

## 액화천연가스 냉열을 활용한 암모니아 냉동 사이클의 추산

노상균

동양대학교 화공생명공학과

### Estimation of the Ammonia Refrigeration Cycle Using LNG Cold Heat

SANGGYUN NOH

Department of Chemical & Biomolecular Engineering, Dongyang University, 145 Dongyangdae-ro, Punggi-eup, Yeongju 36040, Korea

†Corresponding author :  
sgnoh@dyu.ac.kr

Received 25 June, 2018  
Revised 9 August, 2018  
Accepted 31 August, 2018

**Abstract >>** In this study, computer simulation and optimization works have been performed for a refrigeration cycle using ammonia as a refrigerant and also how much power was saved when the liquefied natural gas cold heat is replaced for the refrigeration cycle. PRO/II with PROVISION release 10.0 from Schneider electric company was used, and Peng-Robinson equation of the state model was selected for the modeling of the refrigeration cycle and LNG cold heat utilization process.

**Key words :** Cold heat(냉열), Liquefied natural gas(액화천연가스), Refrigeration cycle(냉동 사이클), Computer simulation(전산 모사)

## 1. 서론

천연가스는 상압조건에서  $-162^{\circ}\text{C}$  정도로 냉각시키면 액화하고 액화된 액화천연가스(LNG)는 기체상태일 때보다 부피는 약 600분의 1로 감소한다. 천연가스를 액화시키는 이유는 저장 및 수송이 용이하기 때문이다. LNG는 기체상태일 때보다 동일한 부피에서 600배 이상을 저장할 수 있으므로 액체 상태로 수송하게 되면 기체 상태의 천연가스를 수송할 때에 비해서 파이프라인의 직경이 훨씬 줄어든다. 그리고 기체 상태의 천연가스를 파이프라인을 통해서 먼 곳까지 수송하기 위해서는 압축기를 사용하고, 액체 상태의 LNG를 수송하기 위해서는 펌프를 사용하게 되

는데, 이때 기체를 수송하는 데 필요한 압축기 동력보다 액체를 수송하는 펌프의 동력이 훨씬 더 적게 소모된다<sup>1-4)</sup>.

그런데 천연가스를 액화시키기 위해서는 다양한 온도대별 냉매를 사용한 냉동 사이클을 가동해야 하기 때문에 액화시키는 과정에서 많은 동력이 소모된다<sup>5-8)</sup>. 천연가스 액화공정에 따라서 조금씩 차이는 있겠지만 LNG 1 kg/h를 액화시키기 위해서는 0.3-0.7 kW 정도의 동력이 필요하다. 현재는 LNG를 기화시킨 상태인 도시가스의 형태로 공급을 하는데 LNG를 기화시키기 위해서 해수와 열 교환을 하고 있다<sup>9,10)</sup>. 그렇게 되면 천연가스를 액화시키는 과정에서 소모된 동력의 일부를 회수하지 못하고 전량을 해수에 버리게

되는 것이다.

본 연구에서는 암모니아를 냉매로 이용한 냉동 사이클의 증기 재압축 냉동 사이클을 가동하는 과정에서 소요되는 동력을 추산하고, 해수와의 열 교환에 의해서 버려지는 냉열을 이용하고자 LNG로부터 열 교환을 통해서 암모니아를 액화할 때 절감되는 동력을 추산하였다. 암모니아 냉매의 공급온도는  $-34^{\circ}\text{C}$ 로 정하였으며, 냉매 증발기의 *heat duty*는  $0.3403 \times 10^6$  kcal/h로 지정하였다. LNG의 냉열을 전기식 냉동 사이클에서 냉매를 액화시키는데 사용하게 되면 냉열을 가장 많이 회수할 수 있게 되기 때문에 장점이 있다. 그 이유는 개방형 랭킨 사이클을 사용하는 경우에는 LNG를 고압으로 펌핑한 후에 다시 해수를 통해서 기화를 시키기 때문에 기화하는 과정에서 냉열의 소모가 필수적이다. 하지만 냉매를 액화하는 과정에서 LNG의 증발이 일어나기 때문에 LNG를 기화하는 과정에서 냉열을 대부분 회수하기 때문에 장점이 있다.

