

H₂S를 포함하는 LNG 혼합물에 대한 Cubic과 Noncubic 상태방정식의 예측 비교

최 은 주 · 이 태 종

경북대학교 화학공학과

(2000년 11월 15일 접수, 2000년 11월 30일 채택)

A comparison of predicted VLE of LNG mixtures containing H₂S by use of Cubic and Noncubic EOS

Eunjoo Choi and Taejong Lee

Department of Chemical Engineering, Kyungpook National University

(Received 15 November 2000 ; Accepted 30 November 2000)

요 약

H₂S를 포함하는 액화천연가스(Liquified Natural Gas)의 기-액 조성을 noncubic 형태인 Modified-Benedict-Web-Rubin EOS로 예측하였고, 그 결과를 대표적 cubic형태의 Peng-Robinson, Soave-Redlich-Kwong EOS로 예측한 기-액 조성 비교 검토하였다.

Abstract - Cubic and non-cubic equations of state are used to calculate the vapor-liquid equilibrium(VLE) compositions for liquified natural gas(LNG) containing hydrogen sulfide. Modified Benedict-Web-Rubin EOS is chosen as a non-cubic equation of state while Peng-Robinson, Soave-Redlich-Kwong EOS are used for a cubic EOS. Modified Benedict-Web-Rubin EOS. showed better predictability than the cubic EOS used for the systems H₂S/CH₄, H₂S/iC₄H₁₀, H₂S/N₂. specially for liquid composition.

Key words : Cubic, Non cubic, LNG/H₂S, H₂S/N₂. BWRS, SRK, PR

1. 서 론

정확한 상평형 예측은 공정 설계의 효율성과 성공적인 공정모사에 직접적인 영향을 미친다. LNG 계를 묘사하기 위해 기존 대부분의 모델 시스템들은 주로 cubic 형태의 상태방정식을 이용해왔다.

본 연구에서는 LNG 성분중 대표적 황산화물인 H₂S를 포함한 Hydrocarbon 이성분계와 N₂ 이성분계에 대해서, Non-cubic과 Cubic 상태방정식으로 열역학적 물성을 예측, 비교하였다.

Cubic 형태로는 Peng-Robinson 상태방정식과 Soave-Redlich-Kwong 상태방정식을 선택했고 Non-Cubic형태로는 Modified Benedict-Web-Rubin 상태방정식을 선정하였다.

2. 이 론

2.1. Cubic 상태방정식

Soave-Redlich-Kowng Equation Of State (SRK EOS)는 다음과 같다.

† 주저자 : leetj@bh.kyungpook.ac.kr

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

$$a(T) = a(T_c) \cdot \alpha(T)$$

$$\alpha(T) = [1 + (0.480 + 1.574\omega - 0.176\omega^2) \times (1 - T_r^{1/2})]^2$$

$$a(T_c) = 0.42747 \frac{R^2 T_c^2}{P_c}$$

$$b(T_c) = 0.08664 \cdot \frac{RT_c}{P_c}$$

Cubic 형태의 또 다른 상태방정식인 Peng-Robinson Equation Of State (PR EOS)은 다음과 같다.

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

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

$$\alpha(T_r, \omega) = [1 + (0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2) \times (1 - T_r^{1/2})]^2$$

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

$$b(T_c) = 0.07780 \cdot \frac{RT_c}{P_c}$$

2.2. Non-Cubic 상태방정식

Conformal Solution Theory(CST)를 적용한 MBWR 상태방정식은 아래와 같다.[3,4,5]

$$Z = 1 + \rho^* \left[B_1 - \frac{B_2}{T^*} - \frac{B_3}{T^{*3}} + \frac{B_9}{T^{*4}} - \frac{B_{11}}{T^{*5}} \right]$$

$$+ \rho^{*2} \left[B_5 - \frac{B_6}{T^*} - \frac{B_{10}}{T^{*2}} \right] + \rho^{*5} \left[\frac{B_7}{T^*} + \frac{B_{12}}{T^{*2}} \right]$$

$$+ \frac{B_8 \rho^{*2}}{T^{*3}} \left[(1 + B_4 \rho^{*2}) \exp(-B_4 \rho^{*2}) \right]$$

$$B_i = a_i + \gamma b_i$$

a_i : isotropic part,

b_i : anisotropic part

γ : orientation parameter which describes molecule's nonsphericity

σ_x : characteristic distance parameter

ϵ_x : characteristic energy parameter

위 식에서 사용된 Generalized parameter를 Table 1.에 나타내었다.

