



천연가스 액화공정의 C3MR 냉동사이클의 공정모사와 최적화에 관한 연구

†박창원 · 차규상 · 이상규 · 이철구 · 최건형

한국가스공사 연구개발원

(2012년 7월 11일 접수, 2013년 2월 19일 수정, 2013년 2월 25일 채택)

Study on Simulation and Optimization of C3MR Liquefaction Cycle

†Chang Won Park · Kyu Sang Cha · Sang Gyu Lee · Chel Gu Lee · Keun Hyung Choi

Korea Gas Corporation, R&D Division, 973, Dongchun-dong, Yousu-gu, Incheon-si, 406, Korea

(Received July 11, 2013; Revised February 19, 2013; Accepted February 25, 2013)

요약

LNG Value Chain에서 액화플랜트는 고부가가치를 지니며 전체 Cost의 약 35%를 차지한다. 액화플랜트의 핵심기술은 액화공정이며, 여기서 발생하는 대부분의 Cost는 액화공정의 운전 에너지를 생성과정에서 소비된다. 액화공정의 에너지소비를 줄이기 위한 방법은 액화공정의 핵심공정인 액화사이클의 효율을 높이는 것이다. 세계적으로 널리 이용되고 액화 효율이 높은 LNG 플랜트의 액화공정은 C3MR(프로판과 혼합냉매) 공정이다. C3MR 공정은 프로판 사이클과 혼합냉매 사이클을 이용하여 천연가스를 액화시키는 공정이다. 본 연구에서는 C3MR을 대상으로 하여 공정분석과 공정모사를 수행하였다. 이를 통해 C3MR의 공정변수를 알아내었으며 이후 공정최적화를 수행하였다. 본 연구에서 수행한 C3MR의 공정분석, 공정변수, 최적화 결과는 새로운 액화 공정개발에 활용 될 것으로 생각된다.

Abstract - The LNG liquefaction plant which have a higher value-added business in the LNG value chain takes about 35% of total cost. Liquefaction process is core technology of liquefaction plant. Almost all of cost which was consumed from the liquefaction plant, using for operation energy of liquefaction process. The cost can be reduced by increasing efficiency of liquefaction cycle. C3MR(propane pre-cooled, mixed refrigerant cycle) which liquefies NG using propane and MR cycle has the high efficiency, so C3MR is mostly used liquefaction process in LNG industry. In this study, process simulation and analysis were performed for C3MR process. C3MR process variables were found through this simulation and analysis, and then the process optimization was performed. It is considered that the results of process analysis, process variables and process optimization study can be utilized to develop new liquefaction process.

Key words : natural gas liquefaction, C3MR, simulation, optimization

1. 서론

최근, 기후변화협약에 의해 온실가스배출량 규제가 현실화되고 있으며, 원유 가격이 치솟고 있다. 천연가스는 석탄보다 친환경적이고, 효율적인 에너지

원으로 각광 받고 있으며, 2030년 가스 소비량은 세계 에너지 소비량의 26%에 도달할 것으로 전망되고 있다. LNG 액화공정은 천연가스를 초저온 액화공정을 통하여 물리적인 액체연료로 전환하는 기술로서, 이를 위해서는 액화사이클이 필요하다. 하지만 전 세계 LNG 액화플랜트를 구성하는 대부분의 액화사이클은 APCI(Air Products & Chemicals, Inc.), ConocoPhillips, Shell, Statoil /Linde 사 등에 의해

†Corresponding author:cwpark@kogas.or.kr

Copyright © 2013 by The Korean Institute of Gas

개발되어 적용 및 운영되고 있다.

액화플랜트의 고부가 가치를 도모하기 위해서는 고효율 천연가스 액화공정의 개발이 시급하며, 이를 위해서는 선진 기업의 액화공정에 대한 기반 연구가 필수적이다.

APCI사의 C3MR공정은 전 세계 액화플랜트에 85%이상 적용되고 있는 대표적인 액화 공정이므로, 본 연구에서는 C3MR 공정을 상업용 공정모사기인 Aspen Hysys를 이용하여 공정모사 수행하여, 이를 통해 C3MR공정의 특성을 분석하고 공정설계 최적화 작업을 수행하였다.

