

## 질소 불순물이 이산화탄소 해양 지중저장 공정설계에 미치는 영향 평가: 상태방정식의 비교 분석 및 이성분 매개변수 최적화

허 철 · 강성길<sup>†</sup>

한국해양연구원 해양시스템안전연구소

### Effect of Nitrogen Impurity on Process Design of CO<sub>2</sub> Marine Geological Storage: Evaluation of Equation of State and Optimization of Binary Parameter

Cheol Huh and Seong-Gil Kang<sup>†</sup>

Korea Ocean Research & Development Institute/Maritime & Ocean Engineering Research Institute (KORDI/MOERI)  
Sinseong-ro 104, Yuseong-gu, Daejeon 305-600, Korea

#### 요 약

발전소 및 제철소 등 대규모 발생원에서부터 포집한 CO<sub>2</sub> 혼합물을 파이프라인이나 선박 등을 통해 수송하고, 이를 해양의 퇴적층에 수백-수천 년 이상 장기간 격리 및 관리하는 CO<sub>2</sub> 해양지중저장기술이 기후변화 대응기술로서 국내 외적으로 주목 받고 있다. 본 CO<sub>2</sub> 저장기술을 구현하기 위한 수송 및 저장 공정에 대한 기존의 연구는 주로 순수 CO<sub>2</sub>를 대상으로 하여 진행되어 왔다. 그러나 일반적으로 발전소 및 제철소 등에서 포집된 CO<sub>2</sub> 혼합물에는 N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, Ar, H<sub>2</sub>O, SO<sub>x</sub>, H<sub>2</sub>S 등과 같은 불순물들을 포함하고 있다. 이러한 CO<sub>2</sub> 혼합물 내 불순물들은 처리하고자 하는 CO<sub>2</sub> 혼합물의 열역학 상태량 등을 변화시킴으로써 압축, 정제, 수송 및 저장 공정들에 커다란 영향을 미칠 수 있다. 본 논문에서는 이러한 불순물 중 불활성 가스인 N<sub>2</sub>가 포함된 CO<sub>2</sub> 혼합물의 수송 및 저장 공정을 설계하는데 있어 매우 중요한 CO<sub>2</sub> 혼합물의 열역학 거동을 모사하기 위한 열역학 상태방정식들을 비교 분석하였다. 또한, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>와 같은 서로 다른 분자간의 상호작용 효과를 보완하기 위하여 사용되는 이성분 매개변수에 대한 최적 값을 도출하였다.

**Abstract** – Marine geological storage of CO<sub>2</sub> is regarded as one of the most promising options to response climate change. Marine geological storage of CO<sub>2</sub> is to capture CO<sub>2</sub> from major point sources, to transport to the storage sites and to store CO<sub>2</sub> into the marine geological structure such as deep sea saline aquifer. Up to now, process design for this CO<sub>2</sub> marine geological storage has been carried out mainly on pure CO<sub>2</sub>. Unfortunately the captured CO<sub>2</sub> mixture contains many impurities such as N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, Ar, H<sub>2</sub>O, SO<sub>x</sub>, H<sub>2</sub>S. A small amount of impurities can change the thermodynamic properties and then significantly affect the compression, purification and transport processes. In order to design a reliable CO<sub>2</sub> marine geological storage system, it is necessary to perform numerical process simulation using thermodynamic equation of state. The purpose of the present paper is to compare and analyse the relevant equations of state including PR, PRBM, RKS and SRK equation of state for CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> mixture. To evaluate the predictive accuracy of the equation of the state, we compared numerical calculation results with reference experimental data. In addition, optimum binary parameter to consider the interaction of CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> molecules was suggested based on the mean absolute percent error. In conclusion, we suggest the most reliable equation of state and relevant binary parameter in designing the CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> mixture marine geological storage process.

**Keywords:** Climate Change(기후변화), Carbon Dioxide(이산화탄소), Impurity(불순물), Carbon dioxide Capture and Storage(CCS, 이산화탄소 포집 및 저장), CO<sub>2</sub> Storage in Marine Geological Structure(CO<sub>2</sub>해양지중저장), Equation of State(상태방정식), Binary Parameter(이성분 매개변수)

<sup>†</sup>Corresponding author: kangsg@moeri.re.kr

### 1. 서론

기후변화에 대응하기 위하여 대표적 온실가스인 CO<sub>2</sub> 배출을 감축하기 위한 노력이 전 세계적으로 진행되고 있다. 이를 위하여 에너지 이용 효율을 향상하고 풍력, 태양광 등과 같은 신재생에너지이용의 증대 등을 도모하고 있다. 그럼에도 불구하고 지속적인 경제 발전을 위해서는 한시적으로 석탄, 석유 등과 같은 화석에너지의 사용이 유지될 수밖에 없는 현실이다. 이에 한시적으로 화석에너지 기반 산업구조를 유지하면서 기후변화에 대응하기 위해 요구되는 CO<sub>2</sub>를 감축하기 위한 방안으로써 발전소나 제철소 등과 같은 대량 배출원에서 CO<sub>2</sub>를 포집하여 장기간 격리시키는 이산화탄소 포집 및 저장(Carbon dioxide Capture and Storage, CCS) 기술이 주목을 받고 있다. 대량의 CO<sub>2</sub>를 저장할 수 있는 저장 후보지로는 생산중이거나 고갈된 유·가스전(Oil and gas reservoir), 심부 염대수층(Deep saline aquifer) 그리고 메탄을 함유한 석탄층(Coalbed methane) 등이 이용될 수 있다(IPCC[2005]). 그러나 우리나라의 경우 이와 같은 대규모 CO<sub>2</sub> 저장이 가능한 육상공간이 절대적으로 부족하므로 일본, 노르웨이 등과 마찬가지로 ‘해양퇴적층’을 대상으로 한 해양지중저장이 유력한 CCS 기술 활용 방안이다(강성길과 허철[2008]). 구체적으로 해저 지질구조 내 CO<sub>2</sub>를 격리시키는 저장기술(이하 ‘CO<sub>2</sub> 해양지중저장기술’로 약칭)은 기후변화 및 교토의정서상의 온실가스 감축요구에 대응하기 위하여 발전소 및 제철소 등 대규모 발생원에서부터 포집한 대규모의 CO<sub>2</sub>를 파이프라인이나 선박 등을 통해 수송하고, 이를 해양의 퇴적층(유·가스전, 심부 염대수층, 석탄층 등)에 대규모로 수백수천년 이상의 장기간 동안 환경 안정적으로 저장 및 관리하는 기술을 포괄한다(강성길과 허철[2008]).

이산화탄소의 포집 및 저장 기술은 Fig. 1에 도시된 바와 같이

발생원에서 연소 후 탈탄소화(Post-combustion CO<sub>2</sub> capture process), 연소 전 탈탄소화(Pre-combustion CO<sub>2</sub> capture process) 및 순수소 연소기술(Oxy-fuel combustion CO<sub>2</sub> capture process) 등을 이용하여 CO<sub>2</sub>를 회수하는 포집단계, 포집된 대량의 CO<sub>2</sub>를 육상이나 해양의 저장지까지 파이프라인이나 선박 등을 이용하여 이송하는 수송단계 그리고 수송된 CO<sub>2</sub>를 해양 또는 육상의 퇴적층에 주입 및 감시(Monitoring)하는 저장단계로 이루어진다(IPCC[2005], 강성길과 허철[2008]).

