

혼합냉매 혼합비에 따른 천연가스 액화공정 성능 비교

김민진 · 이경범 · 유 준[†]

부경대학교 화학공학과
608-739 부산광역시 남구 신전로 365
(2013년 8월 27일 접수, 2013년 9월 20일 수정본 접수, 2013년 9월 25일 채택)

Determination of Mixing Ratio of Mixed Refrigerants and Performance Analysis of Natural Gas Liquefaction Processes

Min Jin Kim, Gyeong Beom Yi and Jay Liu[†]

Department of Chemical Engineering, Pukyong National University, 365 Sinseon-ro, Nam-gu, Busan 608-739, Korea
(Received 27 August 2013; Received in revised form 20 September 2013; accepted 25 September 2013)

요 약

혼합냉매를 사용하여 천연가스를 액화하는 혼합냉매공정(Mixed refrigerant cycle, MRC)은 공정이 간단하고 장치비가 적게 들며 운전 또한 용이하여 널리 채택되고 있는 공정이다. MRC에서 중요한 기술 중 하나는 혼합냉매를 선택하고 최적의 혼합비를 결정하는 것이다. 본 연구에서는 일반적인 MRC에서 혼합냉매와 혼합냉매의 혼합비가 공정의 성능에 미치는 효과를 살펴보았다. 이를 위해 통계적 기법 중 실험계획법의 하나인 혼합물 설계와 반응 표면법을 이용하여 전체 공정의 에너지 소비가 최소가 되게 하는 최적의 냉매를 선택하고 그 혼합비를 결정하였다. 여러 냉매와 혼합비에 따른 MRC 공정의 모사는 Aspen HYSYS를 사용하였으며 혼합물설계와 반응 표면법은 Minitab을 사용하였다. 연구결과 냉매로는 methane (C_1), ethane (C_2), propane (C_3)과 nitrogen (N_2)가 선택되었으며 에너지 소비를 최소화하는 혼합비(몰 비) 또한 구할 수 있었다.

Abstract – A mixed refrigerant cycle (MRC) has been widely used in liquefaction of natural gas because it is simple and easily operable with reasonable equipment costs. One of the important techniques in MRC is selection of a refrigerant mixture and decision of its optimum mixing ratio. In this work, it is examined whether mixture components (refrigerants) and their mixing ratio influence performance of general MRC processes. In doing this, mixture design and response surface method, which are well-known statistical techniques, are used to find optimal mixture refrigerants and their optimal mixing ratio that minimize total energy consumption of the entire liquefaction process. A MRC process using several refrigerants and various mixing ratios is simulated by Aspen HYSYS and mixture design and response surface method are implemented using Minitab. According to the results, methane (C_1), ethane (C_2), propane (C_3) and nitrogen (N_2) are selected as best mixture refrigerants and the determined mixture ratio (mole ration) can reduce total energy consumption by up to 50%.

Key words: Mixed Refrigerant Cycle, Liquefied Natural Gas, Design of Experiment, Optimization, Mixture Design, Response Surface Method

1. 서 론

천연가스는 메탄을 주요 성분으로 하는 화석연료로서 메탄 외에도 에탄, 부탄, 프로판과 소량의 불순물(H_2O , N_2 , CO_2 , H_2S)로 구성되어 있고, 스팀터빈을 사용하여 전기를 생산하는 복합화력발전의 주 원료이다. 2013년 현재 대한민국은 연간 3,500만 톤의 천연가스를 수입하고 있으며 국제 유가가 인상됨에 따라 천연가스의 소비는 날로 증가하는 추세다. 이 때문에 세계적으로 액화 천연가스(Liquefied Natural Gas, LNG)의 생산 수요 역시 증가하고 있다. 천연가스는 석탄, 석유와 같은 다른 화석연료보다 훨씬 더 이산화탄

소 방출량이 적고 열량이 높으며 무색, 무취, 무독성의 청정연료로서 최근에 각광받고 있다[1].

유정에서 올라오는 오일, 가스, 물의 혼합물 중 가스성분을 분리하고, 이 가스성분이 함유하고 있는 불순물을 전처리 과정을 통해 허용 기준 이하로 제거한 뒤, 순수한 가스는 액화된 후 상압에서 저장탱크에 저장된다. 이때 천연가스는 약 600배의 밀도를 가지는 LNG 상태로 저장된다[2]. LNG 플랜트 건설 비용은 고압의 압축기 및 드라이버, 극저온 열교환기 등으로 인하여 많은 비용투자가 필요하다. LNG 플랜트는 일반적으로 이산화탄소와 수분 등을 제거하는 가스 전처리, 극저온 액화, 동력설비, LNG 저장 및 수송설비 등으로 이루어져 있는데, 이 중 액화공정에서 많은 자본과 에너지를 필요로 한다. 액화공정은 특히 LNG-FPSO (Floating Production

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: jayliu@pknu.ac.kr

Storage and Offloading) 상부 공정 시스템 건조비용의 70%, 전체 건조 비용의 30~40%를 차지한다[3].

LNG 액화공정은 운송이나 저장의 목적으로 극저온 냉각 시스템을 사용하여 기체 상태의 천연 가스를 상압에서 액체 상태의 LNG로 전환해준다. 효율적인 LNG 생산에 필수적인 극저온 액화공정에 대한 고찰은 오래 전부터 이루어져왔다[4]. 액화공정이 발달함에 따라 액화 용량에 따른 효율이 분석되기도 하며[5] 특히, 혼합 냉매의 팽창방법에 따른 액화 공정의 개발이 최근에 주목받는 연구 주제이다[6].

