

GERG-2004 모델식과 Peng-Robinson 상태방정식을 이용한 천연가스 및 냉매 구성성분들의 물성 비교연구

김미진¹, 노재현², 김동선¹, 조정호^{1*}
¹공주대학교 화학공학부, ²호서대학교 화학공학부

Comparative Study on the Properties Estimation of the Constituents of the Natural Gas and Refrigerant Mixtures Between GERG-2004 Model and Peng-Robinson Equation of State

MiJin Kim¹, Jaehyun Rho², Dong Sun Kim¹ and Jungho Cho^{1*}

¹Department of Chemical Engineering, Kong Ju National University

²Department of Chemical Engineering, Hoseo University

요 약 본 연구에서는 천연가스 및 냉매를 구성하고 있는 성분들에 대한 증기압, 증발잠열, 액상의 밀도 및 이성분계 기액 상평형을 추산하는데 있어서 GERG-2004 모델식과 Peng-Robinson(PR) 상태방정식을 서로 비교하였다. 비교 결과 GERG-2004 모델식은 액상의 밀도 추산에 있어서 PR 상태방정식에 비해 정확성이 높았으나, 기액 상평형 추산에 대한 정확성은 오히려 낮았다. 한편, PR 상태방정식에서 Costald 상관 관계식을 사용하여 액상의 밀도를 추산한 경우에는 실험값과 오차율이 1% 이내로써 GERG-2004 모델식을 사용한 추산 결과와 거의 차이가 없었으며, 증기압과 증발 잠열의 추산은 GERG-2004 모델식과 PR 상태방정식이 거의 유사한 결과를 나타냄을 알 수 있었다.

Abstract In this study, we compared with results simulated by EOS(Equation of State) using Peng-Robinson model and GERG-2004 model for estimating vapor pressure, latent heat of vaporation, liquid density, and binary isotherm vapor-liquid equilibrium on pure components composing natural gases. We obtained the simulated results that while EOS using GERG-2004 model is more accurate than EOS using Peng-Robinson model for estimating liquid density, but rather it is less accurate for estimating binary isotherm vapor-liquid equilibrium. On the other hand, the use of Costald model in EOS using Peng-Robinson model for increasing more accuracy to calculate liquid density is almost same as EOS using GERG-2004 model within the error of 1 % compared with experimental data. Also, we confirmed that on the estimation of binary isotherm vapor-liquid equilibrium, EOS using GERG-2004 model is more accurate than EOS using Peng-Robinson model, but they are almost same.

Key Words : Modeling, Simulation, Liquid Density, Heat of Vaporization, Peng-Robinson, GERG-2004

1. 서론

천연가스 처리공정을 모델링 하는데 각 공정의 특성별 로 구분하면 크게 다음의 3가지로 나눌 수 있다. 첫째, 불순물 제거공정으로써, 이에는 천연가스 중에 포함되어 있

는 불순물인 이산화탄소와 황화수소와 같은 성분을 제거하는 산성가스 제거공정 모델링 및 천연가스 중에 포함되어 있는 수분을 제거하는 수분제거공정 모델링이 포함되며, 둘째, 분리공정으로써 에탄 이상의 유효 성분을 회수하기 위한 NGL 회수 공정[1] 모델링. 셋째, 부피축소공

본 연구는 국토해양부 LNG플랜트사업단의 연구비지원에 의해 수행되었습니다.

*교신저자 : 조정호(jhcho@kongju.ac.kr)

접수일 11년 11월 07일 수정일 (1차 12년 01월 05일, 2차 12년 01월 18일, 3차 12년 02월 03일) 게재확정일 12년 02월 10일

정으로써 탈메탄탑 상부의 주로 메탄과 미량의 에탄 및 프로판 성분으로 구성되어 있는 residue gas의 온도를 -162℃까지 냉각 및 액화시켜서 액화천연가스를 얻는 공정의 모델링으로 구분할 수 있다. 이 중에서 천연가스를 액화시키는 공정은 프로판, 에틸렌 및 메탄의 각각의 순수한 냉매를 사용해서 순차적으로 천연가스의 온도를 낮추는 캐스케이드 냉동사이클[2]과 탄화수소 혼합냉매를 사용하여 온도를 낮추는 SMR[3] 및 C3 MR[4] 공정 등 여러 가지 액화공정이 개발되어 있다. Table 1은 지역별 천연가스 성분을 나타내었다. Table 2는 NGL 회수공정에 사용되는 전형적인 천연가스 원료조성이며 Table 3은 SMR에 사용되는 혼합냉매 성분과 특정 공정에서의 조성을 예시로 나타내었다.

[표 1] 지역별 천연가스 성분

[Table 1] Regional natural gas composition

	Canada (Alberta)	Western Colorado	Southwest Kansas
He	0.0	0.0	0.45
N ₂	3.2	26.10	14.65
CO ₂	1.7	42.66	0.0
H ₂ S	3.3	0.0	0.0
CH ₄	77.1	29.98	72.89
C ₂ H ₆	6.6	0.55	6.27
C ₃ H ₈	3.1	0.28	3.74
C ₄ H ₁₀	2.0	0.21	1.38
C ₃ H ₁₂ ⁺	3.0	0.25	0.62

[표 2] 천연가스의 원료조건

[Table 2] Natural gas composition

Component	mole%
N ₂	1.61
CO ₂	0.2
CH ₄	84.8
C ₂ H ₆	8.86
C ₃ H ₈	3.05
iC ₄ H ₁₀	0.49
nC ₄ H ₁₀	0.53
iC ₃ H ₁₂	0.12
nC ₃ H ₁₂	0.09

[표 3] SMR의 조성

[Table 3] Composition of Single Mixture Refrigeration

Component	mole%
N ₂	6.45
CH ₄	24.70
C ₂ H ₆	8.38
C ₃ H ₈	60.47

천연가스 처리공정을 모델링하기 위한 열역학 모델식은 상태방정식 모델식을 이용하는 것이 적합하다고 알려져 있다. 상태방정식 모델식으로는 1972년에 제안된 Soave-Redlich-Kwong (SRK) 상태방정식[5]이나 1976년에 제안된 Peng-Robinson (PR) 상태방정식[6]과 같은 삼차형 상태방정식이나 Benedict-Webb-Rubins-Starling[7]과 같은 모델식을 예로 들 수 있다. SRK나 PR식과 같은 삼차형 상태방정식의 장점은 해석적인 근이 존재한다는 사실이다. 해석적인 근이 존재하면 기액 공존 영역에서 가장 큰 값을 갖는 근이 기상근이 되며 가장 작은 값을 가지는 근이 액상근이 된다. 이 밖에 계산속도가 매우 빠르다는 장점을 들 수 있다. 반면에 삼차형 상태방정식의 약점은 액상밀도 추산에 있어서 정확성이 떨어진다는 것을 예로 들 수 있다. 따라서 전산모사기에 내장되어 있는 삼차형 상태방정식은 액상 밀도 추산을 위해서 다른 방법을 사용하게 되는데 PRO/II에서는 API 모델식이 Default화 되어 있으며[8], Aspen Plus에서는 Rackett 식을 이용하도록 Default화 되어 있다.[9] 한편, 저온영역에서 액상의 밀도와 증발잠열과 같은 물성치는 LNG가격을 결정하는데 중요한 물성치이기 때문에 GERG(Groupe Européen de Recherches Gazifères)에서는 이러한 물성치를 매우 정확하게 추산하기 위하여 100개 이상의 파라미터를 사용하는 GERG-2004상태방정식[2]을 제안하였다. 그리고 최근에는 천연가스에 처리공정에 대한 연구가 활발해지면서 GERG-2004 모델식이 PRO/II with PROVISION 9.0 전산모사기에 내장되기 시작하였다. 본 연구에서는 PRO/II 전산모사기를 사용하여 천연가스 처리 공정을 모사하는데 있어 GERG에서 제안한 GERG-2004 모델식과 기존에 천연가스 처리공정으로 많이 사용되고 있는 상태방정식을 사용하여 물성치 계산에 대한 정확성을 비교하여 천연가스 전처리 및 냉동사이클 그리고 NGL회수 공정을 모델링 하는데 두 모델식의 유용성을 비교하였다.

