



공학박사 학위논문

천연가스 생산, 액화천연가스 저장 및 재기화를 위한 운영 유닛에 대한 모델링 및 실험적 연구

Experimental Research and Modeling of Operation Units for NG Production, LNG Storage and Regasification

2020년 8월 서울대학교 대학원 조선해양공학과 손 영 훈

천연가스 생산, 액화천연가스 저장 및 재기화를 위한 운영 유닛에 대한 모델링 및 실험적 연구

지도 교수 서 유 택

이 논문을 공학박사 학위논문으로 제출함 2020 년 8월

> 서울대학교 대학원 조선해양공학과 손영훈

손영훈의 공학박사 학위논문을 인준함 2020년 7월

위육	원 장	남보우	(인)
부위	원장	서유택	(인)
위	원	임영섭	(인)
위	원	고민수	(인)
위	원	서용원	(인)

초 록

본 연구는 천연가스 생산 및 보관, 재기화에 관한 유닛 오퍼레이션 시스템을 다룬다. 본 연구에서 다룬 주제는 총 4개로, 생산, 저장, 재기화 공정 및 재기화에 활용된 열매체의 분리로 이루어져 있다. 먼저 천연가스를 생산할 때, 컨덴세이트가 포함된 고압 가스전으로부터 하이드레이트에 의한 플러깅없이 효율적으로 탄화수소를 생산하는 방법을 연구했다. 열역학적 저해제 (Thermodynamic Hydrate Inhibitor, THI)인 Mono-Ethylene Glycol과 동역학적 저해제(Kinetic Hydrate Inhibitor, KHI)인 PVCap을 각각 10wt%와 0.4wt% 배합하여 하이드레이트의 생성을 최대 30시간동안 억제할 수 있는 시너지 억제제를 만들고 그 성능과 효율성을 연구하였다. 이렇게 생산된 천연가스는 -160℃로 단열 탱크에 저장한다. LNG를 고단열 탱크에 저장하면 필연적으로 Boiloff Gas(BOG)가 발생하는데, LNG의 보관기간이 길어지면서 BOG의 발생이 길어지면 LNG와 BOG의 조성이 변하게 된다(LNG Aging or Weathering effect). BOG를 활용하는 LNG 추진선 혹은 BOG 재액화 공정의 효율적이고 올바른 설계를 위해선 이 때 발생하는 BOG의 질적 변화를 추적하는 것이 중요하다. 본 연구에선 50m³의 진공단열 탱크에 담긴 LNG의 BOG 발생 조성을 측정하고, 그 변화과정을 추적하였다. 또한, 이러한 변화과정을 열역학 시뮬레이션 소프트웨어를 이용하여 구현하고 비교하였다. 그 결과, 동적 시뮬레이션을 이용하여 실제 실험과 유사한 시뮬레이션 환경을 만들었다. LNG를 실제로 사용하기 위해선 재기화 과정이 필요한데, 육상에서 사용하는 공기 기화기는 대기와 열교환을 하여 구조가 간단한 대신 부피가 매우 크다는 단점이 있다. 해상환경과 같이 공간의 제약이 있는 곳에서는 이러한 열교환기를 사용하기 어려우므로, 해상에서는 공기가 아닌 해수와의 직접 열교환을 통해 LNG를 재기화하여 활용해왔다. 그러나 이 방법은 부식이나 관리 측면에서

i

여러 문제가 있기 때문에, LNG - 열매체 - 해수를 거치는 간접식 재기화 공정에 관한 연구가 진행되어왔다. 본 연구에서는 LNG 재기화에 적합한 R134a + CO₂ 혼합 열매체를 대상으로 하였고, 이 혼합 열매체의 열역학적 물성 - 기포점 및 기액평형(VLE) 조성을 측정하였다. 본 연구에서 Peng-Robinson 상태방정식(Peng-Robinson Equation of State)를 사용하였으며, 실제값과 이론적인 계산값이 잘 일치함을 보여주었다. 그리고, 이산화탄소의 농도를 8 ~ 32 mol%로 변경하면서 K_{ii}(Peng-Robinson 방정식의 열역학적 매개변수)는 이산화탄소 농도의 식으로 나타내어 정확도를 더 증가시켰다. 이 때 사용된 혼합 열매체인 R134a와 CO2는 모두 온실가스이므로, 적절한 방법으로 분리 및 회수하는 것이 매우 중요하다. 따라서 본 연구에서는 하이드레이트를 이용하여 두 성분을 분리하는 방법에 대해 모색했고, R134a와 CO2로 만들어지는 하이드레이트에 대한 분리효율, 하이드레이트 상평형 및 엑스선 회절 분석을 통한 구조 분석등의 기본적인 분석을 수행하였고, 3단 하이드레이트 형성을 통한 분리공정을 제안하였다.

주요어 : Clathrate hydrate, Synergistic inhibition, LNG storage, LNG regasification, Mixed refrigerant, Separation process 학 번: 2016-30256

초	록i
丑	목차v 리 모키
1.	음 즉사
	1.1. 연구의 배경
2	1.2. 연구의 내용
<u>트</u>	생성에 미치는 영향 연구
	2.1. 연구의 배경
	2.2. 실험 자칭 개요 10 10 10 10
	2.2.2. 실험 재료와 실험 과정10
	2.3. 실험 결과 및 토의16 2.3.1. 콜드 리스타트 실험 동안의 하이드레이트 막힘(blockage)
	형성16
	2.3.2. MEG 가 포함된 under-inhibition 조건이 하이드레이트 막힘 형성에 미치는 영향20
	2.3.3. 콜드 리스타트 작업에서 KHI를 첨가했을 때 나타나는 효과 29
	21 처여가스 새사 마히 의허드 과리 이야 36
3.	LNG 저장 : LNG에서 발생하는 Boil-off 가스에 의한 LNG 에
6)	징(aging) 현상에 관한 연구
	3.1. 연구의 매경
	3.2.2. 공정열역학 동적 시뮬레이션
	3.3. 실험 결과 및 동적 시뮬레이션 결과 비교
	3.3.2. 실험 결과 및 시뮬레이션 비교48
4. 션	3.4. LNG 에이징(aging) 연구 요약
	4.2. 실험 과정

4.4.1. Low-CO₂ 케이스의 기포점 및 VLE 측정 결과 및 BIP 4.4.2. Mid-CO₂ 케이스의 기포점 및 VLE 측정 결과 및 BIP 보정 4.4.3. High-CO₂ 케이스의 기포점 및 VLE 측정 결과 및 BIP 4.5. LNG 재기화공정의 최적화를 위한 물성측정 요약......81 5. 폐열매체 분리 : 하이드레이트를 활용한 R134a + CO₂의 분리 5.2.3. 저온 엑스선 회절을 통한 하이드레이트 구조 측정..........92 5.2.4. 하이드레이트를 이용한 R134a 와 CO₂의 분리 성능 실험93 5.3.3. 하이드레이트를 이용한 R134a + CO₂ 가스 분리 성능 실험 5.4. R134a + CO₂의 하이드레이트에 의한 분리와 액화에 의한 분리 효율 비교102 6. 결론 및 제언......108 참고 문헌......112

표 목차

Table 1. Various experimental conditions at watercut 60%......12 Table 2. Hydrate growth results of water + decane mixture according to RPM. (Experimental results are averages of 3 experiments, and values in Table 3. Hydrate growth results of MEG 20.0 wt% aqueous solution + decane mixture according to RPM. (Experimental results are averages of 3 Table 4. Hydrate growth results of MEG 10.0 wt% aqueous solution + decane mixture according to RPM. (Experimental results are averages of 3 experiments, and values in parentheses are standard deviations.)......25 Table 5. Hydrate growth results of PVCap 0.4wt% aqueous solution + decane mixture according to RPM. (Experimental results are averages of 3 Table 6. Hydrate growth results of (MEG 10.0 wt% + PVCap 0.4 wt% aqueous solution) + decane mixture according to RPM. (Experimental results are averages of 3 experiments, and values in parentheses are standard

 Table 10. LNG composition used in simulation.
 67

Table 11. Required flow rate of heat medium to vaporize same condition of Table 12. R134a:CO₂ (8.38 mol%) results of bubble point before and after BIP calibration.....71 Table 13. R134a:CO₂ (8.38 mol%) results of VLE(PTy) before and after BIP calibration......73 Table 14. R134a:CO₂ (16.6 mol%) results of VLE(PTy) before and after BIP calibration.....75 Table 15. R134a:CO₂(18.4 mol%) results of bubble point before and after BIP calibration.....76 Table 16. R134a:CO₂(18.4 mol%) results of VLE(PTy) before and after BIP calibration.....77 Table 17. R134a:CO₂(31.6 mol%) results of bubble point before and after BIP calibration......79 Table 18. R134a:CO₂(31.6 mol%) results of VLE(PTy) before and after BIP Table 19. R134a:CO₂ mixed heat medium at 18.4 mol% – required flow rate and temperature change of each EoS for seawater heat exchange diagram.

		83
Table 20.	. Water + R134a + CO ₂ phase equilibrium data of hydrate	95
Table 21.	Compositional analysis results of R134a + CO ₂ hydrate	99

그림 목차

Figure 1. Example when the shut-in and cold restart operations are performed at 400 rpm. (a) Tracking changes in temperature and pressure. (b) The rate of hydrate formation and the torque applied to the stirrer......13 Figure 2. Phase observation results when mixing at 200, 400, 600 rpm in a water + decane watercut 60% mixture. The liquid dyed in green is decane. Figure 3.(a) Hydrate formation curves of water + decane mixture. Hydrate growth rate and relative torque according to hydrate fraction. (b) 200 rpm, (c) Figure 4. Changes in the hydrate formation curve according to the temperature and pressure conditions of the fluid used in the experiment and Figure 5.(a) Hydrate formation curves for MEG 20.0 wt% aqueous solution + decane mixture at 400, 600 rpm. Hydrate growth rate and relative torque according to hydrate fraction. (b) 400 rpm, (c) 600 rpm.23 Figure 6.(a) Hydrate formation curves of MEG 10wt% aqueous solution + decane mixture. Hydrate growth rate and relative torque according to hydrate fraction. (b) 200 rpm, (c) 400 rpm, (d) 600 rpm......25 Figure 7. Molecular structure changes that occur during hydrate formation (top) and molecular structure changes that occur when hydrates form in MEG Figure 8.(a) Hydrate formation curves of 0.4 wt% aqueous solution of PVCap + decane mixture at 200, 400, 600 rpm. Hydrate growth rate and relative torque according to hydrate fraction. (b) 200 rpm, (c) 400 rpm, (d) 600 rpm. Figure 9.(a) Hydrate formation curves of MEG 10.0 wt% + PVCap 0.4 wt% aqueous solution + decane mixture. Hydrate growth rate and relative torque according to hydrate fraction. (b) 200 rpm, (c) 400 rpm, (d) 600 rpm.34 Figure 10. Visual observation of cold restart at 600 rpm. (MEG 10.0 wt% + Figure 11. Visual observation of cold restart at 600 rpm. PVCap 0.4 wt% + Figure 13. Overview of BOG, LNG sampling system for 50m³ LNG storage Figure 16. Conceptual diagram of non-equilibrium model used in dynamic

Figure 17. Diagram when BOG and LNG stratification occurs in LNG. [58]47 Figure 18. Changes in LNG temperature and BOG generation according to the Figure 19. BOG composition change result when U-value is unchanged. 49 Figure 20. LNG liquid level and temperature results when U-value is Figure 21. Results of BOG composition with U-value doubled......50 Figure 22. Results of LNG level and temperature with U-value doubled..50 Figure 24. Comparison of LNG composition change and simulation calculation result with BOG generation......53 Figure 25. 30 mL reactor for VLE and bubble point measurements. Ethanol Figure 26. R134a:CO₂ 31.6 mol% Bubble point measurement result - The difference between the experimental value (point) and the simulation (solid Figure 27. Flowchart of BIP calibration algorithm60 Figure 29. Volume change of syringe pump after mixing of heat medium 62 Figure 30. Measurement of bubble point using pressure change according to Figure 31. Example of R134a + CO₂ 35 mol% mixture analyzed by GC. ..65 Figure 32. Diagram of LNG regasification system using a process Figure 33. R134a:CO₂ 18 mol% heat flow diagram for seawater – Mixed Heat Figure 34. Graph comparing the bubble point experiment (point) and the simulation result (solid red line) after BIP calibration of R134a:CO₂ (8.38 mol%). The solid black line is a graph of the simulation results before calibration.....71 Figure 35. Graph comparing the bubble point experiment (point) and the simulation result (solid red line) after BIP calibration of R134a:CO₂ (18.4 mol%). The solid black line is a graph of the simulation results before Figure 36. Graph comparing the bubble point experiment (point) and the simulation result (solid red line) after BIP calibration of $R134a:CO_2$ (31.6 mol%). The solid black line is a graph of the simulation results before calibration.....79 Figure 37. R134a:CO₂ 18.4 mol% results of heat flow diagram on seawater-Mixed Heat Medium heat exchanger. Comparison on PR, GERG-2008

Figure 38. Change and regression of BIP according to the molar fraction of Figure 39. Error rate of all physical property measured values and experimental values according to temperature after performing calibration in Figure 40. Error rate of all physical property measured values and experimental values according to temperature after performing calibration in Figure 41. Schematic diagram of the 360 mL reactor used in the experiment. Figure 42. Hydrate formation and dissociation curves during the $H-L_W-V$ phase equilibrium experiment of a R134a + CO_2 86.4 mol% mixed gas....91 Figure 43. Feed composition measurement example of R134a + CO₂ 35 mol%. Figure 44. Results of Water + R134a + CO₂ hydrate phase equilibrium. For comparison, literature data of Lee et al. was cited......95 Figure 45. XRD structure analysis results of R134a + CO₂ hydrate. (a) CO₂ 22 Figure 46. CO₂ composition of feed and hydrate residual CO₂ composition Figure 47. McCabe-Thiele graph showing the separation performance of R134a + CO_2 hydrate at 1°C......100 Figure 48. Pressure-composition (p-x) diagram of R134a + CO₂ hydrate at Figure 49. Pressure-composition phase diagram for liquid-gas equilibrium of R134a + CO₂ mixture at 1°C......103 Figure 50. Comparison of recovery ratio at various pressure conditions when separating the R134a+CO₂ mixture into hydrate at 1°C and liquefaction.104 Figure 51. Comparison of recovery ratio at 12.9 bar when separating the R134a+CO₂ mixture into hydrate at 1°C and liquefaction.105 Figure 52. Comparison of recovery ratio at 8.1 bar when separating the R134a+CO₂ mixture into hydrate at 1°C and liquefaction......105 Figure 53. Schematic diagram of separation via hydrate of R134a + CO₂

1. 서 론

1.1. 연구의 배경

최근 에너지의 생태계가 저유가 시장이 되면서 셰일가스를 필두로 한 천연가스의 비중이 늘고 있다. 이는 2000년 이후로 꾸준히 셰일가스 시추를 연구한 미국이 천연가스 생산 비중이 매우 크게 증가하는 데에 있다. [1] 이에 따라 아시아에서는 2010년 경까지 해양플랫폼에 주력하던 체제에서, 점차 LNG 관련 선박에 투자하는 트렌드로 바뀌어 가고 있는 추세이다. [2] 이에 따라 국내 조선해양업계도 LNG 선박 관련 연구에 집중하고 있다. 뿐만 아니라, 기존 해양 선박의 경우 중질유를 사용하여 환경오염이 심각했지만, 국제적인 환경오염 규제가 강화되면서 선박에서 사용할 수 있는 해양 수질, 해양 대기오염 등을 환경협약인 MARPOL 73/78로 규제하고 있다. [3] 이에 대한 대응방안으로 LNG 추진선이 떠오르고, 에너지 주체가 LNG로 옮겨오는 등 최근 LNG를 활용하는 연구가 활발히 이루어지고 있다.

