

DME 분리공정의 열역학적 해석에 대한 연구

조정호¹, 김영우^{2*}

¹공주대학교 화학공학부, ²호서대학교 자동차공학과

A Study on the Thermodynamic Analysis for the DME Separation Process

Jungho Cho¹ and Young-Woo Kim^{2*}

¹Department of Chemical Engineering, Kongju National University,

²Department of Automotive Engineering, Hoseo University

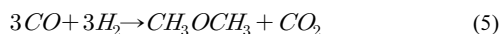
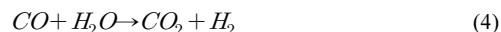
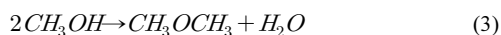
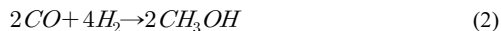
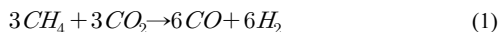
요약 본 연구에서는 디젤대체 연료와 LPG 혼합용 및 도시 가스의 발열량을 높이기 위한 첨가제로 사용할 수 있는 DME 분리공정에 대한 올바른 열역학 모델식의 선정에 대한 해석을 시도하였다. 물과 메탄올 용매 사이의 액상에서의 비이상성을 해석하기 위해서 NRTL 액체 활동도계수 모델식을 사용하였으며, 기상에서 이상기체의 비이상성을 해석하기 위해서 Peng-Robinson 상태방정식을 사용하였다. 한편, Methanol absorber에서 메탄올 수용액 중의 H₂, CO, CO₂, H₂, CH₄과 N₂ 등과 같은 비응축성 기체의 용해도를 추산하기 위해서 온도와 압력의 함수로 나타낸 Henry parameter를 사용하였다. 사례 연구를 통해서 원료에 대한 용매의 몰 유량비가 3.40일 때 최적의 됴을 알 수 있었다.

Abstract Through this study, we have attempted the thermodynamic analysis on the dimethyl ether (DME) separation process, which can be used for diesel alternative fuel, additive to LPG and natural gas. And we also have completed the simulation of DME separation process using PRO/II with PROVISION. As an appropriate thermodynamic models, we selected NRTL liquid activity coefficient model to describe the non-ideality between methanol and water. To estimate the vapor phase non-idealities, we have chosen the Peng-Robinson equation of state model. And we also use the Henry's law option to predict the solubilities of non-condensable gases like CO, CO₂, H₂, CH₄ and N₂ in methanol solvent. Case study showed that optimal solvent to feed molar ratio was 3.40

Key Words : Dimethyl ether, Two-model approach, Thermodynamic model, Separation process

1. 서론

Dimethyl Ether (DME)는 디젤 대체연료로 각광받고 있으며 특히 합성공정에서 온실가스인 이산화탄소를 원료로 사용하기 때문에 환경적인 측면에서도 우수한 연료로 평가받고 있다. DME의 합성은 천연가스로부터 얻어질 수 있는데 아래의 식 (1)에서 식 (5) 사이에 DME 합성 반응에 대해서 나타내었다.



위의 식 (1)에서 식 (4)는 DME의 합성경로를 나타낸 것이다. 식 (1)에서는 메탄과 이산화탄소가 반응하여 합성가스를 생성하고, 식 (2)에서는 합성가스로부터 메탄올을 합성하는 반응을 나타내었다. 한편 식 (3)에서는 메탄

본 논문은 지식경제부 중대형사업의 “청정기술사업”과 한국가스공사의 연구과제로 수행되었음.

