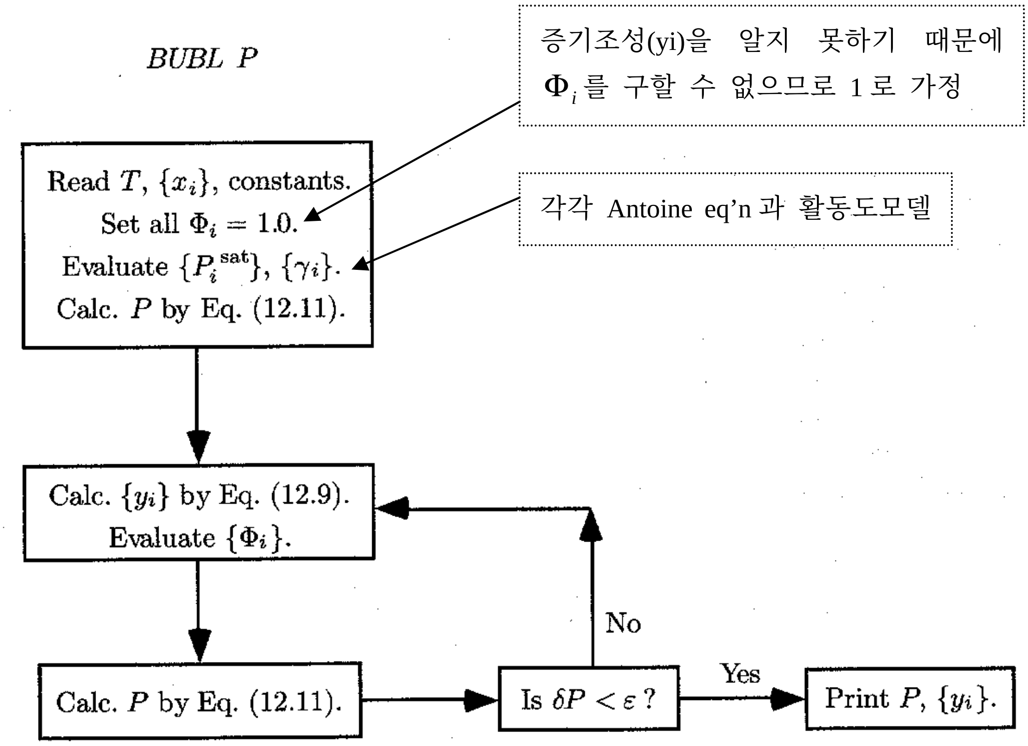

Figure 12.12: Block diagram for the calculation BUBL P.