일반적으로 발전소 및 제철소 등에서 포집된 CO<sub>2</sub>는 단일성분인 순수 CO<sub>2</sub>가 아니라 N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, Ar, H<sub>2</sub>O, SO<sub>x</sub>, H<sub>2</sub>S 등과 같은 불순물들(Impurities)을 포함하고 있다. 또한 Fig. 1에 도시된 바와 같이 CCS 기술 전 과정 중에 다양한 종류의 불순물이 포함된 CO<sub>2</sub>가 처리되고 있다. 이와 같은 불순물들은 압축, 수송 및 저장하고자 하는 CO<sub>2</sub> 혼합물의 밀도, 비열 등과 같은 열역학 상태량에 영향을 미칠 수 있다. Fig. 2와 3은 순수 CO<sub>2</sub>와 5%(mole fraction)의 질소가 포함된 CO<sub>2</sub> 혼합물의 Mollier 선도(Pressure-enthalpy diagram)를 각각 나타낸다. 그림의 비교로부터 소량의 불순물으로도 처리하고자 하는 CO<sub>2</sub> 혼합물의 열역학 상태량이 급격히 변함을 알 수 있다. 이와 같은 열역학 상태량의 변화는 압축공정 중의 에너지 소모량과 수송공정 중의 열역학 상태변화 등에 영향을 미친다(허철과 강성길[2008b]). 또한, 일부 불순물들은 수분과 반응하여 부식, 하이드레이트 생성 등과 같은 치명적인 기술적 문제점들도 유발시킬 수 있다. 따라서 이와 같은 불순물들이 CCS 기술 구현에 있어 미치는 영향을 정확히 예측 및 평가하는 작업이 반드시 필요하다.

그러나 그동안 본 CO<sub>2</sub> 수송 및 저장기술을 구현하기 위한 공정 설계에 대한 기존의 연구는 주로 순수 CO<sub>2</sub>를 대상으로 하여 진행되어 왔다. Zhang 등은 순수 CO<sub>2</sub> 파이프라인 내 압력강하와

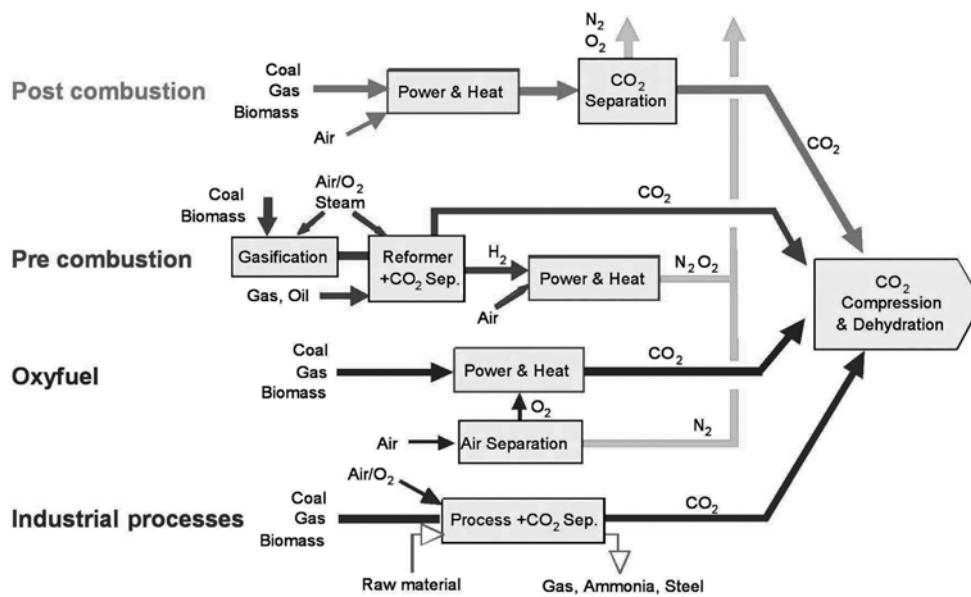


Fig. 1. Overview of CO<sub>2</sub> capture process and systems (IPCC[2005]).

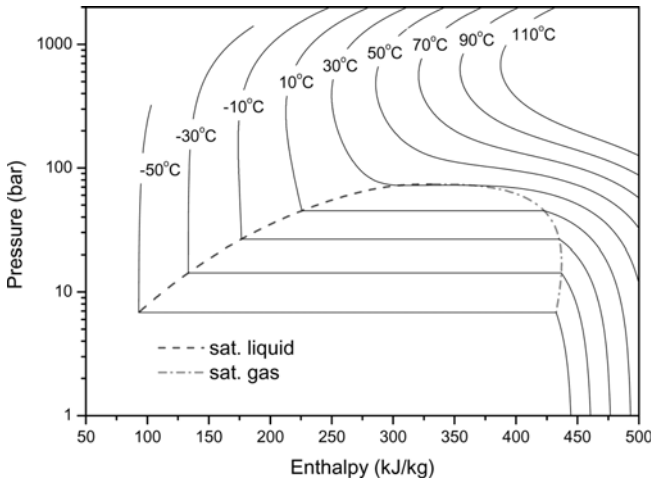


Fig. 2. Pressure-enthalpy diagram of pure CO<sub>2</sub> (calculated using NIST Repp 8).

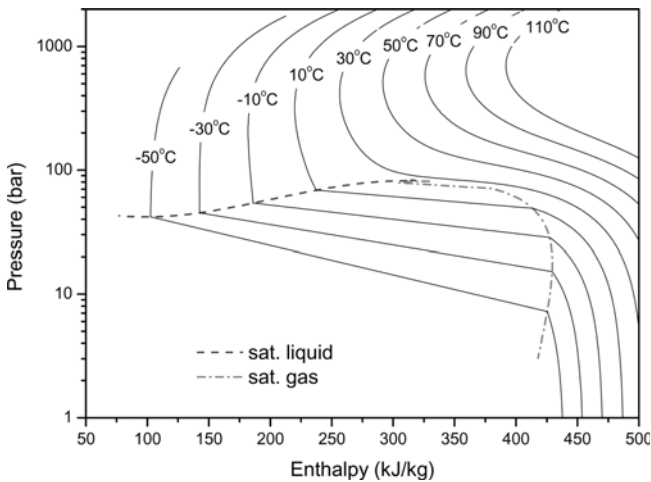


Fig. 3. Pressure-enthalpy diagram of 95% CO<sub>2</sub> and 5% N<sub>2</sub> (calculated using NIST Repp 8).

밀도 변화를 Aspen Plus를 이용하여 계산하였으며(Zhang *et al.*[2006]), Aspelund 등은 선박 수송을 위한 순수 CO<sub>2</sub>의 액화과정에 대한 간단한 계산을 수행한 바 있다(Aspelund *et al.*[2006]). 그러나 CCS의 실용화를 위해서는 실제로 불순물이 다소 포함된 CO<sub>2</sub> 혼합물을 대상으로 한 CO<sub>2</sub> 압축, 정제, 액화, 수송 및 저장 공정 설계를 추진하여야만 한다. Visser 등(Visser *et al.*[2007])은 CO<sub>2</sub> 저장을 위한 CO<sub>2</sub> 혼합물 내 질소의 농도를 4%(volume fraction) 이내로 제한하여야 한다고 언급하였으나 구체적인 데이터와 CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> 혼합물에 대한 세부 공정설계 방법에 대한 내용은 발표되지 않았다. 이러한 관점에서 본 논문에서는 불순물 중 불활성 가스인 질소가 CO<sub>2</sub> 수송 및 저장 공정에 미치는 영향을 평가하고자 하였다. 이를 위해 먼저 질소를 포함한 CO<sub>2</sub> 혼합물의 열역학 상태량을 예측하기 위한 열역학 상태방정식(Equation of state)들을 평가하고 최적의 상태방정식을 도출하였다. 또한, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>와 같은 서로 다른 분자간의 상호작용 효과를 보완하기 위하여 사용되는 이성분 매개변수에 대한 최적 값을 도출하였다.

