

상압잔사유-펜탄계 추출공정 계산

백 일 현 · 김 춘 호 · 민 병 무 · 황 증 식* · 홍 성 선**

한국에너지기술연구소 에너지환경연구부, *한화에너지주식회사 기술연구소, **충북대학교 화학공학과
(1996년 10월 22일 접수, 1997년 2월 25일 채택)

The Calculation of the Extraction Process for the Atmospheric Residue-pentane System

Il-Hyun Baek, Choon-Ho Kim, Byoung-Moo Min, Jong-Sic Hwang*, and Song-Sun Hong**

Energy & Environment Research Department, Korea Institute of Energy Research, Taejeon 305-343, Korea

*R&D, Hanwha Energy Co., Ltd., Incheon 404-210, Korea

**Dept. of Chem. Eng., Chungbuk Nat'l Univ., Cheongju 360-701, Korea

(Received October 22, 1996, Accepted February 25, 1997)

요 약 : 펜탄용매를 이용하여 상압잔사유로부터 고급 경질 탄화수소의 추출실험을 수행하였다. 추출공정 계산에 앞서 복잡한 혼합물로 구성된 상압잔사유의 진비점을 계산하기 위하여 모사증류방법을 이용하였다. 추출공정 계산절차를 간단히 하기 위하여 재분류 방법을 이용하여 많은 성분을 포함하고 있는 상압잔사유를 성상이 유사한 몇 개의 가상성분으로 분류하였다. 상압잔사유-펜탄계 추출공정의 모사는 등은 플래시 방법에 기초를 두고 있으며, 계산과정 중 기상과 액상에서의 퓨게시티 계수를 계산하기 위하여 Peng-Robinson 상태방정식을 이용하였다. 복잡한 계산과정을 포함하고 있는 추출공정 모사에 비하여 실험치는 계산치와 잘 일치하였다.

Abstract : Extraction of valuable light hydrocarbon from atmospheric residue using pentane as a solvent has been carried out. The SIMDIS was used to calculate the true boiling point of atmospheric residue containing complex components before the modeling of the extraction process could be performed. In order to simplify the procedure, modeling was adopted and a lumping method was used, such that a large number of compounds were divided into similar component classes called pseudocomponents. The modeling of the extraction process of the atmospheric residue-pentane system was based on the isothermal flash calculation, and the Peng-Robinson equation of state was used to calculate the fugacity coefficient of vapor and liquid phase during calculation steps of modeling. The agreement between the experiments and the calculations was reasonable considering the uncertainties involved in modeling such complex processes.

1. 서 론

상압잔사유는 증류공정을 이용한 석유정제시 휘발성 물질이 모두 제거된 잔유를 말하며, 주요성분으로 고비점 탄화수소이며 이 밖에 비탄화수소 물질인 황, 질소, 산소의 유기화합물 뿐만 아니라 적은 량의 금속성분을 함유하고 있다. 극악한 성상을 가지고 있는 상압잔사유

는 저급연료로 이용되고 있으나 고급연료로 이용하기 위하여는 고비점 탄화수소 및 유기금속화합물을 제거하여야 한다. 그러므로 효과적으로 고비점 탄화수소 및 유기금속화합물을 제거하기 위한 공정개발이 필요하다.

상압잔사유로부터 경질 탄화수소를 추출하기 위하여 추출용매로 펜탄을 사용하였으며, 이 때 추출현상을 예측하기 위하여 정확한 추출공정의 해석이 필요하다. 그

러나 상압잔사유는 성상이 복잡한 복합화합물로 구성되어 있어 성분이 유사한 경우에 각각의 성분을 분리하기가 어려우며, 성분 수가 많아 공정모사시 계산과정에 많은 시간이 소모된다. 즉, 상압잔사유를 구성하고 있는 순수성분을 이용한 추출공정모사를 할 경우에는 많은 문제점을 가지고 있다.

따라서 복합혼합물의 구성성분을 단순하게 하여 보다 정확한 공정모사를 하는 방법으로 복합혼합물을 대표하는 주요성분과 가상성분을 이용하는 방법을 사용하여 왔다. 주요성분은 복합화합물을 구성하고 있는 성분 중 많은 양을 차지하고 있는 성분이며, 가상성분은 복합화합물을 성상이 유사한 그룹으로 분리하여 하나의 성분으로 계산하는 방법으로 실제로는 존재하지 않는 성분이다.

본 연구에서는 수천종의 순수성분으로 구성된 상압잔사유의 추출공정을 해석시 계산절차를 간소화함에 따라 효율성을 증진시키기 위하여 상압잔사유를 몇개의 유사한 그룹으로 분류한 재분류방법[1]을 이용하여 원료성분을 몇개의 가상성분으로 그룹화한 후 추출공정을 모사하였다. 이 때 상압잔사유의 성분분석에 모사증류 방법을 이용하였다.

2. 상압잔사유의 추출실험 및 분석

상압잔사유로부터 경질 탄화수소 추출 실험장치 및 방법은 백 등의 논문[2]과 같으며, 상압잔사유 및 추출유의 분석방법은 다음과 같다.

2.1. 상압잔사유 중 말텐과 아스팔텐 분리

본 연구에서는 펜탄용매를 이용하여 상압잔사유를 구성하고 있는 오일, 수지, 아스팔텐 성분 중 경질 탄화수소 성분(말텐, 오일+수지)을 추출하는데 있다. 따라서 상압잔사유 및 추출유에서 말텐과 아스팔텐 성분을 분리하고자 하며, 분리방법은 다음과 같다. 시료:벤젠:펜탄을 부피비로 1:1:40[3]로 정량하여 비이커에 넣은 다음 초음파 세척기에서 40분 동안 초음파로 분해하면 상압잔사유를 구성하고 있는 성분 중 오일과 수지성분은 용매(벤젠+펜탄)에 용해되나 아스팔텐 성분은 고체성분으로 침전된다. 이 때 0.45 μm 막 여과지가 장착된 가압여과장치를 이용하여 용매 용해분을 분리한 후 용매를 증발시키고 남은 성분은 말텐이며, 용매 불용분을 충분히 건조시키고 남은 성분이 아스팔텐이다.