DEW P

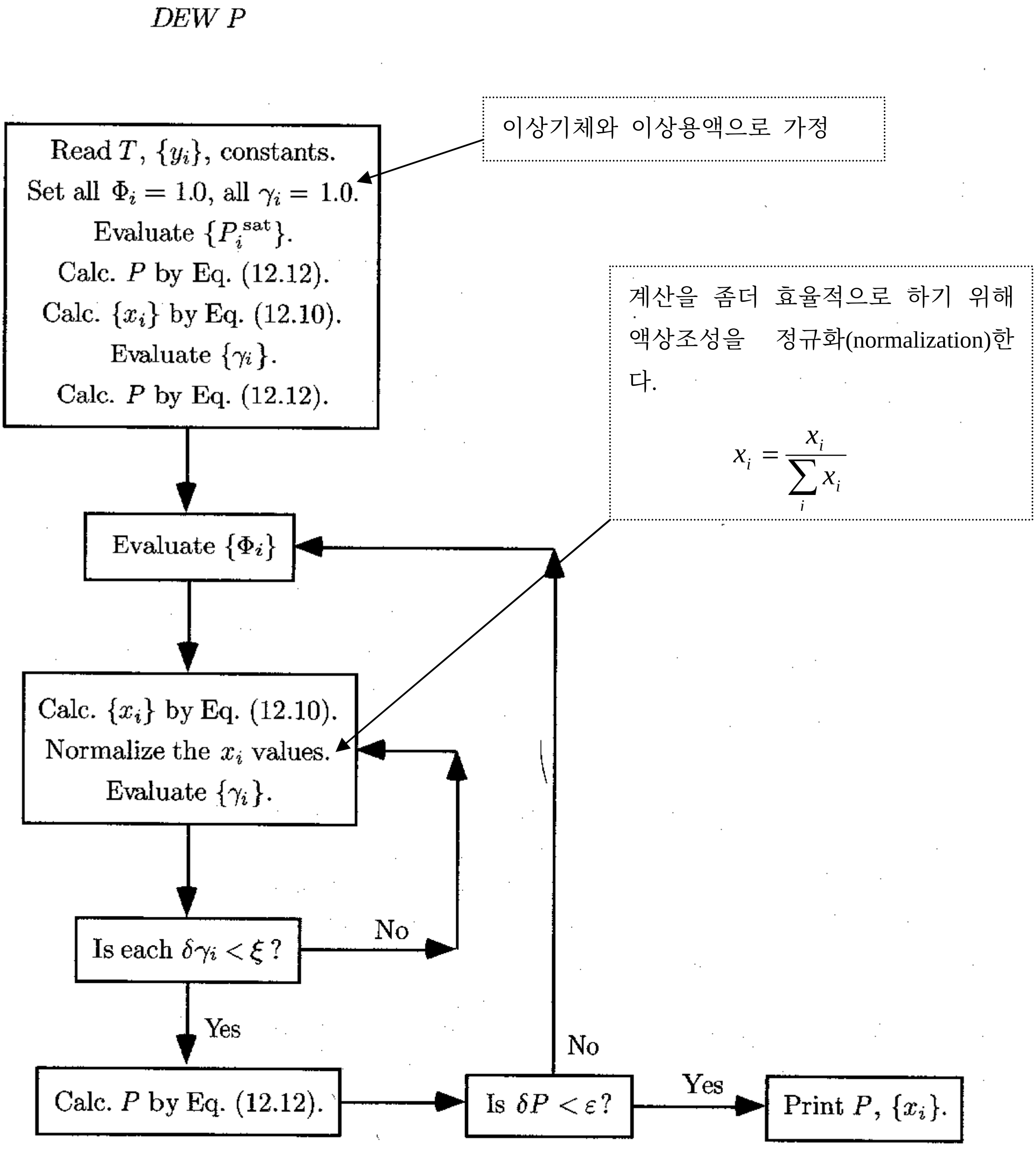

Figure 12.13: Block diagram for the calculation DEW P.

BUBL T 와 DEW T 의 계산에서는 온도를 구하기 위한 알고리즘을 필요로 한다. 보통 특정 성분의 증기압은 온도에 민감한 함수이지만 증기압의 비는 온도에 비교적 약한 함수이다. 식 (12.11)과 식 (12.12)의 우변에 기준성분의 증기압을 곱하고(합산값의 외부) 다시 증기압으로 나누면(합산값의 내부) 다음

식을 얻는다.

$$P_j^{sat} = \frac{P}{\sum_i (x_i \gamma_i / \Phi_i)(P_i^{sat} / P_j^{sat})} \tag{12.13}$$

and

$$P_j^{sat} = P \sum_i \frac{y_i \Phi_i}{\gamma_i} \left(\frac{P_j^{sat}}{P_i^{sat}} \right) \tag{12.14}$$

구하고자 하는 온도는 다음과 같이 Antoine 식을 변형하여 구한다.

$$T = \frac{B_j}{A_j - \ln P_j^{sat}} - C_j \tag{12.15}$$

또한 초기 온도값을 주어야 하므로 압력 P 에서 포화온도를 구한다.

