



3차형 상태방정식을 이용한 천연가스의 물성 추산

†조정호 · 조규상* · 김동혁** · 이영철** · 홍성호**

동양대학교 생명화학공학과, *동양대학교 기계공학부, **한국가스공사 연구개발원 LNG기술연구센터
(2006년 5월 22일 접수, 2006년 10월 11일 채택)

Estimation of Physical Properties of Natural Gas Using Cubic Equations of State

†Jungho Cho · Kyusang Cho* · Donghyeok Kim** · Youngchul Lee** · Sungho Hong**

Department of Chemical Engineering, Dong Yang University

**Department of Mechanical Engineering, Dong Yang University*

***LNG Technology Research Center, R&D Division, Korea Gas Corporation*

(Received 22 May 2006, Accepted 11 October 2006)

요 약

본 연구에서는 3차형 상태방정식중의 하나인 SRK 상태방정식을 이용해서 천연가스 혼합물의 gross heating value, 밀도, 증기압과 비열 등을 추산하고, 이를 실험값과 비교하였다. 천연가스 구성 성분의 순수성분의 증기압을 잘 추산하기 위해서 편심인자를 사용하지 않는 새로운 alpha function을 사용하였으며, van der Waals 혼합규칙을 사용해서 각각의 이성분계의 기액 상평형 실험 데이터를 잘 추산할 수 있는 이성분계 상호작용 매개변수를 회귀분석을 통해서 결정하였다. 본 연구의 결과로는 새로운 alpha function과 이성분계 상호작용 매개변수를 사용한 SRK 상태방정식이 천연가스의 실험적인 물성과 잘 일치함을 알 수 있었다.

Abstract – In this study, gross heating value(GHV), density, vapor pressure and heat capacity of natural gas were estimated and their experimental data were compared with calculated ones, SRK method. A new alpha function was used to predict the vapor pressures of pure component of the natural gas constituents well instead of calculating vapor pressures with acentric factors. And binary adjustable parameters were determined by regressing binary vapor-liquid equilibria data. Through this study, our results showed good agreements with experimental data.

Key words : Equation of state, SRK, GHV, Alpha function, Natural gas

I. 서 론

천연가스는 주성분이 메탄으로 구성되어 있으며, 그 밖의 성분으로는 에탄, 프로판, 부탄 등의 탄화수소 성분과 질소, 수증기 및 이산화탄소 등이 있다. 천연가스는 에탄의 함량이 많고 적음에 따라 rich gas와 lean gas로 나뉘는데, 이는 천연가스를 cracking을 통해서 에탄 성분을 에틸렌으로 변환시켜서 이용하기 때문이다. 본 연구에서는 한국가스공사에서 사용하고 있는 천연가스의 조성을 4가지 case로 나누어, 각각의 물성을 Soave가 제안한 3차형 상태방정식을 이용하여 추산하고, 비교하였다[1]. 한편 Table 1에는 본 연구에서 사용한 4가

지 액화천연가스의 조성을 나타내었다.

통상적으로 천연가스는 산지에서 온도는 상온근처이고, 압력은 50기압 이상으로 고압이다. 이러한 천연가스를 수송하기 용이하게 하기 위해서 -160°C 이하로 액화하게 된다. 산지에서 천연가스는 이산화탄소를 어느 정도 함유하고 있다. 그런데, 이산화탄소의 경우에는 -160°C 정도의 초저온에서는 freezing 문제가 발생할 수 있기 때문에 액화하기 전에 아민 공정 등을 이용해서 미리 제거한다[2]. Table 1에 각각의 액화천연가스 조성에 대한 발열량을 나타내었는데 이는 천연가스를 연료로 사용하기 위해서는 발열량이 중요하기 때문이다.

†주저자:jhcho@phenix.dyu.ac.kr

Table 1. LNG composition (Mole %).