2.2. 말텐의 분석

고비점화합물에 대한 비점분포의 정보를 알기 위하여

ASTM D 1160 방법[4]이 이용되어 왔으나, 이와 같은 방법은 복잡한 실험장치, 전처리 과정(탈수 및 탈기)을 거치는 동시에 많은 양의 시료와 감압상태에서 구한 증류곡선을 대기압상태의 진비점으로 환산하기 위한 복잡한 계산을 거쳐야 한다는 단점을 가지고 있다. 따라서 좀더 편리한 방법으로 가스크로마토그래프를 이용한 모사증류 방법이 제시되었으며[5], 그 후 1978년에 ASTM D 2887로 공식 채택되었다.

본 연구에서는 석유잔사유 중 말텐의 비점분포를 구하기 위하여 가스크로마토그래프를 이용한 모사증류 방법을 사용하였다. 사용된 가스크로마토그래프는 HP 5890이며, 사용된 컬럼은 비극성인 HP-1(25 m length, 0.2 mm I.D. and 0.33 μm film thickness)을 이용하였다. 가스크로마토그래프의 분석조건은 말텐성분을 구성하고 있는 화합물들의 비점을 고려하여 설정하였으며, 분석조건으로 온도를 313 K(1 min) → 20 K/min → 473 K(2 min) → 10 K/min → 613 K(30 min)으로 설정하였다.

말텐성분을 정성 및 정량분석을 하기 위하여 n-paraffin의 표준시료(Supelco, D 2887)를 이용하였다. 성분의 정성분석을 위해 상압잔사유의 분석조건과 동일한 조건에서 표준시료를 분석하였으며, 분석결과 각 성분에 대한 지연시간을 Fig. 1에 나타내었다. 정량하기 위하여 질량 백분율로 구성된 n-paraffin 표준시료의 피크에 대한 FID의 상대감도를 구하여 Table 1에 나타내었다. Fig. 1에서 보는 바와 같이 n-paraffin 성분들은 비점, 즉 탄화수소의 분자크기 순으로 분리됨에 따라 탄화수

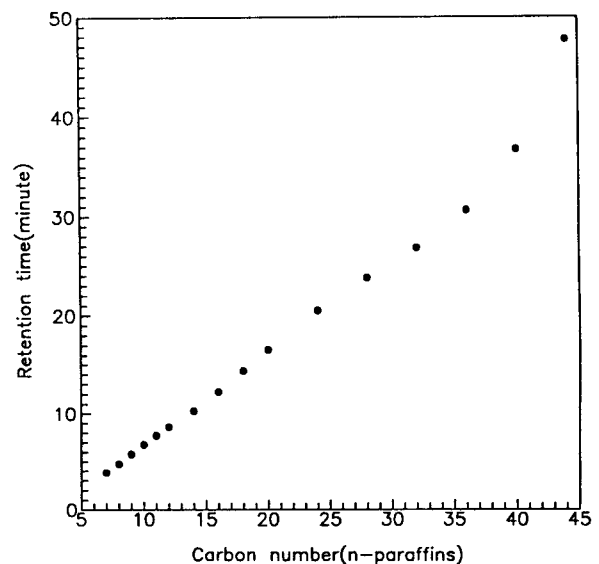


Fig. 1. The retention times according to the carbon numbers of standard sample.

Table 1. Relative FID Sensivities to n-paraffins of the D 2887 Quantative Calibration mix

n-Paraffin	Relative FID Sensitivity	n-Paraffin	Relative FID Sensitivity
C ₇ H ₁₆	0.975	C ₁₈ H ₃₆	0.941
C ₈ H ₁₈	1.033	C ₂₀ H ₄₂	0.898
C ₉ H ₂₀	1.086	C ₂₄ H ₅₀	0.780
C ₁₀ H ₂₂	1.069	C ₂₈ H ₅₈	0.677
C ₁₁ H ₂₄	1.076	C ₃₂ H ₆₆	0.566
C ₁₂ H ₂₆	1.067	C ₃₆ H ₇₄	0.469
C ₁₄ H ₃₀	1.027	C ₄₀ H ₈₂	0.454
C ₁₆ H ₃₄	0.981	C ₄₄ H ₉₀	0.450

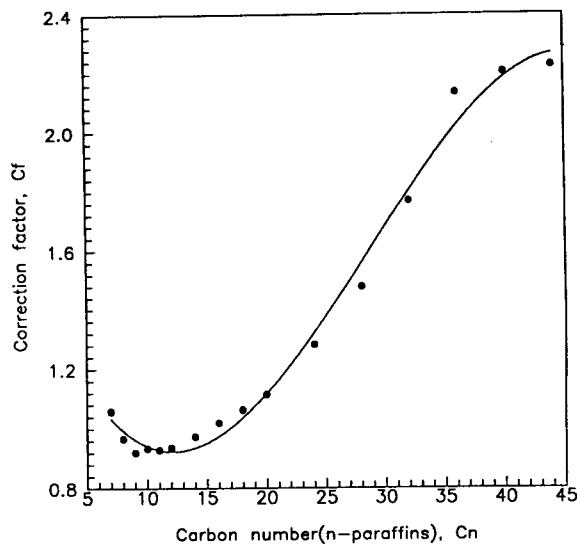


Fig. 2. Correction factor correlation for the compensation of FID sensitivities with the carbon number by n-paraffins by $Cf=1.61205-0.12432Cn+0.00649Cn^2-1.59 \times 10^{-5}Cn^3$.

소의 크기와 지연시간과의 대응되는 함수관계를 이용하여 크로마토그램의 피크면적을 질량으로 환산하여 비점 분포를 나타내었다. 피크면적을 질량으로 환산함에 있어 n-paraffin의 FID의 상대감도를 고려하여 상대감도 값의 역수를 취한 후 3차식으로 계산하여 각 피크에 해당되는 값을 곱하여 계산하였으며, 이때 계산된 3차식은 Fig. 2에 나타내었다. 최종적으로 이와 같은 절차를 이용하여 모사증류 방법을 이용하여 진비점 곡선을 구하였다.