2. 이론

본 연구에서는 PR 상태방정식을 이용하되 액상 밀도 추산에서는 아래의 식 (8)과 같은 Costald 모델식[10]을 적용하였다. Costald 모델식은 LNG 같은 탄화수소 혼합물의 액상 밀도를 1% 이내의 오차범위에서 예측하는 것으로 알려져 있다.

$$V_s/V^* = V_r^{(0)} [1 - \omega_{SRK} V_r^{(\delta)}] \quad (8)$$

$$V_r^{(0)} = 1 + \sum_1^4 A_k (1 - T_r)^{k/3}, \quad 0.25 < T_r < 0.95$$

$$V_r^{(\delta)} = \left[\sum_0^3 B_k T_r^k \right] / (T_r - 1.00001), \quad 0.25 < T_r < 1.0$$

Peng-Robinson 상태방정식은 Van der Waals 식에서 인력의 영향을 반영하는 항을 변형한 것으로 두 개의 상수를 사용한다. 이 식의 장점은 많은 물성을 필요로 하지 않고 임계물성과 이심 인자(ω) 등 순수성분에 대해 3개의 파라메타 값만 알면 간단하게 열역학적 물성들을 계산할 수 있다는데 있다. 한편, GERG-2004 상태방정식은 Helmholtz energy $A(T, V, n)$ 의 관점에서 표현한 상태방정식[2]으로 넓은 범위의 온도(80K에서 450K)와 압력(35MPa까지)에서 천연가스의 밀도와 증발잠열 물성치를 매우 정확하게 추산할 수 있다는 장점이 있지만 비교적 많은 파라메타를 필요로 한다. GERG-2004 상태방정식에 적용 가능한 성분은 천연가스 구성성분들을 포함하여 총 18개 성분이며 한 개의 순수성분당 100여개 정도의 파라메타[2]를 필요로 한다. 게다가 이성분 쌍(pair)에 대한 파라메타를 더하면 그보다 많은 파라메타를 필요로 한다. 그리고 식 (1)과 (2)는 Residual Helmholtz 자유에너지로 표현한 Peng-Robinson 상태방정식과 GERG-2004 상태방정식을 나타내었다. 여기서 A^r 는 Residual Helmholtz 자유에너지를 나타낸다.

$$\frac{A^r}{RT} = A^r(\rho, T; \bar{x}) \tag{1}$$

$$= \ln\left(\frac{1}{1-b\rho}\right) - \frac{a\alpha}{2\sqrt{2}RT} \ln\left(\frac{1+(\sqrt{2}+1)b\rho}{1-(\sqrt{2}-1)b\rho}\right)$$

$$A^r = \sum_{k=1}^4 \sum_{l=0}^{16} n_{kl} \delta^k T^{l/8} \tag{2}$$

$$+ \exp(-\delta) \sum_{k=1}^6 \sum_{l=0}^{22} n_{kl} \delta^k T^{l/8}$$

$$+ \exp(-\delta^2) \sum_{k=1}^4 \sum_{l=0}^{20} n_{kl} \delta^k T^{l/4}$$

$$+ \exp(-\delta^3) \sum_{k=1}^5 \sum_{l=4}^{36} n_{kl} \delta^k T^{l/2}$$

$$+ \exp(-\delta^4) \sum_{k=4}^5 \sum_{l=0}^{16} n_{kl} \delta^k T$$

$$+ \exp(-\delta^5) \sum_{k=1}^2 \sum_{l=2}^{10} n_{kl} \delta^{2k-1} T^{2l}$$

$$+ \exp(-\delta^6) \sum_{k=4}^8 \sum_{l=8}^{18} n_{kl} \delta^k T^{2l}$$

식 (1)에서 a 와 b 는 각각 energy parameter와 size parameter로써 각각 임계온도와 임계압력의 함수로써 식 (3)과 식 (4)와 같이 나타낼 수 있다.

$$a = 0.45723 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \tag{3}$$

$$b = 0.07780 \frac{RT_c}{P_c} \tag{4}$$

그리고 α 는 alpha function으로써 순수성분의 온도에 따른 증기압을 잘 추산하기 위해서 도입한 각 성분의 환산온도와 편심인자의 함수인데 원식은 다음의 식 (5)와 식 (6)과 같이 표현된다.

$$\alpha = [1 + m(1 - \sqrt{T_r})]^2 \tag{5}$$

$$m = 0.37464 + 1.54336\omega - 0.26992\omega^2 \tag{6}$$

그런데 위의 식 (6)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 결정하는 새로운 alpha function을 사용하였다[11]. 이는 식 (7)에 나타내었다. 한편 Table 4에는 PRO/II에 내장되어 있는 천연가스 구성 성분들에 대해서 alpha function 앞의 계수인 C_1 , C_2 와 C_3 을 나타내었다.

$$\alpha(T) = T_r^{C_3(C_2-1)} \exp[C_1(1 - T_r^{C_2 C_3})] \tag{7}$$

[표 4] 평형상태 일 때 새로운 알파 값의 계수

[Table 4] Coefficients in a new alpha function in equation (7).

Component	C_1	C_2	C_3
1. N ₂	0.5764	0.9093	0.6765
2. CO ₂	0.2047	0.8197	1.0000
3. CH ₄	0.1195	0.904	1.0000
4. C ₂ H ₆	0.2091	0.8681	1.6875
5. C ₃ H ₈	0.2153	0.8498	1.8108
6. nC ₄ H ₁₀	0.1626	0.8568	2.4165
7. iC ₄ H ₁₀	0.6712	0.8859	0.8903

3. 물성치 추산

PR 상태방정식과 GERG-2004 상태방정식간에 천연가스 구성성분들의 물성치 추산에 대한 정확성을 비교하기 위해서 비교 대상으로 한 물성치로는 LNG의 가격 결정에 많

은 영향을 미치는 온도의존적인 물성치로 증기압과 액상밀도 그리고 증발잠열을 대상으로 하였으며, 혼합냉매등 혼합물의 기액 분리 계산에 대한 정확성 비교를 위해서 기액 상평형 실험 데이터를 이용하였다.

