

초저온 공기분리를 위한 가스물성식의 신뢰성

용평순, 문홍만, 손무룡, 이성철*
대성산소(주) 초저온연구소, 한양대학교 화학공학과*

On the Reliability of Physical Property Equations of Gases for Cryogenic Air Separation

Pyeong Soon Yong, Hung Man Moon, Moo Ryong Son, Sung Chul Yi*
Daesung Cryogenic Research Institute,
Dept. of Chem. Eng., Univ. of Hanyang*

1. 서론

공기를 초저온 상태로 액화, 증류시켜 분리하는 공정¹⁾을 설계하기 위해서는 공기를 구성하고 있는 각 성분의 물성계산이 선행되지 않으면 안된다. 가스물성을 계산하는 방법에는 여러가지가 있으나 그 중에서 상태방정식은 편리성과 함께 넓은 범위의 가스물성을 계산할 수 있으므로 널리 사용되고 있다. 가스의 물성을 추산하는 상태방정식은 여러 연구자들에 의하여 많은 식들이 제안되고 있으나 각각의 식마다 계산결과에 차이를 보이고 있으며 이러한 차이가 저온공정 설계 및 장치설계에 영향을 미칠 것이라는 것은 쉽게 짐작할 수 있다.

본 연구에서는 van der Waals형과, BWR형 상태방정식을 이용한 가스물성 계산결과가 어느 정도의 차이를 보이고 있으며 이러한 물성계산 차이가 초저온 공정설계에 어느 정도의 영향을 미치고 있는가를 알아보려고 하였다.

2. 이론

초저온 증류계산 및 물성계산에는 일반적으로 Soave-Redlich-Kwong(SRK)식, Peng-Robinson(PR)식 등의 van der Waals형 상태방정식과, BWR계통식 등이 사용되고 있으나 식의 형태 및 구성물질의 특성(예:극성,비극성), 압력, 온도, 밀도범위에 의하여 물성계산 결과가 차이가 나므로, 실제 공정계산을 하기 위해서는 각 식의 신뢰성을 검토해 볼 필요가 있다. 본 연구에서 검토한 식들은

Table 1. Constants for Cubic Equation of State

equation	u	w	b	a
Soave Redlich-Kwong	1	0	$\frac{0.08664 RT_c}{P_c}$	$\frac{0.42748 R^2 T_c^2}{P_c} [1 + fw(1 - T_r^{1/2})]^2$ $fw = 0.48 + 1.574\omega - 0.176\omega^2$
Peng-Robinson	2	-1	$\frac{0.07780 RT_c}{P_c}$	$\frac{0.45724 R^2 T_c^2}{P_c} [1 + fw(1 - T_r^{1/2})]^2$ $fw = 0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2$

SRK식, PR식, BWR-LS식, virial식이며, 각 식들에 대한 형태는 다음과 같다.^{2),3)}

3차 상태방정식의 일반형태는 식(1)과 같으며, 변수 u, w에 따라 SRK식, 또는 PR식으로 구분된다. 변수 a, b, u, w는 Table 1과 같다.

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2 + ubV + wb^2} \quad (1)$$

이 식들은 혼합물의 경우 상호작용 계수가 필요하지만, 임계압력, 임계온도, 환심 계수로 구성되어 있어 식이 간편하고, 계산 과정이 간편하며, 임계점 이하의 영역에서 상평형 및 물성계산에 많이 응용되고 있다. 또한 이 식들은 기상뿐만 아니라 액상의 물성계산에도 적용할 수 있는 장점이 있다.

BWR-LS식의 일반형태식은 식(2)와 같다.

$$P = \rho RT + (B_0 RT - A_0 - \frac{C_0}{T^2} + \frac{D_0}{T^3} - \frac{E_0}{T^4})\rho^2 + (bRT - a - \frac{d}{T})\rho^3 + a(a + \frac{d}{T})\rho^6 + \frac{cd^3}{T^2}(1 + \gamma\rho^2)\exp(-\gamma\rho^2) \quad (2)$$

이 식은 식이 복잡해서 계산의 반복과정이 많이 소요되지만, 전 온도 압력범위에 적용 가능하여 일반적인 3차 상태방정식보다 물성예측에 있어서 더 우수하다고 알려져 있다. 또한 액상의 물성도 잘 예측한다고 알려져 있다. 한편 엔탈피, 엔트로피 계산은 위의 기본 형태식으로부터 유도된 식을 사용하며, 밀도의 계산에서는 기본형태식으로부터 액상 및 기상의 값을 얻을 수 있다.

