



## PR 및 PC-SAFT 상태방정식을 이용한 메탄과 에탄의 기상과 액상의 밀도 추산 및 이성분계의 기-액 상평형 계산

\*박종기 · 최건형\* · 이상규\* · 양영명\* · 조정호\*\*

한국에너지기술연구원, \*한국가스공사, \*\*공주대학교 화학공학부  
(2009년 9월 2일 접수, 2010년 4월 21일 수정, 2010년 4월 21일 채택)

### Estimation of Density of Methane and Ethane and Vapor-Liquid Equilibrium Predictions for Methane-Ethane Binary System Using PR and PC-SAFT Equations of State

\*Jong Kee Park · Kun Hyung Choi\* · Lee Sang Gyu\* · Young Myung Yang · Jung Ho Cho\*\*

*Korea Institute of Energy Research, \*Korea Gas Corporation*

*\*\*Department of Chemical Engineering, Kongju National University*

*(Received 2. September. 2009, Revised 21. April. 2010, Accepted 21. April. 2010)*

#### 요 약

본 연구에서는 PC-SAFT 모델식을 활용하여 메탄과 에탄의 온도에 따른 증기압과 기상 및 액상에서의 밀도를 추산하였으며, 그 결과를 PR 상태방정식과 비교하였다. 기상의 밀도에 대해서는 두 모델이 모두 실험 데이터를 잘 추산하였으며, 액상의 밀도에 대해서는 PR 상태방정식보다 PC-SAFT 모델식이 좀 더 정확함을 알 수 있었다. 한편 메탄과 에탄 이성분계에 대한 기-액 상평형 실험 데이터에 대해서 두 모델식을 이용하여 추산하였는데 PC-SAFT 모델식이 PR 상태방정식보다 좀 더 우수함을 알 수 있었다.

**Abstract** - In this study, experimental vapor pressures and densities of vapor and liquid phases versus temperature were estimated using PC-SAFT equation. The estimated results were compared with those using PR equation of state. For the vapor phase densities, both equations well predicted the literature data. However, PC-SAFT equation showed better prediction capability for liquid phase densities. In the comparison of vapor-liquid equilibrium prediction capability for the binary systems of methane and ethane, PC-SAFT equation was better than the PR equation.

**Key words** : vapor-liquid equilibrium, methane, ethane, Peng-Robinson, PC-SAFT

#### I. 서 론

가스전에서 생산되는 가스를 처리하여 액화하  
기 위한 공정 설계기술을 확보하기 위해서는 천연  
가스 및 관련 냉매의 물성을 정확히 예측하는 것이  
필요하다. 본 연구에서는 가스의 물성예측에 많이  
이용되는 상태방정식인 Peng-Robinson(PR) 상태방  
정식[1]과 비교적 최근에 개발된 Perturbed-Chain  
Statistical Associating Fluid Theory(PC-SAFT) 상태

방정식[2]을 이용하여 천연가스 성분 중에서 가장  
많은 양을 차지하는 메탄과 에탄의 증기압, 밀도,  
그리고 이성분계의 기-액 상평형을 예측하고, 상호  
비교하였다.

#### II. 상태방정식

상태방정식을 이용하면 화학공정 설계에 필요한  
평형 물성(equilibrium property), 부피 물성(volumet-  
ric property), 그리고 열적 물성(calorimetric property)  
을 추산할 수 있다. PR 상태방정식은 3차형 상태방

\*주저자:jngkprk@kier.re.kr

PR 및 PC-SAFT 상태방정식을 이용한 메탄과 에탄의 기상과 액상의 밀도 추산 및 이성분계의 기-액 상평형 계산

정식 중에서 가장 많이 사용되는 모델식 중의 하나로 식 (1)과 같다.

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

여기에서

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

$$\alpha = [1 + (0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2)(1 - T_r^{0.5})]^2 \quad (3)$$

$$b = 0.07780 \frac{RT_c}{P_c} \quad (4)$$

그리고 위의 식 (1)에서 식 (4)까지 나타낸 PR 상태방정식에서  $P$ ,  $V$ ,  $R$ ,  $T$ , 그리고  $\omega$ 는 각각 압력, 몰부피, 기체상수, 온도와 편심인자를 나타내고 하첨자  $c$ 는 임계상태를 나타내며,  $T_r$ 는 계의 온도를 임계온도로 나눈 것을 의미한다. 또한  $\alpha$ 는 순수성분의 온도에 따른 증기압을 잘 추산하기 위한 **alpha function**을 나타낸다. 한편  $a$ 와  $b$ 는 순수성분에 대한 **energy parameter**와 **size parameter**이다. 이 상태방정식을 혼합물에 적용하기 위해서 모델 변수인  $a$ 와  $b$ 에 대해서 식 (5)와 식 (6)과 같은 혼합법칙을 이용한다.