$$T_i^{sat} = \frac{B_j}{A_j - \ln P} - C \tag{12.16}$$

BUBL T

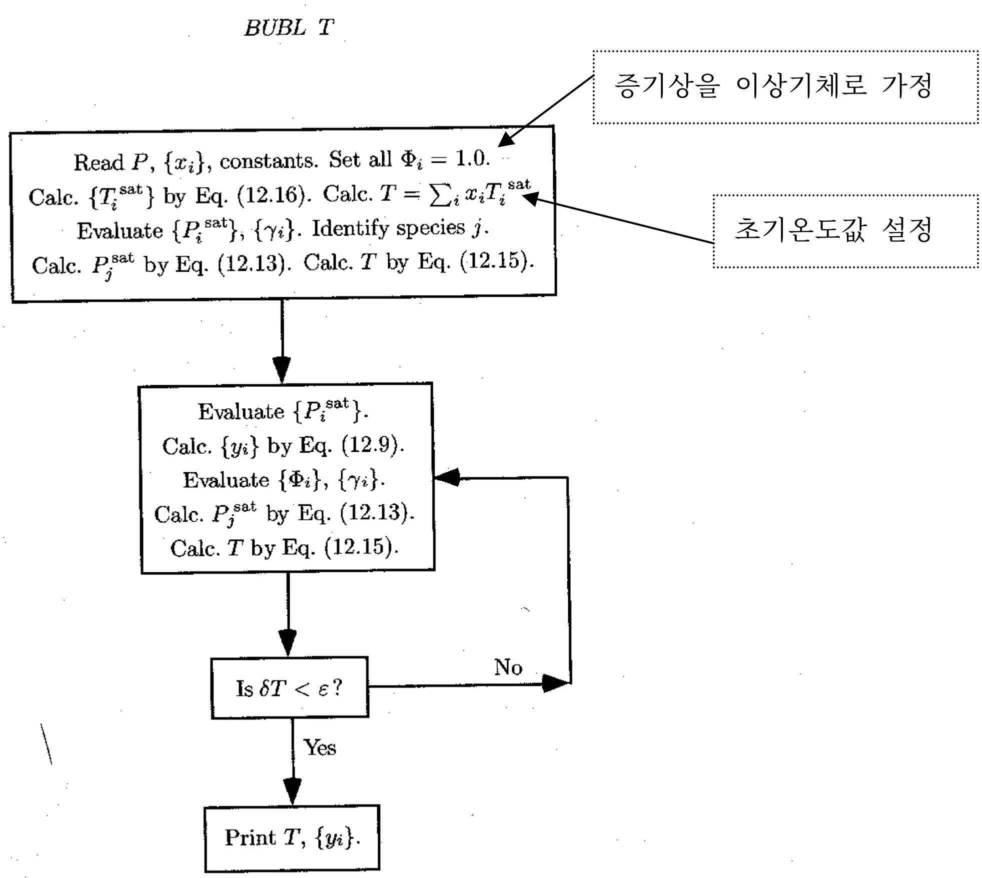

Figure 12.14: Block diagram for the calculation BUBL T.