3.1 온도에 따른 증기압 추산 결과

PR 상태방정식과 GERG-2004 상태방정식간에 천연가스 구성성분들의 증기압 추산에 대한 정확도를 비교하기 위해서 순수성분 이산화탄소, 메탄, 에탄, 프로판, 노말부탄 그리고 이소부탄을 대상으로 실험적인 증기압 데이터에 대한 추산결과를 비교하였다. 식(9)는 각각의 순수성분들에 대한 실험적인 증기압을 나타내기 위해서 Chemical Properties Handbook에 수록되어 있는 상관관계식을 나타내었다. 그리고 식 (9)의 상관관계식의 계수들은 Table 5에 나타내었다.

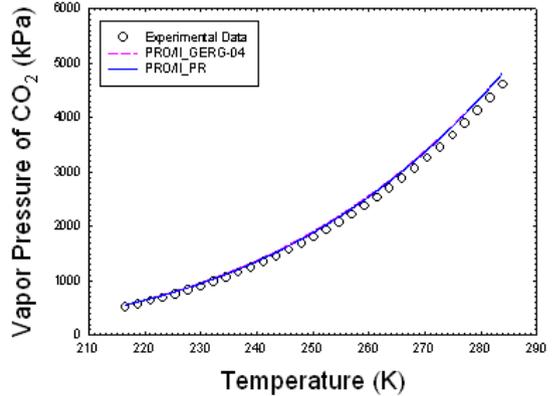
$$\ln P^{vap} = C_1 + \frac{C_2}{T} + C_3 \ln T + C_4 T^{C_5} \quad (9)$$

[표 5] 증기압 상관관계식의 계수

[Table 5] Coefficients in Vapor Pressure Correlation

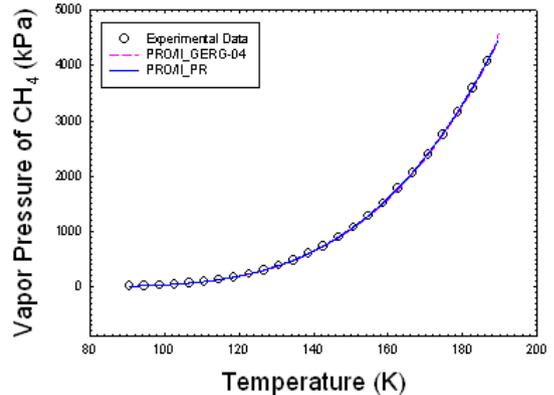
Coefficient	CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	iC ₄ H ₁₀	nC ₄ H ₁₀
C ₁	140.540	39.205	51.857	59.078	100.18	66.343
C ₂	-4735.0	-1324.4	-2598.7	-3492.6	-4841.9	-4363.2
C ₃	-21.268	-3.437	-5.128	-6.067	-13.541	-7.046
C ₄	0.041	0.000	0.000	0.000	0.020	0.000
C ₅	1	2	2	2	1	2
T(K) Low	216.58	90.69	90.35	85.47	113.54	134.86
T(K) High	304.21	190.56	305.32	369.83	408.14	425.12

한편, Fig. 1에서 Fig. 6에는 실험적인 온도에 따른 순수성분의 증기압을 PR 상태방정식과 GERG-2004 상태방정식을 사용하여 추산한 결과를 그래프로 나타내었다. 그리고 GERG-2004 상태방정식과 PR 상태방정식간에 온도에 따른 실험적인 증기압 데이터 추산에 대한 정확도를 비교하기 위하여 AAD(absolute average deviation) %를 계산하였으며, Table 6에는 그 결과를 나타내었다. Table 6을 보면 두 모델식 모두 온도에 따른 실험적인 증기압 데이터와 1% 이내의 오차율로 추산하는 것으로 나타났으며, 모든 성분들에 대한 평균 오차율은 GERG-2004 상태방정식이 0.470% PR 상태방정식이 0.902%으로 GERG-2004 모델식을 적용하여 추산한 경우가 PR 상태방정식에 비해 좀 더 정확도가 높은 것으로 나타났다.



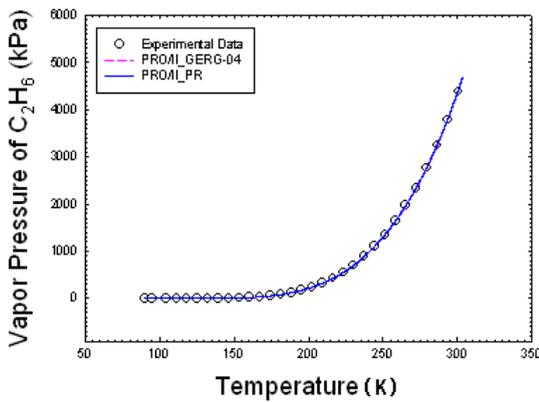
[그림 1] 216K에서 284K까지의 온도에서 이산화탄소의 증기압 추산을 GERG-2004모델과 Peng-Robinson 상태방정식을 이용하여 비교

[Fig. 1] Comparative Plot on Vapor Pressure Estimation for Carbon Dioxide at temperature ranges from 216K to 284K Between GERG-2004 Model and Peng- Robinson Equation of State

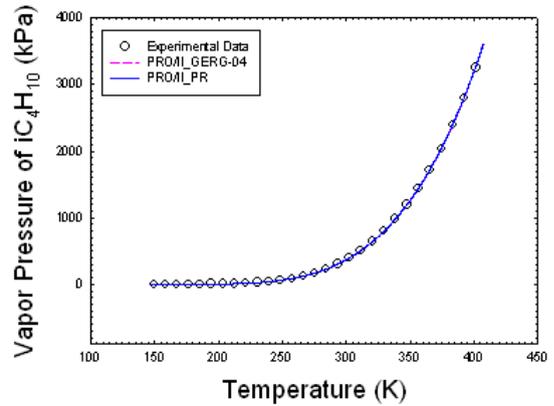


[그림 2] 90K에서 190K까지의 온도에서 메탄의 증기압 추산을 GERG-2004모델과 Peng-Robinson 상태방정식을 이용하여 비교

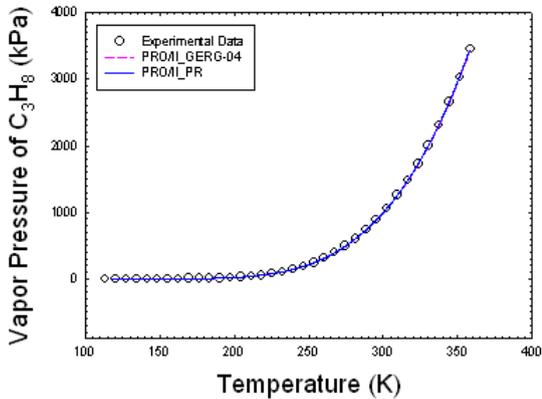
[Fig. 2] Comparative Plot on Vapor Pressure Estimation for Methane at temperature ranges from 90K to 190K Between GERG-2004 Model and Peng-Robinson Equation of State