생산에 관하여는, 천연가스를 대부분 하이드레이트 막힘(plugging)의 위험도가 낮은 육상 셰일가스에서 채취하지만, 동해 가스전 등 해양에서 시추하는 천연가스도 적지 않다. [4] 이러한 경우 천연가스 생산이 100 bar 이상 고압에서 이루어지게 되고, 생산과정에서 물이 함께 생산배관을 통해 생산되면서 슬러깅(slugging) 문제와 함께 저온 고압에서 쉽게 생성되는 하이드레이트에 의한 막힘(plugging) 문제 또한 무시할 수 없다. 정상상태 생산중에는 레저버(reservoir)에서 올라오는 가스가 매우 뜨거우므로 가스 하이드레이트가 잘 생성되지 않을 수 있으나, 안전점검 혹은 사고 등을 이유로 정지(shut-in) 후 콜드 리스타트를 하는 경우 정상상태일 때 보다 하이드레이트의 생성속도가 매우 클 수 있기 때문에 배관 파열 등의 위험이 높다. 이러한 상황을 피하기 위해서 산업계에서는 MEG(Mono-Ethylene Glycol, 이하 MEG)를 과량 주입하는 방법을 택한다. [5] 이 방법은 하이드레이트 위험을 확실히 회피할 수 있지만, 그러기 위해 주입해야 하는 MEG의 양이 너무 많아짐에 따라 MEG 재생 유닛 또한 필요 이상으로 거대 해져야 한다는 단점이 있다. 이에 주입되는 MEG의 양을 줄이고자 하는 연구가 지속되고 있고, 이러한 컨셉을 under-inhibition 컨셉이라고 부른다. Underinhibition 컨셉은 MEG의 주입을 감소시켜 하이드레이트가 완전히 생성이 되지 않는 양에서 일정 부분 생성을 허용하고, 대신 생성된 하이드레이트를 처리하기 용이한 탑사이드(topside)로 이동시켜서 처리하고자 하는 컨셉이다. [6]

이렇게 생산된 메탄 위주의 천연가스는 액화하여 밀도가 600배 높은 LNG의 형태로 저장된다. 이 때 천연가스의 온도는 상압에서 -160℃의 극저온의 상태를 유지해야하기 때문에, 저장 탱크의 단열이 매우 중요하다. [7] 아무리 단열 성능이 우수하더라도, 현재의 기술로 BOG(Boil-off Gas)를 완전히 차단하는 것은 불가능하다. 그래서 BOG가 발생된다. 일반적으로 LNG 캐리어의 경우 0.15 vol%/day의 BOG가 발생한다. 본 연구에서 발생하는 BOG는 실험결과에 따르면 무시하기 어려운 수치이다. 따라서 이렇게 발생하는 BOG를 회수하거나 이용하기 위해 많은 연구가 이뤄졌고, 가장 많이 쓰이는 방법은 액체질소와의 열교환을 통한 재액화이다. [8] 해상의 경우 기존의 방식은 재액화 시스템이었지만, 최근 LNG 추진선의 개발과 함께 BOG를 LNG 추진선의 연료로 활용하고자 하는 연구가 국내 조선업계에서도 활발히 연구되고 있다. [9] LNG를 선박의 추진연료로 활용하면 질소산화물(NOx)와 황산화물이 각각 90, 100%까지 저감이 가능하고, 대표적 온실가스인 이산화탄소(CO2)의 배출이 15~20% 줄어든다고 알려져 있다. [10] LNG 탱크에서 발생하는 BOG의 조성은 시간에 따라 변한다. 이러한 조성의 변화는 공정 설계에서 압축기의 설계 등에 영향을 주므로, 불필요한 과설계를 막기 위해 정확한 추적과 연구가 필요하다.

이러한 LNG 추진선을 작동할 때, 자연적으로 발생하는 BOG 발생량만으로는 충분한 열량이 되지 않기 때문에 추가적으로 LNG 추진선에는 LNG 재기화장치가 필요하다. 이 재기화 장치의 열매체로서 우수한 열전달 성능으로 프로판이 많이 사용되어 왔지만, [11] 해상에서 프로판을 적용하기에는 폭발 위험도로 인해 사용하기 어렵다. 해상에서는 해수와의 직접 열교환을 통한 직접 재기화를 사용하기도 한다. 이러한 방법은 열교환기의 설계에 매우 주의해야 하며, 해수 방출로 인한 환경 문제(해수의 배출구의 온도차)가 있다. 따라서 LNG와 냉매와 열교환하여 재기화 시키고, 액화된 냉매를 해수와 열교환하는 방식의 간접식 재기화장치에 대한 연구도 진행되어왔다. 이 간접식 재기화 장치의 경우는 적절한 냉매가 선정되지 못하면 해수와 냉매의 열교환 과정에서 온도 교차 현상(temperature cross)가 형성되어 열교환이 제대로 되지 않을 수 있다. 온도 교차 현상(temperature cross)란 뜨거운 유체와 차가운 유체가 열교환을 할 때, 열교환 후 차가운 유체의 온도가 뜨거운 유체보다 높은 상황을 의미한다. 이러한 상황을 피하기 위해 산업계에서는 혼합 유체를 제작하여 열교환 선도에 일정한 기울기를 부여하여 온도 교차 현상(temperature cross)이 없는 열교환기를 연구하고 있다. 폭발성이 없고, 가격이 저렴하며, 그리고 유출되더라도 인체에 무해한 특성을 지닌 R134a와 CO₂ 혼합물을 활용한 간접식 재기화 공정 시스템에 대하여 연구하고자 한다.

R134a와 CO2 혼합 열매체의 단점은 적절한 처리 없이 방출될 경우 심각한 지구 온난화 문제를 초래할 수 있다. [12] 그래서 적절한 회수가 필요하다. 적절한 회수기술로서 하이드레이트를 활용하고자 한다. 하이드레이트를 이용하여 이산화탄소 혹은 R134a를 포집하는 기술은 이전에도 많이 연구되어 왔고, 국내의 경우 동해 하이드레이트 가스전에 메탄과 이산화탄소를 치환하는 연구가 활발히 진행되면서 많은 연구가 되어왔다. [13] 가스 하이드레이트를 이용한 분리의 대표적인 이점으로는 작동 온도와 압력이 낮아 운용비용이 상대적으로 저렴하다는 것이다. 가스 하이드레이트(clathrate hydrate)는 물분자의 격자로 이루어진 방에 객체 분자(guest molecule)로 존재하면서 생기는 고체 물질이다. 주로 저온, 고압 환경에서 생성되고, [14] 객체 분자의 종류에 따라 크게 구조-I, II, H의 형태로 분류된다. [15] 메탄이나 이산화탄소 하이드레이트의 경우 구조-I의 하이드레이트로 분류되는데, 구조-I 하이드레이트의 경우 증기압이 높은 분자들로 구성되는 경우가 대부분이므로 비교적 상평형 압력이 높아 하이드레이트가 잘 생성되지 않는다는 특징이 있다. [16] 하이드레이트가 쉽게 생성되도록 프로모터(promoter)를 첨가하기도 하는데, 실험실에서 많이 사용하는 대표적인 하이드레이트 프로모터(promoter)로는 THF (Tetrahydrofuran)가 있다. [17] 본 연구의 경우, R134a가 하이드레이트 프로모터(promoter)의 역할을 할 것이다. 하이드레이트 프로모터(promoter)의 특징은 하이드레이트 생성 압력이 굉장히 낮기 때문에, 하이드레이트의 구조를 구조-II로 전이함과 동시에 혼합물의 하이드레이트 생성 압력을 크게 떨어트린다. [18] Lee et al. 이 연구한 바에 따르면 R134a와 CO2의 혼합물의 경우 R134a를 2 mol%만 섞어도 하이드레이트 생성 압력을 40bar에서 18bar까지 떨어트릴 수 있다(283K 기준). [18] R134a와 CO2의 혼합물을 객체 분자로 하는

하이드레이트에 관한 연구는 매우 부족하므로, 구조 분석, 상평형 측정 등에 대한 기초 연구가 필요하다. 실제로 멀티플래시(Multiflash)와 같은 하이드레이트용 열역학 시뮬레이터에서는 R134a를 포함한 하이드레이트 정보를 얻을 수 없다.

1.2. 연구의 내용

본 연구는 LNG의 운용에 사용되는 시스템들을 다룬다. 크게 네가지 연구 주제로 구성되어 있으며, NG의 생산, LNG 저장, 재기화 및 재기화에 사용된 열매체의 분리이다. 첫번째 주제는 천연가스 생산에 있어 하이드레이트에 의한 배관이 막히는 것을 최소화할 수 있는 저해제에 대한 연구이다. MEG와 PVCap이 각각 농도에 따라 하이드레이트 생성에 미치는 영향에 대해 평가하였다. 또한 두 저해제가 함께 사용되었을 때 나타나는 시너지 억제 효과에 대해서도 연구하였다. 본 주제에서는 하이드레이트 생성속도와 하이드레이트 생성에 따른 교반기의 토크의 변화를 보면서, 하이드레이트가 생성됨에 따라 흐름 유동성을 평가하였다. 특히 MEG와 PVCap이 섞이면서 일어나는 시너지 효과와 PVCap에 의해 하이드레이트 생성속도가 억제되는 효과를 알아보았다.

두번째 주제에서는 LNG를 보관하는 50m³ 진공단열 탱크에서 BOG(Boil-off Gas)가 발생할 때 일어나는 조성 변화를 GC(Gas chromatography)를 사용하여 BOG의 조성을 실시간으로 확인하였다. 50m³ 탱크에 LNG를 주입한 직후부터 탱크의 압력을 0.08 barg로 고정하고, BOG의 조성변화(메탄과 질소)를 실시간 측정하였다. 또한, LNG의 조성변화를 주기적으로 측정하였다. 측정된 조성 정보, 탱크 내부 온도, 액체 수위의 변화를 분석하기 위해서 Aspen HYSYS를 이용하여 모델링을 구성하였다. LNG의 조성 변화는 동적 시뮬레이션을 이용하여 구현하여, 실제 실험결과와 모델링 결과를 비교·분석하였다.

세번째 주제는 LNG 간접식 재기화 공정에 대하여 다룬 것이다. 간접식 재기화 공정에 사용되는 열매체에 대하여 효율적인 열교환을 일으키는 혼합 열매체의 조성비를 찾고, 다양한 조성비에서 시뮬레이션의 정확도를 향상시키고자 하였다. R134a와 CO₂를 혼합한 열매체를 실험대상으로 하였고, CO₂의 조성비를 기준으로 세가지 케이스로 나누어서 실험을 진행하였다. 각 실험에서는 30mL 밀폐 반응기를 이용하여 VLE를 확보하기 위해 PTy를 측정하고, 동일 장비로 기포점을 측정하였다. VLE의 경우 -35 ~ 15℃에서 10℃ 간격으로 기체상의 조성을 측정하고, 기포점의 경우 동일 온도 범위에서 5℃ 간격으로 측정하여 물성 데이터를 확보하였다. 확보된 VLE 및 기포점 데이터를 활용하여 R134a + CO₂ 시스템에서 Peng-Robinson 상태방정식의 BIP(Binary Interaction Parameter)인 K_{ij}값을 찾았다.

비번째 주제는 하이드레이트를 이용하여 R134a와 CO₂를 분리하는 방법에 대한 연구이다. R134a + CO₂ 시스템의 다양한 조성에서, 하이드레이트 형성조건을 평가하였다. 저온 엑스선 회절 분석을 수행하여 조성에 따른 하이드레이트의 구조를 연구하였다. 분리성능 실험을 위해 360mL 배치 반응기에 물을 30mL 첨가한 뒤,R134a와 CO₂를 혼합한 열매체의 기체상을 가압하고 하이드레이트를 생성시킨 뒤, 남은 기체상을 GC를 이용하여 측정함으로써 분리성능을 평가하였다. 마지막으로 분리 곡선을 그리고, 최대 3단에서 분리가 가능한 분리 공정의 개략도를 제안하였다.

2.NG 생산 : 콜드 리스타트 운영에 서 MEG와 KHI가 하이드레이트 생성 에 미치는 영향 연구

2.1. 연구의 배경

가스 하이드레이트는 비화학량적 크리스탈 화합물(nonstoichiometric crystalline coumpounds)로, 주체 분자로 물 분자들이 격자를 이루고 그 안에 객체 분자 - 주로 메탄, 에탄, 프로판, 부탄과 같은 석유 화합물 -이 객체 분자로 이루어져 있다. [15] 가스 하이드레이트는 객체 분자를 포함하는 물분자를 저온 고압 환경에 노출시킬 때 수소결합을 통해 고체형태로 형성된다. 이러한 조건은 해저 유정에서 해상 처리 시설로 석유가스 유체를 운반하는 배관(flowline)에서 쉽게 나타난다. 해상 석유 가스 개발이 심해지역에서도 활발히 이루어졌는데, 이 때 해저 배관의 작동 조건이 가스 하이드레이트가 형성되기 쉬우므로 파이프라인이 막힐 수 있다. 산업계에서는 이러한 상황을 회피하기 위해 관행적으로 열역학적 하이드레이트 억제제(Thermodynamic hydrate inhibitors, 이하 THI)를 주입하여, 유체가 하이드레이트 형성 조건에 다다르지 못하도록 하였다. 이 방법은 하이드레이트의 형성조건을 변화시켜서 하이드레이트 생성 위험도를 크게 완화하는 방법이다. 그러나 이 방법은 MEG 대형 저장 탱크, 고압으로 주입하는 펌프, MEG 주입을 위한 해저 파이프라인 및 고가의 MEG 재생 공정과 같은 THI 처리 시스템을 수용하기 위해 상당한 투자가 필요한 실정이다. [19, 20]

대용량의 MEG 주입에서 이 양을 감축하기 위해서 새로운 하이드레이트 핵 형성 및 성장을 제어할 수 있는 하이드레이트 관리 전략이 연구되어 왔다. 과량의 THI 주입의 대안으로 개발된 억제제가 동역학적 하이드레이트 억제제(Kinetic hydrate inhibitors, KHI)이다. KHI는 수용성 폴리머로, 하이드레이트와 수소 결합할 수 있는 펜던트 그룹과 소수성 백본(backbone)구조를 가지고 있다. KHI는 하이드레이트 핵을 형성하기 위한 최소에너지를 증가시키거나 수화물 결정의 표면에 흡착함으로써 하이드레이트의 형성을 지연시킬 수 있다. [21] 대표적인 KHI로는 homo-/co-polymers of N-vinyl carprolactam(VCap)과 N-isopropyl acrylamide(NIPAM)이 있다. KHI의 성능은 하이드레이트의 과냉각 온도의

영향을 크게 받는다. 여기서 과냉각 온도란 하이드레이트 평형 온도와 유체 온도 사이의 차이를 나타낸다. 그 외에도, Anti-식제 Algglomerants(AAs)는 하이드레이트 형성시 하이드레이트 입자들 사이에서 상호 작용을 최소화하는 이온성 계면활성제로, 하이드레이트의 허용하지만, 입자간의 상호작용을 감소시킴으로써 핵 형성을 하이드레이트 입자끼리의 응집을 방지한다. 분산된 하이드레이트 입자는 운반할 수 있는 하이드레이트 슬러리를 생성하나, 덩어리의 형성을 피할 수 있다. 실제로 산업 현장에서 적용된 AA의 몇 가지 예가 있다. [21, 22] 그러나, AA는 워터컷(watercut, 액체에서 물의 부피비)이 높은(>50%) 환경에서는 액상의 점도를 높일 수 있기 때문에 사용이 어려울 뿐만 아니라, 4차 암모늄을 기반으로 한 AA의 경우 생분해가 느리고 독성이 있어 생체 축적을 유발할 수 있기 때문에 여전히 환경적인 문제가 제기되고 있다. [21] 하이드레이트 억제제가 존재할 경우 하이드레이트 생성 타이밍 및 성장 속도를 포함하는 하이드레이트 형성 특성을 이해하는 것은 하이드레이트 위험 관리 전략의 효과성을 다루는데 핵심적이다.

