

# 액화석유가스 저장탱크로부터 발생하는 증발가스 재액화 공정의 최적화에 대한 연구

노상균<sup>†</sup>

동양대학교 화공생명공학과

## An Optimization Study on the Reliquefaction of Boil-Off Gas from Liquefied Petroleum Gas Storage Tank

SANGGYUN NOH<sup>†</sup>

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

<sup>†</sup>Corresponding author:  
sgnoh@dyu.ac.kr

Received 17 September, 2019

Revised 10 October, 2019

Accepted 31 October, 2019

**Abstract >>** Comparative studies between single- and two-stage refrigeration cycle using propane as a refrigerant have been performed for a vapor recompression refrigeration cycle. PRO/II with PROVISION release 10.2 from AVEVA company was used, and the Soave-Redlich-Kwong equation of state model with Twu's alpha function was selected for the modeling and optimization of the refrigeration cycle for the reliquefaction of BOG coming out from the LPG storage tank. In two-stage refrigeration cycle, 24.8% of compressor power was reduced compared to that of single-stage refrigeration cycle through the optimization works.

**Key words:** Reliquefaction(재액화), Liquefied petroleum gas(액화석유가스), Boil-off Gas(증발가스), Refrigeration cycle(냉동 사이클), Optimization(최적화)

## 1. 서 론

액화석유가스(liquefied petroleum gas, LPG)는 주성분이 프로판과 부탄으로 구성되어 있다. 천연가스는 1기압 근처에서  $-163^{\circ}\text{C}$  가량으로 냉각시켜서 액화천연가스(LNG)로 저장하는 반면에 LPG는 상온인  $25^{\circ}\text{C}$ 에서 압력을 높여서 액화시켜 저장한다. Table 1에는 한국가스공사(주)에서 수입하고 있는 4가지 종류의 LNG에 대해서 1 atm 조건하에서 액화시킬 수 있는 최고 온도인 기포점 온도를 추산하였다. Table 1에

의하면 max  $\text{N}_2$  case를 제외한 나머지 3가지 LNG 조성에 대해서는 1 atm 조건하에서  $-163^{\circ}\text{C}$ 보다 약간 높은 온도에서 완전한 액화가 이루어지는 것을 알 수 있다.

한편, Table 2에는 몇 가지 LPG 조성에 따라서 상온( $25^{\circ}\text{C}$ ) 근처에서 액화시킬 수 있는 최소한의 압력인 기포점 압력을 나타내었다. Table 2에 의하면 비점이 낮은 순수한 프로판의 경우에는  $25^{\circ}\text{C}$ 에서 9.624 bar 이상이면 액화가 일어나며 부탄 함량이 증가함에 따라서 기포점 압력은 낮아지며 순수한 부탄

의 경우에는 기포점 압력이 2.436 bar로써 가장 낮음을 알 수 있다.

또한 Table 3에는 한국가스공사(주)에서 수입하는 4가지 종류의 LNG에 대한 혼합물의 임계온도를 나타내었다. Table 3에 의하면 4가지 종류의 LNG의 혼합물의 임계온도는 모두 상온보다 매우 낮은 것을 알 수 있다. 임계점이란 증기상과 액상이 공존할 수 있는 최고점이기 때문에 이것은 곧 상온 조건에서는 아무리 압력을 높여도 천연가스를 액화해서 LNG를 얻을 수 없다는 것을 의미한다.

본 연구에서는 LPG 저장 탱크에서 외부 대기와의 열교환에 의해서 발생하는 증발 가스를 재액화시키기 위해서 프로판을 냉매로 사용한 전기식 냉동 사이클에서 압축기 소요동력을 최소화시켰다. 공정의 비교를 위해서 단일 압축기를 사용한 단일 냉동 사이클과 2기의 압축기를 사용한 이단 압축공정을 수행한 경우의 이단 냉동 사이클에 대해서 각각 비교

작업을 수행하였다.

