



순수한 프로판 냉매를 사용한 액화석유가스 냉동사이클의 모사에 관한 연구

†조 정 호

동양대학교 생명화학공학과
(2006년 2월 8일 접수, 2006년 3월 22일 채택)

A Study on the Simulation of LPG Refrigeration Cycle Using Pure Propane Refrigerant

†Jungho Cho

Department of Chemical Engineering, Dong Yang University, Kyungpook 750-711, Korea
(Received 8 February 2006, Accepted 22 March 2006)

요 약

본 연구에서는 순수한 프로판 냉매를 사용하여 액화석유가스(LPG)를 액화 및 냉동 저장할 수 있는 냉동 사이클에 대한 모사기법을 소개하였다. 프로판을 액화시키기 위한 2차 냉매로써는 물을 사용하였다. 전체 냉동 사이클의 모사를 위한 열역학 모델로서는 Peng-Robinson 상태방정식을 사용하였다. 프로판 성분과 LPG 구성성분의 증기압의 좀 더 정확한 추산을 위하여 Twu 등이 제안한 새로운 alpha function을 사용하였다. 또한 액상의 밀도를 정확하게 추산하기 위해서는 Peng-Robinson 상태방정식 대신에 API 모델식을 사용하였다. 모사를 위하여 Simulation Science사의 PRO/II with PROVISION version 7.1 범용성 화학공정 모사기를 사용하였다. 본 연구를 통하여 국내에서 실제로 가동되고 있는 LPG 저장을 위한 냉동 사이클을 성공적으로 모사할 수 있었다.

Abstract -In this study, a simulation technology for refrigeration cycle which can liquefy and store liquified petroleum gas (LPG) using pure propane as a refrigerant has been introduced. Cooling water as the second cooling medium was used for the liquefaction of propane. Peng-Robinson equation of state was used for the entire refrigeration cycle. A new alpha formulation proposed by Twu *et al.* was used for the more accurate prediction of vapor pressures of pure propane component and LPG constituents. API method for the accurate estimation of liquid densities of propane and LPG was used instead of using Peng-Robinson equation of state. PRO/II with PROVISION release 7.1, a general purpose chemical process simulator was used for the simulation of the overall refrigeration system. Through this work, we can successfully simulate the real propane refrigeration plant operating at domestic site.

Key words : Simulation, Refrigeration cycle, Equation of state, LPG, Propane

I. 서 론

냉동기는 저온 열원으로부터 열을 흡수하여 고온 열원으로 열을 방출시키는 장치이다[1]. 기본적인 냉동 사이클은 압축기, 응축기, 팽창밸브, 증발기로 구성되는데 이는 Fig. 1에 도시한 바와 같다. 저압의 기상냉매인 프로판을 압축하여 고온과 고압의 기체로 만들고, 이를 냉각수를 2차 냉매로 하여 응축기에서 방열 냉각시켜

고압의 액체로 만든 후, 팽창밸브를 이용하여 압력을 떨어뜨리면, 냉매의 온도는 급격히 하강하게 되고 저온, 저압의 포화상태의 냉매가 된다. 증발기에서 다시 열을 흡수시켜 저압의 기체로 만든 뒤 압축기로 보내면 결과적으로 증발기에서 흡수한 열을 응축기에서 방열하는 냉동기 사이클을 이루게 된다.

Fig. 1에서 보면, 압축기에서의 도출 압력의 결정과 팽창기에서의 도출 압력의 결정이 냉동 사이클의 설계에 있어서 가장 중요한 인자가 된다. 먼저 압축기에서의 도출압력은 응축기에서 2차 냉매인 냉각수를 이용

†주저자:jhcho65@dyu.ac.kr

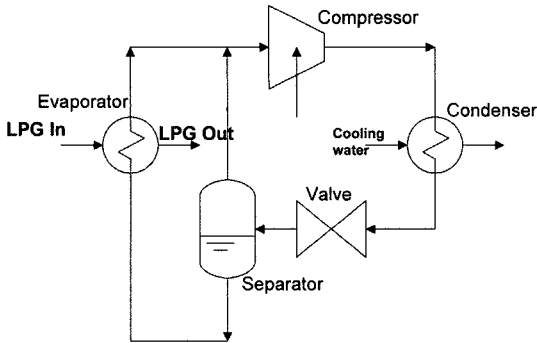


Fig. 1. Schematic diagram of refrigeration cycle.

