

천연가스의 탄화수소 및 물 이슬점 계산

하영철[†] · 이성민 · 허재영 · 이강진 · 이승준

한국가스공사 연구개발원 유체계량연구실
429-790 경기도 안산시 상록구 일동 638-1
(2009년 5월 13일 접수, 2009년 7월 27일 채택)

Calculation of the Hydrocarbon and Water Dew points of Natural Gas

Youngcheol Ha[†], Seongmin Lee, Jaeyoung Her, Kangjin Lee and Seunjun Lee

Fluid Measurement Lab, R&D Division, KOGAS, 638-1 Il-dong, Sangnok-gu, Ansan, Gyeonggi 426-790, Korea
(Received 13 May 2009; accepted 27 June 2009)

요 약

본 연구에서는 천연가스의 탄화수소 이슬점과 물 이슬점을 계산하고자 하였다. 이를 위해 임계압력 근방까지 탄화수소 이슬점이 계산되도록 발산 방지 로직을 고안하였고 물 이슬점의 대해서는, 상용프로그램과 달리 탄화수소 이슬점 이하에서도 이슬점이 계산될 수 있도록 로직을 개발하였다. 그리고 계산결과는 국외 상용프로그램 및 ISO와 비교하였으며 차이는 없는 것으로 나타났다.

Abstract – This study was conducted to evaluate hydrocarbon and water dew points of natural gas. For this purpose, algorithm of suppressing divergence was devised to evaluate hydrocarbon dew point up to near critical point and algorithm for finding water dew points lower than that of hydrocarbon, which cannot be calculated by commercial dew point program, was developed. The evaluated values were compared to commercial program and ISO reference values, and the results showed that deviations were zero.

Key words: Hydrocarbon Dew Point, Water Dew Point, PNG, Natural Gas

1. 서 론

'06년 한-러 정부 간 가스분야 협력협정이 체결되면서 PNG(Pipeline Natural Gas) 도입에 대한 검토 필요성이 제기되기 시작하였고 '08년 6월에는 700만톤의 PNG를 도입하는 MOU가 체결되어 PNG 도입에 대한 연구는 급물살을 타게 되었다. PNG의 경우 기존 LNG에 비해 도입가가 현저히 낮다는 장점이 있지만 고순도로 정제된 LNG에 비해 고탄화수소(C₇-C₁₂)와 수분 함량이 높고 불순물이 많아 쉽게 응축되어 배관 막힘 현상(plugging)이나 배관부식을 유발하는 단점이 있다. 또한 PNG 저장전에서 가스를 인출할 때 하이드레이트 생성을 억제하기 위해 TEG와 같은 글리콜을 사용하게 되므로 이들의 응축 문제도 함께 고려되어야 한다.

천연가스의 이슬점을 계산할 수 있는 상용프로그램은 다수 있으나[1-3] 이들 프로그램은 주어진 가스 조성과 압력에서 한 개의 이슬점만 계산하는 단점이 있다. TEG의 응축은 ppm~ppb 농도에서 발생하므로 TEG 이슬점 계산시에만 TEG를 가스 조성에 추가하고, 탄화수소 이슬점은 물(기상)의 농도에 영향을 받지 않음으로 수분과 TEG를 제외한 조성을 이용하면 상용프로그램으로 구

할 수 있다. 그러나 물 이슬점의 경우는 탄화수소 이슬점보다 높지 않으면 상용프로그램으로 구할 수 없게 되어 있다. 또한 이들 프로그램은 매우 고가이고 PNG 도입시 수십 여개소의 공급관리소에 이슬점 프로그램을 설치해야함을 고려할 때 이슬점 계산 프로그램 개발은 반드시 필요하다. 따라서 본 연구에서는 주어진 조성에서 탄화수소 이슬점뿐만 아니라 물 이슬점도 함께 구할 수 있는 방법을 도출하고자 하였다.

2. 이 론

2-1. 상태방정식

현재까지 천연가스의 거동을 가장 정확하게 표현하는 상태방정식은 AGA 8-dc[4,5]로 알려져 있다. 이 방정식은 일반적인 천연가스 공급조건(100 bar 이하)에서 불확도(≒모르는 오차)가 ±0.1% 이내, 10 bar 이하의 저압에서는 ±0.03%인 것으로 알려져 있다. 그러나 이 상태방정식은 가스상에만 제한된 것이어서 액체의 거동도 고려해야 하는 이상(two phase) 유동에는 적용할 수 없다. 기-액상 모두에 적용할 수 있는 상태방정식으로는 Peng-Robinson 식 [6]과 Soave-Redlich-Kwong[7] 식 등이 있으며 이들로부터 계산한 이슬점은, 배관망 품질조건인 천연가스(Pipeline Quality of NG)에 대

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: fractals@kogas.or.kr

하여 PR 식의 경우 -3°C , SRK 식은 -2°C 내외로 실험값과 일치하는 것으로 알려져 있다[8]. 정확도 면에서 SRK 식이 PR 식에 비해 다소 우수하다고 할 수 있으나 실제 현장에서는, 고탄화수소 분석 불확도로 인한 이슬점 불확도가 상태방정식의 불확도를 상회하기 때문에 이슬점 계산값은 그대로 쓰이지 않고 실측값으로 보정된 값이 사용되게 된다. 이러한 이유로 인해 천연가스 상거래에는 전통적으로 사용해온 PR 식이 아직까지 널리 쓰이고 있으며 본 연구에서는 이식을 사용하였다.

