

질소, 산소, 아르곤에 대한 상태방정식의 신뢰도

용평순 · 문흥만 · 손무룡 · 이성철*

대성산소(주) 초저온연구소
한양대학교 화학공학과*, 세라믹공정연구센터
(1997년 11월 3일 접수, 1997년 11월 17일 채택)

A Reliability of Equation of State for Nitrogen, Oxygen and Argon

Pyeong-Soon Yong, Hung-Man Moon, Moo-Ryong Son and Sung-Chul Yi*

Daesung Cryogenic Research Institute, 781-1 Wonsidong, Ansan, 425-090, Korea
Dept. of Chem. Eng., CPRC, Univ. of Hanyang, Seoul, 133-791, Korea
(Received 3 November 1997; accepted 17 November 1997)

요 약

가스물성의 계산방법으로 상태방정식이 널리 사용되고 있으나 상태방정식의 종류에 따라서 물성예측에 서로 다른 차이를 보이고 있다. 본 연구는 가스의 액화온도에서 상온에 이르는 온도범위와 1bar에서 30bar에 이르는 압력범위에서 질소, 산소, 아르곤에 대한 상태방정식의 물성계산 신뢰도를 검토하고자 하였다. 이를 위하여 Aspen plus에서 제공하는 Soave-Redlich-Kwong, Peng-Robinson, BWR-Lee Staring 상태방정식을 비교대상으로 하였고 계산결과는 문헌치 및 virial식과 비교하였다. 또한 물성계산식이 공정에 미치는 영향을 고찰하기 위하여 초저온 공기분리장치의 증류탑 및 팽창터어빈 계산을 수행하여 상태방정식 차이에 의한 공정계산 차이를 비교, 분석하였다.

Abstract : The equation of state is widely utilized as a simple model for the prediction of gas properties. There are several equations of state and they often make diverse and hard to believe output of gas properties. In this study, We show a reliability of equation of state for nitrogen, oxygen and argon in pressure range from 1 bar to 30 bar and temperature range from liquefaction to room temperature. We use three equations of state such as Soave-Redlich-Kwong, Peng-Robinson and BWR-LS equation of state which provided in the Aspen plus. The results were compared with literatures and virial equation. Finally, We report the differences of process calculation of distillation column and expansion turbine in cryogenic air separation plant with change of equation of state.

Key words : equation of state, cryogenic air separation, gas properties, thermodynamics, reliability

1. 서 론

가스 플랜트의 설계 및 개발에 있어서 기본이 되는 것은 정확한 물성 예측이다. 가스물성의 예측 방법 중 상태방정식은 넓은 범위의 온

도, 압력 하에서 가스의 거동을 비교적 잘 표현하기 때문에 가스관련 공정설계에서 널리 사용되고 있다. 그러나 상태방정식은 식의 종류에 따라서 계산결과에 차이가 생기고 이러한 차이는 공정설계에 직접적인 영향을 미치므로 같은

Table 1. Constants for Cubic Equations of State

equation	u	w	b	a
Soave Redlich-Kwong	1	0	$\frac{0.08664 RT_c}{P_c}$	$\frac{0.42748 R^2 T_c^2}{P_c} [1 + fw(1 - T_r^{1/2})]^2$ $fw = 0.48 + 1.574\omega - 0.176\omega^2$
Peng-Robinson	2	-1	$\frac{0.07780 RT_c}{P_c}$	$\frac{0.45724 R^2 T_c^2}{P_c} [1 + fw(1 - T_r^{1/2})]^2$ $fw = 0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2$

조건의 공정설계를 실시하는 경우라고 할지라도 어떤 상태방정식을 사용하였느냐에 따라 서로 다른 결과를 얻게 된다. 그러므로 어떤 상태방정식을 사용할 것인가, 어떤 온도와 압력범위 내에서 사용할 것인가, 또한 이 식이 어느 정도의 오차범위를 갖고 있는가라는 문제는 사용자가 식을 사용하기에 앞서 반드시 고찰해야 할 사항이다. 한편 사용의 편리성으로 말미암아 공정설계에 있어서 범용 공정 모사기가 많이 사용되고 있으나 대부분의 설계자는 이들 모사기가 제공하는 물성계산식에 대한 검증을 충분히 거치지 않은 채 모사기의 신뢰성만을 믿고 설계에 임하는 경우가 많다. 따라서 범용 모사기를 사용하는 경우에도 설계 결과의 신뢰성을 높이기 위해서는 먼저 모사기에서 제공하는 물성계산식의 신뢰성을 검증할 필요가 있다. 이러한 작업이 제대로 수행되지 않을 경우 설계자는 설계결과에 대해 확신을 가질 수 없고 이것은 필요 이상의 안전율을 고려하게 하는 요인으로 작용한다.