Table 1. Generalized Parameters of MBWR EOS[3]

Parameter subscript	Bi=ai +bi(CST MR)	
	ai	bi
1	1.45907	0.32872
2	4.98813	-2.64339
3	2.20704	11.3293
4	4.86121	
5	4.59331	2.79979
6	5.06707	10.3901
7	11.4871	10.373
8	9.22469	20.5388
9	0.094264	2.7601
10	1.48858	-3.11349
11	0.015273	0.18915
12	3.51486	0.9426

Mixing Rule은 Modified van der Waals one fluid Mixing을 사용하였다.

$$\sigma_x^3 = \sum_a \sum_\beta x_a x_\beta \sigma_{a\beta}^3$$

$$\epsilon_x \sigma_x^3 = \sum_a \sum_\beta x_a x_\beta \epsilon_{a\beta} \sigma_{a\beta}^3$$

$$\gamma_x \epsilon_x^2 \sigma_x^3 = \sum_a \sum_\beta x_a x_\beta \gamma_{a\beta} \epsilon_{a\beta}^2 \sigma_{a\beta}^3$$

$$\sigma_{a\beta} = \xi_{a\beta} \sqrt{\sigma_{aa} \sigma_{\beta\beta}}$$

$$\epsilon_{a\beta} = \zeta_{a\beta} \sqrt{\epsilon_{aa} \epsilon_{\beta\beta}}$$

$$\gamma_{a\beta} = \frac{1}{2} (\gamma_{aa} + \gamma_{\beta\beta})$$

이때 사용된 Interaction parameter는 다음과 같다.

Binary System	$\xi_{\alpha\beta}$	$\zeta_{\alpha\beta}$
H ₂ S/CH ₄	1.01746	0.983624
H ₂ S/i-C ₄ H ₁₀	1.04838	0.897313
H ₂ S/N ₂	1.06007	0.9733481

3. 결 과

Fig. 1과 2는 499.67 ° R, 599.67 ° R에서 H₂S와 CH₄ 이성분계 혼합물의 실험data를 각각의 상태방정식으로 예측한 수치와 비교한 그래프이다. 두 온도에서의 결과를 살펴보면 기상 조성 예측에 있어 cubic, non cubic 형태 모두 정확한 예측 결과를 보이나, 액상 조성 예측에 있어서는 MBWR 상태방정식이(A.A.D.1.6%) SRK 상태방정식(A.A.D. 7.8%)보다 훨씬 정확한 결과를 나타낸다. 499.67 ° R에서 599.67 ° R로 온도가 높아지면 특히 액상 조성 예측에 있어 실험 data와의 오차가 커진다. 599.67 ° R에서 SRK 상태방정식의 액상 조성 예측이 실험 data와 크게 벗어난다.(A.A.D.10.5%) Fig.3은 559.67 ° R에서 H₂S와 i-C₄H₁₀ 이성분계 혼합물의 실험 data를 각각의 상태방정식으로 예측한 수치와 비교한 그래프이다. 분자량이 좀 더 큰 i-C₄H₁₀과의 혼합물일 경우, 기상 조성 예측에 있어서는 실험 data와의 오차가 두 상태방정식 모두 거의 차이가 없으나, 역시 액상 조성 예측에 있어 MBWR 상태방정식이(A.A.D. 1.3%) PR 상태방정식(A.A.D. 3.7%)보다 우수한 결과를 나타내었다.