천연가스는 냉매의 냉각사이클에 의해 냉각되는데 이때 냉각을 위한 에너지 소비를 줄이기 위해서는 열교환기에서 차가운 흐름과 뜨거운 흐름의 온도차이로부터 오는 엔트로피의 감소가 중요하다. 천연가스는 탄화수소 물질들의 혼합물이기 때문에 엔탈피는 냉각 중에 비선형적으로 변한다. 뜨거운 유체와 차가운 유체 사이의 작은 온도 구동력(Driving force)은 거의 가역에 가까운 운전을 할 수 있게 함에 따라 열역학적 효율의 증가, 에너지 소비의 감소를 야기시키고 나아가 단순한 기계적 구성에 따른 적은 유지보수 문제를 발생시킨다[7].

LNG 액화공정은 크게 두 가지로 나눌 수 있는데 캐스케이드 사이클(cascade cycle)과 MRC가 있다. Fig. 1에 나타난 캐스케이드 사이클은 단일 순수냉매를 이용하여 천연가스를 순차적으로 냉각시키는 공정이다. 혼합 냉매에 대한 개념은 고전적인 캐스케이드 사이클을 유지하는데 따르는 어려움을 극복하기 위해서였다. LNG 공정의 온도는 상온에서 -160°C 까지 그 범위가 넓기 때문에 캐스케이드 사이클은 3가지 순수 냉매를 이용한 3단계의 다단계 냉각 사이클을 거친다. 반면에 MRC는 압축 트레인이 한 개이며 장비구성이 단순하다.

하지만 전형적인 MRC는 캐스케이드 사이클보다 낮은 효율을 가진다. 이는 MRC가 캐스케이드 사이클 보다 더 작은 온도 구동력을 가지지만 열교환기 내에서 온도 교차를 방지하기 위해 냉매의 유량을 훨씬 크게 설정해야 하고, 이런 열역학적 손실이 비효율로 이어지기 때문이다. 뿐만 아니라, 입구 흐름 조건에 따라 MRC는 민감하게 바뀔 수 있는데 이 때문에 여유 있게 장비 설계를 해야 하며 따라서 낮은 효율을 보이게 된다[7]. 이러한 이유들로 인해, 현재 다양한 냉매와 액화사이클이 개발되어 왔지만 현재 몇몇 소수의 방법만 사용되고 있다.

액화공정은 매우 에너지 집약적인 공정이기 때문에 공정최적화는 압축기 동력소비를 최소화하거나 엑서지(exergy) 효율을 최대화하

는 것이 이상적이다. 이를 만족시키기 위해서 혼합냉매의 조성구성과 유량의 최적화 역시 요구되는데 이는 액화공정의 종류나 그 공정구성이 바뀌면 동시에 최적값이 변하게 되어서 최적화를 시키기 어렵다. 뿐만 아니라 압축기 전후의 압력이나 온도 같은 고정변수의 설정값에 따라 최적값이 영향을 많이 받게 된다.

혼합냉매가 적합한 조성을 갖게 되면 액화용 열교환기에서 넓은 온도범위와 높은 열역학적 효율, 그리고 최소한의 성분을 가질 수 있다. 하지만 적합한 냉매조성을 찾기란 쉬운 일이 아니다. 혼합냉매는 메탄과 같은 탄소화합물 냉매를 가지기 때문에 높은 가연성과 통풍에 관련한 잠재적인 문제를 가지고 있다[8]. 주변 온도 상승에 영향을 받아 증가하게 되는 Joule-Thomson (J-T) 상수 때문에 냉각 효율이 저해되는데 이를 방지하기 위한 방법으로 예냉 열교환기의 설치가 적용되었다. 이 변화는 주 열교환기에서 주변온도의 변화에 의한 영향을 최소화해주고, 높은 비점의 의해 개발 초기에 사용되었던 소량의 부탄과 펜탄은 더 이상 필요하지 않게 되었다.

이러한 이유로 기존에도 혼합냉매의 조성계산을 위한 방법이 연구되어 왔다. Little [9]의 LRS (liquid refrigerant supply) system은 응축기나 after cooler에서의 부분응축에서만 적용 가능하고 압력을 가정하여 계산을 하였고, Alexeev and Quack [10]은 예냉사이클(233-243 K)을 가진 냉각 사이클에서 계산할 수 있지만 역시 압력을 가정하여서 계산하였고 체적효율(volumetric efficiency)이 100%라는 가정을 도입하였다. Gong [11]은 Linde-Hampson refrigerator의 혼합 냉매 조성 선택방법을 제시하였고 압축효율도 역시 고려하지만 이때 계산된 mole fraction은 열교환기의 엑서지 효율을 나타낼 뿐이었다. Boiarskii [12] 역시 Gong과 같은 방법을 제시하였고 특이하게 목적함수를 두개(열교환기의 냉각용량, 압축기의 동력)를 가져 다른 연구들과 달리 최적 조압압력과 최적 혼합냉매 비율을 동시에 결정하도록 하였다. 하지만 이들은 서로 최대 엑서지 효율을 결정하기 위해 동시에 변하게 되기 때문에 열교환기에서의 최소 온도 접근(minimum temperature approach)은 제약조건으로 지정되어야 하므로 최적 냉매 혼합율을 결정하기 어렵다.