II. 본 론

2.1. C3MR Process Description

C3MR (Propane Pro-Cooled Mixed Refrigerant) 공정은 Air Products와 Chemical Inc.에 의해 개발되었으며, 1972년 Shell의 LNG plant에 처음 적용되었다. 이 공정은 2개의 공정(pre-cooling cycle, liquefaction /sub-cooling cycle)으로 구성되며, 프로판 사이클(pre-cooling cycle)은 프로판을 이용하여 NG(Natural Gas)와 혼합냉매(MR: Mixed Refrigerant)을 약 -34℃ 까지 냉각시키고, liquefaction cycle에서는 혼합냉매를 이용하여 NG를 약 -155℃까지 냉각시켜 LNG를 만든다. C3MR 공정을 액화사이클을 중심으로 단순화하여 Fig.1에 나타내었고, 이 공정의 온도 프로파일을 Fig. 2에 나타내었다. 이들 공정의 세부사항은 다음 항에 소개 하였다.

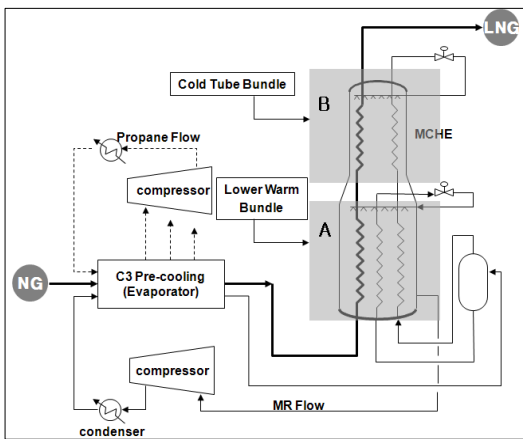


Fig. 1. Simplified scheme of the C3MR liquefaction process

2.1.1 Propane Cycle(Pre-cooling Cycle)

C3MR 공정에서 프로판 사이클은 NG와 MR을 약 -34℃까지 예냉하는 부분이다. 프로판 사이클은 압축과 팽창과정을 close loop로 구성하여 압축된 프로판이 팽창 될 때 온도가 떨어지는 효과(Joule-Tomson effect)를 이용하여 냉열을 제공한다. 프로판 사이클의 공정은 Fig.1의 왼쪽부분의 C3 pre-cooling에서 처럼 프로판은 세 개의 다른 압력 단계로 압축된 후에 cooler에서 냉각되고, 세 개의 다른 압력으로 팽창되어 각각 evaporator로 feeding 되어 NG와 MR을 냉각시키는 공정을 이룬다. 프로판 사이클의 온도 프로파일인 Fig.2(왼쪽부분)를 보면 3개의 다른 압력과 다른 온도로 구성이 된 다는걸 알 수 있다. 즉, 프로판이 3단에 걸쳐 열교환을 하는 것을 알 수 있다. NG, MR과 열교환 모두 끝낸 프로판은 다시 압축기에서 압축되고 팽창하는 반복 사이클을 이룬다. 일반적으로 프로판 열교환기는 kettle & tube 형이 이용된다.

Table 1. Compositions of feed gas

Component	Mole Fraction
N ₂	0.0022
C1	0.9133
C2	0.0536
C3	0.0214
iC4	0.0046
nC4	0.0047
iC5	0.0001
nC5	0.0001

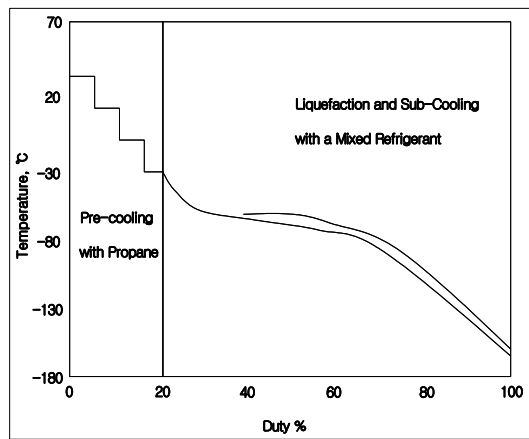


Fig. 2. Temperature profile of cold stream and hot stream for C3MR liquefaction process