## 2. CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> 혼합물 해양지중저장 처리 공정 설계를 위한 열역학 상태방정식 비교분석

CO<sub>2</sub> 해양지중저장 처리를 위한 일련의 전처리, 압축, 냉각, 수송 등과 같은 공정 설계를 수행하는데 있어 화학공정 수치 모델링을 통한 공정 계산은 필수적이다. 즉, 전산모사를 통한 공정 계산은 실제 공정에 투입되는 CO<sub>2</sub>의 운전조건을 이용하여 공정모사를 수행하여 파일럿 플랜트나 실제 플랜트를 가동하지 않고 공정설계 결과를 얻을 수 있으므로 비용과 시간을 절감할 수 있으므로 매우 중요하다. 이러한 전산모사를 통한 CO<sub>2</sub> 해양지중저장 처리 공정 설계에 있어 적절한 상태방정식의 선정은 설계결과에 주요한 영향을 미칠 수 있으므로 신중하게 결정되어야 한다(허철과 강성길[2008a]). 본 논문에서는 Aspen Plus ver.7.1(Aspen Technology Inc.[2009a])과 SI 단위를 이용하여 수치계산을 수행하였으며, 상기 전산모사 도구는 석유화학 처리 및 가스 처리와 같은 화학공정을 수치 모델링하고 이를 계산함으로써 실제 화학공정에서 일어나는 상황을 묘사하여 공정설계 수행을 가능하게 한다.

화학공정 수치모델링을 통한 공정설계는 적절한 열역학 상태방정식을 이용하여 일련의 CO<sub>2</sub> 처리 공정을 수학적으로 모델화하고 이를 계산함으로써 실제 CO<sub>2</sub> 해양지중저장 처리 공정에 필요한 설계 값을 도출한다. 따라서 신뢰성이 확보되지 않은 상태방정식의 이용이나 부정확한 활용은 CO<sub>2</sub> 수송 및 저장 설계에 치명적인 오류를 유발시킬 수 있다. 본 논문에서는 CO<sub>2</sub> 해양지중저장 공정설계에 사용 가능한 상태방정식을 선정하여 분석하고, 상태방정식을 이용하여 계산된 열역학 상태량과 실험으로 얻어진 데이터와의 비교 분석을 통하여 CO<sub>2</sub> 해양지중저장 처리를 위한 공정 설계 시 유용한 열역학 상태방정식을 제안하였다.

### 2.1 열역학 상태방정식

CO<sub>2</sub> 처리공정 설계에 있어 밀도나 엔탈피와 같은 열역학 상태량과 공정모사는 압력, 부피 그리고 온도의 상관관계인 열역학 상태방정식으로부터 계산하게 된다(김화용 등[2005], Smith *et al.*[2005], Aspen Technology Inc.[2009a, 2009b]). 열역학 상태방정식은 비리얼 상태방정식(Virial equation of state)과 3차 상태방정식(Cubic equation of state)으로 분류할 수 있으며, 본 논문에서는 3차의 상태방정식들 중 Peng-Robinson 상태방정식(Peng and Robinson[1976]), Peng-Robinson-Boston-Mathias 상태방정식(Boston and Mathias[1980]), Redlich-Kwong-Soave 상태방정식(Redlich and Kwong[1949], Soave[1972]), Soave-Redlich-Kwong 상태방정식(Redlich and Kwong[1949], Soave[1972])과 같이 총 4개의 상태방정식에 대한 비교 분석을 수행하였다.

가장 기본적인 상태방정식인 이상기체 상태방정식은 분자 크기와 분자 간에 상호 작용은 무시할 만하다고 가정하는 이상적인 상황에 적용되며 기체의 운동이론으로부터 다음의 식 (1)과 같이 유도된다.

$$P = \frac{RT}{V_m} \quad (1)$$

여기서  $P$ 는 압력,  $T$ 는 온도,  $V$ 는 부피,  $R$ 은 보편기체상수이며, 하첨자  $m$ 은 혼합물을 의미한다. 이와 같은 이상기체 상태방정식은 압력이 0에 가까워지는 즉, 분자간의 상호작용이 무시되는 이상적인 상황으로 그 적용 범위가 제한된다. 이를 보완하기 위하여 Van der Waals는 식 (2)와 같이 넓은 범위의 온도와 압력에서 기상과 액상의 거동을 모두 표현하기 위한 상태방정식을 제안하였다. 매개변수  $b$ 는 분자들 간의 척력(Repulsion)을 보완하기 위하여 부피항을 보완하며, 매개변수  $a$ 는 분자간의 상호작용인 인력(Attraction) 효과를 보완하기 위한 인자이다(김화용 등[2005], Smith *et al.*[2005]).

$$P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2} \quad (2)$$

Peng-Robinson 상태방정식(이하 ‘PR EOS’로 약칭)은 Van der Waals 상태방정식의 수정된 형태이며, 고압에서 기상-액상 시스템의 상거동(Phase behavior)을 예측하는데 적합한 것으로 알려져 있으며, 가스처리 공정, 정유 공정 및 석유화학 공정에 적합한 것으로 평가된다(Aspen Technology Inc.[2009a, 2009b]). 일반적인 PR EOS는 아래 식 (3)과 같다.

$$P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m(V_m + b) + b(V_m - b)} \quad (3)$$

$$b = \sum_i x_i b_i \quad (4)$$

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j (a_i a_j)^{0.5} (1 - k_{ij}) \quad (5)$$

$$k_{ij} = k_{ij}^{(1)} + k_{ij}^{(2)} T + \frac{k_{ij}^{(3)}}{T} \quad (6)$$

$$k_{ij} = k_{ji} \quad (7)$$

여기서 단일 순수성분의 매개변수  $b$ 는 임계온도  $T_c$ 와 임계압력  $P_{ci}$ 의 함수이고, 매개변수  $a$ 는 이외에 추가로  $\alpha$ 의 함수로 표현된다. 즉, 단일 성분 시스템의 경우, PR EOS의 매개변수는 식 (8), (9)와 같이 표현되며 함수  $\alpha$ 는 경험식으로 식 (10), (11)과 같이 환산온도  $T_r$ 와 이심인자(Acentric factor)  $\omega$ 의 함수로 표현된다. 식 (4)와 (5)에서  $x$ 는 혼합물에서 단일 순수성분의 몰분율을 나타내며, 이성분 매개변수(Binary parameter)  $k_{ij}$ 는 서로 다른 분자간의 상호작용 효과를 보완하기 위하여 사용되었다. 이성분 매개변수  $k_{ij}$ 는 상수 또는 온도의 함수로 표현될 수 있으며(Aspen Technology Inc. [2009a, 2009b]), 본 논문에서는 Aspen Plus에서 일반적으로 적용되는 방법인 상수로 표현하여 계산을 수행하였다.

$$a_i = \alpha_i 0.45724 \frac{R^2 T_{ci}^2}{P_{ci}} \quad (8)$$

$$b_i = 0.07780 \frac{RT_{ci}}{P_{ci}} \quad (9)$$

$$\alpha_i = (1 + m_i (1 - T_{ri}^{0.5}))^2 \quad (10)$$

$$m_i = 0.37464 + 1.54226 \omega_i - 0.26992 \omega_i^2 \quad (11)$$

Peng-Robinson-Boston-Mathias 상태방정식(이하 ‘PRBM EOS’로 약칭)은 기본적으로 PR EOS를 이용하고 극성 물질(Polar compound)에 대한 정확성을 보완하기 위하여  $\alpha$ 함수로 Boston-Mathias(Boston and Mathias[1980])가 제안한 식 (12)-(14)를 이용하였다.

$$\alpha_i = (\exp[c_i (1 - T_{ri}^d)])^2 \quad (12)$$

$$d_i = 1 + \frac{m_i}{2} \quad (13)$$

$$c_i = 1 - \frac{d_i}{d_i} \quad (14)$$

Redlich-Kwong-Soave 상태방정식(이하 ‘RKS EOS’로 약칭)은 PR EOS와 마찬가지로 Van der Waals 상태방정식의 수정된 형태이며 식 (15)와 같이 표현된다. 매개변수  $a$ 는 PR EOS에서 사용되는 함수  $a_0$  외에 추가로 극성 물질에 대한 영향을 보완하기 위하여 식 (18)과 같은  $a_1$ 을 사용한다.