효율적인 액화공정은 운전 압력과 순환되는 혼합 냉매 조성을 적절히 조절하고 열교환기의 배치를 최적으로 결정함으로써 설계된다. 냉매 조성이 바뀌면 냉매 기화 온도 프로파일도 바뀌기 때문에, 혼합 냉매 시스템은 열교환기 내의 열교환 불가역성이 낮으며 따라서 전력 소비를 줄일 수 있다. 또한 냉매 조성을 변경함으로써 열교환 표면적과 압축기 특성을 보다 효율적으로 활용할 수 있게 된다. 본 연구에서는 먼저 공정 모사기를 이용하여 MRC 공정을 구현하고 실험계획법 중 비율의 합이 1이 되는 혼합물의 최적혼합비를 찾는 데 유용한 혼합물 설계와 반응 표면법을 이용하여 이 냉각 사이클에서 요구되는 총 에너지를 최소로 하는 혼합 냉매의 조성을 도출하였다. 그리고 주어진 조건을 유지하여 기존 연구에 사용된 혼합냉매의 조성을 도입, 비교하여 에너지 절감율을 알아보고 MCHE (Main Cryogenic Heat Exchanger)의 온도 프로파일을 통해 열적 효율성도 함께 비교하였다.

2. 실험

2-1. MRC 모사에 필요한 조건

앞서 언급한 바와 같이 천연가스에는 H_2O , N_2 , CO_2 , H_2S 와 같은 불순물 및 무거운 탄화수소체를 포함하고 있다. 실제 공정에서 이

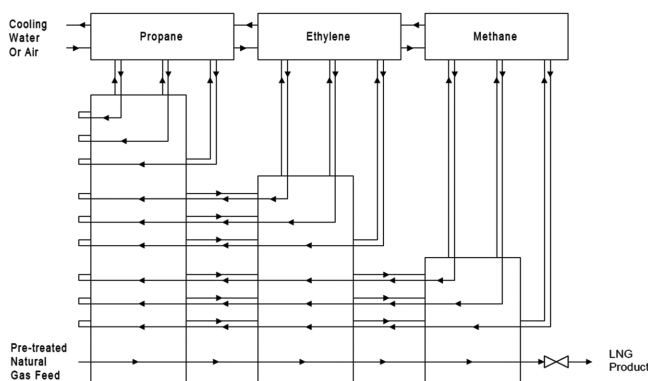


Fig. 1. Simplified cascade cycle.

Table 1. Components and mole fraction of natural gas and mixed refrigerant

Component	Natural Gas	Mixed Refrigerant
Nitrogen (N ₂)	0.007	0.01
Methane (C ₁)	0.820	0.40
Ethane (C ₂)	0.112	0.40
Propane (C ₃)	0.040	0.19
<i>i</i> -Butane (<i>i</i> -C ₄)	0.012	-
<i>n</i> -Butane (<i>n</i> -C ₄)	0.009	-
Total	1	1

Table 2. Boundary conditions of MRC in Fig. 2

Stream/Equipment	Boundary condition	Value
4	Pressure [kPa]	2600
NG-in	Pressure [kPa]	5000
	Mass Flow [kg/h]	78.81
	Temperature [°C]	32
4, NG-in	Temperature [°C]	-35
5	Temperature [°C]	-65
NG-2	Temperature [°C]	-148
7	Temperature [°C]	-155
8	Temperature [°C]	-155
HXs ^[14]	Pressure drop [kPa]	Hot : 500 Cold : 50

들은 전처리 공정을 통하여 모두 제거된 후 최종적으로 순수한 천연가스가 액화공정으로 유입되어 처리된다. 본 연구에서도 공급되는 천연가스는 전처리를 통하여 불순물과 무거운 탄화수소체들이 제거된 순수한 상태로 공급된다고 가정하였다.

전처리된 천연가스와 최초 모델링에 사용하였던 혼합냉매의 조성은 Table 1과 같다. 전처리된 천연가스와 초기 혼합냉매의 조성과 조건은 문헌[13]을 참조했으며 모델링에 사용된 경계조건은 Table 2와 같다.

혼합 냉매 성분 중 C₄는 공정모사 결과에 미치는 영향이 작고 이 소부탄이나 펜탄같은 높은 끓는점을 가지는 물질들은 극저온에서 얼게 되고, 비교에 사용된 다른 연구들[13,14,16-19]에서도 4성분 혼합냉매가 주를 이루고 있음을 고려하여 C₄ 성분을 제외하고 공정 모델링을 진행하였다. 일정한 응축 및 기화 압력과 냉매 유량 하에서 C₁, C₂, C₃, N₂의 4성분 혼합냉매의 조성이 변환에 따라 압축기에서 소요되는 동력변화를 구하여 그 값이 최소가 되는 혼합냉매 조성을 찾는 것이다. 이 때 뜨거운 흐름과 차가운 흐름의 온도 교차가 일어나는 경우엔 평가 대상 데이터에서 제외하였으며 LNG의 조건변화를 우선사항으로 두고 진행하였다.