본 연구에서는 공기의 주성분을 이루고 있는 질소, 산소, 아르곤에 대하여 상태방정식이 얼마나 신뢰성 있는 계산을 수행하고 있는지 검토하고자 하였다. 검토대상이 된 상태방정식은 공정설계 모사기인 Aspen plus에서 제공하고 있는 상태방정식으로 van der Waals형 상태방정식인 Soave-Redlich-Kwong식과 Peng-Robinson식 그리고 BWR형 상태방정식인 BWR-Lee Staring식 등이다. 이 식들을 이용하여 질소, 산소, 아르곤의 밀도, 엔탈피, 엔트로피를 가스액화온도에서 상온에 이르는 온도범위와 1bar에서 30bar에 이르는 압력범위에서 물성계산을 실시하였고 계산결과는 문헌치 및 virial식을 이용한 계산결과와 비교하였다. 또한 각 상태방정식의 물성계산 결과차이가 공정설계에 얼마나 영향을 미치고 있는지 고찰하기 위하여 각각의 상태방정식을 사용하여 초저온 공기분리장치의 증류탑 및 팽창터빈 계산을

수행하였으며 그 결과를 현재 가동중인 플랜트의 운전 데이터와 비교, 분석하였다.

2. 물성계산식

본 연구에서 사용된 상태방정식을 비롯한 가스물성계산식의 형태와 특징은 다음과 같다.

2.1. Soave-Redlich-Kwong식과 Peng-Robinson식

본 연구에서 비교대상으로 선택한 Soave-Redlich-Kwong(SRK)식과 Peng-Robinson(PR)식은 van der Waals형 상태방정식의 대표적인 식으로 3차 상태방정식의 일반형태는 식(1)과 같다[1,2]. 식에서는 변수 u, w에 따라 SRK식, 또는 PR식으로 구분되며 변수 a, b, u, w는 Table 1과 같다.

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2 + ubV + wb^2} \quad (1)$$

이 식은 혼합물의 경우 상호작용 계수가 필요하지만, 임계압력, 임계온도, 환상계수로 구성되어 있어 식이 간단하고, 계산과정이 비교적 간편하며, 임계점 이하의 영역에서 상평형 및 물성계산에 많이 응용되고 있다. 또한 이 식은 기상뿐만 아니라 액상의 물성계산에도 적용할 수 있는 장점이 있다.

2.2. BWR-Lee Staring식

BWR-Lee Staring(BWR-LS)식은 virial식을 근거로 만들어진 BWR식을 많은 물질계산에 적용이 쉽도록 일반화시킨 식으로 일반형태식은 식(2)와 같다[3,7].

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

Table 2. Average Deviation of Physical Properties for N₂, O₂ and Ar

		상대오차의 평균(%)					
		BWR-LS		PR		SRK	
		기상	액상	기상	액상	기상	액상
엔탈피 [kcal/kg]	질 소	0.26	2.37	0.62	2.07	0.30	5.25
	산 소	0.18	164.94	0.45	164.94	0.39	168.88
	알 곤	0.08	41.99	0.21	42.48	0.13	45.99
엔트로피 [kcal/kgK]	질 소	0.06	0.80	0.07	0.62	0.06	1.32
	산 소	0.06	14.95	0.09	15.17	0.09	13.49
	알 곤	0.12	1.24	0.55	13.50	0.24	0.22
밀도 [kg/m ³]	질 소	0.12	1.08	0.78	11.27	0.16	0.67
	산 소	0.13	0.86	0.76	11.89	0.39	0.42
	알 곤	0.12	1.23	0.55	13.50	0.24	0.22

