

천연가스 액화를 위한 캐스케이드 냉동사이클의 전산모사에 대한 연구 [1]

김소희¹, 조정호^{1*}
¹공주대학교 화학공학부

A Simulation Study on the Cascade Refrigeration Cycle for the Liquefaction of Natural Gas [1]

Sohee Kim¹ and Jungho Cho^{1*}

¹Department of Chemical Engineering, Kongju National University

요약 본 논문에서는 천연가스를 액화시키기 위해서 프로판, 에틸렌 및 메탄 냉매를 이용한 캐스케이드 냉동 사이클에 대한 전산모사를 PRO/II with PROVISION 8.3에 내장되어 있는 Peng-Robinson 상태방정식을 활용하여 수행하였다. 천연가스의 조성은 한국가스공사로부터 제공받은 것을 적용하였으며, 유량은 연간 500만톤으로 가정하였다. 프로판 냉매의 공급온도는 -40°C로, 에틸렌 냉매의 공급온도는 -95°C로 메탄 냉매의 공급온도는 -155°C로 각각 정하였으며, 천연가스와 각각의 냉매의 최소 접근온도는 3°C로 정하였다. 메탄 냉매에 의해서 -152°C까지 냉각된 천연가스는 줄-톰슨 팽창에 의해서 -162°C까지 냉각되어 액화가 일어나도록 하였다. 결론적으로 캐스케이드 냉동 사이클과 줄-톰슨 팽창을 통해서 천연가스의 액화율은 몰비로 91.64%임을 알 수 있었다.

Abstract In this paper, simulation works for a cascade refrigeration cycle using propane, ethylene and methane as a refrigerant have been performed for the liquefaction of natural gas using Peng-Robinson equation of state built-in PRO/II with PROVISION release 8.3. The natural gas feed compositions were supplied from Korea Gas Corporation and the flow rate was assumed to be 5.0 million tons per annual. Supply temperature for propane refrigerant was fixed as -40°C, that for ethylene refrigerant as -95°C, and that for methane refrigerant as -155°C. Natural gas was finally cooled and liquefied to -162°C by Joule-Thomson expansion. Conclusively, 91.64% by mole of the natural gas liquefaction ratio was obtained through a cascade refrigeration cycle and Joule-Thomson expansion.

Key Words : Cascade refrigeration, Peng-Robinson equation of state, Refrigerant, liquefied natural gas

1. 서론

천연가스 처리공정을 각 공정의 특성별로 구분하면 크게 다음의 3가지로 나눌 수 있다. 첫째, 불순물 제거공정으로써, 이에는 천연가스 중에 포함되어 있는 불순물인 이산화탄소와 황화수소와 같은 성분을 제거하는 산성가스 제거공정 및 천연가스 중에 포함되어 있는 수분을 제거하는 수분제거공정이 포함되며, 둘째, 분리공정으로써 에탄 이상의 유효 성분을 회수하는 공정인 터보 팽창기

를 갖춘 탈메탄탑, 탈에탄탑, 탈프로판탑 및 탈부탄탑으로 구성되어 있으며, 셋째, 부피축소공정으로써 탈메탄탑 상부의 주로 메탄과 미량의 에탄 및 프로판 성분으로 구성되어 있는 residue gas의 온도를 -162°C까지 냉각 및 액화시켜서 액화천연가스를 얻는 공정으로 구분할 수 있다 [1-3].

이 중에서 천연가스를 액화시키는 공정은 프로판, 에틸렌 및 메탄의 각각의 순수한 냉매를 사용해서 순차적으로 천연가스의 온도를 낮추는 캐스케이드 냉동사이클