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

식 (1)을 압축인자 형태로 변형하기 위해 부피 V 에 대하여 정리하고, 식 (2)의 기체 상태식을 적용하여 정리하면 식 (3)과 같이 된다.

$$pV = ZRT \quad (2)$$

$$Z^3 + Z^2(B-1) + Z(-3B^2 - 2B + A) + (B^3 + B^2 - AB) = 0 \quad (3)$$

여기서,

$$A = \frac{\alpha ap}{(RT)^2} \quad (4)$$

$$B = \frac{bp}{RT} \quad (5)$$

혼합가스 대한 PR 식의 계수는 다음과 같다.

$$\alpha\alpha = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N x_i x_j (a_i a_j \alpha_i \alpha_j)^{\frac{1}{2}} (1 - k_{ij}) \quad (6)$$

$$b = \sum_{i=1}^N b_i x_i \quad (7)$$

여기서 a_i , α_i , b_i 는 다음과 같이 계산하며 필요한 데이터는 Table 1, 2에 기술하였다.

$$a_i = 0.45724 \frac{R^2 T_{ci}^2}{P_{ci}} \quad (8)$$

$$\alpha_i = \left[1 + m_i \left(1 - \frac{T}{T_{ci}} \right) \right]^2 \quad (9)$$

Table 1. Pure component data(compound properties used in the calculation)

Component	w_i	P_{ci} (bar)	T_{ci} (K)	Source
Water(H ₂ O)	0.34437	220.64	647.14	[9]
Nitrogen(N ₂)	0.03593	33.99	126.26	[9]
Carbon dioxide(CO ₂)	0.22394	73.86	304.21	[9]
Methane(CH ₄)	0.01140	45.99	190.55	[9]
Ethane(C ₂ H ₆)	0.09909	48.72	305.33	[9]
Propane(C ₃ H ₈)	0.15611	42.46	369.85	[9]
2 Methyl propane(i-C ₄ H ₁₀)	0.18465	36.40	407.85	[9]
n-Butane(n-C ₄ H ₁₀)	0.19777	37.84	425.14	[9]
2,2 Dimethyl propane(neo-C ₅ H ₁₂)	0.19528	31.96	433.75	[9]
2 Methyl butane(i-C ₅ H ₁₂)	0.22606	33.70	460.39	[9]
n-Pentane(n-C ₅ H ₁₂)	0.24983	33.64	469.69	[9]
n-Hexane(C ₆ H ₁₄)	0.29600	30.20	507.85	[9]
n-Heptane(C ₇ H ₁₆)	0.3490	27.36	540.26	[2]

Table 2. Binary interaction parameters [2,9-10]

Comp. i-j	$k_{ij,0}$	$k_{ij,1}$	Comp. i-j	$k_{ij,0}$	$k_{ij,1}$
H ₂ O - N ₂	0.4800	0.0	CH ₄ - neoC ₅ H ₁₂	0.0180	0.0
H ₂ O - CO ₂	0.1840	0.236	CH ₄ - iC ₅ H ₁₂	-0.0056	0.0
H ₂ O - CH ₄	0.6510	-1.385	CH ₄ - nC ₇ H ₁₆	0.0352	0.0
H ₂ O - C ₂ H ₆	0.6350	-0.93	C ₂ H ₆ - C ₃ H ₈	0.0011	0.0
H ₂ O - C ₃ H ₈	0.5300	0.0	C ₂ H ₆ - nC ₄ H ₁₀	0.0096	0.0
H ₂ O - nC ₄ H ₁₀	0.6900	0.0	C ₂ H ₆ - nC ₅ H ₁₂	0.0078	0.0
H ₂ O - nC ₅ H ₁₂	0.5000	0.0	C ₂ H ₆ - nC ₆ H ₁₄	-0.0100	0.0
H ₂ O - nC ₆ H ₁₄	0.5000	0.0	C ₂ H ₆ - iC ₄ H ₁₀	-0.0067	0.0
H ₂ O - iC ₄ H ₁₀	0.6900	0.0	C ₂ H ₆ - neoC ₅ H ₁₂	0.0230	0.0
H ₂ O - neoC ₅ H ₁₂	0.5000	0.0	C ₂ H ₆ - iC ₅ H ₁₂	0.0160	0.0
H ₂ O - iC ₅ H ₁₂	0.5000	0.0	C ₂ H ₆ - nC ₇ H ₁₆	0.0056	0.0
H ₂ O - nC ₇ H ₁₆	0.0000	0.0	C ₃ H ₈ - nC ₄ H ₁₀	0.0033	0.0
N ₂ - CO ₂	-0.0170	0.0	C ₃ H ₈ - nC ₅ H ₁₂	0.0267	0.0
N ₂ - CH ₄	0.0311	0.0	C ₃ H ₈ - nC ₆ H ₁₄	0.0007	0.0
N ₂ - C ₂ H ₆	0.0515	0.0	C ₃ H ₈ - iC ₄ H ₁₀	-0.0078	0.0
N ₂ - C ₃ H ₈	0.0852	0.0	C ₃ H ₈ - neoC ₅ H ₁₂	0.0000	0.0
N ₂ - nC ₄ H ₁₀	0.0800	0.0	C ₃ H ₈ - iC ₅ H ₁₂	0.0111	0.0
N ₂ - nC ₅ H ₁₂	0.1000	0.0	C ₃ H ₈ - nC ₇ H ₁₆	0.0056	0.0
N ₂ - nC ₆ H ₁₄	0.1496	0.0	i-C ₄ H ₁₀ - nC ₄ H ₁₀	-0.0004	0.0
N ₂ - iC ₄ H ₁₀	0.1033	0.0	i-C ₄ H ₁₀ - nC ₅ H ₁₂	0.0000	0.0
N ₂ - neoC ₅ H ₁₂	0.0930	0.0	i-C ₄ H ₁₀ - nC ₆ H ₁₄	0.0000	0.0
N ₂ - iC ₅ H ₁₂	0.0922	0.0	i-C ₄ H ₁₀ - neoC ₅ H ₁₂	0.0000	0.0
N ₂ - nC ₇ H ₁₆	0.1441	0.0	i-C ₄ H ₁₀ - iC ₅ H ₁₂	0.0000	0.0
CO ₂ - CH ₄	0.0919	0.0	i-C ₄ H ₁₀ - nC ₇ H ₁₆	0.0000	0.0
CO ₂ - C ₂ H ₆	0.1322	0.0	n-C ₄ H ₁₀ - nC ₅ H ₁₂	0.0174	0.0
CO ₂ - C ₃ H ₈	0.1241	0.0	n-C ₄ H ₁₀ - nC ₆ H ₁₄	-0.0056	0.0
CO ₂ - nC ₄ H ₁₀	0.1333	0.0	n-C ₄ H ₁₀ - neoC ₅ H ₁₂	0.0000	0.0
CO ₂ - nC ₅ H ₁₂	0.1222	0.0	n-C ₄ H ₁₀ - iC ₅ H ₁₂	0.0000	0.0
CO ₂ - nC ₆ H ₁₄	0.1100	0.0	n-C ₄ H ₁₀ - nC ₇ H ₁₆	0.0033	0.0
CO ₂ - iC ₄ H ₁₀	0.1200	0.0	neo-C ₅ H ₁₂ - iC ₅ H ₁₂	0.0000	0.0
CO ₂ - neoC ₅ H ₁₂	0.1260	0.0	neo-C ₅ H ₁₂ - nC ₅ H ₁₂	0.0000	0.0
CO ₂ - iC ₅ H ₁₂	0.1219	0.0	neo-C ₅ H ₁₂ - nC ₆ H ₁₄	0.0000	0.0
CO ₂ - nC ₇ H ₁₆	0.1000	0.0	neo-C ₅ H ₁₂ - nC ₇ H ₁₆	0.0000	0.0
CH ₄ - C ₂ H ₆	-0.0026	0.0	i-C ₅ H ₁₂ - nC ₅ H ₁₂	0.0600	0.0
CH ₄ - C ₃ H ₈	0.0140	0.0	i-C ₅ H ₁₂ - nC ₆ H ₁₄	0.0000	0.0
CH ₄ - nC ₄ H ₁₀	0.0133	0.0	i-C ₅ H ₁₂ - nC ₇ H ₁₆	0.0000	0.0
CH ₄ - nC ₅ H ₁₂	0.0230	0.0	n-C ₅ H ₁₂ - nC ₆ H ₁₄	0.0000	0.0
CH ₄ - nC ₆ H ₁₄	0.0422	0.0	n-C ₅ H ₁₂ - nC ₇ H ₁₆	0.0074	0.0
CH ₄ - iC ₄ H ₁₀	0.0256	0.0	n-C ₆ H ₁₄ - nC ₇ H ₁₆	-0.0078	0.0

