



Hydrofluorocarbon 냉매를 적용한 DMR 공정 제안 및 분석

박진우 · 이인규 · 신지현 · †문 일

연세대학교 화공생명공학과

(2015년 11월 25일 접수, 2016년 2월 15일 수정, 2016년 2월 22일 채택)

Proposal and Analysis of DMR Process with Hydrofluorocarbon Refrigerants

Jinwoo Park · Inkyu Lee · Jihyun Shin · †Il Moon

Dept. of Chemical and Biomolecular Engineering, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea

(Received November 25, 2015; Revised February 15, 2016; Accepted February 22, 2016)

요약

가장 깨끗한 화석연료 가운데 하나인 천연가스는 장거리 수송 시 부피를 줄이기 위해 액화된다. 그 중 소형 해양 천연가스 액화 플랜트는 면적이 작기 때문에 안전문제가 크게 대두된다. 하지만, 기존에 쓰이는 DMR (Dual Mixed Refrigerants) 공정은 가연성 냉매를 사용함으로써 화재의 위험이 있으며, N2 Expander 공정은 안전하지만 압축 에너지 효율이 낮다는 문제점이 있다. 따라서 안전하면서도 압축 에너지 효율 또한 높은 공정의 개발이 지속적으로 요구되는 상황이다. 본 연구에서는 DMR 공정에 비가연성 냉매인 Hydrofluorocarbon을 사용하여 안전성을 높임으로써 기존 공정들에 대한 대안을 제시하였다. 그 결과, 화재위험이 있는 DMR 공정보다 34.8% 낮은 압축 에너지 효율을 보였으나, Single N2 Expander 공정보다 42.6% 향상된 압축 에너지 효율을 나타내었다. 결론적으로 이 연구에서는 안전하면서도 높은 에너지 효율을 내는 소형 해양 천연가스 액화 플랜트 공정을 설계하였다.

Abstract - Natural gas, one of the cleanest fossil fuel, is liquefied to reduce its volume for the long distance transportation. Small size floating liquefied natural gas plant has small area that safe issue is highly considered. However, Dual Mixed Refrigerants (DMR) process has fire potential by using flammable refrigerants and N2 Expander process has low compressed energy efficiency which has high inherent process safety. Therefore, safe process with high compressed energy efficiency is constantly needed. This study suggested an alternative refrigerants to existing DMR process by using Hydrofluorocarbon which has high safety due to its non-flammable properties. As a result, it showed 34.8% lower compressed energy efficiency than DMR process that contains fire potential whereas 42.6% improved compressed energy efficiency than Single N2 Expander process. In conclusion, this research proposed safe process for small size floating liquefied natural gas plant while having high efficiency.

Key words : Liquefied natural gas, DMR, N2 Expander, Refrigerants, HFC, Hydrofluorocarbon

I. 서 론

국제적으로 환경오염에 대한 경각성이 점점 높아짐에 따라 가장 깨끗한 화석연료인 천연가스 (Natural Gas, NG)의 수요가 지속적으로 높아지고 있다[1].

천연가스는 액화하게 되면 부피가 1/600로 줄어들기 때문에 장거리 수송 시 액화가 필수적이다. 그 중 FLNG (Floating Liquefied Natural Gas) 플랜트는 해상에 위치한 천연가스전에서 천연가스를 추출, 액화하는 시설이며, Shell, Petrobras, SBM Linde 등 다양한 기업들의 투자 및 연구가 활발히 이루어지고 있다[2][3].

FLNG 플랜트는 공간이 협소한 배 위에 건설되므로

†Corresponding author: ilmoon@yonsei.ac.kr

Copyright © 2016 by The Korean Institute of Gas

시설의 크기와 안전이 중요한 요소로 작용한다. 따라서 FLNG 플랜트 내에서 쓰이는 액화공정은 가스 전의 용량에 따라 각기 다른 종류를 사용하게 된다. 1.2 MTPA (Million metric tonnes per annual) 미만의 소형 FLNG 플랜트의 경우에는 비가연성 냉매인 질소를 사용함으로써 공정의 안전성을 높인 것이 핵심인 N2 Expander 공정과 가연성 냉매를 사용하여 높은 효율을 이끌어낸 DMR (Dual Mixed Refrigerants) 공정이 주로 이용된다[4]. 액화공정에서의 소모비용은 전체 LNG (Liquefied Natural Gas) value chain의 40% 가량으로 에너지 집약적 공정이라고 말할 수 있다. 하지만 N2 Expander 공정은 DMR 공정에 비해 에너지 효율이 절반 정도이다[3][5].