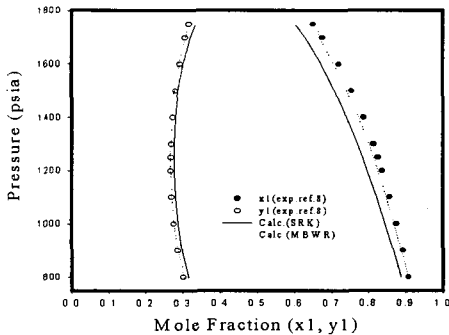


Fig. 1. P-x,y plot of H₂S(1)/CH₄(2) binary mixture at 499.67 ° R

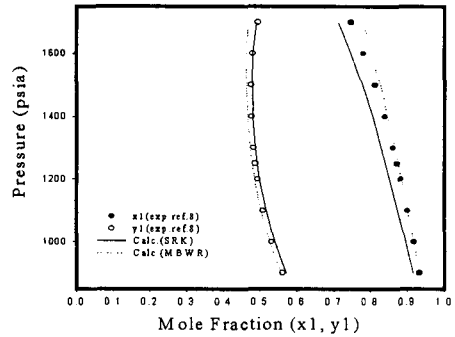


Fig. 2. P-x,y plot of H₂S(1)/CH₂(2) binary mixture at 599.67 ° R

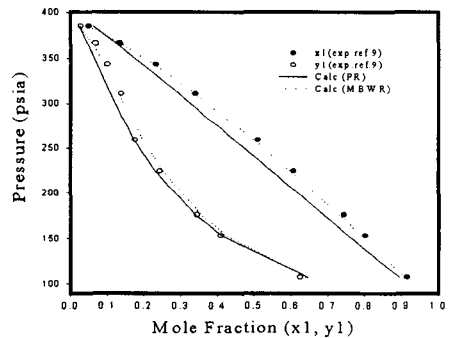


Fig. 3. P-x,y plot of H₂S(1)/iC₄H₁₀(2) binary mixture at 559.67 ° R

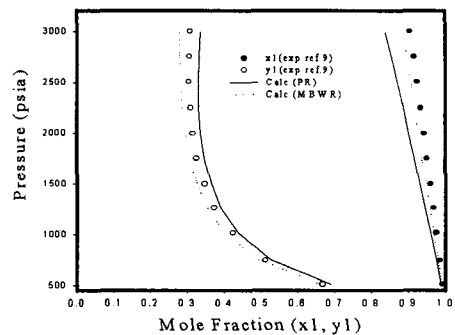


Fig. 4. P-x, y plot of H₂S(1)/N₂(2) binary mixture at 540.07 ° R

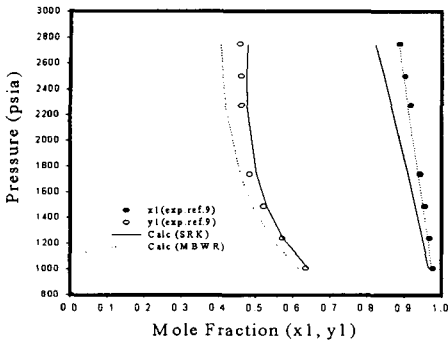


Fig. 5. P-x, y plot of H₂S(1)/N₂(2) binary mixture at 579.37 ° R

Table 1. A comparison of cubic and non cubic EOS for systems which contains H₂S

$$AAD\% = 100 \times \frac{1}{N} \sum \left\{ \left| \left(\frac{Lit. - Cal.}{Lit.} \right) \right| \right\}$$

Binary sys.	A.A.D%		Cubic		Non-cubic	
	x1	y1	x1	y1	x1	y1
H ₂ S-CH ₄ (499.67R)	5.05	3.62	1.26	0.43		
H ₂ S-CH ₄ (559.67R)	10.53	12.77	2.03	7.29		
H ₂ S-iC ₄ H ₁₀ (559.67R)	3.72	6.04	1.31	5.92		
H ₂ S-N ₂ (540.07R)	3.47	1.05	1.16	2.16		
H ₂ S-N ₂ (579.37R)	4.08	2.43	0.52	7.26		
Total	4.64	3.84	1.21	4.01		