Table 2. Process Parameters

Parameter	Vale
<u>NG(feed)</u>	
Pressure	50 bar
Temperature	32 °C
Flow rate	4600 kg/hr
<u>MCHE(per part)</u>	
ΔP hot stream	0.5 bar
ΔP cold stream	0.5 bar
<u>Heat exchanger</u>	
Temperature after cooling	40 °C
ΔP tube side	0.5 bar
ΔP shell side	0.5bar
<u>MR condition</u>	
Inlet P	1.629 bar
Outlet P	46.5 bar
<u>LNG(product)</u>	
Vapor fraction	0.08
Pressure	1.209 bar
Temperature	-158.5 °C

2.1.2 Mixed Refrigerant Cycle(liquefaction)

C3MR 공정에서 혼합냉매 사이클은 혼합냉매의 Joule-Tomson effect를 이용하여 NG를 약 -155°C까지 액화시키는 부분이다.

혼합냉매 사이클의 공정은 Fig.1과 Fig. 3과 같다. 혼합냉매는 고압으로 압축된 이후 cooler에서 냉각되어 프로판 사이클에서 약 34°C로 예냉 된다. 이때 혼합냉매는 부분적으로 응축되어 Fig. 1의 A 부분인 separator에서 top steam과 bottom steam으로 분리가 된다. Top stream의 조성은 light한 냉매(N₂, C1)가 steam 조성의 대부분을 차지하며, bottom stream은 heavy한 냉매(C₂, C₃)가 stream 조성의 대부분을 이룬다. 두 stream은 Fig. 3의 진한색으로 표시된 MCHE(Main Cryogenic Heat Exchanger)로 각각 feeding 된다. Fig. 1에서처럼 HMR(Heavy Mixed Refrigerant)은 MCHE의 warm tube bundle (Fig. 1의 B 부분)에서 sub-cooling되어 warm tube bundle(top section)으로 나와 팽창되어 약 -110°C로 냉각된 후 MCHE의 shell side로 들어간다. 이때 팽창된 HMR은 LMR(Light Mixed Refrigerant)의 liquid와 합쳐지고 LMR의 vapor는 cold tube bundle(Fig. 1의 c 부분)로부터 내려오며 냉각된다. 이와 같은 과정을 통해 feed gas는 1차 냉각이 된다.

LMR(Light Mixed Refrigerant)은 MCHE의 lower warm bundle과 cold tube bundle을 통해 냉각 후 완전히 액화된 후 팽창된다. 팽창된 LMR은 MCHE의 최상단의 shell side로 들어간다. 이 부분은 최종적