해양 석유 및 가스 분야에서 KHI 와 AA를 많이 적용했지만, MEG는 여전히 해양 배관 유동에서 하이드레이트에 의한 막힘을 방지하는 신뢰할 만한 솔루션이다. 하이드레이트에 의한 배관 막힘을 피하기 위해 요구되는 MEG의 농도는 심층수 혹은 극지방의 경우 50wt% 이상일 수 있으므로, MEG 농도를 감소시킬 수 있다면 상당한 투자비용을 절감할 수 있다. 이전 연구에서는 MEG의 under-inhibition 컨셉을 이용하여 하이드레이트의 성장 속도는 하이드레이트의 형성을 완전히 피하는데 필요한 양보다 소량의 MEG 농도에서 컨트롤이 가능하다고 제안하였다. [5, 6, 23] 하이드레이트 형성을 열역학적으로 완전히 피하기 위한 MEG 농도는 42wt% 였지만, 20wt%의 MEG를 첨가한 결과 액상의 하이드레이트 생성비율은 28 vol% 미만이었고 이 때 유동저항(resistanceto-flow)은 무시할 만한 수준으로 떨어졌다. Hemmingsen et al., Li et al., Akhfash et al.에 의해서도 유사한 연구가 이루어졌다. [24-26] 그러나, underinhibition 상황이 정지(shut-in)와 콜드 리스타트(cold restart) 작동 상황에서도 적합한지에 대한 연구는 아직 진행되지 않았다. 해저 배관(flowline)의 정지(shut-in)가 진행되는 동안, 탄화수소 유체의 온도와 압력은 하이드레이트 형성 조건으로 이동할 수 있다. 천연가스와 컨덴세이트, 그리고 물이 공존하는 배관은 3상으로 존재하고, 멈춰있는

배관 안에서 층으로 분리될 것이다. 플로우룹(Flowloop) 실험에서는 정지(shut-in)가 진행되는 동안 기름/컨덴세이트와 물 사이의 계면에 가스 하이드레이트가 얇은 층으로 형성되었다고 제시했지만, 결국에는 차가워진 유체의 콜드 리스타트(cold restart)는 액상에서 하이드레이트 입자의 빠른 성장과 하이드레이트 막힘의 형성을 초래하였다. [27] Aman et al.은 유체를 섞으면서 온도를 천천히 낮추는 것보다 정지(shut-in)한 상태에서 온도를 낮추고 리스타트하는 경우의 하이드레이트 생성 속도가 최대 10배 빠르다는 것을 보여주었다. [28] 이 연구팀은 레이놀즈 수가 증가함에 따라 동역학적으로 제한되었던 초기 성장속도가 증가했으며, 하이드레이트 필름에 가해지는 초기 전단력이 증가할수록 하이드레이트 입자의 빠른 성장을 촉진할 수 있는 작은 조각들로 나뉘는 경항이 있었다고 제시했다. 산업계의 보고서에는 하이드레이트 막힘 형성 위험은 형성 속도가 거의 즉각적이고 제한시간이 매우 짧기 때문에 콜드 리스타트(cold restart) 상황에서 위험도가 훨씬 더 높을 것으로 예측했다. Mehta et al.은 정상 생산 작업 중에 하이드레이트 형성이 시작된 이후 해저 배관(flowline)에서 거의 5일 동안 지속적인 압력증가를 보고하였다. [29] 배관(flowline)에 메탄올을 임시로 주입할 경우 하이드레이트 막힘이 제거되고 정상적인 가스 생산이 가능했다. [30] Kashou et al.은 10인치 가스 파이프라인에서 콜드 리스타트(cold restart)시 하이드레이트 막힘으로 인해 1시간 이내에 배관 막힘 현상이 있었다고 보고했다. [30] 이 연구팀은 하이드레이트에 의한 막힘을 해결하고 가스 생산을 재개하는데 3일을 소모했다. 하이드레이트 막힘을 제거하기 위한 후속 절차는 사전에 준비되어 있어야 하고, 신속하게 시작되어야 한다. [31-33] 따라서 본 연구의 주된 목적은 콜드 리스타트(cold restart) 작동이 일어나는 동안 MEG에 의한 저해 억제 효과를 검증하기 위해 하이드레이트 생성 시간, 성장 속도, 하이드레이트 생성비율 및 유동 저항(resistance-to-flow)을 포함 하이드레이트 형성 특성을 조사하고자하는 것이다.

이전 연구에서는 탄화수소 유체와 하이드레이트 입자를 일정한 회전 속도로 혼합하면, 그때 필요한 모터의 토크가 크게 증가하여 하이드레이트 입자의 응집 혹은 침적이 있을 때 흐름 저항의 증가가 일어남을 보였다. [5] 유동 저항은 워터컷(watercut) 60% 혼합물에서 가장 심한 유동을 보였다. Aman et al.은 cyclopentane 상의 하이드레이트 입자사이에 물이 존재할 때 응집력이 크게 높아지는 것을 입증했다. [34] 이 원인은 입자들 사이에 하이드레이트-브릿지를 형성함으로써

하이드레이트 입자의 소결이 향상되어 유발된다. 최근 Akhfash et al.은 부분적으로 분산된 시스템에서 상의 계면을 파괴함으로써 하이드레이트 막힘 형성을 하는 새로운 개념적 메커니즘을 제안하였다. [35, 36] 또한, FBRM(Focused Beam Reflectance Measurement, 실시간 입자크기 분석) 측정은 거시적 측정 기술로부터 추론된 것보다 훨씬 더 낮은 하이드레이트 농도에서 이동하는 하이드레이트 베드의 개시가 발생할 수 있음을 시사하였다. 슬러리의 밀도 및 입자 길이 분포의 변화는 슬러그 흐름에서 응집이 가장 높았고, annular flow에서 침적이 가장 높음을 보였다. [37] 고압 rocking 반응기 연구에서는 반응기의 벽에 대한 하이드레이트의 상대 운동 및 하이드레이트 덩어리의 최종 형태가 유동 시스템에서 하이드레이트 침착 특성의 2가지 중요한 요소로 밝혀졌다. [38] 따라서 본 연구에서는 층화, 부분 분산 및 완전 분산 시스템에서 하이드레이트 막힘 형성 메커니즘을 이해하는 것이다. 고압 반응기를 사용하여 서로 다른 혼합 속도에서, 탄화수소 유체의 상 분포를 모사하고, 토크의 변화를 모니터링하면서 가스 하이드레이트의 형성과정을 관찰하였다.

이 연구는 상 분포 조건을 변화시키면서, 콜드 리스타트(cold restart) 작업에서 하이드레이트 막힘 형성을 관리할 때 under-inhibition 효과를 조사하기 위한 첫번째 연구이다. 하이드레이트가 형성되는 동안 가스의 하이드레이트화 속도 및 토크 변화를 측정하여 수용액상에 하이드레이트 억제제가 없는 경우와 MEG 및 KHI의 혼합물을 조합한 경우의 하이드레이트 형성 과정에 대해 연구하였다.

2.2. 실험 과정 2.2.1. 실험 장치 개요

본 연구에서는 고압 반응기를 사용하였으며, 자석 형태의 교반기와 임펠러가 부착되어있다. 부피 510mL인 반응기에 총 200mL 부피의 액체를 주입하였으며, 반응기의 온도 제어를 액체 항온 수조에 넣었다. 온도 측정은 백금 저항 온도계를 사용하고, 0.15 ℃의 오차로 반응기 내부의 온도를 관찰했다. 압력은 0-200 bar 범위에서 오차가 0.1 bar인 압력계로 측정되었다. 액상의 활발한 혼합을 위해, BLDC 90 모터와 결합된 단단한 샤프트(shaft)와 결합된 2날 임펠러가 사용되었으며, 위치는는 샤프트의 바닥에 설치되었다. 백금 코팅 커넥터가 있는 토크 센서(TRD-5KC)는 0.3%의 불확실도를 가지고 있다. 회전축에 적용된 비틀림 정도와 이를 측정하고 신호를 전달하는 힘을 제공하기 위해 슬립 링(slip ring)이 사용되었다. 하이드레이트가 형성되기 이전의 유체에 걸리는 토크는 평균적으로 5 N·cm이고, 하이드레이트 형성 후 10~40 N·cm로 증가하므로 토크센서의 용량은 가장 작고 정확도가 높은 센서를 선택했다. Huo et al.은 고압 장치에서 하이드레이트 플러그의 형성 지표로서 모터 전류를 제안하였다. [39] 일단 플러그가 형성되면, 임펠러는 하이드레이트 플러그와 탄화수소 유체 사이의 마찰을 극복하기 위해 더 높은 토크 혹은 모터 전류를 공급할 필요가 있다. Akhfash et al.과 Aman et al.은 모터 전류의 변화를 측정하여, MEG 수용액의 유동학적 특성 변화를 조사했다. [22, 35] 온도, 압력 및 토크 데이터는 DAQ 시스템을 통해 기록되었다. 모터 및 토크 센서의 안정성을 확보하기 위해, 하이드레이트 형성 과정에서 토크 값이 50 N·cm보다 높아지면 모터를 정지시키는 안전 잠금 장치가 설치되었다.

2.2.2. 실험 재료와 실험 과정

이 실험에 사용된 합성 천연 가스의 조성은 90.0 mol% 메탄, 6.0 mol% 에탄, 3.0 mol% 프로판 및 1.0 mol% n-부탄으로 구성되었고, 스페셜 가스사로부터 공급받았다. 순도 99.5 mol%의 MEG 및 순도 99.9 mol%의 증류수는 Sigma-Aldrich제품이 사용되었다. Luvicap® EG HM은 MEG 60wt%와 PVCap 40wt%로 구성되어 있으며, BASF에서 제공했다. 반응기에 200mL의 액상을 주입하는 것으로 실험을 시작하였다. 천연 가스로 반응기를 3회 퍼지(purge)한 후, 반응기를 600 rpm에서 교반하면서 24℃에서 110bar로 가압하여 액상을 가스로 포화시켰다. 압력 및 온도가 정상상태에 도달하면, 혼합을 중단하고 반응기를 1시간 내에 4℃까지 냉각시켰다. 하이드레이트 형성 조건에서 정지(shut-in) 상황을 모사하기 위해 교반시키지 않은 상태에서 10시간 동안 유지하였다. 10시간의 정지(shut-in) 후, 콜드 리스타트 작업 동안 다양한 상 조건을 모사하기 위해 200, 400, 600 rpm으로 리스타트를 수행하였다. 이 3가지 실험은 하이드레이트 생성 시간, 과냉각 온도 및 하이드레이트 전환율을 측정하고, 하이드레이트 형성 및 수송 경향에 대한 일관된 통계를 얻기 위해 실험이 반복되었다. 하이드레이트 막힘 형성을 완료하고 압력이 정상상태에 도달할 때까지 충분한 시간을 기다렸다. Under-inhibition과 시너지 억제를 실험하기 위해 20wt% MEG, 10wt% MEG, 0.4wt% PVCap 및 10wt% MEG + 0.4wt% PVCap을 첨가하여 총 36번의 실험을 수행하였다. 아래 Table 1은 본 연구에서 수행된 실험케이스들을 정리한 표이다. 유체의 초기 레이놀즈 수(Re)는 아래수식을 사용하여 각각의 혼합환경으로부터 계산되었다.

$$Re = \frac{\rho V D^2}{\mu} \tag{2.1}$$

위 수식에서 ρ = 유체의 밀도, V = 교반 속도, D = 교반기의 반지름, μ = 점도를 나타낸다. 600rpm에서, 물과 데칸이 균일한 에멀젼을 형성한다고 가정하고 에멀젼의 점도는 Phan-Thien 및 Pham에 의해 개발된 방정식으로부터 계산되었다. [40] Phan-Thien의 에멀젼 점도 계산 모델은 아래와 같다.

$$(1-\nu)^{-1} = \left(\frac{2 \cdot \eta_r + (5 \cdot \frac{\eta_w}{\eta_o})}{2 + (5 \cdot \frac{\eta_w}{\eta_o})}\right)^{3/5} \cdot \eta_r^{2/5}$$
(2.2)

여기서 v = 워터컷(watercut), η_r = 에멀젼 상태의 기름과 기름의 점도비(<u>nemulsion</u>), η_o = 기름의 점도, η_w = 물의 점도를 의미한다. 위 방정식을 만족하는 η_r 값을 계산하여, 완전 분산 상태의 에멀젼의 점도를 계산하였다. 그 후, 평균 밀도와 함께 위 레이놀즈 수 방정식에 대입하여 600 rpm에서의 레이놀즈 수를 계산하였다. 200과 400rpm에서는, 상의 분리가 일어나기 때문에 물과 데칸에 대해서 각각 레이놀즈 수를 계산하였다. [35]

Systems	P _{initial} (bar)	T _{initial} (°C)	RPM	Phase distribution	Initial Reynolds number (water/decane)	
	109.8	23.5	200	Stratified	12369/15934	
Water + decane	109.8	23.4	400	Partially dispersed	24731/37906	
-	109.7	23.4	600	Fully dispersed	12704	
	109.8	23.4	200	Stratified	12369/15934	
solution + decane	110.2	23.4	400	Partially dispersed	24731/37906	
-	109.9	23.5	600	Fully dispersed	12704	
	110.6	23.7	200	Stratified	12369/15934	
mEG 10.0 wt%	109.8	23	400	Partially dispersed	24731/37906	
-	110.1	23.2	600	Fully dispersed	12704	
	110.45	23.7	200	Stratified	12369/15934	
solution + decane	110.9	23.7	400	Partially dispersed	24731/37906	
-	110.7	23.4	600	Fully dispersed	12704	
(MEG 10.0 wt% +	110.4	23.6	200	Stratified	12369/15934	
PVCap 0.4 wt%	110.5	23.4	400	Partially dispersed	24731/37906	
	110.5	23.5	600	Fully dispersed	12704	

Table 1. Various experimental conditions at watercut 60%.



Figure 1. Example when the shut-in and cold restart operations are performed at 400 rpm. (a) Tracking changes in temperature and pressure. (b) The rate of hydrate formation and the torque applied to the stirrer.

