

Crude N₂O로부터 정제된 N₂O 분리공정에 관한 연구

조정호[†] · 이택홍* · 박종기**

동양대학교 생명화학공학과
750-711 경북 영주시 풍기읍 교촌동 1
*호서대학교 화학공학과
336-395 충남 아산시 배방면 세출리 산29-1
**한국에너지기술연구원
305-343 대전시 유성구 장동 72-1
(2005년 4월 18일 접수, 2005년 5월 13일 채택)

A Study on the N₂O Separation Process from Crude N₂O

Jungho Cho[†], Taekhong Lee* and Jongki Park**

Department of Chemical Engineering, DongYang University, 1, Kyochon-dong, Poongki-eup, Youngju, Kyungbook 750-711, Korea

*Department of Chemical Engineering, Hoseo University, San 29-1, Sechul-ri, Baebang-myun, Asan, Choongnam 336-795, Korea

**Korea Institute of Energy Research, 72-1, Jang-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-343, Korea

(Received 18 April 2005; accepted 13 May 2005)

요 약

액상의 아산화질소(N₂O) 혼합물은 주요 불순물로서 공기, 일산화탄소, 수분, 이산화탄소와 NO_x 성분을 포함하고 있다. 저온에서 고체화하여 고 순도의 N₂O를 얻어내는 것은 위험하다고 알려져 있다. 본 연구에서는 연속식 증류공정에 기초하여 고 순도의 N₂O 제품을 얻어내는 새로운 방법을 소개하였다. 99.999% 이상의 고 순도의 N₂O 제품을 얻어낼 수 있는 연속식 증류공정을 모델화하기 위하여 intalox wire guaze 타입의 SCH-80S의 충전탑을 사용하였다. Peng-Robinson 상태방정식을 사용하여 연속식 증류탑과 냉동 사이클을 모사하였다. 본 연구에서 수행한 전산모사 결과는 상용성 화학공정모사기인 Aspen Plus로 모사한 결과와 매우 잘 일치함을 알 수 있었다.

Abstract – Liquid phase nitrous oxide (N₂O) contains air, carbon monoxide, water, carbon dioxide and NO_x as main impurities. It is known to be very dangerous to obtain a very pure N₂O product by using solidification at low temperature. In this study a new method to obtain a high purity of N₂O product based on a continuous distillation process was introduced. For the modeling of the continuous distillation process to obtain a product having a purity over 99.999 % of N₂O stream, Intalox wire gauze packing- No. SCH-80S gauze packing column was used. Peng-Robinson equation of state was used for the modeling of the continuous distillation process and refrigeration system. Computational results performed in this work showed a good agreement with Aspen Plus simulation results.

Key words: Nitrous Oxide, Continuous Distillation, Modeling, Peng-Robinson Equation of State

1. 서 론

N₂O는 디스플레이 및 반도체 산업에서 주로 사용되고 있으며, 흡입용 마취제[1]와 로켓 연료용 첨가제[2], 화장품[2], 식품[2] 또는 의약산업[3]에서 분무용 추진제로서 광범위하게 사용되고 있으며 기본적인 물성치들은 Table 1에 나타내었다.

N₂O는 반도체 소자의 박막형성에 있어서 박막특성을 높이는 데 사용되기도 한다. 또한 silicon oxide 및 silicon oxinitride와 같은 증착 필름용 화학증착(CVD) 공정 가스로서 이용된다. 고 순도의 N₂O

가스를 요구하는 것은 웨이퍼의 오염으로 인하여 최종 생성물의 수율의 저하를 초래하는 기타 유해효과를 방지하는데 있어서 중요하다.

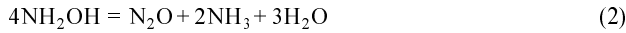
Table 1. The basic properties of N₂O

Properties	Value
Normal boiling point (K)	184.700
Critical temperature (K)	309.600
Critical pressure (kPa)	7,244.700
Critical volume (m ³ /k-mole)	0.0974
Acentric factor	0.160
Heat of formation (kJ/k-mole)	81,600.700
Free energy of formation (kJ/k-mole)	10,3707

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: jhcho@phenix.dyu.ac.kr

기 때문에 현재는 99.999% 이상의 순도를 요구하고 있으며 점점 더 고 순도의 N₂O 가스를 요구하고 있는 실정이다.

N₂O는 공업적으로 질산암모늄(NH₄NO₃)의 열분해(식 (1)), 질산염 및 아질산염의 감수 및 수산화아민의 분해(식 (2)) 등의 방법으로 합성되고 있다.



N₂O 분리공정 및 냉동시스템의 모델링을 위한 열역학적인 기액 상평형 모델식으로는 Peng-Robinson[4] 상태방정식을 사용하였으며 순수성분의 온도에 따른 증기압을 잘 추산하기 위해서 Twu 등[5]이 제안한 새로운 alpha form을 사용하였다. 한편 혼합물의 K-value를 잘 추산하기 위해서 각각의 이성분계 기액 상평형 실험 데이터를 잘 추산할 수 있도록 열역학적인 이성분계 상호작용 매개변수의 회귀분석을 수행하여 최적의 매개변수를 결정하였다.

연속식 증류탑에서 고 순도의 N₂O를 분리해 내기 위해서 충전제(Intalox wire gauze packing - No: SCH-80S gauze)를 사용하였으며, 증축기의 조업 온도인 278.15 K를 맞추기 위해서 환경 친화적 대체냉매인 R125를 사용하여 268.15 K로 냉매를 공급하기 위한 냉동사이클을 구성하였다. 위와 같은 설계 결과를 가지고 실제 프로세스를 구성하기 조합한 결과 N50 (99.999%) 이상의 순도를 갖는 고 순도의 N₂O 제품을 연속적으로 생산할 수 있었다. 본 연구에서는 원료 N₂O로부터의 수분 제거는 분자흡착제를 사용하여 10 ppb 미만으로 제거하였으므로 분리공정에서는 포함시키지 않았다.

