



이산화탄소와 에탄 이성분계의 기액 상평형 연구

김동선 · *조정호

공주대학교 공과대학 화학공학부

(2010년 4월 15일 접수, 10월 28일 수정 2010년 10월 28일 채택)

A Study on the Vapor-Liquid Equilibria for the Binary System of Carbon Dioxide and Ethane

Dong-Sun Kim · *Jung-Ho Cho

Dept. of Chemical Engineering, Kongju National University, Cheonan 330-717, Korea

(Received 15. April. 2010, Revised 28. October. 2010, Accepted 28. October. 2010)

요 약

본 연구에서는 이산화탄소와 에탄 이성분계에 대해서 여러 등온 조건하에서 기액 상평형을 PRO/II with PROVISION (PRO/II) 전산 모사기에 내장되어 있는 Peng-Robinson (PR) 상태방정식의 이성분계 상호작용 매개변수를 이용하여 추산하였다. 또한, 이산화탄소와 에탄 이성분계의 각각의 등온 기액 상평형에 대해서 기포점 압력의 편차의 제공에 대한 합산값을 목적함수로 하여 PR 상태방정식의 이성분계 상호작용 매개변수를 회귀분석을 통하여 새로 결정하였다. 기존의 PRO/II에 내장되어 있는 이성분계 상호작용 매개변수를 사용한 것과 새로 결정한 매개변수를 사용하여 기포점 압력의 편차의 절대값에 대한 평균값을 각각 비교하였다. 본 연구에서 새로 결정한 매개변수를 이용하여 추산한 결과가 기존의 PRO/II에 내장되어 있는 매개변수를 이용하여 추산한 결과보다 우수함을 알 수 있었다.

Abstract - In this study, vapor-liquid equilibrium (VLE) data at several isothermal temperatures for carbon dioxide and ethane binary systems were estimated using binary interaction parameters (BIP's) in Peng-Robinson (PR) equation of state built-in PRO/II with PROVISION (PRO/II) process simulator. Moreover, BIP's in PR equation of state were newly determined by regressing the experimental VLE data for carbon dioxide and ethane systems for each different isothermal temperatures using the summation of squares of the bubble point deviations as an objective function. Comparative works have been performed for absolute average deviation % (AAD(%)) between experimental and predicted bubble pressures using built-in BIP's in PRO/II and newly regressed one, respectively. Our calculation results gave a better estimation result than the simulation result using an existing parameter built-in PRO/II.

Key words : vapor-liquid equilibria; Peng-Robinson equation of state; simulator; binary interaction parameter

I. 서 론

천연가스는 주성분이 메탄이며 그 밖의 탄화수소 성분으로는 에탄, 프로판, 부탄 및 펜탄 등으로 구성되어 있으며, 비탄화수소 성분으로는 헬륨, 질소, 수분, 이산화탄소 및 황화수소 성분이 함유되

어 있다. Table 1에는 산지에 따른 천연가스의 조성을 나타내었다[1]. Table 1에서 수분은 주어진 조건에서 포화 상태에 있는 것으로 가정한다. Table 1에 나타난 성분들 중에서 비탄화수소 성분들은 전처리 공정을 거치는 동안 제거되거나 혹은 회수되어야 한다. 이 중에서 이산화탄소는 전처리 공정에서 충분히 제거되지 않으면 천연가스를 액화하는 동안에 Freezing 문제가 발생할 수 있기 때문에 아민

*주저자:jhcho@kongju.ac.kr

Table 1. Typical natural gas composition (mol%).

| Component | Alberta | Colorado | Kansas | Mexico |
|--------------------------------|---------|----------|--------|--------|
| Helium | 0.00 | 0.0 | 0.45 | 0.00 |
| N ₂ | 3.20 | 26.10 | 14.65 | 0.68 |
| CO ₂ | 1.70 | 42.66 | 0.00 | 0.82 |
| H ₂ S | 3.30 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| CH ₄ | 77.10 | 29.98 | 72.89 | 96.91 |
| C ₂ H ₆ | 6.60 | 0.5 | 6.27 | 1.33 |
| C ₃ H ₈ | 3.10 | 0.28 | 3.74 | 0.19 |
| C ₄ H ₁₀ | 2.00 | 0.21 | 1.38 | 0.05 |
| C ₅ Plus | 3.00 | 0.25 | 0.62 | 0.02 |

수용액과 같은 용매를 사용하여 반드시 제거해 주어야 한다.