이 모델링에서는 혼합냉매의 온도와 압력 변화에 따른 상변화를 예측하는데 유용한 Peng-Robinson (PR) 상태방정식과 Lee-Kesler-Plocker (LKP) 상태방정식을 사용하였다[15]. 탄화수소 성분 간의 상호작용을 고려하여 상호작용 파라미터를 이용하여 상평형을 계산할 수 있는 PR 상태방정식은 다음 식 (1) 과 같다.

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

$$a = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N x_i x_j (a_i a_j)^{0.5} (1 - k_{ij})$$

$$b = \sum_{i=1}^N x_i b_i \quad (1)$$

여기서 P는 압력[Pa], R은 기체상수[N·m/kg·K], T는 온도[K], V는 비부피[m³/kg], a와 b는 기체 상태관련 계수, x는 몰분율이고 k는 이원 상호작용 계수(binary interaction coefficient)이다. 이 식은 다음 식 (2)와 같이 다시 쓸 수 있다.

$$P = Z^3 - (1-B)Z^2 + (A-2B-3B^2)Z - (AB-B^2-B^3) = 0$$

$$A = \frac{aP}{(RT)^2}$$

$$B = \frac{bP}{RT} \quad (2)$$

Z는 압축계수이고 A와 B는 기체상태 매개변수와 관련한 상수들이다.

LKP 상태방정식은 무극성 혼합물의 엔탈피와 엔트로피를 정확하게 예측해주는 일반적인 방법이며 이번 연구에서 천연가스와 혼합냉매가 모두 혼합물형태이며 무극성이기 때문에 이 식을 사용하였다. LKP 상태방정식은 다음 식 (3)과 같이 나타낼 수 있다.

$$Z = Z^o + \frac{\omega}{\omega^r} (Z^r - Z^o) \quad (3)$$

여기서 ω는 이심인자(acentric factor)이며 0과 r은 기준유체와 비교 대상 유체의 매개변수이다.

2-2. MRC 모사 방법

전처리된 천연가스는 50 bar로 공급이 되며 첫번째 열교환기를 통해 -65 °C로 예냉각된 후 MCHE를 거쳐 상압(121 kPa)까지 낮춰진 후 -151.3 °C까지 냉각되어 액화, 저장된다. 혼합냉매는 Table 1의 조성으로 N₂, C₁, C₂, C₃으로 구성되고 압축된 후 첫번째 열교환기에서 예비 냉각이 되어 -35 °C로 응축되고 MCHE를 지나면서 완전 응축되고 J-T 밸브를 지나면서 팽창된 후 다시 열교환기를 역류하며 증발하며 이 과정에서 천연가스의 냉매역할을 하여 천연가스를 -148 °C까지 낮춰준다. 그리고 다시 응축되는 순환을 지속한다.

기준 모델로는 Fig. 2와 같이 프로판 예냉을 제거한 간단하고 집약적인 MRC[13]를 구현하였는데, MRC 중에서도 SRC(Single Refrigeration Cycle)로서 1개의 압축공정을 가지고 있다. 모델 구현에는 LNG 공정 모사에 많이 쓰이고 있는 Aspen HYSYS v7.2를 사용하였다.

2-3. 목적함수 설정

본 설계의 목적은 공정에서 동력을 사용하는 압축기의 소비동력을 최소로 하는 최적의 혼합냉매 조성을 찾는 것이다. 일반적으로 최적화를 논할 때 초기비용과 연간 운전 비용, 장비 비용 같은 요소들을 고려해야 하지만 이번 연구에서는 액화공정을 위한 장비 구매는 마친 것으로 가정하고 운전비용의 최소화를 목적함수로 두었다. 액화에 사용되는 동력은 압축기를 위한 동력이 유일하므로 압축기를 위한 동력의 최소화를 목적함수로 둔다. 압축기에 소요되는 동력은 두 개의 압축기 소요동력을 합하였다.

2-4. 분석방법

본 연구에서는 냉매의 최적혼합비를 찾기 위해 실험계획법을 사용하였다. 그 중 혼합물 설계법은 성분비의 합이 1이라는 조건이 수반되는 특징이 있다. 즉 혼합물을 구성하는 k개 물질의 성분비

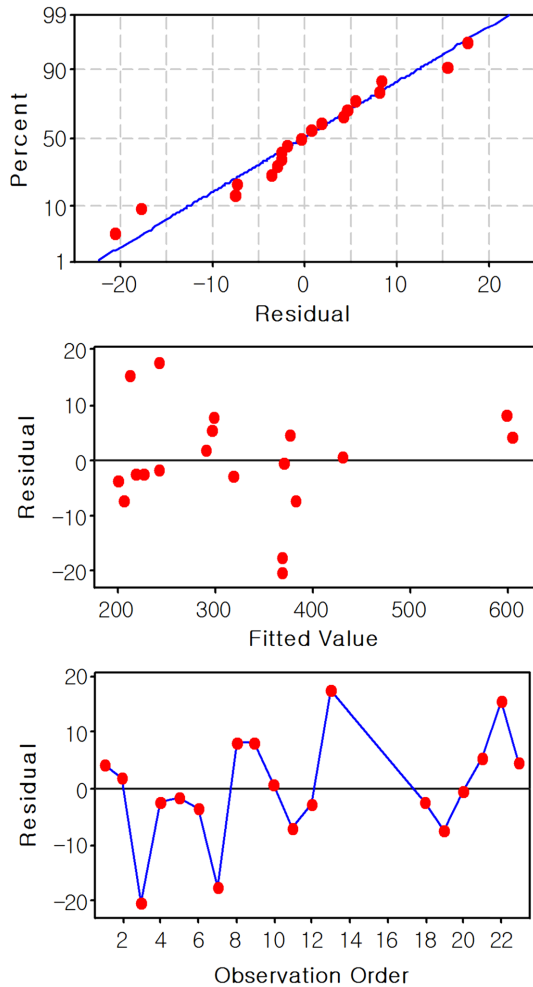


Fig. 3. Residual analysis results (normal probability plot and residual plots).