## 2. 열역학 이론

LNG는 다양한 성분으로 구성되어져 있으나 주성분인 메탄이 대부분을 차지한다. 하지만 에탄의 함량이 많고 적음에 따라서 rich gas와 lean gas로 구분한다. 본 연구에서는 LNG의 조성으로 Table 1과 같이 lean 및 rich의 두 가지 경우를 적용하였다.

LNG와 같은 저분자 탄화수소로 구성된 혼합물의 상평형 및 제반 물성 계산에는 상태방정식 모

델식을 주로 사용한다. 상태방정식 모델식으로는 Soave-Redlich-Kwong (SRK), Peng-Robinson (PR) 상태방정식과 같이 삼차형 상태방정식이 있으며<sup>11,12)</sup>, 비삼차형 상태방정식으로는 Benedict-Web-Rubins-Starling (BWRs) 및 GERG-2008 모델식 등이 있다<sup>13,14)</sup>. 한편 차세대 상태방정식 모델식으로 구분되는 SAFT 모델식과 PC-SAFT 모델식의 경우에는 정확성은 뛰어난 모델식이지만 순수성분 매개 변수조차 화학공정 모사기에 내장되어 있지 않기 때문에 현재에는 그 사용이 매우 제한적이라는 단점이 있다.

본 연구에서는 PR 상태방정식을 암모니아의 냉동 사이클 및 LNG의 냉열 이용공정에 적용하였다. 본 연구에서 사용한 PR 상태방정식의 functional form은 아래의 식 (1)과 같이 나타낼 수 있다. PR 상태방정식은 주로 천연가스의 K-value를 추산하는 데 사용되기는 하지만 증기상과 액상의 엔탈피, 엔트로피 추산에도 적용된다. 그리고 증기상의 밀도 추산에도 사용되는 모델식이다. 그러나 액상의 밀도 추산에는 가능한 하지만 그 정확성이 다소 떨어지는 단점이 있기 때문에 액상의 밀도 추산에는 API 상관 관계식을 자동적으로 채택하도록 하고 있다.

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

위의 식 (1)에서  $a$ 와  $b$ 는 각각 에너지 매개변수와 크기 매개변수이다. 이는 임계온도와 임계압력의 함수로 다음의 식 (2) 및 식 (3)과 같이 유도된다.

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

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

또한  $\alpha$ 는 알파 함수로써 Pitzer가 제안한 편심인자를 사용한 것을 개선하기 위해서 Twu 등<sup>15)</sup>이 제안한 아래의 식 (4)와 같은 식을 사용하였다.

$$\alpha = T_r^{C_3(C_2-1)} \exp \left[ C_1 \left( 1 - T_r^{C_3} \right) \right] \quad (4)$$

Table 1. LNG compositions

Composition	A lean	B rich
CH <sub>4</sub>	96.74	85.12
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	1.89	8.63
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0.68	4.14
I-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0.34	1.10
N-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0.34	0.90
I-C <sub>3</sub> H <sub>12</sub>	0.01	0.10
N-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	0.00	0.01
M.W.	16.791	19.320

그리고 천연가스 혼합물의 기액 상평형 추산을 위해 서는 에너지 매개변수와 크기 매개변수에 대해서 다음 식 (5)와 식 (6)과 같은 혼합규칙을 사용하였다.

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij} \tag{5}$$

$$b = \sum_i x_i b_i \tag{6}$$

위의 식 (5)에서 성분 ‘i’와 성분 ‘j’사이의 에너지 매개변수는 각각의 에너지 매개변수의 기하평균에 상평형 실험 데이터를 정확히 추산하기 위한 보정인자를 다음의 식 (7)과 같이 추가한다.