2. 이 론

H₂, O₂, N₂, CO, CO₂, H₂O 및 CH₄와 같은 불순물로부터 증류공정을 통하여 고 순도의 N₂O 성분을 분리해 내기 기액 상평형 추산을 위한 열역학 모델식으로 다음과 같은 Peng-Robinson 상태방정식을 사용하였다.

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v(v+b)-b(v-b)} \quad (5)$$

식 (5)에서 a와 b는 각각 energy parameter와 size parameter로써 다음의 식 (6)-(8)과 같이 나타낼 수 있다.

$$a = a(T_c, T_c) \cdot \alpha(T_r) \quad (6)$$

$$a(T_c, T_c) = 0.45724 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad (7)$$

$$b = 0.7780 \frac{RT_c}{P_c} \quad (8)$$

한편 식 (6)에서 a(T_r)은 alpha form으로써 순수성분의 온도에 따른 증기압을 잘 추산하기 위해서 Twu 등이 alpha form의 계수들을 각 성분의 온도에 따른 증기압 실험 데이터를 회귀분석하여 성분 고유의 값으로 정하였으며 다음의 식 (9)으로 나타낸다.

$$a(T_r) = T_r^{2(C_2-1)} \exp[C_1(1-T_r^{2C_2})] \quad (9)$$

N₂O, H₂, O₂, N₂, CO, CO₂ 및 CH₄ 각 성분들에 대한 식 (9)의 alpha form의 계수들은 Table 2에 나타내었다. 또한 혼합물에 대한

Table 2. Coefficients in Twu's alpha form

Component	C ₁	C ₂	C ₃
N ₂ O	0.1626	0.8345	-
H ₂	0.9267	4.2324	0.1200
O ₂	1.8858	3.7551	0.0922
N ₂	0.5764	0.9093	0.6765
CO	0.0746	0.8722	2.2365
CO ₂	0.2047	0.8197	-
CH ₄	0.1195	0.9040	-

Table 3. Binary interaction parameters in Peng-Robinson equation of state mixing rules

Component 'i'	Component 'j'	k _{ij}
N ₂ O	O ₂	0.0478
N ₂ O	N ₂	-0.0110
N ₂ O	CO ₂	0.0048
N ₂ O	CH ₄	0.0256
H ₂	N ₂	-0.0300
H ₂	CO	0.0900
H ₂	CO ₂	-0.1622
H ₂	CH ₄	0.0160
O ₂	N ₂	-0.0119
O ₂	CH ₄	0.0500
N ₂	CO	0.0120
N ₂	CO ₂	-0.0170
N ₂	CH ₄	0.0350
CO	CO ₂	-0.0300
CO	CH ₄	0.0300
CO ₂	CH ₄	0.0919

energy parameter와 size parameter는 아래의 식 (10)에서 식 (12)와 같은 혼합규칙을 사용하였으며 각각의 이성분계에 대한 이성분계 상호작용 매개변수 값들은 Table 3에 나타내었다.

$$a_{mix} = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij} \quad (10)$$

$$b_{mix} = \sum_i x_i b_i \quad (11)$$

$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j (1 - k_{ij})} \quad (12)$$

위의 식 (12)은 van der Waals one fluid 혼합규칙을 나타내며 k_{ij}는 각각의 이성분계 기액 상평형 실험데이터를 가장 잘 추산할 수 있는 최적의 이성분계 상호작용 매개변수를 나타낸다. 혼합물 중의 i성분의 퓨개시티 계수를 구하기 위해서 다음의 식 (13)을 이용하였다.

$$\ln \hat{\phi}_i = \frac{b_i}{b} (z-1) - \ln \frac{P(v-b)}{RT} + \frac{a}{2\sqrt{2}bRT} \left(\frac{\sum_l x_l a_{li}}{a} - \frac{b_i}{b} \right) \ln \frac{v + (1-\sqrt{2})b}{v + (1+\sqrt{2})b} \quad (13)$$

액상과 기상의 엔탈피의 추산을 위하여 아래의 식 (14)과 식 (15)을 이용하였다.

$$H^{liquid} = \sum_{i=1}^N x_i H_i^{liq} + H^{ex} \quad (14)$$

$$H^{vapor} = \sum_{i=1}^N x_i \Delta H_i^{vap} + H^{liq} \quad (15)$$

위의 식 (14)는 포화 액체 상태의 엔탈피 계산으로써 온도의 함수인데, 이는 각 성분의 조성과 주어진 온도 조건하에서 순수 성분 i 의 몰당 엔탈피이다. 그리고 두 번째 항은 액체 혼합물을 섞었을 때, 순수 성분들의 물성치의 단순한 합이 아니므로 이를 보정해 준 것이다. 또한 식 (15)는 기체 혼합물의 엔탈피를 표현한 것으로서 포화 액체 상태의 엔탈피에 각 성분의 증발잠열과 그 성분의 조성을 곱해서 각각의 성분들이 기여하는 값을 더한 것이다.

Peng-Robinson 상태방정식과 같은 삼차형 상태방정식은 액체의 밀도 추산에 정확성이 많이 떨어지는 것으로 알려져 있다[6]. 따라서 본 연구에서는 액상의 밀도 추산을 위해서 식 (16)과 같은 API method를 사용하였다[7].

$$\rho_{act}^L = \rho_{60}^L \left(\frac{C_{act}}{C_{60}} \right) \quad (16)$$

여기에서:

ρ_{act}^L = 액체의 실제 밀도

ρ_{60}^L = 60°F에서 액체의 밀도

C_{act} = 실제 값에 대한 보정 인자

C_{60} = 60°F에서의 보정 인자를 나타낸다.