과거에는 이산화탄소를 다량으로 함유하고 있는 천연가스는 경제성이 떨어지기 때문에 관심의 대상이 되지 않았으나 최근 들어서 청정연료로써 천연가스에 대한 수요가 증가함에 따라서 다음의 2가지 이유에서 관심의 대상이 되고 있다. 첫째, 탄화수소 중에 이산화탄소가 함유되면 천연가스 사이의 기액 상거동을 예측하기 어렵게 만들기 때문이다. 이산화탄소는 완전 대칭 분자이기 때문에 dipole moment는 0이다[2]. 하지만 이산화탄소의 quadrupole moment 값을 보면 -4.3으로써 비교적 큰 값을 알 수 있다[2]. 이산화탄소의 경우에는 dipole과 dipole간의 거리가 멀어서 quadrupole moment 값이 크게 나타나게 되며, 이로 인하여 induced dipole이 생성되게 되므로 탄화수소 사이의 기액 상거동에 대한 추산을 어렵게 만드는 원인이 된다. 특히 이산화탄소와 에탄의 경우에는 등온 조건하에서 maximum azeotropic pressure를 갖는 계를 형성한다. 둘째, 과거에는 이산화탄소가 과량 함유하고 있는 천연가스는 경제성이 없기 때문에 자원으로의 이용 가치가 많이 떨어졌으나 현재는 천연가스에 대한 수요가 늘어나면서 이산화탄소를 과량으로 포함하고 있는 천연가스에 대한 관심이 늘어나게 되었으며 또한 에탄은 메탄에 비해서 함유량이 적긴 하지만 에탄 크래킹에 의해서 에틸렌을 생산하는 공정에 대한 관심이 증가하면서 에탄만이 이산화탄소와 공비점을 형성하기 때문에 이에 대한 관심이 증가하고 있다.

이산화탄소와 에탄의 이성분계 기액 상평형의 추산은 보통 상태방정식 모델식을 사용한다. 통상적으로 액체활동도계수 모델식에 비하여 상태방

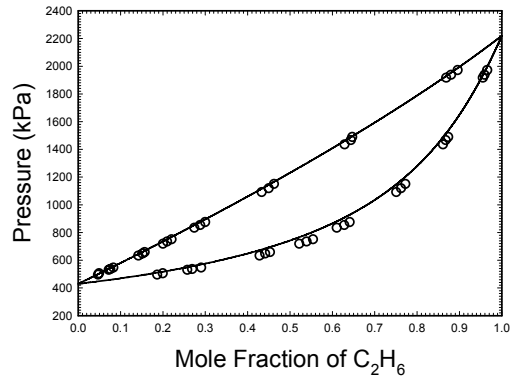


Fig. 1. Binary isothermal experimental data(○) for ethane-propane at 270K and its prediction with PR equation of state(curve line)

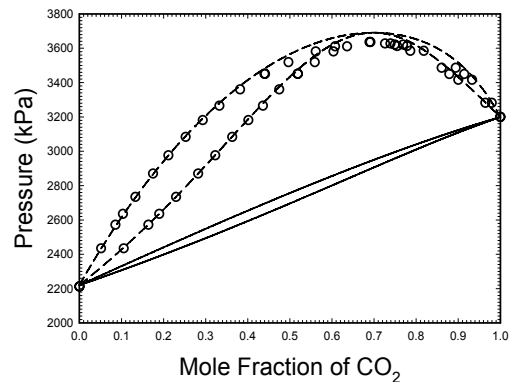


Fig. 2. Binary isothermal experimental data (○) for ethane-propane at 270K and its prediction with PR equation of state (dotted line: $k_{ij} = 0.1322$, line: $k_{ij} = 0$)

정식 모델식의 장점 중의 하나는 바로 이성분계 상호작용 매개변수를 사용하지 않아도 어느 정도의 비이상적인 상거동을 자체의 functional form을 이용하여 추산이 가능하다는 것이다. 이는 아래의 Fig. 1과 같이 270K에서 에탄과 프로판 사이의 기액 상평형 실험 데이터[3]와 Peng-Robinson 상태방정식[4-6]을 이용한 추산결과 사이의 비교로부터 알 수 있다. Fig. 1에서 open circle로 나타낸 것은 에탄과 프로판 사이의 기액 상평형 실험 데이터이며, 실선으로 표시한 것은 PR 상태방정식을 활용하여 추산한 것이다. 그런데 실선은 이성분계 상호작용

매개변수 값을 0으로 고정시킨 것이다. 이것은 PR 상태방정식은 실험 데이터를 회귀분석하지 않고 순수성분의 임계온도와 임계압력과 온도에 따른 증기압을 잘 나타내 주는 매개변수만을 이용하여 이성분계 기액 상평형을 어느 정도 추산할 수 있음을 나타내 주는 것이다. 하지만 이산화탄소와 에탄 이성분계 등은 기액 상평형의 추산의 경우에는 달라진다.