Figure 1은 400rpm의 교반속도에서 물 + 데칸 혼합물에 대한 정지(shut-in) 및 콜드 리스타트(cold restart) 실험 중 압력, 온도 및 토크 변화의 예를 보여준다. Figure 1.(a)의 0시간은 실험이 시작된 시간을 나타내며, 냉각과정은 20분부터 시작되었다. 반응기의 온도가 목표 온도인 4℃에 도달한 후, 10시간동안 기다린 후 400rpm의 속도로 콜드 리스타트(cold restart)를 한 케이스다. 하이드레이트 형성은 가스의 소비와 함께 하이드레이트 형성의 발열반응으로 인한 온도 'kick'과 함께 급격한 압력의 감소를 동반한다. 이 현상에 대한 분석은 Figure 1.(b)에서 표시한 것처럼 하이드레이트의 성장 및 토크 변화로 수행되었다. 액상에서 하이드레이트 입자의 생성과 응집이 일어나고, 이것이 벽에 퇴적될 때, Figure 1.(b)에 나타난 것처럼 토크가 증가하고 파동이 발생하였다. 하이드레이트 형성의 초기 단계에서 토크가 증가하고, 액상의 하이드레이트 생성비율이 15%에 도달하면 모터가 정지함과 함께 하이드레이트가 급증하였다. 액상에서 발생한 하이드레이트의 생성비율은 하이드레이트가 형성되는 동안 소비된 기체의 양으로부터 계산되었고, 액상의 하이드레이트 입자의 분리 (bedding), 응집(agglomeration) 및 침착(deposition)의 영향은 하이드레이트의 생성비율에 대한 토크 변화로부터 분석하였다. 소비된 가스는 하이드레이트 형성이 없는 상태를 가정한 압력과 실제 측정된 압력과의 차이로부터 계산되었으며, [41] 다음과 같은 식을 적용했다:

$$\Delta n_{H,t} = \left(\frac{P_{cal}V_{cell}}{z_{RT}}\right)_t - \left(\frac{P_{exp}V_{cell}}{z_{RT}}\right)_t$$
(2.3)

여기서 Δn_{H,t} 는 특정 시간에 하이드레이트 형성을 위한 가스의 몰수이며, P_{cal}은 하이드레이트 형성이 없는 상태에서 계산된 압력, P_{exp}는 측정된 압력, V_{cell}은 반응기에서 기체 부분의 부피, z는 Cubic Plus Association 상태방정식에 의해 계산된 압축 인자다. 또한 R은 이상기체 상수, T는 기체의 온도이다. Figure 1.(b)에서 볼 수 있듯, 하이드레이트 생성비율은 증가하나 하이드레이트 생성비율 7% 및 15%에서 변곡점들이 나타나는 것을 확인할 수 있다. 하이드레이트 성장속도는 다음과 같이 하이드레이트 형성의 특성을 설명하기 위해 특정시간 간격내에서 하이드레이트 생성 곡선의 기울기로 계산하였다:

$$\frac{\mathrm{d}\phi}{\mathrm{d}t} = \left(\frac{\phi_{i+1} - \phi_i}{t_{i+1} - t_i}\right)_{t=i+1} \tag{2.4}$$

액상에서 데칸과 물의 상 분포는 고압 반응기의 임펠러 속도에 따라 달라진다. 아래 Figure 2에서 표시된 것처럼, 액상에서 워터컷(watercut) 60%로 유지하면서 각 임펠러 속도에 대한 상 분포를 육안으로 관찰하였다. 데칸을 녹색으로 염색한 후, 물과 데칸 혼합물을 200에서 600rpm으로 혼합하는 동안 이미지를 촬영하였다. 200rpm의 경우 물과 데칸은 분리되어 층류화하는 것을 관찰할 수 있었다. 400rpm으로 교반속도를 증가하자 물과 데칸사이의 경계가 혼합되었지만, 여전히 부분적으로 분산되는 데칸과 함께 혼합되지 않는 물/데칸이 존재했다. 마지막으로 600rpm의 경우 물과 데칸 상이 모두 완전히 혼합되었고 균질하고 완전하게 분산되는 것을 확인하였다. 육안 관찰에 기초하여 1) 물 + 데칸 혼합물, 2) MEG 수용액 + 데칸 혼합물, 3) PVCap 용액 + 데칸 혼합물, 4) MEG + PVCap 수용액 + 데칸 혼합물에 대해 200, 400, 600 rpm에서 콜드 리스타트(cold restart) 실험을 수행하였다.



Figure 2. Phase observation results when mixing at 200, 400, 600 rpm in a water + decane watercut 60% mixture. The liquid dyed in green is decane.

2.3. 실험 결과 및 토의

2.3.1. 콜드 리스타트 실험 동안의 하이드레이트 막 힘(blockage) 형성

아래 Table 2와 Figure 3은 각 임펠러 속도에서 물과 데칸 혼합물에 대한 실험 결과를 나타낸다. 혼합물이 이미 약 10시간 동안 100bar 및 4℃에서 유지됨에 따라, 혼합된 유체에서는 빠른 하이드레이트 형성이 일어났다. Table 2는 3번 반복 실험에 대한 평균값을 나타낸다. 아래 표에서 각각 다음을 의미한다: i) tonset - 하이드레이트 생성시간, ii) Φ_{tran} -토크가 증가하기 시작하는 시점의 하이드레이트 전환율, iii) Φ_{final} - 실험 종료 시점의 최종 하이드레이트 전환율, iv) t_{plug} - 하이드레이트 플러그에 의해 모터 안전장치가 작동하여 실험이 중단되는 데 걸리는 시간, v) d\phi/dt - 초기 하이드레이트의 성장 속도. 상대 토크값은 하이드레이트가 없는 상황에서 측정된 토크에 대하여, 하이드레이트가 생성됐을 때 토크값의 비율로 계산되었다. 평균 생성시간은 200,400,600 rpm에 대하여 각각 0.58, 0.17, 0.08 분으로 점점 줄어들었다. 이와 같이 하이드레이트는 리스타트 직후 1분안에 즉시 형성되어 빠르게 성장했다. 아래 표 및 그림서 보여준 것처럼, 계산된 초기 성장속도는 200 rpm에서 1.49 hr⁻¹이고, 400 rpm 및 600 rpm에서 각각 1.91 및 2.18 hr⁻¹로 증가하였다.

Figure 3.(b)-(d)는 하이드레이트 전환율에 대한 하이드레이트 생성 시작 후의 상대토크의 변화를 보여준다. 토크는 하이드레이트 형성의 초기 단계에서 비교적 안정적이지만, 하이드레이트 전환율이 전이값보다 커지는 순간 크게 상승하거나 흔들리기 시작했다. 토크의 증가는 전이가 일어나는 하이드레이트 전환율을 의미하는 Φ_{tran} 에서부터 일어나기 시작했다. 200 rpm의 경우 Φ_{tran} = 6% (층화됨)이었다. 전이가 일어난 후, 모터가 정지하기 전까지 토크 값의 일정한 상승 및 하강이 두 번 반복되는 것을 확인하였다. 최종 하이드레이트 전환율(Φ_{final})이 11%일 때, 유동에 대한 높은 저항으로 인해 모터가 안전장치를 통해 정지했으므로 하이드레이트 슬러리를 더 이상 혼합할 수 없었다. 부분 분산이 일어난 400 rpm의 경우, 토크는 전이 하이드레이트 전환율인 7%에서 일정한 상승 및 하강이 아니라 펄스 형태를 보여주었다. 토크 피크의 크기는 매우 심각하지는 않았지만, 하이드레이트 전환율 14%에서 상당한 토크와 함께 모터가 갑자기 정지하였다. 600 rpm(완전 분산)의 경우

16

0.08보다 높은 하이드레이트 비율에서 토크 피크가 심해졌고, 하이드레이트 비율이 0.21에 도달하면 토크 서지에 의해 모터가 정지되었다. Table 2 및 Figure 3.(b)-(d)는 Figure 3.(a)의 하이드레이트 생성곡선의 기울기에 해당하는 하이드레이트 생성속도 dΦ/dt의 변화를 나타낸다. 초기 성장 속도는 하이드레이트 생성이 시작된 직후가 가장 높았고, 정상상태에 도달하기 전까지 선형으로 감소하였다. 흥미로운 점은, 성장속도가 정상값에 도달한 후 토크가 상승하거나 변동하기 시작했다는 점이다. 하이드레이트 형성의 초기 단계는 가스 분자가 성장하는 하이드레이트 입자로의 물질 전달로 인해 점점 줄어드는 것으로 보인다. 그러나, 하이드레이트 전환율이 전이 상태 Φ_{ran}에 도달했을 때, 이들의 성장은 하이드레이트 입자의 응집 및 침착에 의해 크게 영향을 받았으며, 이는 하이드레이트 형성을 둔화시키는 영향이 되었다.

이러한 결과는 하이드레이트 막힘 형성의 메커니즘이 임펠러 속도, 즉 시스템의 난류 정도에 따라 크게 영향을 받았다는 것을 의미한다. Joshi et al.은 플로우룹(flow loop)의 실험결과에서, 유체상의 하이드레이트 층의 형성이 반응기의 임펠러 속도와 동일한 수준만큼 유량을 증가시킴으로써 지연되었음을 보여주었다. [27] Akhfash et al.은 고압 반응기 내의 유동성 증가를 유발하는 하이드레이트 전환율을 보고했는데, 이 때 임펠러의 속도를 300rpm에서 900rpm으로 증가시키면 $\Phi_{rapid growth}$ 가 0.03에서 0.25로 증가했다. [26, 35] Aman et al. 또한 반응기를 사용한 콜드 리스타트(cold restart) 실험에서 일관된 결과를 보고했다. [28] Figure 2에서 보여주듯, 200 rpm에서 층화 흐름이 관찰되고, 400 rpm에서 부분분산 흐름으로 발전했다. 이어서 600 rpm에서 완전 분산된 것을 확인할 수 있었다. 하이드레이트 생성 및 성장은 데칸-물 계면에서 개시될 것이며, 층화 및 부분 분산의 경우는 완전 분산보다 더 작은 계면 영역을 가질 것이다. 더욱이, 높은 임펠러 속도는 수상에 분산된 데칸 방울에 더 높은 전단 속도를 주고, 모세관 브릿지에 의해 데칸으로 끌어당겨지는 하이드레이트 입자들 사이의 응집력을 효과적으로 분산시키는 효과를 준다. 이 때문에 최종 하이드레이트 전환율은 완전 분산 시스템인 600 rpm에서 21%로, 11% 이었던 층화 시스템(200 rpm)일 때 보다 더 높았다.

하이드레이트 막힘은 200 rpm에서 13.9분안에 완료되었고, 400 rpm에서 약간 늘어난 18.8분에 완료되었다. 600 rpm의 경우 2배가량

증가한 42.2분에 막힘으로 인해 모터가 멈췄다. 앞에서 언급했듯이, 하이드레이트 입자 분산에 가해지는 높은 전단속도는 하이드레이트 플러그의 형성을 지연시킬 수 있었지만, 액상에서 더 많은 하이드레이트가 관찰되었다. 이전 연구에서는 하이드레이트 형성은 물과 데칸 혼합물 - 워터컷(watercut) 60%에서 지속적인 교반 조건에 대하여 연구했다. [5] 당시 임펠러 속도는 600 rpm으로 고정이었고, 이때 초기 성장속도는 0.47 hr^{-1} , $\Phi_{tran} = 7\%$, $\Phi_{final} = 27\%$ 이었다. 지속적인 교반을 한 경우 하이드레이트 전환율은 콜드 리스타트(cold restart) 상황과 비슷하지만 시간이 매우 다르게 나타난다. 지속적인 교반의 경우 생성시간은 22.5분이었고 실험 지속시간의 경우 하이드레이트에 의한 막힘없이 300분에 도달하였으며, 이 때 심한 토크 피크가 관찰되었다. 그러나 콜드 리스타트(cold restart)의 경우, 생성시간은 0.08분이고 하이드레이트에 의한 막힘현상은 42.2분 이내에 일어났다. 동일한 임펠러 속도가 적용되었지만, 콜드 리스타트(cold restart) 조건에서 하이드레이트 형성 및 성장이 훨씬 빨라 모터가 정지될 수 있는 높은 유동저항(resistance-to-flow)을 가져왔다. 앞에서 언급하였듯 최대 토크값이 49 N·cm에 도달할 경우 정지하도록 세팅되었다.

Mixing rate (RPM)	ΔT_{sub} (°C)	t _{onset} (min)	$\Phi_{ ext{tran}}$	$\Phi_{ ext{final}}$	t _{plug} (min)	$d\Phi/dt$ (hr ⁻¹)
200	13.3	0.58 (0.12)	0.06 (0.00)	0.11 (0.02)	13.9 (1.52)	1.49 (0.21)
400		0.17 (0.02)	0.07 (0.01)	0.14 (0.05)	18.8 (1.01)	1.91 (0.11)
600		0.08 (0.01)	0.08 (0.02)	0.21 (0.12)	42.2 (7.50)	2.18 (0.25)

Table 2. Hydrate growth results of water + decane mixture according to RPM. (Experimental results are averages of 3 experiments, and values in parentheses are standard deviations.)



Figure 3.(a) Hydrate formation curves of water + decane mixture. Hydrate growth rate and relative torque according to hydrate fraction. (b) 200 rpm, (c) 400 rpm, (d) 600 rpm.

2.3.2. MEG가 포함된 under-inhibition 조건이 하 이드레이트 막힘 형성에 미치는 영향

콜드 리스타트(cold restart) 작업을 하기 전에 하이드레이트에 의한 막힘을 피하기 위해 산업에서는 관행적으로 정지(shut-in)를 수행하기 직전에 대량의 MEG 혹은 메탄올을 주입하거나, 하이드레이트 형성 온도 이상으로 해저 배관을 예열하기 위해 dead oil을 순환시킨다. 많은 양의 MEG를 사용하는 것은 많은 비용이 소요되며, dead oil의 순환을 위해서는 해양 플랫폼의 정지(shut-in) 시간이 추가로 필요해지게 된다. 콜드 리스타트(cold restart)는 탄화수소 유체를 해상 플랫폼으로 빠르게 유동시키는 가장 쉬운 방법이지만, 콜드 리스타트(cold restart)에는 하이드레이트의 생성속도가 빠르므로 하이드레이트에 의한 배관 막힘의 위험도가 증가한다. 본 연구에서는 하이드레이트 막힘 형성을 관리하기 위해, 먼저 하이드레이트 형성을 완전히 억제하는 것보다 적은 양의 MEG를 주입하는 under-inhibition 컨셉을 적용하고자 한다. 하이드레이트 평형 조건은 MEG의 농도에 따라 변할 수 있기 때문에, 하이드레이트 형성을 위한 열적 구동력이 감소할 수 있고 하이드레이트 전환율 또한 자체적인 억제 효과를 통해 일정 부분 감소할 수 있다. [6, 23] MEG의 농도를 낮추면 주입량이 줄어들어 해양 플랫폼의 운영 비용이 절약된다. 특히 갈색 산업에서 경제적 이점을 가져다준다. MEG를 이용한 fullinhibition을 위해서는, 본 연구의 실험조건을 기준으로 아래 Figure 4에서 보여준 것처럼 42.0 wt% 이상의 MEG를 주입해야한다. 그러나 본 연구에서는 MEG 20.0 wt%와 10.0 wt%로 낮춰서 억제 성능 실험 및 평가를 수행할 것이다.



Figure 4. Changes in the hydrate formation curve according to the temperature and pressure conditions of the fluid used in the experiment and the amount of MEG injection.

Table 3은 임펠러의 속도에 따른 MEG 20.0 wt% 수용액 + 데칸 혼합물의 하이드레이트 성장속도 실험 결과를 나타낸다. 20.0 wt% MEG 수용액에서, 하이드레이트 생성시간은 완전 분산 시스템에서 3.3분으로 측정되었으나, 부분분산 시스템에서는 645.7분으로 크게 증가하였다. 층화 시스템의 경우 10시간 동안 하이드레이트의 형성이 관찰되지 않았다. 수상에서의 MEG의 존재로 인해 과냉각 조건은 20.0wt% MEG 용액에서 7.2℃ 였으며, 순수한 물에서 같은 조건인 13.3℃의 절반이었다. 하이드레이트 결정의 핵 생성은 물과 가스 분자의 국소조직에 의해 개시되므로, 난류의 정도는 핵 형성 확률에 영향을 미칠 수 있다. 핵 형성이 일어나면 하이드레이트는 완전 분산 시스템의 경우 1.86 hr⁻¹, 부분 분산의 경우 2.23 hr⁻¹의 속도로 빠르게 성장했다.