주) 상대오차의 평균(%) = $\frac{1}{n_p} \sum_{p=1}^{n_p} \left(\frac{1}{n_T} \sum_{T=1}^{n_T} \frac{(M_{cal} - M_{exp})}{M_{exp}} \right) \times 100$
 M: 물성(엔탈피, 엔트로피, 밀도), n_p: 압력데이터의 갯수, n_T: 온도데이터의 개수

이 식은 식이 복잡하여 계산의 반복과정이 많
이 소요되지만, 전 온도 압력범위에 적용 가능
하여 van der Waals형 3차 상태방정식보다 물
성예측에 있어서 더 우수하다고 알려져 있다.
또한 액상의 물성도 잘 예측한다고 알려져 있
다. 한편 엔탈피, 엔트로피 계산은 위의 기본
형태식으로부터 유도된 식을 사용하며, 밀도의
계산에서는 기본형태식으로부터 액상 및 기상
의 값을 얻을 수 있다.

물성계산시 상호작용계수 등에 따라서 값이
차이가 발생되고 있으나 본 연구에서는 별도의
작업 없이 Aspen plus에서 제공하는 상수값을
사용하였다.

2.3. Virial 식

앞에서 언급한 3가지 상태방정식의 물성계산
결과를 초저온 공기분리공정에 대한 증류탑 계
산 및 팽창터어빈 계산결과와 비교하기 위해
virial식을 사용하였으며, 일반형태는 식(3)과
같다[4,5].

$$z = \frac{PV}{RT} = 1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \frac{D}{V^3} + \dots \quad (3)$$

일반적으로 석유화학 분야에서는 제2 virial계
수 B만을 고려하여 계산에 사용하지만, 초저온
상태의 물질에서는 계산의 정확성을 향상시키
기 위하여 제3 virial계수 C까지 고려하고 있으
며, B, C는 식(4), 식(5)와 같다.

$$B = y_1^2 B_{11} + 2y_1 y_2 B_{12} + 2y_1 y_3 B_{13} + y_2^2 B_{22} + 2y_2 y_3 B_{23} + y_3^2 B_{33} \quad (4)$$

virial식은 기체의 경우에만 적용되기 때문
에 상평형 계산의 경우 액상 계산에는 활동도 계
수형태의 식을 적용해서 사용하게 되며 식 6),

$$C = y_1^3 c_{111} + 3y_1^2 y_2 c_{112} + 3y_1^2 y_3 c_{113} + 3y_1 y_2^2 c_{122} + 6y_1 y_2 y_3 c_{123} + 3y_1 y_2^2 c_{133} + y_2^3 c_{222} + 3y_2^2 y_3 c_{233} + 3y_2 y_3^2 c_{233} + y_3^3 c_{333} \quad (5)$$

7), 8)은 본 연구에서 사용된 3성분계에 대한
van Laar의 활동도 계수식이다[6]. 여기서 A는
van Laar상수이다.

$$\ln \gamma_1 = (x_2 A_{12} + x_3 A_{13}) - (x_1 x_2 A_{12} + x_2 x_3 A_{23} + x_1 x_3 A_{13}) \quad (6)$$

$$\ln \gamma_2 = (x_1 A_{21} + x_3 A_{23}) - (x_1 x_2 A_{12} + x_2 x_3 A_{23} + x_1 x_3 A_{13}) \quad (7)$$

$$\ln \gamma_3 = (x_1 A_{13} + x_2 A_{23}) - (x_1 x_2 A_{12} + x_2 x_3 A_{23} + x_1 x_3 A_{13}) \quad (8)$$

2.3. 엔탈피, 엔트로피, 밀도

상태방정식의 경우 엔탈피는 식(9)으로부터
유도된 식을 사용하며, 엔트로피는 식(10)으로
부터 유도된 식을 사용한다[7].

$$H = H^o_{T_0} + \int_{T_0}^T C_p^o dT + \int_0^P \left[V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right] dP \quad (9)$$

$$S = S(T_0, P_0) + \int_{T_0}^T \frac{C_p^o}{T} dT - \int_{P_0}^P \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dP \quad (10)$$

여기서, 상첨자 및 하첨자 o는 기준상태를 말
하며, 본 연구에서는 1atm, 절대영도를 기준상
태로 하였다

밀도의 계산은 식이 밀도의 함수로 구성되어
있기 때문에 식의 근에 의하여 액체의 밀도와

기상의 밀도를 얻을 수 있다.