Fig. 2의 예에 보면 270K에서 이산화탄소와 에탄 사이의 기액 상평형 실험 데이터[7]와 PR 상태방정식을 이용하여 추산한 결과를 비교한 것을 나타내었다. Fig. 2에서 open circle은 270K에서 이산화탄소와 에탄 사이의 이성분계 기액 상평형 실험 데이터이며 실선으로 표시한 것은 이성분계 상호작용 매개변수 없이 PR 상태방정식을 이용해서 추산한 것이다. 기액 상평형 실험 데이터에 의하면 이산화탄소의 조성이 0.7 근방에서 3,600 kPa 가량의 maximum azeotropic pressure를 가짐을 알 수 있다. 하지만 이성분계 상호작용 매개변수 없이 추산한 것은 Fig. 1에서와는 달리 이산화탄소와 에탄 사이의 공비점을 전혀 추산하지 못함을 알 수 있다. 이에 반하여 점선으로 표시한 것은 $k_{ij}=0.1322$ 의 이성분계 상호작용 매개변수 값을 이용하여 추산한 결과 이산화탄소와 에탄 사이의 공비점을 잘 추산함을 알 수 있다.

본 연구에서는 이산화탄소와 에탄 이성분계에 대해서 여러 등은 조건하에서 기포점 압력에 대한 AAD(%)를 PRO/II 공정모사기에 내장되어 있는 PR 상태방정식의 이성분계 상호작용 매개변수를 이용하여 계산하였다. 또한 이산화탄소와 에탄 사이의 기액 상평형 실험 데이터를 기포점 압력에 대한 편차를 목적함수로 하여 PR 상태방정식의 이성분계 상호작용 매개변수를 새로 결정하였으며 이에 대한 온도 의존성을 알아보았다. 한편 새로 결정한 이성분계 상호작용 매개변수 값과 기존에 PRO/II에 내장되어 있는 이성분계 상호작용 매개변수 사이에 이산화탄소와 에탄 사이의 기액 상평형 실험 데이터 추산에 대한 정확도를 비교하였다.

II. 열역학 모델식

본 연구에서는 이산화탄소와 에탄 사이의 기액 상평형 추산 및 이성분계 상호작용 매개변수의 회귀분석을 위해서 PR 상태방정식을 적용하였으며 이는 식 (1)에 나타내었다.

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a\alpha}{v(v+b)+b(v-b)} \quad (1)$$

위의 식 (1)에서 a 와 b 는 각각 energy parameter와 size parameter로써 각각 임계온도와 임계압력의 함수로써 식 (2)와 식 (3)과 같이 나타낼 수 있다.

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

$$b = 0.07780 \frac{RT_c}{P_c} \quad (3)$$

한편 식 (1)에서 α 는 alpha function으로써 순수성분의 온도에 따른 증기압을 잘 추산하기 위해서 도입한 각 성분의 환산온도와 편심인자의 함수인데 원식은 다음의 식 (4)와 식 (5)와 같이 표현된다.

$$\alpha = [1 + m(1 - \sqrt{T_r})]^2 \quad (4)$$

$$m = 0.37464 + 1.54336\omega - 0.26992\omega^2 \quad (5)$$

그런데 위의 식 (5)의 우변의 편심인자 앞의 계수들은 주로 제한된 종류의 탄화수소 성분들의 온도에 따른 증기압 실험 데이터를 모두 모아서 회귀분석을 통해서 결정된 것이다. 따라서 탄화수소 성분 이외 성분들에 대한 온도에 따른 증기압 추산에 적용하기에는 적합하지 않다. 이러한 단점을 보완하기 위해서 이제는 각각의 순수성분의 온도에 따른 증기압 실험 데이터를 성분 각각에 대해서 회귀분석을 통해서 결정하는데 새로운 alpha function을 사용하였다[8]. 이는 식 (6)에 나타내었다. 한편 Table 2에는 PRO/II에 내장되어 있는 이산화탄소와 에탄 성분에 대해서 alpha function 앞의 계수인 C_1 , C_2 와 C_3 를 나타내었다.