2.3. 아스팔텐의 분석

아스팔텐의 분자량 분포를 측정하기 위하여 Waters사

(M/N : 501)의 겔침투크로마토그래피를 사용하였다. 시료분석에 사용된 정지상인 컬럼은 Ultrastaygel(7.8 mm I.D., 300 mm height and 500Å pore diameter)이며, 이동상은 THF를 사용하였으며, 용리속도는 컬럼길이에 따른 분석시간을 고려하여 0.8ml/min로 하였다. 시료의 전 처리는 0.5 μl 필터로 여과한 후 상온상태에서 Hamilton사 제품의 100 μl 시린지를 사용하여 주입하였다. 이때 아스팔텐의 분자량 분포는 Styrene을 표준시료로 하여 각각의 분자량에 대한 검량선을 작성한 후 계산하였다.

3. 추출공정의 모사 및 계산

3.1. 추출공정 모사

플래시 증류에서 기체상과 액체상은 평형상태를 이루고 있기 때문에 i 성분에 대하여 화학 포텐셜은 다음과 같은 관계식으로 표현할 수 있다.

$$\mu_i^V = \mu_i^L \quad i = 1, 2, 3, \dots, n. \quad (1)$$

이때 화학 포텐셜을 퓨게시티로 표현하면

$$\mu_i = RT \ln f_i + g(T) \quad (2)$$

으로 표현된다. 따라서 평형상태일때 기상과 액상의 퓨게시티는 같다.

$$f_i^V = f_i^L \quad (3)$$

여러종류의 상평형에서 각 상의 퓨게시티는 구성성분의 열역학적 물성치로 표현될 수 있으며 기체상의 i 성분에 대한 퓨게시티는 다음식과 같다.

$$f_i^V = y_i \phi_i P \quad (4)$$

또한 액체상의 퓨게시티는 다음식과 같다.

$$f_i^L = x_i \gamma_i(P^o, x_i) f_i^{oL} \exp \int_{P^o}^P \frac{V_i}{RT} dP \quad (5)$$

여기서 γ_i 는 표준압력에서 활동수 계수, f_i^{oL} 은 표준 상태에서 액체상의 퓨게시티, V_i 는 부분 몰부피이다.

초임계 유체 중 i 성분의 퓨게시티는 압축기체나 팽창된 액체 모델로 나타내고 있는데[6], 최근 대부분의 연구가 압축기체 모델내에서 좀더 발전된 상태방정식 및 혼합법칙을 개발하는데 주력하고 있다[7]. 따라서 기액 상평형의 경우 식(4)를 이용하면 기상과 액상의 퓨게

시티는 다음과 같이 표시할 수 있다.

$$f_i^V = y\phi_i^V P \quad (6)$$

$$f_i^L = x\phi_i^L P \quad (7)$$

따라서 상평형 법칙은 다음과 같이 표현될 수 있다.

$$x_i\phi_i^L = y\phi_i^V \quad (8)$$

기체와 액체에서 퓨개시티 계수를 구하기 위하여 비극성 물질이나 약간의 극성을 가진 물질의 상평형 예측에 용이한 Peng-Robinson(PR) 상태방정식[8]을 이용하였다.

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V^2 + uVb + wb^2} \quad (9)$$

여기서 u와 w는 특정 상태방정식을 구분해주는 상수인데, 예를들어 u=2, V=-1이면 PR 상태방정식을 나타낸다. 식(9)에서 매개변수들의 임계온도, 임계압력 및 이심인자 등으로 표시된다. 즉,

$$b = 0.07780 \left(\frac{RT_c}{P_c} \right) \quad (10)$$

$$a(T) = a(T_c) \alpha(T_r, \omega) \quad (11)$$

$$a(T_c) = 0.45724 \left(\frac{R^2 T_c^2}{P_c} \right) \quad (12)$$

$$\alpha^{1/2}(\omega) = 1 + m(1 - T_r^{1/2}) \quad (13)$$

$$m = 0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2 \quad (14)$$

3차 상태방정식인 식(9)를 압축인자($Z = \frac{PV}{RT}$)에 대하여 풀면 다음과 같다.

$$Z^3 - (1-B)Z^2 + (A-3B^2-2B)Z - (AB-B^2-B^3) = 0 \quad (15)$$

$$A = \frac{aP}{R^2 T^2} \quad (16)$$

$$B = \frac{bP}{RT} \quad (17)$$

PR 상태방정식에서 다성분 혼합물인 경우 a와 b에 대해 다음과 같은 혼합법칙 및 결합법칙을 도입하면 다음과 같다.

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij} \quad (18)$$

$$a_{ij} = (1 - \delta_{ij}) \sqrt{a_i a_j} \quad (19)$$

$$b = \sum_i \sum_j x_i x_j b_{ij} \quad (20)$$

$$b_{ij} = (1 - \eta_{ij}) \left(\frac{b_i + b_j}{2} \right) \quad (21)$$

여기서 δ_{ij} 와 η_{ij} 는 각각 이성분 상호작용 파라미터와 크기 파라미터를 나타낸다. 만약 3차 상태방정식에 한개의 파라미터, δ_{ij} 만을 사용한다면, 크기 파라미터 (η_{ij})는 영이므로 식(21)은 다음과 같은 직선적인 결합법칙으로 바뀐다.

$$b = \sum_i x_i b_i \quad (22)$$

상평형 자료를 계산하기 위해서는 퓨개시티 계수를 구해야 하는데 이것은 다음과 같은 기본적인 열역학 관계식으로부터 얻어진다[9].

$$RT \ln \phi_i = \int_V^\infty \left[\left(\frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T, v, n} - \frac{RT}{V} \right] dV - RT \ln Z \quad (23)$$

i 성분에 대한 퓨개시티 계수는 식(9)와 식(23)으로부터 다음과 같이 구할 수 있다.

$$\begin{aligned} \ln \phi_i = & \ln \frac{f_{i,j}}{x_{i,j} P} = -\ln(Z-B) + \frac{b_i}{b} (Z-1) \\ & + \frac{A}{B} \frac{1}{\sqrt{U^2-4W}} \left\{ -\frac{2\sum_j n_j a_{ij}}{an} + \frac{b_i}{b} \right\} \\ & \ln \left[\frac{2Z+UB+B\sqrt{U^2-4W}}{2Z+UB-B\sqrt{U^2-4W}} \right] \end{aligned} \quad (24)$$

상압잔사유-펜탄계 추출공정 계산시 등은 플래시 방법을 이용하였다. 등은 플래시 계산은 원료의 양, 원료의 조성, 온도 및 압력이 주어지는 경우 기상과 액상의 상대적인 양을 계산하는 방법[10]으로 전 흐름에서 물질 수지는 다음식과 같다.

$$\begin{aligned} F &= L + V \\ Fz_i &= Lx_i + Vy_i \end{aligned} \quad (25)$$

여기에서 F는 원료의 유량속도, V는 기상에서 유량속도, L은 액상에서 유량속도, z_i, y_i, x_i 는 각 성분에서의 물질유를 나타낸다.