$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) \tag{7}$$

Modifying thermodynamic system PR01	
Property:	Current Method:
K-value (MLE)	Peng-Robinson
K-value (LLE)	None
K-value (SLE)	None
Liquid Enthalpy	Peng-Robinson
Vapor Enthalpy	Peng-Robinson
Liquid Density	API
Vapor Density	Peng-Robinson
Vapor Fugacity (Phi)	Ideal
Liquid Entropy	Peng-Robinson
Vapor Entropy	Peng-Robinson

Fig. 1. API method for liquid density for light hydrocarbon

Table 2. Coefficients in alpha function

Composition	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>
NH <sub>3</sub>	0.53167	1.1181	-0.153067
CH <sub>4</sub>	0.119488	0.904017	-
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0.526261	-0.0178246	0.12642
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0.595095	0.0348924	0.095946
I-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0.648491	-0.11527	0.532363
N-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0.67287	-0.0414722	0.219121
I-C <sub>3</sub> H <sub>12</sub>	0.7909282	-0.0369748	0.243644
N-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	0.749057	-0.0920903	0.37984

한편 PR 상태방정식은 액상 밀도 추산에 있어서 정확성이 다소 떨어지는 단점이 있다. 따라서 PRO/II에서는 열역학 모델식으로 PR 상태방정식을 선택한다 하더라도 액상밀도 계산에는 PR 상태방정식 모델식 대신에 API 상관관계식을 이용하도록 Fig. 1과 같이 설정되어 있다.

한편 Table 2에는 암모니아와 LNG 조성에 대한 순수성분의 온도에 따른 증기압을 정확히 추산하기 위한 Twu의 알파함수의 계수들을 나타내었다.

### 3. 전산모사

#### 3.1 증기 재압축 냉동 사이클의 전산모사

암모니아를 냉매로 사용한 증기 재압축 냉동 사이클의 전산모사를 위해서 Schneider Electric사의 PRO/II with PROVISION 10.0을 사용하였다. 범용성 화학공정 모사기로는 Aspen Plus와 Aspen HYSYS 등이 더 있으나 열역학 모델식으로 Peng-Robinson 상태방정식을 사용하기 때문에 전산모사기 종류에 따른 모델링 결과의 차이는 거의 없을 것으로 사료된다.

Fig. 2에는 암모니아를 냉매로 활용한 증기 재압축 냉동 사이클에 대해서 PRO/II를 활용한 플로우시트를 나타내었다. Fig. 2에 의하면 암모니아는 -34°C의 액화 상태에서 냉매 증발기인 E2로 주입된다. 냉매 증발기에서 암모니아가 동일한 온도에서 증발하

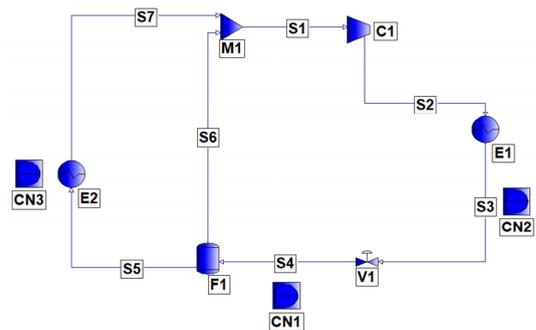


Fig. 2. Flow sheet diagram for a refrigeration cycle using ammonia as a refrigerant with PRO/II

Table 3. Refrigeration cycle results summary

Item	Value	Unit
Evaporator duty	$0.3403 \times 10^6$	kcal/h
Compressor outlet pressure	15.957	bar
Valve outlet pressure	0.979	bar
Ammonia feed to evaporator	1,030	kg/h
Overall ammonia circulation rate	1,373	kg/h
Compressor power	245.4	kW
Compressor efficiency	70	%
Compressor outlet temperature	258	°C
Condenser duty	$0.5513 \times 10^6$	kcal/h
Cooling water consumption	110	ton/h

게 되고 이 과정에서 공정의 온도를 떨어뜨린다. 냉매 증발기를 통과한  $-34^{\circ}\text{C}$ 의 암모니아 증기는 냉매 압축기인 C1에 의해서 가압된다. 냉매 압축기 후단의 압력은 냉매 응축기인 E1에서 냉각수를 이용해서  $45^{\circ}\text{C}$ 까지 냉각시켰을 때 충분히 액화가 일어나는 압력까지 가압한다. 그 압력은 원리상  $45^{\circ}\text{C}$ 에서 암모니아의 기포점 압력과 같다. 팽창밸브인 V1에서는 압력을 급격하게 떨어뜨리게 된다. Joule-Thomson 팽창 효과에 의해서  $-34^{\circ}\text{C}$ 가 될 때까지 압력을 떨어뜨린다. 팽창밸브 후단에서는 기-액 공존상이 되는데 외부로부터 열의 공급 없이 암모니아가 증발하게 되면서 온도가 급격하게 떨어지게 된다. 플래쉬 드럼인 V1에서는 기상류는 증발기를 통과하지 않고 바로 압축기 전단으로 공급되며 암모니아 액상류만 냉매 증발기로 공급된다.

