

# CO<sub>2</sub>와 탄화수소화합물에 대한 상평형 연구

류정호, 조명찬\*

경북 대학교 화학공학과, 동서 대학교 화학공학과\*

## Vapor-Liquid equilibrium study for binary systems of CO<sub>2</sub> with Hydrocarbons

Jung-Ho Ryu, Myung-Chan Jo\*

Department of Chemical Engineering Kyungpook National University

Department of Chemical Engineering Dongseo University\*

### 1. 서론

본 연구는 CO<sub>2</sub>와 탄화수소화합물의 이성분계에 대한 상평형을 BWR type와 Cubic type 상태 방정식들을 이용하여 예측치와 data를 비교 분석하였다.

### 2. 이론

BWR type의 상태 방정식중에 널리 알려진 Benetict-Webb-Rubin-Starling(BWRS)를 사용하였다. 이 상태방정식은 다음과 같이 주어졌다.

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

이 상태방정식의 mixture에 대한 11개의 parameter는 다음과 같다.

$$B_0 = \sum_i x_i B_{0i} \quad (2)$$

$$A_0 = \sum_i \sum_j x_i x_j A_{0i}^{1/2} A_{0j}^{1/2} (1 - K_{ij}) \quad (3)$$

$$C_0 = \sum_i \sum_j x_i x_j C_{0i}^{1/2} C_{0j}^{1/2} (1 - K_{ij})^2 \quad (4)$$

$$\gamma = \left[ \sum_i x_i \gamma_i^{1/2} \right]^2 \quad (5)$$

$$b = \left[ \sum_i x_i b_i^{1/3} \right]^3 \quad (6)$$

$$a = \left[ \sum_i x_i a_i^{1/3} \right]^3 \quad (7)$$

$$a = \left[ \sum_i x_i a_i^{1/3} \right]^3 \quad (8)$$

$$c = \left[ \sum_i x_i c_i^{1/3} \right]^3 \quad (9)$$

$$D_0 = \sum_i \sum_j x_i x_j D_{0i}^{1/2} D_{0j}^{1/2} (1 - K_{ij})^4 \quad (10)$$

$$d = \left[ \sum_i x_i d_i^{1/3} \right]^3 \quad (11)$$

$$E_0 = \sum_i \sum_j x_i x_j E_{0i}^{1/2} E_{0j}^{1/2} (1 - K_{ij})^5 \quad (12)$$

eq(2)부터 eq(12)까지에서,  $i$ 와  $j$ 는 component를 나타내며,  $K_{ij}$ 는 interaction parameter를 나타낸다.

$$\rho_{ci} B_{0i} = A_1 + B_1 \omega_i \quad (13)$$

$$\frac{\rho_{ci} A_{0i}}{RT_{ci}} = A_2 + B_2 \omega_i \quad (14)$$

$$\frac{\rho_{ci} C_{0i}}{RT_{ci}^3} = A_3 + B_3 \omega_i \quad (15)$$

$$\rho_{ci}^2 \gamma_i = A_4 + B_4 \omega_i \quad (16)$$

$$\rho_{ci}^2 b_i = A_5 + B_5 \omega_i \quad (17)$$

$$\frac{\rho_{ci}^2 a_i}{RT_{ci}} = A_6 + B_6 \omega_i \quad (18)$$

$$\rho_{ci}^3 a_i = A_7 + B_7 \omega_i \quad (19)$$

$$\frac{\rho_{ci}^2 c_i}{RT_{ci}^3} = A_8 + B_8 \omega_i \quad (20)$$

$$\frac{\rho_{ci} D_{0i}}{RT_{ci}^4} = A_9 + B_9 \omega_i \quad (21)$$

$$\frac{\rho_{ci}^2 d_i}{RT_{ci}^2} = A_{10} + B_{10} \omega_i \quad (23)$$

$$\frac{\rho_{ci} E_{0i}}{RT_{ci}^5} = A_{11} + B_{11} \omega_i \exp(-3.8 \omega_i) \quad (24)$$

다음은 일반화된 상태 방정식에 사용된 값들이다.

Table 1, BWRS 상태방정식에서 사용되는 parameter  $A_j$ 와  $B_j$ 의 값

Parameter subscript (j)	Parameter value	
	$A_j$	$B_j$
1	0.443690	0.115449
2	1.28438	-0.920731
3	0.356306	1.70871
4	0.544979	-0.270896
5	0.528629	0.349261
6	0.4884011	0.754130
7	0.0705233	-0.044448
8	0.504087	1.32245
9	0.0307452	0.179433
10	0.0732828	0.463492
11	0.006450	-0.022143

엔탈피의 계산은 다음식으로 계산한다.

$$\begin{aligned}
 (H-H^{ig}) = & \left( B_0RT - 2A_0 - \frac{4C_0}{T^2} + \frac{5D_0}{T^3} - \frac{6E_0}{T^4} \right) \rho \\
 & + \frac{1}{2} \left( 2bRT - 3a - \frac{4d}{T} \right) \rho^2 + \frac{1}{5} a \left( 6a + \frac{7d}{T} \right) \rho^5 \\
 & + \frac{c}{\gamma T^2} \left[ 3 - \left( 3 + \frac{1}{2} \gamma \rho^2 - \gamma^2 \rho^4 \right) \exp(-\gamma \rho^2) \right]
 \end{aligned} \quad (26)$$