$$b_i = 0.07780 \frac{RT_{ci}}{P_{ci}} \quad (10)$$

$$k_{ij} = k_{ij,0} + k_{ij,1} \left(\frac{T}{273.15} - 1 \right) \quad (11)$$

$$k_{ij} = k_{ji} \quad (12)$$

$$k_{ii} = k_{jj} = 0 \quad (13)$$

$$m_i = 0.37464 + 1.54226\omega_i - 0.26992\omega_i^2 \quad (14)$$

2-2. 혼합물의 상평형 이론

성분 i 의 기-액상 평형비는 다음과 같이 정의된다.

$$K_i = \frac{x_i^V}{x_i^L} \quad (15)$$

기-액 상평형 점에서는 기상과 액상의 압력, 온도는 동일하고 깁스 퍼텐셜도 같다. 따라서 깁스 퍼텐셜을 나타내는 퓨개시티 f 도 같다.

$$p^V = p^L \quad (16)$$

$$T^V = T^L \quad (17)$$

$$\hat{f}_i^V = \hat{f}_i^L \quad (i=1,2,\dots,N) \quad (18)$$

퓨개시티계수는 실제 가스의 보정된 분압을 나타내며 다음과 같이 정의된다.

$$\hat{\Phi}_i^V = \frac{\hat{f}_i^V}{x_i^V p} \quad (19)$$

액상에 대해서도 동일하게 퓨개시티계수를 정의하면 식 (20)과 같이 된다.

$$\hat{\Phi}_i^L = \frac{\hat{f}_i^L}{x_i^L p} \quad (20)$$

따라서 식 (15)~(16), (18)~(20)으로부터 성분 i 의 평형비는 식 (21)과 같이 나타낼 수 있다.

$$K_i = \frac{x_i^V}{x_i^L} = \frac{\hat{\Phi}_i^L}{\hat{\Phi}_i^V} \quad (21)$$

퓨개시티계수를 주어진 상태방정식을 적용하기 위한 형태로 나타내면 식 (22)와 같고 PR 상태식을 적용하여 정리하면 식 (23)과 같이 된다.