*교신저자: 김영우(ywkim@hoseo.edu)

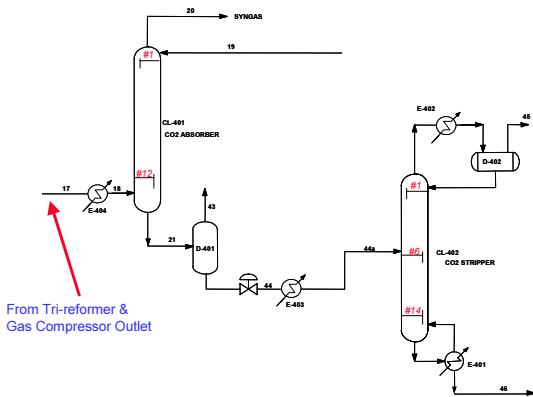
접수일 09년 10월 05일

수정일 (1차 10년 01월 17일, 2차 10년 02월 23일)

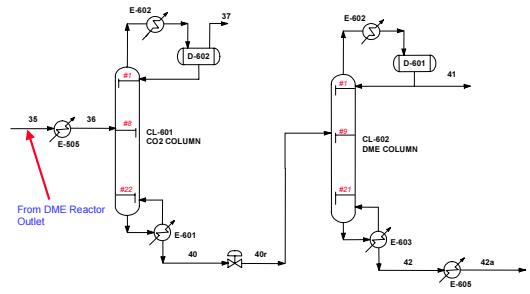
게재확정일 10년 02월 24일

올의 탈수반응에 DME가 생성되는 반응을 나타내었으며, 식 (4)는 일산화탄소의 Shift 반응을 나타내었다. 한편 식 (5)는 전체 반응을 나타내었다. DME는 상압 조건하에서는 -25°C 이하에서 25°C 온도 조건하에서는 4.82Kg/cm²G 이상의 압력 조건에서 액화가 가능하기 때문에 LNG에 비해서 수송하기 위한 에너지 소모가 적게 소요되는 장점이 있다.

본 연구에서는 데모 플랜트 수준으로 일산 10톤 급으로 순도 99.9%를 갖는 DME를 분리해 내는 공정을 상용성 화학공정 모사기인 Invensys사의 PRO/II with PROVISION을 사용하여 모사하였다[1]. 열역학 모델식으로는 액상에서의 비이상성을 설명하기 위해서 Renon과 Prausnitz 등이 제안한 NRTL 액체 활동도계수 모델식을 사용하였으며[2], 흡수탑의 경우 운전압력이 60기압 정도이므로 기상에서의 비이상성을 설명하기 위해서 Peng-Robinson 상태방정식을 적용하였다[3]. 한편 CO, CO₂, H₂ 및 CH₄와 같은 기체 성분의 메탄올 용매에서의 용해도를 추산하기 위해서 Henry의 법칙을 추가적으로 이용하였다[4]. 통상적인 DME 분리공정은 아래의 그림 1과 그림 2에 나타난 바와 같이 총 4기의 Column들도 구성된다. Tri-reformer에서 나온 기상류 중에 포함되어 있는 이산화탄소를 흡수하기 위해서 용매로 메탄올을 사용하며 Stripper의 상부로 이산화탄소를 기상으로 얻어낸다. 한편 DME 합성 반응공정에서 나온 DME를 포함하는 다 성분계인 스트림은 첫 번째 Column에서 이산화탄소를 제거하고 그 다음 Column에서 탑상제품으로 DME를 얻어내고 탑저로 메탄올과 물을 얻어내는 공정으로 구성되어 있다.



[그림 1] CO₂ 흡수탑과 CO₂ Stripper에 대한 개요도



[그림 2] CO₂ Column과 DME Column에 대한 개요도

2. DME 분리공정에 대한 열역학 모델식

기액 상평형을 추산할 수 있는 방법은 두 가지가 가능하다. 첫 번째 방법으로는 혼합물 중의 성분 'i'의 기상과 액상에서의 퓨게시티를 모두 상태방정식을 이용하는 것이다. 이를 One model approach라고 부르며 원리상 아래의 식 (6)과 같이 쓸 수 있다.

$$\hat{\phi}_i^v(T, P, y_i) y_i = \hat{\phi}_i^l(T, P, x_i) x_i \quad (6)$$

한편, 액상의 비이상성에 대해서는 액체 활동도계수 모델식을 사용하고 기상의 비이상성에 대해서는 상태방정식 모델식을 각각 적용하는 것을 Two model approach라고 한다. 이는 아래의 식 (7)에 나타내었으며 기체의 용매에 대한 용해도를 추산하기 위해서 식 (7)의 증기압 대신에 헨리상수를 적용하는데 이는 식 (8)에 나타내었다.