이러한 에너지 효율과 안전성의 문제가 두 공정 사이에 상충되고 있는데, 이를 해결하기 위하여 진행된 기존의 연구로는 Air Products사의 Air Products AP-HN™ LNG 공정이 있다. 이는 비가연성 냉매인 HFC (Hydrofluorocarbon)를 NG precooling에 이용하여 N2 Expander 공정의 효율을 높인 공정이다. 다만 AP-HN™ LNG 공정의 경우 공정의 장치 수가 많고 규모가 크기 때문에, 소형 FLNG 플랜트의 경우에는 적용하기 어렵다는 한계점이 있다[6][7].

본 연구에서는 기존 DMR 공정에 탄화수소 냉매를 대신하여 비가연성 냉매인 HFC를 적용하였다. 이를 통해 안전성을 확보함에 더해 N2 Expander 공정보다 효율이 좋은 소형 FLNG 플랜트용 공정을 제시하였다.

II. 공정의 구성 및 특징

먼저, N2 Expander 공정의 경우 질소만을 냉매로 이용하므로 잠열은 사용하지 않고 현열만을 써서 원료를 냉각하는 공정이다. 이 경우, 기체의 팽창 열만을 이용하여 NG의 온도를 낮추게 되므로 팽창기

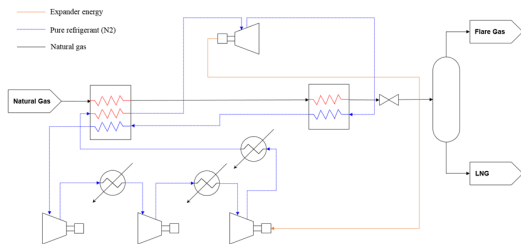


Fig. 1. Schematic flow sheet of N2 Expander process.

를 이용하여 기체가 팽창될 때 발생된 에너지를 압축기에 공급함으로 에너지 손실을 줄일 수 있다. 본 연구에서는 Single N2 Expander 모델을 사용하였으며, 이에 대한 공정 모사도를 Fig. 1에 나타내었다.

DMR 공정의 경우, cold cycle과 hot cycle로 이루어진 두 사이클의 냉매를 이용하게 된다. 이때, 서로 다른 조성으로 순환하는 탄화수소를 혼합냉매 (Mixed Refrigerant, MR)로 사용한다. 압축기로 냉매를 고압상태로 만든 후 냉각하여 액화시킨다. 이후, 냉매의 잠열을 이용하여 NG를 액화시키게 된다. DMR 공정의 공정 모사도를 Fig. 2에 나타내었다.

DMR 공정에서 사용되는 냉매는 탄화수소 혼합냉매로 가연성을 가진다. 안전성을 확보하기 위해서는 장치와 장치 사이의 거리를 확보해야하나, 해상에서는 공간이 협소하기 때문에 안전성 확보가 어렵다. 반면에 N2 Expander 공정은 장치 수가 적고 높은 안전성을 가지나 그 효율이 타 공정들에 비해 현저히 낮다. 다양한 천연가스 액화공정의 효율을 비교하기 위한 지표로 LNG 1kg을 생산하는데 소모되는 에너지인 specific work (kJ/kg)이 사용된다[8]. 널리 사용되는 천연가스 액화공정인 SMR (Single Mixed Refrigerant), C3-MR (Propane Pre-cooled Mixed Refrigerant), DMR 및 N2 Expander 공정의 효율을 specific work 기준으로 Table 1에 나타내었다.

본 연구에서는 N2 Expander 공정보다 높은 에너지 효율을 가지며 안전성을 확보하기 위해 DMR 공정에 비가연성의 HFC와 질소를 혼합냉매로 적용하

Table 1. Efficiency comparisons of the liquefaction process based on specific work[8]