한편 Table 3에는 암모니아를 냉매로 사용한 증기 재압축 냉동 사이클에 대한 전산모사 결과를 요약하였다.

### 3.2 LNG 냉열 이용 공정에 대한 전산모사

Fig. 3에는 LNG 냉열을 이용하여  $-34^{\circ}\text{C}$ 의 포화 증기로부터  $-34^{\circ}\text{C}$ 의 액화된 암모니아 냉매를 생산해 내기 위한 공정에 대한 개략도를 PRO/II를 이용하여 나타내었다.

Fig. 3에서는  $-162^{\circ}\text{C}$ 의 상압 근처의 LNG는 P1 펌

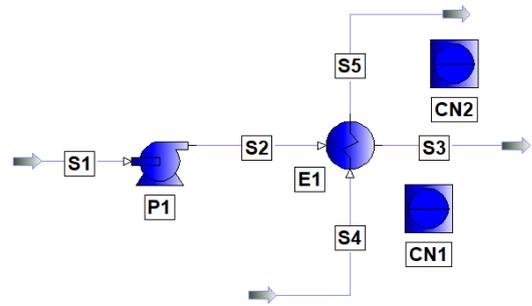


Fig. 3. Flow sheet diagram for a LNG cold heat utilization process using PRO/II

Table 4. LNG cold heat utilization process results summary

Item	Lean	Rich
E1	$0.3403 \times 10^6$	$0.3403 \times 10^6$
Ammonia flow, kg/h	1,004	1,004
Liquid ammonia temperature, °C	-34	-34
LNG feed flow, kg/h	2,363	2,836
LNG feed temperature, °C	-162	-162
LNG outlet temperature, °C	-45	-45
Pump power, kW	13.1	14.3
Pump efficiency	56	56

프에 의해서 가압되어진 후 열교환기 E1에서는 controller 1인 CN1을 이용해서 암모니아를 냉각 및 액화시켜서  $-34^{\circ}\text{C}$ 의 액화된 암모니아 냉매를 생산하도록 하였으며, controller인 CN1을 이용해서 열교환기 E1의 heat duty를  $0.3403 \times 10^6$  kcal/h에 맞추었다. 또한 CN2를 이용해서 LNG 후단인 스트림 S3의 온도를  $-45^{\circ}\text{C}$ 에 맞추었다. Table 4에는 lean 및 rich LNG 조성에 대해서 Fig. 3의 전산모사를 수행한 결과를 정리하여 나타내었다.

Table 4에 의하면 LNG 냉열 이용 공정에서 소요되는 동력은 펌프 동력에 국한된다. Lean case의 경우에는 13.1 kW의 동력이 소모되고, rich case의 경우에는 14.3 kW의 동력이 소모되는 것을 알 수 있다. 이에 비해서 Table 3에 의하면 암모니아를 냉매로 사용한 증기 재압축 냉동사이클에서 소요되는 압축기 소요 동력은 245.4 kW가 소요됨을 알 수 있다. 따라서 절감되는 소요 동력은 231.1 kW에서 232.3 kW의

**Table 5.** Estimation of electric power cost for each cases

Item	Lean	Rich
Refrigeration duty, kcal/h	$0.3403 \times 10^6$	$0.3403 \times 10^6$
Compressor power, kW	245.4	245.4
Compressor efficiency, %	70	70
Pump power, kW	13.1	14.3
Pump efficiency	56	56
Net power, kW	232.3	231.3
Electric power cost, Won/kWh	150	150
Annual operating hours	8,640	8,640
Annual money saving	301 million Korean Won	300 million Korean Won

동력이 절감된다.