$$\hat{\phi}_i^v(T, P, y_i) y_i P = \gamma_i(T, P, x_i) x_i P_i^{vap}(T) \quad (7)$$

$$y_i P = \gamma_i H_i(T, P) x_i \quad (8)$$

액상의 활동도계수를 계산하기 위해서 NRTL 액체 활동도계수 모델식을 사용하였는데 이는 아래의 식 (9)에서 식 (11) 사이에 나타내었다. 액상의 비이상성을 설명하기 위해서는 상태방정식 모델식 보다는 액체 활동도계수 모델식이 더 적합한 것으로 알려져 있다. 한편 여러 가지 액체활동도계수 모델 중에서 NRTL 모델식을 선정한 이유는 물과 알콜 시스템과 같이 액상에서의 비이상성이 큰 혼합물의 상거동을 잘 추산하기 때문이다.

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_j \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_k G_{ki} x_k} + \sum_j \frac{x_j G_{ij}}{\sum_k G_{kj} x_k} \left[\tau_{ij} - \frac{\sum_l x_l \tau_{lj} G_{lj}}{\sum_k G_{kj} x_k} \right] \quad (9)$$

$$\tau_{ij} = a_{ij} + \frac{b_{ij}}{T} \quad (10)$$

$$G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij}\tau_{ij}) \quad (11)$$

아래의 표 1에는 물과 메탄을 사이의 NRTL 모델식에 대한 이성분계 상호작용 매개변수를 나타내었다. NRTL 파라미터는 각각의 이성분계에 대해서 a_{ij} , a_{ji} , b_{ij} , b_{ji} 및 α_{ij} 를 갖는다. 표 1의 NRTL 파라미터는 메탄올과 물 사이의 온도-조성에 대한 기-액 상평형 실험 데이터를 회귀 분석을 통해서 결정하였으며, 회귀분석에 사용한 목적함수는 식 (12)와 같으며, 회귀분석 알고리즘은 Nelder와 Mead가 제안한 Pattern search 알고리즘을 사용하였다[5].

[표 1] 물과 메탄을 사이의 NRTL 파라미터[9]

성분 i	성분 j	a_{ij} a_{ji}	b_{ij} b_{ji}	α_{ij}
메탄올	물	0.73611 0.51107	-360.69 119.85	0.2442

$$F = \sum_{j=1}^N \left(\frac{T_j^{\text{exp}} - T_j^{\text{cal}}}{T_j^{\text{cal}}} \right)^2 - \sum_{j=1}^N \left(\frac{y_j^{\text{exp}} - y_j^{\text{cal}}}{y_j^{\text{cal}}} \right)^2 \quad (12)$$

상기 식 (12)는 일정 압력하에서 이성분계에 대하여 온도와 조성에 대한 실험 데이터가 주어질 때 이를 잘 추산하기 위하여 사용한 목적함수의 형태이다.

기상의 퓨개시티계수를 계산하기 위해서 Peng-Robinson 상태방정식을 사용하였는데 이는 다음의 식 (13)과 같이 표현된다. 많은 상태방정식 중에서 Peng-Robinson 상태방정식을 사용한 이유는 3차 방정식이기 때문에 해석적인 근이 존재하며 빠른 계산 결과를 얻을 수 있으며, 언제나 수렴하는 결과를 얻을 수 있다는 장점이 있다.