Fig. 4와 5는 540.07 ° R, 579.37 ° R에서 H₂S와 N₂ 이성분계 혼합물의 실험data를 각각의 상태방정식으로 예측한 수치와 비교한 그래프이다. N₂를 포함하는 이성분계의 경우 액상 조성 예측에 있어서는 앞의 Hydrocarbon계의 결과와 비슷하게 MBWR 상태방정식(A.A.D. 0.8%)의 예측성이 cubic형태의 상태방정식(A.A.D.3.8%)보다 뛰어났다. 하지만 기상 조성 예측에 있어서는 MBWR 상태방정식이(A.A.D. 4.7%) cubic 형태의 상태방정식(A.A.D. 1.7%)보다 실험 data와의 오차가 더 크게 나타났다. 특히 579.37 ° R에서의 MBWR 상태방정식의 A.A.D.가 7.3%로 실험data와 큰 차이를 보인다. 전체적인 결과를 비교해 보면 기상 조성 예측은 두 형태의 방정식 모두 비슷하나 액상

조성 예측에 있어 MBWR 상태방정식이(A.A.D.1.2%) cubic 형태의 방정식(A.A.D.4.6%)보다 더 정확하였다. 각 계와 각 온도에서의 절대평균편차 (Absolute Average Deviation, A.A.D %)를 Table 1 에 정리하였다.

4. 결 론

LNG성분인 H₂S를 포함하는 Hydrocarbon 이성분계와 N₂ 이성분계의 기-액 평형 조성을 non-cubic형태의 상태방정식과 cubic 형태의 상태방정식으로 비교해 보았다. H₂S와 CH₄, iC₄H₁₀ 이성분계에 대해서 두 형태의 상태방정식 모두 기상 조성에 대한 예측성은 비슷하나 액상 조성 예측에 있어 MBWR 상태방정식이 훨씬 더 정확한 결과를 나타내었다. 반면 N₂를 포함하는 이성분계에 대해서는 기상 조성 예측에 있어 cubic 형태의 상태방정식이 더 우수하였다.

감 사

본 연구는 위해 연구비를 지원해 주신 경북대학교에 감사사를 드립니다.

사 용 기 호

- P : System pressure
- T : Absolute Temperature
- x_i : liquid composition of component i
- y_i : vapor composition of component i
- σ_x : Mixture reference system molecular distance parameter
- σ_{αβ} : Interaction parameter for characteristic molecular distance parameter, σ between substance α and β
- σ_{αα} : σ for component α
- ε_x : Mixture reference system energy parameter
- ε_{αβ} : Interaction parameter for characteristic molecular energy parameter ε between species α and β
- ε_{αα} : ε for component α
- γ_x : Orientation parameter obtained from conformal solution theory mixing rule
- γ_{αα} : Orientation parameter for component α

- $\xi_{\alpha\beta}$: Unlike-pair energy parameter coefficient for species α and β
 $\zeta_{\alpha\beta}$: Unlike-pair separation parameter coefficient for species α and β
 $\gamma_{\alpha\beta}$: Interaction orientation parameter species for α and β
 ω : Acentric factor
 ω_i : Acentric factor of molecule i

참고 문헌

1. K. E. Starling, "Fluid thermodynamic properties for light petroleum system" Gulf. Pub. Co.(1973)
2. W.R. Smith, "Perturbation theory and one-fluid corresponding state theories for fluid mixtures", Can. J. Chem. Eng., 50, pp. 271, (1972).
3. M. R. Brule, C. T. Lin, L. L. Lee and K, E, Starling, "Multi parameter corresponding-state correlation of coal-fluid thermo-dynamic properties", AIChE J.,28,4, pp. 616, (1982).
4. P. Y. Tan and K. D. Luks, "Evaluation of the conformal solution theory of mixing.", J. Chem. Soc.,Vol.52, No. 6, 3091-3096 (1970)
5. Marcla L. Huber and James F. Ely, "Improved conformal solution theory for Mixtures with large size ratiods." Fluid Phase Equilibria, Vol. 37, 105-121 (1987)
6. J. Ratanapist and J. F. Ely "Application of New Modified BWR Equation of State to the corresponding stated prediction of natural gas properties" International Journal of Thermophysics Vol. 20. No.6, 1999
7. C. J. Kedge, M. A. Trebble "Development of a new empirical noncubic EOS" Fluid Phase Equilibria 158-160(1999), 219-228
8. Sage. B.H. and Lacey.W.N., "Some properties of the lighter hydro carbo-ns, Hydrogen sulfide and carbon dioxide", pg 44, (1955)
9. Robinson.D.B., E Besser.G.J., "Research report RR-7", Natural Gas proces-sors Association, June (1972)