

LNG의 상평형 연구

이진엽, 김성수*

경북 대학교 화학공학과, 지산 대학 환경공학과*

Phase equilibria study for LNG

Lee Jin-yeob, Kim Sung-su*

Department of Chemical Engineering, Kyungpook National University

Department of Environmental Engineering, Jisan college*

1. 서론

본연구에서 LNG에 대한 상평형 고찰로, 특히 Hydrocarbon - Hydrocarbon system에 대해 BWR type와 cubic type 상태 방정식들을 이용하여 예측치와 data를 상호 비교 분석하였다.

2. 이론

BWR type의 상태 방정식중에 Aspen program에 포함된 Benetict-Webb-Rubin-Starling (BWRs)를 사용하였다. 이 상태방정식은 다음과 같이 주어졌다.

$$P = \rho RT + \left(B_0 RT - A_0 - \frac{C_0}{T^2} + \frac{D_0}{T^3} - \frac{E_0}{T^4} \right) \rho^2 + \left(bRT - a - \frac{d}{T} \right) \rho^3 + a \left(a + \frac{d}{T} \right) \rho^6 + \frac{c\rho^3}{T^2} (1 + \gamma\rho^2) \exp(-\gamma\rho^2) \quad (1)$$

mixture에 대한 11개의 parameter는 다음과 같다.

$$B_0 = \sum_i x_i B_{0i} \quad (2)$$

$$A_0 = \sum_i \sum_j x_i x_j A_{0i}^{1/2} A_{0j}^{1/2} (1 - K_{ij}) \quad (3)$$

$$C_0 = \sum_i \sum_j x_i x_j C_{0i}^{1/2} C_{0j}^{1/2} (1 - K_{ij})^2 \quad (4)$$

$$\gamma = \left[\sum_i x_i \gamma_i^{1/2} \right]^2 \quad (5)$$

$$b = \left[\sum_i x_i b_i^{1/3} \right]^3 \quad (6)$$

$$a = \left[\sum_i x_i a_i^{1/3} \right]^3 \quad (7)$$

$$a = \left[\sum_i x_i a_i^{1/3} \right]^3 \quad (8)$$

$$c = \left[\sum_i x_i c_i^{1/3} \right]^3 \quad (9)$$

$$D_0 = \sum_i \sum_j x_i x_j D_{0i}^{1/2} D_{0j}^{1/2} (1 - K_{ij})^4 \quad (10)$$

$$d = \left[\sum_i x_i d_i^{1/3} \right]^3 \quad (11)$$

$$E_0 = \sum_i \sum_j x_i x_j E_{0i}^{1/2} E_{0j}^{1/2} (1 - K_{ij})^5 \quad (12)$$

eq(2)부터 eq(12)까지에서, i 와 j 는 component를 나타내며, K_{ij} 는 interaction parameter를 나타낸다.

$$\rho_{ci} B_{0i} = A_1 + B_1 \omega_i \quad (13)$$

$$\frac{\rho_{ci} A_{0i}}{RT_{ci}} = A_2 + B_2 \omega_i \quad (14)$$

$$\frac{\rho_{ci} C_{0i}}{RT_{ci}^3} = A_3 + B_3 \omega_i \quad (15)$$

$$\rho_{ci}^2 \gamma_i = A_4 + B_4 \omega_i \quad (16)$$

$$\rho_{ci}^2 b_i = A_5 + B_5 \omega_i \quad (17)$$

$$\frac{\rho_{ci}^2 a_i}{RT_{ci}} = A_6 + B_6 \omega_i \quad (18)$$

$$\rho_{ci}^3 a_i = A_7 + B_7 \omega_i \quad (19)$$

$$\frac{\rho_{ci}^2 c_i}{RT_{ci}^3} = A_8 + B_8 \omega_i \quad (20)$$

$$\frac{\rho_{ci} D_{0i}}{RT_{ci}^4} = A_9 + B_9 \omega_i \quad (21)$$

$$\frac{\rho_{ci}^2 d_i}{RT_{ci}^2} = A_{10} + B_{10} \omega_i \quad (23)$$

$$\frac{\rho_{ci} E_{0i}}{RT_{ci}^5} = A_{11} + B_{11} \omega_i \exp(-3.8 \omega_i) \quad (24)$$

다음은 일반화 된 상태방정식에 사용되는 값들이다.