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a\alpha}{v(v+b) - b(v-b)} \quad (13)$$

위의 식 (13)에서 a 와 b 는 각각 energy parameter와 size parameter로써 각각 임계온도와 임계압력의 함수로써 식 (14)와 식 (15)와 같이 나타낼 수 있다. 또한 다른 종류의 3차형 상태방정식 중에서 가장 정확성이 뛰어난 것으로 알려져 있다.

$$a = 0.45723 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad (14)$$

$$b = 0.07780 \frac{RT_c}{P_c} \quad (15)$$

한편 식 (13)에서 α 는 alpha function으로써 순수성분의 온도에 따른 증기압을 잘 추산하기 위해서 도입한 각 성분의 환산온도와 편심인자의 함수인데 원식은 다음의 식 (16)과 식 (17)과 같이 표현된다.

$$\alpha = [1 + m(1 - \sqrt{T_r})]^2 \quad (16)$$

$$m = 0.37464 + 1.54336\omega - 0.26992\omega^2 \quad (17)$$

그런데 위의 식 (17)의 우변의 편심인자 앞의 계수들은 제한된 종류의 탄화수소와 이산화탄소, 질소 등과 같은 성분들의 온도에 따른 증기압 실험 데이터를 모두 모아서 회귀분석을 통해서 결정한 것이다. 따라서 탄화수소 성분 이외의 물, 메탄올이나 DME 성분들의 온도에 따른 증기압 추산에 적용하기에는 한계가 있다. 이러한 단점을 보완하기 위해서 이제는 각각의 순수성분의 온도에 따른 증기압 실험 데이터를 성분 각각에 대해서 회귀분석을 통해서 결정하는데 새로운 alpha function을 사용하였다 [6]. 이는 식 (18)에 나타내었다. 한편 표 2에는 PRO/II with PROVISION에 내장되어 있는 DME 분리공정에 존재하는 순수성분에 대해서 alpha function 앞의 계수인 C_1 , C_2 와 C_3 를 나타내었다.

$$\alpha = T_r^{C_3(C_2-1)} \exp \left[C_1 (1 - T_r^{C_2 C_3}) \right] \quad (18)$$

[표 2] 순수 성분에 대한 Alpha function에 대한 계수들[9]

Component	C_1	C_2	C_3
1. CO	0.0746	0.8722	2.2635
2. H ₂ O	0.3846	0.8700	1.9637
3. CO ₂	0.2047	0.8197	0.0000
4. H ₂	0.9267	4.2324	0.1200
5. CH ₃ OH	0.7515	0.9320	1.6042
6. CH ₃ OCH ₃	0.1140	0.8996	3.7232
7. CH ₄	0.1195	0.9040	0.0000
8. N ₂	0.5764	0.9093	0.6765

또한 Peng-Robinson 상태방정식을 혼합물에 적용하기 위해서 energy parameter와 size parameter에 대해서 혼합 규칙을 적용할 수 있는데 이는 아래의 식 (19)와 식 (20)과 같이 표현할 수 있다.

$$a_{mix} = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij} \quad (19)$$

$$b_{mix} = \sum_i x_i b_i \quad (20)$$

위의 식 (19)에서 성분 'i'와 성분 'j' 사이의 이성분계에 대한 energy parameter인 a_{ij} 에 대해서는 van der Waals 혼합규칙을 사용하였는데 이는 식 (21)과 같이 쓸 수 있다.

$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) \quad (21)$$

위의 식 (21)에서 k_{ij} 는 이성분계 상호작용 매개변수로서 이는 각각의 이성분계 사이의 기액 상평형 실험 데이터를 잘 추산하도록 회귀분석을 통해서 결정한다. 한편 DME 분리공정에 참여하는 각각의 이성분계에 대한 이성분계 상호작용 매개변수는 표 3에 나타내었다. 한편 아래의 성분 'i'와 성분 'j'에서 1에서 8 사이의 숫자는 각각 표 2에서 제시한 성분의 번호와 일치한다. 한편, 비응축성 기체의 용매에 대한 용해도를 추산하기 위해서 Henry의 법칙을 사용하였는데 이는 다음의 식 (22)와 같이 표현할 수 있다.

$$\ln H = C_1 + \frac{C_2}{T} + C_3 \ln T + C_4 P \quad (22)$$

[표 3] 각각의 이성분계 사이의 이성분계 상호작용 매개변수 값 (PRO/II) [9]