## 2. 열역학 이론

본 연구에서 사용하는 LPG의 구성 성분들은 프로판과 이소부탄 및 노말 부탄의 3개의 성분으로 구성된다. 이들은 모두 탄화수소 성분들이다. 열역학 모델식에는 증기상과 액상에 모두 상태방정식 모델식을 적용하는 one model approach가 있고, 증기상은 상태방정식을 액상에는 액체 활동도계수 모델식을 적용하는 two model approach가 있다. 본 연구에서는 상태방정식 모델식인 Soave-Redlich-Kwong 모델식(SRK)을 적용하였는데, 그 이유는 탄화수소 혼합물의 상평형 계산에 적합한 모델식이기 때문이다<sup>1)</sup>.

식 (1)에는 SRK 상태방정식의 functional form을 나타내었다.

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

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

$$a = 0.42747 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad (2)$$

$$b = 0.08664 \frac{RT_c}{P_c} \quad (3)$$

또한  $\alpha$ 는 알파 함수로써 Kontogeorgis와 Folas<sup>2)</sup>가 제안한 편심인자를 사용한 것을 개선하기 위해서 Twu 등<sup>3)</sup>이 제안한 식 (4)를 사용하였다.

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

**Table 1.** Bubble temperature for several LNG compositions at 1 atmospheric pressure condition

Composition	lean	rich	max N <sub>2</sub>	typical
N <sub>2</sub>	0.00	0.00	1.00	0.04
CH <sub>4</sub>	96.74	85.12	94.33	89.26
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	1.89	8.63	1.97	8.64
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0.68	4.14	2.50	1.44
I-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0.34	1.10	0.10	0.27
N-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0.34	0.90	0.10	0.35
I-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	0.01	0.10	0.00	0.00
N-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	0.00	0.01	0.00	0.00
BUBT at 1 atm (°C)	-160.75	-159.43	-163.8	-160.0

**Table 2.** Bubble pressure for several LPG compositions at 25°C ambient temperature condition

Composition	Pure propane	Propane rich case	Butane rich case	Pure butane
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	100	70	30	0
N-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0	30	70	100
BUBP at 25°C (bar)	9.624	7.288	4.437	2.436

**Table 3.** Pseudo critical temperature estimation for several LNG compositions

Composition	lean	ich	max N <sub>2</sub>	typical
Pseudo critical temperature (°C)	-77.6	-60.5	-76.0	-68.7

한편, Table 4에는 프로판과 이소부탄 및 노말 부탄 성분들에 대한 SRK 상태방정식을 적용하기 위한 임계온도, 임계압력 및 이심인자를 나타내었다. 그리고 Table 5에는 프로판, 이소부탄 및 노말 부탄 성분들에 대한 Twu의 alpha function의 계수들을 나타내었다.

### 3. 전산모사

전산모사를 위한 LPG 저장탱크로부터 발생하는 증발가스의 조건은 Table 6에 나타내었다. LNG 저장탱크의 조건은 25°C와 1.2 bar에서 저장한다. Table 6에 의하면 발생하는 증발가스의 질량유량은 15,078 kg/h에 이르며, 온도는 상온인 25°C이고, 압력은 1.2 bar이다. 이러한 증발가스를 -40°C로 공급되는 순수한 프로판을 사용한 단일 냉동 사이클을

**Table 4.** Critical temperature, pressure and acentric factors for propane, iso-butane and normal butane

Composition	$T_c(^{\circ}\text{C})$	$P_c(\text{bar})$	$\omega$
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	96.68	4248	0.152291
I-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	134.99	36.48	0.180771
N-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	151.97	37.96	0.200164

**Table 5.** Coefficients in Twu's alpha function

Composition	$C_1$	$C_2$	$C_3$
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0.735282	-0.152189	0.231556
I-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0.784802	-0.330926	0.716989
N-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0.823588	-0.27654	0.426325

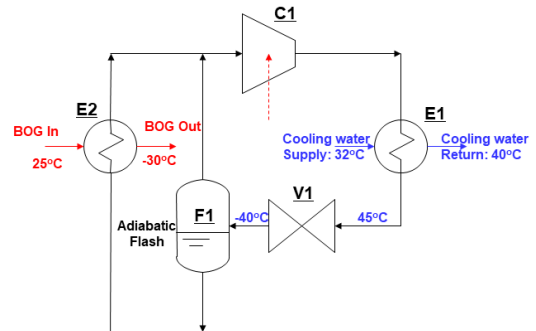
**Table 6.** LPG boil-off gas condition

Component	mol%
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	7.08
I-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	43.12
N-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	45.08
Temperature (°C)	25
Pressure (bar)	1.20
Flow (kg/h)	15,078