Table 4. Estimated regression coefficients

Term	Coef	SE coef	T	P	VIF
C_1	2601	495.9	*	*	6736.69
C_2	-1193	494.7	*	*	4798.86
C_3	58	158.3	*	*	35.10
N_2	8762	4060.2	*	*	5216.57
$C_1 * C_2 * N_2$	-60893	20629.3	-2.95	0.013	4038.11
$C_1 * C_3 * N_2$	-39681	16947.8	-2.34	0.039	216.44
$C_1 * C_2 * (-)$	-8039	2547.8	-3.15	0.009	335.54
$C_1 * C_3 * (-)$	-10171	2035.2	-5.00	0.000	182.19
S = 12.2161 Press = 4950.79					
R-Sq = 99.36% R-Sq(pred) = 98.07% R-Sq(adj) = 98.95%					

$$y(\text{kW}) = 2601C_1 - 1193C_2 + 58C_3 + 8462N_2 - 60893C_1C_2N_2 - 3968C_1C_3N_2 - 8038C_1C_2(C_1 - C_2) - 10171C_1C_3(C_1 - C_3) \quad (5)$$

이 결과식을 이용하여 최소 동력을 가능하게 하는 최적의 혼합비를 반응 표면법을 이용하여 도출하였다. 반응 표면법은 기준이 되는 한 점에서 변수를 바꿀 때 결과값에 미치는 영향을 분석해서 각각의 농도변화에 따른 결과값을 예측해준다. 그 중 최대값이나 목표 값 또는 최저 값을 도출할 수 있는데 본 연구는 최소의 동력을

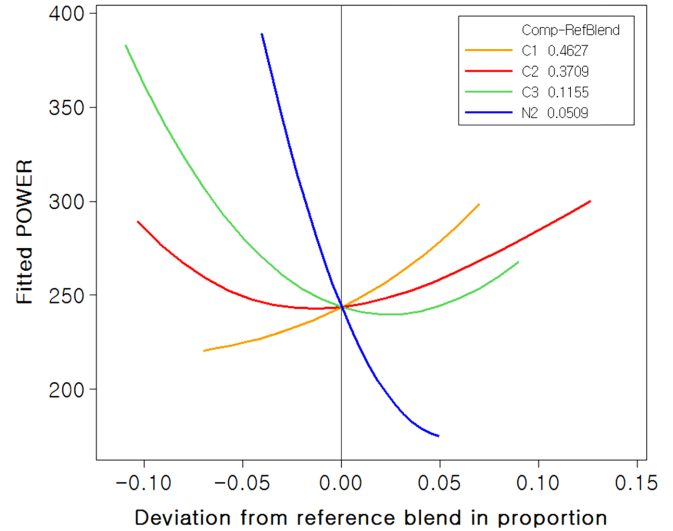


Fig. 4. Response trace plot for compressors power.

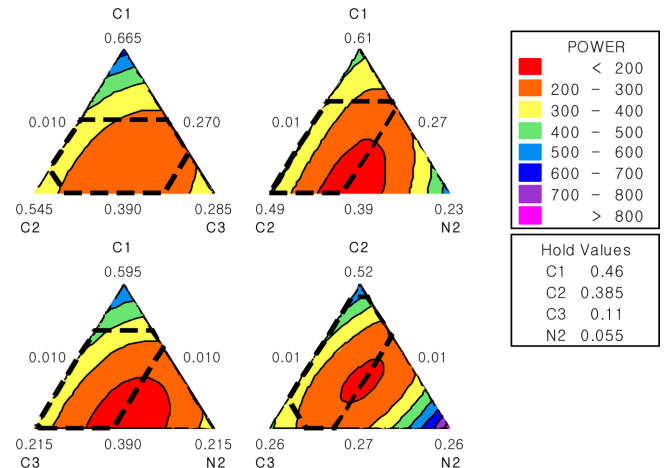


Fig. 5. Contour plots for compressors power.

요구하므로 최저 값을 구한다. Fig. 4는 분석 초기단계에서 설정해 준 냉매 성분비 범위의 중앙값을 기준했을 때 성분 변화에 따른 압축기 소비 동력의 궤적플롯을 보여준다.