성분 i	성분 j	k_{ij}	성분 i	성분 j	k_{ij}
1	2	0.200	2	8	0.508
1	3	-0.030	3	4	-0.162
1	4	0.090	3	5	0.014
1	7	0.030	3	7	0.092
1	8	0.012	3	8	-0.017
2	3	0.210	4	7	0.016
2	4	0.563	4	8	-0.030
2	5	-0.079	5	8	-0.270
2	7	0.500	7	8	0.035

식 (22)에 의하면 기체의 액체에 대한 용해도는 온도에 비례하고 압력에는 반비례하는 것을 알 수 있다. 용질 가스와 용매인 메탄올과 물에 대한 온도와 압력의 함수로 주어지는 Henry 상수는 PRO/II with PROVISION에 내장되어 있는 것을 사용하였으며 표 4에 나타내었다. 단, 위의 식 (22)에서 온도 단위는 K이며, 압력단위는 kPa이다. 또한 본 연구에서 적용한 Two model approach

와의 비교연구를 위해서 HYSYS 공정모사기[7]에 내장되어 있는 모델식인 PRSV 모델[8]을 사용한 분리공정 모사 결과와 비교하였는데 PRSV 모델식의 Functional form은 식 (13)과 동일하며, 혼합규칙은 아래의 식 (23)과 같은 형태로 표현된다.

[표 4] 용질기체와 용매 사이의 Henry 상수[9]

성분 i	성분 j	C_1	C_2	C_3	C_4
1	2	166.7	-7,847.2	-21.9	9.87E-7
1	5	8.82	1,144.4	0.0	0.0
1	6	154.9	-8,498.7	-20.1	7.30E-6
3	2	217.0	-10,620.0	-30.1	0.0
3	6	134.6	-6,535.4	-18.3	0.0
4	2	116.4	-4,881.3	-14.8	3.55E-6
4	5	15.6	271.3	-0.5	0.0
4	6	223.4	-8,787.1	-31.9	0.0
7	2	169.9	-8,132.2	-22.4	1.44E-6
7	5	-63.2	2,617.0	11.5	0.0
8	2	158.3	-7,260.1	-20.7	1.44E-6
8	5	27.8	-598.9	-2.3	0.0

$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} \left[1 - \frac{k_{ij} k_{ji}}{x_i k_{ij} + x_j k_{ji}} \right] \quad (23)$$

위의 식 (23)의 혼합규칙에 의하면 각각의 이성분계 쌍에 대해서 2개의 상호작용 매개변수를 사용하도록 되어 있는데, HYSYS에 내장되어 있는 매개변수를 자세히 살펴보면 매개변수 k_{ij} 와 매개변수 k_{ji} 를 같은 값을 사용하였다. 이 경우에는 van der Waals 혼합규칙과 같아진다. 한편 HYSYS에 내장되어 있는 PRSV 혼합규칙에 대한 이성분계 상호작용 매개변수를 표 5에 나타내었다.

[표 5] 각각의 이성분계 사이의 이성분계 상호작용 매개변수 값 (HYSYS) [7]

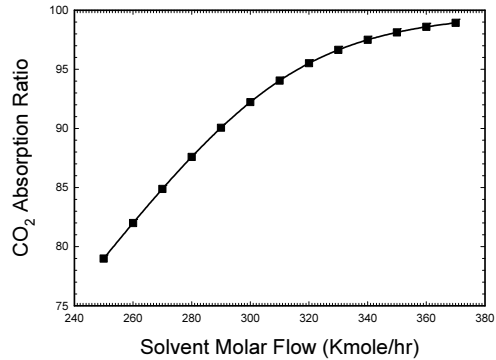
성분 i	성분 j	k_{ij}	성분 i	성분 j	k_{ij}
1	2	-0.3896	3	5	0.04
1	3	-0.0314	3	6	X
1	4	0.0253	3	7	0.1
1	5	X	3	8	-0.02
1	6	X	4	5	X
1	7	0.021	4	6	X
1	8	0.0115	4	7	0.2023
2	3	0.0445	4	8	-0.036
2	4	0.2998	5	6	X
2	5	-0.18	5	7	-0.035
2	6	X	5	8	-0.2141
2	7	0.48	6	7	X
2	8	-0.3156	6	8	X
3	4	0.1202	7	8	0.036