위 세식의 물성계산 결과를 기초로 실제 공정에 대한 증류탑 계산 및 팽창터빈 계산결과를 비교하기 위해 도입한 식은 virial식이며, 일반형태는 식(3)과 같다.

$$z = \frac{PV}{RT} = 1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \frac{D}{V^3} + \dots \quad (3)$$

일반적으로 제2 virial계수 B까지 고려하여 계산에 사용하지만, 초저온 공정계산

에서는 제3 virial계수 C까지 고려하고 있으며, B, C는 식(4), 식(5)와 같다.

$$B = y_1^2 B_{11} + 2y_1 y_2 B_{12} + 2y_1 y_3 B_{13} + y_2^2 B_{22} + 2y_2 y_3 B_{23} + y_3^2 B_{33} \quad (4)$$

$$C = y_1^3 c_{111} + 3y_1^2 y_2 c_{112} + 3y_1^2 y_3 c_{113} + 3y_1 y_2^2 c_{122} + 6y_1 y_2 y_3 c_{123} + 3y_1 y_3^2 c_{133} + y_2^3 c_{222} + 3y_2^2 y_3 c_{233} + 3y_2 y_3^2 c_{233} + y_3^3 c_{333} \quad (5)$$

virial식은 상태방정식과 달리 기상의 경우에만 적용되는 단점이 있기에 상평형 계산의 경우 액상 계산에는 활동도 계수형태의 식을 적용해서 사용하게 되며, 본 연구에서는 활동도 계수 모델로 식(6), 7), 8)의 van Laar식을 사용하였다.

$$\ln \gamma_1 = (x_2 A_{12} + x_3 A_{13}) - (x_1 x_2 A_{12} + x_2 x_3 A_{23} + x_1 x_3 A_{13}) \quad (6)$$

$$\ln \gamma_2 = (x_1 A_{21} + x_3 A_{23}) - (x_1 x_2 A_{12} + x_2 x_3 A_{23} + x_1 x_3 A_{13}) \quad (7)$$

$$\ln \gamma_3 = (x_1 A_{13} + x_2 A_{23}) - (x_1 x_2 A_{12} + x_2 x_3 A_{23} + x_1 x_3 A_{13}) \quad (8)$$

3. 결과

3.1 물성계산

본 연구에서는 신뢰성 평가를 위해 화학공정설계 시뮬레이터인 Aspen+를 이용하였으며 Aspen+에서 제공하고 있는 상태방정식인 BWR-LS식, SRK식, PR식을 사용하였다. 먼저 질소, 산소, 알콘에 대해 1, 3, 5, 10, 20, 30bar 각각의 압력 조건 하에서 80K~300K까지 온도를 변화시키면서 밀도, 엔탈피, 엔트로피를 계산하였다. 각 성분에 대한 엔탈피, 엔트로피 물성 기준은 Aspen+에서는 1atm, 25℃를 기준으로 하고 있으나, 본 연구에서는 기준을 1 atm의 절대 온도 0K로 하여 물성계산 결과를 Air liquid의 물성데이터⁴⁾와 비교하였다. 비교 방법은 일정 압력하에서 각 온도에 따른 계산값과 데이터 값의 차를 계산한 후, 전 온도 범위에서의 평균 오차를 구하고 전 압력 범위에서의 평균 오차를 계산하였다. 결과는 Table 2에 나타내었다.

결과를 살펴보면 밀도 및 엔탈피 계산의 경우 BWR-LS식이 PR식 및 SRK식보다 평균오차가 적게 나타났으며, 엔트로피의 경우에는 세 식 모두 근사한 결과로 잘 예측되어짐을 알 수 있었다. 다만 PR식의 경우 액체 밀도 계산에는 큰 오차를 보이고 있으며, 산소의 액체 엔탈피 계산의 경우 세 식 모두 큰 오차가 발생하였다. BWR-LS식의 경우 13개의 변수들이 PVT실험 결과로부터 얻어져 온도, 압력, 밀도의 상관관계를 잘 나타내고 있기 때문에 좋은 결과를 보이고 있으며 문헌²⁾에 보고된 바와 같이 저온 분야에는 BWR-LS식이 van der Waals형 상태방정식보다 우수한 결과를 보이고 있음을 알 수 있었다.