	SMR	C3-MR	DMR	N2 expander
Specific work (kJ/kg)	1,253	1,054	1,080	2,376

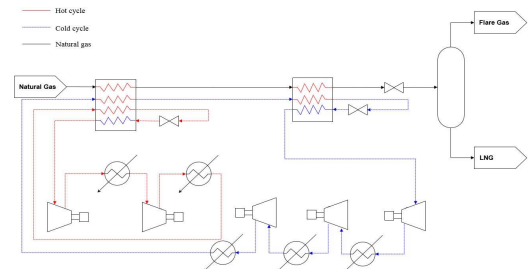


Fig. 2. Schematic flow sheet of DMR process

Table 2. Properties of Hydrofluorocarbon refrigerants

	R-14	R-134a	R-410A	Nitrogen
Chemical Name	CF ₄	CH ₂ FCF ₃	CH ₂ F ₂ , C ₂ HF ₅ (1:1)	N ₂
Molecular Weight	88	102	74	28
Normal Boiling Point (°C)	-127.8	-26.3	-48.5	-195.6
Critical Temperature (°C)	-45.5	101.1	72.8	-146.7
Critical Pressure (Mpa)	3.74	40.6	4.86	3.40
Latent heat of vaporization (kJ/kg)	135.7	215.9	275	199.2
Safety Group	A1			

였다. 에너지 효율 및 안전성을 높이기 위해 HFC-DMR 공정에서 선택된 HFC는 R-14, R-134a, R-410A 이며 모두 비가연성이며 오존층 파괴지수가 0인 대체냉매로 주목받고 있다[9]. 이들 냉매와 질소의 성질을 Table 2에 나타내었다.

III. 설계 모사

3.1 공정 모사

가스전에서 추출된 천연가스를 액화하는 1MTPA 급의 소형 FLNG 플랜트를 대상으로 Aspen Hysys v.8.0을 이용해 총 3개의 액화공정(N₂ Expander, DMR, HFC-DMR)을 각각 모사하였다.

본 연구에서 사용된 냉매와 천연가스는 모두 Peng Robinson Equation of State에 의해 계산되었으며, 천연가스의 액화율은 97.5%로 설정하였다. 또한 실제 장치 운영의 측면에서 각 압축기의 압축비가 최대 3을 넘지 않도록 정해주었다. 공정 모사에 사용된 천연가스의 Feed 및 Product 온도, 압력, 유량, 조성을 Table 3에 나타내었다.

Table 3. Feed and product conditions of natural gas

	Feed (NG)	Product (LNG)
Temperature (°C)	37.00	-158.20
Pressure (kPa)	5,000	126
Flowrate (ton/h)	114.2	
Composition (mass fraction)		
Nitrogen	0.0031	
Methane	0.8213	
Ethane	0.0910	
Propane	0.0519	
i-Butane	0.0163	
n-Butane	0.0163	

3.2 공정별 냉매 조건

N₂ Expander, DMR, HFC-DMR 각 공정별로 사용된 냉매는 다음과 같다. 먼저 기존 공정인 N₂ Expander 공정의 경우 순수한 질소만을 냉매로 사용한다. DMR 공정의 경우 2개의 MR 사이클을 사용하게 되는데, 이는 메탄, 에탄, 프로판, 질소로 이루어진 cold cycle과 메탄, 에탄, 프로판, 이소부탄, 노말부탄으로 이루어진 hot cycle로 이루어져있다. 본 연구에서 DMR 공정에 새로 적용한 냉매인 HFC-DMR 공정의 경우 R-14, R-410A, 질소를 사용한 cold cycle과 R-14, R-134a, R-410A를 사용한 hot cycle로 구성되어있다. HFC-DMR 공정의 경우 압축기에 소모되는 에너지가 가장 적도록 냉매의 조성을 경험 법칙에 의해 정하였으며, 이들 세 공정에 쓰인 냉매의 종류, 유량, 조성을 Table 4에 나타내었다.

3.3 공정별 온도 및 압력 조건

N₂ Expander, DMR, HFC-DMR 세 공정별로 설정된 LNG 열교환기의 계산방법은 다음과 같다. 천연가스와 냉매 간 최소 온도차는 3°C로 제한하였으며, 열교환 과정은 HYSYS를 통해 계산되도록 하였다. 각 공정에 대한 열교환기 inlet과 outlet의 온도를 각각 Table 5에 나타내었다.

각 공정의 냉매 stream별 최대 압력과 최소압력을 Table 6에 나타내었다. 또한 모든 LNG heat exchan-

Table 4. Types and composition of refrigerants

	N2 Expander	DMR		HFC-DMR	
		Cold cycle	Hot cycle	Cold cycle	Hot cycle
Flowrate (ton/h)	1,303	227	325	955	777
Composition (volume fraction)					
Nitrogen	1	0.14	-	0.3	-
Methane	-	0.35	0.01	-	-
Ethane	-	0.41	0.47	-	-
Propane	-	0.1	0.06	-	-
i-Butane	-	-	0.16	-	-
n-Butane	-	-	0.3	-	-
R-14	-	-	-	0.5	0.05
R-134a	-	-	-	-	0.75
R-410A	-	-	-	0.2	0.2