활용하여 -30°C까지 냉각 및 액화한 후에 다시 LPG 저장조로 되돌려 보내는 공정이다. LPG 증발가스를 -30°C까지 과냉각시키는 이유는 발생하는 증발가스의 유량을 줄여줄 수 있기 때문이다. 단일 압축에 의한 냉동 공정과 비교를 위해서 이단 압축에 의한 냉동 공정의 전산모사를 수행한 다음에 각 공정에서 소모되는 압축기 동력을 서로 비교하였다.

#### 3.1 단일 압축에 의한 프로판 냉동 공정의 전산모사

Fig. 1에는 프로판 냉매를 사용한 단일 냉동 공정에 대한 공정 개요도를 나타내었다<sup>4,5)</sup>. 전산모사의 수행은 AVEVA사의 PRO/II with PROVISION V10.2를 사용하였다<sup>6,7)</sup>. Fig. 1에 의하면 순수한 프로판 냉매는 E1 응축기에 의해서 냉각수를 사용하여 45°C까지 냉각하였을 때 충분히 액화가 일어난다. 45°C까지 프로판을 냉각하였을 경우에 액화가 일어나기 위해서 압축기 C1 후단의 압력은 압축기 후단과 응축기까지의 압력강하를 무시할 경우 프로판의 기포점 압력과 동일하다. 팽창 밸브, V1 후단에서는 1 atm보다 약간 높은 압력까지 팽창시키며, 이때 프로판의 온도가 바로 냉매의 공급온도가 된다. 팽창밸브 후단의 압력이 1.114 bar에서 프로판의 온도는 -40°C가 된다. 팽창밸브 후단에서의 압력은 냉매의 공급온도인 -40°C에서 프로판의 이슬점 압력과 같아진다. 냉매 증발기 E2로 주입되는 프로판 냉매의 질량유량은



**Fig. 1.** Process flow sheet diagram for a single-stage refrigeration cycle using propane as a refrigerant

증발기 E2의 heat duty를 프로판 냉매의 증발잠열로 나눈 값이 된다. 프로판 냉매의 총 질량유량은 팽창 밸브 후단에서 증기-액 혼상류가 발생하는데 기상류는 온도는 낮지만 열량이 없기 때문에 증발기를 거치지 않고 압축기 C1 전단으로 주입된다. 압축기로 주입되는 프로판의 질량유량이 냉매의 총 순환유량이 된다. 압축기 전단과 후단의 압력이 결정되었으므로 압축기의 효율을 70%라고 가정하면 압축기 소요동력과 압축기 후단의 온도가 결정된다. 압축기 후단의 조건이 결정되면 응축기에서 heat duty와 냉각수 소모량을 추산할 수 있다.

또한 Fig. 2에는 Fig. 1에 나타낸 단일 냉동 공정에 대해서 PRO/II with PROVISION V10.2를 사용한 전산모사 플로우 쉬트를 나타내었다. Table 7에는 Fig. 2의 전산모사 결과를 요약하여 나타내었다.

Fig. 3에는 25°C에서 발생하는 LPG 증발가스를

액화시키기 위한 cooling curve와 순수한 프로판의 -40°C에서의 heating curve를 단일 압축에 의한 냉동 공정에 대해서 나타내었다.

Fig. 3과 Table 7에 의하면 증발기의 heat duty는  $1.7187 \times 10^6$  kcal/h이며, -40°C의 프로판 냉매에 대한 압축기 소요동력은 효율 70%를 가정하였을 경우 1,740.6 kW임을 알 수 있었다.