위의 표 5에 의하면 8개 성분에 대해서 각각의 이성분계의 기-액 상평형을 완벽하게 모사하기 위한 이성분계 상호작용 매개변수의 숫자는 총 $\frac{8 \times 7}{2} = 28$ 개다. 그런데 HYSYS에 내장되어 있는 이성분계 상호작용 매개변수는 19개 이성분계 쌍에 대해서만 내장되어 있다. 더욱이 PRSV 모델식은 각각의 이성분계에 대해서 2개의 서로 다른 매개변수를 사용하여야 함에도 불구하고 1개의 상호작용 매개변수만을 사용하고 있다. 이것은 식 (23)에 나타난 혼합규칙을 사용한 것이 아니라 식 (21)의 van der Waals 혼합규칙을 사용한 것이다. 따라서 PRSV 모델식은 DME 분리공정의 모사에는 적합한 열역학 모델식이 아님을 알 수 있다.

3. DME 분리공정의 전산모사

3.1 CO₂ 흡수탑과 CO₂ Stripper에 대한 전산모사

그림 1에 나타난 CO₂ 흡수탑과 CO₂ Stripper 에 대한 전산모사를 Invensys사의 PRO/II with PROVISION을 이용하여 수행하였으며, 표 6에는 원료와 용매에 대한 조건을 나타내었다. 본 공정의 목적은 원료 가스 중에서 CO₂ 성분을 메탄올 용매를 이용하여 대부분을 흡수한 다음에 CO₂ Stripper 상부 증기류로 제거하는 것이다. 한편 표 7에는 CO₂ 흡수탑과 CO₂ Stripper에 대한 설계 조건 및 전산모사 결과를 나타내었다. 표 6에 의하면 용매로서 메탄올의 농도는 95.0mole%로 하였는데 이는 메탄올의 순도를 고순도로 하게 되면 CO₂ Stripper 이후에 메탄올 분리탑이 하나 더 추가적으로 필요하기 때문이다. 표 7에 의하면 CO₂ 흡수탑의 운전압력이 6,000 kPa에서 원료에 대한 용매의 몰 비를 3.40으로 하였을 때, CO₂ 흡수율이 97.28%이었으며, CO₂ Stripper에서는 운전압력을 3,000 kPa로 하였을 때, CO₂의 원료에 대한 제거율은 96.28%로써 대부분의 CO₂가 제거됨을 알 수 있다. 그림 3에 의하면 CO₂ 흡수탑에서 용매의 주입 유량에 따른 CO₂의 흡수율을 나타내었다. 용매의 유량이 250 Kmole/hr에서 320 Kmole/hr의 구간에서는 CO₂ 흡수율에 대한 증가율이 거의 일정하게 유지되다가 97.5%의 CO₂ 흡수율에서 거의 일정한 값으로 유지되는 것을 알 수 있다. 따라서 본 연구에서는 원료에 대한 용매의 유량에 대한 몰 비를 3.40(용매 주입유량은 329.8 Kmole/hr)으로 고정시켰다.