MEG는 하이드레이트 핵 형성을 지연시킬 수 있지만, Figure 5.(a)에 묘사된 것처럼 성장속도에 대한 영향은 크게 없다. 최종 하이드레이트 생성 비율은 물 전환율 기준으로 25.1%이고, 이 때 MEG의 농도는 24.1wt%까지 증가한다. Figure 5.(b)-(c)는 MEG 수용액과 데칸 혼합물에서 하이드레이트 전환율에 대한 토크의 변화를 보여준다. 하이드레이트의 성장속도는 빠르지만 각각의 교반속도에서 하이드레이트에 의한 토크 피크는 관찰되지 않았다. 수상에 20.0 wt% MEG의 첨가는 실험 내내 하이드레이트 입자들간의 응집을 억제하는 모습을 보였다. 최종 하이드레이트 전환율은 400 rpm에서 19%, 600 rpm에서 22%에 도달했다. 이러한 결과는 임펠러 속도, 즉 난류의 정도가 하이드레이트 핵 형성에 영향을 미치지만, 20.0 wt% MEG 수용액의 성장 속도 및 하이드레이트 생성 비율에 대한 제한적인 효과를 나타냈다. 성장 속도는 하이드레이트 형성 초기단계에서 선형적인 감소를 보였으나, 파동과 함께 일정한 값으로 수렴하는 모습을 보였다. 이것을 전이 하이드레이트 전환율, Φ_{tran} 라고 하고, 그 값은 부분 분산과 완전 분산에 대해 각각 9% 및 10% 이었다.

MEG의 주입과 함께 상대토크의 파동은 심각하지 않았기 때문에, 증류수에 비해 성장률이 줄어드는 원인은 다를 수 있다. 성장하는 하이드레이트 입자는 액상에서 물 분자를 하이드레이트화 시키고, 이로 인해 MEG 농도의 국소적인 증가를 유도한 것으로 추정된다. 결국 MEG가 존재할 경우 물질 전달의 제한 및 self-inhibition 효과는 하이드레이트 성장속도를 함께 감소시키는 원인이 됨을 알 수 있다.

experiments, and values in parentileses are standard deviations.)						
Mixing rate (RPM)	ΔT_{sub} (°C)	t _{onset} (min)	Φ_{tran}	Φ_{final}	t _{plug} (min)	dφ/dt (hr ⁻¹)
200		N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
400	7.2	645.7 (135.63)	0.09 (0.01)	0.19 (0.02)	N/A	2.23 (0.19)
600	-	3.3 (1.08)	0.10 (0.01)	0.22 (0.01)	N/A	1.93 (0.02)

Table 3. Hydrate growth results of MEG 20.0 wt% aqueous solution + decane mixture according to RPM. (Experimental results are averages of 3 experiments, and values in parentheses are standard deviations.)



Figure 5.(a) Hydrate formation curves for MEG 20.0 wt% aqueous solution + decane mixture at 400, 600 rpm. Hydrate growth rate and relative torque according to hydrate fraction. (b) 400 rpm, (c) 600 rpm.

10.0 wt% MEG 수용액의 경우, 과냉각 조건은 10.6℃이다. 200 rpm의 경우 하이드레이트 생성시간은 892.5분, 400 rpm의 경우 6.4분, 600 rpm의 경우 0.7분만에 발생하였다. 층화 시스템인 200 rpm의 경우에서만 매우 긴 하이드레이트 생성시간이 관측되었다. Table 4와 Figure 6에 정리했던 내용과 같이, 하이드레이트 성장속도는 200 rpm의 경우 1.24 hr⁻¹, 400 rpm의 경우 2.32 hr⁻¹, 600 rpm의 경우 1.98 hr⁻¹이다. 임펠러의 교반 속도가 증가함에 따라, 성장속도가 함께 증가하고 최종 하이드레이트 생성율도 더 높게 나타났다. 임펠러 속도가 200에서 400rpm으로 증가함에 따라 최종 하이드레이트 전환율은 19%에서 26%로 증가했고, 600 rpm으로 증가시키자 35%에 도달하였다. 물 전환율은 38.7%였고 MEG 농도가 14.4 wt%로 증가함에 따라 최종 워터컷(watercut)은 49.7%까지 감소하였다.

Figure 6.(b)-(d)는 액상의 하이드레이트 비율이 증가함에 따른 상대 토크값의 변화를 보여준다. MEG가 존재하는 경우에도 상대 토크는 400 rpm의 경우 1.9, 600 rpm의 경우 2.5까지 증가했다. 최대 토크값은 600 rpm의 경우 하이드레이트 생성량은 18%에 도달했지만, 곧 토크값이 감소하는 모습을 보였다. 하이드레이트의 많은 생성이 일어났음에도 불구하고, 하이드레이트는 모터를 정지시키는 일 없이 전환율 35%가 될 때까지 10시간 동안 계속 생성되었다. 이러한 결과는 MEG의 첨가가 콜드 리스타트(cold restart) 작업에서 하이드레이트 막힘 형성의 위험을 감소시키지만, MEG 농도가 10 wt%로 감소되는 경우 긍정적인 효과가 줄어들었다. 변이 하이드레이트 전환율은 200, 400, 600 rpm에서 각각 5%, 8% 및 13%이었다. Figure 6.(b)-(d)에서 확인할 수 있듯이 성장 속도는 선형으로 감소한 후, 상대 토크의 요동을 동반하면서 정상상태에 도달했다.
Table 4. Hydrate growth results of MEG 10.0 wt% aqueous solution + decane mixture according to RPM. (Experimental results are averages of 3 experiments, and values in parentheses are standard deviations.)

Mixing rate (RPM)	ΔT_{sub} (°C)	t _{onset} (min)	$\Phi_{ ext{tran}}$	$\Phi_{ ext{final}}$	t _{plug} (min)	dφ/dt (hr ⁻¹)
200	10.6	892.5 (84.52)	0.05 (0.01)	0.19 (0.01)	N/A	1.24 (0.05)
400		6.4 (1.89)	0.08 (0.00)	0.26 (0.02)	N/A	2.32 (0.08)
600		0.7 (0.16)	0.13 (0.01)	0.35 (0.02)	N/A	1.98 (0.09)



Figure 6.(a) Hydrate formation curves of MEG 10wt% aqueous solution + decane mixture. Hydrate growth rate and relative torque according to hydrate fraction. (b) 200 rpm, (c) 400 rpm, (d) 600 rpm.

하이드레이트에 의한 막힘 형성은 하이드레이트 결정의 생성, 물방울에서 하이드레이트의 성장, 이러한 입자들의 응집과 침착으로 이루어지면서 궁극적으로는 하이드레이트 막힘에 이르게 하는 매우 복잡한 과정이다. Joshi et al.에 따르면 물이 연속상을 이루는 시스템에서 하이드레이트 막힘 형성을 이루는 메커니즘은 다음과 같다: 움직이는 하이드레이트 베드가 물-가스 계면에서 발생하고, 이 때 이 베드는 국소 유속을 지연시킴으로써 하이드레이트에 의한 막힘이 발생한다. [27] 그러나, oil-dominant 시스템에서는, 기름 연속상에서 에멀전화 된 물방울로부터 하이드레이트가 형성되기 시작하고, 하이드레이트 셸과 이를 둘러싼 입자들 사이의 응집 상호작용에 의해 다중 입자 응집체가 형성되게 된다. [42] Aman et al.은 미세역학적 힘은 하이드레이트 입자가 하이드레이트 코어의 셸(shell)이 평형온도 근처에서 액적상의 유사액체 층을 통해, 핵으로부터 유출되는 액적들 사이의 액체 교량(bridge)에 의해

본 연구에서 수행된 모든 실험은 워터컷(watercut) 60%에서 수행되었고, 데칸 상은 200 rpm에서 물과 분리되어 층류화 되었다. 콜드 리스타트(cold restart)를 시작하고 하이드레이트 생성이 일어나면, 물-데칸 계면에서의 하이드레이트 입자 형성이 관찰되었으며, 이의 형성 과정은 물 연속상에서 하이드레이트 형성 메커니즘을 따르고, 이어서 액체상의 하이드레이트 전환율이 증가함에 따라 하이드레이트의 침착이 일어나면서 유동저항(resistance-to-flow)이 증가하는 것을 확인하였다. 수상에서 하이드레이트 입자가 많아지면 하이드레이트에서 분산된 데칸의 액적이 존재하고, 이들 사이에서 두고 하이드레이트 입자들이 응집하면서 토크 피크가 발생한다. 하이드레이트 막힘 형성은 침착이나 입자간의 응집을 막으면 피할 수 있겠지만, 실험 결과에 따르면 억제제가 없을 경우 하이드레이트 형성비율이 10% 이상일 때 유동저항(resistance-to-flow)은 모터를 멈출 만큼 높았다.

수상에서 MEG의 존재는 하이드레이트 전환율이 증가함에 따라 상이한 토크의 변화를 보여준다. MEG 분자는 하이드레이트 입자들 사이에 액상의 물이 존재하도록 하여, 하이드레이트 입자들 사이에 MEG 존재할 경우 응집을 일으킬 수 있는 모세관 다리(bridge)의 형성을 피하기 위한 윤활제 역할을 한 것으로 추정된다. 이들 액체상태의 물 분자들은 MEG 분자와의 결합을 형성하여, 하이드레이트 형성 과정에 참여하지 않았다. 10 wt% MEG 수용액 + 데칸 혼합물에 대한 하이드레이트 전환율이 15.6%을 초과하는 경우, 하이드레이트 입자의 응집으로 인해 상대토크가 증가하지만, 이내 안정되었으며, 다중 입자 응집체가 전단속도로 인해 재배치되는 개연성이 있다. 실험 후, 반응기로부터 하이드레이트 상을 채취하였고, 물+데칸 혼합물에서보다 더 깨지기 쉬운 것을 확인하였다. 하이드레이트가 형성되는 동안 MEG 분자의 역할을 조사하기 위해 더 많은 실험을 수행할 예정이다.

MEG가 존재하면 아래 Figure 7의 개념적인 이미지에 묘사한 것처럼 하이드레이트 입자를 MEG가 둘러쌓음으로써 하이드레이트 입자의 응접을 억제할 수 있다. MEG 분자는 하이드레이트 결정 생성에 참여할 수 없기 때문에, 하이드레이트가 생성되는 동안 국소적으로 MEG 농도 증가를 초래한다. Mimachi et al.은 cyro-SEM 측정법으로 2.7 wt% NaCl의 존재 하에 형성된 메탄 하이드레이트를 관찰하였고, 직경이 약 10 μm인 메탄 하이드레이트 입자가 샘플 전체에 퍼져 있고, 메탄 하이드레이트 입자 주위가 NaCl로 둘러쌓였음을 입증하였다. [44] 향후 MEG의 selfinhibition 현상을 완전히 밝히기 위해서는 물과 MEG 분자사이의 상호 작용 연구가 필요하다. 그럼에도 불구하고, 본 연구의 결과는 하이드레이트 입자의 성장이 수상에 용해된 MEG에 의해 영향받고 있음을 보여주고 있다.



Figure 7. Molecular structure changes that occur during hydrate formation (top) and molecular structure changes that occur when hydrates form in MEG aqueous solutions (bottom)

2.3.3. 콜드 리스타트 작업에서 KHI를 첨가했을 때 나타나는 효과

KHI는 하이드레이트 평형 조건을 변화시키지 않는 대신 하이드레이트 핵 형성을 하기 위한 에너지의 장벽을 증가시키거나 하이드레이트 결정의 표면에 흡착함으로써 하이드레이트의 형성을 지연시킨다. PVCap은 펜던트 작용기를 갖는 소수성 백본(backbone)으로 구성된 수용성 폴리머이며, 이는 하이드레이트 결정의 핵 형성을 방해한다. 그러나, 과냉각 온도가 14℃ 이상일 경우 성능이 악화될 수 있다.[21] 따라서 산업계에서는, 특히 콜드 리스타트(cold restart) 상황에서 KHI를 사용하는 것을 꺼려왔다. 따라서 본 연구에서는 하이드레이트 생성시간, 성장 속도 및 하이드레이트 전환율 증가에 따른 토크의 변화를 모니터링함으로써 콜드 리스타트(cold restart)가 수행되는 동안 KHI의 성능을 조사하기 위한 실험을 수행하였다. Table 5는 PVCap 0.4wt% 수용액과 데칸 혼합물에 대한 실험결과를 교반속도에 따라 정리한 내용이다. 혼합물은 10시간동안 하이드레이트 형성 가능 영역내에 머물러 있었지만, 임펠러의 리스타트시 억제제를 넣지 않았던 케이스처럼 즉시 하이드레이트가 생성되지 않았다.

Table 5는 실험의 결과를 나타내고, Figure 8.(a)는 콜드 리스타트(cold restart) 실험 동안 PVCap이 존재할 때 하이드레이트의 성장을 나타낸다. 층화 시스템(200rpm)의 경우, 하이드레이트 생성시간은 155.0분이었다. PVCap은 하이드레이트 핵 형성을 효과적으로 억제하고, 하이드레이트 형성의 초기 단계의 성장속도 døinitial/dt값은 0.29hr⁻¹로 나타났다. 이전 실험결과에서는 하이드레이트 성장속도가 선형적인 감소를 나타낸 것과 달리, PVCap을 첨가한 경우 하이드레이트 전환율이 7%에 도달할 때까지 초기 하이드레이트 성장속도를 서서히 증가시켰으며, 이 때 최대 성장속도는 døia/dt = 1.13 hr⁻¹를 기록하며 두번째 단계인 late growth stage가 관찰되었다. 200 rpm의 경우 Figure 8.(b)에서 확인할 수 있듯이 최종 하이드레이트 생성률 25%에서 높은 토크로 인한 모터의 정지가 발생하였다. 이러한 결과는 PVCap이 200 rpm에서 하이드레이트 형성의 초기단계에서는 핵 형성 및 성장을 억제하는데 효과적이었지만, 하이드레이트 생성이 지속되면서 그 효능이 상실되었음을 시사한다.

교반속도를 부분 분산 시스템인 400 rpm으로 증가시키면(Figure 8.(c)),

하이드레이트 생성시간이 56.5분으로 감소하고 성장속도가 크게 느려지지 않았음을 확인했다. 초기의 성장속도는 0.46hr⁻¹이었고 하이드레이트 전환율이 6%보다 높아진 후 토크가 상승하기 시작했다. 모터의 정지는 일어나지 않았고, 하이드레이트 전환율이 26%에 도달할 때까지 상대토크값은 약 3으로 유지되었다. 교반속도를 증가시켜서 더 많은 전단속도를 적용하는 것은 PVCap의 성능에 악영향을 미쳤던 것으로 보인다. 하이드레이트 성장 속도는 지속적으로 증가하였고 하이드레이트 전환율 6%에서 가장 높았다. 토크의 증가는 200 rpm에서와 같이 성장속도가 감소하면서 일어났다.

완전 분산 시스템인 600 rpm(Figure 8.(d))의 경우, 하이드레이트 생성시간은 4.2분이었고, 초기 성장속도는 0.97 hr⁻¹로 빠르게 성장하였다. 하이드레이트의 형성이 빨라지면서 토크 증가 또한 빨라지고, 하이드레이트 전환율이 14%에 도달할 때 토크값은 12에서 50N·cm로 높은 토크 피크가 관찰되었다. 흥미롭게도, 모터는 하이드레이트 슬러리를 정상적으로 교반했고 하이드레이트 형성에 따른 긴급정지 현상이 나타나지 않았다. 실험 종료시 최종 하이드레이트 전환율은 30%이었다. 하이드레이트 성장 속도는 하이드레이트 형성의 초기 단계에서 가장 높았으며, 하이드레이트 전환율이 14%에 도달했을 때 late growth가 발생하는 것이 관찰되었다. 이러한 결과는 PVCap이 낮은 전단 속도 및 층화 조건에서는 효과적으로 작용했지만, 하이드레이트 생성이 계속되어 일정 생성율에 다다르면 하이드레이트에 의한 막힘이 발생할 수 있음을 시사하였다. 또한 높은 전단속도를 가지는 완전 분산 시스템에서는, PVCap은 하이드레이트 생성시간이 200 rpm에 비해 단축되고 초기 성장속도가 빨라지기 때문에 기대하는 효능은 나타나지 않았지만 하이드레이트에 의한 막힘은 일어나지 않을 수 있음을 시사한다.