하여 냉각하였을 때 충분히 응축 및 액화할 수 있는 압력까지 압축하여야 한다. 본 연구에서는 냉각수를 이용하여 응축기의 출구온도를 45°C까지 응축한다고 했을 때 압축기의 도출 압력은 45°C에서의 프로판의 기포점 압력을 구하면 된다. 실제로는 응축기 자체의 압력강하와 라인에 대한 압력강하까지 고려하여 45°C에서의 기포점 압력보다 약 0.5 bar 정도의 압력만큼 더 압축시켜 주면 된다. 또한 팽창기의 도출압력은 프로판의 이슬점 압력과 관련된다. 즉, LPG를 증발기에서 -10°C까지 냉각시킨다면 냉매의 온도는 이보다 낮아야 하므로 -20°C로 냉매가 증발기에 공급된다고 했을 때, -20°C에서 프로판의 이슬점 압력이 바로 팽창기의 도출압력과 같아진다.

II. 이론적 배경

탄화수소의 기액 상평형 계산에는 Soave-Redlich-Kwong 상태방정식[2]이나 Peng-Robinson[3] 상태방정식이 주로 사용된다. 각각의 상태방정식은 다음의 식 (1)과 식 (2)에 각각 나타내었다.

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

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T_c)\alpha(T_r)}{V^2 + 2bV - b^2} \quad (2)$$

위의 식 (1)과 식 (2)에 공통적으로 들어 있는 a와 b에 대한 표현식은 Soave와 Peng과 Robinson의 최초 논문에 나와 있는 표현식과 일치한다. 또한 순수성분의 증기압을 좀 더 정확하게 추산하고 또한 상태방정식의 적용범위를 탄화수소 계열에서 좀 더 다양한 성분들의 상평형 계산에까지 확장할 수 있도록 alpha form 앞의 계수들은 component-dependent하게 다음의 식 (3)과 같

이 Twu[4] 등에 의하여 제안하였다.

$$\alpha = T_r^{C_3} \exp[(-T_r^{C_2 C_3})] \quad (3)$$

순수한 성분의 증기압 추산을 위해서 최초의 저자가 제안한 alpha form을 쓰지 않는 이유는 다음과 같다. 첫째, Soave가 최초로 제안한 alpha form은 환산온도가 증가할 때 감소하다가 증가하기 때문에 틀렸다. 또한 alpha form 앞의 계수들을 성분의 종류에 관계없이 특정한 값으로 고정해 놓았기 때문에 처음에 그 계수들을 결정하는 데 참여했던 소수의 탄화수소 계열의 기액 평형을 추산하는데만 상태방정식이 쓰일 수밖에 없기 때문에 이를 좀 더 많은 성분들의 기액 평형을 계산하는데 Soave-Redlich-Kwong식이나 Peng-Robinson 상태방정식을 적용하기 위해서는 식 (3)을 각각의 성분의 증기압을 추산하는데 사용하여 성분들마다 고유한 값을 갖도록 함으로써 본 상태방정식의 적용범위를 확장시킬 수 있다. 아래의 Table 1에는 에탄, 프로판, 이소부탄 및 노말 부탄 성분에 대한 식 (3)의 Alpha form의 계수들을 나타내었다.

삼차형 상태방정식은 최초로 이상기체 상태방정식을 변형한 van der Waals 상태방정식에서 발전해 왔기 때문에 액상의 밀도 계산에는 단점이 있다. 따라서 본 연구에서 사용한 범용성 화학공정 모사기인 PRO/II with PROVISION version 7.1에서는 액상의 밀도 계산에는 아래의 식 (4)와 같은 API 모델식 [5]을 사용하였다.

$$\rho_{act}^L = \rho_{60}^L \left(\frac{C_{act}}{C_{60}} \right) \quad (4)$$

여기에서,

- ρ_{act}^L : actual liquid density
- ρ_{60}^L : liquid density at 60°F
- C_{act} : actual correlation factor
- C_{60} : correlation factor at 60°F

Table 1. Coefficients of ethane, propane, iso butane and n-butane for a new alpha form.