$$\alpha = T_r^{C_3(C_2-1)} \exp[C_1(1 - T_r^{C_3})] \quad (6)$$

Table 2. Coefficients in a new alpha function in equation (6).

| Component | C_1 | C_2 | C_3 |
|----------------------------------|---------|---------|--------|
| 1. CO ₂ | 0.20468 | 0.81973 | 1.0000 |
| 2. C ₂ H ₆ | 0.20910 | 0.86806 | 1.6875 |

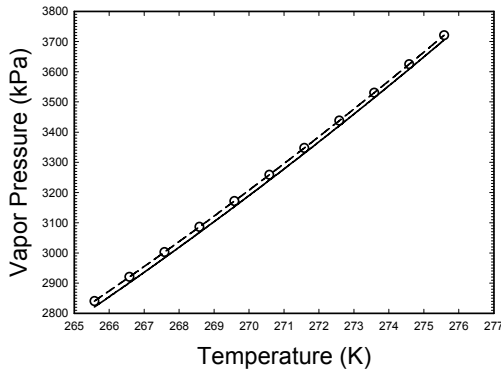


Fig. 3. Experimental vapor pressure(○) of carbon dioxide versus temperature and its prediction with PR equation of state(line: original alpha function, dotted line: new alpha function).

Table 3. Coefficients in a modified Antoine equation in equation (7).

| Coefficients | C_1 | C_2 | C_3 | C_4 |
|--------------|--------|--------|---------|----------|
| Value | 140.54 | -4.735 | -21.268 | 0.040909 |

Fig. 3은 265.8K에서 275.8K 사이에서 이산화탄소의 온도에 따른 증기압 실험 데이터와 PR 상태방정식에서 식 (5)의 편심인자를 사용하여 증기압을 추산한 결과와 식 (6)의 새로운 alpha function을 이용하여 추산한 결과 사이를 비교하였다. 이산화탄소의 온도에 따른 증기압 실험 데이터는 PRO/II에 내장되어 있는 변형된 형태의 Antoine식의 파라미터를 적용하였으며 이는 아래의 식 (7)과 같은 형태를 취하였다[9].

$$\ln P^{vap}(Pa) = C_1 + \frac{C_2}{T} + C_3 \ln T + C_4 T \quad (7)$$

또한 Table 3에는 식 (7)의 변형된 Antoine 식에 대한 계수들을 나타내었다.

III. 이성분계 상호작용 매개변수 추산

이산화탄소와 에탄의 이성분계 기액 상평형을 추산하기 위해서 energy parameter와 size parameter에 대해서 다음의 식 (8)과 식 (9)와 같은 식을 적용하였다.

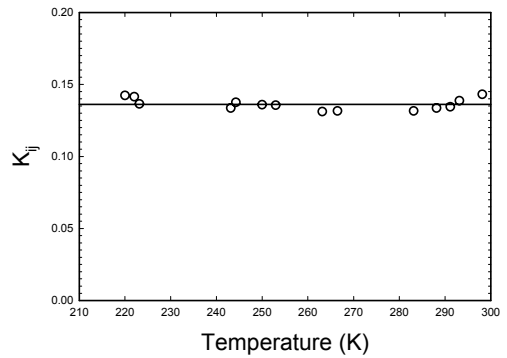


Fig. 4. Binary interaction parameters for the temperature ranges from 220K to 298.15K.

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

$$b_{mix} = \sum_j x_j b_j \quad (9)$$

위의 식 (9)에서 성분 'i'와 성분 'j' 사이의 이성분계에 대한 energy parameter인 a_{ij} 에 대해서는 van der Waals 혼합규칙을 사용하였는데 이는 식 (10)과 같이 쓸 수 있다.