$$P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m(V_m + b)} \quad (15)$$

$$a = a_0 + a_1 \quad (16)$$

$$a_0 = \sum_i \sum_j x_i x_j (a_i a_j)^{0.5} (1 - k_{ij}) \quad (17)$$

$$a_1 = \sum_i x_i \left( \sum_j x_j ((a_i a_j)^{0.5} l_{ij})^{\frac{1}{3}} \right)^3 \quad (18)$$

$$b = \sum_i x_i b_i \quad (19)$$

$$k_{ij} = k_{ij}^{(1)} + k_{ij}^{(2)} T + \frac{k_{ij}^{(3)}}{T} \quad (6)$$

$$k_{ij} = k_{ji} \quad (7)$$

$$l_{ij} = l_{ij}^{(1)} + l_{ij}^{(2)} T + \frac{l_{ij}^{(3)}}{T} \quad (19)$$

$$l_{ij} \neq l_{ji} \quad (20)$$

여기서 단일 성분의 매개변수  $b$ 는 아래의 식 (22)와 같이 임계온도와 임계압력의 함수이고, 매개변수  $a$ 는 이외에 추가로 PR EOS와 동일한 Soave  $\alpha$ 함수 식 (10)과 수정된  $m$ 로 표현된다. 극성 성분에 대한 영향을 표현하기 위해 사용되는 이성분 매개변수  $l_{ij}$ 는 상수 또는 온도의 함수로 표현될 수 있으며, 본 논문에서는 CO<sub>2</sub>와 질소의 혼합물을 다루고 있으므로 Aspen Plus ver.7.1(Aspen Technology Inc.[2009c])에서 디폴트값으로 적용되는 0으로 간주하여 계산을 수행하였다.

$$a_i = \alpha_i 0.42747 \frac{R^2 T_{ci}^2}{P_{ci}} \quad (21)$$

$$b_i = 0.08664 \frac{RT_{ci}}{P_{ci}} \quad (22)$$

$$\alpha_i = (1 + m_i (1 - T_{ri}^{0.5}))^2 \quad (10)$$

$$m_i = 0.48508 + 1.55171 \omega_i - 0.15613 \omega_i^2 \quad (23)$$

Soave-Redlich-Kwong 상태방정식(이하 ‘SRK EOS’로 약칭)은 Redlich-Kwong-Soave 상태방정식의 수정된 형태이며, 탄화수소뿐 아니라 H<sub>2</sub>S 등에도 적용성이 높은 것으로 평가된다(Aspen Technology Inc.[2009a, 2009b]). SRK EOS는 RKS EOS와 동일한 매개변수 *a*와 *b*를 사용하며 추가로 식 (25), (26)과 같은 매개변수 *c*를 이용한다.

$$P = \frac{RT}{V_m + c - b} - \frac{a}{(V_m + c)(V_m + c + b)} \quad (24)$$

$$c = \sum_i x_i c_i \quad (25)$$

$$c_i = 0.40768 \left( \frac{RT_{ci}}{P_{ci}} \right) (0.29441 - Z_{Ri}) \quad (26)$$

일반적으로 제철소 및 발전소 등에서 포집된 CO<sub>2</sub> 혼합물은 비응축가스, 수분 등과 같은 불순물들을 포함하고 있다. 이와 같은 불순물은 포집 후 CO<sub>2</sub>의 해양지중저장을 위한 일련의 처리공정에 영향을 미칠 수 있다. 따라서 단일 성분 CO<sub>2</sub> 처리공정과 달리 CO<sub>2</sub> 혼합물 처리 공정설계 수행에 있어 CO<sub>2</sub>와 불순물간의 상호작용을 적절히 고려해 주어야만 한다. 앞서 언급한 PR EOS, PRBM EOS, RKS EOS 그리고 SRK EOS는 혼합물에서 서로 다른 분자간의 상호작용 효과를 보완하기 위하여 이성분 매개변수 *k<sub>ij</sub>*를 이용하였다. 이를 이용한 공정설계 및 열역학 상태량 계산 수행 시 신뢰할 만한 결과를 도출하기 위해서는 실험 데이터 등을 활용하여 적절한 이성분 매개변수 *k<sub>ij</sub>*를 획득하고, 이를 이용하는 것이 필수적이다. 본 논문에서는 기존 문헌 중 실험으로 구해진 CO<sub>2</sub>와 질소 혼합물의 VLE(Vapor liquid equilibrium) 정보와 같은 상평형 데이터를 이용하여 적절한 CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> 이성분 매개변수 *k<sub>ij</sub>*를 구하고자 하였다.

### 2.2 CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> 혼합물의 VLE(Vapor Liquid Equilibrium) 거동

질소 불순물이 포함된 CO<sub>2</sub> 혼합물의 해양지중저장을 위한 공정 시스템 설계에 사용가능한 열역학 상태방정식의 정확성을 평가하고 상호 비교분석을 수행하였다. 즉, PR EOS, PRBM EOS, RKS EOS 그리고 SRK EOS 등의 상태방정식을 이용하여 CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> 혼합물의 열역학적 상태량을 계산하고 이를 실험 데이터와 비교하였다. 이를 위해 먼저 CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> 혼합물의 VLE 거동에 대한 비교 분석을 수행하였다. 상태방정식을 이용한 계산의 정확성 평가를 위한 비교 실험값은 Muirbrook and Prausnitz[1965], Arai *et. al* [1971], Dorau *et. al*[1983]의 데이터를 이용하였다. Muirbrook and Prausnitz[1965]은 고압 용기를 항온조 내부에 설치하여 온도 0 °C, 압력 2000 psi의 범위에서 CO<sub>2</sub>와 질소 혼합물의 VLE 데이터를 구하였으며 실험 불확실성(Experimental uncertainty)은 온도는 0.01 °C, 압력은 19.9 psi이다. Arai *et. al*[1971]는 유리 모세관을 평형셀(Equilibrium cell)로 활용하고 CO<sub>2</sub>와 질소 혼합물의 기포점(Bubble point)과 이슬점(Dew point)을 이용하여 기액 상평형 거동 데이터를 구하였다. 실험은 온도 15 °C, 0 °C, -20 °C, 20-150 bar의 압력범위에서 이루어졌으며 실험 불확실성은 부피는 0.001 cc, 온도는 0.01 °C, 압력은 0.01 bar이다. Dorau *et. al*[1983]은 고

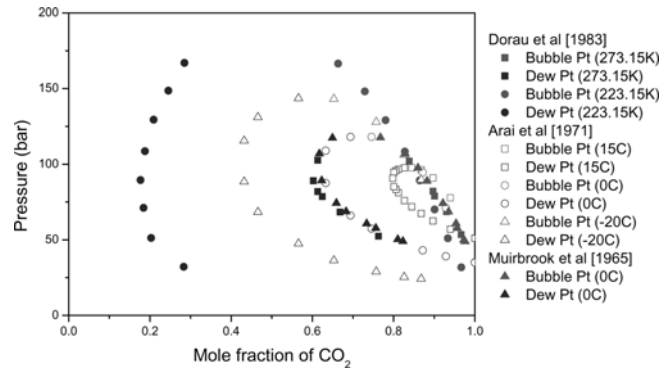


Fig. 4. Experimental VLE data of CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> mixture.

압 평형셀을 이용하여 압력 1-200 bar, 온도 70-300 K의 범위에서 CO<sub>2</sub>와 질소 혼합물의 VLE 데이터를 구하였다. 이와 같은 실험으로부터 구해진 CO<sub>2</sub>와 질소 혼합물의 VLE 데이터를 Fig. 4에 도시하였다. 온도 0 °C에서 공통적으로 행해진 세 시험의 VLE 거동이 거의 동일한 결과를 보이므로 실험으로부터 구해진 VLE 데이터가 신뢰성이 있음을 확인할 수 있다. 동일 온도 조건에서 혼합물 내 CO<sub>2</sub>의 몰분율이 정해지면 실험결과로부터 기포점 압력과 이슬점 압력을 구할 수 있다. 즉, 특정 온도와 특정 조성에서 혼합물의 기상영역과, 액상영역 그리고 이상 혼합물 구간을 구분하는 압력을 얻을 수 있다.