Component	C ₁	C ₂	C ₃
Ethane	0.2091	0.8681	1.6875
Propane	0.2153	0.8498	1.8108
I-butane	0.6712	0.8859	0.8903
N-butane	0.1626	0.8568	2.4165

III. 냉동 사이클의 모사

순수한 프로판 냉매를 이용한 LPG 액화 저장을 위한 냉동사이클의 모사를 위해 다음과 같은 기준으로 수행하였다. 첫째, LPG의 조성 및 원료액의 조성과의 온도, 압력 조건은 Table 2에 나타내었다. 또한 LPG의 출구 조건은 -10°C 까지 액화 냉각하였다. 둘째, 프로판 냉매를 응축하기 위한 2차 냉매는 냉각수를 사용하였으며 공급온도는 32°C 로 냉각수의 출구온도는 40°C 로 가정하였으며, 냉각수로 냉각시킬 수 있는 프로판 냉매의 온도는 45°C 로 정하였다. 액화된 냉매의 증발기로의 공급온도는 -20°C 로 한다. 위와 같은 조건 하에서 냉동사이클의 설계를 위한 단계별 모사기법을 소개한다.

Table 2. Feed composition and condition for LPG.

Component	Mole %
Propane	7.80
Isobutane	49.08
Normal butane	43.12
Temperature ($^{\circ}\text{C}$)	10.0
Pressure (bar)	1.2
Flowrate (Kg/Hr)	15,078

3.1. 압축기 출구 압력과 밸브 출구 압력의 결정

상태방정식을 이용한 순수성분의 증기압 추산을 위한 첫 번째 단계는 “기상과 액상에서 각상의 퓨개시티가 같다.”라는 다음의 식 (5)에서부터 출발한다.

$$f_i^v(T, P) = f_i^l(T, P) \quad (6)$$

위의 식 (6)은 순수 성분의 경우 각상의 퓨개시티 계수가 같다는 것과 같다. 그러면 위의 식 (6)은 다음의 식 (7)과 같아진다.

$$\phi_i^v(T, P) = \phi_i^l(T, P) \quad (7)$$

Peng-Robinson 식에 적용한 퓨개시티 계수 표현식은 다음의 식 (8)과 같이 얻어낼 수 있다.

$$\ln \phi_i = Z - 1 - \ln(Z - B) - \frac{A}{2\sqrt{2}B} \ln \left[\frac{Z + (1 + \sqrt{2}B)}{Z + (1 - \sqrt{2}B)} \right] \quad (8)$$

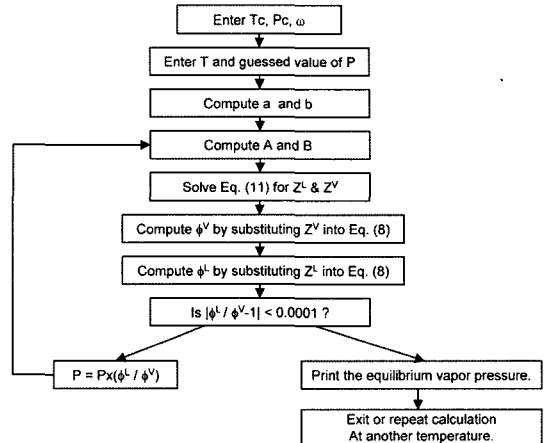


Fig. 2. Algorithm for finding vapor pressure using a Peng-Robinson equation of state.

여기에서,

$$A = \frac{aP}{R^2 T^2} \quad (9)$$

$$B = \frac{bP}{RT} \quad (10)$$

이며 Z는 압축인자를 나타낸다.

다음의 Fig. 2에는 Peng-Robinson 상태방정식을 이용해서 주어진 온도에서 순수 성분의 증기압을 추산하는 과정을 나타내었다.

또한 위의 Fig. 2에서 쓰인 압축인자에 대한 표현식은 다음 식 (11)과 같이 주어진다.

$$Z^3 - (1 - B)Z^2 + (A - 3B^2 - 2B)Z - (AB - B^2 - B^3) = 0 \quad (11)$$

위의 과정을 통해서 구한 압축기 출구에서의 압력인 45°C 에서의 프로판의 기포점 압력과 -20°C 에서 이슬점 압력은 각각 15.386 bar와 2.439 bar이다. 따라서 압축기 출구에서의 압력은 응축기 자체의 압력강하와 라인에 대한 압력강하를 고려하여 0.5 bar만큼을 더해 주면 15.886 bar로 보편 된다.