$$\ln \hat{\Phi}_i^V = \frac{1}{RT} \int_{p^L}^p \left[\left(\frac{\partial p}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j} - \frac{RT}{V} \right] dV - \ln Z \quad (22)$$

$$\hat{\Phi}_i^V = \text{EXP} \left\{ \frac{b_i}{b} (Z-1) - \ln(Z-B) - \frac{A}{2\sqrt{2}B} \left[\frac{2\psi_i}{\psi} - \frac{b_i}{b} \right] \cdot \ln \left[\frac{Z+(1+\sqrt{2})B}{Z+(1-\sqrt{2})B} \right] \right\} \quad (23)$$

$$\psi_i = \sum_{j=1}^N x_j (a_j a_i \alpha_j \alpha_i)^{\frac{1}{2}} (1 - k_{ij}) \quad (24)$$

$$\psi = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N x_i x_j (a_i a_j \alpha_i \alpha_j)^{\frac{1}{2}} (1 - k_{ij}) \quad (25)$$

일반적으로 액상 성분의 거동은 상태방정식(EOS)으로 기술되기 어려우나 액체가 탄화수소만을 포함하고 질소, 황화수소 및 이산화탄소와 같은 기체가 용존 되어있는 경우에는 상태방정식으로 액상의 거동을 기술할 수 있다. Van der Waals 유형의 상태방정식은 이러한 액상의 거동을 기술할 수 있는 상태식이며 PR 상태방정식은 여기에 속한다. 따라서 액상의 각 성분에 대해서도 식 (23)을 적용하여 퓨개시티 계수를 상당히 정확하게 나타낼 수 있다.

2-3. 이슬점 조건

2개 상이 존재하는 혼합물에서 성분 i 의 몰분율 z_i 는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$z_i = x_i^L n^L + x_i^V n^V \quad (26)$$

$$\sum_i z_i = 1 \quad (27)$$

$$\sum_i x_i^V = 1 \quad (28)$$

$$\sum_i x_i^L = 1 \quad (29)$$

식 (26)에 식 (15)의 평형비를 적용하고 성분 i 액상 몰분율 x_i^L 에 대하여 정리하면 식 (30)과 같이 되고

$$x_i^L = \frac{z_i}{n^L + K_i n^V} \quad (30)$$

모든 성분에 대하여 합산하면 식 (27)~(29)로부터 식 (31)과 같이 된다.

$$\sum_i x_i^L = \sum_i \frac{z_i}{n^L + K_i n^V} = 1 \quad (31)$$

이슬점 온도(이하 이슬점)란 주어진 압력에서 아주 미세한 양의 액적이 gas와 평형상태로 존재하는 온도로 정의된다. 또는 주어진 압력에서 가스상으로만 존재하는 유체에서 아주 미세한 양의 액적이 처음으로 나타나는 온도로도 정의할 수 있다. 이러한 정의로부터 액상 혼합물의 총 몰수 n^L 은 0, 기상의 몰수 n^L 은 1로 간주할 수 있다($z_i = x_i^V$). 따라서 식 (30)과 (31)은 식 (32), (33)과 같이 간단히 정리된다.

$$x_i^L = \frac{x_i^V}{K_i} \quad (32)$$

$$\sum_i \frac{x_i^V}{K_i} = 1 \quad (33)$$

따라서 식 (33)은 이슬점 계산의 경계조건이 되며 이를 주어진 압력에서 이슬점 온도를 구하는 함수로 표현하면 식 (34)와 같이 된다.

$$fn(T) = \sum_i \frac{x_i^V}{K_i} - 1 \quad (34)$$

3. 이슬점 계산

3-1. 탄화수소 이슬점 계산

PR 식을 압축인자 식으로 변형하면 3차식 방정식이 된다. 기-액 상평형 계산(flash calculation)에서 3차 방정식이 문제가 되는 것은 상변이(phase transition) 영역 즉, 이상영역(two phase zone)에서 깁스 에너지가 최소가 되지 않는 불안정(unstability) 영역이 발생한다는 점이다. 이로 인해 정확한 평형점을 찾는 데 어려움이 생기고 특히, 임계점 근방에서는 수치해석의 수렴문제와 겹쳐지게 되어 한층 복잡한 양상을 띠게 된다. 그러나 이슬점은 이러한 불안정 영역에 있지 않으므로 수치해석시 초기값만 수렴 영역 안으로 예측할 수 있다면 임계점까지 근을 찾는데 큰 어려움이 없게 된다.

주어진 압력(주로 계약 압력, 예: 70 bar)의 이슬점을 구할 때 수렴 가능한 초기값을 예측하는 방법은 크게 두 가지로 분류할 수 있다. 하나는 저압(1 bar 근방)에서부터 주어진 압력까지 일정한 간격으로 압력을 분할한 후 저압에서부터 차례로 이슬점 온도(이하 이슬점) 및 혼합물의 액상 조성을 구하고 이를 다음 계산 압력의 초기값으로 하는 것을 반복하여 최종 압력의 초기값을 구하는 방법이다. 다른 하나는 주어진 압력의 이슬점 초기 조건을 온도를 변경하

면서 수렴이 되는 초기 온도와 액상 조성을 구하는 것이다.

전자의 방법은, 임계점에 근방에서 압력을 조밀하게 분할하여(예 0.01 bar 간격) 근을 구하면 거의 임계점까지 이슬점을 구할 수 있는 장점이 있어서 상경계도(phase envelope) 작성시 선호되는 방법이나[11] 계산 양이 많고 알고리즘이 다소 복잡하여 저속 CPU를 사용하는 산업용 설비에 적용하기에는 다소 무리가 있다. 따라서 본 연구에서는 후자의 방법을 사용하여 주어진 압력의 이슬점을 구하고자 하였다.