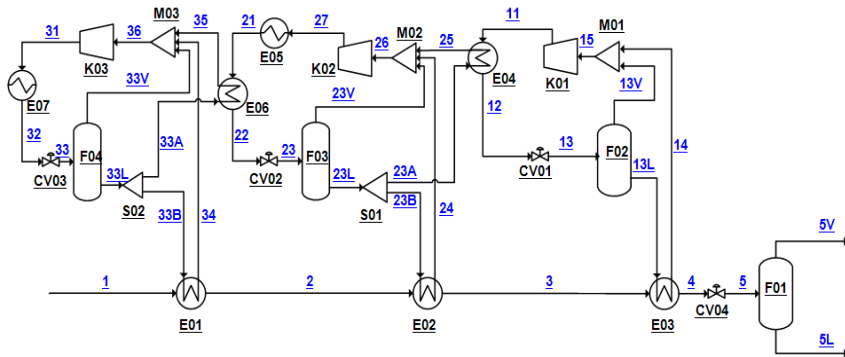
본 연구는 국토해양부 LNG플랜트사업단의 연구비지원에 의해 수행되었습니다.

*교신저자 : 조정호(jhcho@kongju.ac.kr)

접수일 10년 11월 30일

수정일 (1차 10년 12월 23일, 2차 10년 12월 30일)

게재확정일 11년 01월 13일



[그림 1] 천연가스 액화를 위한 캐스케이드 냉동 사이클에 대한 개요도

[4]과 고온 부분의 온도는 프로판 냉매를 사용하고 중간 온도에서 저온부분의 온도는 혼합냉매를 사용하여 온도를 낮추는 C3 MR 공정[5] 등 여러 가지 액화공정이 개발되어 있다. 본 연구에서는 프로판과 에틸렌 및 메탄 냉매를 각각 순차적으로 사용하는 캐스케이드 냉동 사이클에 대한 전산모사를 상용성 화학공정 모사기인 Invensys사의 PRO/II with PROVISION 8.3[6]을 이용하여 수행하였다. 아래 그림 1에는 천연가스의 온도를 프로판, 에틸렌 및 메탄 냉매를 사용하여 순차적으로 낮추는 캐스케이드 냉동 사이클에 대한 공정 개요도를 나타내었다. 그림 1에 의하면 첫 번째 열교환기인 E01에서는 프로판 냉매를 사용해서 천연가스의 온도를 -37°C 까지 낮춘다. 프로판 냉동 사이클에서는 프로판을 액화시키기 위해서 냉각수를 사용하는데 프로판의 액화온도는 45°C 이며, 프로판 냉매의 공급온도는 -40°C 로 정하였다. 그리고 두 번째 열교환기인 E02에서 에틸렌 냉매를 이용하여 천연가스의 온도를 -92°C 까지 낮춘다. 한편 에틸렌을 액화시키기 위한 냉매로는 프로판을 사용하는데 에틸렌의 액화온도는 프로판 냉매와의 온도 차이를 3°C 로 가정하여 -37°C 로 정하였다. 세 번째 열교환기인 E03에서는 메탄을 냉매로 사용하여 천연가스의 온도를 -152°C 까지 낮춘다. -152°C 까지 낮추어진 천연가스는 CV04의 줄-통슨 팽창 밸브에 의해서 -162°C 까지 냉각 및 액화된다.

2. 열역학 이론

프로판, 에틸렌 및 메탄 냉매를 이용한 냉동 사이클의 전산모사와 천연가스 혼합물의 액화과정에 대한 cooling curve를 작성하기 위한 열역학 모델식으로는 Peng-Robinson 상태방정식을 적용하였다[7]. Peng-Robinson

상태방정식은 삼차형 상태방정식이기 때문에 해석적인 근이 존재하며, 순수성분에 대해서 11개의 매개변수를 갖는 BWRs 상태방정식[8]에 비해서 계산속도가 매우 빠르며 비교적 안정적으로 수렴한다는 장점이 있다. Peng-Robinson 상태방정식과 같이 삼차형 상태방정식으로는 Soave가 변형시킨 Redlich-Kwong 상태방정식이 있다[9]. Peng-Robinson 상태방정식은 Soave의 상태방정식에 비해서 액상의 밀도 추산이 좀 더 정확하다고 알려져 있다. Peng-Robinson 상태방정식은 다음의 식 (1)과 같이 쓸 수 있다.