Table 5. Inlet and outlet temperature of heat exchangers

	N2 Expander		DMR		HFC-DMR	
	In	Out	In	Out	In	Out
Temperature(°C)						
LNG heat exchanger 1 (NG)	37	-78.3	37	-35	37	-39
LNG heat exchanger 2 (NG)	-78.3	-156	-35	-156	-39	-156
LNG heat exchanger 1 (Refrigerants)	-138	33.5	-38	31.4	-46	34.0
LNG heat exchanger 2 (Refrigerants)	-161	-138	-162	-38	-160	-43.3
Minimum temperature approach (Overall)	3					
Cooler outlet	37					

Table 6. Maximum and minimum pressure of refrigerants stream

	N2 Expander	DMR		HFC-DMR	
		Cold cycle	Hot cycle	Cold cycle	Hot cycle
Pressure (kPa)					
Maximum	3,600	5,500	2,400	5,000	1,800
Minimum	370	315	380	680	101.3

ger에서의 압력강하 값은 다음과 같다. NG stream의 압력강하는 200kPa, Cold stream의 압력강하는 20kPa, Hot stream의 압력강하는 150kPa, Cooler의 압력강하는 40kPa로 설정하였다.

IV. 모사 결과 및 고찰

위에서 언급한 3종류의 LNG 액화공정을 상용 소프트웨어인 Aspen HYSYS를 통해 모사함으로써 압축기의 에너지 소모량을 각 공정별로 비교하였으며, 이를 NG 1kg를 액화시키는데 쓰이는 에너지인 specific work 기준으로 비교하였다. 모사 결과를 Table 7에 나타내었다.

해당 공정의 장치들은 LNG를 생산하기 위해 기본적으로 설정한 구성이며, 핵심 장치인 압축기와 팽창기의 장치 개수의 최적화에 대한 점은 고려되지 않았다. N2 Expander 공정은 압축기 3개와 팽창기 1개, DMR 공정은 cold cycle에 압축기 2개와 hot cycle에 압축기 2개, HFC-DMR 공정에서는 cold cycle에 압축기 2개와 hot cycle에 압축기 3개가 필요하다. 모사 결과 HFC-DMR 공정의 경우 1,462 kJ/kg의 specific work를 가짐으로써 2,538kJ/kg의 specific work를 갖는 N2 Expander 공정보다 42.6% 향상된 에너지 효율을 나타내었으며, 1,080kJ/kg의 specific work를 가진 DMR 공정 보다는 34.8% 감소된 에너지 효율을 보임을 알 수 있다.

또한 최근에 도입되고 있는 Dual N2 Expander 공정과 비교하여도 HFC-DMR 공정이 더 나은 에너지 효율을 보이고 있다. Khan의 공정 모사에 따르면 N2 Expander 공정은 1,803kJ/kg의 specific work를 가지고 있다.[10] 이는 HFC-DMR 공정이 이보다 19.3% 향상된 효과를 보임을 의미한다.

HFC-DMR 공정이 DMR 공정에 비해 더 많은 에너지를 사용하는 이유는 Table 4에서 나타낸 것처럼

Table 7. Compressor energy consumption

	N2 Expander	DMR		HFC-DMR	
		Cold cycle	Hot cycle	Cold cycle	Hot cycle
Compressor 1 (MW)	46.16	9.200	5.344	9.553	7.834
Compressor 2 (MW)	34.35	9.729	6.831	13.91	8.097
Compressor 3 (MW)	-	3.192	-	-	6.731
Total (MW)	80.51	34.296		46.230	
Specific work (kJ/kg)	2,538	1,080		1,456	

냉매의 유량이 증가하였기 때문이다. 그러나 냉매의 현열과 잠열을 모두 사용함으로써 열교환 효율을 증가시킴으로 N2 Expander 공정보다 더 적은 압축 에너지로 천연가스를 액화 할 수 있다. N2 Expander 공정의 경우 약 1.04kJ/kg K의 현열만을 사용하여 냉각시키는 반면, DMR 공정에는 잠열과 현열 모두를 이용한다. 예를 들어 DMR 공정에 쓰이는 냉매 중 하나인 에탄은 1.76kJ/kgK의 현열과 489.4kJ/kg의 잠열을 갖고 있으며, 두 가지 에너지 모두를 냉각에 이용하기 때문에 N2 Expander 공정보다 에너지 효율이 높아지게 된다. HFC-DMR 공정은 이러한 DMR의 원리를 적용하여 N2 Expander 공정보다 에너지 효율을 높일 수 있었다. 비록 DMR 공정보다는 효율이 낮지만 비가연성을 가지고 있는 HFC를 사용하여 안전한 LNG 액화공정의 효율을 보다 높은 데 의의가 있다.