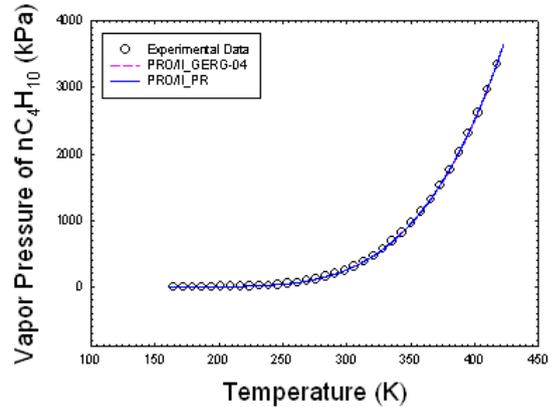
[그림 3] 90K에서 304K까지의 온도에서 에탄의 증기압 추산을 GERG-2004모델과 Peng-Robinson 상태방정식을 이용하여 비교
 [Fig. 3] Comparative Plot on Vapor Pressure Estimation for ethane at temperature ranges from 90K to 304K Between GERG-2004 Model and Peng-Robinson Equation of State



[그림 5] 146.5K에서 407.5K까지의 온도에서 이소부탄의 증기압 추산을 GERG-2004모델과 Peng-Robinson 상태방정식을 이용하여 비교
 [Fig. 5] Comparative Plot on Vapor Pressure Estimation for i-butane at temperature ranges from 146.5K to 407.5K Between GERG-2004 Model and Peng-Robinson Equation of State



[그림 4] 117.4K에서 358.0K까지의 온도에서 프로판의 증기압 추산을 GERG-2004모델과 Peng-Robinson 상태방정식을 이용하여 비교
 [Fig. 4] Comparative Plot on Vapor Pressure Estimation for Propane at temperature ranges from 117.4K to 358.0K Between GERG-2004 Model and Peng-Robinson Equation of State



[그림 6] 161.9K에서 442.9K까지의 온도에서 노말부탄의 증기압 추산을 GERG-2004모델과 Peng-Robinson 상태방정식을 이용하여 비교
 [Fig. 6] Comparative Plot on Vapor Pressure Estimation for n-butane at temperature ranges from 161.9K to 442.9K Between GERG-2004 Model and Peng-Robinson Equation of State

[표 6] 증기압 추산을 위하여 GERG-2004와 Peng-Robinson 상태방정식 사이의 AAD(%)비교

[Table 6] Comparison of AAD (%) between GERG-2004 and Peng-Robinson Equation of State Model for Vapor Pressure Estimation

Components	AAD (%)	
	GERG-2004	PR
CO ₂	0.210 %	0.590 %
CH ₄	0.079 %	0.242 %
C ₂ H ₆	0.238 %	0.801 %
C ₃ H ₈	0.293 %	0.911 %
iC ₄ H ₁₀	1.501 %	2.010 %
nC ₄ H ₁₀	0.498 %	0.859 %
Average	0.470 %	0.902 %

3.2 온도에 따른 증발 잠열 추산 결과

이산화탄소, 메탄, 에탄, 프로판, 노말부탄과 이소부탄을 대상으로 각각의 순수성분들에 대한 실험적인 증발 잠열을 PR 상태방정식과 GERG-2004 상태방정식을 사용하여 추산하였으며, 실험적인 증발 잠열은 Chemical Properties Handbook에 수록되어 있는 아래 식 (10)의 상관관계식을 사용하였다. 그리고 식 (10)의 상관관계식의 계수들은 Table 7에 나타내었다.

$$H^{vap}(kJ/mol \cdot K) = A(1 - T/T_c)^n \quad (10)$$

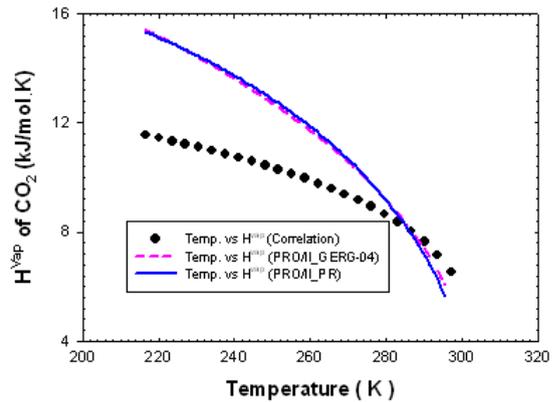
[표 7] 증발열 상관관계의 열 계수

[Table 7] Coefficients in Heat of Vaporization Correlation

Coefficient	CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	iC ₄ H ₁₀	nC ₄ H ₁₀
A	15.326	10.312	21.342	26.89	33.02	31.954
Tc	304.19	190.58	305.42	369.82	425.18	408.14
n	0.227	0.265	0.403	0.365	0.377	0.392
T(K) Low	216.58	90.67	90.35	85.44	134.86	113.54
T(K) High	300.58	186.67	297.35	361.44	422.86	401.04

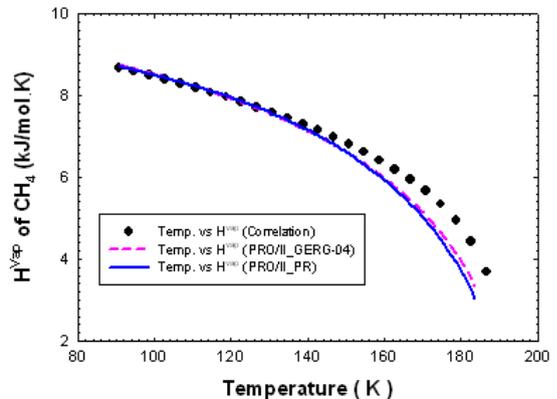
Fig. 7에서 Fig. 12 사이에는 이산화탄소, 메탄, 에탄, 프로판, 이소부탄 및 노말 부탄에 대한 온도에 따른 증발 잠열 실험값과 PR 상태방정식 및 GERG-2004 모델식을 이용한 추산 결과를 비교하였다. 또한, Table 8에는 GERG-2004 상태방정식과 PR 상태방정식간에 온도에 따른 실험적인 증발잠열 데이터 추산결과에 대한

AAD(absolute average deviation) %를 나타내었다. 그 결과를 보면 두 모델식 모두 이산화탄소에 대한 증발잠열은 실험 데이터가 19% 정도의 오차율로 추산을 잘 못하는 것으로 나타났으며, 모든 성분들에 대한 평균 오차율은 GERG-2004 상태방정식이 7.940% PR 상태방정식이 8.554%로 근소한 차이를 보였다.