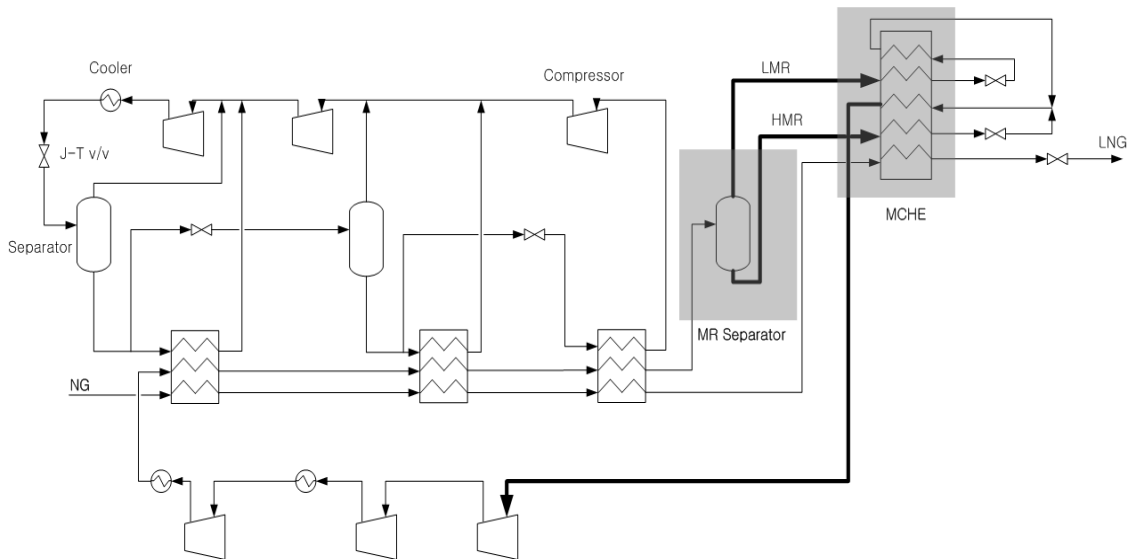


Fig. 3. C3MR Process Flow Diagram

으로 feed gas를 냉각과 액화를 시킨다. MCHE의 shell side의 혼합냉매는 완전히 vaporizing되어 압축기로 되돌아간다. MCHE의 type은 spire wound type 또는 plate fin type이 현장에서 주로 적용이 된다.

2.2. C3MR Liquefaction Cycle Modeling

2.2.1 Conditions of simulation

본 연구에서의 공정모사에 적용된 feed gas의 조성은 LNG 액화 플랜트의 전처리공정(acid gas removal, dehydration, mercury removal, heavy hydrocarbons removal) 이후의 조성을 적용하였으며, 조성은 Table 1.에 나타 내었다.

공정모사의 NG, LNG의 주요 조건들과 MR의 압력과 온도 등의 조건들을 Table 1과 Table 2에 나타 내었다. 시뮬레이션에 적용된 공정모사기는 Aspen Hysys이며, physical property는 Peng-Robinson eq. 을 적용하여 공정모사를 하였다.

2.2.2 Physical Properties

본 연구에 적용된 상태방정식은 PR(Peng-Robinson) 상태방정식이다. 공정모사에서 상태방정식을 이용하면 각 성분의 평형, 부피, 열적 물성을 추산할 수 있다. PR 상태방정식은 3차 상태방정식 중에서 가장 많이 적용되고 있다[4]. 이는 PR과 PR-BM property방법에 기초를 두고 있다. Standard PR 상태방정식은 standard alpha function이 적용된 PR 상태방정식의 original formulation이다. Standard PR 상태방정식은 gas processing, refinery, petrochemical과 같은 hydrocarbon 공정에 적절하게 적용된다[5]. PR 상태방정식의 Functional Form은 다음 식(1)과 같다.

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

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j (a_i a_j)^{0.5} (1 - k_{ij}) \quad (2)$$

$$b = \sum_i x_i b_i \quad (3)$$

P[Pa]는 압력, R[N · m/kg · K]는 기체상수, T[K]는 온도, V[m³/kg]는 비부피, a와 b는 기체 종류의 관련 상수, x는 몰분율, k_{ij}는 상호작용 계수이다. 결국 Peng-Robinson 식은 P항에 입자간의 상호작용을 V항에 입자의 부피를 보정하는 항을 추가한 것이라 생각할 수 있다. 결국 van der Waal's 방정식을 조금 수정한 것이며, Peng Robinson 방정식은 기체 입자의 부피를 보정하는 항이 2차항까지 설정되어 있기 때문에 고압

의 기체나 분자량이 큰 기체에 정확히 적용된다.

공정모사에서의 Enthalpy 계산에 적용된 방정식은 Lee-Kesler-Plöcker equation이다. 이는 고압의 hydrocarbon에 주로 적용이 되며, LK-Plöcker property 방법에 기초를 두고 있다. Functional Form은 다음 식(2)와 같다.

$$Z_m = Z_m^o + \frac{\omega}{\omega^R} (Z_m^o + Z_m^R) \quad (4)$$

$$Z_m^o = f_o(T, T_c, V_m, V_{cm}) \quad (5)$$

$$Z_m^R = f_R(T, T_c, V_m, V_{cm}) \quad (6)$$

f_o 파라미터는 단순유체이고, f_R는 참조유체(n-octane)이다.

2.2.3 Simulation Modeling

C3MR 공정을 Fig. 3과 같이 구성하여, 공정모사를 수행하였다. Feed(NG) flow rate는 4600 kg/h이며, 이는 LNG 생산량 100TPD(Ton Per Day)에 해당한다.