4성분의 혼합냉매를 한 성분씩 중간 값으로 고정시킨 후 나머지 3성분을 삼원그래프로 나타내어 각 성분이 결과값에 미치는 영향을 Fig. 5의 등고선 플롯을 이용하여 살펴보았다. 삼원그래프 중앙에 표시된 검은색 점선은 실험에 적용한 성분들의 제한 범위를 나타내며 색이 붉어질수록 낮은 동력소모를 나타낸다. Fig. 4에서 질소농도 변화가 결과값에 가장 민감한 영향을 미치는 것을 알 수 있다. 하지만 질소의 농도만을 강제적으로 변경시킬 수 없는데, 그 이유

Table 5. Optimal MR mixing ratio

Component	Optimal mole fraction [%]
C_1	0.3900
C_2	0.4083
C_3	0.1017
N_2	0.1000
Total	1.0000

Table 6. Predicted and simulated power consumption

Predicted [KW]	Simulated [KW]	Error [%]
159.79	175.80	10.03

는 Fig. 5를 통해 알 수 있다. 우측 하부 삼원그래프를 보면 N₂의 농도가 변할 때 등고선이 급격하게 변하는 것을 볼 수 있다. 이처럼 4성분이 상호작용하며 적절한 물 비에서 최적의 값을 가진다는 것을

Table 7. MR mixing ratio and power consumption in previous studies and power reduction (%) achieved by optimal MR mixing ratio

Mole Fraction [%]	C ₁	C ₂	C ₃	N ₂	Consumption [kW]	Reduction [%]
Case 1 ^[19]	0.4180	0.2990	0.2130	0.0700	193.5	9.12
Case 2 ^[16]	0.4250	0.2980	0.2120	0.0650	202.4	13.14
Case 3 ^[14]	0.4500	0.4500	0.0200	0.0800	252.7	30.43
Case 4 ^[18]	0.4805	0.3218	0.1556	0.0420	271.5	35.24
Case 5 ^[17]	0.4400	0.3900	0.1500	0.0200	342.8	48.71
Case 6 ^[13]	0.4000	0.4000	0.1900	0.0100	380.5	53.80

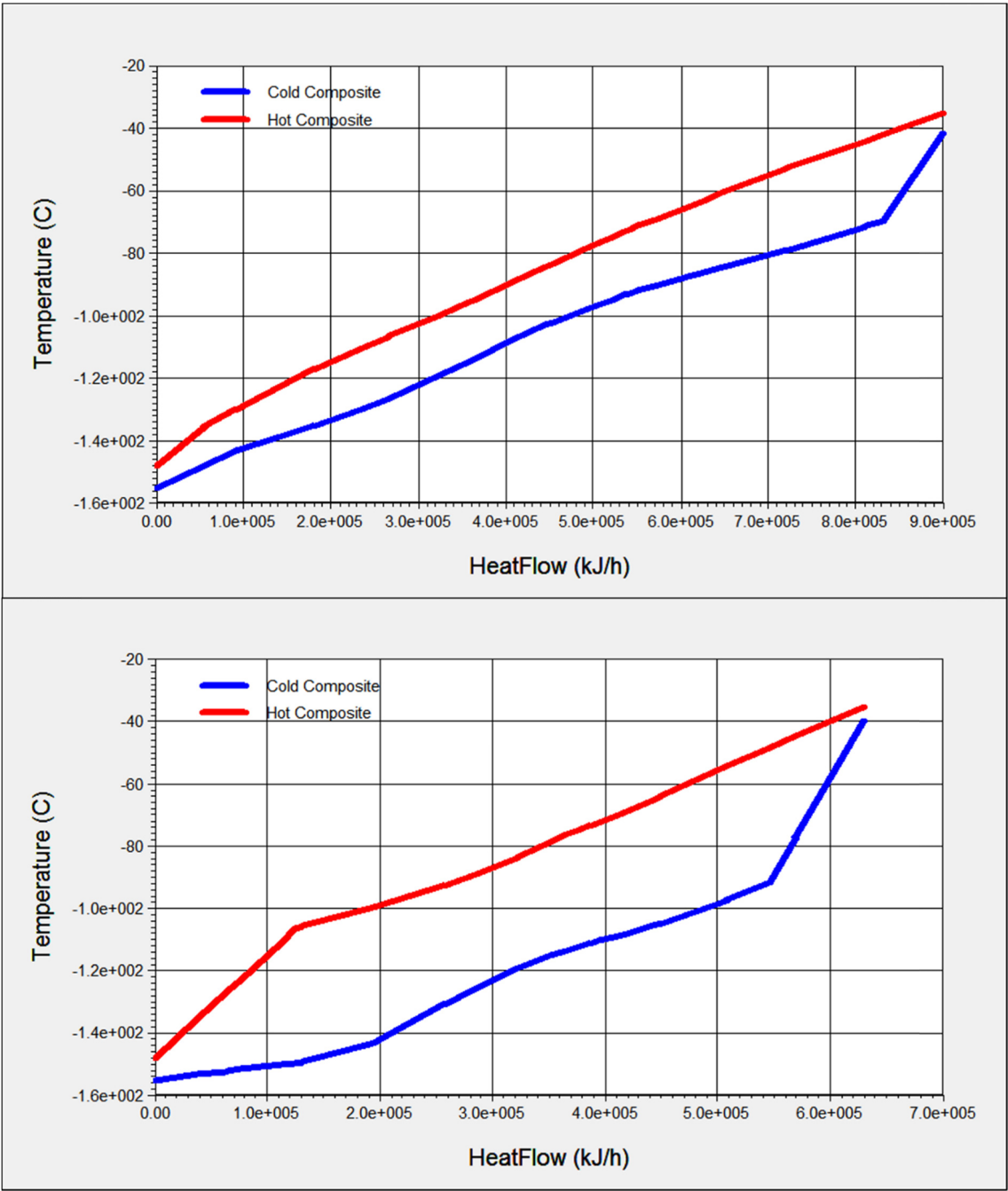


Fig. 6. Cooling and heating composite curves of the optimum (top) and a previous study (down).