이때 기액평형시 i 성분에 대한 평형상수 (K)는 다음과 같다.

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} \tag{26}$$

식(25)와 식(26)을 이용하여 x_i, y_i 에 대하여 풀면 다음과 같다.

$$x_i = \frac{z_i}{1 + (\frac{V}{F})(K_i - 1)} \tag{27}$$

$$y_i = \frac{K_i z_i}{1 + (\frac{V}{F})(K_i - 1)}$$

식(27)로부터 다음식을 유도할 수 있다.

$$f(\frac{V}{F}) = \sum_i [y_i - x_i] = 0 \tag{28}$$

$$= \sum_i \left\{ \frac{z_i(K_i - 1)}{1 + (\frac{V}{F})(K_i - 1)} \right\}$$

본 연구에서는 2상의 플래시 평형 계산시는 SS (Successive Substitution) 방법[11]을 이용하여 계산하였으며 계산방법은 다음과 같다. 1) 전 조성에 대한 예상초기 K 값을 정한다. 2) 최적화 방법을 이용하여 식(28)로부터 $\frac{V}{F}$ 를 계산한다. 3) 식(27)로부터 액상 및 기상 조성을 구한 후 상태방정식을 이용하여 각 성분에 대한 퓨개시티 계수를 구한다. 4) 액상 및 기상의 퓨개시티 계수를 이용하여 새로운 K 값을 정한다. 새로운 K 값과 예상초기 K 값을 비교하여 설정오차 범위내에 있으며 작업을 종료하나, 값을 벗어나면 다시 1)부터 시작한다.

3.2. 구성성분의 재분류 및 기상성분의 물성치 계산

상평형 계산시 복합 혼합물을 구성하고 있는 성분의 수를 무한히 증가시키에 따라 정확한 분석기술 및 많은 시간의 소모를 요하게 된다. 그러데 경험적으로 볼 때 [1], 복합 혼합물의 상평형 계산시 정확도는 순수성분수의 증가가 아니고 계산시 이용된 성분의 물리적 특성에 의하여 좌우된다. 또한 복합 혼합물을 구성하고 있는 순수성분을 적절히 재분류하여 단순화시키에 따라 정확도를 증가시킨다.

이에 따라 순수성분으로 구성된 복합 혼합물을 성상이 유사한 몇 개의 기상성분으로 분류하였으며, 이와 같은

Table 2. Properties of Atmospheric Residue Fractions Used for Regrouping Studies

Petroleum fraction	BP (K)		MW		SG ^{c)} (288/288 K)	Mol% of AR ^{d)}
	a)	b)	a)	b)		
C ₁₁	460	468	147	156	0.791	0.40
C ₁₂	481	489	161	170	0.802	2.12
C ₁₃	500	508	175	184	0.813	1.89
C ₁₄	520	526	190	198	0.824	1.94
C ₁₅	539	543	206	212	0.834	4.07
C ₁₆	556	560	222	226	0.841	4.04
C ₁₇	573	575	237	240	0.849	4.46
C ₁₈	586	590	251	254	0.854	4.91
C ₁₉	598	604	263	268	0.859	6.14
C ₂₀	611	617	275	282	0.864	6.02
C ₂₁	624	630	291	296	0.869	6.78
C ₂₂	630	642	305	310	0.874	6.62
C ₂₃	648	653	318	324	0.879	6.15
C ₂₄	659	664	331	338	0.883	5.25
C ₂₅	670	675	345	352	0.887	4.67
C ₂₆	681	685	359	366	0.891	4.16
C ₂₇	691	695	374	380	0.895	4.01
C ₂₈	701	705	388	394	0.898	3.79
C ₂₉	709	714	402	408	0.901	3.44
C ₃₀	719	723	416	422	0.904	3.19
C ₃₁	727	732	430	436	0.908	2.94
C ₃₂	736	741	444	450	0.911	2.84
C ₃₃	745	749	458	464	0.914	2.18
C ₃₄	752	756	472	478	0.916	2.05
C ₃₅	760	764	486	492	0.919	1.32
C ₃₆	767	771	500	506	0.921	1.08
C ₃₇	774	778	514	520	0.924	0.55
C ₃₈	781	785	528	534	0.926	0.47
C ₃₉	788	791	542	548	0.928	0.25
C ₄₀	795	798	556	604	0.930	0.10
C ₄₊ ^{e)}	1178	-	2500	-	1.168	2.18

- a) Generalized properties of petroleum C₁₂- group[17]
- b) Data of crude oil assumed by n-alkane(C_nH_{2n-2})
- c) Specific gravity from Katz's generalized properties[17]
- d) Mole percent for the atmospheric residue used in our studies
- e) C₄₊ is asphaltene fractions in atmospheric residue

방법을 기상성분 재분류(regrouping, lumping or pseudoization)라 한다. 복합 혼합물의 기액 상평형은 기상성분에 물리적 의미를 부여하여 실제 하나의 순수성분으로 고려하여 계산한다. 따라서 여러개로 분류된 기상성분은 복합 혼합물을 대표하는 구성성분으로 표현된다. Whitson이 개발한 해석적 재분류 기술[1]은 복잡한 순수성분으로 구성된 상압잔사유와 같은 탄화수소 화합물의 상평형 계산시 매우 효율적인 방법이다.