Table 5. Hydrate growth results of PVCap 0.4wt% aqueous solution + decane mixture according to RPM. (Experimental results are averages of 3 experiments, and values in parentheses are standard deviations.)

Mixing rate (RPM)	ΔT_{sub} (°C)	t _{onset} (min)	Φ_{tran}	Φ_{final}	t _{plug} (min)	$\frac{d\phi_{initial}}{dt}$	$d \Phi_{lat}/dt$ (hr ⁻¹)
200	_	155 (71)	0.08 (0.02)	0.25 (0.02)	312 (121)	0.29 (0.05)	1.13 (0.12)
400	13.3	56.5 (20.3)	0.06 (0.01)	0.26 (0.01)	N/A	0.46 (0.00)	0.13 (0.13)
600	-	4.16 (0.8)	0.07 (0.02)	0.30 (0.08)	N/A	0.97 (0.01)	0.47 (0.16)



Figure 8.(a) Hydrate formation curves of 0.4 wt% aqueous solution of PVCap + decane mixture at 200, 400, 600 rpm. Hydrate growth rate and relative torque according to hydrate fraction. (b) 200 rpm, (c) 400 rpm, (d) 600 rpm.

이전의 논문에서는 0.5 wt% PVCap 용액에 10.0 wt% MEG의 첨가가 향상된 하이드레이트 억제 성능, 즉 하이드레이트 생성시간 증가 및 억제된 토크를 보여주었다. [5] 본 연구에서, 우리는 MEG 10.0 wt%와 PVCap 0.4 wt% 용액 및 데칸 혼합물에 대한 콜드 리스타트(cold restart) 실험을 수행하였다. 하이드레이트 평형조건이 바뀌었기 때문에, 관찰된 하이드레이트 생성시간은 Table 6에서 보여준 것처럼 200, 400, 600 rpm에서 각각 194.8분, 206.6분 및 181.4분으로 MEG가 없는 시스템보다 훨씬 길었다. 층화 (200 rpm)와 부분 분산 (400 rpm) 시스템은 Figure 9(a)에서 묘사한 것처럼, late stage 성장속도 d\u03c6_lat/dt는 하이드레이트 형성의 후기 단계에서 0.19 hr⁻¹ 및 0.18 hr⁻¹로 각각 관측되었다.

MEG + PVCap 수용액은 토크 증가가 거의 일어나지 않았고 하이드레이트 전환율은 최종적으로 각각 27%, 23%에 도달하였다. Figure 9.(b), (c)의 200, 400 rpm에서 약간의 토크 증가를 보이지만, 토크는 곧 안정적인 값으로 돌아왔다. Figure 9.(d)의 완전 분산 (600 rpm)의 경우 하이드레이트 성장의 초기 단계에서 30시간 동안 느린 성장이 관찰되었으며, 하이드레이트 전환율이 4%에 도달할 때 late stage 성장이 발생하였다. 이때 성장속도는 5%에서 0.11 hr⁻¹로 두배가량 증가하였다. 이 결과는 MEG 및 PVCap이 하이드레이트 생성 시간이 길어지고 하이드레이트 플러그를 피하기위해 유동저항(resistance-to-flow)이 매우 낮아지는 등 하이드레이트 막힘을 억제해주는 시너지 효과를 보였다. 그러나, MEG + PVCap 수용액에서 하이드레이트 성장을 육안으로 관찰한 결과 의도치 않은 하이드레이트 침적에 대한 위험이 있음을 보였다.

Figure 10는 (MEG 10.0 wt% + PVCap 0.4 wt% 수용액) + 데칸 혼합물에 대한 하이드레이트 생성과 침적 과정을 나타낸 사진들이다. 콜드 리스타트(cold restart)를 시작하기 전에는, MEG + PVCap 수용액과 데칸은 4.0℃와 100bar에서 층화되었다. 600 rpm으로 교반을 시작하자, 데칸 상이 MEG + PVCap 수용액에 완전히 분산되면서 두꺼운 거품을 만들었다. 하이드레이트 형성은 매우 느린 속도로 시작되었으며, 작은 하이드레이트 입자만이 액상에 부유하거나 벽에 아주 얇게 침적되었다. Late growth가 일어나자, 하이드레이트 입자는 서로 응집하기 시작하면서 벽에 붙은 입자 없이 반응기안에서 함께 교반하였다. 그 후, 하이드레이트 막힘이 천천히 임펠러 위쪽 벽으로 운반되고 침적되면서 임펠러 위에 큰 덩어리를 만들었다. 대부분의 하이드레이트 덩어리는 임펠러의 날 위에 침적되었으며, 하이드레이트의 재배치로 인해 기록된 토크 데이터상으로는 안정적인 것처럼 보이게 되었다.

이러한 현상은 200 과 400 rpm에서도 유사하게 관측되었다. 이 때 하이드레이트를 채취한 결과 MEG 10wt%와 비슷하게 점도가 있지만 완전히 고체화되지는 않은 것을 확인하였다. Figure 11과 같이 MEG과 없는 PVCap 0.4 wt% 수용액의 경우, 마찬가지로 거품 층이 생기기는 했지만 하이드레이트가 임펠러 위로 이동하는 일 없이 아래쪽 벽에 형성되는 것을 확인할 수 있었다. 이 때 하이드레이트를 채취한 결과 하이드레이트가 단단한 고체형태가 되었지만 억제제를 첨가하지 않은 경우보다 단단한 정도가 낮았고, 하이드레이트를 분쇄할 때 높은 점도를 느꼈다.

이처럼 기체-액체 계면 위쪽에 침적된 하이드레이트 층은 액상으로 휩쓸리지 않고 위 쪽 벽에 고정되어 있으므로, 탄화수소 유동을 방해하는 원인이 될 수 있기 때문에 바람직한 현상은 아니다. MEG와 PVCap을 혼합하면 하이드레이트 발생을 크게 지연시켜 동역학적 억제 성능을 크게 향상시킬 수 있지만, 하이드레이트 막힘의 수송성을 입증하기 위해서는 추가적인 연구가 필요할 것으로 보인다. 이에 관하여 연구실에서는 하이드레이트 위험 관리 전략에 대한 MEG와 KHI 혼합의 영향을 설명하기 위한 더 많은 실험이 수행되어야 한다.

33

Table 6. Hydrate growth results of (MEG 10.0 wt% + PVCap 0.4 wt% aqueous solution) + decane mixture according to RPM. (Experimental results are averages of 3 experiments, and values in parentheses are standard deviations.)

Mixing rate (RPM)	ΔT _{sub} (°C)	t _{onset} (min)	$\Phi_{ ext{tran}}$	Φ_{final}	d¢ _{initial} /dt (hr ⁻¹)	d¢ _{cat} /dt (hr ⁻¹)
200	10.6	194.8 (121.3)	0.15 (0.04)	0.26 (0.07)	0.11 (0.03)	0.19 (0.02)
400		206.6 (132.5)	N/A	0.23 (0.01)	0.07 (0.01)	0.18 (0.04)
600		181.4 (25.1)	N/A	0.25 (0.03)	0.05 (0.01)	0.11 (0.05)



Figure 9.(a) Hydrate formation curves of MEG 10.0 wt% + PVCap 0.4 wt% aqueous solution + decane mixture. Hydrate growth rate and relative torque according to hydrate fraction. (b) 200 rpm, (c) 400 rpm, (d) 600 rpm.



Figure 10. Visual observation of cold restart at 600 rpm. (MEG 10.0 wt% + PVCap 0.4 wt% aqueous solution) + decane mixture was used.



Before restart

After restart(foam phase)

5hrs after restart(hydrate)

Figure 11. Visual observation of cold restart at 600 rpm. PVCap 0.4 wt% + decane mixture was used.

2.4. 천연가스 생산 막힘 위험도 관리 요약

본 주제에서는 200, 400 및 600 rpm의 일정한 교반속도로 유체를 혼합하면서 콜드 리스타트(cold restart)를 수행하였을 때 하이드레이트 막힘 형성을 막을 수 있는 하이드레이트 억제제를 필요양보다 적게 첨가할 때의 효과에 대한 연구를 수행했다. 교반속도에 따라 액상은 층화되거나 (stratified, 200 rpm), 부분적으로 분산되거나(partial dispersing, 400 rpm), 완전히 분산되는 것을 확인했다(full dispersing, 600 rpm). 하이드레이트 억제제가 첨가되지 않은 물 + 데칸 혼합물의 경우, 혼합 즉시 하이드레이트가 형성되어 층화, 부분 분산 및 완전 분산된 액상에 대해 각각 13.9, 18.8 및 42.2분만에 하이드레이트에 의한 모터 정지 현상이 일어났다. 유동저항(resistance-to-flow)은 하이드레이트가 형성되는 동안 토크 측정의 변화로부터 추정되었다. 하이드레이트 억제제가 없는 물 + 데칸 혼합물에 대한 심각한 토크 피크가 관찰되었다. 하이드레이트 성장 속도는 초기에 가장 높았으나 액상에서 하이드레이트 전환율이 증가함에 따라 점점 감소하다가 이내 거의 일정한 값으로 수렴하였다. 정상상태에 도달하면 하이드레이트 입자의 응집과 침착으로 인해 토크가 급상승하기 시작했다.

20 wt%의 MEG를 첨가하자, 하이드레이트 형성이 진행되는 내내 토크의 증가가 억제됐으며, 이는 MEG가 모든 유동 영역에 대한 하이드레이트 입자의 응집 및 침착을 방지할 수 있음을 시사한다. 그러나 MEG 10 wt%에서 그 성능이 다소 감소하였다. 유동저항(resistanceto-flow)이 유체의 흐름을 막기에 충분하지는 않지만, 상대토크의 서지(surge)가 관찰되는 모습을 보였다.

0.4 wt%의 PVCap을 첨가하자 200 rpm에서 155분동안 하이드레이트의 생성을 억제했으나, 교반속도를 400 및 600 rpm으로 증가시키자 그 효능을 곧 상실하는 모습을 보였다. 하이드레이트 전환율이 약 7%에 도달할 때까지 성장 속도를 낮게 유지하였고, late growth가 일어나면서 토크를 크게 증가시키는 모습을 보였다. 이러한 결과는 콜드 리스타트(cold restart) 중 하이드레이트 형성 메커니즘이 교반 속도 및 그에 따른 유동 형태에 따라 크게 바뀔 수 있으므로, 위험을 관리하기 위해선 적절한 하이드레이트 억제 전략을 개발해야 한다. PVCap은 층화 조건에서 의도한 효과를 보였지만, 높은 수준의 난류에서는 오히려 막힘을 유발할 수 있다.

MEG + PVCap 수용액의 경우, 물과 데칸 사이의 계면에서 하이드레이트 형성이 시작한 후, 유동저항(resistance-to-flow)에 영향을 주지 않으면서 기상에 침적이 진행되었다. 층화와 부분 분산의 경우 큰 억제효과를 보이진 않았지만, 완전 분산인 600 rpm에서 큰 효과를 보였다. 아래 Figure 12은 600 rpm에서 억제제를 첨가하지 않은 케이스와 첨가한 케이스를 모두 시간에 따른 하이드레이트 생성 곡선으로 표시한 결과이다. 아래 그래프는 THI와 KHI, 그리고 두 억제제를 섞은 결과의 차이를 보다 명확히 보인다. MEG는 생성량을 줄이고, PVCap은 생성 속도를 늦추며, 두 억제제를 섞을경우 30시간동안 하이드레이트 생성을 최소로 억제할 수 있는 것을 확인할 수 있었다. MEG + PVCap을 혼합한 경우 600 rpm에서 거품을 생성하였고, 이 거품이 물 + MEG - PVCap lactam기- PVCap 백본(backbone) - oil의 layer를 이루는 것으로 추정된다. Ke et al.에 의하면 중앙의 H₂O 입자에서 하이드레이트의 핵 형성이 일어나면, 하이드레이트 입자를 중심으로 PVCap의 lactam기가 흡착을하면서 하이드레이트의 생성을 억제한다. [45] 이 때 PVCap사이의 빈 공간을 MEG가 수소결합을 통해 채워주면서 기체 molecule의 물질 전달을 방해하여 하이드레이트 생성을 위한 Gibbs 에너지 장벽을 크게 높이는 것으로 추정된다. 하이드레이트 억제제의 성능은 하이드레이트 형성 메커니즘을 보다 더 잘 설명하기 위해 관련 데이터의 측정 및 시각적인 관찰에 기초하여 규명되어야할 필요가 있다.



Figure 12. Hydrate formation curves for all test cases at 600 rpm.

3. LNG 저장 : LNG에서 발생하는 Boil-off 가스에 의한 LNG 에이징 (aging) 현상에 관한 연구

3.1. 연구의 배경

탄화수소는 다양한 분야에서 사용되는 전통적인 에너지원이며, 기존의 에너지 생태계에서는 석유위주로 생산과 소비가 이루어져왔다. 특히 선박의 경우, 지난 50년간 배를 가동하기 위한 에너지원으로 벙커C유를 사용할 뿐만 아니라, 에너지의 운반 또한 원유를 이송하는 유조선이 주를 이루었다. 하지만 최근 국제해사기구(IMO)가 친환경 선박연료 사용은 장려하기 위해 규제를 도입하면서, 2020년부터 선박연료유의 황산화물(SOx) 함유량의 상한선을 현행 3.5%에서 0.5%까지 줄여야 하게 되었다. [3] 벙커C유 등 중질유는 황산화물 함유량이 매우 높기 때문에, 해당 규제를 지키기 위해서 높은 비용을 들여 탈황화 공정을 거친 연료를 사용하거나, 혹은 천연가스를 연료로 사용하는 배를 새로 만드는 추세이다. [46] 천연가스(NG, Natural Gas)는 친환경 에너지로 각광받는 친환경 에너지로서, 최근 그 수요가 아시아를 중심으로 크게 늘고 있는 추세이고, [47] 최근 중동에서도 LNG 생산량을 크게 증대하는 추세를 보이면서, 대량의 LNG 선박을 국내 조선사에 발주하는 것을 추진하고 있다.