상태방정식을 이용한 CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> 혼합물의 VLE 거동 전산모사는 Aspen Plus ver.7.1을 이용하여 수행하였다. VLE 거동 전산모사는 각각의 상태방정식을 이용하여 CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> 혼합물의 조성(mol fraction)과 이성분 매개변수 *k<sub>ij</sub>*를 변화시키면서, 혼합물의 기포점 압력과 이슬점 압력을 계산함으로써 수행되었다.

계산으로부터 구해진 CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> 혼합물의 VLE 결과와 실험으로부터 구해진 VLE 데이터를 Fig. 5(a)부터 Fig. 5(d)에 도시하였다. 그림에서 ‘bubble’은 액상구간과 이상구간의 경계인 기포점을 의미하며, ‘dew’는 기상구간과 이상구간의 경계인 이슬점을 나타낸다. 실험결과는 온도 0 °C 조건에서 Muirbrook and Prausnitz[1965], Arai *et. al*[1971], Dorau *et. al*[1983]의 데이터를 나타낸다. 계산은 실험과 동일하게 온도 0 °C 조건에서 CO<sub>2</sub>의 몰분율을 0.6부터 1.0까지 변화시켜가며 수행하였다. CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> 혼합물의 CCS 처리공정 설계 시 중요한 인자인 CO<sub>2</sub>와 N<sub>2</sub> 분자간의 상호작용에 대한 이성분 매개변수 *k<sub>ij</sub>*는 -0.2부터 +0.2까지 0.01씩 변화시키면서 계산을 수행하였다.

PR EOS를 이용한 계산결과와 실험데이터의 비교 결과를 Fig. 5(a)에 도시하였다. 그림에서 보는 바와 같이 계산결과가 실험으로 구해진 기상구간과 이상구간의 경계를 비교적 잘 예측함을 확인할 수 있다. 그러나 CO<sub>2</sub>의 조성(mole fraction)이 70%보다 작아질 때 나타나는 고압의 이슬점 압력을 PR EOS가 계산하지 못함을 알 수 있다. 또한 액상구간과 이상구간의 경계는 PR EOS를 이용한 계산에서 이성분 매개변수가 변화함에 따라 달라지는 결과를 보였다. 즉, 기포점 압력 변화는 이성분 매개변수에 크게 영

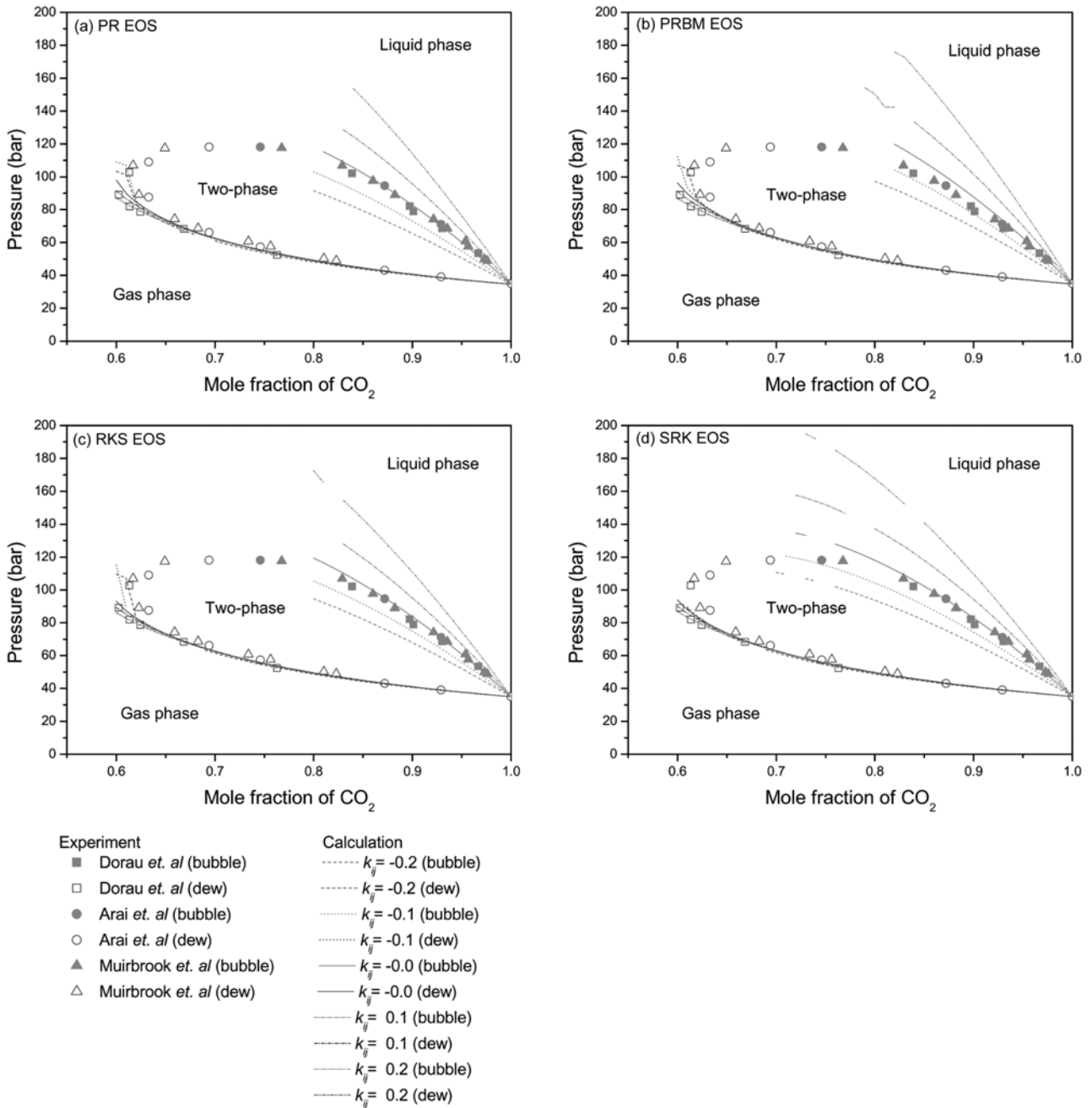


Fig. 5. Comparison of VLE calculation and experimental data of CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> mixture at 0 °C.

향을 받음을 알 수 있다. 그리고 CO<sub>2</sub>의 조성이 작아짐에 따라 액상구간과 이상구간의 경계가 조성의 미세한 변화에도 급격히 변화하는 결과를 보여 본 연구에서는 CO<sub>2</sub>의 조성이 80%보다 작은 조건에서 기포점 압력이 200%이상 변하는 결과는 계산오류 (Calculation error)로 처리하였다. PRBM EOS를 이용한 계산결과와 실험데이터의 비교 결과를 Fig. 5(b)에 도시하였다. PR EOS와 마찬가지로 계산결과가 실험으로 구해진 기상구간과 이상구간의 경계를 비교적 잘 예측하였다. 그러나 역시 PR EOS와 동일하게 70%보다 작은 CO<sub>2</sub>의 조성에서 고압의 이슬점 압력을 예측하지

못하였다. PRBM EOS 또한 기포점 압력 변화는 이성분 매개변수에 크게 영향을 받았다. 그러나 PR EOS가 이성분 매개변수의 값이 0 근처일 때 실험의 기포점 압력 데이터를 잘 예측하는 반면에 PRBM EOS는 이성분 매개변수의 값이 0과 -0.1 사이에서 실험 데이터를 잘 예측하는 경향을 보였다. RKS EOS와 SRK EOS를 이용한 계산결과와 실험데이터의 비교 결과를 Fig. 5(c)와 Fig. 5(d)에 각각 도시하였다. PR EOS, PRBM EOS와 마찬가지로 기상구간과 이상구간의 경계를 비교적 잘 예측하고, CO<sub>2</sub>의 조성이 70%보다 작아질 때 나타나는 고압의 이슬점 압력을 예측하지 못하는

**Table 1.** Composition of CO<sub>2</sub> mixture from CO<sub>2</sub> capture plants

Composition	Oxy-fuel combustion plants(IEA GHG[2005])	BFG plant with ammonia (RIST[2009])
CO <sub>2</sub>	76	93.5
SO <sub>2</sub>	0.5	-
CO	-	0.5
N <sub>2</sub>	15 (±7)	5.7
Ar	2.5 (±2)	-
O <sub>2</sub>	6 (±3)	-
H <sub>2</sub>	-	0.3