3. N₂O 분리공정 모델링

연속식 증류공정을 통하여 고 순도의 N₂O 제품을 생산해 내기 위한 공정 개요도는 다음의 Fig. 1에 나타내었다. 원료의 조성과 온도, 압력 및 유량 조건은 아래의 Table 4에 요약해 놓았다.

일반적인 증류 단 주위의 물질 및 에너지 흐름을 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2에서 V_p , L_p , S_{vp} 그리고 S_{lp} 는 각각 p단계에서 나가는 기상, 액상 그리고 기상 side stream, 액상 side stream의 몰유량이고 F_p 는 p단에 공급되는 유량이다. y_p , x_p 그리고 z_{fp} 는 각각 V_p , L_p 그리고 F_p 에 함유된 성분의 몰분율 벡터이다. H_p , h_p 그리고 h_{fp} 는 각각 V_p , L_p 그리고 F_p 의 몰당 엔탈피이고 q_p 는 외부에서 p단에 공급되는 열량이다. Fig. 2에 나타난 바와 같이 단의 번호는 탑정에서 탑저로 증가하게 하였으며 편의상 탑정의 첫 번째 단을 1번으로 하였다.

기상과 액상간의 농도를 연결시켜 주는 것은 상평형 관계식인데 이는 증류탑 모델링에 있어서 매우 중요한 것이다. 기상과 액상이 서로 평형상태라고 가정하면 p단을 떠나는 성분 j 의 기상 유량, $v_{j,p}$ 와 기상 side stream, $s_{v,j,p}$ 는 각각 다음의 식 (17)과 식 (18)과 같이 표현된다.

$$v_{j,p} = \frac{K_{j,p} V}{L_p} l_{j,p} \quad (17)$$

$$s_{j,p} = \frac{K_{j,p} S_{v,p}}{L_p} l_{j,p} \quad (18)$$

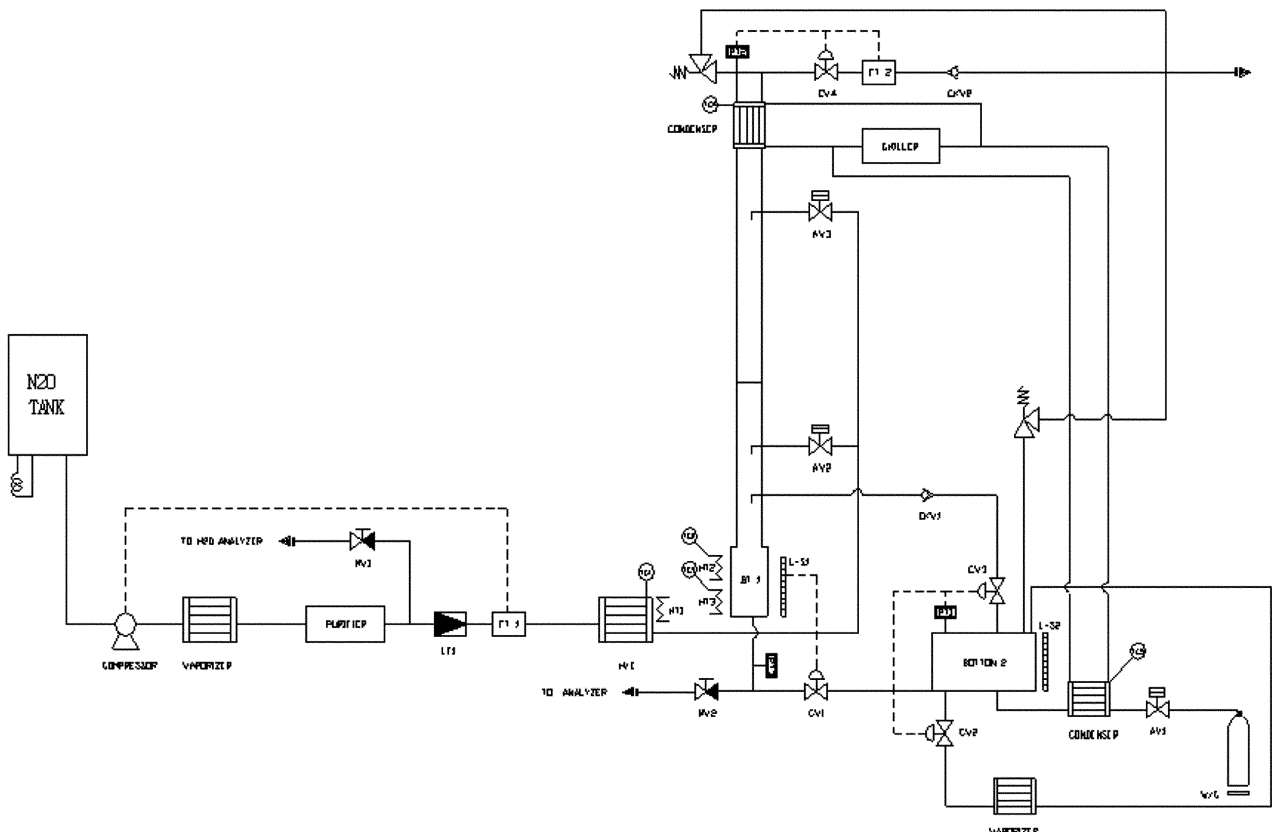


Fig. 1. A schematic diagram of the continuous distillation column.