Parameter subscript (j)	Parameter value	
	A _j	B _j
1	0.443690	0.115449
2	1.28438	-0.920731
3	0.356306	1.70871
4	0.544979	-0.270896
5	0.528629	0.349261
6	0.4884011	0.754130
7	0.0705233	-0.044448
8	0.504087	1.32245
9	0.0307452	0.179433
10	0.0732828	0.463492
11	0.006450	-0.022143

Table 1, parameter A_j와 B_j의 값

엔탈피의 계산은 다음식으로 계산한다.

$$\begin{aligned}
 (H - H^{ig}) = & \left(B_0RT - 2A_0 - \frac{4C_0}{T^2} + \frac{5D_0}{T^3} - \frac{6E_0}{T^4} \right) \rho \\
 & + \frac{1}{2} \left(2bRT - 3a - \frac{4d}{T} \right) \rho^2 + \frac{1}{5} a \left(6a + \frac{7d}{T} \right) \rho^5 \\
 & + \frac{c}{\gamma T^2} \left[3 - \left(3 + \frac{1}{2} \gamma \rho^2 - \gamma^2 \rho^4 \right) \exp(-\gamma \rho^2) \right]
 \end{aligned} \quad (26)$$

엔트로피에 대한 계산은 다음 식과 같이 표현 될 수 있다.

$$\begin{aligned}
 (S - S^{ig}) = & -R \ln (\rho RT) \\
 & - \left(B_0R + \frac{2C_0}{T^3} - \frac{3D_0}{T^4} + \frac{4E_0}{T^5} \right) \rho \\
 & - \frac{1}{2} \left(bR + \frac{d}{T^2} \right) \rho^2 + \frac{ad\rho^5}{5T^2} \\
 & + \frac{2c}{\gamma T^3} \left[1 - \left(1 + \frac{1}{2} \gamma \rho^2 \right) \exp(-\gamma \rho^2) \right]
 \end{aligned} \quad (27)$$

Fugacity는 enthalpy departure항과 entropy departure항으로 표현되며 다음과 같이 나타낼 수가 있다.

$$RT \ln f = [(H - H^{ig}) - T(S - S^{ig})] \quad (28)$$

엔탈피 departure항과 엔트로피 departure항을 eq(28)에 대입하여 fugacity에 대한 상태 방정식의 표현은 다음과 같다.

$$\begin{aligned} RT \ln f = & -RT \ln (\rho RT) \\ & + 2 \left(B_0 RT - A_0 - \frac{C_0}{T^2} + \frac{D_0}{T^3} - \frac{E_0}{T^4} \right) \rho \\ & + \frac{3}{2} \left(bRT - a - \frac{d}{T} \right) \rho^2 + \frac{6a}{5} \left(a + \frac{d}{T} \right) \rho^5 \\ & + \frac{c}{\gamma T^2} \left[1 - \left(1 - \frac{1}{2} \gamma \rho^2 - \gamma^2 \rho^4 \right) \exp(-\gamma \rho^2) \right] \end{aligned} \quad (29)$$

혼합유체에서 i 조성의 fugacity \bar{f}_i 는 다음과 같다.

3. 결과

다음은 실험치와 계산치의 편차를 구하여보았다.

Table 2, 실험치와 계산치와 비교

Component		Density (AAD%)	K ₁ (AAD%)	X ₁ (AAD%)	Y ₁ (AAD%)
CH ₄	NC ₅ H ₁₂	2.12	9.61	9.23	0.2
CH ₄	NC ₇ H ₁₆	3.57	14.1	20.7	0.06
CH ₄	NC ₉ H ₂₀	1.41	16.1	14.8	0.18
CH ₄	NC ₁₀ H ₂₂	4.34	20.5	17.2	1.4

위의 결과에서, BWR type의 상태방정식이 LNG의 열역학적 물성치대해 잘 예측하는 것을 확인할 수 있다.

참고문헌

1. Kenneth E. Starling, "Fluid thermodynamic properties for light petroleum systems"
2. Crayson, H.G., and Streed, C. W., "Vapor-Liquid Equilibria for High Temperature, High Pressure Hydrogen-Hydrogen systems" Proc. 6th World Petroleum Cong., Frankfurt Main, III, Paper 20-DP7, p.223(1963)
3. Denton, R. D., Rule, D. D., "Combined Cryogenic processing of natural gas." Energy Prog. 5, 40-44(1985)