DEW T

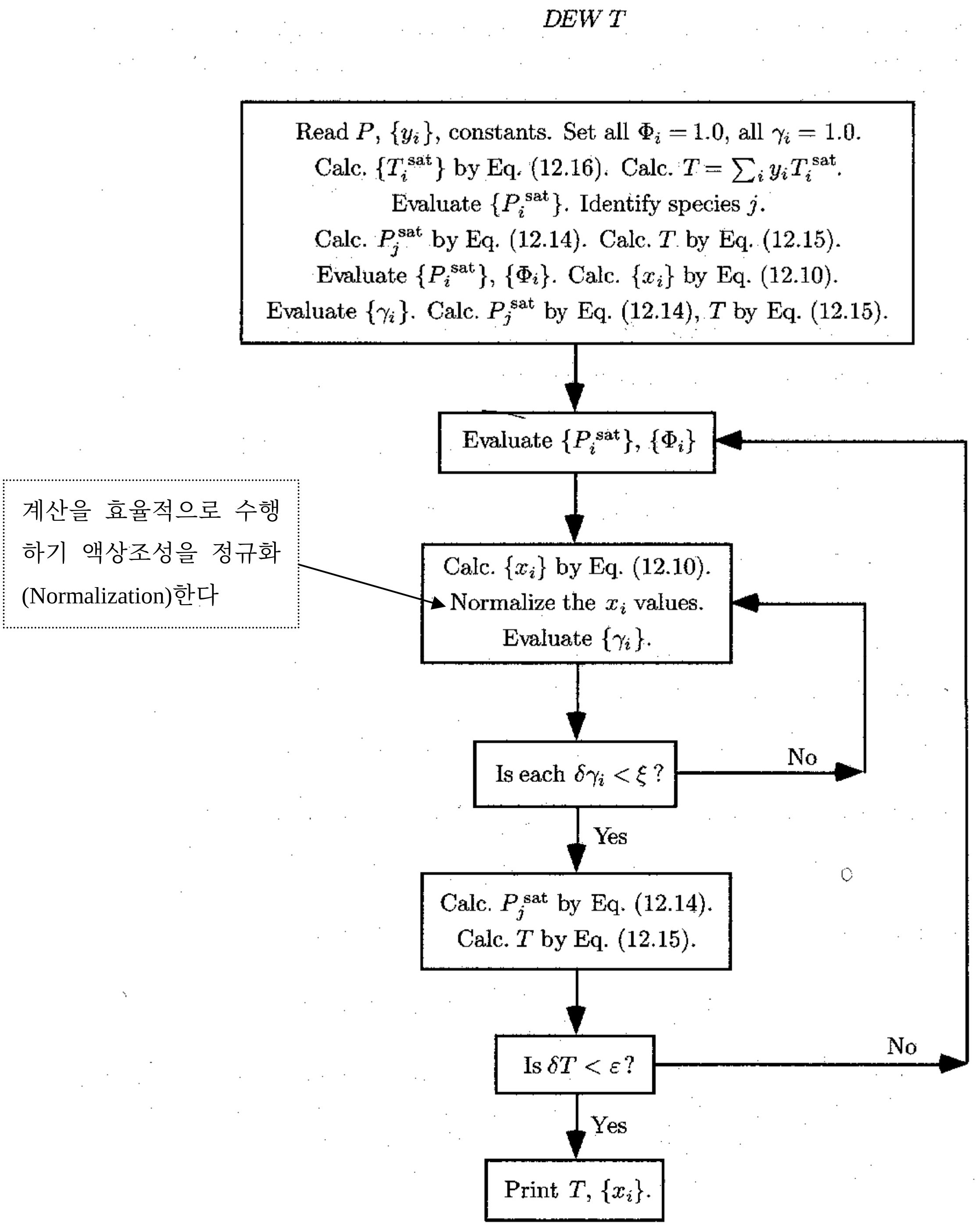

Figure 12.15: Block diagram for the calculation DEW T.

각각의 계산에 대해서 오차기준(ε, ξ)은 작으면 작을수록 좋은 결과를 얻을 수 있으나 너무 작은 값을 주면은 계산시간이 오래 걸리게 되는 단점이 있다. 또한 이런 값들의 기준값은 계에 따라서 약간씩 틀릴 수 있다.

Raoult's Law

식 (12.1)을 기상과 액상에 대하여 각각 이상기체와 이상용액으로 가정할 때 다음과 같은 간단한 식을 얻을 수 있으나 대부분의 경우에 적용하기는 힘들다.

$$y_i P = x_i P_i^{sat} \qquad (i = 1,2,\ldots,N) \tag{12.19}$$

Modified Raoult's Law

중저압계에서는 기상을 이상기체로 가정할 때 좀 더 나은 결과를 얻을 수 있다. 이러한 가정을 도입할 때 식 (12.1)은 다음과 같이 유도된다.

$$y_i P = x_i \gamma_i P_i^{sat} \qquad (i = 1,2,\ldots,N) \tag{12.20}$$

이러한 가정을 도입하면 그림 12.12 에서 그림 12.15 까지에서 보여진 과정들이 단순화되며 실제로 BUBL P 계산은 반복계산 없이 한번에 계산결과를 얻을 수 있다.

Azeotrope

이 지점에서 액상과 기상의 조성은 같아지게 되고 이러한 지점이 있는지 확인하기 위해서 상대휘발도를 구한다. 공비점이 존재할 때 상대휘발도는 1 이다.

$$\alpha_{12} \equiv \frac{y_1 / x_1}{y_2 / x_2} \tag{12.21}$$

위 식에서 $x_1 = 0$ 일 때 $\gamma_2 = 1,\quad \gamma_1 = \gamma_1^\infty$ 이고 $x_1 = 1$ 일 때 $\gamma_1 = 1,\quad \gamma_2 = \gamma_2^\infty$ 이므로 다음 식에서 극한에서 상대휘발도를 구할 수 있다.

$$(\alpha_{12})_{x_1=0} = \frac{\gamma_1^\infty P_1^{sat}}{P_2^{sat}} \qquad and \qquad (\alpha_{12})_{x_1=1} = \frac{P_1^{sat}}{\gamma_2^\infty P_2^{sat}}$$

이 값들 중 하나가 1 보다 크고 다른 하나가 1 보다 작다면 상대휘발도는 조성에 대해서 연속함수이므로 반드시 1 인 값을 어느 지점에서 갖게 되므로 공비점이 존재하게 된다.