$$a_m = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij} \quad (5)$$

$$b_m = \sum_j x_j b_j \quad (6)$$

위의 식 (5)와 식 (6)에서  $x$ 는 몰분율을 의미하며, 하첨자  $i$ 와  $j$ 는 성분을 의미한다, 그리고  $a_{ij}$ 는 성분  $i$ 와 성분  $j$ 사이의 **energy parameter**를 의미하는데, 식 (7)과 같이 쓸 수 있다.

$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) \quad (7)$$

여기서  $k_{ij}$ 는 성분  $i$ 와 성분  $j$ 사이의 이성분계 상호작용 매개변수를 의미한다.

PC-SAFT 상태방정식에서는 계의 **residual Helmholtz free energy**가 주어지고, 이것을 바탕으로 각 상의 **푸게시터 계수**와 계의 압축인자와 같은 필요한 열역학적 특성을 계산하게 된다. 서로 회합하는 성분을 포함하지 않는 계에 대한 **residual Helmholtz free energy**는 다음과 같이 주어진다.

$$\frac{A^{res}}{NkT} = \frac{A^{hs}}{NkT} + \frac{A^{chain}}{NkT} + \frac{A^{disp}}{NkT} \quad (8)$$

여기서  $A^{hs}$ 는 **hard sphere** 항이고,  $A^{chain}$ 은 **hard sphere**들이 **chain**을 형성함으로써 **residual Helmholtz free energy**에 기여하는 항이며,  $A^{disp}$ 는 **dispersion** 항이다. 식 (8)에서  $N$ ,  $k$ , 그리고  $T$ 는 각각 분자의 수, Boltzmann 상수, 그리고 계의 온도를 나타낸다. **Hard sphere** 항은 다음과 같다.

$$\frac{A^{hs}}{NkT} = \frac{6m}{\pi\rho} \left[ \frac{(\zeta_0)^3 + 3\zeta_1\zeta_2\zeta_3 - 3\zeta_1\zeta_2(\zeta_0)^2}{\zeta_0(1-\zeta_0)^2} - \left[ \zeta_0 - \frac{(\zeta_0)^3}{(\zeta_0)^2} \right] \ln(1-\zeta_0) \right] \quad (9)$$

여기서

$$\zeta_k = \frac{\pi}{6} \rho \sum_i x_i m_i (d_i)^k \quad (10)$$

**Chain** 항은 다음의 식 (11)과 같이 주어진다.

$$\frac{A^{chain}}{NkT} = \sum_i x_i (1 - m_i) \ln g_{ii}^{hs}(d_{ii}) \quad (11)$$

여기서

$$g_{ij}^{hs}(d_{ij}) = \frac{1}{1-\zeta_0} + \frac{3d_i d_j}{d_i + d_j} \frac{\zeta_0}{(1-\zeta_0)^2} + 2 \left[ \frac{d_i d_j}{d_i + d_j} \right]^2 \frac{\zeta_0^2}{(1-\zeta_0)^3} \quad (12)$$

$$d_i = \sigma_i \left[ 1 - 0.12 \exp\left(\frac{3\epsilon_i}{kT}\right) \right] \quad (13)$$

마지막으로 **dispersion** 항은 다음과 같다.

$$\frac{A^{disp}}{NkT} = -2\pi\rho L_2(\eta, \bar{m}) \sum_i \sum_j x_i x_j m_i m_j \left( \frac{\epsilon_{ij}}{kT} \right) \rho_{ij}^3 - \pi\rho\bar{m} \left( 1 + Z^{hc} + \rho \frac{\partial Z^{hc}}{\partial \rho} \right) L_2(\eta, \bar{m}) \sum_i \sum_j x_i x_j m_i m_j \left( \frac{\epsilon_j}{kT} \right)^2 \sigma_j^3 \quad (14)$$

식 (8)~식 (14)에 나타난 각 항에 포함된 기호의 의미, 혼합법칙에 대한 자세한 내용, 푸게시터 계수 및 압축인자에 대한 수식 등은 원 자료에 잘 나타나 있으므로, 본 연구에서는 생략하였다. PC-SAFT 상태방정식에서 각 성분에 대한 모델변수는 **segment**의 크기에 해당하는  $\sigma$ , 각 분자에 포함되는 **segment**의 개수에 해당하는  $m$ , 그리고 **dispersion** 상호작용 에너지를 의미하는  $\epsilon$ 가 있다.