### 3.2 이단 압축에 의한 프로판 냉동 공정의 전산모사

Fig. 4에는 프로판 냉매를 이용한 이단 냉동 공정의 개요도를 나타내었다. 이단 압축에 의한 냉동 공정에서 압축기의 총 소요동력을 최소화시켜 주는 최적의 압축비(compression ratio, CR)는 식 (5)와 같이 표현된다.

$$CR = \left( \frac{P_2}{P_1} \right)^{1/n} = \left( \frac{15.385}{1.114} \right)^{1/2} = 3.7163 \quad (5)$$

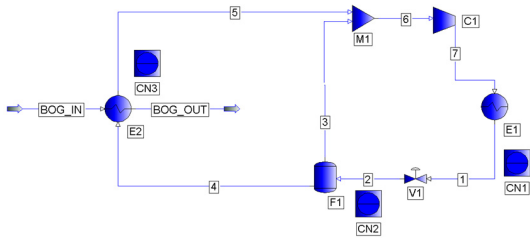


Fig. 2. PRO/II flow sheet diagram for a single-stage refrigeration cycle using propane as a refrigerant

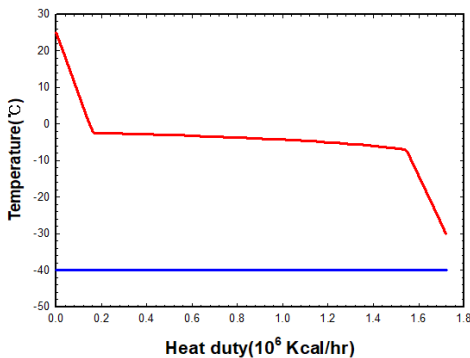


Fig. 3. Cooling curve for BOG and heating curve for a pure propane supplied at -40°C

Table 7. Single-stage refrigeration cycle summary

Item	Value
Evaporator duty ( $10^6$ kcal/h)	1.7187
Compressor outlet pressure (bar)	15.385
Expansion valve outlet pressure (bar)	1.114
Refrigerator flow to evaporator (kg/h)	17,050.7
Overall refrigerator flow (kg/h)	35,285.8
Compressor power (kW)	1,740.6
Compressor outlet temperature (°C)	84.9
Condenser duty ( $10^6$ kcal/h)	3.2153
Cooling water consumption (ton/h)	401.9

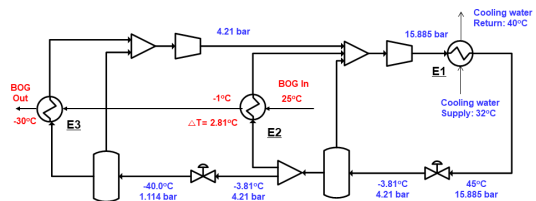


Fig. 4. Process flow sheet diagram for a two-stage refrigeration cycle using propane as a refrigerant

Fig. 5에는 Fig. 4의 이단 압축에 의한 프로판을 냉매로 활용한 냉동 사이클에 대하여 PRO/II를 사용하여 전산모사를 수행한 플로우 쉬트를 나타내었다.

Fig. 6에는 이단 압축에 의한 냉동 공정을 이용해서 LPG 저장조에서 발생하는 증발가스의 cooling curve와 순수한 프로판의 heating curve를 나타내었다. Table 8에는 Fig. 5의 전산모사 결과를 요약하여 나타내었다.

### 4. 결론

단일 압축에 의한 냉동 사이클과 이단 압축에 의한 냉동 사이클의 전산모사 결과를 비교해 본 결과 Table 9과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

첫째, LPG로부터 발생하는 15,078 kg/h의 증발가스를 재액화 하기 위한 냉매 증발기의 heat duty는  $1.7187 \times 10^6$  kcal/h임을 알 수 있었다.

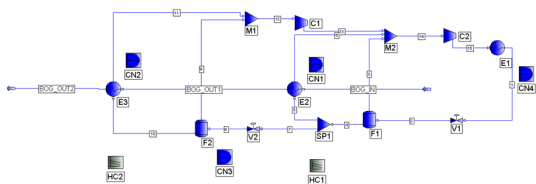


Fig. 5. PRO/II flow sheet diagram for a two-stage refrigeration cycle using propane as a refrigerant

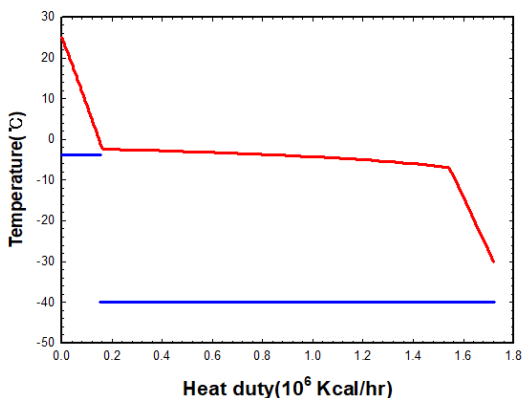


Fig. 6. Cooling curve for BOG and heating curve for two-stage refrigeration cycle