12.6 Flash Calculations

혼합물이 기포점 이상의 압력의 액체가 밸브를 통해 액체의 일부가 증발(Flash)할 수 있을 정도로 압력이 기포점보다 낮은 상태로 될 때 평형상태의 기액 공존의 혼합물을 형성한다. Duhem 정리에 따르면 온도, 압력, 전체조성이 알려지게 되면 2 상계를 구성하는 기액평형을 계산할 수 있다.

전체 조성 $\{z_i\}$인 비반응계를 고려하고 $\{x_i\}$의 조성을 갖는 액상의 몰수를 L,

$\{y_i\}$의 조성을 갖는 기상의 몰수를 V 로 놓을 때 물질수지식은 다음과 같다.

$$L + V = 1$$

$$z_i = x_i L + y_i V \qquad (i = 1,2,\ldots,N)$$

이 식에서 V 를 제거하면 다음과 같다.

$$z_i = x_i(1-V) + y_i V \qquad (i = 1,2,\ldots,N) \qquad (12.23)$$

특정성분이 액상과 기상 사이에 분배되는 성질을 평형비 K_i로 나타낸다.

$$K_i \equiv \frac{y_i}{x_i} \qquad (12.24)$$

이 값은 열역학적으로 어떤 정보를 더 나타내지는 못하지만 구성성분의 'lightness' 즉 기상으로 존재하려고 하는 척도로서 볼 수 있다. 이 식을 이용하여 액상과 기상의 조성을 나타내면 다음과 같다.

$$y_i = \frac{z_i K_i}{1+V(K_i-1)} \qquad (i = 1,2,\ldots,N) \qquad (12.25)$$

$$x_i = \frac{z_i}{1+V(K_i-1)} \qquad (i = 1,2,\ldots,N) \qquad (12.26)$$

일반적인 계산방법으로 Newton's method 를 이용하기 위해서 다음 식으로 함수 F 를 나타낸다.

$$F = \sum_i y_i - \sum_i x_i = \sum_i \frac{z_i(K_i-1)}{1+V(K_i-1)} = 0 \qquad (12.29)$$

이 함수의 도함수를 구하면 다음과 같다.

$$\frac{dF}{dV} = -\sum_i \frac{z_i(K_i-1)^2}{[1+V(K_i-1)]^2} \qquad (12.30)$$

이 식들에서 평형비 K_i는 다음 식을 이용한다

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\gamma_i P_i^{sat}}{\Phi_i P} \qquad (i = 1,2,\ldots,N) \tag{12.32}$$

Flash 계산에서 필요한 활동도계수와 퓨개시티계수, 그리고 V 의 초기치는 다음 식들을 이용한다.

$$\frac{\gamma_i - \gamma_{i,dew}}{\gamma_{i,bubl} - \gamma_{i,dew}} = \frac{\hat{\phi}_i - \hat{\phi}_{i,dew}}{\hat{\phi}_{i,bubl} - \hat{\phi}_{i,dew}} = \frac{P - P_{dew}}{P_{bubl} - P_{dew}}$$

and $\frac{V-1}{0-1} = \frac{P - P_{dew}}{P_{bubl} - P_{dew}}$ *or* $V = \frac{P_{bubl} - P}{P_{bubl} - P_{dew}}$

일반적인 계산과정은 그림 12.18 과 같다.