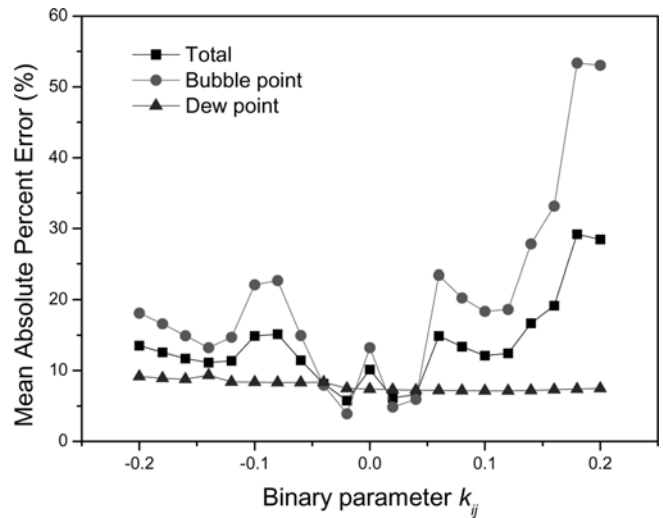
결과를 보였다. SRK EOS의 경우 타 EOS보다 넓은 범위의 CO<sub>2</sub>의 물분율 70%까지 액상과 이상구간의 경계를 예측할 수 있음을 계산결과로부터 확인하였다.

상기와 같은 계산결과와 실험데이터의 비교로부터 본 연구에서 선정한 4개의 상태방정식이 CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> 혼합물의 이슬점 압력을 잘 예측함을 알 수 있다. 기포점 압력의 경우 불순물인 질소의 조성이 커질수록 계산결과가 실험으로부터 구한 VLE 거동을 전혀 예측하지 못하고, 이성분 매개변수가 0보다 지나치게 커지거나 작아지면 계산결과와 실험결과 간의 차이가 커짐을 확인하였다. 기포점 압력은 본 연구에서 선정된 4개의 열역학 상태방정식이 제한된 조성 범위 내에서 예측함을 앞서 언급하였다. 그러나 Table 1에 도시한 바와 같이 실제 발전소의 순수 산소 연소공정(IEA GHG[2005])이나 체철소의 암모니아수 흡수공정(RIST[2009]) 등에서 포집된 CO<sub>2</sub> 혼합물의 조성 중 질소의 물분율이 15% 이상을 넘지 않으므로 본 연구에 사용된 PR EOS, PRBM EOS, RKS EOS 그리고 SRK EOS을 이용한 CO<sub>2</sub> 해양지중저장 공정설계는 타당하다.

### 3. CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> 혼합물에 대한 이성분 매개변수 최적화

질소 불순물이 포함된 CO<sub>2</sub> 혼합물을 대상으로 하는 해양지중저장 처리에 있어 보다 신뢰할만한 공정 설계를 위해서는 각각의 상태방정식에 대해 최적화된 이성분 매개변수의 설정이 매우 중요하다. 이를 위해 본 연구에서는 PR EOS, PRBM EOS, RKS EOS 그리고 SRK EOS 등의 상태방정식을 이용한 VLE 계산결과와 실험결과를 정량적으로 비교함으로써 질소 불순물이 포함된 CO<sub>2</sub> 혼합물의 해양지중저장 공정설계에 적합한 이성분 매개변수  $k_{ij}$ 를 구하였다. 실험데이터는 Fig. 4에 도시된 바와 같이 서로 다른 실험자들로부터 충분한 데이터가 확보되어 신뢰성이 검증된 0 °C 조건의 Muirbrook and Prausnitz[1965], Arai *et. al*[1971], Dorau *et. al*[1983]의 데이터를 이용하였다. 계산은 실험과 동일하게 온도 0 °C, 질소 불순물의 조성은 0~40% 범위에서 실험의 CO<sub>2</sub> 물분율 조건을 적용하고, 이성분 매개변수  $k_{ij}$ 는 -0.2부터 +0.2까지 0.01씩 변화시키면서 수행하였다. 향후 추가적인 실험데이터가 확보되면 다양한 온도조건 하에서의 수치계산을 수행하고 실험데이터와의 비교검증을 수행할 수 있을 것이다.

상태방정식을 이용한 계산결과의 정확성을 정량적으로 평가하



**Fig. 6.** Optimization of CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> mixture binary parameter  $k_{ij}$  in PR EOS at 0 °C.

고, 최적화된 이성분 매개변수를 구하기 위하여 식 (27)과 같은 평균절대 오차율(Mean absolute percent error: MAPE)을 정의하여 사용하였다. 즉, 기포점 압력과 이슬점 압력에 대하여 계산으로부터 구해진 값과 실험데이터와의 차이를 아래와 같이 정량화하였다.

$$MAPE = \frac{1}{N} \sum \frac{|P_{exp} - P_{cal}|}{P_{exp}} \times 100\% \quad (27)$$

여기서  $N$ 은 데이터의 수량, 하첨자  $exp$ 는 실험 데이터,  $cal$ 은 계산값을 의미한다.

PR EOS를 이용한 계산에서 이성분 매개변수의 변화에 따른 기포점 압력, 이슬점 압력에 대한 평균절대 오차율과 총 평균절대 오차율에 대한 결과를 Fig. 6에 도시하였다. PR EOS는 이슬점 압력에 대하여 계산에 사용된 이성분 매개변수의 전 범위(-0.2 ≤  $k_{ij}$  ≤ +0.2)에서 9.1% 이하의 오차율로 실험결과를 잘 예측함을 보였다. 액상과 이상구간의 경계인 기포점 압력에 대한 오차율은 이성분 매개변수 0.12에서 최저값을 보였다. 기포점 압력과 이슬점 압력을 모두 고려한 평균절대 오차율은 이성분 매개변수가 -0.2에서 0으로 커짐에 따라 13.5%에서 10.1%로 감소하다가, 매개변수가 0을 지나 0.2까지 커짐에 따라 오차율 또한 28.4%까지 급격히 커지는 경향을 보였다. 본 연구의 계산 범위인 이성분 매개변수 -0.2 ≤  $k_{ij}$  ≤ +0.2 구간에서 계산에 의한 최저의 오차율 5.7%는 -0.02에서 계산되었다. 즉, 이성분 매개변수  $k_{ij}$  = -0.02에서 PR EOS는 실험 데이터를 가장 잘 추종하였다.

PRBM EOS를 이용한 계산에 대한 이성분 매개변수의 변화에 따른 기포점 압력, 이슬점 압력 그리고 총 평균절대 오차율에 대한 결과를 Fig. 7에 도시하였다. PRBM EOS는 계산에 사용된 이성분 매개변수가 -0.2에서 0.1까지 커짐에 따라 실험으로부터 구한 이슬점 압력에 대한 평균절대 오차율을 8.8%에서 6.9%까지 낮게 보였다. PRBM EOS는 계산에 사용된 이성분 매개변수의 전

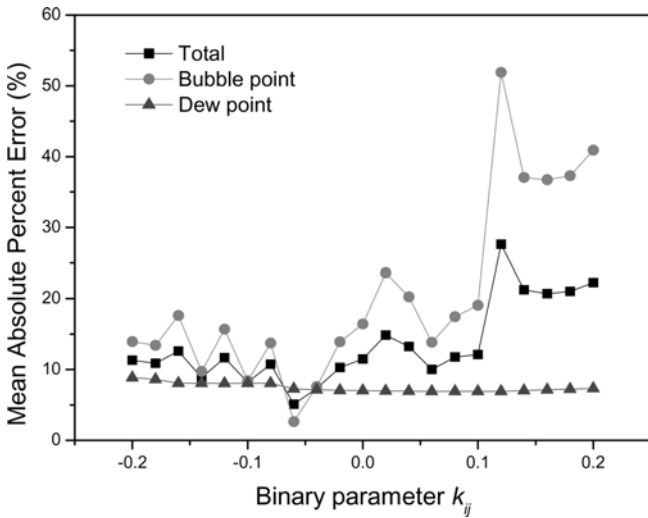


Fig. 7. Optimization of CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> mixture binary parameter  $k_{ij}$  in PRBM EOS at 0 °C.