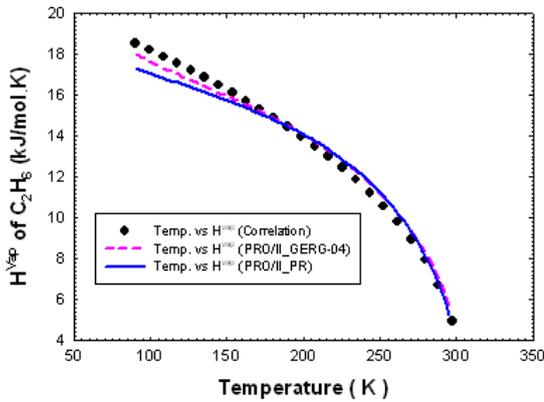
[그림 7] 216.6K에서 300.0K까지의 온도에서 이산화탄소의 증발 잠열 추산을 GERG-2004모델과 Peng-Robinson 상태방정식을 이용하여 비교

[Fig. 7] Comparative Plot on Heat of Vaporization Estimation for carbon Dioxide at temperature ranges from 216.6K to 300.0K Between GERG-2004 Model and Peng-Robinson Equation of State

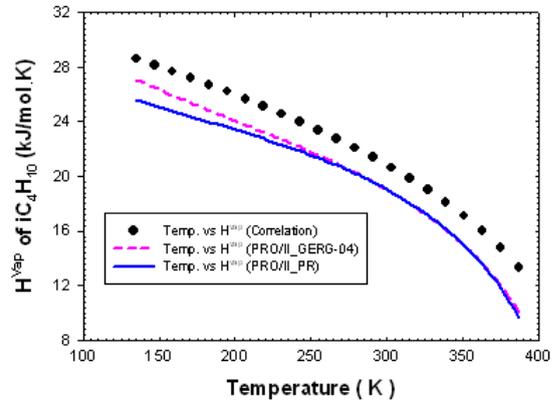


[그림 8] 90.7K에서 186.7K까지의 온도에서 메탄의 증발 잠열 추산을 GERG-2004모델과 Peng-Robinson 상태방정식을 이용하여 비교

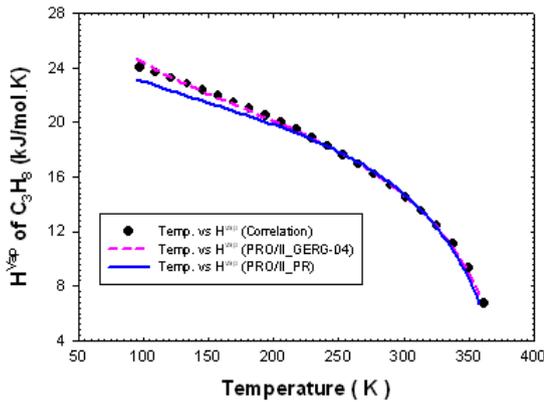
[Fig. 8] Comparative Plot on Heat of Vaporization Estimation for methane at temperature ranges from 90.7K to 186.7K Between GERG-2004 Model and Peng-Robinson Equation of State



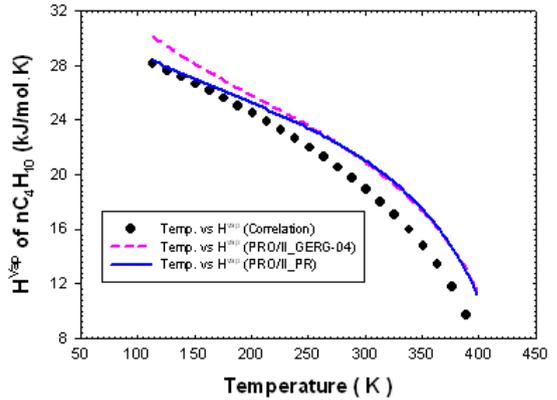
[그림 9] 95.0K에서 316.0K까지의 온도에서 에탄의 증발 잠열 추산을 GERG-2004모델과 Peng-Robinson 상태방정식을 이용하여 비교
 [Fig. 9] Comparative Plot on Heat of Vaporization Estimation for ethane at temperature ranges from 95.0K to 316.0K Between GERG-2004 Model and Peng-Robinson Equation of State.



[그림 11] 134.9K에서 392.9K까지의 온도에서 이소부탄의 증발 잠열 추산을 GERG-2004모델과 Peng-Robinson 상태방정식을 이용하여 비교
 [Fig. 11] Comparative Plot on Heat of Vaporization Estimation for i-butane at temperature ranges from 134.9K to 392.9K Between GERG-2004 Model and Peng-Robinson Equation of State.



[그림 10] 134.9K에서 386.9K까지의 온도에서 프로판의 증발 잠열 추산을 GERG-2004모델과 Peng-Robinson 상태방정식을 이용하여 비교
 [Fig. 10] Comparative Plot on Heat of Vaporization Estimation for propane at temperature ranges from 134.9K to 386.9K Between GERG-2004 Model and Peng-Robinson Equation of State.



[그림 12] 113.5K에서 398.5K까지의 온도에서 노말부탄의 증발 잠열 추산을 GERG-2004모델과 Peng-Robinson 상태방정식을 이용하여 비교
 [Fig. 12] Comparative Plot on Heat of Vaporization Estimation for n-butane at temperature ranges from 113.5K to 398.5K Between GERG-2004 Model and Peng-Robinson Equation of State.

[표 8] GERG-2004 and Peng-Robinson 상태방정식 사이의 AAD(%) 비교

[Table 8] Comparison of AAD (%) between GERG-2004 and Peng-Robinson Equation of State Model for Heat of Vaporization Estimation.

Components	AAD (%)	
	GERG-2004	Peng-Robinson
CO ₂	19.114 %	19.905 %
CH ₄	4.145 %	4.853 %
C ₂ H ₆	2.905 %	3.385 %
C ₃ H ₈	0.732 %	2.422 %
iC ₄ H ₁₀	9.411 %	10.882 %
nC ₄ H ₁₀	11.330 %	9.878 %
Average	7.940 %	8.554 %

3.3 온도에 따른 액상 밀도 추산 결과

Costald 모델식을 적용한 PR 상태방정식과 GERG-2004 상태방정식간에 천연가스 구성성분들의 증발잠열에 대한 정확도를 비교하기 위해서 순수성분 이산화탄소, 메탄, 에탄, 프로판, 노말부탄 그리고 이소부탄을 대상으로 온도에 따른 실험적인 증발잠열 데이터에 대한 추산결과를 비교하였다. 식 (11)에는 각각의 순수성분들에 대한 실험적인 증발잠열을 나타내기 위해서 Chemical Properties Handbook에 수록되어 있는 상관관계식을 나타내었다. 그리고 식 (11)의 상관관계식의 계수들은 Table 9에 나타내었다.