3.2. 냉매 순환 유량의 결정

그 다음 단계로서는 냉동 사이클을 순환하는 냉매의 유량을 결정해야 한다. 우선 냉동기의 용량을 결정하는 증발기의 heat duty가 1.469×10^6 Kcal/Hr이다. 이러한 heat duty를 낼 수 있는 냉매의 유량은 2.439 bar 조건

에서 15,299 Kg/Hr이다. 팽창밸브를 통해 주입되는 냉매는 플래쉬 드럼에서 증기와 액으로 나누어진 후에 액상의 냉매만 증발기에 주입되기 때문에 냉동 사이클 내에서 순환되는 냉매의 총 유량은 증발기로 주입되는 액화 냉매의 유량과 플래쉬 드럼에서 증기 상태로 곧바로 압축기로 주입되는 유량을 합한 양과 같아진다. 팽창 밸브 입구 조건인 15.886 bar와 45°C에서 액체 프로판 100 Kg이 2,439 bar까지 Joule-Thomson 팽창했을 때 증기로는 43.68 Kg을 액상류로는 56.32 Kg을 모사를 통해 얻었다. 따라서 냉매의 총 순환량은 다음의 식 (12)와 같은 비례식을 통해서 결정할 수 있으며 그 이유는 다음의 Fig. 3에 나타내었다.

$$56.32 : 15,299 = 43.68 : x \quad (12)$$

위의 식 (12)의 비례 관계식을 풀면 냉매의 순환 유량은 27,164 Kg/Hr가 된다.

3.3. 압축기 동력의 계산

냉매의 순환 유량이 결정되었으므로 그 다음 단계는 압축기 동력을 계산하는 일이다. 통상적으로 압축기의 효율은 압축기 제작업체에 의해서 주어진다. 여기에서는 70% 효율을 가정하고 계산하였다. 계산 결과는 946.84 kW이며, 압축기의 출구온도는 71.2°C이다.

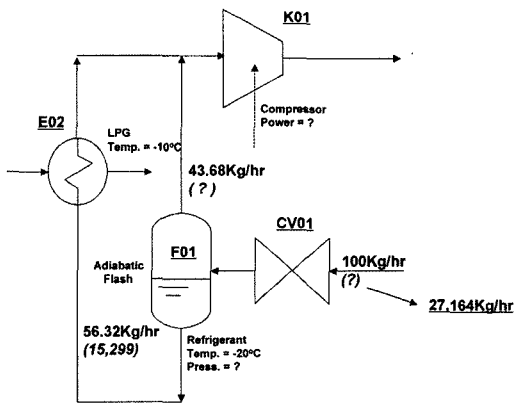


Fig. 3. A schematic diagram for determining refrigerant circulation rate.

3.4. 응축기 Heat duty의 계산

압축기 출구에서의 냉매의 유량과 조건이 결정되었으므로 그 다음 단계를 이를 냉각 응축시키기 위한 응축기의 heat duty와 2차 냉매인 냉각수의 유량을 결정하는 일이다. 응축기의 heat duty는 2.283×10^6 Kcal/Hr이며, 냉각수의 유량은 286,099 Kg/Hr이다.

IV. 결과 및 토론

PRO/II with PROVISION version 7.1 범용성 화학공정 모사기를 이용해서 프로판 냉매를 사용한 냉동사이클을 모사하는 과정을 나타내었다. 다음의 Fig. 4에는 전체 냉동사이클의 모사결과를 나타내었다.

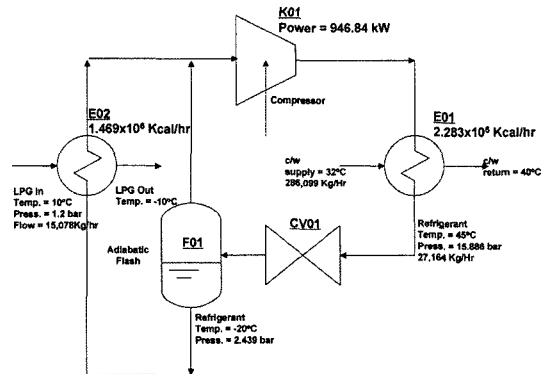


Fig. 4. A schematic diagram for refrigeration cycle simulation results.

Table 3. Material balance.

Stream No.	1	2	3	4
Temp. (°C)	-20	71.3	45.0	-20.0
Press. (bar)	2.439	15.886	15.886	2.439
Density (Kg/m ³)	5.465	30.473	459.031	559.918
Flow (Kg/Hr)	27,164	27,164	27,164	27,164
Enthalpy (Kcal/Hr)	2,275,900	3,090,100	807,500	807,500

Stream No.	5	6	7
Temp.(°C)	-20	71.3	45.0
Press.(bar)	2.439	15.886	15.886
Density (Kg/m ³)	5.465	559.918	5.465
Flow (Kg/Hr)	27,164	27,164	27,164
Enthalpy (Kcal/Hr)	2,275,900	3,090,100	807,500

Stream No.	LPG IN	LPG OUT	C/W IN	C/W OUT
Temp. (°C)	10	-10	32.0	4.0
Press.(bar)	1.2	1.2	3.5	3.5
Phase	V	L	L	L
Flow (Kg/Hr)	15,078	15,078	286,099	286,099
Enthalpy (Kcal/Hr)	1,393,000	-75,990	9,155,000	11,438,000

Table 4. Simulation results summary.