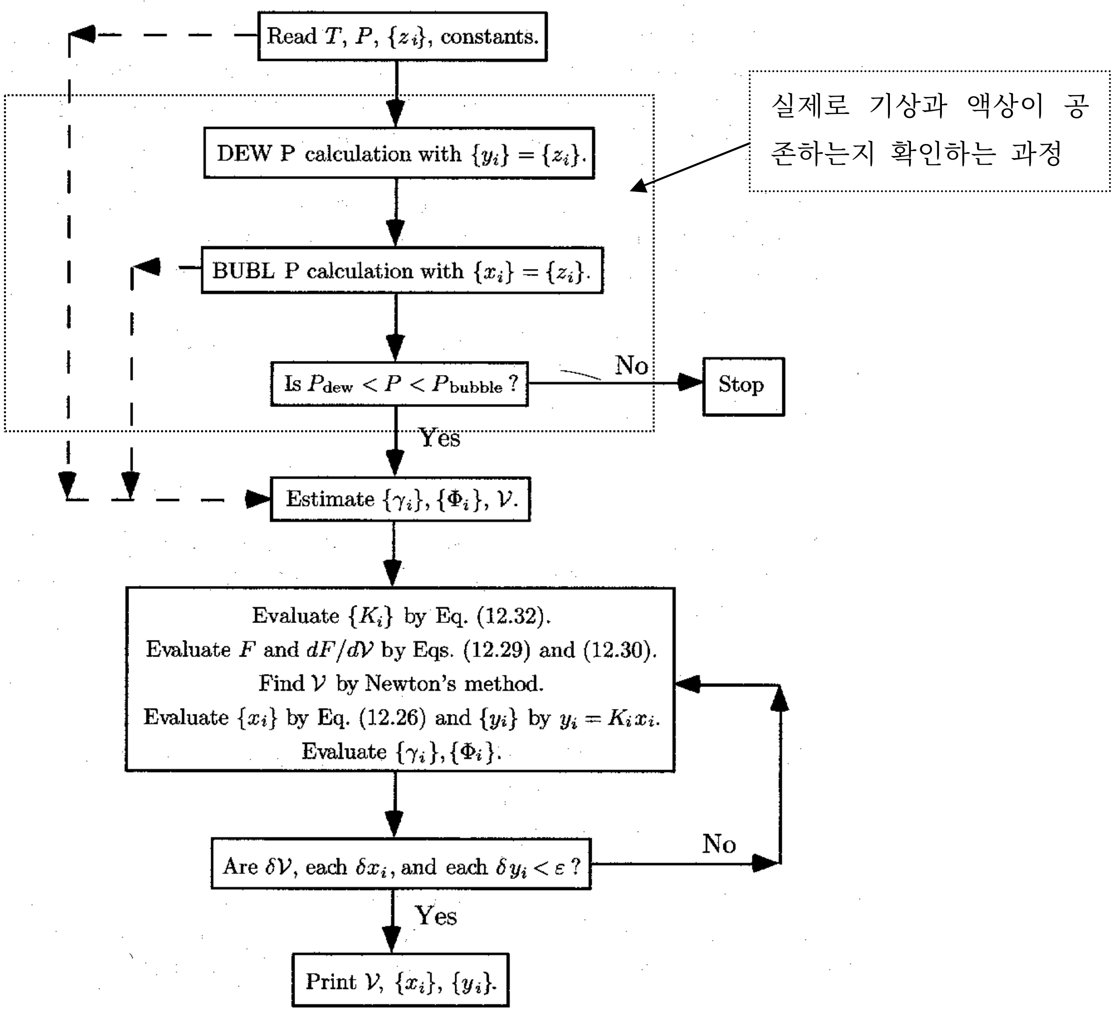

Figure 12.18: Block diagram for a P, T-flash calculation.

12.7 solute(1) / Solvent(2) systems

Gamma/phi 계산법은 계산하고자 하는 온도에서 각 성분의 증기압을 알아야만 한다. 용질로 대변되는 어떤 성분을 1 로 놓을 때 이 성분이 계의 온도에서 안정적이지 못하거나 초임계상태일 때 즉 온도가 초임계온도보다 높을 때 증기압은 구할 수 없다.