$$\rho(g/ml \cdot K) = A \times B^{-(1 - T/T_c)^n} \tag{11}$$

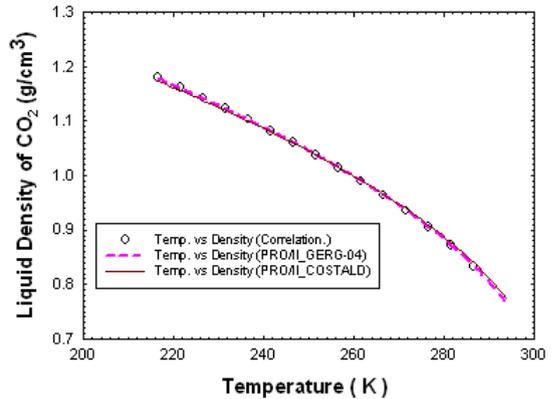
[표 9] 액상 밀도 상관관계 계수

[Table 9] Coefficients in Liquid Density Correlation

Coefficient	CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	iC ₄ H ₁₀	nC ₄ H ₁₀
A	0.4638	0.1599	0.2008	0.2215	0.2228	0.2282
B	0.2616	0.2881	0.2733	0.27744	0.27294	0.2724
n	0.2903	0.2772	0.2833	0.2871	0.2730	0.2863
Tc	304.19	190.58	305.42	369.82	408.14	425.18
T(K) Low	216.58	90.67	90.35	85.46	113.54	134.86
T(K) High	301.58	189.27	294.35	357.46	402.54	423.86

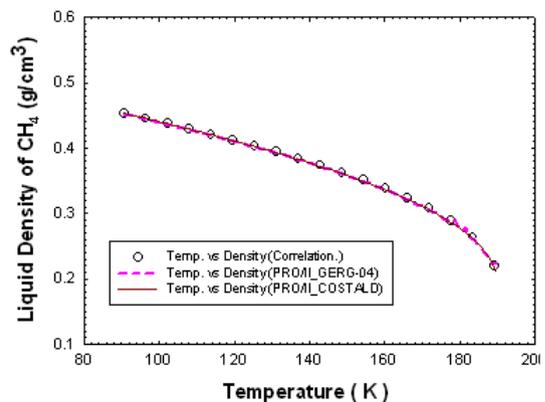
Fig. 13에서 Fig. 18에는 이산화탄소, 에탄, 프로판, 이소부탄 및 노말부탄 성분에 대한 온도에 따른 액상밀도 실험 데이터와 Costald 모델식을 적용한 PR 모델식 그리고 GERG-2004 모델식을 사용한 추산 결과를 비교한 그래프를 나타내었다. Table 10에는 GERG-2004 상태방정식과 Costald 모델식을 적용한 PR 상태방정식간에 온도에 따른 실험적인 액상밀도 데이터 추산 결과에 대한

AAD(absolute average deviation) %를 나타내었다. Table 10을 보면 두 모델식 모두 천연가스 구성성분들의 액상에 대한 밀도는 실험 데이터와 0.5%이내로 추산하는 것으로 나타났으며, 그리고 모든 성분들에 대한 평균 오차율은 GERG-2004 상태방정식이 0.461%, Costald 모델식을 적용한 PR 상태방정식이 0.296%로 Costald 모델식을 적용한 PR 상태방정식이 GERG-2004 상태방정식에 비해 좀 더 정확도가 높은 것으로 나타났다.



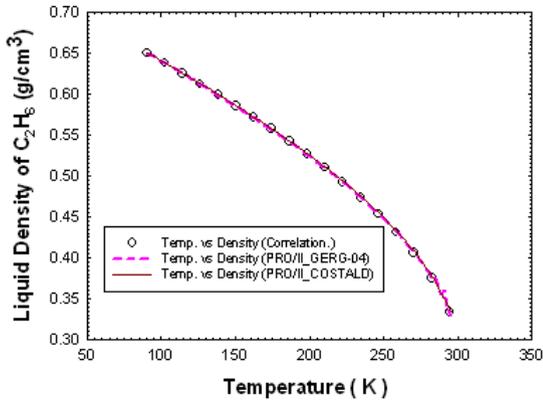
[그림 13] 216.6K에서 301.2K까지의 온도에서 이산화탄소의 액상 밀도 추산을 GERG-2004모델과 Costald Model을 이용하여 비교

[Fig. 13] Comparative Plot on Liquid Density Estimation for carbon dioxide at temperature ranges from 216.6K to 301.2K Between GERG-2004 EOS Model and Costald Model

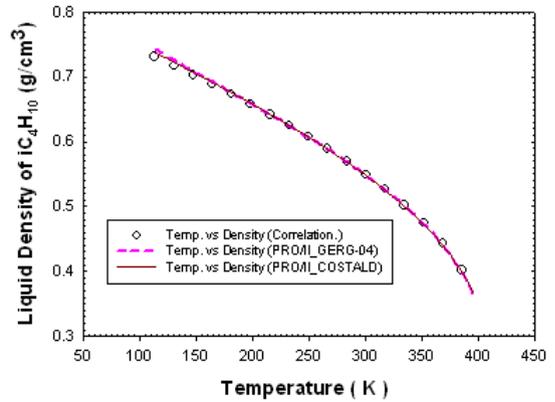


[그림 14] 90.7K에서 187.7K까지의 온도에서 메탄의 액상 밀도 추산을 GERG-2004모델과 Costald Model을 이용하여 비교

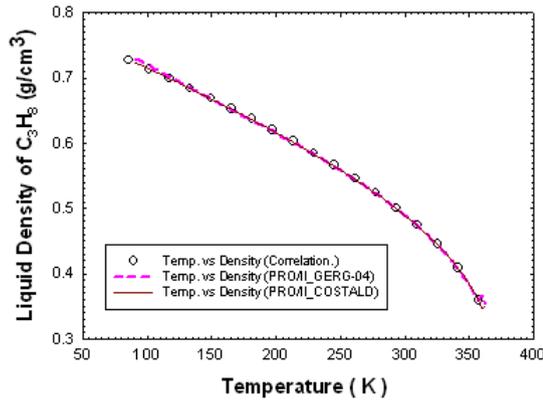
[Fig. 14] Comparative Plot on Liquid Density Estimation for methane at temperature ranges from 90.7K to 187.7K Between GERG-2004 EOS Model and Costald Model



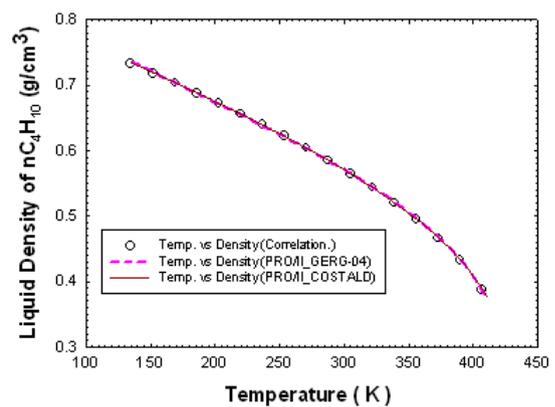
[그림 15] 90.4K에서 291.1K까지의 온도에서 에탄의 액상 밀도 추산을 GERG-2004모델과 Costald Model식을 이용하여 비교
 [Fig. 15] Comparative Plot on Liquid Density Estimation for ethane at temperature ranges from 90.4K to 291.1K Between GERG-2004 EOS Model and Costald Model