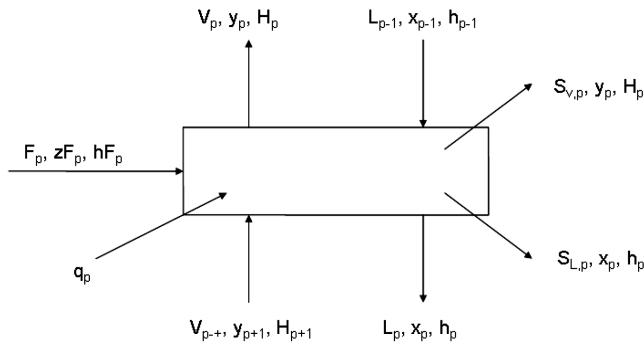


Fig. 2. Heat and material balance around a general distillation stage.

여기에서 $K_{j,p}$ 는 p단에서 성분 j의 기상 및 액상 물분율의 비인 K-value이고, $l_{j,p}$ 는 L_p 에 함유된 성분 j의 몰 유량이다. Fig. 2에 나타난 일반적인 증류단인 p단에서 성분 j에 대한 물질수지를 수립하면 다음의 식 (19)과 같은 관계식이 형성된다.

$$l_{j,p} + v_{j,p} + s_{l,j,p} + s_{v,j,p} - l_{j,p-1} - f_{j,p} = 0 \quad (19)$$

여기에서 하첨자 j는 성분 j를 의미하고 하첨자 p는 단의 번호이다. 기상 및 액상에서 각 성분 유량의 합은 각각 기상 및 액상의 몰유량이 된다. 즉, 다음의 식 (20), (21)과 같은 관계식이 성립된다.

$$\sum_j v_{j,p} = V_p \quad (20)$$

$$\sum_j l_{j,p} = L_p \quad (21)$$

위의 식 (19)에 식 (17)과 (18)을 대입하여 정리하면 다음의 식 (22)와 같이 된다.

$$-l_{j,p-1} + \left[1 + \frac{S_{lp} + (S_{vp} + V_p)K_{l,p}}{L_p} \right] l_{j,p} - \left(\frac{V_{p+1}K_{l,p+1}}{L_{p+1}} \right) l_{j,p+1} = f_{j,p} \quad (22)$$

각 단에서 기상, 액상, side stream의 총 유량, 각 성분의 기상 및 액상의 조성의 비인 K-value를 알거나 가정하고 공급 유량을 알면 각 성분 대하여 탑 내의 단수에 해당하는 N개의 i성분 액상 유량에 대한 연립 방정식이 수립된다. 탑의 길이 방향으로 열전달이 없다고 가정하여 일반적인 증류단에서 물질 흐름과 탑과 외부 간의 열전달에 따른 열수지를 수립하면 다음의 식 (23)과 같다.

$$L_p h_p + V_p H_p - L_{p-1} h_p - V_{p+1} H_{p+1} + S_{l,p} h_p + S_{v,p} H_p - F_p h_{Fp} - q_p = 0 \quad (23)$$

위의 식 (23)은 탑 내의 단수에 해당하는 N개의 연립 방정식을 의미한다.

부분 응축기는 응축기 내에서 기상과 액상이 평형 상태라고 가정하면 한 개의 평형단 효과가 있다. 부분 응축기는 탑정의 증기 일부를 응축시켜 환류시키고 잔류 증기를 제품 응축기로 응축시켜 탑정 제품으로 회수하는 것으로 볼 수 있다. 부분 응축기 주위의 물질 및 에너지의 흐름을 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3에 나타난 부분 응축기

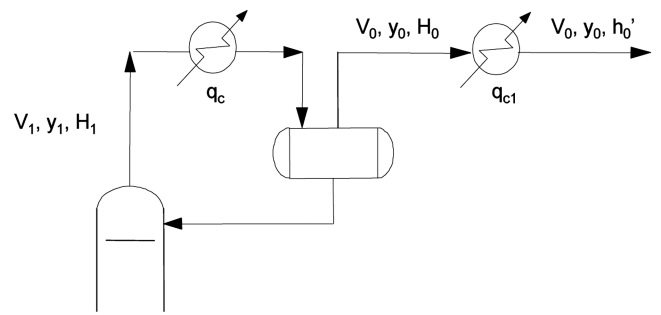


Fig. 3. Heat and material balance around a partial condenser.

에 대하여 성분 물질수지와 상평형 관계식을 이용하면 다음의 식 (24)과 같이 된다.

$$\frac{V_1 K_{j,1}}{L_1} l_{j,1} = l_{j,0} + \frac{V_0 K_{j,0}}{L_0} l_{j,0} \quad (24)$$

위의 식 (24)을 정리하면 다음의 식 (25)을 얻는다.

$$l_{j,0} = \frac{L_0 V_1 K_{j,1}}{L_0 L_1 + L_1 V_0 K_{j,0}} l_{j,1} \quad (25)$$

그리고 상평형 관계식으로부터 탑정 제품에 함유된 성분 j의 몰유량은 다음의 식 (26)으로 계산된다.

$$v_{j,0} = \frac{V_0 K_{j,0}}{L_0} l_{j,0} \quad (26)$$

응축기에 대하여 열수지를 수립하면 다음과 같이 열량을 계산할 수 있다.

$$q_c = H_1 V_1 - H_0 V_0 - h_0 L_0 \quad (27)$$

$$q_{c1} = (H_0 - h_0') V_0 \quad (28)$$

여기에서 q_{c1} 은 탑정 제품의 증기를 액화시키는데 필요한 열량이다. 이 때, h_0' 는 탑정 제품의 비점 액상 엔탈피이다.