[그림 3] 용매 유량에 대한 이산화탄소 흡수율

[표 6] 원료와 용매의 입력 조건

성분	원료	용매
1. CO	33.6229	0.0000
2. H ₂ O	0.1843	16.4884
3. CO ₂	26.5724	0.0000
4. H ₂	36.2995	0.0000
5. CH ₃ OH	0.0000	313.2788
6. CH ₃ OCH ₃	0.0000	0.0000
7. CH ₄	0.1843	0.0000
8. N ₂	0.1067	0.0000
Flow (kmol/hr)	96.9700	329.7672
Temperature (°C)	42.70	32.00
Pressure (kPa)	6,000	6,000

[표 7] CO₂ 흡수탑과 CO₂ Stripper에 대한 설계 조건 및 전산모사 결과

항목	단위	CO ₂ 흡수탑	CO ₂ Stripper
이론단수	단	10	12
운전압력	kPa	6,000	3,200
S/F mole Ratio	-	3.40	-
메탄올 농도	mol%	95.0	94.87
용매 유량	Kmol/h	329.8	-
CO ₂ 흡수율	%	97.28	-
탑저 CO 유량	Kmol/h	2.3649	-
응축기 Duty	10 ⁶ Kcal/h	-	-0.5393
재배기 Duty	10 ⁶ Kcal/h	-	1.3098
CO ₂ 제거율	%	-	96.28

3.2 CO₂ Column과 DME Column에 대한 전산모사

그림 2에 나타난 CO₂ Column과 DME Column에 대한 Invensys사의 PRO/II with PROVISION을 이용하여 수행하였으며, 표 8에는 원료와 용매에 대한 조건을 나타내었다. 본 공정의 목적은 원료 가스 중에서 CO₂ 성분을 CO₂

Column의 상부 증기류로 제거하고 DME Column의 상부 액상 제품으로는 DME의 순도를 99.9mol% 이상으로 얻는 것과 동시에 메탄올의 함량은 500 ppm 이하로 수분의 함량을 100 ppm 이하로 낮추는 것이다. 한편 표 9에는 CO₂ 흡수탑과 CO₂ Stripper에 대한 설계 조건 및 전산모사 결과를 나타내었다. 표 9에 의하면 CO₂ Column의 운전압력은 3,000 kPa이며 CO₂의 제거율은 100%이다. 한편 DME Column의 운전압력은 800 kPa이며 탑상부에서 DME의 순도는 99.95mole%로써 제품 사양 이상의 순도를 얻었으며, 불순물인 메탄올과 물의 함량도 500 ppm 이하였다.

[표 8] 원료와 용매의 입력 조건

성분	원료
1. CO	0.3732
2. H ₂ O	0.2189
3. CO ₂	8.3358
4. H ₂	0.0521
5. CH ₃ OH	2.7609
6. CH ₃ OCH ₃	9.0548
7. CH ₄	0.0480
8. N ₂	6.2998E-3
Flow (kmol/hr)	20.85
Temperature (°C)	-49.09
Pressure (kPa)	3,000

[표 9] CO₂ Column과 DME Column에 대한 설계 조건 및 전산모사 결과

항목	단위	CO ₂ Column	DME Column
이론단수	단	20	19
운전압력	kPa	3,000	800
응축기 Duty	10 ⁶ Kcal/h	-0.3100	-0.4013
재배기 Duty	10 ⁶ Kcal/h	0.5117	0.3168
CO ₂ 제거율	%	100	-
DME 순도	mole%	-	99.95
메탄올 함량	mole ppm	-	427.7
수분 함량	mole ppm	-	71.5

4. 결론

본 연구에서는 일산 10톤의 DME를 순도 99.9% 이상으로 얻어내는 분리공정에 대해서 Invensys사의 PRO/II with PROVISION을 활용하여 전산모사를 수행하였으며 다음과 같은 결론을 얻어낼 수 있었다.

1. DME 분리공정에 가장 적합한 열역학 모델식으로 NRTL 액체 활동도계수 모델식과 Peng-Robinson

상태방정식을 적용하였다. 한편, CO, CO₂, H₂, CH₄ 및 N₂ 기체의 물 및 메탄올 용매에 대한 용해도 추산을 위해서 Henry의 법칙을 사용하였다.

2. 본 연구에서 적용한 열역학 모델식과 비교하기 위하여 HYSYS에 내장되어 있는 PRSV 모델에 대해서 자체 데이터베이스를 확인하여 본 결과 k_{ij} 와 k_{ji} 를 동일한 값으로 사용하기 때문에 적합하지 않은 것으로 판명되었다.