V. 결론

본 연구에서는 안전한 공정 가운데서 효율을 높은 HFC-DMR 공정이 제시되었다. FLNG 플랜트의 특성 상 화재 시 구조와 탈출이 용이하지 못한 점은 안전이 중요한 고려요인이라는 것을 부각시킨다.

이에 안전한 공정을 개발하는 것이 핵심적으로 요구되며, HFC-DMR 공정과 N2 Expander 공정, DMR 공정의 에너지 소모량을 비교함으로써 HFC-DMR 공정의 에너지 효율을 계산하였다. HFC-DMR 공정은 DMR 공정보다는 부족한 효율을 가지지만, 비가연성 냉매를 사용하여 안전한 N2

Expander 공정의 장점은 여전히 가지고 있으면서도 더 좋은 에너지 효율을 나타내었다.

현재 많은 소형 FLNG 플랜트에서 N2 Expander 공정이 채택되고 있는 것을 고려하면, 새로이 건설되는 소형 FLNG 플랜트에도 충분히 HFC-DMR 공정을 산업적으로 적용할 수 있을 것이라 보인다.

공정 운전과정에서 유실되는 소량의 냉매를 보충하기 위해 FLNG 플랜트까지의 냉매 공급을 한계점으로 꼽을 수가 있는데, 이를 극복하기 위한 추가 연구가 진행되어야 할 필요가 있다. 또한 이 논문에서는 일반적으로 많이 쓰이는 비가연성 냉매인 HFC를 이용하였지만, 언급한 냉매 이외에도 다른 비가연성 대체 냉매를 이용하여 HFC-DMR 공정의 효율을 보다 높이는 방안에 대해서도 가능성이 있으므로 후속 연구가 더 진행될 필요가 있다. 더불어 비가연성 냉매 조성에 대한 최적화에 대한 연구 또한 필요하다. 이와 같은 연구를 통해 LNG 액화공정 설계의 기반으로써 국내 기술보유에 기여할 수 있을 것이라 판단된다.

감사의 글

본 연구는 국토교통부 가스플랜트사업단의 연구비 지원에 의해 수행되었습니다.

REFERENCES

- [1] International Energy Outlook 2015, U.S. Energy Information Administration(EIA), (2015)
- [2] Pek, B., "FLNG: Designed for High Availability", *World Petroleum Congress*, (2011)
- [3] Won, W., Lee, S. K., Choi, K. H., and Kwon, Y. C., "Current trends for the floating liquefied natural gas (FLNG) technologies", *Korean Journal of Chemical Engineering*, 31(5), 732-743, (2014)
- [4] Waldmann, I. B., "Advancing Projects and Commercialization of FLNG", *4th FLNG Asia Pacific Summit*, (2010)
- [5] Lim, W. S., Lee, I. K., Lee, K. H., Lyu, B. G., Kim, J. H., and Moon, I., "Design and analysis of multi-stage expander processes for liquefying natural gas", *Korean Journal of Chemical Engineering*, 31(9), 1532-1531, (2014)
- [6] Bukowski, J., Liu, Y. N., Boccella, S., and Kowalski, L., "Innovations in natural gas liquefaction technology for future LNG plants and floating LNG facilities", *International Gas Union*

Research Conference 2011, (2011)

- [7] Schmidt, W. P., Ott, C. M., Liu, Y. N., Kennington, W. A., "How the right technical choices lead to commercial success", *Air Products*, (2010)
- [8] Lim, W. S., Choi, K. H., and Moon, I., "Current Status and Perspectives of Liquefied Natural Gas (LNG) Plant Design", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52(9), 3065-3088, (2013)
- [9] Oelfke, R. H., Denton, R. D., and Miller, M. R., "LNG liquefaction process selection: alternative refrigerants to reduce footprint and cost", *Exxon-Mobil Upstream Research Company*, (2013)
- [10] Khan, M. S., Lee, S. G., Getu, M., and Lee, M. Y., "Knowledge inspired investigation of selected parameters on energy consumption in nitrogen single and dual expander processes of natural gas liquefaction", *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 23, 324-337, (2015)