후자의 방법으로 이슬점을 구할 때 한 가지 문제는 고탄화수소 농도가 낮은 가스의 경우 임계점(critical point)으로부터 매우 떨어진 압력에서도 발산한다는 점이다. 이는 고압에서 액상 혼합물의 초기 조성 예측이 수렴 조건으로부터 벗어나는 데서 비롯되는 것인데 이를 해결하려면 액상 혼합물의 초기 조성 x_i^L 이 수렴 조건에 들어오도록 하는 별도의 계산로직이 계산절차에 포함되어야 한다. 일반적으로 고열량가스 또는 프로판 함량이 많은 가스는 임계점이 높아 상당한 고압까지 수렴이 됨으로 린(lean) 가스의 경우 프로판 함량을 충분히 높여서(본 연구에서는 발열량이 44.4 MJ/m³이 되도록 프로판 농도 조절) 수렴을 시킨 후 이 때의 액상 성분 x_i^L 과 이슬점 온도를 초기값으로 하면 이들 조건이 수렴조건과 유사하게 되어 최대응축압력 또는 임계점 근방의 압력까지 이슬점을 구할 수 있게 된다. 본 연구에서는 수렴 조건을 만들기 위한 프로판 투입량 $\Delta x_{C_3H_8}$ 를 식 (35)-(36)과 같이 계산하였는데, 가스상의 발열량은 식 (35)[12]로, 프로판 투입량은 식 (36)과 같이 계산하여 $\Delta x_{C_3H_8}$ 의 농도가 음수가 아니면 식 (37)과 같이 원래 프로판 조성에 프로판 투입량을 더해 주어 수렴 조건을 찾았다.

$$HV = \sum_{i=1}^N HV_i \cdot x_i^L \tag{35}$$

$$\Delta x_{C_3H_8} = \frac{(HV_{Target} - HV)}{(101.23 - HV)} \left(1 - \frac{(HV_{Target} - HV)}{(101.23 - HV)} \right) \tag{36}$$

$$x_{C_3H_8} = x_{C_3H_8} + \Delta x_{C_3H_8} \tag{37}$$

여기서 식 (36)은 혼합가스 1 mole 당 혼합해야 할 프로판 몰 농도를 구하는 근사식이지만 수렴 조건을 찾는 데는 충분한 정확도를 갖고 있으며 이 식에 나타난 상수 101.23은 프로판의 실제기체 발열량(압축계수 보정)을 나타낸다. 그리고 가스의 발열량을 계산할 때 C₇부터는 농도가 매우 낮아 발열량에 기여하는 정도가 미미함으로 C₆까지만 고려하여 계산해도 충분하며 Table 3에는 천연가스 각 조성의 발열량이 나타나 있다.

Table 3. Ideal gas heating value [12]

Components	HV _i [MJ/m ³]
CH ₄	39.777
C ₂ H ₆	69.69
C ₃ H ₈	99.09
iC ₄ H ₁₀	128.07
nC ₄ H ₁₀	128.48
iC ₅ H ₁₂	157.57
nC ₅ H ₁₂	157.87
nC ₆ H ₁₄	187.30
N ₂	0.00
CO ₂	0.00

Table 4. Comparison of dew point predictions between HYSYS and this study

	Dew point (°C) @ 70 bar		
	Gas A	Gas B	Gas C
HYSYS	-12.6	-9.4	-11.5
This study	-12.6	-9.4	-11.5
Dev.(°C)	0.0	0.0	0.0

Table 5. Test gases (mol%)

Components	Gas A	Gas B	Gas C	Gas D	Gas E
CH ₄	88.6320	88.62	88.62	96.96	92.79
C ₂ H ₆	4.1252	3.95	3.95	2.60	5.04
C ₃ H ₈	4.2164	4.37	4.37	0.30	1.88
iC ₄ H ₁₀	0.4171	0.41	0.41	0.07	0.09
nC ₄ H ₁₀	0.4084	0.40	0.40	0.05	0.12
iC ₅ H ₁₂	0.1246	0.13	0.13	0.01	0.01
nC ₅ H ₁₂	0.0707	0.08	0.08	-	0.01
nC ₆ H ₁₄	0.0492	0.07	0.07	-	-
nC ₇ H ₁₆	0.0351	0.04	0.04	-	-
N ₂	0.2038	0.24	0.24	0.01	0.06
CO ₂	1.7275	1.68	1.68	-	-

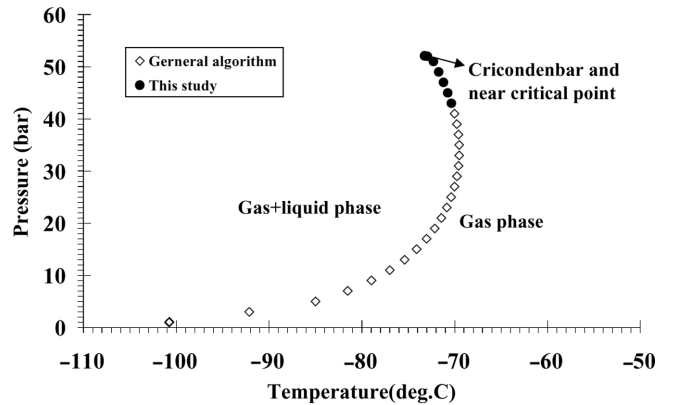


Fig. 1. Comparison between this study and typical dew point algorithm for gas D.