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a\alpha}{v^2 + 2bv - b^2} \quad (1)$$

위의 식 (1)에서 a 와 b 는 각각 energy parameter와 size parameter로써 각각 임계온도와 임계압력의 함수로써 식 (2)와 식 (3)과 같이 나타낼 수 있다.

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

$$b = 0.07780 \frac{RT_c}{P_c} \quad (3)$$

한편 식 (1)에서 α 는 alpha function으로써 순수성분의 온도에 따른 증기압을 잘 추산하기 위해서 각 성분의 편심인자와 환산온도의 함수로써 원식은 다음의 식 (4)와 식 (5)와 같이 표현된다.

$$\alpha = \left[1 + m \left(1 - \sqrt{T_r} \right) \right]^2 \quad (4)$$

$$m = 0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2 \quad (5)$$

그런데 위의 식 (5)의 단점을 보완하기 위해서 이제는 각각의 순수성분의 온도에 따른 증기압 실험 데이터를 성분 각각에 대해서 회귀분석을 통해서 결정하는데 새로운 alpha function을 사용하였다[10]. 이는 식 (6)에 나타내었다. 한편 표 1에는 본 연구에서 사용된 냉매인 프로판, 에틸렌 및 메탄에 대해서 alpha function 앞의 계수인 C_1 , C_2 와 C_3 를 나타내었다.

$$\alpha = T_r^{C_3(C_2-1)} \exp\left[C_1\left(1 - T_r^{C_2 C_3}\right)\right] \quad (6)$$

[표 1] 냉매 성분에 대한 Alpha function에 대한 계수들

Component	C_1	C_2	C_3
Propane	0.2153	0.84978	1.81080
Ethylene	0.13788	0.86566	-
Methane	0.57642	0.90934	0.67650

또한 Peng-Robinson 상태방정식을 천연가스 혼합물의 액화공정에 적용하기 위해서 energy parameter와 size parameter에 대해서 혼합규칙을 적용할 수 있는데 이는 아래의 식 (7)과 식 (8)과 같이 표현할 수 있다.

$$a_{mix} = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij} \quad (7)$$

$$b_{mix} = \sum_i x_i b_i \quad (8)$$

위의 식 (7)에서 성분 'i'와 성분 'j' 사이의 이성분계에 대한 energy parameter인 a_{ij} 에 대해서는 van der Waals 혼합규칙을 사용하였는데 이는 식 (9)와 같이 쓸 수 있다.

$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) \quad (9)$$

위의 식 (9)에서 k_{ij} 는 이성분계 상호작용 매개변수로써 이는 각각의 이성분계 사이의 기액 상평형 실험 데이터를 잘 추산하도록 회귀분석을 통해서 결정한다. 한편 천연가스의 대부분을 이루고 있는 구성성분인 메탄, 에탄 및 프로판에 대한 각각의 이성분계에 대한 이성분계 상호작용 매개변수는 표 2에 나타내었다. 본 연구에서 적용한 van der Waals 혼합규칙 이외에 Panagiotoulou[11]가 제안한 조성에 의존적인 혼합규칙을 예로 들 수 있는데 이 혼합규칙은 이산화탄소를 과량으로 포함하고 있는 탄화수소 혼합물과 같은 열역학적으로 비이상성이 큰 혼합

물의 기액 상평형 추산에 적합하다. 표 3에 의하면 본 연구에서 적용한 천연가스 혼합물은 전처리 공정을 거친 후에 액화공정에 투입된다. 따라서 이산화탄소가 제거된 탄화수소 혼합물만을 다루므로 van der Waals 혼합규칙을 적용하였다.