Item	Result
Evaporator heat duty	1.469×10^6 Kcal/Hr
Compressor discharge pressure	15.886 bar
Expansion valve outlet pressure	2.439 bar
Refrigerant circulation rate	27,164 Kg/Hr
Compressor power	946.84 kW
Condenser heat duty	2.283×10^6 Kcal/Hr
Cooling water flow rate	286,099 Kg/Hr

또한 Table 3에는 각 주요 스트림에 대한 온도, 압력, 상조건 및 엔탈피 값들을 나타내었으며 본 연구에서 수행한 모사과정별 주요 결과는 Table 4에 정리하였다.

본 연구에서는 냉매가 순수한 프로판으로만 구성되어 있다고 가정하고 모사를 수행하였으나 실제의 경우에는 프로판 속에 끓는점이 낮은 에탄이 미량 존재하고 또한 끓는점이 프로판 보다 높은 부탄 성분도 존재한다. 이는 냉매의 분리 및 정제과정에서 100% 순수한 프로판 냉매를 얻어낼 수 없기 때문이다. 따라서 이것은 압축기의 출구 압력을 결정하기 위한 냉매의 기포점 압력 계산과 팽창밸브의 출구압력을 결정하기 위한 이슬점 계산에 영향을 미칠 것이며 또한 혼합냉매의 경우 증발기에서 증발하는 과정 동안 온도가 일정하게 유지되지 않고 약간 상승하게 된다. 이렇게 되면 증발기를 사이징할 때 대수평균 온도차에 영향을 미치게 되므로 실제로는 증발기 출구에서 냉매의 온도가 약간 상승할 것을 고려하여 주어야 한다.

V. 결 론

본 연구에서는 국내에서 실제로 가동되고 있는 LPG 액화 저장을 위한 순수한 프로판 냉매를 위한 냉동 사이클에 대한 기본설계를 수행하였다. PRO/II with PROVISION version 7.1 범용성 화학공정 모사기에 내장되어 있는 새로운 alpha form을 사용한 Peng-Robinson 상대방정식 사용하여 LPG 액화 저장을 위한 냉동 사이클을 모사한 결과 증발기의 heat duty는 1.469×10^6 Kcal/Hr이었으며, 냉매의 순환유량은 27,164 Kg/Hr으로 계산되었다. 압축기 도출 압력은 15.886 bar이며, 팽창 밸브의 출구 압력은 열역학 2.439 bar로 계산되었다. 또한 압축기의 효율을 72% 가정한 결과 소요

동력은 946.84 kW로 나타났다.

영문자

- P : Pressure
- T : Temperature
- R : Gas constant
- T_c : Critical temperature
- T_r : Reduced temperature
- a : Energy parameter in PR and SRK equation of state
- b : Covolume parameter in PR and SRK equation of state
- C_1, C_2, C_3 : Coefficients in alpha function proposed by Twu
- Z : Compressibility factor

그리스 문자

- α : alpha function
- f_i^v : Fugacity of component 'i' at the vapor phase
- f_i^l : Fugacity of component 'i' at the liquid phase
- ϕ_i^v : Fugacity coefficient of component 'i' at the vapor phase
- ϕ_i^l : Fugacity coefficient of component 'i' at the liquid phase

참고문헌

- [1] 김민수, "혼합냉매의 열역학적 물성치 및 열펌프에의 응용", 서울대학교 기계공학과 박사학위 논문, (1991)
- [2] Soave, G., "Equilibrium Constants from a Modified Redlich-kwong Equation of State", *Chem. Eng. Sci.*, **27**, 1197-1203, (1972)
- [3] Peng, D. Y. and Robinson, D. B., "A New Two-constant Equation of State", *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **15**, 59-64, (1976)
- [4] Twu, C. H., Bluck, D., Cunningham, J. R. and Coon, J. E., "A Cubic Equation of State with a New Alpha Function and New Mixing Rule", *Fluid Phase Equil.*, **69**, 33-50, (1991)
- [5] American Petroleum Institute, Technical Data Book - Petroleum Refining, 5th Ed., 6-45-6-46, (1978)
- [6] PRO/II Keyword Input Manual