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

위의 식 (10)에서 k_{ij} 는 이성분계 상호작용 매개변수로써 본 연구에서는 온도에 따른 이산화탄소와 에탄 이성분계의 기액 상평형 실험 데이터를 잘 추산하도록 회귀분석을 통해서 결정한다. 한편 실험 데이터와 추산결과 사이의 목적함수는 다음의 식 (11)과 같이 형태를 취하였다.

$$F = \sum_{j=1}^N \left(\frac{P_i^{exp} - P_j^{cal}}{P_j^{exp}} \right)^2 \quad (11)$$

한편, 위의 식 (11)을 사용하여 각각의 주어진 온도에서 이산화탄소와 에탄 사이의 이성분계 기액 상평형 실험 데이터의 회귀분석을 통해서 결정된 이성분계 상호작용 매개변수의 온도 의존성을 알아 본 결과 다음의 Fig. 4와 같은 결과를 얻을 수 있었다. Fig. 4에 나타난 결과로 보아 이산화탄소와 에탄 사이의 이성분계 상호작용 매개변수는 온도 의존성이 없음을 알 수 있다. 만일 이성분계 상호작용 매개변수인 k_{ij} 가 온도에 비례한다면 아래의 식 (12)와 같

이 표현할 수 있을 것이며 반대로 온도에 반비례한 다면 식 (13)과 같이 표현할 수 있을 것이다[10].

$$k_{ij} = A_{ij} + B_{ij}T + C_{ij}T^2 \quad (12)$$

$$k_{ij} = A_{ij} + \frac{B_{ij}}{T} + \frac{C_{ij}}{T^2} \quad (13)$$

하지만 Fig. 4에 의하면 220.00K에서 291.15K 사이에서 14개 등온에서 이산화탄소와 에탄 이성분계 기액 상평형 실험 데이터를 각각 회귀분석한 결과 k_{ij} 값에 대한 온도 의존성은 없으며 평균값은 0.1362임을 알 수 있었다. 이것은 이산화탄소와 에탄 이성분계의 기액 상평형을 추산하기 위한 상태방정식의 매개변수가 온도에 의존한다고 주장한 앞선 연구자들의 결과와 상반되는 결론이다[11]. 이는 PRO/II에 내장되어 있는 값인 0.1298와는 다소 차이가 있다. 본 연구에서는 실험 데이터에 대한 회귀분석을 통해서 새롭게 결정한 이성분계 상호작용 매개변수인 0.1362 값과 PRO/II에 내장되어 있는 값인 0.1298 값 사이의 정확성을 비교하기 위

해서 아래의 식 (14)를 이용하였다.

$$AAD(\%) = \left[\sum_{j=1}^N \left| \frac{P_j^{exp} - P_j^{cal}}{P_j^{exp}} \right| / N \right] \times 100 \quad (14)$$

위의 식 (14)는 온도와 액상에서 이산화탄소의 조성이 주어졌을 때, 기포점 압력에 대해서 실험 데이터와 추산 값 사이의 편차의 합에 대한 AAD(%)를 나타낸 것이다. Table 4에는 PRO/II에 내장되어 있는 이성분계 상호작용 매개변수와 새로 결정한 매개변수를 이용하여 여러 온도에서 기포점 압력에 대한 AAD(%)를 각각 나타내었다. Table 4에 의하면 220.00K에서 298.15K 사이의 14개의 등온 조건에서 기포점에 대한 각각의 AAD(%)를 평균한 결과 PRO/II에 내장되어 있는 매개변수를 이용하여 추산한 값은 1.221%의 오차를 보이는 반면 새로 결정한 매개변수를 이용해서 AAD(%)를 추산해 보면 0.830%로써 오차가 줄어드는 것을 알 수 있다.

IV. 결론

본 연구에서는 maximum azeotropic point를 갖는 이산화탄소와 에탄의 이성분계에 대해서 220.00K와 293.15K 사이의 14개의 등온 기액 상평형 실험 데이터를 PR 상태방정식의 이성분계 상호작용 매개변수를 회귀분석하여 각각 결정하여 온도에 대한 의존성을 알아보았으며, 다음과 같은 세가지 결론을 얻을 수 있었다.

1. 회귀분석을 통해서 결정한 이성분계 상호작용 매개변수는 온도 의존성이 없음을 알 수 있었으며 그 평균값은 0.1362으로써 PRO/II에 내장되어 있는 값인 0.1298과는 다소 차이가 남을 알 수 있었다.

2. 본 연구에서 수행한 회귀분석을 통해서 결정한 새로운 이성분계 상호작용 매개변수의 값이 Fig. 4에서 보듯이 온도에 따라서 변화가 거의 없이 평균 값인 0.1362 근처의 값을 갖는다. 이것은 이성분계 상호작용 매개변수 값인 k_{ij} 가 온도 의존성이 없다는 결론을 내릴 수 있다.