재비기에서 나가는 기상의 조성인 y_{N+1} 과 액상의 조성인 x_{N+1} 이 서로 상평형 상태에 있다고 가정하면 부분 재비기는 하나의 평형단 효과가 있다. 부분 재비기 주위의 물질 및 에너지 흐름을 Fig. 4에 나타내었다. 부분 재비기에 대하여 상평형 관계식과 성분 물질수지로부터 다음의 식 (29)과 같은 관계식이 얻어진다.

$$\frac{V_{N+1} K_{j,N+1}}{L_{N+1}} l_{j,N+1} + l_{j,N+1} = l_{j,N} \quad (29)$$

위의 식 (29)를 정리하면 다음의 식 (30)과 같이 $l_{j,N+1}$ 을 $l_{j,N}$ 의 함수로 표현할 수 있다.

$$l_{j,N+1} = \frac{L_{N+1}}{L_{N+1} + V_{N+1} K_{j,N+1}} l_{j,N} \quad (30)$$

여기에서 H_{N+1} , h_N 그리고 h_{N+1} 은 각각 V_{N+1} , L_N 그리고 L_{N+1} 의 몰당 엔탈피이다.

위의 식 (22)에서 $S_{l,p}$, $S_{v,p}$, V_p , $K_{j,p}$, L_p 그리고 $z_{fp} F_p$ 가 주어지면

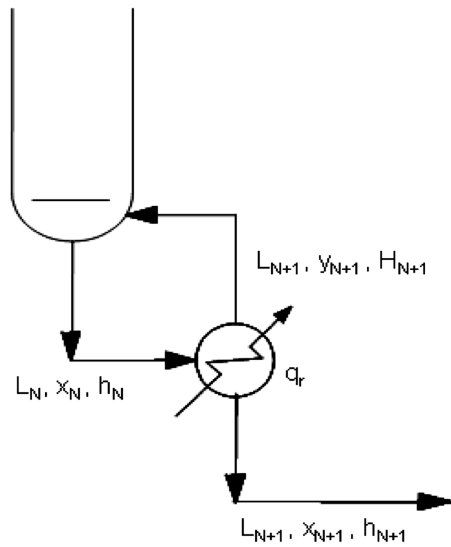


Fig. 4. Heat and material balance around a kettle-type reboiler.

탑 내 단의 수에 해당하는 N개의 연립 방정식이 각 성분에 대하여 주어진다. 즉, 성분 j에 대하여 다음과 같은 연립 방정식이 형성된다.

$$\begin{Bmatrix} B_1 C_1 \\ A_2 B_2 C_2 \\ \vdots \\ A_p B_p C_p \\ \vdots \\ A_{N-1} B_{N-1} C_{N-1} \\ A_N B_N \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} l_{j,1} \\ l_{j,2} \\ \vdots \\ l_{j,p} \\ \vdots \\ l_{j,N-1} \\ l_{j,N} \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} D_1 \\ D_2 \\ \vdots \\ D_p \\ \vdots \\ D_{N-1} \\ D_N \end{Bmatrix} \quad (31)$$

여기에서 연립식의 계수는 다음과 같다.

$$A_p = -1 \quad (p = 2, 3, 4, \dots, N) \quad (32)$$

$$B_p = \begin{cases} 1 + \frac{S_{L,1} + (S_{v,1} + v_1)K_{j,1}}{L_1} - \frac{L_0 V_1 K_{j,1}}{L_0 L_1 + L_1 V_0 K_{j,0}} & (p=1, \text{부분 응축기}) \\ 1 + \frac{S_{L,1} + (S_{v,1} + V_1)K_{j,1}}{L_1} - \frac{L_0 K_{j,1}}{L_1} & (p=1, \text{완전 응축기}) \\ 1 + \frac{S_{L,p} + (S_{v,p} + V_p)K_{j,p}}{L_1} & (p=2, 3, 4, \dots, N-1) \\ 1 + \frac{S_{L,N} + (S_{v,N} + v_N)K_{j,N}}{L_N} - \frac{V_{N+1} K_{j,N+1}}{L_{N+1} + V_{N+1} K_{j,N+1}} & (p=N, \text{부분 재비기}) \\ 1 + \frac{S_{L,N} + (S_{v,N} + V_N)K_{j,N}}{L_N} - \frac{V_{N+1}}{L_N} & (p=N, \text{완전 재비기}) \end{cases} \quad (33)$$

$$C_p = \frac{V_{p+1} K_{j,p+1}}{L_{p+1}} \quad (p = 1, 2, 3, \dots, N-1) \quad (34)$$

$$D_p = f_{j,p} \quad (p = 1, 2, 3, \dots, N) \quad (35)$$

위의 식 (31)의 계수 행렬은 Tridiagonal 행렬이므로 Thomas의 방법[8]을 이용하면 쉽게 연립식의 해를 구할 수 있다. 이 방법은 역행렬을 구하는 시간을 매우 단축할 수 있는 효과적인 방법으로 다음과 같은 a, b 그리고 c벡터를 이용하여 아래에 주어진 순서대로

수행하여 해를 구하면 된다.

$$a_1 = B_1 \quad (36)$$

$$b_1 = \frac{C_1}{a_1} \quad (37)$$

$$a_i = B_i - A_i b_{i-1} \quad (i = 2, 3, 4, \dots, N) \quad (38)$$

$$b_i = \frac{C_i}{a_i} \quad (i = 2, 3, 4, \dots, N-1) \quad (39)$$

$$c_1 = \frac{D_1}{a_1} \quad (40)$$

$$c_i = \frac{D_i - A_i c_{i-1}}{a_i} \quad (i = 2, 3, 4, \dots, N) \quad (41)$$

상기 벡터들의 값을 계산한 다음 l_j 값은 아래에 주어진 순서로 계산하면 구해진다.