천연가스는 상온 상압에서 에너지 밀도가 높지 않지만, -162℃에서 액화한다면 부피가 1/600로 줄어들면서 에너지밀도가 크게 높아지는 에너지원이다. 또한, 액체상태로 보관 시 무독성, 비부식성이므로 보관이 용이하다. [48, 49] 하지만 LNG 보관에 있어 단열에 의한 열유입을 완벽히 막는 것은 불가능하기 때문에, LNG의 증발을 완전히 막는 것은 불가능하다. 이 때 발생하는 NG 가스를 boil-off gas(BOG)라고 하는데, 컨트롤하지 않을 경우 BOG에 의해 잃는 LNG의 유량이 매우 커지게 된다. [50] BOG를 배출하지 않으면 탱크 압력이 상승하므로 폭발 위험성이 증가하게 되므로, BOG에 대한 제어가 반드시 필요하다. BOG를 처리하는 방법은 크게 세가지가 있는데, 첫째로 태워서 없애는 방식이 있다(flare). 이 방법은 후처리를 통해 BOG를 회수하는 것 보다 버리는 것이 더 경제적일 때 사용하는 방법이나, 상업적인 손해가 발생하기 때문에 플레어(flare)를 줄이기 위한 많은 연구가 수행되어왔다. [51]

두번째로는 발생하는 BOG를 재액화하는 방법이 있다. 발생하는 BOG를 회수하여 프리쿨러(Pre-cooler), BOG 압축기, 콜드박스(Cold Box) 등을 거쳐 압축 및 냉각을 통해 LNG 저장소로 재주입한다. [52] 마지막으로 LNG 추진선에서 bog를 연료로 사용하는 방법이 있다. 2000년대 이전에는 LNG를 연료추진에 사용할 때 NG를 태워 증기를 발생시키고, 이 증기 터빈을 이용한 추진을 이용했으나, BOG가 많이 필요하고 에너지 효율이 낮아 최근에는 쓰이지 않는다. [53] 2000년대 중반부터 현재까지 이중연료 발전기(DFDE, Dual Fuel Diesel-Electirc)를 이용하여 NG와 디젤을 이용하여 발전을 하여 생산한 전기로 모터를 구동하여 프로펠러를 회전시키는 방법이 주류가 되어왔다. 최근에는 고효율·고압의 ME-GI(Main engine Electronic control Gas Injection, MAN D&T) 엔진, 저압 2행정 X-DF(eXtra long stroke Dual Fuel, Wartsila) 엔진 등 가스 터빈 방식의 엔진에 대한 연구가 되고 있다. [54] 이처럼 LNG 추진선에서 BOG를 다양하게 활용하는 만큼, LNG로부터 발생하는 BOG에 대한 면밀한 연구가 필요하다.

LNG를 저장할 때, LNG는 순물질이 아니므로 발생하는 BOG의 조성이 일정하지 않게 된다. 특히 질소가 LNG에 혼합되어있을 경우, LNG에서 발생하는 BOG의 가스 조성은 시시각각 달라지게 된다. 이로 인해 LNG의 조성이 변하게 되는데, 이를 LNG 에이징(aging) 혹은 LNG 웨더링(weathering) 현상이라고 부른다. [55] BOG의 가스 조성이 바뀌면 가스를 압축하는 압축기의 성능에 영향을 미칠 수 있으므로, LNG를 저장할 때 LNG 에이징(aging) 현상을 예측할 수 있는 기술이 매우 중요하다고 할 수 있다. 따라서, 본 연구에서는 실제 LNG를 보관하는 진공단열 50m³ C-타입 탱크를 이용하여 LNG를 보관하면서, 외부 열 유입으로 인해 발생하는 BOG 및 LNG의 조성 변화, BOG 발생량, LNG 온도 변화, 액체 수위 등을 위주로 추적하였다. 또한, 열역학 공정 시뮬레이터를 이용하여 같은 상황을 시뮬레이션하고 비교하여 같은 시스템에서 BOG 발생 상황을 시뮬레이션 할 수 있도록 디자인하였다.

3.2. 실험 및 시뮬레이션 과정3.2.1. 실험 장치 개요

실험에 사용한 저장 탱크는 실린더형 C-타입 탱크로, 전체 용량은 50m³이며 진공 단열을 사용하였다. 저장 탱크의 전체 열전달 계수는 6.9 · 10⁻³ kcal/m²h℃로 주어졌다. 아래 Figure 13에서 확인할 수 있듯 탱크의 높이는 8.4m, 지름은 2.8m이며, 온도계는 바닥으로부터 0.95m(전체 높이의 11% 위치), 상부로부터 0.85m 위치에 설치되어있다. 열유입을 최소화하기 위해 온도계의 삽입을 최소화하였으며, 온도계는 ±0.15℃의 정확도를 가지고 있다.

탱크의 압력은 압력 조절 밸브를 이용하여 0.08 barg로 일정하게 컨트롤하고, Figure 13의 NG 채취 라인을 통하여 GC 시스템으로 상시 BOG가 유입되었다. GC로 유입되는 BOG는 정유량 주입기를 이용하여 30 sccm(standard cubic centimeter per minute)으로 주입하였다. 가스 크로마토그래피 시스템은 Agilent사의 7890A 시스템을 사용하였다. 분리 칼럼은 모세관 칼럼을 사용하였고, 측정기는 TCD(Thermal Conductivity Detector)를 사용하여 질소, 메탄, 에탄, 프로판, i-부탄, n-부탄을 측정할 수 있도록 하였다. GC의 보정을 위한 표준가스는 아래 Table 7와 같이 메탄 함량에 따라 조성 측정의 정확도를 높이기 위해 메탄 90, 94, 98 mol%의 세가지를 사용하여 GC의 정확도를 최대화하였다. BOG의 조성은 매 2시간마다 한 번씩 자동으로 측정하여 기록하였고, LNG는 일주일에 한 번씩 LNG 증발기를 통해 채취하였다. LNG를 채취하는 동안에는 BOG는 측정되지 않았다.

LNG를 처음 탱크에 주입한 상황을 재현하기 위해, 실험을 시작하기 앞서 펌프를 이용하여 탱크의 LNG를 교반하였다. 교반 직후, LNG 채취를 통해 측정한 초기조성은 아래 Table 8과 같다. LNG 탱크에서 기록되는 데이터는 액상/기상/대기 온도, 탱크 압력, 수두압(hydrostatic pressure, liquid level%)이다. LNG 탱크의 압력은 수행중인 다른 실험에 의한 오염을 피하기 위해 불가피하게 Figure 14과 같이 운용되었다. 초반에는 0.3 barg에서 0.02barg까지 천천히 감압하였고, 그 후 밸브를 닫아 0.14barg까지 승압하였다. 그리고 그 이후부터 압력을 0.08barg로 PID 컨트롤하였다.

41



Figure 13. Overview of BOG, LNG sampling system for 50m³ LNG storage tank.



Figure 14. Changes in tank pressure over time in the experiment.

Component	Std gas 1	Std gas 2	Std gas 3
N2	0.0104	0.0042	0.0012
C1	0.8976	0.9391	0.9795
C2	0.0503	0.0301	0.0102
C3	0.0203	0.0106	0.0051
iC4	0.0107	0.0803	0.0020
nC4	0.0107	0.0803	0.0020

Table 7. Mole fraction of standard gases used in GC calibration.

Table 8. LNG initial composition used in the experiment.

Component	Fraction
N_2	0.0062
C1	0.9230
C2	0.0439
C3	0.0154
iC4	0.0051
nC4	0.0066

3.2.2. 공정열역학 동적 시뮬레이션

본 실험을 수행하면서 탱크로 유입하는 열에 의한 BOG 발생효과를 확인하고, 다양한 상황에서 BOG 발생량과 탱크 조건 변화에 대한 시뮬레이션을 수행할 수 있도록 실제 상황과 유사하게 작동하는 간소화된 디지털 트윈을 구현하였다. 구현에 사용한 시뮬레이터는 Aspen tech 사의 HYSYS V10을 사용하였고, 동적 시뮬레이션을 이용하였다. 실험기간동안 측정한 온도, 압력, 가스 조성, LNG 조성 및 액체 수위 데이터를 이용하여 실제와 같은 환경으로 동작하는 시뮬레이터를 제작하였다.

동적 시뮬레이션의 개형은 아래 Figure 15와 같다. 실제 탱크와 유사한 실린더 타입을 적용하고, 높이 8.4m, 지름 2.8m를 입력한 간단한 탱크 모델이다. 저장 탱크와 같은 상황을 만들기 위해 주입구(inlet)는 입력하지 않았고, 배출구(outlet)는 밸브를 이용하여 정압으로 컨트롤했다. 또한 Figure 14과 같은 압력 컨트롤을 위해 3단계로 나누어 실제와 유사한 압력 변화를 입력하였다. 본 시뮬레이션을 통해 추적한 값은 탱크의 온도, 압력, LNG와 BOG 배출구(outlet)의 조성 변화, 유량, 액체 수위(liquid level)%이다.



Figure 15. Schematic diagram of dynamic simulation.

공정열역학 동적 시뮬레이션을 위해 탱크에 적용된 모델은 시뮬레이터에서 제공하는 액체 홀드업 모델(liquid holdup model)이다. 통상적인 정상상태 시뮬레이션에서 사용하는 평형모델은 사용이 어렵기 때문에, 비평형 플래시 모델을 사용하였다. 본 시뮬레이션에 사용된 비평형 플래시의 개념적 개형도는 아래 Figure 16와 같다. [56] 비평형 플래시에서 주로 다루는 변수는 재사용 효율 η이다. 이 모델에서는 LNG에서 일부는 플래시 계산을 수행하고 일부는 계산하지 않고 우회하는 방법으로 비평형 플래시 계산을 수행한다. 이러한 계산을 위해 시뮬레이터에서는 각 상이 잘 섞여있어 군일하다는 가정을 한다. 만약 비평형 플래시 계산 효율 η = 0.3이라면, 탱크 내 유체의 30%는 정상적인 플래시 계산을 수행하고, 70%는 계산하지 않고 그대로 우회한 후 플래시 계산을 한 결과와 섞어서 결과값을 도출한다. 즉, η 값이 작을수록 더 많은 양의 BOG가 발생하는 것으로 시뮬레이션이 된다. 이러한 효율 값 η를 정하는 것에 특별한 규칙이 있는 것은 아니다. η 값은, 만약 실험값이 존재한다면, 실험값과 매칭을 통해 경험적인 η 값을 찾아 실험과 시뮬레이션 간의 매칭을 해주는 역할이다.



NON EQUILIBRIUM FLASH

Figure 16. Conceptual diagram of non-equilibrium model used in dynamic simulator. [56]

동적 모델에서 사용하는 열손실 모델은 아래 식과 같은 간략화된 열 균형 모델을 사용한다:

$$Q = UA(T_f - T_{amb}) \tag{3.1}$$

여기서 Q = 열 유입량, U = 전체 열전달 계수, A = 열유입 면적(벽의 면적), T_f = 탱크 내부 유체의 온도, T_{amb} = 외부 온도이다. 이때 T_{amb} = 실험 당시 평균 온도인 15℃로 고정하였다. U 값은 탱크 구조분석 결과부터 6.9e-3 kcal/m²h℃를 도출하여 입력하였다. A 값은 탱크 부피로부터 자동으로 계산되었다. 열손실 모델을 위해 동적 시뮬레이터에서 하는 가정은 다음 세가지가 있다: 첫째, 탱크의 벽에는 열 용량이 존재한다. 둘째, 벽과 단열을 통과하는 온도는 일정하다. 셋째, 탱크 내부와 벽의 열전달 계수는 액체와 기체상 모두 같다. 본 가정으로부터 열손실을 계산하였다.

3.3. 실험 결과 및 동적 시뮬레이션 결과 비교3.3.1. 시뮬레이션 및 실험에 사용된 가정

LNG 보관에 있어 반드시 고려해야하는 요소 중 하나는 LNG의 성층화 및 그에 의한 roll-over 현상이다. LNG를 저장할 때, 벤트(vent)를 수행하지 않고 밸브를 닫으면 상 변이가 잘 일어나지 않고 정체됨에 따라 온도가 성층화가 일어나고, 내부의 압력이 점차 증가하면서 액체의 포화온도가 상승한다. [57] 하지만 벤트(vent)를 하여 BOG를 배출한다면, 액체상 내에 대류가 일어나면서 성층화가 해소된다. 본 실험 및 시뮬레이션에서는 0.08 barg로 압력을 유지하며 BOG를 연속적으로 배출하였기 때문에, 탱크 내부의 온도 분포는 일정하고 homogeneous 하다고 가정하였다.

Boil-off gas가 액체 표면에서 발생하면, 메탄과 질소와 같은 가벼운 조성이 먼저 증발하고 액체의 상부(topside)는 무거운 조성만 남으면서 상대적으로 밀도가 증가한다. 만약 성층화가 일어나면서 상부(topside)의 액체가 아래로 가라앉지 않고 아래 Figure 17과 같이 층이 분리가 된다면, 층이 나뉜 상태가 유지되다가 성층화가 무너지면서 탱크 내부에 큰 대류가 일어나고, 이로 인해 BOG가 대량 발생하게 된다. 이러한 현상을 roll-over라고 한다. [58] Roll-over 현상의 대표적인 징후는 BOG가 갑작스럽게 발생하면서 온도와 압력에 파동이 생기는 것이다. [59] Figure 18은 실험이 진행되는 동안 LNG의 온도변화와 BOG 발생량을 계산한 값이다. 실험을 시작한 직후 Figure 14과 같이 압력이 0.3 barg에서 하락하면서 포화온도가 하락하고, 0.08 barg로 고정하면서 포화온도가 수렴하는 것을 확인할 수 있다. 또한 BOG 발생량을 살펴보면 초기 0.3barg에서 최대량의 BOG가 발생하였다. 이는 높은 압력으로 인해 벤트(vent)되는 bog의 유량이 많은 것이 영향을 미쳤던 것으로 보인다. 이후 0.08 barg로 수렴하면서, BOG 발생량은 크게 감소하였다. 온도와 BOG 발생량에서 모두 roll-over 현상의 징후는 관측되지 않았으므로, 동적 시뮬레이션에서는 LNG의 성층화 현상과 roll-over는 고려하지 않았다.



Figure 17. Diagram when BOG and LNG stratification occurs in LNG. [58]



Figure 18. Changes in LNG temperature and BOG generation according to the experiment period.

3.3.2. 실험 결과 및 시뮬레이션 비교

BOG의 조성변화를 관찰하는 것이 본 실험의 주된 목적이므로, 실험과 시뮬레이션의 매칭(matching)은 BOG의 조성을 기반으로 이루어졌다. 주어진 초기 조성(Table 8)과 초기 온도 -152°, 압력 0.3 barg를 입력하여 초기 조건을 구성하였다. 그 후, Figure 14과 같이 압력 조절을 통해 탱크의 압력거동이 실제 실험을 따라가도록 하였다. 그 후 압력 컨트롤을 0.08barg로 고정하고, 외부에서 유입되는 열유입으로부터 BOG가 어떠한 조성으로 얼마나 발생하고, 탱크 내부 LNG의 액체 수위 및 온도, 조성은 어떠한 변화가 있는지 살펴보았다.

먼저 Figure 16에서 표현한 것처럼 효율을 30%로 고정하고 아래 Figure 19과 같이 시뮬레이션 하였다. Figure 19과 Figure 21은 LNG의 에이징(aging)에 의한 BOG 조성비의 변화를 관찰한 결과와 시뮬레이션 결과를 비교한 그래프이다. 각 그래프에서 원형 점은 실험을 통해 측정된 BOG의 조성 중 메탄의 조성비를 의미하고, 삼각형 점은 질소의 조성비를 의미한다. 또한 붉은색 실선은 동적 시뮬레이션을 통해 계산된 메탄의 조성비 변화를 의미하고, 푸른색 실선은 질소의 조성비 변화를 의미한다. Figure 19과 Figure 20은 시뮬레이션을 진행하는 내내 전체 열전달 계수를 변화하지 않고 6.9·10⁻³ kcal/m²h℃ 조건으로 계산한 결과이다. Figure 19과 Figure 20를 살펴보면, 중반 이후로 실험과 시뮬레이션 간의 차이가 생기면서 실험과 시뮬레이션 사이의 오차가 점점 커지는 것을 확인할 수 있다. Figure 19에서 실험 후반의 시뮬레이션과 실험의 메탄 조성을 비교하면, 메탄과 질소 조성 실험값이 시뮬레이션보다 0.48%p 만큼의 차이가 발생하였다. Figure 20는 같은 조건에서 LNG의 액체 조성의 변화와 LNG의 온도 변화를 추적한 그래프이다. Figure 19과 마찬가지로 중반 이후로 점차 오차가 생기기 시작하면서, 최종장에서 시뮬레이션과 실험 간의 오차가 1.49%p 발생하였다.



Figure 19. BOG composition change result when U-value is unchanged.



Figure 20. LNG liquid level and temperature results when U-value is unchanged.