3. 물성계산의 신뢰도

본 연구에서는 상태방정식의 신뢰성 평가를 위해 화학공정설계 시뮬레이터인 Aspen plus를 이용하였으며 Aspen plus에서 제공하고 있는 상태방정식인 SRK식(SYSOP3), PR식(SYSOP4), BWR-LS식(SYSOP5)을 사용하였다. 먼저 질소, 산소, 알콘에 대해 1, 3, 5, 10, 20, 30bar 각각의 압력조건 하에서 80K~300K까지 온도를 변화시키면서 밀도, 엔탈피, 엔트로피를 계산하였다. 각 성분에 대한 엔탈피, 엔트로피의 물성기준을 Aspen plus에서는 1atm, 25℃를 기준으로 하고 있으나 본 연구에서는 기준을 1 atm의 절대온도 0K로 설정하여 물성계산 결과를 문헌치[8]와 비교하였다. 비교 방법은 일정 압력 하에서 각 온도에 따른 계산값과 데이터 값의 상대오차를 계산한 후, 전 온도 범위에서의 상대오차의 평균을 구하고 전 압력 범위에서의 평균을 계산하였다. 계산 결과를 물성별로 분류하여 살펴보면 다음과 같다.

3.1 엔탈피의 신뢰도

가스의 엔탈피 계산은 공정의 에너지수지를 세우는데 필수적인 항목으로서 초저온 장치설계에 있어서는 매우 중요하다. 엔탈피에 대한 상태방정식의 계산 결과는 Table 2와 같다. 결과에서 알 수 있듯이 기상 및 액상에 대한 전체적 평균오차는 질소, 산소, 알콘의 경우에 있어서 BWR-LS식이 PR식, SRK식에 비해 상대적으로 적으나, 산소의 액체 엔탈피만을 고려하면 세 식 모두가 문헌치와 약 160% 이상의 큰 차이를 보이고 있다. 엔탈피 계산에 있어서 온도에 따른 영향을 살펴보면 세 가지 식 모두가 상온으로 갈수록 상대오차는 작아졌다. Fig. 1은 5 bar에서 질소의 온도에 따른 엔탈피 계산 차이를 나타낸 것으로 그림의 상부는 실제의 엔탈피 값을 나타내고 있으며, 하부는 데이터와 계산치의 차이를 나타내고 있다. 한편 압력변동에 따른 엔탈피 계산오차는 Fig.2와 같이 PR식이 다른 두 식에 비하여 차이가 크게 나고 있다.

3.2 엔트로피의 신뢰도

엔트로피는 공정의 평가, 해석, 팽창터어빈의 공정계산 등에 중요하게 적용되는 물성으로 정확한 값이 요구된다. 계산 결과는 Table 2에 나타내었다. 결과를 살펴보면 기상의 경우 세

식 모두 오차가 0.06~0.2%로 좋은 결과를 보이고 있으나 액체산소의 경우에는 세 식 모두 15% 내외의 오차를 보이고 있다.