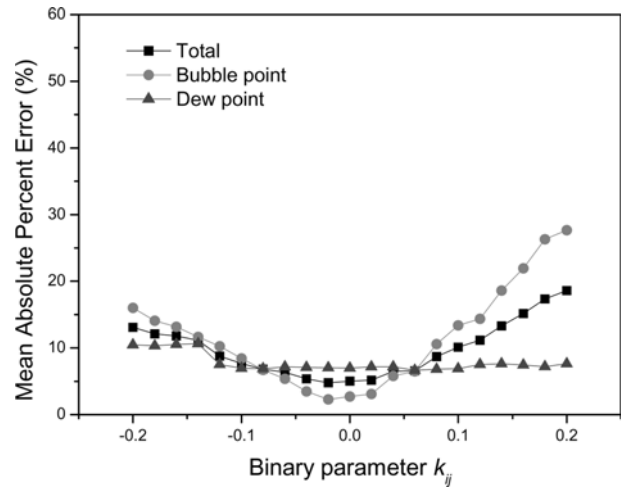


Fig. 9. Optimization of CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> mixture binary parameter  $k_{ij}$  in SRK EOS at 0 °C.

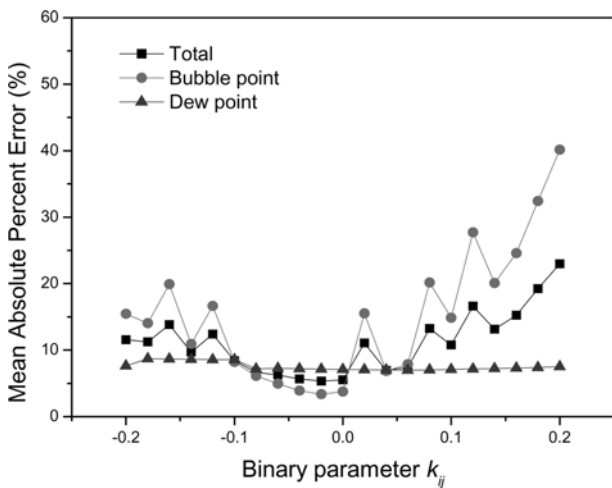


Fig. 8. Optimization of CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> mixture binary parameter  $k_{ij}$  in RKS EOS at 0 °C.

범위(-0.2≤ $k_{ij}$ ≤+0.2)에서 8.8% 이하의 오차율로 실험결과를 잘 예측하였다. 액상과 이상구간의 경계인 기포점 압력은 이성분 매개변수가 0보다 작은 값에서 실험값을 잘 예측한 반면 이성분 매개변수가 0보다 커짐에 따라 최대 51.8%의 오차율을 나타내었다. 기포점 압력과 이슬점 압력을 모두 고려한 평균절대 오차율은 이성분 매개변수가 -0.2에서 -0.06까지 커짐에 따라 11.3%에서 5.0%로 감소하다가, 매개변수가 -0.06을 지나 0.2까지 커짐에 따라 오차율은 40.9%까지 커지는 경향을 보였다. PRBM EOS는 계산 범위인 이성분 매개변수 -0.2≤ $k_{ij}$ ≤+0.2 구간에서 이성분 매개변수  $k_{ij}$ =-0.06 일때 최저 오차율 5.0%를 보였다.

RKS EOS를 이용한 계산에 대한 이성분 매개변수의 변화에 따른 기포점 압력, 이슬점 압력 그리고 총 평균절대 오차율에 대한 결과는 Fig. 8에 도시하였다. RKS EOS는 이슬점 압력에 대하여 계산에 사용된 이성분 매개변수의 전 범위(-0.2≤ $k_{ij}$ ≤+0.2)에서 8.7%

이하의 오차율로 실험결과를 잘 예측하였다. 기포점 압력에 대한 오차율은 이성분 매개변수 -0.02에서 최저값을 보였으며 이성분 매개변수가 증가함에 따라 최대 40%이상의 오차율을 보였다. 기포점 압력과 이슬점 압력을 모두 고려한 평균절대 오차율은 이성분 매개변수가 -0.2에서 -0.02까지 커짐에 따라 11.5%에서 5.3%로 감소하다가, 매개변수가 0.2까지 커짐에 따라 오차율 또한 22.9%까지 커지는 경향을 보였다. RKS EOS는 계산 범위인 이성분 매개변수 -0.2≤ $k_{ij}$ ≤+0.2 구간에서 이성분 매개변수  $k_{ij}$ =-0.02 일때 최저 오차율 5.3%를 보였다.

SRK EOS를 이용한 계산에 대한 이성분 매개변수의 변화에 따른 기포점 압력, 이슬점 압력 그리고 총 평균절대 오차율에 대한 결과를 Fig. 9에 도시하였다. SRK EOS는 계산결과와 실험 데이터와의 정량적 차이인 평균절대 오차율이 앞서 비교된 PR EOS, PRBM EOS, RKS EOS의 결과보다 더욱 이성분 매개변수에 대해 선형적인 결과를 보였다. 기포점 압력과 이슬점 압력을 모두 고려한 평균절대 오차율이 이성분 매개변수가 -0.2에서 -0.02까지 커짐에 따라 13.0%에서 4.7%까지 감소하다가, 이성분 매개변수가 0.2까지 커짐에 따라 18.6%까지 증가하였다. 이는 오차율이 상대적으로 큰 기포점 압력에 대한 계산 정확도를 반영한 결과이며, 이슬점 압력에 대한 계산은 이성분 매개변수 -0.2≤ $k_{ij}$ ≤+0.2 구간에서 오차율 10.4% 미만의 결과를 보였다. SRK EOS의 최적의 이성분 매개변수는 -0.02로 계산되었다.

본 연구에서는 상태방정식을 이용한 계산결과와 실험결과와의 차이를 정량화하여 이성분 매개변수의 변화에 따른 각각의 상태방정식의 예측능력을 계량화 비교분석하였고 이로부터 CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> 혼합물에 대한 최적의 이성분 매개변수 값들을 도출하였다. Table 2에 본 연구로부터 구해진 최적 이성분 매개변수 값들과 Aspen Plus에서 제공하는 기본 값들을 도시하였다. 앞서 언급한 비교결과인 Fig. 6에서 Fig. 9로부터 알 수 있듯이 이성분 매개변수의 0.01 차이로도 계산과 실험간의 차이를 나타내는 평균 절대오차율



**Table 2.** CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> mixture binary parameter  $k_{ij}$  in equation of state

Equation of state	Binary parameter $k_{ij}^{(1)}$	
	Default in Aspen Plus ver.7.1	Modified
PR	-0.017	-0.02
PRBM	-0.017	-0.06
RKS	-0.0315	-0.02
SRK	0	-0.02

이 최대 30%까지 증가할 수 있으므로 정확한 이성분 매개변수의 사용은 매우 중요하다. 따라서 본 연구로부터 도출된 최적의 이성분 매개변수의 활용 가능성은 매우 크며, 향후 이를 이용한 질소 불순물을 포함한 CO<sub>2</sub> 처리 공정에 적극 활용될 수 있을 것이다.

본 논문에서 계산된 4가지 상태방정식 PR EOS, PRBM EOS, RKS EOS 그리고 SRK EOS 모두 최적화된 이성분 매개변수를 이용할 때 오차율 5% 미만으로 0 °C 실험결과를 잘 추종함을 확인하였다. 그러나 본 논문의 선행 연구결과인 초임계상태에서의 상태방정식 비교분석 결과(허철과 강성길[2008a])에서는 PR계열의 상태방정식이 신뢰성이 높은 것으로 평가되었다. 따라서 이를 종합적으로 판단해 보면, CO<sub>2</sub> 해양지중저장 처리공정 설계 시에는 CO<sub>2</sub> 혼합물이 처리되는 온도, 압력 조건 등에서 최적화된 이성분 매개변수를 적용한 PR계열의 상태방정식의 사용이 적절하다.