Table 4는 본 계산방법의 정확도 확인 결과를 나타낸다. 비교 기준은 상용 프로그램 HYSYS이고 계산 압력은 70 bar, 테스트 가스는 Table 5의 A, B, C 대하여 수행하였다. 계산값 차이를 살펴보면 A, B, C 가스 모두에 대해 차이가 0.0 °C임을 알 수 있으며 이로부터 본 계산방법이 정확하다고 판단할 수 있다. 그리고 Fig. 1과 2는 본 연구에서 고안한 발산방지 로직을 적용했을 때의 효과를 나타낸다. Fig. 1은 테스트 가스 D에 대해서 일반 이슬점 알고리즘과 본 방법을 비교한 것으로 계산은 임계점(critical point) 근방까지 하였다. (가스 D는 최대응축압력(cricondenbar)과 임계점이 거의 일치하는 저열량 가스임). 일반 알고리즘을 적용했을 때는 40 bar까지만 이슬점을 구할 수 있는 반면 본 방법을 적용했을 때는 임계점근방까지 이슬점을 구하는 것을 볼 수 있다. Fig. 2는 테스트 가스 E에 적용한 것으로 비교적 높은 발열량(rich gas)의 LNG에 대해서 비교한 것이다. 여기서도 본 방법을 적용했을 때는 최대응축 압력까지 이슬점이 구해지는 것을 볼 수 있는 반면 일반 이슬점 알고리즘으로는 약 45 bar까지만 이슬점이 구해지는 것을 볼 수 있다. 여기서 임계점 근방까지 이슬점을 구하지 않은 것은 관심 영역이 최

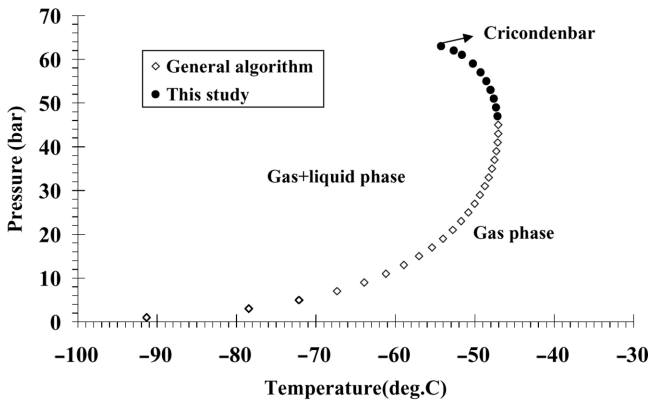


Fig. 2. Comparison between this study and typical dew point algorithm for gas E.

대응축압력까지이기 때문이다. 본 방법의 한 가지 단점은 순수 메탄 또는 메탄+질소와 같이 2 가지 성분 이하로 구성된 가스에 대해서는 거의 효과가 없다는 점인데 실제 LNG나 PNG 성분은 적어도 4가지 이상의 조성으로 구성되므로 거의 문제되지 않는다.

3-2. 물 이슬점 계산

천연가스 내 물(가스상) 함량은 탄화수소 이슬점에 거의 영향을 주지 않는다. 따라서 탄화수소 이슬점 계산시에는 물을 제외한 가스조성을 쓰는 것이 일반적이고 물 이슬점(KSM ISO 14582 용어)을 구할 때만 물을 포함시킨다. 그런데 물을 포함할 때 한 가지 문제는 물 이슬점이 탄화수소 이슬점보다 높지 않을 경우 3.1절의 계산방법으로는 물 이슬점을 구하지 못한다는 점이다. 가스조성에 물을 포함시키면 식 (34)의 근이 2개 즉, 탄화수소와 물 이슬점이 일정 간격을 두고 2개가 생기는 것이 아니라 1개만 있는 함수 형태를 보인다. 바로 이러한 문제로 인해 상용프로그램에서는 이들 두 이슬점 중 온도가 높은 것만 계산하게 된다. 그러나 물리적으로는 탄화수소 이슬점과 물 이슬점이 별도로 존재한다. 일정 압력에서 가스의 온도를 감소시키면서 이슬점 측정을 해보면 일정 간격을 두고 탄화수소 이슬점과 물 이슬점이 측정되기 때문이다. 따라서 식 (34)는 물 이슬점이나 탄화수소 이슬점 중 하나는 숨어 있는 형태라고 볼 수 있다.

물 이슬점만 별도로 계산하기 위해서는 물 이슬점이 나타나는 형태로 식을 변경해야 한다. 이러한 방법 중의 하나는 이슬점 조건인 식 (34)를 온도의 함수가 아닌 물의 농도 함수로 만드는 것이다. 즉, 주어진 온도 T와 압력 p에서 식 (38)을 만족하는 물의 물 농도를 찾는 것이다.

$$fn(x_{H_2O}) = \sum_i^N \frac{x_i^L}{K_i} - 1 \quad (38)$$

이 방법이 유효한 이유는 물과 탄화수소의 극성이 서로 다른데 있다. 탄화수소류가 비극성인데 반해 물은 극성이 있어서 응축된 물에 용존될 수 있는 성분은 이산화탄소뿐이다. 따라서 물 이슬점은 다른 성분의 조성 변화에 둔감하게 된다. 물의 농도를 변화시키면서 식 (38)의 근을 찾으면 조건식 (28)에 의해 가스 조성이 계속 변하게 되는데 이로 인해 가스 조성 변화에 민감한 탄화수소의 평형비는 다소 느리게 수렴하고 가스 조성 변화에 둔감한 물의 평형비는 빠르게 수렴되어 항상 물 이슬점에 상응하는 물의 농도만 구할

수 있게 된다.

그런데 구하고자 하는 이슬점은 주어진 압력과 물의 물 농도에서 이슬점(온도)이므로 상기의 로직을 기본으로 물 이슬점을 구하는 절차를 설명하면 다음과 같다.

절차 ①: 이슬점 온도의 초기값을 설정한다. Newton 방법으로 근 찾기 방법을 사용하기 위해 두 개의 이슬점 온도 T_1 , T_2 를 가정한다.

절차 ②: 가스 조성에서 물의 농도를 제외하고 물의 농도는 별도의 변수 W에 저장한다. 이 때 물이 제외된 가스 조성은 1 mol 또는 100 mol%로 정규화 한다.