Solute	Case 1	Case 2	Case 3	Case 4
	Lean	Rich	Max N ₂	Typical
Nitrogen	0.00	0.00	1.00	0.04
Methane	96.74	85.12	94.33	89.26
Ethane	1.89	8.63	1.97	8.64
Propane	0.68	4.14	2.50	1.44
I-Butane	0.34	1.10	0.10	0.27
N-Butane	0.34	0.90	0.10	0.35
I-Pentane	0.01	0.10	0.00	0.00
N-Pentane	0.00	0.01	0.00	0.00
MW	16.791	19.320	17.189	17.924
GHV	9,882	11,163	9,975	10,450
Sp.Gr.	0.434	0.478	0.448	0.455

II. 이 론

일반적으로 기 액 상평형을 해석하기 위해서는 두 가지 접근방법이 있다[3]. 첫 번째 접근방법은 기상-액상 계의 계산에서 상태방정식 모델식을 활용하여 기상-액상 계수를 계산하고, 액상-액상 계수의 계산에는 액체활동도계수 모델식을 활용하여 액상의 활동도 계수를 계산하는 것이다. 이러한 접근방법을 two model approach라고 하며 이를 식 (1)과 식 (2)에 나타내었다.

$$\hat{f}_i^v = y_i \hat{\phi}_i^v P \quad (1)$$

$$\hat{f}_i^l = x_i \gamma_i^l \hat{f}_i^0 \quad (2)$$

이와 같이 two model은 액상의 비이상성이 큰 경우에 주로 사용한다. 그리고 계의 압력이 높아서 기상-액상 계 혼합물로 간주할 수 없는 경우에 사용한다. 두 번째 방법은 기상과 액상의 기상-액상 계를 모두 상태방정식으로 계산하는 one model approach가 있으며 대해서는 아래의 식 (3)에 나타내었다.

$$x_i \hat{\phi}_i^v = y_i \hat{\phi}_i^v \quad (3)$$

본 연구에서는 기 액 상평형 계산 모델식으로 SRK 상태방정식을 사용하였다. 1972년에 Soave가 제안한 SRK 상태방정식은 아래의 식 (4)과 같이 나타낼 수 있다.

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a\alpha}{v(v+b)} \quad (4)$$

위의 식 (4)에서 a 와 b 는 각각 energy parameter와 size parameter를 나타낸다. 이는 순수성분의 임계온도 및 임계압력의 함수로 다음의 식 (5)와 식 (6)과 같이 나타낼 수 있다.

$$a = 0.42747 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad (5)$$

$$b = 0.08664 \frac{RT_c}{P_c} \quad (6)$$

한편 위의 식 (4)에서 α 는 순수성분의 온도에 따른 증기압을 잘 추산하기 위한 alpha function을 의미하는데, Soave가 초기에 사용한 acentric factor의 함수로 사용하지 않고, Twu 등이 제안한 다음의 식 (7)과 같은 새로운 alpha function을 사용하였다[4].

$$\alpha = T_r^{N(M-1)} \exp[L(1 - T_r^{MN})] \quad (7)$$

위의 식 (7)에서 L , M 과 N 은 component unique하게 정의한 순수성분의 온도에 따른 증기압을 추산하기 위한 계수들이며, T_r 은 환산온도이다. Table 2에는 각각의 순수성분들에 대한 L , M 과 N 에 대한 값들을 표시하였다.

한편 혼합물에 대한 energy parameter와 size parameter는 다음의 식 (8)과 식 (9)에 나타내었으며, 2성분 계 상호작용 매개변수인 k_{ij} 가 포함되어 있는 energy parameter에 대한 혼합규칙은 식 (10)에 나타내었다.

$$a_{mix} = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij} \quad (8)$$

Table 2. Coefficients in alpha function.

Component	L	M	N
Nitrogen	0.1523	0.8945	2.3404
Methane	0.5144	0.9903	1.0000
Ethane	0.2424	0.8800	1.9844
Propane	0.2349	0.8662	2.2076
I-Butane	0.4351	0.8629	1.5043
N-Butane	0.1847	0.8746	2.9482
I-Pentane	0.1883	0.8677	2.9845
N-Pentane	0.5316	0.8700	1.4810

$$b_{mix} = \sum_i x_i b_i \quad (9)$$

$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) \quad (10)$$

아래의 Table 3에는 Aspen Plus 13.1[5]에 각각의 이성분계 상호작용 매개변수가 내장되어 있는지의 여부를 나타내었다. 천연가스의 구성성분이 총 8개이므로, 필요한 이성분계 상호작용 매개변수의 개수는 $8 \times 7 / 2! = 28$ 개 쌍에 대한 이성분계 상호작용 매개변수가 필요하다.