상압잔사유를 분석한 결과는 Table 2에 나타내었으며,

이 때 아스팔텐 성분은 하나의 성분으로 계산하였다. 상압잔사유를 적절한 수의 가상성분으로 재분류하기 위하여 Whitson의 재분류 방법을 이용하였다. Whitson의 재분류 절차에 따라 상압잔사유의 구성성분은 N_H 의 가상성분으로 분류할 수 있다.

$$N_H = 1 + 3.3 \log(N-n) \quad (29)$$

여기에서 N 및 n 은 상유잔사유 중 분자량이 가장 많은 성분 및 가장 적은 성분이다. Table 2의 분석결과를 이용하여 계산결과하면 N_H 는 6이었다. 각 그룹별 분자량 (N_I)은 다음식으로 계산하였다.

$$N_I = M_n \left(\frac{M_N}{M_n} \right)^{\left(\frac{1}{N_n} \right)} \quad I = 1, \dots, N_H \quad (30)$$

상압잔사유를 가상성분으로 분류한 다음 각 성분의 비점과 wt%를 계산하면 Table 3과 같다.

평형추출공정 계산모델 중 상태방정식을 이용할 때 가상성분의 임계온도 (T_c), 임계압력 (P_c), 이심인자 (ω)의 물성치가 필요하다. 일반적으로 순수성분에 대한 물성치는 많은 자료[7]가 보고되고 있지만 상압잔사유와 같은 복합 혼합물은 가상성분을 순수성분으로 처리하여 계산하기 때문에 여러가지 상관식을 이용하여 물성치를 계산하여야 한다. 석유혼합물의 경우 1930년대 비점과 비중을 이용하여 여러 가지 열역학적 물성치의 계산방법을 개발하였다[12]. 그 후 많은 연구자가 상관식을 개발하였으며 대체적으로 상관식은 다음과 같다. (1) mixing rule을 이용하는 방법[13], (2) 비점 (T_b)과 비중 (SG)의 상관식인 Watson 특성인자를 이용하는 방법[14], (3) 유효탄소수를 이용하는 방법[15], (4) 비점을 이용하여 방법[16] 등을 들 수가 있다.

본 연구에서는 재분류 방법에 의하여 상압잔사유를 몇 개의 가상성분으로 분류한 후 가상성분에 대한 비점

과 비중의 계산은 Kay's mixing rule[13]을 이용하였다. 본 계산방법은 상압잔사유를 탄소수에 따라 분류한[17] SCN(single carbon number) 그룹을 다시 성상이 유사한 그룹으로 분류한 MCN(multiple carbon number) 그룹, 즉, 가상성분의 물성치를 구하는 방법이다.

$$T_b = \sum \left(\frac{z_i}{z_l} \right) T_{bi} \quad (31)$$

$$SG = 1.0 / \left[\sum (f_{wi}/f_w) / SG_i \right] \quad (32)$$

여기에서 z_i 와 f_{wi} 는 SCN에서, z_l 과 f_w 는 MCN에서 몰분율과 무게분율이다.

임계온도 (T_c), 임계압력 (P_c), 이심인자 (ω) 및 분자량 (M_w)은 Kesler-Lee의 상관식[16]을 이용하였다.

$$\begin{aligned} T_c &= 341.7 + 811SG \\ &+ (0.4244 + 0.1174SG)T_b \\ &+ (0.4669 - 3.2623SG) \times 10^5 / T_b \end{aligned} \quad (33)$$

$$\begin{aligned} \ln P_c &= 8.3634 - 0.0566/SG \\ &- (0.24244 + 2.2898/SG + 0.11857/SG^2) \\ &\times 10^{-3} T_b + (1.4685 + 3.648/SG \\ &+ 0.47227/SG^2) \times 10^{-7} T_b^2 \\ &- (0.42019 + 1.6977/SG^2) \times 10^{-10} T_b^3 \end{aligned} \quad (34)$$

$$\begin{aligned} \omega &= (\ln P_{br} - 5.92714 + 6.09648/T_{br} \\ &+ 1.28862 \ln T_{br} - 0.169347 T_{br}^6) / \\ &(15.2518 - 15.6875/T_{br} - 13.4721 \ln T_{br} \\ &+ 0.43577 T_{br}^6) \quad (\text{for } T_{br} < 0.8) \end{aligned} \quad (35)$$

$$\begin{aligned} \omega &= -7.904 + 0.1352K \\ &- 0.007465K^2 + 8.359 T_{br} \\ &+ (1.408 - 0.01063K) / T_{br} \quad (\text{for } T_{br} > 0.8) \end{aligned} \quad (36)$$

$$\begin{aligned} MW &= -12272.6 + 9486.4SG \\ &+ (4.6523 - 3.3287SG)T_b \\ &+ (1 - 0.77084SG - 0.02058SG^2) \\ &\times (1.3437 - 720.79/T_b) \\ &\times 10^7 / T_b + (1 - 0.80882SG + 0.02226SG^2) \\ &\times (1.8828 - 181.98/T_b) \times 10^{12} / T_b^3 \end{aligned} \quad (37)$$

Table 3. Boiling Point Distribution of Pseudocomponents Generated for Representing

Feedstocks	Pseudocomponents	Boiling point range (K)	wt%
Atmospheric residue	Pseudocomponent 1	440 ~ 520	3.00
	Pseudocomponent 2	521 ~ 539	2.28
	Pseudocomponent 3	540 ~ 556	2.44
	Pseudocomponent 4	557 ~ 573	2.88
	Pseudocomponent 5	574 ~ 530	23.15
	Pseudocomponent 6	> 631	66.25

Table 4. Regrouping Thermodynamic Properties of Atmospheric Residue

Oil	SG	T_b	P_c	T_c	V_c	ω	MW
F1 oil	0.811	497	2.1	678	0.73	0.49	181
F2 oil	0.834	539	1.8	718	0.85	0.56	206
F3 oil	0.841	556	1.7	733	0.90	0.59	222
F4 oil	0.849	573	1.6	749	0.96	0.63	237
F5 oil	0.865	611	1.4	782	0.11	0.74	281
F6 oil	0.909	719	1.0	874	0.15	1.17	410