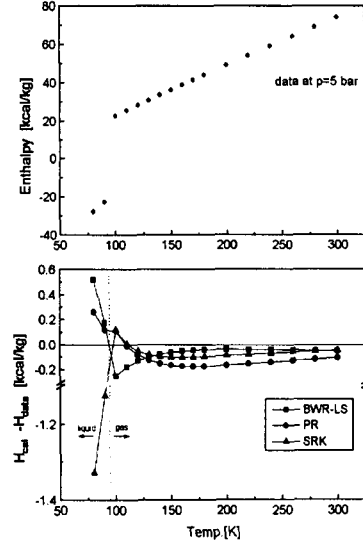


Fig.1 Enthalpy difference for Temp. of Nitrogen at 5bar

3.3 밀도의 신뢰도

밀도는 엔탈피와 함께 공정의 물질수지, 에너지 수지를 세우는데 중요한 물성이며, 상태방정식의 특징이 부피의 함수로 구성되어 있기 밀도계산의 결과는 상태방정식의 신뢰도를 가늠해 볼 수 있는 중요한 척도가 된다. Table 2에서 알 수 있듯이 기상의 경우 BWR-LS식의 평균오차는 0.12%로 두식에 비해 좋은 예측을 보여주고 있으며, 액상의 경우는 PR식이 세 성분 모두에서 약 11%의 오차를 보이고 있다. Fig. 3은 온도변화에 따른 밀도 계산의 오차변동 추이를 나타낸 것으로 이때 산소의 압력은 5bar로 일정하다. 기액평형 부근에서는 세 식 모두 데이터와 계산값이 평균 0.2kg/cm² 오차가 발생되었지만 상온으로 갈수록 오차가 줄어들었으며, BWR-LS식의 경우는 평균 오차가 0.05kg/cm²로 두식에 비해 좋은 예측을 보여주고 있다. 한편 액상의 밀도의 계산은 SRK식이 비교적 양호한 결과를 보이고 있다.

이상의 결과를 종합하여 볼 때 BWR-LS식의 경우 식의 상수들이 PVT실험 결과로부터 결정되어 온도, 압력, 밀도의 상관관계를 잘 나타내고 있기 때문에 전체적으로 좋은 결과를 보이고 있으며 문헌에 보고[7,9]된 바와 같이 저온 분야에는 BWR-LS식이 van der Waals형

Table 3. Calculation Conditions and Results of Distillation Column

		BWR식	PR식	SRK식	Virial식
계산 조건	원료공기유량	5055.05 kg/h			
	질소의 1단순도	99.999%			
	증류탑 압력	5.78 kg/cm ² g			
	질소가스생산량	1938 kg/h			
	액체질소생산량	62.5 kg/h			
결과	이론단수	54	58	52	48
	1단 순도(%)				
	질소	99.999	99.999	99.999	99.999
	알곤	0.1x10 ⁻⁴	0.14x10 ⁻⁴	0.19x10 ⁻⁴	0.83x10 ⁻⁵
	산소	0.43x10 ⁻⁶	0.104x10 ⁻⁶	0.12x10 ⁻⁶	0.10x10 ⁻⁷
	탑 상부 온도(°C)	-175.29	-175.51	-175.51	-175.37
	1탑 하부 온도(°C)	-171.44	-171.66	-171.65	-171.27
용축기 용량(kcal/h)	130,140	131,440	133,880	132,256	

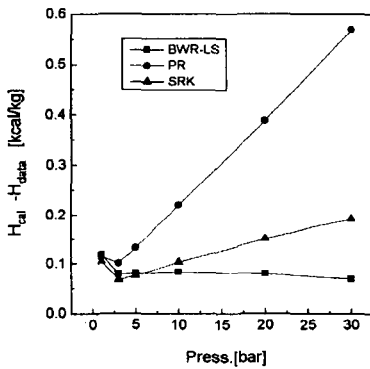


Fig.2 Vapor enthalpy difference for Pressure of Nitrogen

상태방정식보다 우수하다는 사실을 확인할 수 있었다. 한편 상온 공정과는 달리 저온공정은 각 성분의 엔탈피, 엔트로피, 밀도의 관계가 온도 및 압력에 따라 값이 급격히 변하기 때문에 초저온 공기분리공정[10,11]과 같이 넓은 온도와 압력범위로 구성되어 있는 공정계산을 수행할 경우에는 온도와 압력범위에 따라 적절한 물성계산식을 선택하여 사용해야 할 것이다.

4. 상태방정식을 이용한 공정계산

각각의 상태방정식을 이용한 물성 계산값의 차이가 공정설계에 미치는 영향을 고찰하고자 현재 가장중심 초저온 공기분리장치를 모델로 공정계산을 실시하였다. 공정계산은 공정구성의 핵심이 되는 증류탑과 팽창터빈에 국한하였고 계산결과는 3차 virial계수를 포함하는 virial식, van Laar식 등의 물성계산식, 그리고 운전데이터와 비교, 분석되었다