$$l_{j,N} = c_N \quad (42)$$

$$l_{j,1} = c_1 - b_1 l_{j,i+1} \quad (43)$$

탑정에서 p단까지 총괄 물질수지로부터 각 단에서 액상유량은 다음의 관계식으로 주어진다.

$$L_p = V_{p+1} - V_0 \sum_{k=1}^p F_k - \sum_{k=1}^p S_{l,k} - \sum_{k=1}^p S_{v,k} \quad (44)$$

위의 식 (44)를 식 (23)에 대입하여 정리하면 다음의 식 (45)와 같이 기상 유속에 대한 식이 얻어진다.

$$\begin{aligned} & (H_p - h_{p-1})V_p + (h_p - H_{p+1})V_{p+1} \\ & = \left(v_0 - \sum_{k=1}^p F_k + \sum_{k=1}^p S_{l,k} + \sum_{k=1}^p S_{v,k} \right) h_p - S_{l,p} h_p - S_{v,p} H_p \\ & - \left(v_0 - \sum_{k=1}^{p-1} F_k + \sum_{k=1}^{p-1} S_{l,k} + \sum_{k=1}^{p-1} S_{v,k} \right) h_{p-1} + F_p h_{Fp} + q_p \end{aligned} \quad (45)$$

탑정제품의 유속 V₀와 환류비가 주어지면 탑정 증기의 유량 V₁이 계산되므로 탑내의 각 단에서 기상 유속은 위의 식 (24)에 의하여 순차적으로 계산된다.

각 단에서 액상 성분 유량의 빠른 수렴을 위하여 본 연구에서는 θ method[9]로 알려진 수렴 방법을 적용하였다. θ method는 반복 계산 매 단계에서 각 단에서 계산된 액상 유속을 주어진 탑정 제품의 유속을 만족하게 보정해 주는 방법이다. 먼저 θ를 다음의 식 (46)을 만족시키는 값으로 정의한다.

$$V_0 = \sum_{j=1}^{NC} \left[\frac{\sum_{p=1}^N F_p Z_{j,Fp} - \sum_{p=1}^N S_{l,p} Z_{j,Slp} - \sum_{p=1}^N S_{v,p} Z_{j,Svp}}{1 + \theta \left(\frac{L_{N+1} x_{j,N+1}}{V_0 x_{j,V_0}} \right)_{calc.}} \right] \quad (46)$$

위의 식 (46)은 실근 1개를 가지므로 θ값은 Newton 방법으로 쉽게 구해진다. 위의 식 (46)을 고쳐 쓰면 다음의 식 (47)을 얻는다.

$$f(\theta) = \sum_{j=1}^{NC} \left[\frac{\sum_{p=1}^N F_p Z_{j,Fp} - \sum_{p=1}^N S_{l,p} Z_{j,Slp} - \sum_{p=1}^N S_{v,p} Z_{j,Svp}}{1 + \theta \left(\frac{L_{N+1} x_{j,N+1}}{V_0 x_{j,V_0}} \right)} \right] - V_0 = 0 \quad (47)$$

Newton의 방법으로 근을 구하기 위해서 초기치를 1로 하고 다음의 식 (48)로 값이 거의 변하지 않을 때까지 계산하면 된다.

$$\theta^{k+1} = \theta^k + \frac{f(\theta^k)}{\sum_{j=1}^{NC} \left[\frac{\left(\sum_{p=1}^N F_{p,j} Z_{j,p} - \sum_{p=1}^N S_{l,p} Z_{j,p} - \sum_{p=1}^N S_{v,p} Z_{j,p} \right) \left(\frac{L_{N+1} X_{j,L_{N+1}}}{V_0 X_{j,V_0}} \right)}{\left(1 + \theta \left(\frac{L_{N+1} X_{j,L_{N+1}}}{V_0 X_{j,V_0}} \right)_{calc.} \right)^2} \right]} \quad (48)$$

이와 같이 구해진 θ 값을 이용하여 다음과 같이 각 성분의 액상 유속을 보정한다.

$$(V_0 X_{j,V_0})_{corr.} = \frac{\sum_{p=1}^N F_{p,j} Z_{j,p} - \sum_{p=1}^N S_{l,p} Z_{j,p} - \sum_{p=1}^N S_{v,p} Z_{j,p}}{1 + \theta \left(\frac{L_{N+1} X_{j,L_{N+1}}}{V_0 X_{j,V_0}} \right)_{calc.}} \quad (49)$$

$$(L_{N+1} X_{j,L_{N+1}})_{corr.} = (V_0 X_{j,V_0})_{corr.} \theta \left(\frac{L_{N+1} X_{j,L_{N+1}}}{V_0 X_{j,V_0}} \right)_{calc.} \quad (50)$$

$$(l_{j,p})_{corr.} = (l_{j,p})_{calc.} \frac{1}{2} \left[\frac{(V_0 X_{j,V_0})_{corr.}}{(V_0 X_{j,V_0})_{calc.}} + \frac{(L_{N+1} X_{j,L_{N+1}})_{corr.}}{(L_{N+1} X_{j,L_{N+1}})_{calc.}} \right] \quad (51)$$

위의 식 (49)와 식 (50)에서 각 성분의 합은 각각 탑정 및 탑저 제품의 유속이 되는 것을 알 수 있다.