프로판 사이클의 주요 변수는 프로판의 압력, 압축기의 압축비, 프로판의 냉매양 등이 존재한다. 본 연구에서는 프로판 사이클의 압축단은 3단으로 구성하였고, 최고 압력은 3단 압축기 이후 cooler의 출구조건 40℃에서 vapor fraction 0이 되는 압력으로 설정하였다. 압축비(CR: compression ratio)는 최고 압력을 3단으로 균등하게 분배 하였다. 압축비는 아래 식을 이용하여 얻을 수 있다.

$$CR = \frac{P_2}{P_1} \quad (7)$$

$$CR_{stage} = \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{1}{n}} \quad (8)$$

프로판의 냉매양은 공정모사에서 프로판, feed, MR의 온도와 압력을 정해줌으로써 공정모사기가 최적의 양을 자동으로 계산 할 수 있도록 공정을 구성하였다. 즉 프로판 사이클에서의 공정변수들을 모두 최적의 조건으로 수행 하였다.

MR 사이클의 주요 공정변수는 혼합냉매(N₂, C1, C2, C3)의 조성, 유량, 유압, 최고압, 압축비와 MCHE의 입 · 출구 온도 등이다. N₂, C1, C2, C3 각각의 유량을 변수 값으로 하여 혼합냉매의 조성을 알 수 있도록 모델링하여, 혼합냉매의 조성을 공정변수 값에서

제외시킬 수 있었다. MR 사이클 각각의 공정 변수들은 서로 민감하게 작용하기 때문에 공정모사를 수행할 때 유의해야한다. 프로판과 MR 사이클의 공정변수 값을 이용하여 공정모사를 수행하였다.

2.3. Optimization of the C3MR Simulation

액화 공정 사이클에서의 액화 효율을 높이기 위해서는 냉각되는 가스와 냉매 흐름간의 도차를 최소화해야 한다. 이를 위해서는 주어진 온도 범위 내에서 하나 이상의 냉매를 사용하거나 온도차를 좀 더 근접시키기 위하여 온도 범위를 분할시켜 서로 다른 압력에 있는 냉매를 사용한다. 즉, 액화공정에서 대부분의 동력은 압축기에서 소모되기 때문에 본 연구에서는 공정변수들의 값을 압축기 소모동력을 줄이는 값을 최적의 값으로 하였다.

설계 최적화에 있어서 설계변수의 변화에 따른 소모동력의 차이는 MR 사이클에서 매우 크게 나타나며, 또한 프로판 사이클의 주요 변수는 고정변수로 공정을 설계하였으므로 최적화 작업은 MR 사이

클에 집중하였다.

최적화 작업의 주요 변수는 MR(N₂, C1, C2, C3)의 조성, MR 냉매의 유량, MR의 최대 압력, 압축비, MCHE의 입·출구 온도이므로 이들의 값을 최적화시키는 것을 목표로 최적화 작업을 수행하였다. 최적화 작업은 8가지의 변수를 MCHE의 approach T가 3°C보다 큰 값을 유지하면서 압축기 소모동력이 최소가 되는 값으로 하였다.

2.4. Result of Simulation and optimization

C3MR 공정의 modeling을 통해 프로판과 MR 사이클의 중요변수인 압축기 전·후단의 압력, 냉매의 유량과 조성, 열교환기 전·후단의 온도등을 알 수 있었다. 프로판 사이클에서 압력비를 동일하게 구성하여 공정모사한 결과 각 압축기에서의 소모동력의 차이가 매우 큰 것을 확인할 수 있다. 그 이유는 프로판이 각 압축기에서 압축되어 프로판의 molar

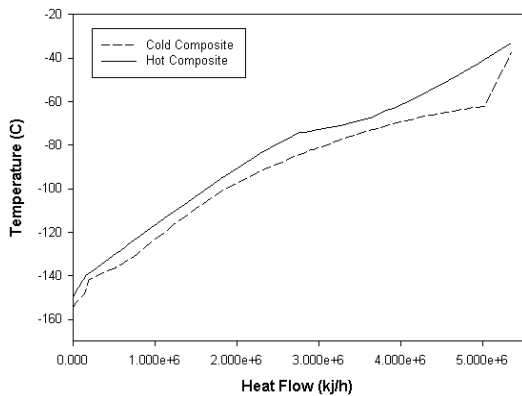


Fig. 4. Temperature profile of the cold(dash) and hot(solid) stream composite for the MCHE