엔트로피에 대한 계산은 다음 식과 같이 표현 될 수 있다.

$$\begin{aligned}
 (S-S^{ig}) = & -R \ln(\rho RT) \\
 & - \left( B_0R + \frac{2C_0}{T^3} - \frac{3D_0}{T^4} + \frac{4E_0}{T^5} \right) \rho \\
 & - \frac{1}{2} \left( bR + \frac{d}{T^2} \right) \rho^2 + \frac{ad\rho^5}{5T^2} \\
 & + \frac{2c}{\gamma T^3} \left[ 1 - \left( 1 + \frac{1}{2} \gamma \rho^2 \right) \exp(-\gamma \rho^2) \right]
 \end{aligned} \quad (27)$$

Fugacity는 enthalpy departure항과 entropy departure항으로 표현되며 다음과 같이 나타낼 수가 있다.

$$RT \ln f = [(H-H^{ig}) - T(S-S^{ig})] \quad (28)$$

엔탈피 departure항과 엔트로피 departure항을 eq(28)에 대입하여 fugacity에 대한 상태 방정식의 표현은 다음과 같다.

$$\begin{aligned}
RT \ln f &= -RT \ln (\rho RT) \\
&+ 2 \left( B_0 RT - A_0 - \frac{C_0}{T^2} + \frac{D_0}{T^3} - \frac{E_0}{T^4} \right) \rho \\
&+ \frac{3}{2} \left( bRT - a - \frac{d}{T} \right) \rho^2 + \frac{6a}{5} \left( a + \frac{d}{T} \right) \rho^5 \\
&+ \frac{c}{\gamma T^2} \left[ 1 - \left( 1 - \frac{1}{2} \gamma \rho^2 - \gamma^2 \rho^4 \right) \exp(-\gamma \rho^2) \right]
\end{aligned} \tag{29}$$

혼합유체에서 i 조성의 fugacity  $\bar{f}_i$ 는 다음과 같다.

$$\begin{aligned}
RT \ln \bar{f}_i &= RT \ln (\rho RT_i) + \rho (B_0 + B_{0i}) RT \\
&+ 2\rho \sum_{j=1}^n x_j \left[ - (A_{0j} A_{0i})^{1/2} (1 - K_{ij}) - \frac{(C_{0j} C_{0i})^{1/2}}{T^2} (1 - K_{ij})^3 + \frac{(D_{0j} D_{0i})^{1/2}}{T^3} (1 - K_{ij})^4 \right. \\
&\quad \left. - \frac{(E_{0j} E_{0i})^{1/2}}{T^4} (1 - K_{ij})^5 \right] + \frac{\rho^2}{2} \left[ 3(b^2 b_i) RT - 3(a^2 a_i)^{1/3} - \frac{3(d^2 d_i)^{1/3}}{T} \right] \\
&+ \frac{\alpha \rho^5}{5} \left[ 3(a^2 a_i)^{1/3} + 3(d^2 d_i)^{1/3} \frac{1}{T} \right] + \frac{3\rho^5}{5} \left( a + \frac{d}{T} \right) (a^2 a_i)^{1/3} \\
&+ \frac{3(c^2 c_i)^{1/3} \rho^2}{T^2} \left[ 1 - \frac{\exp(-\gamma \rho^2)}{\gamma \rho^2} - \frac{\exp(-\gamma \rho^2)}{2} \right] \\
&- \frac{2c}{\gamma T^2} \left( \frac{\gamma_i}{\gamma} \right)^{1/2} \left[ 1 - \exp(-\gamma \rho^2) \left[ 1 + \gamma \rho^2 + \frac{1}{2} \gamma^2 \rho^4 \right] \right]
\end{aligned} \tag{30}$$

### 3. 결과 및 결론

실험치와 계산치의 편차를 구하면 다음과 같다.

Table 2 . 실험치와 계산치와 비교

Component		Density(AAD%)	K <sub>1</sub> (AAD%)	K <sub>2</sub> (AAD%)	X <sub>1</sub> (AAD%)	Y <sub>1</sub> (AAD%)
CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	1.18	7.67	2.79	6.31	1.98
CO <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	1.86	3.87	7.33	3.14	6.37
CO <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0.99	1.78	1.98	0.95	1.44
CO <sub>2</sub>	NC <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0.78	1.47	3.02	0.47	1.72

위의 결과에서, BWR Type의 상태방정식이 CO<sub>2</sub>와 탄화수소화합물의 이성분계에 대한 열역학적 물성치가 잘 맞는다는 것을 확인 할 수 있었다.

### 참고문헌

1. Kenneth E. Starling, "Fluid thermodynamic properties for light petroleum systems"
2. Case, J. L., Ryan, B. F., Johnson, J. E., "Phase Behavior in High-CO<sub>2</sub> Gas Processing," Proc. 64th GPA Conv., p.258(1985)
3. RR-76 Hong, J. H., Kobayashi, Riki, "Phase Equilibria Studies for Processing of Gas from CO<sub>2</sub> EOR Projects (Phase II)