4. 결과 및 고찰

원료는 Table 4와 같은 온도, 압력, 유량 및 조성을 갖고 생산되는 고 순도의 N_2O 는 시간당 200 Kg 이상을 생산하는 것을 목표로 모델링 작업을 수행하였다. 한편 운전압력은 부분 응축기를 사용하여 overhead reflux drum의 조업온도인 278.15 K에 맞도록 조절하였으며 증류탑의 운전압력은 3,874 kPa이다. 증류탑은 총 30단의 이론단수를 적용하였으며 이 중에서 한단은 부분 응축기를 다른 한단은 부분 재비기에 해당한다. 원료 액은 탑상부인 제 3단으로 주입하였으며 냉매의 종류는 오존층을 파괴하지 않는 환경 친화적인 대체 냉매인 R125를 사용하였으며 냉매의 공급온도는 268.15 K로 모델링하였다. 부분 응축기를 사용하여 N_2O 보다 끓는점이 낮은 성분들을 날려 버리고 탑저로 99.999% 이상의 고 순도의 N_2O 제품을

Table 4. Feed stream information

Component	Mole %
N_2O	99.76
H_2	7.4×10^{-3}
O_2	0.0118
N_2	0.2200
CO	1.0×10^{-4}
CO_2	1.0×10^{-3}
CH_4	5.0×10^{-3}
Temperature (K)	298.15
Pressure (kPa)	6374
Flow rate (Kg/hr)	212

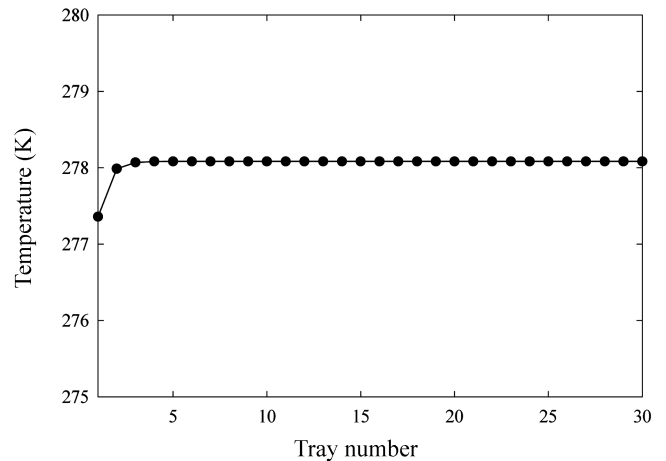


Fig. 5. Temperature profiles vs. tray number.

얻었다. 원료 대비 탑저에서 95% N_2O 를 회수하였다. 탑상과 탑저의 온도는 각각 281.25 K와 281.65 K로 증류탑 내에서 온도가 거의 변하지 않는 것을 알 수 있다. 이는 원료 자체가 이미 고 순도의 N_2O 가 주입되기 때문이다. 증류탑 전체의 온도분포는 Fig. 5에 나타내었다. 탑상부 증기류에 대한 물 환류비는 150으로 조작하였으며 이때, 응축기와 재비기의 heat duty는 각각 366,900 KJ/hr와 360,500 KJ/hr이다. 또한 268.15 K로 공급되는 R125 냉매의 공급 유량은 2,655 Kg/hr이다. 본 연구에서 수행한 전산모사 작업을 통한 증류탑 주변에 대한 열 및 물질수지는 Table 5에 나타내었다. Table 6에는 본 연구에서 실시한 전산모사 결과를 통해 얻은 물질수지 결과를 상용성 화학공정 모사기인 Aspen Plus를 이용해서 모사한 결과와 비교하였는데 그 결과 거의 같은 물질수지를 얻을 수 있었다.

5. 결 론

본 연구에서는 디스플레이 및 반도체 산업에서 주로 사용되고 있는 99.999% 이상의 고 순도의 N_2O 가스를 증류를 통해서 분리해 내기 위한 전산모사 작업을 수행하였다. 분리공정의 모사를 위한 열역학 모델식으로는 순수성분의 증기압 추산을 정확하게 하기 위한 새로운 alpha form을 도입한 Peng-Robinson 상태방정식을 사용하

Table 5. Heat and material balance around N_2O purification column

Stream name	Feed	Top product	Bottom product
Component	Mole percent		
N_2O	99.76	95.3283	99.9991
H_2	7.4×10^{-3}	0.1414	0.0000
O_2	0.0118	0.2255	0.0000
N_2	0.2200	4.2046	0.0000
CO	1.0×10^{-4}	1.9112×10^{-3}	0.0000
CO_2	1.0×10^{-3}	2.7477×10^{-3}	9.0345×10^{-4}
CH_4	5.0×10^{-3}	0.0956	1.9753×10^{-18}
Temperature (K)	298.15	278.1694	281.6227
Pressure (kPa)	6,374	3,825	3,877
Flow rate (Kg/hr)	212	10.9042	201.0958
Enthalpy (KJ/Hr)	12,500	2,475	35,873
Molecular weight	43.9719	43.2267	44.0130

Table 6. Heat and material balance comparison between computation modeling performed in this work and modeling work using Aspen Plus

Stream name	Top product		Bottom product	
Component	This work	Aspen Plus	This work	Aspen Plus
N ₂ O	95.3283	95.3296	99.9991	99.999
H ₂	0.1414	0.1414	0.0000	1.38×10^{-33}
O ₂	0.2255	0.2255	0.0000	1.05×10^{-22}
N ₂	4.2046	4.2046	0.0000	9.94×10^{-26}
CO	1.9112×10^{-3}	1.91×10^{-3}	0.0000	6.72×10^{-29}
CO ₂	2.7477×10^{-3}	1.40×10^{-3}	9.0345×10^{-4}	9.78×10^{-4}
CH ₄	0.0956	0.0956	1.9753×10^{-18}	0.0000
Temperature (K)	278.17	275.48	281.6227	278.08
Pressure (kPa)	3,825	3,825	3,877	3,877
Flow rate (Kg/hr)	10.9042	10.9041	201.0958	201.0959
Molecular weight	43.2267	43.2267	44.0130	44.01288

였다. 본 연구에서 실행한 전산모사 결과로부터 얻은 열 및 물질수지를 상용성 화학공정 모사기인 Aspen Plus를 이용한 열 및 물질수지와 비교하여 거의 일치하는 결과를 얻을 수 있었다.