3. PRO/II에 내장되어 있는 값인 0.1298를 이용하여 이산화탄소와 에탄의 이성분계 기액 상평형을 추산한 결과 AAD(%)는 1.221%인 반면에 새롭게 회귀분석을 통해서 결정한 값인 0.1362를 적용하면 AAD(%)가 0.830%로 본 연구에서 결정한 매개변

Table 4. Comparison of AAD(%) between kij built-in PRO/II and new kij.

| Temp. (K) | AAD (%) | |
|-----------|---------------------|---------|
| | kij built-in PRO/II | new kij |
| 220.00 | 2.528% | 1.309% |
| 222.04 | 2.948% | 1.313% |
| 223.15 | 1.676% | 0.634% |
| 243.15 | 0.903% | 0.794% |
| 224.26 | 1.601% | 0.781% |
| 250.00 | 1.210% | 0.586% |
| 252.95 | 1.327% | 1.250% |
| 263.15 | 0.438% | 0.847% |
| 266.48 | 0.825% | 0.912% |
| 283.15 | 0.756% | 0.859% |
| 288.15 | 0.701% | 0.654% |
| 291.15 | 0.672% | 0.625% |
| 293.15 | 0.980% | 0.675% |
| 298.15 | 0.526% | 0.378% |
| Average | 1.221% | 0.830% |

수를 적용하면 기존의 PRO/II에 내장되어 있는 매개변수를 이용한 것에 비해서 실험 데이터와의 오차가 줄어들었음을 알 수 있다.

감사의 글

본 연구는 지식경제부 중대형사업의 “청정기술사업”과 한국가스공사의 연구과제로 수행되었으며 지원에 감사를 드립니다.

사용기호

- T : temperature [K]
 P : pressure [kPa]
 R : gas constant [8.314 J/gmole-K]
 v : molar volume [m^3/gmole]
 a : energy parameter
 b : size parameter
 N : number of data points
 T_c : critical temperature [K]
 P_c : pressure [kPa]
 T_r : reduced temperature [K]
 k_{ij} : binary interaction parameter
 C_1, C_2, C_3 and C_4 : coefficients in Antoine vapor pressure equation
 F : objective function
 x_i, x_j : mole fraction of component i and j
 a_{ij} : energy parameter for component i and j
 b_i : size parameter for component i
 a_{mix} : energy parameter for mixture
 b_{mix} : size parameter for mixture
 P_j^{exp} : experimental bubble pressure
 P_j^{cal} : calculated bubble pressure
 A_{ij}, B_{ij}, C_{ij} : coefficients in binary interaction parameter

그리스 문자

- α : alpha function
 ω : acentric factor

참고문헌

- [1] Arthur K. Kidnat and William R. Parrish, *Fundamentals of Natural Gas Processing*, Taylor and Fransis, (2006)
- [2] Prausnits, J. M, *Molecular Thermodynamics of Fluid Phase Equilibria*, Prentice-Hall, (2004)
- [3] Brown, T.S., Sloan, E.D., and Kidnay, A.J., "Vapor-Liquid Equilibria in the Nitrogen + Carbon Dioxide + Ethane System", *Fluid Phase Equilibria*, **51**, 299-313, (1989)
- [4] Peng, D.Y., and Robinson, D.B., "A New Two-constant Equation of State", *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **15**, 1197-1203, (1972)
- [5] 조정호, 김영우, "상용성 화학공정보사기를 활용한 혼합냉매 이용 냉동사이클의 전산모사", 산학기술학회 논문지, **10**(11), 3253-3259, (2009)
- [6] 조정호, 김영우, "탈에탄탑 설계를 위한 공정 최적화에 대한 연구", 산학기술학회 논문지, **10** (12), 3755-3760, (2009)
- [7] Clark, A.Q., Stead, K., "(Vapor+Liquid) Phase Equilibria of Binary, Ternary and Quaternary Mixtures of CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , C_4H_{10} and CO_2 ", *J. Chem. Thermodynamics*, **20**, 413-427, (1988)
- [8] 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 Equilibria*, **69**, 33-50, (1991)
- [9] Trek, R.E., and Stiel, L.I., "A New Reduced Vapor Pressure Equation", *AIChE J.*, **12**, 599-602, (1966)
- [10] Invensys Inc., Reference Manual Volume I, "Component and Thermophysical Properties", (2008)
- [11] Brown, T.S., Kidnay, A.J., and Sloan, E.D., "Vapor-liquid equilibria in the carbon dioxide-ethane system", *Fluid Phase Equilibria*, **40**, 169-184, (1988)