Fig. 1~Fig. 3은 Table 3의 28개의 이성분계 쌍 중에서 3쌍의 등온 이성분계 기액 상평형 실험 데이터를 SRK 상태방정식을 이용해서 추산하여 얻은 결과를 실험 데이터와 비교한 것이다.

Fig. 1~Fig. 3은 -99.8°F 에서 메탄과 에탄 2성분계와, -75.0°F 에서 메탄과 프로판 이성분계 및 195.0 K 에서 에탄과 프로판의 압력 조성 기액 상평형 실험 데이터를 SRK 상태방정식의 이성분계 상호작용 매개변수

Table 3. Binary interaction parameters.

Component	1)	2)	3)	4)	5)	6)	7)	8)
1) Nitrogen	O	O	O	O	O	O	O	O
2) Methane		O	O	O	O	O	O	O
3) Ethane			O	O	O	O	O	O
4) Propane				O	O	O	O	O
5) I-Butane					O	O	X	X
6) N-Butane						O	O	O
7) I-Pentane							O	O
8) N-Pentane								O

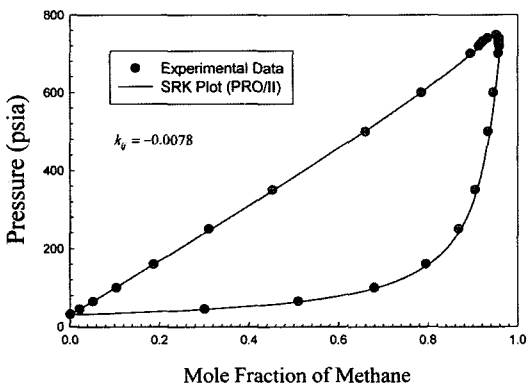


Fig. 1. Vapor-liquid equilibria data for methane + ethane at -99.8°F .

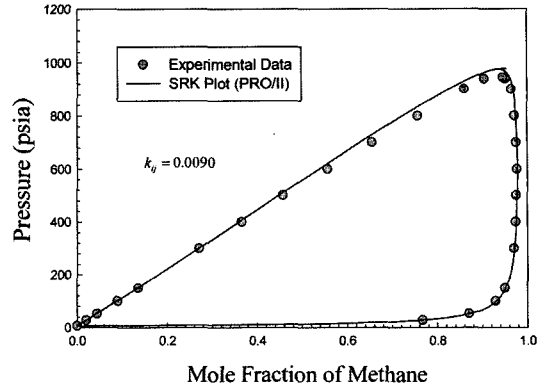


Fig. 2. Vapor-liquid equilibria data for methane + propane at -75.0°F .

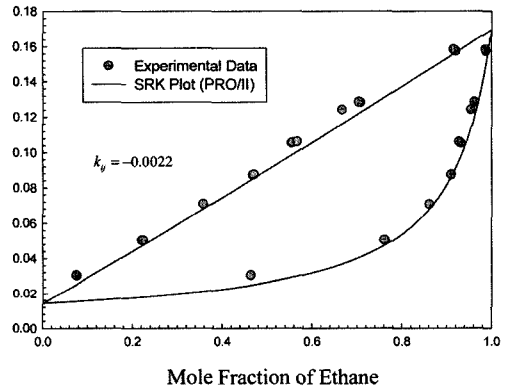


Fig. 3. Vapor-liquid equilibria data for ethane + propane at 195.0 K .

를 이용하여 회귀 분석한 것이다. 그 결과로 최적의 이성분계 상호작용 매개변수는 메탄과 에탄 2성분계에 대해서는 -0.0078 을 얻었고, 메탄과 프로판 2성분계에 대해서는 0.0090 을 얻었으며, 메탄과 프로판 2성분계에 대해서는 -0.0022 를 얻었다.