#### 4. 결론

본 연구에서는 저온 저장 창고용 냉매의 일종인 전기식 암모니아 냉동 사이클의 전산모사를 수행하였으며, 이에 소요되는 동력을 Schneider Electric사의 PRO/II with PROVISION 10.0 범용성 정상상태 화학공정 전산모사기를 통해서 공정 모델링 작업을 수행하였다. 또한 천연가스를 액화하는 과정에서 소요되는 동력의 일부를 회수하고자 LNG 냉열을 활용하여 암모니아 가스를 직접 열 교환에 의해서 액화시켰다. 이때 절감되는 동력은 천연가스의 조성조건에 따라서 231.1 kW에서 232.3 kW로써 1 kWh 당 전기료를 150원이라고 가정하였을 때, 연간 약 3억 원 가량의 전기료가 절감됨을 알 수 있었다. Table 5에는 lean 및 rich case별 절감되는 전력비용을 정리하였다.

#### 후 기

이 논문은 2017년도 동양대학교 학술연구비의 지원으로 수행되었다.

#### References

1. H. Ghaebi, T. Parikhani, and H. Rostamzadeh, "Energy, ex-

ergy and thermoeconomic analysis of a novel combined cooling and power system using low-temperature heat source and LNG cold energy recovery", *Energy Conversion and Management*, Vol. 150, 2017, pp. 678-692.

2. E. Oró, A. De Gracia, A. Castell, M. M. Farid, and L. F. Cabeza, "Review on phase change materials (PCMs) for cold thermal energy storage applications", *Applied Energy*, Vol. 99, 2012, pp. 513-533.

3. B. B. Kanbur, L. Xiang, S. Dubey, F. H. Choo, and F. Duan, "Thermoeconomic and environmental assessments of a combined cycle for the small scale LNG cold utilization", *Applied Energy*, Vol. 204, 2017, pp. 1148-1162.

4. I. H. Choi, S. Lee, Y. Seo, and D. Chang, "Analysis and optimization of cascade Rankine cycle for liquefied natural gas cold energy recovery", *Energy*, Vol. 61, 2013, pp. 179-195.

5. K. Wang, S. Dubey, F. H. Choo, and F. Duan, "Thermoacoustic Stirling power generation from LNG cold energy and low-temperature waste heat", *Energy*, Vol. 127, 2017, pp. 280-290.

6. B. B. Kanbur, L. Xiang, S. Dubey, F. H. Choo, and F. Duan, "Thermoeconomic assessment of a micro cogeneration system with LNG cold utilization", *Energy*, Vol. 129, 2017, pp. 171-184.

7. T. Zhang, L. Chen, X. Zhang, S. Mei, and X. Xue, "Thermodynamic analysis of a novel hybrid liquid air energy storage system based on the utilization of LNG cold energy", *Energy*, Vol. 155, 2018, pp. 641-650.

8. X. Shi, B. Agnew, D. Che, and J. Gao, "Performance enhancement of conventional combined cycle power plant by inlet air cooling, inter-cooling and LNG cold energy utilization", *Applied Thermal Engineering*, Vol. 30, No. 14-15, 2010, pp. 2003-2010.

9. H. Wang, X. Shi, and D. Che, "Thermodynamic optimization of the operating parameters for a combined power cycle utilizing low-temperature waste heat and LNG cold energy", *Applied Thermal Engineering*, Vol. 59, No. 1-2, 2013, pp. 490-497.

10. J. Bao, R. Zhang, Y. Lin, N. Zhang, X. Zhang, and G. He, "Simultaneous optimization of system structure and working fluid for the three-stage condensation Rankine cycle utilizing LNG cold energy", *Applied Thermal Engineering*, Vol. 140, 2018, pp. 120-130.

11. G. Soave, "Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state", *Chemical Engineering Science*, Vol. 27, 1972, pp. 1197-1203.

12. D. Y. Peng and D. B. Robinson, "A new two-constant equation of state", *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, Vol. 15, No. 1, 1976, pp. 59-64.

13. K. E. Starling and Y. C. Kwok, "Fluid Thermodynamic Properties for Light Petroleum Systems", *Hydrocarbon*

- Process., Vol. 50, No. 4, 1971, p. 140.
14. O. Kunz, R. Klimeck, W. Wagner, and M. Jaeschke, "The GERG-2004 Wide-Range Equation of State for Natural Gases and Other Mixtures", Association of German Engineers, 2007.
  15. C. H. Twu, 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 Equilibria, Vol. 69, 1991, pp. 33-50.