SG : specific gravity(289/289K) T_b : boiling point(K)
 P_c : critical pressure(MPa) T_c : critical temperature(K)
 ω : acentric factor V_c : critical volume(ℓ/gmole)
 MW : molecular weight(g/mol)

Fraction of atmospheric residue feedstocks

F1 oil : $C_{11} \sim C_{14}$ (3.00 wt%)
 F2 oil : C_{15} (2.28 wt%)
 F3 oil : C_{16} (2.44 wt%)
 F4 oil : C_{17} (2.88 wt%)
 F5 oil : $C_{18} \sim C_{22}$ (23.15 wt%)
 F6 oil : $\geq C_{23}$ (66.25 wt%)

여기에서 T_b, T_c, P_b, P_c 는 끓은점(아래첨자 b) 및 임계점(아래첨자 c)에서 온도 및 압력, $T_{br} = T_b/T_c$, $P_{br} = P_b/P_c$, K 는 Watson의 특성인자, MW 는 분자량이다. 상압잔사유를 재분류하여 가상성분의 물성치 계산결과는 Table 4에 나타내었다.

3.3. 상압잔사유-펜탄계 추출공정 계산 방법

조업조건에서 플래시 계산을 하기 위하여 초기 반응기에 주입된 상압잔사유와 펜탄의 양을 정확히 알아야 한다. 그러나 본 연구에서 이용한 추출 시스템은 초기 반응기에 주입된 펜탄의 양을 측정할 수 없기 때문에 반응기내의 초기 총괄조성은 가정에 의하여 계산하였다. 초기 총괄조성 중 펜탄의 조성은 펜탄과 원료유의 혼합에 의한 부피변화가 없다는 가정하에서 반응기 내의 부피로 계산하였다.

1단 추출공정에서 추출상의 조성은 초기 플래시 계산에 의해서 구해진다. 또한 1단 추출공정에서 반응기 상단으로 배출되는 펜탄과 오일성분은 실험에 의하여 측정된 후, 오일성분은 모사증류에 의해 분석한다. 이와 같은 결과를 가지고 추출상에서 계산치와 실험치를 비교하였다.

Table 5. Carbonic Phase Compositions Predicted by Phase Behavior Calculation Using the PR Equation of State for Atmospheric Residue-pentane Extraction at 4.4 MPa and 483 K

(Unit : Mol%)

Cumulative Pentane (grams)	Pentane	F1 Oil	F2 Oil	F3 Oil	F4 Oil	F5 Oil	F6 Oil
35	93.54	0.98	0.71	0.55	0.51	1.84	1.87
70	94.22	0.88	0.63	0.49	0.46	1.65	1.67
105	95.12	0.74	0.54	0.42	0.39	1.39	1.40
140	95.30	0.71	0.52	0.40	0.37	1.34	1.36
175	95.61	0.67	0.48	0.37	0.35	1.25	1.27

1단 추출공정에서 배출된 물질의 양은 추출기내에서 부피기준으로 환산하여 2단 추출공정의 총괄조성 계산시 이용된다. 즉, 1단 추출공정에서 배출된 펜탄과 오일은 부피기준으로 계산하여 2단 추출공정의 시스템 조건에 있어 새로운 펜탄으로 채워진다. 펜탄과 오일의 물질수지는 2단 추출공정의 플래시 계산에 있어 원료성분(총괄조성)으로 이용한다. 연속적인 조업공정에 이와 같은 계산방법을 반복적으로 적용한다. 상압잔사유의 추출공정에 있어 모사의 계산절차에 대한 자세한 과정은 부록과 같다.

4. 실험결과 및 고찰

실험결과와 모사의 비교는 상압잔사유의 추출시 압력 4.4MPa, 온도 483K에서 수행하였다. 이 때 펜탄용매를 이용한 상압잔사유로부터 경질 탄화수소 추출시 실험치는 백 등의 논문[2]으로부터 얻었다.

추출실험에 있어서 추출상의 조성은 시간에 따라 연속적으로 변하므로 본 연구에서도 1시간이 경과함에 따라 추출상을 플래시 계산한 후 실험치와 비교하였다. Table 5는 4.4MPa, 483K에서 5시간 경과(펜탄 용매 175g 소비시)하는 동안 1시간마다 플래시 계산한 값이다. 플래시 계산치와 실험치의 비교는 1시간 경과(first), 3시간 경과(middle), 5시간 경과(last)할 때 계산된 값을 Table 6에 나타내었다. 이와 같은 플래시 계산시 계산과정에서 발생하는 오차로는 재분류 방법 과정, 가상성분의 물성치 계산, 펜탄과 추출오일의 밀도계산, 추출공정을 정확히 나타내기 위해 수행된 플래시 계산시 누출시

Table 6. Comparison of the Experimental Extracted Phase Compositions with the Phase Behavior Calculations for Atmospheric Residue-pentane Extraction at 4.4 MPa and 483 K

(Unit : Mol%)

	Initial Overall Compositions	First Extraction Window		Middle Extraction Window		Last Extraction Window	
		Exp	Cal	Exp	Cal	Exp	Cal
		n-Pentane	76.18	92.99	93.54	94.48	95.12
F1 Oil	2.34	0.93	0.98	0.74	0.74	0.57	0.67
F2 Oil	1.37	0.60	0.71	0.48	0.54	0.37	0.48
F3 Oil	1.26	0.50	0.55	0.39	0.42	0.31	0.37
F4 Oil	1.31	0.44	0.51	0.35	0.39	0.27	0.35
F5 Oil	7.48	1.92	1.84	1.51	1.39	1.17	1.25
F6 Oil	10.06	2.62	1.87	2.05	1.40	1.61	1.27

Exp : Experimental data

Cal : Data predicted from phase behavior calculation

간의 적용 등을 들 수 있다.

Table 5에서 실험치와 계산치를 비교할 때 플래시 계산시 위와 같은 오차를 고려한다면 비교적 잘 일치함을 보이고 있다. 이와 같이 비교적 잘 일치함을 보이는 것은 본 연구에서 플래시 계산시 사용된 모델인 PR 상태 방정식[8]은 비극성이며 약간의 극성을 가진 복합 혼합물의 계산을 위해 개발된 모델이므로, 추출실험에서 시료로 사용된 상압잔사유는 비극성 화합물인 n-Paraffin 이 주요성분으로 구성되어 있기 때문이라 판단된다.