Table 3. Mole Fraction and Mass Flow of MR Stream

Component	Mole Fraction	Mass Flow(kg/h)
N ₂	0.0189	153.64
C1	0.4010	1869.0
C2	0.3180	2778.4
C3	0.2621	3558.0
Total	1	8159.0

Table 4. Compressor Shaft Power of C3MR

Stage	Compressor Shaft Power (kW/hr)			
	최적화값 미적용		최적화값 적용	
	C3	MR	C3	MR
1 st	234.4	274.5	229.9	310.5
2 nd	115.8	368.3	109.5	330.9
3 rd	40.0	343.1	37.7	310.1
Total	1376.1		1329.0	

Table 5. Summary of C3MR Simulation and Optimization

혼합 냉매	조성 (mole frac.)	N ₂	C1	C2	C3
		0.019	0.401	0.318	0.262
	유량 (kg/h)	153.6	1869.0	2778.4	3558.0
압축기	압력 (bar)	1단	2단	3단	
		4.9	14.9	45.1	
	압축비	3.02			
열 교환기		JT v/v 전(°C)		JT v/v 전(°C)	
	HMR	-140.0		-142.9	
	LMR	-142.4		-155.0	
	HMR+LMR	-142.1			

rate가 압축기 각각에서 차이가 나기 때문이다. 그리고 MR 냉매의 조성과 양은 C3MR 공정에 가장 큰 영향을 주는 변수이다. 이들 주요 변수를 바탕으로 최적화 작업을 수행하여 압축기 소모동력을 1376 kW에서 1329kW로 약 3.4% 줄 일수 있었다.

III. 결 론

본 연구에는 대표적 천연가스 액화공정인 C3MR에 대한 공정모사를 수행하였고, 설계 최적화 작업을 수행하기 위해 공정변수들을 분석하여 설계 변수를 선정하였다. 특히 MR 사이클에 대한 최적화 작업을 집중적으로 수행하여, LNG 생산량 100TPD 공정에 대한 혼합냉매의 조성, 유량과 최대압력, 압축비 그리고 MCHE의 입·출구 온도에 대한 최적 설계값을 도출하였다.

감사의 글

본 연구는 국토해양부 LNG 플랜트 사업단의 연구비 지원에 의해 수행되었습니다.

사용기호

R	: gas constant [J/g-moleK]
T	: absolute temperature [K]
P	: pressure [kPa]
v	: molar volme[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 _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
Z ⁽⁰⁾	: compressibility factor of asimple fluid(w=0)
Z ⁽⁰⁾	: deviation of the compressibility factor of the real fluid from Z ⁽⁰⁾
f ₀	: simple fluid
f _R	: reference fluid n-octane

참고문헌

- [1] Mark, P., Liu, Y. N., Joseph, P. and Ronald, B., 2007, "The C3MR liquefaction cycle: versatility for a fast growing, ever change LNG industry," Technology advancement sin process, machinery, anathematic cryogenic heat exchanger, ps2-5.
- [2] Khan, M.S., Yoon, M.K., Husnil, Y.A., Lee, M.Y., "Robust control of Propane Pre-cooled mixed refrigerant process for natural gas liquefaction", *Control Automation and Systems (ICCAS)*, 702-706 (2010)
- [3] Aspen Technology Incorporate, "Aspen One HYSYS", ver. 2007. 1, (2006)
- [4] Park, J.K, Cjoi. K.H., Lee, S.G., Yang, Y. M., Cho, J.H., "Estimation of Density of Methane and Ethane and Vapor Liquid Equilibrium Predictions for Methane-Ethane Binary System Using PR and PC-SAFT Equations of State",
- [5] Aspen Technology Incorporate, "Aspen Physical Property System", ver. 2007. 1, (2006)
- [6] G. Venkatarathnam, "Cryogrmic Mixed Refrigerant Process" Springer Science, (2010)
- [7] Jørgen Bauck Jensen. "Optimal Operation of Refrigeration Cycles", PhD thesis, NTNU, Faculty of Natural Sciences and Technology, Department of Chemical Engineering, (2008)
- [8] Cho, Jungho, Kim, Laehyun, "Design of the energy saving for the chemical process" Ajin, (2007)