알 수 있다.

앞선 분석 결과를 바탕으로 최적의 혼합냉매의 비를 반응 최적화 도구로 예측할 수 있다. $C_1 \sim C_3$ 는 농도가 감소할수록, N_2 는 증가할수록 소요 동력이 감소함을 볼 수 있었다. 하지만 이것이 계속적인 감소와 증가를 의미하는 것이 아니라 정점을 찍은 후 감소와 증가가 반전됨으로 최적점에서의 각각의 농도가 혼합되었을 때 최소 동력을 사용함을 의미한다. 반응 표면법으로 구한 최적의 혼합냉매 혼합비는 Table 5에 나타내었으며, 이 혼합비와 식 (5)를 이용하여 구한 최소 압축기 동력은 159.79 kW이다.

하지만 이 값은 예측된 값이므로 모사기로 구현한 공정에 최적 농도를 적용하여 두 값을 비교해서 오차를 확인하여 Table 6에 나타내었다. 예측된 값 대비 모사결과의 오차는 10% 정도였으며, Table 7의 비교 문헌의 결과값과 비교해볼 때 그 감소하는 경향이 분명하므로 동력 예측식인 식 (5)의 신뢰도가 높다는 것을 확인할 수 있다.

Table 7에서는 최적화된 혼합비와 이전 연구들에서 사용한 혼합냉매 비를 이번 연구에서 구현한 공정 모사기 모델에 각각 적용시켜 소비 동력과 그 감소율을 나타냈다. 여기서 보면 이번 연구에서 도출해 낸 값이 가장 낮은 값을 나타냄을 알 수 있고, 절감율이 적게는 9.12%에서 최대 53.8%임을 확인할 수 있다. Table 5, 6, 7을 비교했을 때, 각 성분의 농도차이가 크지 않고 작은 변화에도 결과값이 크게 변하는 것을 볼 수 있다. Case 6[9]의 조성이 가장 큰 차이를 보이는데 Fig. 4에서 확인했듯이 N_2 가 결과값에 가장 민감하게 반응하는 성분이고 그 양이 설정한 범위 내에선 증가할수록 소요동력이 낮아지기 때문이며 그 비율이 가장 작기 때문에 차이가 큰 것으로 판단된다. N_2 의 비율이 증가할수록 대체적으로 감소율이 낮아짐을 볼 수 있다.

3-2. 열적 효율성

혼합 냉매 조성 선택을 위한 수식화에서 가장 어려운 점은 변수 상호 간 영향을 많이 미치는 관계와 온도 접근(temperature approach) 곡선 때문이다. 냉매 조성에 변화를 주면 응축기화 압력이나 냉매 유량이 hot-cold 곡선의 모양과 위치를 변경시킨다. 변수가 약간의 변화만 보여도 설계 사양이 나오지 않거나 열 교환 자체가 되지 않을 때도 있다. 이는 매우 비선형적 성격의 문제이기 때문에 최적화는 그리 간단한 문제가 아니다. 주어진 냉매 유량 및 기화 및 응축 압력 수준에 대해서 냉매 조성 최적 설계 선택이 성공적이면 냉각 유량 및 압력 수준을 조정하여 다시 조성 선택 단계로 돌아간다. 여러 번 반복 후 냉매 유량이 너무 적거나 응축 및 기화 압력 수준이 너무 근접해서 열교환기에서 온도 교차가 항상 일어나면 최적화 절차가 종료된다. 변경 절차는 임의, 판단, 최적화의 방법으로 변경할 수 있다[21].

하지만 본 연구에서는 다른 연구 데이터와의 비교를 위해 그리고 온도 교차를 최소화하기 위해 유량을 변경하지 않고 그대로 진행하였다. 고정된 유량에서의 최적화 조성과 N_2 함량이 가장 낮은 Case 6의 조성을 대입하여 얻은 MCHE의 hot-cold 곡선을 Fig. 6에 나타내었다. 이는 크게 만족스럽지 못한 결과를 보이지만 Case 6의 곡선인 아래와 비교해볼 때 상당한 개선이 이루어 졌음을 확인할 수 있다. 이는 앞서 언급했던 것과 같이 최적화 조건에서 조건을 다시 변경하여 온도 접근을 최소화할 수 있다. 또한 연구에 사용한 공정은 간단하고 집약적이기 때문에 낮은 효율을 보일 수 있으나 공정

개선을 통해 최적화할 수 있는 여지를 가지고 있다. 시스템이 아무리 복잡하더라도 hot-cold 곡선은 하나씩만 존재하므로 이 곡선간의 간격을 고려함으로써 보다 더 큰 혼합 냉매 시스템도 최적화할 수 있다.