절차 ③: 주어진 압력 p, 온도 T(T_1 또는 T_2) 그리고 가스 조성을 만족하는 물의 물 농도 w를 구한다. w의 계산은 일반적인 이슬점 계산 방법[13]과 동일하며 다만 독립변수가 온도 T_1 , T_2 대신 물의 농도 w_1 , w_2 인 것이 다르다(물 농도 w는 매 계산시마다 가스 조성에 포함시켜 노말라이징을 해야 함).

절차 ④: T_2 대해 아래의 함수를 구한다(계산 초기의 경우 T_1 에 대해서도 절차 ③을 통해 아래 함수를 구함).

$$fn(T) = W - w$$

절차 ⑤: 새로운 이슬점 온도를 구한다.

$$\text{Slope} = \frac{fn(T_2) - fn(T_1)}{T_2 - T_1}$$

$$T_{NEW} = T_2 - fn(T_2) / \text{slope}$$

절차 ⑥: 수렴조건 ϵ 에 대해 $|T_{NEW} - T_2| < \epsilon$ 이 만족되면 계산을 끝내고 그렇지 않으면 다음의 과정을 수행하고 절차 ③에서 ⑤까지 반복한다.

$$fn(T_1) = fn(T_2)$$

$$T_1 = T_2$$

$$T_2 = T_{NEW}$$

이 계산과정에서는 물의 농도를 구할 때나 이슬점을 구할 때 모두 Newton 방법을 사용할 수 있다. 한 가지 주의해야 할 점은 절차 ③에서 초기값에 따른 발산을 막기 위해 물 농도 초기값 w_1 , w_2 를 0.1(=10 mol%) 근방으로 크게 하여 물 이슬점 수렴 조건으로 만들어 주어야 한다는 점이다. 그리고 물 이슬점 계산에는 탄화수소 이슬점 계산에 사용된 식이 그대로 적용되는데 다만 α_i 함수로 식 (9) 대신 식 (39)를 사용한다는 점이 다르다. 식 (9)를 사용해도 문제는 없으나 최근에 물 이슬점 계산 정확도를 향상시키기 위해 물에 대한 α_i 함수[9]가 제안되었기 때문에 본 연구에서는 이식을 사용하였다.

$$\alpha_{H_2O} = \left[1 + A_1 \left(1 - \left(\frac{T}{T_{ci}} \right)^{\frac{1}{2}} \right) + A_2 \left(1 - \left(\frac{T}{T_{ci}} \right)^{\frac{1}{2}} \right)^2 + A_3 \left(1 - \left(\frac{T}{T_{ci}} \right)^{\frac{1}{2}} \right)^4 \right] \quad (39)$$

식 (39)를 사용할 때 한 가지 주의 할 점은 이 값은 물 성분에 대해서만 적용해야 한다는 점이며 다른 성분의 α_i 식은 식 (9)를 쓴다는 점이다. 식 (39)의 계수 A_1 , A_2 , A_3 의 값은 가스의 온도 영역별로 Table 6과 같다.

Table 7은 본 계산방법의 정확도 확인 결과를 나타낸 것으로 비교 기준은 ISO 18453[9]의 예제이다. 계산값 차이를 살펴보면 4개

Table 6. Coefficients of scaling constant for water with application temperature range

	223.15≤T<273.16 K	273.16≤T<313.15 K
A ₁	0.106025	0.905436
A ₂	2.683845	-0.213781
A ₃	-4.756380	0.260050

Table 7. Comparison of water dew points between this study and ISO (water content=60 mg/m³ at 1.01325 bar and 0 °C)

Dry gas composition (mol %)	p = 20 bar			p = 80 bar		
	ISO	This study	Dev. (°C)	ISO	This study	Dev. (%)
CH ₄ =80.0 C ₂ H ₆ =13.0 C ₃ H ₈ =4.0 CO ₂ =3.0	-16.3	-16.3	0.0	-2.2	-2.2	0.0
CH ₄ =75.0 C ₂ H ₆ =16.0 C ₃ H ₈ =4.5 CO ₂ =4.5	-16.4	-16.4	0.0	-2.2	-2.2	0.0

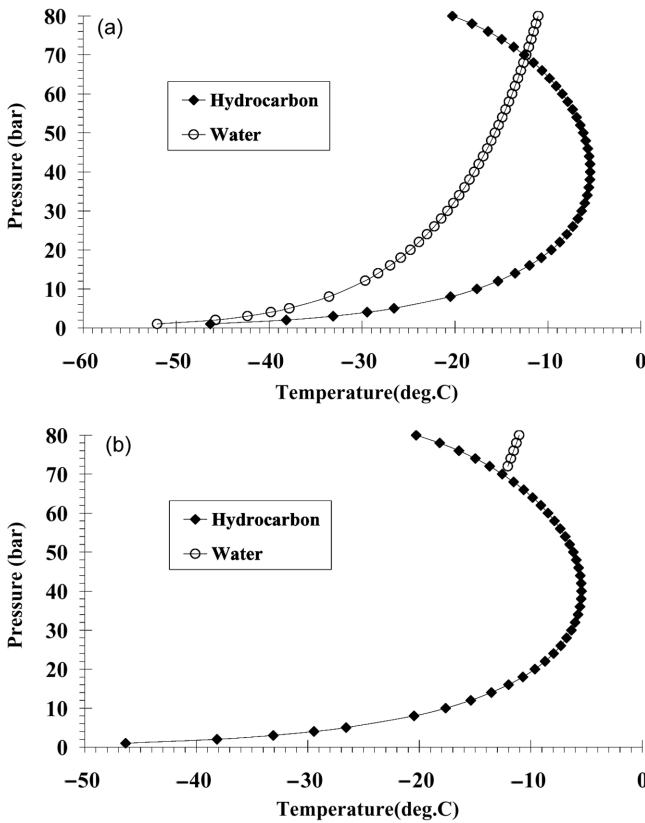


Fig. 3. The prediction results of water and hydrocarbon dew points for Gas A (water content=26 mg/m³). (a) This study, (b) typical dew point algorithm.