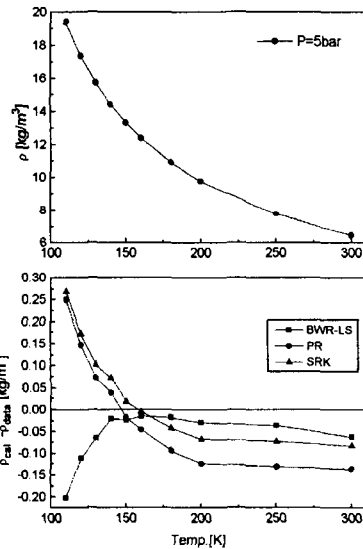


Fig.3 Vapor density difference for Temp. of Oxygen at 5bar

4.1 증류탑

1 기압하에서의 비점은 질소, 산소, 아르곤이 각각 -196°C, -183°C, -186°C로 증류탑의 상부에서는 순수한 질소가 얻어진다. 증류탑의 계산에서는 기액평형을 이루고 있는 각 단의 물질수지와 에너지수지를 계산해야 하므로 식의 특성에 따른 계산 차이가 민감하게 나타난다. 즉 계산결과는 순도 및 이론단수 차이로 나타나므로 물성계산식에 따른 물성치 차이를 쉽게 판단할 수 있다.

증류탑 계산에 대한 결과를 살펴보면 다음과 같다. 계산조건은 질소증류탑을 모델로 하여,

제품 회수율 40%를 기준으로 놓고 1단의 순도가 99.999% 이상이 될 때의 이론단수를 계산하였으며, 이때의 평형온도 및 이론단수의 차이를 비교하여 보았다. Aspen plus에서의 증류탑 모델로 RADFRAC을 사용하였고 계산 조건은 및 결과는 Table 3에 나타내었다. 또한 virial식을 이용한 증류탑 계산은 MESH법을 사용하여 각 단의 물질수지, 에너지수지, 상평형관계, 기상과 액상의 조성을 tridiagonal matrix법을 이용하여 계산하였다[12,13]. MESH법이란 material balance(M), equilibrium equation(E), 물분율의 Summation equation(S) 그리고, Heat balance equation(H) 모두 4개의 set으로 구성된 방정식을 푸는 방법론을 말하며, 수식적 표현은 다음과 같다.

(1) Material balance

$$L_{i-1} + V_{i+1} - L_i - V_i + F = 0 \quad (11)$$

$$L_{i-1}x_{i-1,j} + V_{i+1}y_{i+1,j} - L_i x_{i,j} - V_i y_{i,j} + Fz_j = 0 \quad (12)$$

$$j = 1, 2, \dots, C$$

(2) Enthalpy balance

$$L_{i-1}h_{i-1} + V_{i+1}H_{i+1} - L_i h_i - V_i H_i + Fh_F = 0 \quad (13)$$

(3) Equilibrium

$$y_{i,j} = K_{i,j}x_j \quad (14)$$

(4) Summation

$$\sum_{j=1}^C x_{i,j} = 1 \quad \cdot \quad \sum_{j=1}^C y_{i,j} = 1 \quad (15)$$

여기서, i 는 성분의 갯수, j 는 이론단수를 의미한다. 또한 L 은 액체의 유량, V 는 기상의 유량, H 는 기상의 엔탈피, h 는 액상의 엔탈피, x 는 액상의 물분율, y 는 기상의 물분율이다. 결과를 살펴보면 증류탑 평형온도 예측은 모든 식에서 큰 오차 없이 잘 예측되고 있으나, 이론단수는 식에 따라 다소 차이를 보이고 있다. PR식의 경우 이론단수가 58단으로 다른 식에 비해 높은 단수로 계산되었는데, 이것은 물성계산에서 밀도, 엔탈피 예측에 있어 두 식에 비해 차이를 보이고 있는 것이 원인으로 판단된다. 또한 이 식들을 virial식을 적용하여 계산한 식의 경우와 비교하면 평형온도 예측에 있어서는 BWR-LS식, SRK식, PR식, virial식 모두 잘 예측하고 있지만 이론단수는 virial식이 48단으로 다른 식에 비해 낮게 계산되어 PR식과는 10단의 단수 차이를 보이고 있다. 공정설계에서 물성계산식의 선택은 설계자의 판단에 의해