5. 결 론

모사증류에 의한 상압잔사유의 진비점 계산은 매우 효과적으로 고비점 화합물을 분석할 수 있는 방법이다. 또한 탄소수별로 분석된 상압잔사유를 재분류 방법을 이용하여 몇 개의 가상성분으로 분리한 후 등은 플래시 계산에 의한 추출공정을 모사한 결과 실험치와 계산치가 잘 일치함을 보이고 있다. 이는 계산절차를 단순히

하기 위하여 복합혼합물로 구성된 상압잔사유를 몇개의 유사한 성분으로 분류한 결과이며, 추출공정 모사에서 이용한 PR 방정식은 상압잔사유와 같은 비극성 화합물의 계산에 적합하기 때문이다.

참 고 문 헌

1. C. H. Whitson, SPEJ, 23, 683(1983).
2. 백일현, 김춘호, 김동식, 김성현, 홍성선, 이동규, 공업화학 6, 175(1995).
3. D. Wallace, D. Henry, K. Pongar, and D. Zimmerman, Fuel, 66, 44(1987).
4. ASTM 1160, Philadelphia, U.S.A.(1983).
5. J. C. Worman and L. E. Green, Analytical Chemistry, 37, 1620(1965).
6. M. E. Paulaitis, V. J. Krukonis, and R. C. Reid, Rev. Chem. Eng., 1, 179(1983).
7. M. E. Mackay and M. E. Paulaitis, Ind. Eng. Chem. Fundam., 18, 149(1979).
8. D. Y. Peng and D. B. Robinson, Ind. Eng. Chem. Fundam., 15, 59(1976).
9. J. M. Prausnitz, R. N. Lichtenthaler, and E. G. De Azevedo, Prentice Hall Inc., "Molecular Thermodynamics of Fluid Phase Equilibria", Englewood Cliffs, NJ, U.S.A.(1986).
10. E. J. Hoffman, Chemical Engineering Science, 23, 957(1968).
11. R. Nutakki, Ph.D. Dissertation, Stanford University, California, U.S.A.(1991).
12. R. L. Smith and K. M. Watson, Ind. and Eng. Chem., 29, 1408(1937).
13. W. B. Kay, Ind. and Eng. Chem., 28, 1014(1935).
14. M. R. Riazi and T. E. Daubert, Ind. Eng. Chem. Res., 26, 755(1987).
15. J. D. Chase, CEP, April, 63(1984).
16. B. I. Lee and M. G. Kesler, AIChE J., 21, 510, (1975).
17. D. L. Katz and A. Firoozabadi, J. Pet. Tech., 30, 1649(1978).

부록 : 추출공정 계산 과정

[1st extraction window ; 1 hour]

총괄 조성(Overall(Feed) compositions)

첫번째 플래시 계산을 하기 위하여 총괄 조성의 계산은 초기에 반응기에 주입된 반응물의 조성으로 계산하였다.

$$100 \text{ g atmospheric residue} \xrightarrow[\text{(= 0.6899 g/cm}^3\text{)}]{d \text{ 4.4 MPa, 483 K}} 145 \text{ cm}^3$$

$$\text{pentane(cm}^3\text{)} = (\text{autoclave free volume} - \text{atmospheric residue}) = 448 - 145 = 303 \text{ (cm}^3\text{)}$$

$$303 \text{ cm}^3 \text{ pentane} \xrightarrow[\text{(= 0.2407 g/cm}^3\text{)}]{d \text{ 4.4 MPa, 483 K}} 72.93 \text{ g}$$

$$\text{-----} \rightarrow 1.0129 \text{ mol (76.18 mol\%)}$$

$$5.63 \text{ (g) F1 oil} \xrightarrow[\text{MW} = 181]{\text{-----}} 0.0311 \text{ mol (2.34 mol\%)}$$

$$3.75 \text{ (g) F2 oil} \xrightarrow[\text{MW} = 206]{\text{-----}} 0.0182 \text{ mol (1.37 mol\%)}$$

$$3.73 \text{ (g) F3 oil} \xrightarrow[\text{MW} = 222]{\text{-----}} 0.0168 \text{ mol (1.26 mol\%)}$$

$$4.12 \text{ (g) F4 oil} \xrightarrow[\text{MW} = 237]{\text{-----}} 0.0174 \text{ mol (1.31 mol\%)}$$

$$27.95 \text{ (g) F5 oil} \xrightarrow[\text{MW} = 281]{\text{-----}} 0.0995 \text{ mol (7.48 mol\%)}$$

$$54.82 \text{ (g) F6 oil} \xrightarrow[\text{MW} = 410]{\text{-----}} 0.1337 \text{ mol (10.06 mol\%)}$$

여기에서,

F1 oil(Pseudocomponent 1) : C₁₁ ~ C₁₄ fraction of extracted oil

F2 oil(Pseudocomponent 2) : C₁₅ fraction of extracted oil

F3 oil(Pseudocomponent 3) : C₁₆ fraction of extracted oil

F4 oil(Pseudocomponent 4) : C₁₇ fraction of extracted oil

F5 oil(Pseudocomponent 5) : C₁₈ ~ C₂₂ fraction of extracted oil

F6 oil(Pseudocomponent 6) : \geq C₂₃ fraction of extracted oil

추출상의 조성(Carbonic(Vapor) phase compositions)

1단의 추출공정에서 상압잔사유 추출실험시 추출상의 조성(SIMDIS 이용)은 다음과 같다.