계산 결과 모두에 대해 0.0 °C 임을 알 수 있어서 이로부터 본 계산방법이 정확함을 알 수 있다.

Fig. 3은 본 연구에서 개발한 물 이슬점 계산 로직을 적용했을 때와 그렇지 않을 때의 물 이슬점 예측결과를 나타낸다. 물 이슬점 계산로직을 적용한 Fig. 3(a)를 살펴보면 탄화수소 이슬점 이하에서도 물 이슬점이 명확히 구해지는 반면 일반 이슬점 알고리즘을

적용한 Fig. 3(b)는 탄화수소 이슬점 이하에서는 물 이슬점을 계산하지 못하는 것을 볼 수 있다. 후자의 경우는 상용 프로그램을 사용했을 때 나타나는 전형적인 현상이며 아직까지는 본 연구와 같이 탄화수소 이슬점 이하에서 물 이슬점을 구하는 프로그램은 시판되고 있지 않다.

4. 결 론

본 연구에서는 천연가스의 탄화수소 이슬점과 물 이슬점을 계산하고자 하였다. 이를 위해 임계압력까지 탄화수소 이슬점이 계산되도록 발산 방지 로직을 고안하였고, 물 이슬점에 대해서는 탄화수소 이슬점 이하에서도 이슬점이 계산될 수 있도록 별도의 로직을 개발하였으며 그 결과를 요약하면 다음과 같다.

- (1) 탄화수소 발산 방지 알고리즘을 적용한 결과 임계 압력 또는 최대응축압력까지 탄화수소 이슬점을 구할 수 있었다.
- (2) 물 이슬점 계산 알고리즘을 적용한 결과 상용프로그램과 달리 탄화수소 이슬점 이하에서도 물 이슬점을 명확히 구할 수 있었다.
- (3) 탄화수소 및 물 이슬점 계산 결과를 기준값과 비교한 결과 차이가 없는 것으로 나타났다.

사용기호

- A : constant defined by eq. 4[-]
- a : attraction parameter in Peng-Robinson equation[J/(mol²·m³)]
- B : constant defined by eq. 5[-]
- \hat{f} : fugacity of a component[bar]
- fn : function in false position method[-]
- b : van der Waals co-volume in Peng-Robinson equation[m³/mol]
- HV : superior calorific value[MJ/m³]. Reference temperature for enthalpy is 15 °C and reference temperature for volume is 0 °C
- K : equilibrium ratio of a component[-]
- k_{ij} : binary interaction parameter between components i and j[-]
- N : number of components in mixture
- n : number of moles of a component in gas or liquid phase
- p : absolute pressure[bar]
- p_c : critical pressure of a component[bar]
- R : gas constant[=0.0831451 J/mol·K]
- t : Celsius temperature[°C]
- T : thermodynamic absolute temperature[K]
- T_c : critical temperature of a component[K]
- V : molar volume[m³/mol]
- W : exact mole fraction of water in false position method[-]
- w : mole fraction of water in false position method[-]
- x : mole fraction of a component in vapour or liquid phase mixture [-]
- Z : compression factor[-]
- z : mole fraction of a component in entire mixture

그리스 문자

- α : scaling parameter of a component[-]

- ω : acentric factor of a component[-]
 $\hat{\Phi}$: coefficient of fugacity a component[-]

위첨자

- V : vapour phase
 L : liquid phase

아래첨자

- b : reference temperature(=0 °C)
 c : critical point
 i, j : component identification

참고문헌

1. <http://www.g-l-group.com/en/is/8785.php>.
2. <http://www.aspentech.com/hysys/>.
3. <http://www.calsep.com/news/PVTsim-18-1.aspx>.
4. ISO 12213, *Natural Gas Calculation of Compression Factor*, International Organization for Standardization, Geneva(1997).
5. AGA 8, *Compression Factors of Natural Gas and Other Related Hydrocarbon Gases*, American Gas Association(1994).
6. Peng, D. Y. and Robinson, D. B., "A New Two-Constant Equation of State," *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **15**(1), 59-64(1976).
7. Soave, G., "Equilibrium Constants from a modified Redlich-Kwong Equation of State," *Chem. Eng. Sci.*, **27**(6), 1197-1203(1972).
8. Bryant, N., "Gas Quality Specification of PNG and Facility Adjustment," Advantica Report No. 7202, Loughborough, UK(2008).
9. ISO/FDIS 18453, *Natural Gas Correlation between Water Content and Water Dew Point*, International Organization for Standardization, Geneva(2004).
10. Kim, S. E., "Physical Properties of Natural Gas," Project No. KGC-R008, Korea Gas Corporation(1991).
11. Ziervolgel, R. G., "A Simple Method for Construction Phase Envelopes for Multicomponent Mixtures," *Fluid Phase Equilibria*, **11**, 127-135(1983).
12. ISO 6976, *Natural Gas Calculation of Calorific Values, Density, Relative Density and Wobbe Index from Composition*, International Organization for Standardization, Geneva(1995).
13. Ahmed, T., "Hydrocarbon Phase Behavior," Gulf Publishing Company, Houston, Texas, 250(1989).