#### 4. 결 론

질소 불순물이 포함된 CO<sub>2</sub> 혼합물의 해양지중저장을 위한 공정 시스템 설계에 사용가능한 열역학 상태방정식의 정확성을 평가하고 상호 비교분석을 수행하였다. 본 논문에서는 PR EOS, PRBM EOS, RKS EOS 그리고 SRK EOS 등 4가지 상태방정식을 이용하여 CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> 혼합물의 VLE 거동을 Aspen Plus ver.7.1을 이용하여 계산하고 이를 실험 데이터와 비교하였다. VLE 거동 전산모사는 각각의 상태방정식을 이용하여 CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> 혼합물 내 불순물인 질소의 조성을 변화시켜 가며 혼합물의 기포점 압력과 이슬점 압력을 계산함으로써 수행되었다. 또한, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>와 같은 서로 다른 분자간의 상호작용 효과를 보완하기 위한 이성분 매개변수와 상태방정식을 이용한 계산결과와 실험결과와의 차이를 정량화하여 각각의 상태방정식의 예측능력을 계량화 비교분석하였고 이로부터 CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> 혼합물에 대한 최적의 이성분 매개변수 값들을 도출하였다. 이와 같은 본 논문의 연구결과로부터 얻은 주요한 결론은 다음과 같다.

(1) PR EOS, PRBM EOS, RKS EOS 그리고 SRK EOS 모두 CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> 혼합물의 이슬점 압력을 10% 이하의 오차율로 잘 예측하였다. 즉, 혼합물이 기상에서 이상으로 변하는 조건을 상태방정식이 적절히 모사할 수 있음을 의미한다.

(2) 불순물인 질소의 조성이 커질수록 계산결과가 실험으로부터 구한 기포점 압력을 예측하지 못하고, 이성분 매개변수가 0보다

지나치게 커지거나 작아지면 계산결과와 실험결과 간의 차이가 커짐을 확인하였다.

(3) 각 상간의 친이(특히, 액상과 이상구간의 경계)를 상태방정식을 이용하여 공정설계 함에 있어 적절한 이성분 매개변수를 선정하고, 이를 신뢰성이 확보된 질소 불순물 조성 범위 내에서 사용하여야 한다.

(4) 최적의 이성분 매개변수를 도출하기 위하여 이성분 매개변수  $k_{ij}$ 를 -0.2부터 +0.2까지 0.01씩 변화시키면서 계산을 수행하고, 계산 결과와 실험데이터와의 차이를 평균절대 오차율을 이용하여 정량하였다. 이성분 매개변수가 단 0.01 변할 경우에도 평균 절대오차율이 최대 30%까지 증가하였다.

(5) 도출된 최적의 이성분 매개변수는 PR EOS는 -0.02, PRBM EOS는 -0.06, RKS EOS는 -0.02 그리고 SRK EOS는 -0.02이다.

(6) 초임계상태에서의 연구결과(허철과 강성길[2008a])와 0 °C 조건에서의 비교결과를 종합적으로 판단해 보면, CO<sub>2</sub> 해양지중저장 처리공정 설계 시 설계조건인 온도, 압력 등에서 최적화된 이성분 매개변수를 적용한 PR계열의 상태방정식의 사용이 적절하다.

#### 후 기

본 연구는 국토해양부의 지원으로 한국해양연구원에서 수행하고 있는 “CO<sub>2</sub> 해양지중저장기술개발”사업의 연구결과 중 일부임을 밝히며, 연구비 지원에 감사드립니다.

#### 참고문헌

- [1] 강성길, 허 철, 2008, “해저 지질구조내 CO<sub>2</sub> 저장기술의 연구개발 동향 및 향후 국내 실용화 방안”, 한국해양환경공학회지, 제11권, pp. 24-34.
- [2] 김화웅, 여영구, 임경희, 2005, 화학공학열역학, McGraw-Hill Korea.
- [3] 허 철, 강성길, 2008a, “이산화탄소 해양지중저장 처리를 위한 공정 설계: I. 수치계산을 통한 열역학 상태방정식의 비교 분석”, 한국해양환경공학회지, 제11권, pp. 181-190.
- [4] 허 철, 강성길, 2008b, “이산화탄소 해양지중저장 처리를 위한 공정 설계: II. 열역학 상태방정식이 압축 및 수송 공정에 미치는 영향 평가”, 한국해양환경공학회지, 제11권, pp. 191-198.
- [5] Arai, Y., Kaminishi, C. and Saito, S., 1971, “The experimental determination of the P-V-T-X relations for the carbon dioxide-nitrogen and the carbon dioxide-methane systems”, J. Chem. Eng. Jpn., Vol. 4, 113-122.
- [6] Aspelund, A., Molnvik, M. J. and Koeijer, G. D., 2006, “Ship transport of CO<sub>2</sub> Technical solutions and analysis of costs, energy utilization, exergy efficiency and CO<sub>2</sub> emissions”, Trans. IChemE, Part A, Chemical Engineering Research and Design, Vol. 84, 847-855.
- [7] Aspen Technology Inc., 2009a, Aspen Physical Property Systems; Physical Property Models, Version V7.1, Burlington, MA,

- USA.
- [8] Aspen Technology Inc., 2009b, Aspen Physical Property Systems; Physical Property Methods, Version V7.1, Burlington, MA, USA.
- [9] Aspen Technology Inc., 2009c, Aspen Plus, Version V7.1, Burlington, MA, USA.
- [10] Boston, J. F. and Mathias, P. M., 1980, "Phase equilibria in a third generation process simulator", Proc. 2nd International Conference on Phase Equilibrium and Fluid Properties in the Chemical Process Industries, West Berlin, 823-849.
- [11] Dorau, W., Al-Wakeel, I. M. and Knapp, H., 1983, "VLE data for CO<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> and N<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>Cl", Cryogenics, Vol. 5, 29-35.
- [12] IEA GHG, 2005, Oxy combustion processes for CO<sub>2</sub> capture from power plants, Report No. 2005/09.
- [13] Mathias, P. M., 1983, "A versatile phase equilibrium equation of state", Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., Vol. 22, 385-391.
- [14] Muirbrook, N. K. and Prausnitz, J. M., 1965, "Multicomponent vapor-liquid equilibria at high pressure: Part I. Experimental study of nitrogen-oxygen-carbon dioxide system at 0 °C", AIChE J., Vol. 11, 1092-1097.
- [15] NIST Reprop ver. 8., 2007, Reference fluid thermodynamic and transport properties.
- [16] Peng, D. Y. and Robinson, D. B., 1976, "A new two-constant equation of state", Ind. Eng. Chem. Fund., Vol. 15, 59-64.
- [17] Redlich, O. and Kwong, J. N. S., 1949, "On the thermodynamics of solutions", Chem. Rev., Vol. 44, 233-244.
- [18] RIST, 2009, Private technical communications on POSCO pilot CO<sub>2</sub> capture plant.
- [19] Smith, J. M., Van Ness, H. C. and Abbott, M. M., 2005, Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics, 7th Ed., McGraw-Hill.
- [20] Soave, G., 1972, "Equilibrium constants for modified Redlich-Kwong equation of state", Chem. Eng. Sci., Vol. 27, 1196-1203.
- [21] Visser, E. D., Hendriks, C., Koeijer, G. D., Liljemark, S., Barrio, M., Austegard, A. and Brown, A., 2007, DYNAMIS CO<sub>2</sub> quality recommendations, Ecofys b.v.
- [22] Zhang, Z. X., Wang, G. X., Massarotto, P. and Rudolph, V., 2006, "Optimization of pipeline transport for CO<sub>2</sub> sequestration", Energy Conversion and Management, Vol.

---

2009년 8월 5일 원고접수

2009년 8월 11일 심사완료

2009년 8월 12일 수정본 채택