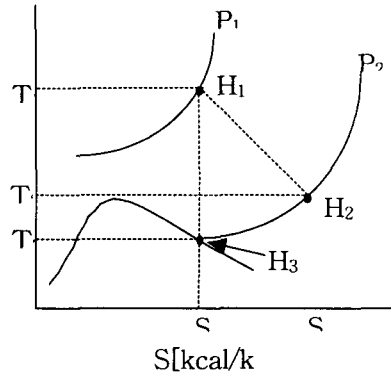


Fig. 4 T-S Diagram for Calculating Efficiency of Expansion Turbine

Table 4. Calculation Condition of Expansion Turbine

계산	유량	2330 kg/h
조건	입구 압력	2.1 kg/cm ² g
	입구 온도	-162.8 °C
	출구 압력	0.31 kg/cm ² g
	팽창터빈 효율	75%

결정되는 사항이지만 물성계산의 결과는 증류탑의 단수 차이로 나타나고 이는 공정 전체의 투자비, 안전도 등에 직접적으로 영향을 준다. 특히 초저온 증류공정에서 증류탑 상부의 열량계산은 응축기의 크기 및 용량 결정에 결정적인 영향을 미치기 때문에 열량계산의 오차가 플랜트의 운전 불능상태로 만들 위험이 있다.

4.2 팽창터어빈

팽창터어빈은 초저온 공기분리장치에서 냉각 및 액화에 필요한 한랭을 공급해주는 장치로서 가스를 고압에서 저압으로 등엔트로피 팽창을 통해 냉각된 유체를 한랭원으로 제공해 주고 있다[12]. 냉각에 필요한 한랭량을 정확히 산출하기 위해서는 정확한 엔트로피, 엔탈피 값이 요구가 되며 효율적인 장치설계를 위해서는 엄밀한 물성계산식이 필요하다.

본 연구에서는 Fig. 4의 T-S선도상의 입구조건(T_1, P_1, S_1)에서 등엔트로피 팽창을 통한 출구의 조건(T_2, P_2, S_2)를 계산한 후 식(16)에 의한 효율 η 를 고려하여 실제 출구의 조건(T_2, P_2, S_2)를 계산하였다.

$$\eta = \frac{H_1 - H_2}{H_1 - H_3} \times 100 \quad (16)$$

계산 조건은 실제 가동중인 플랜트의 운전데이터를 기준으로 하였으며 이 값은 Table 4에

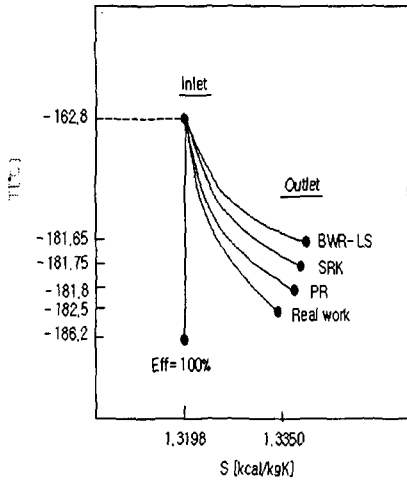


Fig.5. Calculation Results of Expansion Turbine

나타내었다. 또한 팽창 터빈의 효율을 75%로 하여 계산 결과를 비교하였고 결과는 Fig. 5에 나타내었다. 각각의 상태방정식을 이용하여 팽창터빈의 출구온도를 계산한 결과 실제 운전치의 값인 -182.5°C와 비교하여 0.7°C~0.85°C의 차이를 보이고 있다. 이 수치가 공정에 미치는 영향을 살펴보면 0.85°C의 온도차이는 125kg/h의 유입유량의 차이, 또는 팽창터빈 효율 4%에 해당된다. 본 연구의 모델이 된 팽창터빈은 입출구의 압력차가 1.8kg/cm²에 불과하여 출구의 온도 예측 및 한랭으로 공급되는 유량 차이는 어느 식을 적용해도 실제공정과 큰 차이가 없다. 그러나 대형 가스액화 플랜트의 경우에는 대량의 한랭을 얻기 위하여 수십 기압의 압력차이를 발생시키므로 상태방정식의 선택에 따라 팽창터빈 출구 온도 및 유량변화가 차이가 크게 생길 수 있으며, 이것이 공정에서 매우 중요한 영향을 미친다. 그러므로 압력변동이 큰 등엔트로피 팽창 공정에는 고압에서의 정확한 물성예측이 매우 중요하다.