III. 물성 산출 결과

본 연구에서는 한국가스공사에서 제공한 4가지 천연가스 조성 중에서 typical한 경우에 대하여 혼합물의 평균 분자량과 발열량 및 액체 상태에서의 비중을 실험값과 비교하였으며, 그 결과는 Table 4에 나타내었다. Table 4에 의하면 4가지 천연가스의 조성 모두에 대해서 평균 분자량, 발열량 및 비중이 실험치와 거의 유사한 결과를 나타냄을 알 수 있다. 발열량의 경우에는 rich gas의 경우가 가장 큰 값을 나타냈으며, lean gas가

Table 4. Properties comparison for each case.

Property	Case 1	Case 2	Case 3	Case 4
	Lean	Rich	Max N ₂	Typical
MW	16.791	19.320	17.189	17.924
	(16.791)	(19.318)	(17.225)	(17.925)
GHV (Kcal/Nm ³)	9,882	11,163	9,975	10,450
	(9,875)	(11,154)	(9,940)	(10,446)
Sp.Gr.	0.434	0.478	0.448	0.455
	(0.439)	(0.485)	(0.454)	(0.461)

가장 낮은 발열량을 나타내는데, 그 이유는 동일한 기체의 부피에 대해서 rich gas의 평균 분자량이 가장 크고 lean gas의 경우가 평균 분자량이 가장 적기 때문이다. 그리고 비중의 경우가 실험치와 계산치의 편차가 가장 크게 나타나는데, 이는 3차형 상태방정식의 단점으로 볼 수 있다. 3차형 상태방정식의 경우 기상의 밀도는 비교적 정확하게 추산할 수 있으나 액상의 밀도는 약간의 오차가 발생하였다.

한편 Table 5에서는 typical 천연가스에 대해서 분자량과 발열량 및 밀도 이외의 끓는점, 점도, 비열 등의 물성치를 실험치와 비교하였다. 상압 근처인 1.13 Kg/cm²에서의 천연가스 혼합물의 끓는점은 실험치가 -158.33°C이고 계산값이 -158.95°C이므로 매우 유사한 결과를 나타내었다. 한편 전달물성인 -160°C에서 액상

Table 5. Property of typical LNG comparison.

Property	Value	
	Exp.	Cal.
Nitrogen	0.04	
Methane	89.26	
Ethane	8.64	
Propane	1.44	
I-Butane	0.27	
N-Butane	0.35	
I-Pentane	0.00	
N-Pentane	0.00	
Molecular Weight	17.924	17.925
GHV (Kcal/Nm ³)	10,450	10,446
Density (Kg/m ³)	455	461
Boiling Temp. (°C) at 1.13 Kg/cm ²	-158.53	-158.95
Viscosity at -160°C (cP)	0.142	0.151
Cp (Kcal/Kg°C)	0.8	0.789

의 점도는 실험치가 0.142 cP인 반면에 계산값은 0.151 cP로 약간 높은 값이 산출되었다. 그리고 비열의 경우에도 실험치보다 계산치가 약간 높게 나타났다.

이번에는 -130°C와 1.13 Kg/cm² 조건하에서 액화천연가스로부터 증발한 기체의 조성 및 가스 혼합물의 물성치를 실험치와 비교하였으며, 그 결과는 아래의 Table 6에 정리하였다.

위의 Table 6에 의하면 -130°C와 1.13 Kg/cm² 조건하에서 액화천연가스로부터 증발한 기체의 조성 및 가스 혼합물의 물성치는 실험치와 비교적 잘 일치함을 알 수 있다. 아래의 Fig. 4는 한국가스공사에서 제공한 typical한 천연가스 조성에 대해서 상분리선을 도시한 것으로, SRK 상태방정식이 역행응축현상을 잘 나타냄을 알 수 있다. 이때, 임계점은 -56.683°C와 66.0749 Kg/cm²이고 최대온도와 압력은 각각 -37.0146°C와 70.2589 Kg/cm²임을 알 수 있었다. 한편 한국가스공사에서 제공한 실험 데이터에 의하면 12.0 Kg/cm²에서 이슬점이 -50°C 근처라고 하였으나, 본 연구에서 추산한 결과 -52.5°C로 나타났다.