[표 2] 천연가스 주요 구성 성분 사이의 이성분계 상호 작용 매개변수 값

Component i	Component j	k_{ij}
Methane	Ethane	-0.0078
Methane	Propane	0.0009
Ethane	Propane	-0.0023

한편 압축기의 소요동력은 다음의 식 (10)과 같이 쓸 수 있다[2].

$$H_p = \frac{\eta\gamma}{\gamma-1} ZRT_1 \left[\left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} - 1 \right] \quad (10)$$

그리고 응축기의 heat duty를 계산하기 위해서 다음의 식 (11)과 같이 압축기 후단의 증기상의 엔탈피와 응축기 후단의 액상류의 엔탈피 차이를 계산하였다. 한편 증발기의 heat duty는 마찬가지로 방법에 의해서 팽창밸브 후단의 액상류의 엔탈피와 증발기 후단의 이슬점 상태의 증기류의 엔탈피 차이를 계산하였다.

$$Q_{cond} = \sum_i y_i H_i^{vap} - \sum_i x_i H_i^{liq} \quad (11)$$

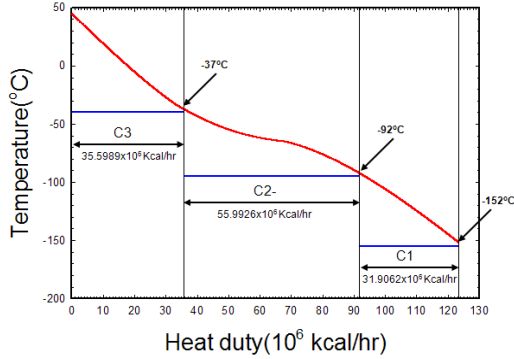
3. 전산모사

액화공정에 사용한 천연가스의 원료 조건은 다음의 표 3에 나타내었다.

[표 3] 천연가스의 조성과 유량 및 온도, 압력 조건

Component	Mole%
Nitrogen	0.22
Methane	91.33
Ethane	5.36
Propane	2.14
I-Butane	0.46
N-Butane	0.47
I-Pentane	0.01
N-Pentane	0.01
Temperature (°C)	45.0
Pressure (bar)	60.0
Flow (kg/hr)	625,000

전산모사를 위한 첫 번째 단계로써 상기 표 3에 제시한 천연가스의 온도를 각각의 순수성분 냉매에 의해서 45°C에서 -152°C까지 냉각시키기 위한 cooling curve를 그림 2에 나타내었다.



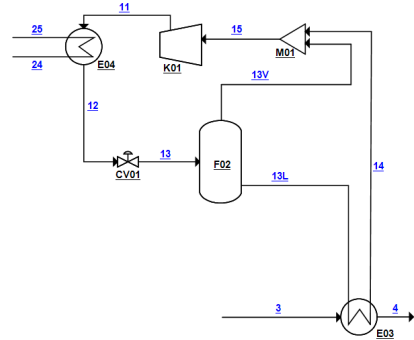
[그림 2] 천연가스에 대한 cooling curve와 캐스케이드 냉동을 이용한 heating curve

그림 2에 의하면 천연가스의 온도를 45°C에서 -37°C까지 떨어뜨리기 위해서 프로판 냉동 사이클을 사용하며 프로판 냉매의 공급온도는 -40°C이며, heat duty는 32.0241x10⁶ kcal/hr임을 알 수 있으며, -92°C까지 떨어뜨리기 위해서 에틸렌 냉동 사이클을 사용하였는데 에틸렌 냉매의 공급온도는 -95°C이며, heat duty는 58.8267x10⁶ kcal/hr임을 알 수 있으며, 마지막으로 천연가스의 온도를 -155°C까지 떨어뜨리기 위해서 메탄 냉동 사이클을 사용하였는데 메탄 냉매의 공급온도는 -155°C를 사용하였으며 heat duty는 32.1948x10⁶ kcal/hr임을 알 수 있다. 그런데 그림 1에 나타난 것과 같이 메탄을 액화시키기 위한 냉매로써 에틸렌 냉매를 사용하고 에틸렌을 액화시키기 위한 냉매로써 프로판 냉매를 사용하기 때문에 에틸렌 및 프로판 냉동 사이클의 heat duty는 그림 2에 나타난 것보다 커지게 된다.