### III. 상평형 및 밀도 계산 결과

각 성분에 대하여 PR 상태방정식의 경우 임계온도, 임계압력, 그리고 편심인자 값이 필요하고 PC-SAFT 상태방정식의 경우  $\sigma$ ,  $m$ , 그리고  $\epsilon$  값이

**Table 1.** PR model parameters.

Property	Methane	Ethane
$T_c$ (K)	190.56	305.32
$P_c$ (bar)	45.99	48.72
$\omega$	0.01155	0.09949

**Table 2.** PC-SAFT model parameters.

Property	Methane	Ethane
$\sigma$ (Å)	3.7039	3.5206
$m$	1.0000	1.6069
$\frac{\epsilon}{k}$ (K)	150.03	191.42

**Table 3.** Errors in the calculated vapor pressures and phase densities using PR equation (RMSE).

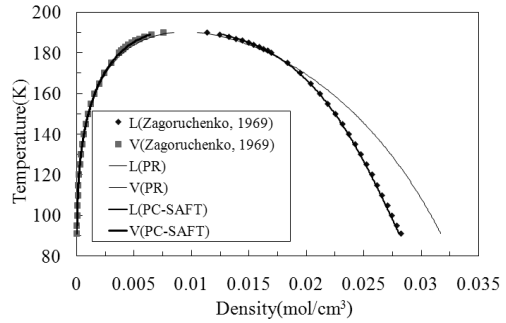
Property	Methane	Ethane
vapor pressure	0.0187	0.0181
liquid density	0.0791	0.0758
vapor density	0.0761	0.0284

**Table 4.** Errors in the calculated vapor pressures and phase densities using PC-SAFT equation (RMSE).

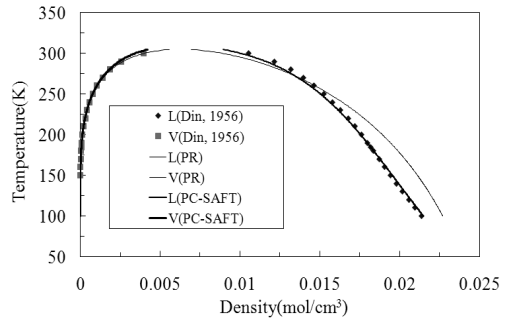
Property	Methane	Ethane
vapor pressure	0.0073	0.0030
liquid density	0.0062	0.0197
vapor density	0.0152	0.0385

필요한데, 메탄과 에탄에 대한 이들 값을 Table 1과 Table 2에 각각 나타내었다.

PR 상태방정식과 PC-SAFT 상태방정식으로 계산한 메탄과 에탄의 밀도는 각각 Fig. 1과 Fig. 2에 나타내었으며, 증기압 및 각 상의 밀도에 대한 예측 오차(root mean square error, RMSE)는 Table 3과 Table 4에 나타내었다. Table 3에 나타난 RMSE는 상대오차에 대한 것을 제공하고 평균을 취한 값의 제공근이다. Fig. 1, Fig. 2, 그리고 Table 3과 Table 4에 나타난 것과 같이 PR 상태방정식의 경우 액상 및 기상 밀도, 그리고 증기압에 대한 예측 오차가



**Fig. 1.** Literature data[3] and calculated results for the vapor and liquid phase densities of methane.



**Fig. 2.** Literature data[4] and calculated results for the vapor and liquid phase densities of ethane.

PC-SAFT 상태방정식에 비하여 큰 것을 알 수 있다. 특히, 액상의 밀도에 대한 오차가 매우 큰 것을 알 수 있다.

문헌에 나타난 메탄과 에탄 이성분계에 대한 기액 상평형 자료와 PR 및 PC-SAFT 상태방정식을 이용하여 계산한 결과를 상호 비교하였다. 계의 온도가 각각 130.37 K, 144.26 K, 그리고 158.15 K인 경우에 대한 문헌자료 및 계산결과를 각각 Fig. 3, Fig. 4, 그리고 Fig. 5에 나타내었으며, 계의 압력 및 메탄의 기상 물분율에 대한 RMSE 값을 Table 5와 Table 6에 각각 나타내었다. 상평형 계산을 수행할 때 두 상태방정식의 조건을 같게 하기 위하여 PR식과 PC-SAFT 식에 대한 각각의 이성분계 상호 작용 매개변수는 도입하지 않았다. Table 5와 Table 6에서 증기압의 경우 상대오차 값을 사용하였으며, 물분율에 대한 것은 절대오차 값을 사용하였다. Fig. 3~Fig. 5와 Table 5 및 Table 6에 나타낸 것과