사용 기호

R	: gas constant [J/g-moleK]
T	: absolute temperature [K]
P	: pressure [kPa]
T _c	: critical temperature [K]
P _c	: critical pressure [kPa]
v	: molar volume [m ³ /g-mole]
a	: energy parameter [kPa·m ⁶ ·K ² /g-mol ²]
b	: co-volume parameter [m ³ ·K/g-mol]
a(T _c , P _c)	: energy parameter in Peng-Robinson equation at critical temperature [kPa·m ⁶ ·K ² /g-mol ²]
α(T _r)	: alpha function
C ₁ , C ₂ , C ₃	: coefficients in alpha form
a _{mix}	: mixture energy parameter [kPa·m ⁶ ·K ² /g-mol ²]
b _{mix}	: mixture co-volume parameter [m ³ ·K/g-mol]
a _i	: energy parameter for component 'i' [kPa·m ⁶ ·K ² /g-mol ²]
b _i	: co-volume parameter for component 'i' [m ³ ·K/g-mol]
a _{ij}	: energy parameter between component 'i' and 'j' [kPa·m ⁶ ·K ² /g-mol ²]
x _i , x _j , x _l	: mole fraction of component 'i', 'j' and 'l'
k _{ij}	: binary interaction parameter in van der Waals mixing rule
φ _i	: fugacity coefficient of component 'i' in a mixture
Z	: compressibility factor
ρ _{act} ^L	: actual liquid density [m ³ /g-mole]
ρ ₆₀ ^L	: liquid density at 60 °F [m ³ /g-mole]
C _{act}	: actual correction factor
C ₆₀	: correction factor at 60 °F
F _p	: total molar flow rate feeding to the plate p

V _p	: total vapor molar flow rate coming out of the plate p
L _p	: total liquid molar flow rate coming out of the plate p
S _{v,p}	: total vapor side draw flow rate coming of the plate p
S _{l,p}	: total liquid side draw flow rate coming of the plate p
x _p , y _p , z _{Ep}	: mole fraction contained in L _p , V _p and F _p , respectively
K _{j,p}	: K-value of component 'j' at the plate p
f _{j,p}	: molar flow rate of component 'j' feeding to the plate p
l _{j,p}	: liquid molar flow rate of component 'j' coming out of the plate p
v _{j,p}	: vapor molar flow rate of component 'j' coming out of the plate p
s _{j,p}	: side stream molar flow rate of component 'j' coming out of the plate p
h _{Fp}	: total molar enthalpy feeding to the plate p
h _p	: total liquid molar enthalpy coming out of the plate p
H _p	: total vapor molar enthalpy coming out of the plate p
q _{c,1}	: overhead condenser heat duty
h ₀	: saturated liquid molar enthalpy of overhead product

참고문헌

1. Wrights, A. J., "History of Anesthesia Early Use of Nitrous Oxide," *Educational Synopses in Anesthesia and Critical Medical Care*, **3**(6), 10-11(1996).
2. http://www.absoluteastronomy.com/encyclopedia/n/ni/nitrous_oxide.htm.
3. O'Sullivan, I. and Benger, J., "Nitrous Oxide in Emergency Medicine," *Emerg. Med J.*, **20**(1), 214-217(2003).
4. Peng, D. Y. and Robinson, D. B., "A New Two-constants Equation of State for Fluids and Fluid Mixtures," *Ind. Chem. Fundam.*, **15**(1), 59-64(1976).
5. Twu, C. H., Bluck, D., Cunningham, J. R. and Coon, J. E., "A Cubic Equation of State with a New Alpha Function and New Mixing Rule," *Fluid Phase Equil.*, **69**(10), 33-50(1991).
6. Twu, C. H., Coon, J. E. and Cunningham, J. R., "A New Cubic Equation of State," *Fluid Phase Equil.*, **75**(14), 65-79(1992).
7. Daubert, T. E., *Technical Data Book - Petroleum Refining*, 6th ed., American Petroleum Institute(1997).
8. Jenson, V. G. and Jeffreys, G. V., *Mathematical Methods in Chemical Engineering*, 2nd ed., United Publishing & Promotion Co., Ltd(1977).
9. Holland, C. D., *Fundamentals of Multicomponent Distillation*, 1st ed., McGraw-Hill Book Company(1981).
10. Yong, P. S., Moon, H. M. and Yi, S. C., "Exergy Analysis of Cryogenic Air Separation Process for Generating Nitrogen," *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **8**(6), 499-505 (2002).
11. Lee, J. Y., Yeo, Y. K., Moon, H. M. and Park, D. S., "Modeling and Simulation of Sulfur Hexafluoride (SF₆) Purification Process," *Korean J. Chem. Eng.*, **17**(2), 252-256(2000).
12. Prausnitz, J. M., Lichtenthaler, R. N. and Azevedo, E. G., *Molecular Thermodynamics of Fluid Phase Equilibria*, 3rd ed., Prentice-Hall Inc.(1998).
13. Walas, S. M., *Phase Equilibria in Chemical Engineering*, 1st ed., Butterworth Publishers.(1985).