4. 결 론

천연가스를 액화하는 혼합냉매공정은 여러 해양 플랜트 공정들 중 중요한 위치를 차지한다. 본 연구에서는 이 혼합냉매공정을 대상으로 최소의 소비동력을 가능하게 하는 최적의 혼합비를 실험계획법의 하나인 혼합물 설계와 반응 표면법을 사용하여 구하고, 그 결과를 공정 모사기로 구현한 공정을 이용하여 검증하였다. 또한 본 연구의 결과를 기존의 연구결과와도 비교하였다. 실험 계획법으로 구한 소비동력 예측 모델로 냉매와 소비동력과의 상관관계를 이해할 수 있었으며, 반응 표면법을 통해 구한 혼합냉매 혼합비를 사용하면 기존 연구대비 최대 50% 이상 소비동력이 감소됨을 확인할 수 있었다. 실험 계획법과 반응표면법은 복잡한 수학적 모델과 최적화 solver가 필요 없어 누구나 손쉽게 사용할 수 있으며, 또한 기존 공장을 계속 운전하면서 최적의 운전 조건을 찾을 수 있다는 장점이 있어 혼합냉매공정 뿐 아니라 다른 천연가스 액화공정에도 손쉽게 적용이 가능하다. 향후에는 실제 상용화 된 공정들에 본 연구의 방법론을 적용시켜보고, 추가로 혼합냉매들의 개별적인 영향 및 안정성을 고려하여 새로운 최적 운전조건을 구하고 결과를 검증하고자 한다.

감 사

이 논문은 부경대학교 “자율창의학술연구비(2013년)”에 의하여 연구되었습니다.

References

1. Chang, H. S., Lee, B. N. and Gu, B. S., “A Raise Plan of competitiveness of Internal Company in the overseas Plant market,” *Construction & Economy Research Institute of Korea*, **19**, 2-30(2007).
2. Cha, J. H. Lee, J. C. Roh, M. I. and Lee, K. Y., “Determination of the Optimal Operating Condition of the Hamworthy Mark I Cycle for LNG-FPSO,” *Journal of the Society of Naval Architects of Korea*, **47**(5), 733-742(2010).
3. Shukri, T., “LNG Technology Selection,” *Hydrocarbon Engineering*, **9**(2), 71-74(2004).
4. Kirillov, N. G., “Analysis of modern natural gas liquefaction technologies,” *Chemical and Petroleum Engineering*, **40**, 7-8(2004).
5. Cao, W.-S., Lu, X.-S., Lin, W.-S., Gu, A.-Z., “Parameter Comparison of Two Small-scale Natural Gas Liquefaction Process in Skid-mounted Packages,” *Appl. Therm. Eng.*, **26**, 898-904(2006).
6. Barclay, M. A., Yang, C. C. “Offshore LNG: The Perfect Starting Point for the 2-phase Expander,” Offshore technology conference (2006).
7. Finn, A. J., Johnson, G. L. and Tomlinson, T. R., “LNG Technology for Offshore and Mid-Scale Plants. Proceedings of the Seventy-Ninth Annual Convention of the Gas Processors Association,” p.

- 429-450, Atlanta, Georgia, March 13-15, 2000.
8. Kennett, A. J., Limb, D. I. and Czarnecki, B. A., "Offshore Liquefaction of Associated Gas - A Suitable Process for the North Sea," *13th Annual OTC in Houston*, pp 31-40 (1981).
 9. Little, W. A., Method for Efficient Counter-current Heat Exchange Using Optimized Mixtures. U.S. Patent 5,644,502, 1997.
 10. Alexeev, A. and Quack, H., Refrigerant mixture for a mixture-throttling process. U.S. Patent 6,513,338, 2003.
 11. Gong, M. Q., Luo, E. C., Zhou, Y., Liang, J. T. and Zhang, L., "Optimum Composition Calculation for Multicomponent Cryogenic Mixture Used in Joule-Thomson Refrigerators," *Advances in Cryogenic Engineering*, **45**, 283-290(2000).
 12. Boiarskii, M., Khatri, A. and Kovalenko, V., "Design Optimization of the Throttle Cycle Cooler with Mixed Refrigerant," *Cryocoolers* **10**, 457-465(1999).
 13. Cao, W.-S., Lu, X.-S., Lin, W.-S. and Gu, A.-Z., "Parameter Comparison of Two Small-scale Natural Gas Liquefaction Process in Skid-mounted Packages," *Appl. Therm. Eng.*, **26**, 898-904 (2006).
 14. Helgestad, D.-E., Modelling and optimization of the C3MR process for liquefaction of natural gas, *Process Systems Engineering - Specialization Project* Fall 2009.
 15. Robert, C. R., *The Properties of Gases and Liquids*, 4th ed., McGraw-Hill Book Company, 1987.
 16. Venkatarathnam, G., *Cryogenic Mixed Refrigerant Processes*, Springer, 2008.
 17. Jung in Yoon et al., Characteristics of Cascade and C3MR Cycle on Natural Gas Liquefaction Process, *World Academy of Science, Engineering and Technology* 35, 2009.
 18. Park, C. C., et al., Characteristics of LNG Refrigeration on two-stage Cascade Cryogenic Cycle by using C3MR Refrigerant, *SAREK*, 53-58 (2011).
 19. Lee, K.-Y., et al., "Determination of the Optimal Operating Condition of the Dual Mixed Refrigerant Cycle at the Pre-FEED stage of the LNG FPSO Topsides Liquefaction Process," *Comput. Chem. Eng.*, **49**(11), 25-36(2013).
 20. Eretech, *Perfect Business with new Minitab*, 2005.
 21. Kim, E.-J., et al., "Basic Design of Mixed Refrigerant Cycle in Bench Scale Unit LNG Plant's Liquefaction Process," *SAREK*, 729-734(2009).