PR 및 PC-SAFT 상태방정식을 이용한 메탄과 에탄의 기상과 액상의 밀도 추산 및 이성분계의 기-액 상평형 계산

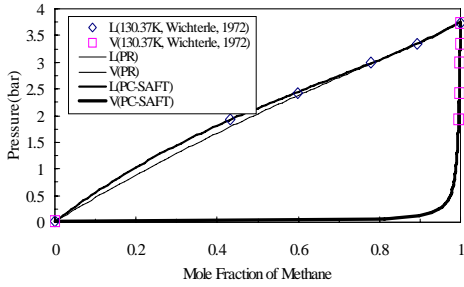


Fig. 3. Literature data[5] and predicted results using PR and PC-SAFT equations (130.37K).

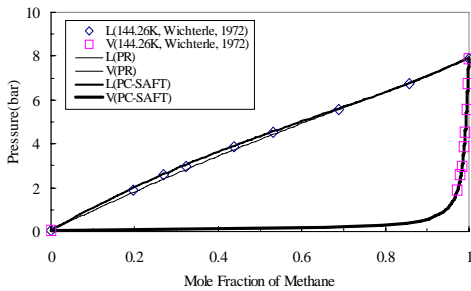


Fig. 4. Literature data[5] and predicted results using PR and PC-SAFT equations (144.26K).

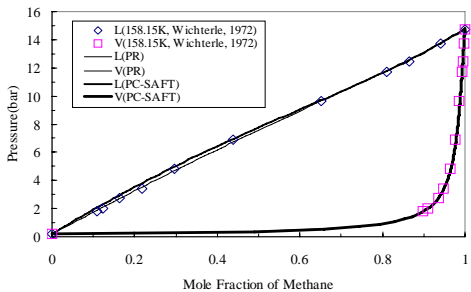


Fig. 5. Literature data[5] and predicted results using PR and PC-SAFT equations (158.14K).

같이 PR 상태방정식과 PC-SAFT 상태방정식의 상평형 예측 정확도는 우수하며, 두 상태방정식의 예측 정확도는 유사한 것으로 나타났다.

Table 5. Errors in the calculated system pressures and vapor phase mol fractions using PR equation (RMSE).

Temperature(K)	Pressure (bar)	Vapor phase mol fraction of methane
130.37	0.0536	0.0002
144.26	0.0360	0.0005
158.15	0.0278	0.0024

Table 6. Errors in the calculated system pressures and vapor phase mol fractions using PC-SAFT equation (RMSE).

Temperature(K)	Pressure (bar)	Vapor phase mol fraction of methane
130.37	0.0187	0.0002
144.26	0.0248	0.0012
158.15	0.0761	0.0063

#### IV. 결 론

PR 상태방정식과 PC-SAFT 상태방정식을 이용하여 메탄과 에탄 순수성분의 밀도 및 증기압을 계산하고 문헌에 나타난 것과 비교하였는데, 증기압과 기상의 밀도 예측 성능은 서로 비슷한 것으로 나타났으나 액상의 밀도에 대해서는 PC-SAFT 모델이 우수한 것으로 나타났다.

#### 감사의 글

본 연구는 국토해양부 건설교통기술평가원의 가스플랜트사업단과 한국가스공사의 지원으로 수행되었으며, 이에 감사를 드립니다.

#### 참고문헌

- [1] Peng, Y. D. and D. B. Robinson, "A New Two-Constant Equation of State", *Ind. and Eng. Chem. Fund.*, **15**(1), 59, (1976)
- [2] Gross, J, and G. Sadowski, "Perturbed-Chain SAFT: An Equation of State Based on a Perturbation

- Theory for Chain Molecules", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **40**(4), 1244, (2001)
- [3] Zagoruchenko, V. A. and A. M. Zhuravlev, *Thermophysical Properties of Methane*, Standards Press, (1969)
- [4] Din, F. *Thermodynamic Functions of Gases*, Vol. 1, 2, 3, Butterworths, London, (1956)
- [5] Wichterle, I. and R. Kobayashi, "Vapor-liquid equilibrium of methane-ethane system at low temperatures and high pressures", *J. Chem. Eng. Data*, **17**, 9 (1972)