Table 2. Absolute Deviation for Physical Properties of N₂, Ar, O₂

		절대오차의 평균					
		BWR-LS		PR		SRK	
		기상	액상	기상	액상	기상	액상
질소	엔탈피	0.0852	0.412	0.2026	0.2855	0.1159	1.0843
	엔트로피	0.0009	0.0057	0.0009	0.0046	0.0008	0.0096
	밀도	0.0488	7.7729	0.3105	72.026	0.0609	4.7996
알곤	엔탈피	0.0556	8.8709	0.1498	8.9382	0.0827	9.8212
	엔트로피	0.0006	0.7116	0.0008	0.7103	0.0008	0.6956
	밀도	0.1251	15.9817	0.3646	178.256	0.1472	2.8426
산소	엔탈피	0.0558	49.069	0.169	49.0008	0.1217	50.2072
	엔트로피	0.0014	0.1072	0.0018	0.1088	0.0018	0.0970
	밀도	0.0517	9.5044	0.4027	133.514	0.054	4.7059

주) 단위 : 엔탈피 : kcal/kg, 엔트로피 : kcal/kgK, 밀도 : kg/m³

$$\text{절대오차의 평균} = \frac{1}{n_p} \sum_{p=1}^{n_p} \left(\frac{1}{n_T} \sum_{T=1}^{n_T} (M_{cal} - M_{exp}) \right)$$

M: 물성(엔탈피, 엔트로피, 밀도), n_p : 압력데이터의 갯수, n_T: 온도데이터의 갯수

한편, 상온 공정과는 달리 저온 공정은 각 성분의 엔탈피, 엔트로피, 밀도의 관계가 온도 및 압력에 따라 값이 급격히 변하기 때문에 20℃ 상온부터 -196℃까지 구성되어 있는 저온공정계산을 할 경우에는 전 온도, 압력범위에서 물성값을 정확히 예측할 수 있는 식을 선택해야 할 것이다.

3.2 증류탑 계산 및 팽창터빈 계산

물성계산 결과를 기초로 하여 각 식에 대한 계산 결과가 초저온 공정설계에 미치는 영향을 조사하기 위하여 실제 가동중인 심랭식 공기분리장치를 모델 삼아 증류탑 및 팽창터빈 계산을 실시하였고 3차 virial계수를 포함하는 virial식, van Laar식 등의 물성계산식의 결과 및 실제 운전데이터와 비교, 분석하였다. 첫 번째로 증류탑 계산에 대한 결과를 살펴보면 다음과 같다. 계산 조건은 질소증류탑을 모델로 하여, 제품 회수율 40%를 기준으로 놓고 1단의 순도가 99.999% 이상 이 될 때의 이론단수를 계산하였으며, 이때의 평형온도 및 이론단수의 차이를 비교하여 보았다. 계산 조건 및 결과는 Table 3과 같다. 결과를 살펴보면 증류탑 평형온도 예측은 모든 식에서 큰 오차 없이 잘 예측되고 있으나, 이론단수는 식에 따라 약간의 오차가 발생되고 있다. PR식의 경우 이론단수가 58단으로 다른

Table 3. Calculation Results of Nitrogen Distillation Column

		BWR식	PR식	SRK식	Virial식
계산 조건	원료공기유량			5055.05 kg/h	
	질소의 1단순도			99.999%	
	증류탑 압력			5.78 kg/cm ² g	
	질소가스생산량			1938 kg/h	
	액체질소생산량			62.5 kg/h	
결과	이론단수	54	58	52	48
	1단 순도(%)				
	질소	99.999	99.999	99.999	99.999
	알곤	0.1x10 ⁻⁴	0.14x10 ⁻⁴	0.19x10 ⁻⁴	0.83x10 ⁻⁵
	산소	0.43x10 ⁻⁶	0.104x10 ⁻⁶	0.12x10 ⁻⁶	0.10x10 ⁻⁷
	탑 상부 온도(℃)	-175.29	-175.51	-175.51	-175.37
	1탑 하부 온도(℃)	-171.44	-171.66	-171.65	-171.27
응축기 용량(kcal/h)	130,140	131,440	133,880	132,256	