Table 6. Estimated LNG vapor properties.

Property	KOGAS	Simulation
Component	Mole %	Mole %
Nitrogen	0.34	1.2071
Methane	99.64	98.7783
Ethane	0.02	0.0146
Total	100.33	100.00
MW	16.090	16.4783
Density (Kg/m ³)	1.525	1.564
Viscosity at -160°C (cP)	0.0057	0.0056
Cp (Kcal/Kg°C)	0.50	0.488

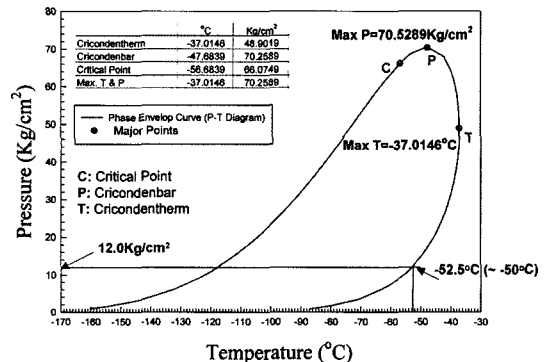


Fig. 4. Phase envelop for typical natural gas.

IV. 결 론

본 연구에서는 한국가스공사에서 제공한 typical한 천연가스에 대해 발열량, 액상의 밀도, 열용량, 주어진 압력에서 기포점 온도 및 조성과 증기의 열역학 및 전달물성을 SRK 상태방정식을 이용하여 추산하여 실험 데이터와 근접한 결과를 얻었다. 이때, 천연가스의 물성 추산을 위하여 전체 공정의 모사는 PRO/II with PROVISION version 7.1[6] 범용성 화학공정 모사기에 내장되어 있는 새로운 alpha form을 사용한 SRK 상태방정식 사용하였으며, 본 연구에서 추산한 천연가스의 물성치들은 향후 한국가스공사 LNG 인수기지의 공정 분석을 통한 에너지 절감 및 생산성 향상 방안을 모색하는데 기본적인 물성 자료로 사용될 수 있을 것이다.

영문자

P	: Pressure, Kg/cm ²
T	: Temperature, °C, K
R	: Gas constant, J/gmole-K
MW	: g/gmole
T_c	: Critical temperature, K
T_r	: Reduced temperature, K
a	: Energy parameter in SRK equation of state, cm ⁶ /gmole ²
b	: Covolume parameter in SRK equation of state, gmole/cm ³
C_1, C_2, C_3	: Coefficients in alpha function proposed by Twu

그리스 문자

α : alpha function

\hat{f}_i^v	: Fugacity of component 'i' at the vapor phase
\hat{f}_i^l	: Fugacity of component 'i' at the liquid phase
$\hat{\phi}_i^v$: Fugacity coefficient of component 'i' at the vapor phase
$\hat{\phi}_i^l$: Fugacity coefficient of component 'i' at the liquid phase

감사의 글

본 연구는 한국가스공사 대학협력과제로 수행되었으며, 이에 감사를 드린다.

참고문헌

- [1] Soave, G., "Equilibrium Constants from a Modified Redlich-Kwong Equation of State", *Chem. Eng. Sci.*, 35, 1197-64, (1972)
- [2] 고민수, 박찬익, 김화용, "Amines를 이용한 Gas Sweetening 공정의 모델링 및 모사", *한국가스학회지*, 7(3), 7-12, (2003)
- [3] 김화용, "Vapor-Liquid Equilibria in Mixtures of Light Gases and Heavy Organic Substances at Elevated Temperature and Pressures", Purdue University Ph. D. Thesis, (1984)
- [4] Twu, C.H., Bluck, D., Cunningham, J.R. and Coon, J.E., "A Cubic Equation of State with a New Alpha Function and New Mixing Rule", *Fluid Phase Equil.*, 69, 33-50, (1991)
- [5] Aspen Plus 13.1, Input Manual, (2004)
- [6] PRO/II with PROVISION, User Manual, (2003)