5. 결 론

이상과 같이 Aspen plus에서 제공하는 Soave-Redlich-Kwong, Peng-Robinson, BWR-Lee Staring 상태방정식을 이용하여 물성계산을 수행하고 비교해 본 결과 상태방정식별로 저온, 고압부분의 차이가 상대적으로 컸으며 액상 계산은 엔탈피의 경우 160%, 엔트로피의 경우 15%, 밀도의 경우 11%의 오차로 문헌치와 큰 차이가 있음을 알 수 있었다. 또한 구하려고

하는 가스물성별로 각 식마다 정확도에 차이를 보이고 있으나 전체적으로 식의 신뢰도는 BWR-Lee Staring, Soave-Redlich-Kwong, Peng-Robinson식의 순으로 판단된다. 또한 초저온 공기분리공정 중 증류탑 및 팽창터빈을 모델로 하여 상태방정식의 차이가 공정설계에 미치는 영향을 고찰해 본 결과 식의 선택에 따라서 증류탑의 경우 이론단수가 최대 10단이 차이가 났고, 팽창터빈의 경우 효율이 4%오차가 발생되었다. 이와 같이 설계결과가 식에 따라 달라지므로 신뢰성 있는 공정설계를 위해서는 상태방정식의 선택 및 적용범위에 보다 신중한 검증이 이루어져야 할 것이다.

사용기호

a, b, c, d	parameters of equation
A_{ij}	van Laar parameter
A_0, B_0, C_0, D_0, E_0	parameters of equation
B, C, B_{ij}, c_{ijk}	virial coefficient
C_p	heat capacity [kcal/kgK]
F	feed flow rate [m ³ /h, kg/h]
H, h	vapor and liquid enthalpy [kcal/kg]
K	equilibrium constant [-]
L_i	liquid flow rate [m ³ /h, kg/h]
P	pressure [atm, kg/cm ²]
R	gas constant [atm · m ³ /kgmol · K]
S	entropy [kcal/kgK]
T	temperature [K]
x	liquid mole fraction [-]
y	vapor mole fraction [-]
u, w	parameters of equation of state[-]
V	volume [m ³]
V_i	vapor flow rate [m ³ /h, kg/h]
ρ	density [kg/m ³]
α	parameter of BWR equation(eq.(2))
γ	activity coefficient in eq(6), parameter of BWR equation(eq.(2))

Subscripts

i	i -th component
j	j -th component

참고문헌

1. Soave,G., "Equilibrium Constant from a Modified Redlich-Kwong Equation of state", Chem.Eng.Sci.,27,1197(1972)
2. Peng,D.Y.,and D.B. Robinson,"A New two-constant equation of state", Ind. Eng.Chem. Fundam. ,15,59(1976)
3. Cox, Lawrenson, "The PVT behavior of single gases," in McGlashan(ed), Chemical Thermodynamics, Vol.1, The Chemical Society,162-203(1973)
4. Mason,E.A.,and T.H.Spurling,"The Virial Equation of state", Rergamon, New-York(1968)
5. Orbey,H., and J.H. Vera,"AIChE" J., 29, 107 (1983)
6. Prausnitz,J.M., C.A.Eckert, J.P.O'Connell, "Computer Calculations for Multicomponent Equilibria",Prentice-Hall(1967)
7. Stanley M. Walas,"Phase Equilibria in Chemical Engineering", Butterworth,Boston, (1991)
8. L'Air Liquide, "Gas Encyclopaedia", Elsevier (1976)
9. Reid,R.C.,Prausnitz,J.M., "The Properties of Gases & Liquids", 4ed., McGrawHill, New York,NY(1986)
10. 문홍만, 박두선, 손무룡, "저온공기분리기술", 화학공업과 기술,11(3),177(1993)
11. 문홍만, 박두선, 손무룡, "공기분리 기술과 전망", 화학공업과 기술,15(3),177(1997)
12. 용평순, 문홍만, 손무룡, 이성철, "Exergy 해석에 의한 초저온 공기분리공정의 평가", 화학공학의 이론과 응용,3(2),1933(1997)
13. Perry,R.H., "Perry's Chemical Engineers Handbook",Mcgraw Hill(1986)