식에 비해 높은 단수로 계산되었는데, 이것은 물성계산에서 밀도, 엔탈피 예측에 있어 두 식에 비해 차이를 보이고 있는 것이 원인으로 판단된다. 또한 이 식들을 virial식을 적용하여 계산한 식의 경우와 비교하면 평형온도 예측에 있어서는 BWR-LS식, SRK식, PR식, virial식 모두 잘 예측하고 있지만 이론단수는 virial식이 48단으로 다른 식에 비해 낮게 계산되어 PR식과는 10단의 단수 차이를 보이고 있다. 공정설계에서 물성계산식의 선택은 설계자의 판단에 의해 결정되는 사항이지만 물성계산의 결과는 증류탑의 단수 차이로 나타나고 이는 공정 전체의 투자비, 안전도 등에 직접적으로 영향을 준다. 특히 초저온 증류공정에서 증류탑 상부의 열량계산은 응축기의 크기 및 용량 결정에 결정적인 영향을 미치기 때문에 열량계산의 오차가 플랜트의 운전 불능상태로 만들 수 있다.

두 번째는 등엔트로피 팽창에 의해 이루어지는 팽창터빈 계산을 수행하였으며, 계산 조건 및 결과는 Table 4에 나타내었다. 계산 조건은 실제 운전 데이터를 기준으로 하였으며 계산 결과 실제 운전치의 값인 -182.5℃와 0.7~0.85℃오차를 보이고 있다. 팽창터빈의 출구 온도가 0.85℃ 차이가 나면 125kg/h의 유량을 한랭원으로 공급을 더 해줘야 하거나 터빈효율을 4% 높여야 한다. 본 연구의 모델이 된 팽창터빈은 입출구의 압력차가 1.8kg/cm²에 불과하여 출구의 온도 예측 및 한랭으로 공급되는 유량차이는 어느식을 적용해도 실제 공정과 큰 차이가 없음을 알 수 있다. 그러나 공기 액화 플랜트의 경우 압력차가 보통 수십기압이

Table 4. Calculation Results of Expansion Turbine

		BWR식	SRK식	PR식	실제운전
계산 조건	유량		2330 kg/h		
	입구 압력		2.1 kg/cm ² g		
	입구 온도		-162.8 °C		
	출구 압력		0.31 kg/cm ² g		
	팽창터빈 효율		75%		
결과	출구 온도	-181.65	-181.75	-181.80	-182.5

며 고압에서는 물성계산이 저압에 비해 오차가 크기 때문에 상태방정식의 선택에 따라 팽창터빈 출구 온도 및 유량변화가 차이가 클 수 있고, 이것이 공정에서 매우 중요한 영향을 미칠 수 있다. 그러므로 압력변동이 큰 가스 팽창 공정에는 특히 주의를 해야 할 것이다.

4. 결론

이상과 같이 van der Waals형 상태방정식과 BWR계통식을 이용하여 초저온 물성 및 공기분리 공정을 계산하여 본 결과 BWR-LS식과 SRK식이 PR식에 비해 상대오차가 적은 식으로 판명되었다. 또한 초저온 공정 중 증류탑 및 팽창터빈만을 모델로 하여 계산한 결과 식에 따라 차이가 발생되었다. 전체공정을 설계할 경우 식의 선택에 따른 물성계산 차이에 따라 공정의 사양이 달라지므로 저온공정설계 기술의 확보를 위해서는 물성계산이 철저하게 이루어져야 할 필요가 있으며, 가스물성 계산식의 선택 및 물성계산 방법에 보다 신중한 접근이 이루어져야 할 것이다.

참고문헌

1. 문홍만, 박두선, 손무룡, "저온공기분리기술", 화학공업과 기술, 11(3), 177(1993)
2. Stanley M. Walas, "Phase Equilibria in Chemical Engineering", Butterworth, Boston, (1991)
3. Reid, R.C., Prausnitz, J.M., "The Properties of Gases & Liquids", McGrawHill (1986)
4. L'Air Liquide, "Gas Encyclopaedia", Elsevier (1976)