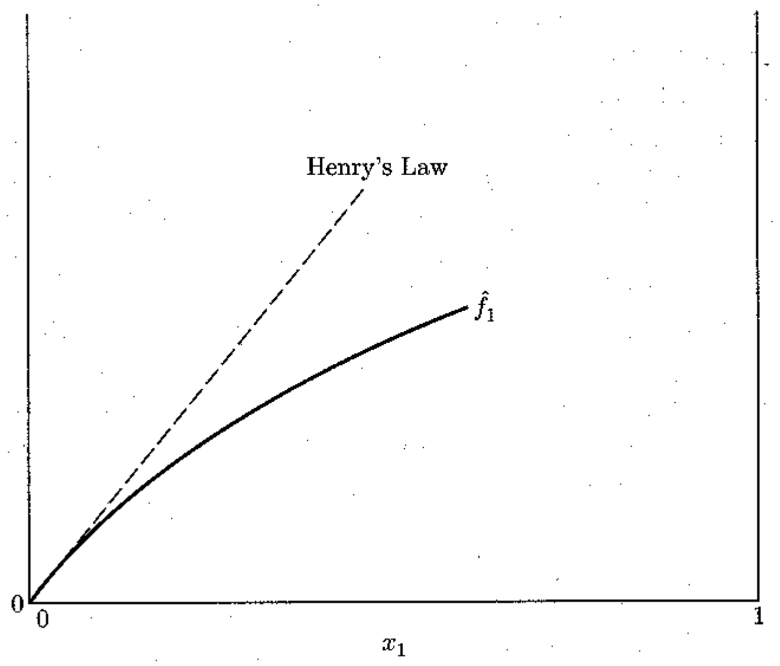

Figure 12.19: Plot of solute fugacity $\hat{f}_1$ vs. x_1.

그림 12.19 에서 볼 수 있듯이 기체가 액체에 녹는 경우(용해도는 한계가 있으므로)에 농도가 작은 영역에서만 나타낼 수 있다. 이러한 경우 다음 식과 같은 헨리의 법칙을 이용한다.

$$k_1 \equiv \lim_{x_1 \to 0} \frac{\hat{f}_1}{x_1} \qquad (12.33)$$

무한희석 상태에서 용질의 활동도계수는 다음과 같다.

$$\lim_{x_1 \to 0} \gamma_1 = \lim_{x_1 \to 0} \frac{\hat{f}_1}{x_1 f_1} = \frac{1}{f_1} \lim_{x_1 \to 0} \frac{\hat{f}_1}{x_1} = \frac{k_1}{f_1}$$

따라서

$$f_1 = \frac{k_1}{\gamma_1^{\infty}} \qquad (12.34)$$

$\hat{f}_1^l = \hat{f}_1^v = \hat{f}_1$ 이므로 용질의 활동도계수는 다음과 같다.

$$\gamma_1 \equiv \frac{\hat{f}_1}{x_1 f_1} = \frac{y_1 P \hat{\phi}_1}{x_1 f_1} = \frac{y_1 P \hat{\phi}_1 \gamma_1^\infty}{x_1 k_1} \qquad (12.35)$$

BUBL P 의 계산의 경우에 성분 1(용질)에 대해서 다음과 같이 주어진다.

$$y_1 = \frac{x_1 \left(\gamma_1 / \gamma_1^\infty\right) k_1}{\hat{\phi}_1 P} \qquad (12.36)$$

성분 2(용매)에 대해서는 다음과 같다.

$$y_2 = \frac{x_2 \gamma_2 P_2^{sat}}{\Phi_2 P} \qquad (12.37)$$

$y_1 + y_2 = 1$ 이므로

$$P = \frac{x_1 \left(\gamma_1 / \gamma_1^\infty\right) k_1}{\hat{\phi}_1 P} + \frac{x_2 \gamma_2 P_2^{sat}}{\Phi_2 P} \qquad (12.38)$$

<< 헨리상수를 구하는 방법 >>

평형의 경우에

$$\hat{f}_1^l = \hat{f}_1^v = \hat{f} = y_1 P \hat{\phi}_1$$

이고 성분 1 의 몰분율로 나누어 주면

$$\frac{\hat{f}_1}{x_1} = P \hat{\phi}_1 \frac{y_1}{x_1}$$

헨리상수는 성분 1 의 몰분율이 0 으로 가는 극한조건에서 정의됨으로 다음과 같다.

$$k_1 = P_2^{sat} \hat{\phi}_1^\infty \lim_{x_1 \to 0} \frac{y_1}{x_1}$$

y_1 / x_1 의 극한값은 y_1 / x_1 를 x_1 에 대해서 플롯하고 0 으로 외삽함으로서 구할 수 있다.