3.1 메탄 냉동 사이클의 전산모사

그림 3에는 메탄 냉매를 이용한 냉동 사이클만을 따로 도시하였다. 메탄 냉매를 이용한 냉동 사이클의 구성은 전형적인 증기 재압축을 이용한 냉동 사이클의 구성과 동일하다. 3번 스트림은 천연가스 원료로써 에틸렌 냉동 사이클에 의해서 -92°C까지 냉각되어진 후 E03 열교환기 내에서 메탄 냉매에 의해서 -152°C까지 냉각된다. 메탄 냉매는 압축기로 주입되기 전에는 -152°C에서 이슬점 조건에 있다. 압축기의 도출 압력은 E04 응축기에서 에틸렌 냉매를 이용하여 응축하였을 때 액화가 일어날 수 있

는 압력인 -92°C에서 메탄의 기포점 압력까지 가압한다. 메탄 냉매의 총 순환유량은 그림 2에서 메탄 냉동 사이클에서 담당하게 될 heat duty인 32.1948x10⁶ kcal/hr를 낼 수 있는 유량으로 결정한다. 한편 압축기의 효율은 70%를 가정한다. 표 4에는 메탄 냉동 사이클의 설계 조건을 나타내었다.



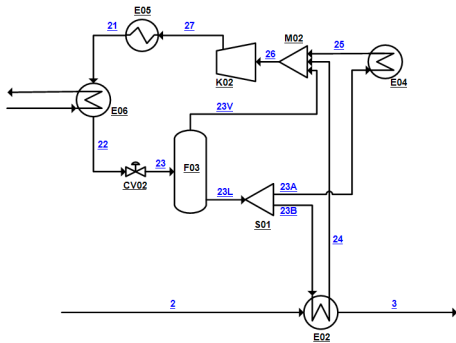
[그림 3] 메탄 냉매를 이용한 냉동 사이클의 개요도

[표 4] 메탄 냉동 사이클의 설계 조건

E03의 heat duty (10 ⁶ kcal/hr)	32.1948
메탄 냉매의 총 순환유량 (kg/hr)	637,873
K01 압축기의 소요동력 (kW)	65,081
K01 압축기의 효율(%)	70
압축기 후단의 압력(bar)	34.267
압축기 후단의 온도(°C)	33.1
E04의 heat duty (10 ⁶ kcal/hr)	88.1542
E04로 주입되는 에틸렌 냉매의 유량 (kg/hr)	784,951

3.2 에틸렌 냉동 사이클의 전산모사

다음의 그림 4에는 에틸렌 냉동 사이클에 대한 개요도를 나타내었다. 에틸렌 냉동 사이클의 공정도는 그림 3의 메탄 냉동 사이클과는 달리 전형적인 증기 재압축을 이용한 냉동 공정과 다르다. 첫째 줄-톰슨 팽창에 의해 얻어진 -95°C의 저온의 에틸렌 냉매는 F03 플래쉬 드럼에 의해서 기상류를 분리한 액상의 에틸렌 냉매는 23A와 23B의 두 스트림으로 분리된다. 23B 스트림은 프로판 냉동 사이클에 의해서 -37°C까지 떨어진 천연가스의 온도를 -92°C까지 더욱 떨어뜨리는데 사용되며, 23A 스트림은 메탄 냉매를 액화시키는 데 사용된다. 또한 K02 압축기에 의해서 압축된 에틸렌 냉매의 온도는 64.8°C로써 비교적 높기 때문에 프로판 냉매를 이용해서 액화시키기 전에 냉각수를 이용해서 40°C까지 일차로 냉각시킨 후에 프로판 냉매를 이용해서 -37°C까지 냉각 및 액화시킨다. 표 5에는 에틸렌 냉동 사이클의 설계 조건을 나타내었다.