둘째, 단일 압축에 의한 압축기의 압축비는 1.114 bar에서 15.385 bar로 13.81이며, 이단 압축에 의한 2기의 압축기에 대한 압축비는 1.114 bar에서 4.210 bar 및 4.210 bar에서 15.385 bar로 3.7163임을 알 수 있었다.

셋째, 단일 압축에 위한 압축기의 소요동력은 1,740.6 kW이며 이단 압축에 의한 압축기의 총 소요동력은 1,308.9 kW로 24.8%가 감소하였음을 알 수 있었다.

넷째, 단일 압축에 의한 냉동 공정에 비해서 이단 압축에 의한 냉동 공정의 경우 응축기의 heat duty는  $3.2153 \times 10^6$  kcal/h에서  $2.8440 \times 10^6$  kcal/h로 11.5%가 감소하였으며 냉각수 소모량 역시 401.9 ton/h에서 355.5 ton/h로 1.5%가 감소되는 것을 알 수 있었다.

Table 8. Two-stage refrigeration cycle summary

Item	Value
Total evaporator duty ( $10^6$ kcal/h)	1.7187
1st compressor outlet pressure (bar)	4.210
2nd compressor outlet pressure (bar)	15.385
Expansion valve outlet pressure (bar)	1.114
Refrigerator flow to evaporator (kg/h)	17,209.4
Overall refrigerator flow (kg/h)	35,486.1
Compressor power (kW)	1,308.9
Condenser duty ( $10^6$ kcal/h)	2.8440
Cooling water consumption (ton/h)	355.5

Table 9. Refrigeration cycle result comparison

Item	1-stage	2-stage
Evaporator duty ( $10^6$ kcal/h)	1.7187	
Compressor outlet pressure (bar)	1.114-15.385	1.114-4.210-15.385
Expansion valve outlet pressure (bar)	15.385-1.114	15.385-4.210-1.114
Refrigerator flow to evaporator (kg/h)	17,050.7	17,209.4
Overall refrigerator flow (kg/h)	35,285.8	32,486.1
Compressor 1 power (kW)	1,740.6	463.4
Compressor 2 power (kW)	-	845.5
Total compressor power (kW)	1,740.6	1,308.9
Condenser duty ( $10^6$ kcal/h)	3.2153	2.8440
Cooling water consumption (ton/h)	401.9	355.5

## 후 기

이 논문은 2018년도 동양대학교 학술연구비의 지원으로 수행되었다.

## References

1. G. Soave, "Equilibrium Constants from a Modified Redlich-Kwong Equation of State," *Chem. Eng. Sci.*, Vol. 27, No. 6, 1972, pp. 1197-1203. doi: [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(72\)80096-4](https://doi.org/10.1016/0009-2509(72)80096-4).
2. G. M. Kontogeorgis and G. K. Folas, "Thermodynamic Models for Industrial Applications", John Wiley & Sons, Inc., USA, 2009, pp. 41-42, doi: <https://doi.org/10.1002/9780470747537>.
3. 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," *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 77, No. 13, 2004, pp. 3427-3433. doi: <https://doi.org/10.1021/ja01618a001>.
4. J. M. Smith, H. C. Van Ness, M. M. Abbott, and M. T. Swihart, "Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics", 8th ed., McGraw-Hill Higher Education, USA, 2018, pp. 327-343.
5. S. I. Sandler, "Chemical, Biochemical, and Engineering Thermodynamics", 5th ed., John Wiley & Sons, Inc., USA, 2017, pp. 153-157.
6. J. H. Cho, "Energy Saving Through Process Improvement, CO<sub>2</sub> Capture and Unutilized Energy Utilization Technology", A-JIN, Korea, 2018, pp. 165-178.
7. J. H. Cho, J. G. Park, S. T. Kim, "Simulation of Chemical Process Using Pro/II with PROVISION", A-JIN, Korea, 2004, pp. 49-61.