$$35.0 \text{ (g) entane collected} \text{-----} \rightarrow 0.4860 \text{ mol (92.99 mol\%)}$$

$$0.88 \text{ (g) F1 oil extracted} \text{-----} \rightarrow 0.0049 \text{ mol (0.93 mol\%)}$$

$$0.65 \text{ (g) F2 oil extracted} \text{-----} \rightarrow 0.0032 \text{ mol (0.60 mol\%)}$$

$$0.58 \text{ (g) F3 oil extracted} \text{-----} \rightarrow 0.0026 \text{ mol (0.50 mol\%)}$$

$$0.55 \text{ (g) F4 oil extracted} \text{-----} \rightarrow 0.0023 \text{ mol (0.44 mol\%)}$$

$$2.81 \text{ (g) F5 oil extracted} \text{-----} \rightarrow 0.0100 \text{ mol (1.92 mol\%)}$$

$$5.59 \text{ (g) F6 oil extracted} \text{-----} \rightarrow 0.0136 \text{ mol (2.62 mol\%)}$$

1단의 추출공정에서 플래시 계산 후 추출상의 조성은 다음과 같다.

$$\text{pentane} \rightarrow 93.54 \text{ mol\%}$$

$$\text{F1 oil} \rightarrow 0.98 \text{ mol\%} \text{ (= 9.59 wt\%} \rightarrow 1.06 \text{ g} \rightarrow 0.0059 \text{ mol)}$$

$$\text{F2 oil} \rightarrow 0.71 \text{ mol\%} \text{ (= 7.90 wt\%} \rightarrow 0.88 \text{ g} \rightarrow 0.0043 \text{ mol)}$$

$$\text{F3 oil} \rightarrow 0.55 \text{ mol\%} \text{ (= 6.60 wt\%} \rightarrow 0.73 \text{ g} \rightarrow 0.0033 \text{ mol)}$$

$$\text{F4 oil} \rightarrow 0.51 \text{ mol\%} \text{ (= 6.53 wt\%} \rightarrow 0.72 \text{ g} \rightarrow 0.0030 \text{ mol)}$$

$$\text{F5 oil} \rightarrow 1.84 \text{ mol\%} \text{ (= 27.94 wt\%} \rightarrow 3.09 \text{ g} \rightarrow 0.0110 \text{ mol)}$$

$$\text{F6 oil} \rightarrow 1.87 \text{ mol\%} \text{ (= 41.44 wt\%} \rightarrow 4.58 \text{ g} \rightarrow 0.0112 \text{ mol)}$$

여기에서,

$$(wt\%)_i = \frac{(MW)_i (mol\%)}{M_{total}}$$

for extracted oil

$$M_{total} = (MW)_1(mol\%)_1 + (MW)_2(mol\%)_2 + \dots + (MW)_6(mol\%)_6$$

[2nd extraction window ; 1 hour]

총괄 조성(Overall(Feed) composition)

1단 공정에서 11.06 g의 탄화수소 오일과 35.0 g의 pentane이 반응기에서 분리기로 이동하였다. 이와 같은 양은 추출기내에서 부피기준으로 환산하면 다음과 같다.

$$11.06 \text{ (g)} / 0.6887 \text{ (g/cm}^3\text{)} = 16.06 \text{ (cm}^3\text{)}$$

$$35.00 \text{ (g)} / 0.2407 \text{ (g/cm}^3\text{)} = 145.41 \text{ (cm}^3\text{)}$$

추출상의 전체부피 = 161.47 (cm³)

시스템 압력(4.4 MPa)을 유지하기 위하여 1단 공정에서 기상으로 유출된 부피[161.47 (cm³)]가 새로운 펜탄으로 채워진다면, 1단 공정 중 반응기에 주입된 펜탄의 양은 다음과 같이 계산된다.

$$161.47 \text{ cm}^3 \times d_{4.4 \text{ MPa}, 483 \text{ K}} (= 0.2407 \text{ g/cm}^3) = 38.87 \text{ g}$$

이에 따라 1단공정에서 추출상의 물질수지는 다음과 같다.

초기 충전된 펜탄 + 1단 공정에서 충전된 펜탄
 - 1단공정에서 유출된 펜탄 = 2단 공정의 총괄 초기 조성 중 펜탄

$$72.93\text{g} + 38.87\text{g} - 35.00\text{g} = 76.80\text{g} = 1.0667 \text{ mol}$$

결국 2단공정의 플래시 계산을 위한 총괄 초기조성은 다음과 같이 계산된다.

pentane remaining = 1.0667 mol (79.33 mol%)

F1 oil remaining = (0.0311 - 0.0059) mol
 = 0.0252 mol (1.88 mol%)

F2 oil remaining = (0.0182 - 0.0043) mol
 = 0.0139 mol (1.03 mol%)

F3 oil remaining = (0.0168 - 0.0033) mol
 = 0.0135 mol (1.00 mol%)

F4 oil remaining = (0.0174 - 0.0030) mol
 = 0.0144 mol (1.07 mol%)

F5 oil remaining = (0.0995 - 0.0110) mol
 = 0.0885 mol (6.58 mol%)

F6 oil remaining = (0.1337 - 0.0112) mol
 = 0.1225 mol (9.11 mol%)

추출상의 조성(Carbonic(Vapor) phase composition)

2단 공정에서 기상의 조성은 Peng-Robinson 상태방정식을 이용하여 플래시 계산을 한 결과는 다음과 같다.

pentane → 94.22 mol%

F1 oil → 0.88 mol%
 (= 9.59 wt% → 0.95 g → 0.0052 mol)

F2 oil → 0.63 mol%
 (= 7.90 wt% → 0.78 g → 0.0038 mol)

F3 oil → 0.49 mol%
 (= 6.60 wt% → 0.65 g → 0.0029 mol)

F4 oil → 0.46 mol%
 (= 6.53 wt% → 0.65 g → 0.0027 mol)

F5 oil → 1.65 mol%
 (= 27.94 wt% → 2.76 g → 0.0098 mol)

F6 oil → 1.67 mol%
 (= 41.44 wt% → 4.10 g → 0.0100 mol)

여기에서,

$$(wt\%)_i = \frac{(MW)_i (mol\%)}{M_{total}}$$

for extracted oil

$$M_{total} = (MW)_1(mol\%)_1 + (MW)_2(mol\%)_2 + \dots + (MW)_6(mol\%)_6$$

총괄 초기조성과 추출상의 조성을 계산하기 위한 이와 같은 절차는 모든 공정에 반복적으로 이루어진다.