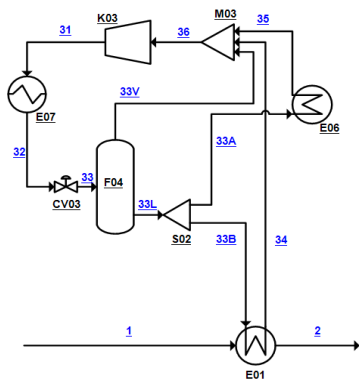
[그림 4] 에틸렌 냉매를 이용한 냉동 사이클의 개요도

[표 5] 에틸렌 냉동 사이클의 설계 조건

E02의 heat duty (10^6 kcal/hr)	58.8267
E04의 heat duty (10^6 kcal/hr)	88.1542
에틸렌 냉매의 총 순환유량 (kg/hr)	1,953,389
E05의 heat duty (10^6 kcal/hr)	16.8676
E06의 heat duty (10^6 kcal/hr)	228.3882
에틸렌 응축용 프로판 냉매유량 (kg/hr)	2,251,339
K02 압축기의 소요동력 (kW)	114,293
K02 압축기의 효율(%)	70

3.3 프로판 냉동 사이클의 전산모사

그림 5에는 프로판 냉매를 활용한 냉동 사이클의 개요도를 나타내었다. 그림 5에 의하면 K03 압축기에 의해서 가압된 프로판 냉매는 E07 열교환기에서 냉각수에 의해서 45°C까지 냉각 및 액화된다. CV03 팽창밸브에 의해서 줄-튐은 팽창한 후에 프로판 냉매의 온도는 -40°C까지 떨어진다. F04 플래쉬 드럼에 의해서 기상류가 분리된 액상의 프로판 냉매는 두 개의 스트림으로 분리된다. 33B 스트림은 천연가스의 온도를 45°C에서 -37°C까지 떨어뜨리는데 사용되며 33A 스트림은 에틸렌 냉매를 액화시키는 데 사용된다. 표 6에는 프로판 냉동 사이클의 설계 조건을 나타내었다.



[그림 5] 프로판 냉매를 이용한 냉동 사이클의 개요도

[표 6] 프로판 냉동 사이클의 설계 조건

E01의 heat duty (10^6 kcal/hr)	34.0241
E06의 heat duty (10^6 kcal/hr)	228.3882
프로판 냉매의 총 순환유량 (kg/hr)	4,695,370
E07의 heat duty (10^6 kcal/hr)	428.0328
K03 압축기의 소요동력 (kW)	232,193
K03 압축기의 효율(%)	70

4. 결론

본 연구에서는 천연가스의 액화를 위해서 프로판, 에틸렌 및 메탄 냉매를 사용한 캐스케이드 냉동 사이클에 대한 전산모사를 수행한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 천연가스 액화를 위해서 프로판, 에틸렌 및 메탄 냉매를 사용한 캐스케이드 냉동 사이클을 적용하였으며, 총 냉동 duty는 123.0456×10^6 kcal/hr이며, 프로판 냉매가 담당하는 heat duty는 32.0241×10^6 kcal/hr로써 26.03%를 차지하고, 에틸렌 냉매가 담당하는 heat duty는 58.8267×10^6 kcal/hr로써 47.81%를 차지하며, 메탄 냉매가 담당하는 heat duty는 31.9062×10^6 kcal/hr로써 26.16%를 차지하였다.
2. 메탄 냉동 사이클의 소요 동력은 65,081 kW로써 총 소요동력인 411,567 kW의 15.81%를 차지하며, 에틸렌 냉동 사이클의 소요 동력은 114,293 kW로써 총 소요동력의 27.77%를 차지하고, 프로판 냉동 사이클의 소요동력은 232,193 kW로써 총 소요동력의 56.42%를 차지하였다. 이는 프로판의 경우에 하나의 냉동 사이클로 -40°C의 냉매의 생산이 가능하나 에틸렌의 액화를 위해서 프로판 사이클이 필요하기 때문에 두 개의 냉동 사이클이 존재하고 메탄의 경우에도 액화를 위해서 프로판, 에틸렌 및 메탄의 3개의 냉동 사이클이 필요하기 때문이다.
3. 프로판, 에틸렌 및 메탄 냉매를 사용한 캐스케이드 냉동 사이클을 통한 천연가스 액화율은 몰비로 91.64%를 얻었으며, 생산되는 LNG kg/hr당 사용 동력은 0.7227 kW/(kg/hr)임을 알 수 있었다.