사용 기호

T : 절대온도 [K]

P : 압력 [bar]

F : 목적함수

T_c : 임계온도 [K]

P_c : 임계압력 [bar]

R : 기체상수 [J/gmole-K]

a : energy parameter [kg/m-sec²]

b : size parameter [m³/gmole]

v : 몰부피 [m³/gmole]

α : alpha function

ω : 편심인자

C_1, C_2, C_3, C_4 : Henry 상수 앞의 계수들

x_i, y_i : 성분 'i'의 액상 및 기상 조성

y_j^{exp}, y_j^{cal} : 'j'번째 실험적인 기상 조성 및 계산된 기상 조성

T_j^{exp}, T_j^{cal} : 'j'번째 실험적인 온도 및 계산된 온도 [K]

$a_{ij}, b_{ij}, \alpha_{ij}$: NRTL 모델식의 파라미터들

k_{ij}, k_{ji} : Peng-Robinson 상태방정식의 파라미터들

참고문헌

- [1] 조정호, 박종기, 김성태 "PRO/II with PROVISION을 활용한 화학공정의 모사". 도서출판 아진, 2004.
- [2] Renon H., and Prauznitz, J.M., "Local Composition in Thermodynamic Excess Functions for Liquid Mixtures", AIChE J., vol. 14, pp. 135-144, 1968.
- [3] Peng, D.Y., and Robinson, D.B., "A New Two-constant Equation of State", Ind. Eng. Chem. Fundam., vol. 15, pp. 1197-1203, 1972.
- [4] 조원일, 나영진, 신동근, 임계규, 조정호, "일일 50 kg

DME 생산을 위한 파일럿 플랜트 분리 정제공정 모사”, 한국가스학회지, 제10권, 제2호, pp. 22-26, 6월, 2006.

- [5] Nelder, J.A., and Mead, R.A., "A Simplex for Function Minimization", vol. 7, pp. 303-313, 1965.
- [6] Twu, C.H., D. Bluck, J.R. Cunningham, and J.E. Coon, "A Cubic Equation of State with a New Alpha Function and New Mixing Rule", Fluid Phase Equil., vol.69, pp. 33-50, 1991.
- [7] HYSYS Aspen Tefchnology, "HYSYS Quick Start Guide", 2007.
- [8] Stryjek, R., Vera, J.H., "An Improved Peng-Robinson Equation of State with New Mixing Rules for Strongly Nonideal Mixtures", The Canadian Journal of Chemical Engineering, vol. 64, No. 2, pp. 334-340, 1986.
- [9] PRO/II Application Brief, 2005.

김 영 우(Young-Woo Kim)

[정회원]



- 2005년 3월 : 미 듀크대학교 공과대학 토목환경공학과 (공학석사)
- 2006년 1월 : 미 듀크대학교 공과대학 토목환경공학과 (공학박사)
- 2006년 1월 ~ 2006년 12월 : 미 듀크대학교 토목환경공학과 박사후 연구원
- 2007년 1월 ~ 2007년 7월 : 미 듀크대학교 공과대학 토목환경 공학과 연구교수
- 2008년 3월 ~ 현재 : 호서대학교 자동차공학과 전임강사

<관심분야>
유체역학, 공정 Simulation

조 정 호(Jungho Cho)

[정회원]



- 1988년 2월 : 한양대학교 공과대학 화학공학과 (공학사)
- 1991년 8월 : 한국과학기술원 화학공학과 (공학석사)
- 1998년 2월 : 서울대학교 공과대학 화학공학과 (공학박사)
- 1991년 1월 ~ 1997년 2월 : 대림산업(주) 공정부 과장
- 1997년 3월 ~ 2000년 2월 : 경인여자대학 산업환경공학부 전임강사
- 2000년 3월 ~ 2008년 2월 : 동양대학교 공과대학 생명화학공학과 조교수
- 2008년 3월 ~ 현재 : 공주대학교 화학공학부 부교수

<관심분야>
열역학, 공정 Simulation