[그림 17] 113.5K에서 401.5K까지의 온도에서 이소부탄의 액상 밀도 추산을 GERG-2004모델과 Costald Model식을 이용하여 비교
 [Fig. 17] Comparative Plot on Liquid Density Estimation for i-butane at temperature ranges from 113.5K to 401.5K Between GERG-2004 EOS Model and Costald Model



[그림 16] 85.5K에서 357.1K까지의 온도에서 프로판의 액상 밀도 추산을 GERG-2004모델과 Costald Model식을 이용하여 비교
 [Fig. 16] Comparative Plot on Liquid Density Estimation for propane at temperature ranges from 85.5K to 357.1K Between GERG-2004 EOS Model and Costald Model



[그림 18] 134.9K에서 422.9K까지의 온도에서 노말부탄의 액상 밀도 추산을 GERG-2004모델과 Costald Model식을 이용하여 비교
 [Fig. 18] Comparative Plot on Liquid Density Estimation for n-butane at temperature ranges from 134.9K to 422.9K Between GERG-2004 EOS Model and Costald Model

[표 10] 액상밀도 추산을 위하여 GERG-2004와 Peng-Robinson 상태방정식의 AAD(%) 비교
 [Table 10] Comparison of AAD (%) between GERG-2004 and Peng-Robinson Equation of State Model for Liquid Density Estimation.

Components	AAD (%)	
	GERG-2004	Peng-Robinson + Costald Model
CO ₂	0.321 %	0.426 %
CH ₄	0.715 %	0.455 %
C ₂ H ₆	0.211 %	0.261 %
C ₃ H ₈	0.412 %	0.244 %
iC ₄ H ₁₀	0.506 %	0.407 %
nC ₄ H ₁₀	0.462 %	0.114 %
Average	0.461 %	0.296 %

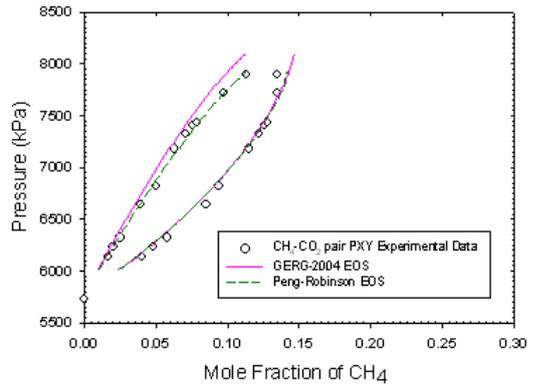
3.4 기액 상평형 추산 결과

혼합물에 대한 기액 상평형 추산을 위해서 이산화탄소와 메탄, 이산화탄소와 에탄 그리고 이산화탄소와 프로판과 같이 이산화탄소가 포함된 이성분계의 등온 기액 상평형 실험 데이터를 PR 상태방정식과 GERG-2004 상태방정식을 이용한 추산 결과와 비교하였다. 이산화탄소가 포함된 이성분계를 대상으로 한 이유는 탄화수소에 이산화탄소가 함유되면 천연가스사이의 기액 상거동을 예측하기 어렵게 만들기 때문이다. 이는 이산화탄소는 완전 대칭 분자이기 때문에 쌍극자 모멘트는 0이다[7]. 하지만 이산화탄소의 quadrupole moment 값을 보면 -4.3으로써 비교적 큰 값을 알 수 있다[7]. 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.

Fig. 19에는 이산화탄소와 메탄 사이의 이성분계에 대한 실험데이터[8]를 PR 상태방정식과 GERG-2004 상태방정식을 사용하여 추산한 결과를 비교하여 나타내었다. 그 결과 PR 상태방정식을 사용하여 추산한 경우 기포점 압력에 대한 AAD%가 0.427%였으며 GERG-2004는 1.438%이었다.

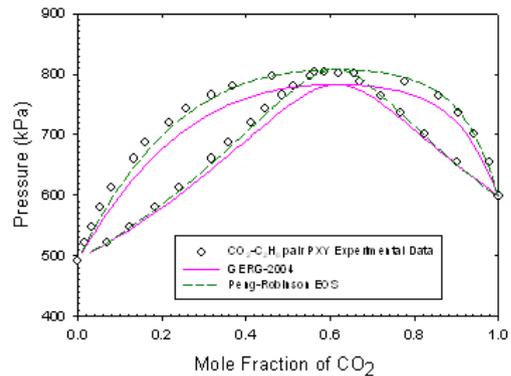
한편, 이산화탄소와-에탄 사이의 실험데이터[9]를 Peng-Robinson 상태방정식을 사용하여 추산한 경우 기포점 압력에 대한 AAD%가 1.166%였으며 GERG-2004 상태방정식을 사용하여 추산한 경우 기포점 압력에 대한 AAD%는 3.052%였다. 그리고 이산화탄소와-프로판 사이의 실험테

이티[10]를 Peng-Robinson 상태방정식을 사용하여 추산한 경우 기포점 압력에 대한 AAD%는 0.746%였으며 GERG-2004의 경우는 1.105%였다. 그 결과를 Fig 20와 21에 나타내었고 그 외 이산화탄소와 노말부탄, 이산화탄소와 이소부탄에 대한 추산결과도 Table 11에 나타내었다.



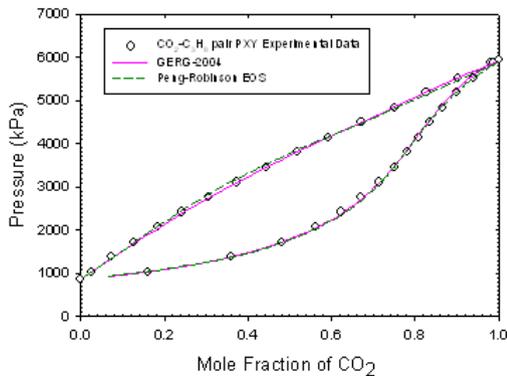
[그림 19] GERG-2004 and Peng-Robinson 상태방정식을 이용하여 293.4K일 때 이산화탄소와 메탄의 이성분계에 대한 실험데이터와 비교

[Fig. 19] Binary isothermal experimental data(○) for dioxide carbonate-methane at 293.4K and its prediction Between GERG-2004 and Peng-Robinson Equation of State Model (dotted line: GERG-2004 EOS, line: Peng-Robinson EOS)



[그림 20] GERG-2004 and Peng-Robinson Equation 상태방정식을 이용하여 220.0K 일 때 이산화탄소와 에탄의 이성분계에 대한 실험데이터와 비교

[Fig. 20] Binary isothermal experimental data(○) for dioxide carbonate-ethane at 220.0K and its prediction Between GERG-2004 and Peng-Robinson Equation of State Model (dotted line: GERG-2004 EOS, line: Peng-Robinson EOS)



[그림 21] GERG-2004 and Peng-Robinson Equation 상태 방정식을 이용하여 294.26K 일 때 이산화탄소와 프로판의 이성분계에 대한 실험데이터와 비교
 [Fig. 21] Binary isothermal experimental data (○) for dioxide carbonate-propane at 294.26K and its prediction Between GERG-2004 and Peng-Robinson Equation of State Model (dotted line: GERG-2004 EOS, line: Peng-Robinson EOS)