사용기호

T : absolute temperature

P : pressure

R : gas constant

V : total volume
 v : molar volume
 a : energy parameter
 b : size parameter
 T_c : critical temperature
 P_c : critical pressure
 P_1 : compressor suction pressure
 P_2 : compressor discharge pressure
 T_r : reduced temperature
 T_1 : compressor inlet temperature
 k_{ij} : binary interaction parameter
 C_1, C_2 and C_3 : coefficients in alpha function
 a_{ij} : energy parameter for component i and j
 b_i : size parameter for component i
 a_{mix} : energy parameter for mixture
 b_{mix} : size parameter for mixture
 Z : compressibility factor
 H_p : compressor power

그리스 문자

α : alpha function
 ω : acentric factor
 γ : heat capacity ratio
 η : compressor efficiency

참고문헌

[1] Arthur J Kidnay, and William R Perish, "Fundamentals of Natural Gas Processing", Taylor & Francis, 2005.
 [2] Gas Processors Suppliers Association, "Engineering Data Book", Gas Processors Assication, 2004.
 [3] Saied Mokhatab, William A. Poe and James G. Speight, "Handbook of Natural Gas Transmission and Processing", Elsevier Inc., 2006.
 [4] G. Venkatarathnam, "Cryogenic Mixed Refrigerant Processes", Springer, 2008.
 [5] S. Kakac, H.F. Smirmov and M.R. Avelino, "Low Temperature and Cryogenic Refrigeration", Kluwer Academic Publishers, 2003.
 [6] 조정호, 김성태, 박종기, "PRO/II with PROVISION을

이용한 화학공정의 모사", 도서출판 아진, 2004.

[7] Peng, D. Y., and Robinson, D. B., "A New Two-constant Equation of State for Fluids and Fluid Mixtures", Ind. Eng. Chem. Fundam., vol. 15, pp. 58-64, 1976.
 [8] Benedict, M., Webb, G.R., and Rubin, L.C., "An Impirical Equation for Thermodynamic Properties of Lght Hydrocarbons and Their Mixtures, I. Methane, Ethane, Propane, and Butane", J. Chem. Phys., vol. 8, pp. 334-345, 1940.
 [9] Soave, G., "Equilibrium Constants from a Modified Redlich-Kwong Equation of State", Chem. Eng. Sci., vol. 27, pp. 1197-1203, 1972.
 [10] Twu, C.H., D. Bluck, J.R. Cunningham, and J.E. Coon, "A Cubic Equation of State with a New Alpha Function and New Mixing Rule", Fluid Phase Equil., vol.69, pp. 33-50, 1991.
 [11] Panagiotopoulos, A.Z., and Reid, R.C., "A New Mxing Rule for Cubic Equations of State for Highly Polar Asymmetric Systems", ACS Syms. Ser., vol. 300, pp. 71-82, 1986.

조 정 호(Jungho Cho)

[정회원]



- 1988년 2월 : 한양대학교 공과대학 화학공학과 (공학사)
- 1991년 8월 : 한국과학기술원 화학공학과 (공학석사)
- 1998년 2월 : 서울대학교 공과대학 화학공학과 (공학박사)
- 1991년 1월 ~ 1997년 2월 : 대림산업(주) 공정부 과장

- 1997년 3월 ~ 2000년 2월 : 경인여자대학 산업환경공학부 전임강사
- 2000년 3월 ~ 2008년 2월 : 동양대학교 공과대학 생명화학공학과 조교수
- 2008년 3월 ~ 현재 : 공주대학교 화학공학부 부교수

<관심분야>
 열역학, 공정 Simulation

김 소 희(Sohee Kim)

[준회원]



- 2007년 ~ 현재 : 공주대학교 공과대학 화학공학부 (4학년)

<관심분야>

열역학, 공정 Simulation