[표 11] 천연가스에서의 이산화 탄소를 포함하는 이성분계의 GERG-2004 와 Peng-Robinson 상태방정식의 AAD(%)비교

[Table 11] Comparison of AAD (%) between GERG-2004 and Peng-Robinson Equation of State Model in Binary Mixtures including CO₂ at Natural Gas

Binary pair	Bubble Pressure AAD (%)	
	GERG-2004	Peng-Robinson
CO ₂ - CH ₄	1.438 %	0.427 %
CO ₂ - C ₂ H ₆	3.052 %	1.166 %
CO ₂ - C ₃ H ₈	1.105 %	0.746 %
CO ₂ - iC ₄ H ₁₀	1.537 %	1.592 %
CO ₂ - nC ₄ H ₁₀	1.174 %	0.788 %
Average	1.661 %	0.944 %

5. 결론

본 연구에서는 천연가스 구성하고 있는 순수성분들의 증기압, 증발잠열, 액상의 밀도 및 기액상평형을 추산하는데 있어 Peng-Robinson (PR) 상태방정식과 GERG-2004 모델식을 비교하였다. 비교 결과 GERG-2004 모델식은 액상의 밀도와 증발 잠열 추산의 정확성은 Peng-Robinson 상태방정식에 비해 높았으나, 기액 상평형을 추산 결과의 정확성은 오히려 낮았다 한편, Peng-Robinson 상태방정식에서 Costald 상관관계식을 적용하여 액상의 밀도를 추

산한 경우에는 실험값과 오차율 1% 이내로 GERG-2004 모델식과 거의 차이가 없었다.

- 1) 증기압추산에 있어서 GERG-2004 모델식과 Peng-Robinson 상태방정식 모두 1%이내의 오차율을 보여주었다.
- 2) GERG-2004 모델식은 순수성분의 액상밀도 추산에 있어서 Peng-Robinson 상태방정식에 비해서 매우 우수한 추산능력을 보였으나 혼합물의 기액 상평형 추산에 있어서는 Peng-Robinson 방정식에 비해 오히려 정확성이 떨어졌다.
- 3) NGL 회수공정이나 혼합냉매를 이용한 냉동 사이클의 해석에는 상평형 계산이 무엇보다 중요하므로 k-value 값에 대한 정확성을 희생하면서 액체 밀도와 증발 잠열을 잘 맞추어 내는 GERG-2004 모델식을 사용하기 보다는 Costald 상관관계식을 사용한 Peng-Robinson 상태방정식을 사용하는 것이 더 바람직하다고 사료된다. 또한, GERG-2004 모델식의 NIST물성 데이터베이스에는 에틸렌 성분에 대해서 GERG-2004 모델식을 사용할 수 없기 때문에 프로판-에틸렌-메탄으로 구성된 캐스케이드 냉동 사이클에 적용할 수 없는 단점이 있다.

사용기호

T : absolute temperature

P : pressure

R : gas constant

v : molar volume

a : energy parameter

b : size parameter

N : number of data points

T_c : critical temperature

P_c : pressure

T_r : reduced temperature

k_{ij}, k_{ji} : binary interaction parameters

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} , P_j^{cal} : experimental and calcaulted bubble pressure
 T_j^{exp} , T_j^{cal} : experimental and calcaulted bubble temperature

그리스 문자

α : alpha function
 ω : acentric factor
 δ : reduced mixture density
 τ : inverse reduced mixture temperature

References

- [1] Peng, D. Y., and Robinson, D. B., "A New Two-constant Equation of State for Fluids and Fluid Mixtures", Ind. Eng. Chem. Fundam., vol. 15, pp. 58-64, 1976.
- [2] O. Kunz, R. Klimeck, W. Wagner and M. Jaeschke, "The GERG-2004 Wide-Range Equation of State for Natural Gases and Other Mixtures", Association of German Engineers, 2007.
- [3] jungho Cho, seongtae Kim, jonggi Park, "PRO/II with PROVISION using the simulation of chemical processes" AJin Book Publishing, 2004.
- [4] 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, vol.69, pp. 33-50, 1991.
- [5] R.W. Hankinson, G.H. Thomson and K.R. Brobst, "An Improved Correlation for Densities of Compressed Liquids and Liquid Mixtures, AIChE J., Vol.28, pp.671-676, 1982.
- [6] Carl L. Yaws (ed.), "Chemical Properties Handbook", McGraw-Hill, 1999.
- [7] Prausnitz, J. M., Molecular, "Thermodynamics of Fluid Phase Equilibria", Prentice-Hall, 2004.
- [8] Xu, N., J. Dong, Y. Wang, J. Shi, "High Pressure Vapor Liquid Equilibria at 293 K for Systems. Containing Nitrogen, Methane and Carbon Dioxide" Fluid Phase Equil. vol.81, pp. 175-186, 1992.
- [9] T.S. Brown, A.J. Kidnay and E.D. Sloan, "Vapor—liquid

equilibria in the carbon dioxide-ethane system" Fluid Phase Equil. vol.40, pp. 169-184, 1988.

- [10] R.H. Olds, H.H. Reamer, B.H. Sage, W.N. Lacey "Phase Equilibria in Hydrocarbon Systems: the n-Butane-Carbon Dioxide System" Ind. Eng. Chem., vol41, pp. 475-482, 1949.
- [11] L.A. Weber, "Simple apparatus for vapor-liquid equilibrium measurements with data for the binary systems of carbon dioxide with n-butane and isobutane" J. Chem. Eng. Data. vol.34, pp. 171-175, 1989.

김 미 진(MiJin Kim)

[준회원]



- 2010년 2월 : 호서대학교 공과대학 화학공학과 (공학사)
- 2010년 2월 ~ 현재 : 공주대학교 공과대학 (석사과정)

<관심분야>
 열역학, 공정 Simulation

노 재 현(Jaehyun Rho)

[준회원]



- 2005년 2월 : 호서대학교 공과대학 화학공학과 (공학사)
- 2007년 2월 : 호서대학교 공과대학 (공학석사)
- 2007년 2월 ~ 현재 : 호서대학교 공과대학(박사과정)

<관심분야>
 열역학, 공정 Simulation

김 동 선(Dong Sun Kim)

[정회원]



- 1981년 2월 : 한양대학교 공과대학 화학공학과 (공학학사)
- 1984년 2월 : 한국과학기술원 화학공학과 (공학석사)
- 1984년 3월 ~ 1987년 6월 : 호남정유 종합기획실 사원
- 1993년 2월 : 미국 Drexel Univ. 화학공학과 (공학박사)
- 1994년 1월 ~ 1996년 8월 : 미국 Drexel Univ. 화학공학과 연구교수
- 1996년 9월 ~ 현재 : 공주대학교 화학공학부 교수

<관심분야>

반도체 공정, 열역학, 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