Figure21과Figure22의경우parametricstudy를이용하여시뮬레이션과실험값이일치하는조건을찾은결과이다.본케이스에서는실험/시뮬레이션시작중반이후에전체열전달계수를약2배증가시킨U =1.5 ⋅ 10⁻²kcal/m²h ℃와재사용효율η=0.01을입력하여BOG의발생량을증가시킨케이스다.U값과재사용효율을

변화한 결과, 오차가 다소 발생하였던 BOG 조성과 액체 수위가 비교적 정확히 일치하는 것을 확인할 수 있다. BOG의 조성의 차이는 최종장 기준 0.48%p에서 0.005%p 차이로 개선하였고, 액체 수위의 경우 최종장에서 1.49%p의 차이를 보이던 것에서 0.17%p로 개선하였다. 또한 LNG 온도 분포의 경우 실험과 시뮬레이션의 차이가 0.5℃ 발생하였으나 U 값 수정 후 0.3℃ 차이로 줄어들었다. 본 parametric study를 토대로, 실험 현장의 탱크 저장고에서 사용되고 있는 진공단열이 중반 이후 진공에 리크가 생긴 것으로 추정된다.



Figure 21. Results of BOG composition with U-value doubled.



Figure 22. Results of LNG level and temperature with U-value doubled.

BOG 측정을 수행한 1주차는 LNG의 교반 과정에서 생긴 배관 오염으로 인해 데이터 측정이 제대로 이루어지지 않아 결과에서 제외했다. Figure 21을 살펴보면, 시뮬레이션 결과 초기의 BOG에서는 질소가 비교적 많이 검출되었다. 주목할 점은 BOG가 질소와 메탄 외에 다른 물질이 거의 검출되지 않는다는 것과, 질소의 몰분율이 매우 빠른 속도로 줄어든다는 것이다. 그 결과, 실험 중반 이후 BOG에서 발생하는 메탄의 몰분율은 매우 크게 증가하였다. 이와 함께 질소의 몰분율은 크게 떨어졌고, 후반에는 질소가 거의 검출되지 않았다. Figure 22은 액체 수위와 액체 온도를 추적한 결과이다. Figure 14과 같이 압력이 변화하면서 포화온도가 변화하였고, 이로 인해 액체의 부피가 변화하면서 BOG가 지속적으로 발생함에도 불구하고 초반에 액체 수위가 소폭 상승한 것을 확인할 수 있다. 이는 실험과 시뮬레이션 모두에서 관측이 가능하였다. 온도의 경우 실험과 시뮬레이션 간의 오차라 0.3℃만큼 지속적으로 발생하였는데, 그 원인은 상하로 원통 형태를 띄는 실린더 타입 탱크의 영향으로 바닥부분에 온도 성층화가 일어난 것으로 추정된다. 열역학 시뮬레이터의 경우 액체의 온도 분포가 균일하다고 가정하고 시뮬레이션을 수행하지만, 실제로는 탱크의 바닥부위(온도계가 있는 위치)에 수두압이 부여되기 때문에 액체의 압력이 증가하고, 이로 인해 포화온도가 소폭 상승한 것으로 추정된다.

아래 Figure 23은 열역학 시뮬레이터로 질소와 메탄의 누적 배출량을 계산한 값이다. 아래 그림을 살펴보면, 질소의 경우 초반의 질소 유량이 가장 크고 시간이 경과할 수록 조금씩 줄어들어, 누적 질소 배출량이 100Nkg(Nkg : normalized kg, 실제값에서 특정 배수를 곱함)에 수렴하는 것을 확인할 수 있다. Table 9는 Figure 23의 BOG 누적 생산 시뮬레이션의 데이터를 표로 정리한 내용이다. 초기 질소 배출 유량 F_{N2}은 초반에 0.95 Nkg/h였고, 중반에 0.028 Nkg/h로 감소한 후 후반에 0.005 Nkg/h로 크게 감소하였다. 초반 탱크 내부 압력이 0.3barg로 비교적 고압이었기 때문에 BOG의 발생량이 다소 많았고, 이로 인해 초반의 메탄과 질소 발생량이 비교적 컸다.

Boil-off가 지속됨에 따라 LNG의 질소 몰분율이 지속적으로 감소하였고, 이로 인해 Table 9에서 확인할 수 있듯이 증발속도가 점차 줄어들었다. 하지만 메탄의 경우, 질소의 배출량이 줄어들면서 메탄의 배출량이 조금씩 증가하는 것을 확인할 수 있다. Figure 23에서 확인되는 바로는 메탄의 누적 boil-off gas 발생량이 선형으로 증가하는 것으로 보이나, Table 9에서 시간당 메탄 발생유량 F_{C1}값을 살펴보면, 초반의 경우 초기 고압환경으로 인해 BOG의 발생량이 매우 큰 8.85 Nkg/h였다. 이후 0.08 barg로 안정화한 이후를 살펴보면, 질소 BOG의 발생량이 비교적 높았던 초반에는 메탄의 발생량이 후반에 비해 작은 2.38 Nkg/h였다. 중반 이후 BOG의 질소의 몰분율이 줄어들면서, 메탄 BOG의 발생량은 2.62 Nkg/h로 수렴하였다.

Figure 24는 LNG의 조성을 측정(점)하고, 시뮬레이션(선)으로 조성의 변화를 추적한 결과이다. Figure 24에서 확인할 수 있듯 LNG의 질소 조성을 측정한 결과, 실험이 진행됨에 따라 중반 이후 질소의 대부분이 증발하였고, 후반을 지나는 시점에서는 측정 최소값인 300ppm이하로 감소하여 측정이 불가하였다. 시뮬레이션에서 질소의 조성도 마지막에 0%에 수렴하였다. LNG 조성 측정의 경우 실험과 시뮬레이션 결과의 차이가 다소 나타났는데, 이는 LNG 채취 과정에서 LNG 기화가 완전히 되지 않고 액체의 일부가 탱크 내부 배관에 고여서 발생한 문제이다. LNG 탱크 내부의 압력이 저압인 관계로 채취를 완벽히 하는게 매우 어려운 문제가 있었다.



Figure 23. Cumulative BOG generation of nitrogen and methane.

Normalized Day	Accumulated Nitrogen(Nkg)	F _{N2} (Nkg/h)	Accumulated Methane(Nkg)	Fc1(Nkg/h)
0.016	26.086	0.949	162.560	8.852
0.180	71.757	0.195	829.197	2.381
0.344	83.910	0.067	1495.834	2.513
0.508	91.237	0.028	2154.999	2.579
0.672	96.318	0.021	2776.891	2.601
0.836	98.810	0.010	3402.581	2.612
1.000	100.000	0.005	4030.103	2.617

Table 9. Cumulative BOG generation of nitrogen and methane.



Figure 24. Comparison of LNG composition change and simulation calculation result with BOG generation.

3.4. LNG 에이징(aging) 연구 요약

본 주제에서는 C-타입 탱크에 LNG를 주입하고, 특정 기간동안 압력을 0.08 barg로 컨트롤하며 BOG를 발생시켰다. 이 BOG의 조성을 분석하고, LNG 온도와 액체 수위의 변화를 관측하여 LNG 에이징(aging) 현상에 대해 연구하였다. 또한 시뮬레이션 소프트웨어를 이용하여 실험환경과 유사한 상황을 만들고, 실제와 유사하게 작동하는 동적 시뮬레이터를 제작하였다. 시뮬레이션에서는 실험의 압력거동을 따라가는 시뮬레이션 시스템을 세팅하고, 대기의 열유입에 의한 BOG의 발생과 조성의 변화, BOG 누적 발생량과 시간당 발생량을 추적하였다.

질소의 경우 메탄보다 끓는점이 낮으므로 증발하려는 경향성이 더 강했고, 이 때문에 초반 질소의 BOG 발생량 0.95 Nkg/h 로 LNG feed 조성에 비해 비교적 크게 나타났다. 하지만 LNG의 질소 함량 100 Nkg 중 83 Nkg이 실험 진행률 30%만에 boil-off 하면서, BOG 발생량 0.067 Nkg/h로 크게 감소하였다. 메탄의 경우 초반 발생량 8.85 Nkg/h에서 탱크 압력이 감소함에 따라 발생속도도 함께 감소하였고, 0.08 barg로 컨트롤하기 시작하자 메탄의 발생량이 2.38 Nkg/h로 줄어들었다. 이후 LNG 내 질소의 농도가 크게 감소하면서, BOG내 메탄의 발생량이 2.51 Nkg/h로 증가하였다. 질소가 거의 모두 증발하여 BOG의 메탄 조성이 증가하면서, 메탄의 발생량은 2.6 Nkg/h 대로 수렴하여 실험이 종료할 때까지 거의 변화없이 유지되었다.

결론적으로, LNG의 품질에 질소의 함량이 초기 BOG의 조성에 큰 영향을 주나, 이는 본 연구와 같은 에이징(aging)을 수행한다면 질소를 대부분 증발시키고 메탄이 대부분인 조성의 BOG를 얻는 것이 가능하다. 본 주제에서 구축한 시뮬레이터를 바탕으로, 같은 시스템에 대하여 열역학 공정 시뮬레이터를 이용하여 LNG 에이징(aging)에 대한 시뮬레이션이 가능하다. 뿐만 아니라, 실험에서 얻기 어려웠던 누적 BOG 발생량을 쉽게 추적할 수 있게 되었다. 따라서 추후 압력, 외기온도, 초기 액체 수위 조건 등의 변화를 통해 다양한 시나리오에서 정확한 시뮬레이션을 수행하는 것이 가능할 것이다. 이를 통해, 목표 조성의 LNG에서 발생하는 BOG를 압축하기 위한 압축기, 응축기 등의 설계에 대해 더욱 정밀한 시스템 설계가 가능할 것이다.

4. LNG 재기화 : LNG 재기화 공정용 신열매체 개발 및 시뮬레이션 최적화를 위한 물성 측정 연구

4.1. 연구의 배경

최근 IMO의 환경규제에 의해 NOx, SOx, CO2 등 다양한 종류의 오염물질 및 온실가스에 관한 규제가 전 지구적으로 적용되고 강화됨에 따라, 청정 에너지원인 액화천연가스(LNG, Liquefied Natural Gas)가 새로운 에너지 공급원으로 주목받고 있다. [3] 특히 2015년도 유엔기후변화협약 (UNFCCC, United Nations Framework Convention on Climate Change)에서는 파리기후협약에 동의하고 이 협약에 강제성을 부여하여 196개의 회원국이 규제를 이행하도록 하는 데 동력을 부여한 바 있다. [60] 액화천연가스의 경우 일반 가정이나 공업단지에서 사용되기 위해서는 기체 상태이어야 하므로, 천연가스 재기화 설비가 갖춰진 LNG 터미널이 필요하다. [61] 그러나 이런 설비를 육상에 짓기 위해서는 대규모 자본이 필요하고, 이 설비가 경제적으로 사용될 수 있을 정도의 고정된 수요처가 필요하다. 이를 보완하기 위해 이동성이 있는 선박 위에 재기화 설비를 설치하는 방법이 제안되었고, 이에 액화천연가스 재기화 선박(LNG RV, LNG Regasification Vessel)또는 부유식 천연가스 저장 및 재기화 설비(LNG FSRU, LNG Floating Storage and Regasification Unit) 등이 개발되고 있다. [62] 위 선박들이 개발되고 발주되면서, 재기화 시스템의 효율을 높일 방안의 연구 필요성이 대두되고 있다. EMA(Energy Maritime Association)에 의하면, 2016년부터 2021년 사이 5년간 FSRU 및 LNG FPSO와 관련해 약 40건의 프로젝트가 생겨날 것으로 예측하고 있다. [63]

간접식 재기화 공정은 Intermediate Fluid Vaporizers(IFV)로써, LNG를 재기화하기 위해 직접적인 열교환이 아닌 열매체를 거쳐 간접적인 재기화과정을 거치는 것을 의미한다. 이것은 육상에서 많이 사용하는 대기 기화기에 비해 증발기의 부피를 크게 줄일 수 있어 해상 환경에서 많이 사용된다. [64] IFV 시스템에 사용되는 중간 열매체는 크게 세가지 종류로, 글리콜-증류수 혼합물, 열수(Hot water), 탄화수소(propane, butane 혹은 mixed refrigerant)이다. 글리콜-증류수 혼합물의 경우 열매체의

가격이 저렴하지만 LNG 재기화 및 해수 열교환을 위해서 굉장히 많은 양의 유량이 필요하다. 이 때문에 프로판 등 탄화수소 열매체의 증발 및 응축 잠열(latent heat)을 이용해서 필요 열매체 유량을 크게 줄이는 방법도 많이 사용된다. [65] 현재 운용중인 LNG RV 혹은 FSRU는 프로판을 열매체로 사용중인 경우가 많지만, 폭발 위험도가 크기 때문에 국내 조선 3사는 글리콜-증류수 혹은 폭발성이 없는 혼합 열매체를 이용한 IFV 시스템을 개발하고 있다.

열매체를 이용하여 액화천연가스를 기화하는 간접식 재기화 시스템의 경우, 이미 개발은 되어 있으나 해당 공정에서 사용되는 열매체의 종류에 관한 최적화가 충분히 이루어진 것은 아니다. 이 시스템의 효율은 대부분 열매체의 물성치에 달려있고, 효율을 높일 수 있는 열매체에 관한 연구가 필요하다. FSRU에서 사용하는 LNG 재기화 공정은 기존의 경우 해수 직접 열교환을 통해 LNG를 재기화한다. 하지만 이 경우 해수의 염 성분으로 인해 LNG 열교환기의 수명이 짧고, 수리, 교체 비용 또한 높다. [63] 이를 개선하기 위해 간접식 LNG 재기화 공정을 도입하였다. 기존에는 프로판 등 단물질을 사용하였으나, [66] 프로판의 폭발성문제로 인해 해상 플랜트에서 사용을 지양하고있다. 이러한 문제를 해결하기 위해 폭발성이 없고, 인체에 무해하며, 가격이 저렴한 R134a와 CO₂를 혼합한 신열매체를 제작하였다.

재기화 유닛의 정확한 공정 모사를 위해서는 혼합 열매체의 정확한 물성값이 필요하며, 이는 상태방정식 등을 통한 예측치 및 실험값을 통해서 얻을 수 있다. 아래 Figure 26은 Figure 25의 실험장치를 이용하여 얻은 기포점과 시뮬레이션 값을 직관적으로 비교한 그래프이다. CO2를 포함하는 저온 열매체의 경우 아래 그래프와 같이 기존의 상태방정식을 통해 얻은 물성치와 실제 물성치 간에 차이가 있으므로 새로운 조성의 열매체를 개발할 경우 해당 열매체의 정확한 물성치를 얻기 위해서는 실험을 통한 측정이 필요하다. 또한 재기화 시스템의 경우 압력이 높기 때문에 예측이 더 어려워지고, 실험적으로 물성치를 측정하는 것의 난이도 또한 높아진다. R134a + CO2의 혼합 열매체의 경우 실험 문헌값이 부족하므로 RefProp, HYSYS, Multiflash 등 열역학 시뮬레이터 에서의 BIP에 대한 보정이 어렵고, 이에 따라 아래 그래프에 나타난 것처럼 시뮬레이션 결과를 전적으로 신뢰할 수 없는 상황이다. 따라서 기포점 및 VLE 등의 실험결과를 통해 시뮬레이션에 사용되는 BIP를 보정하여



Figure 25. 30 mL reactor for VLE and bubble point measurements. Ethanol bath for low temperature experiments.



Figure 26. R134a:CO₂ 31.6 mol% Bubble point measurement result – The difference between the experimental value (point) and the simulation (solid line).

공정 열역학 시뮬레이터 HYSYS 에서는 RefProp에서 사용하는 GERG-2008 EoS를 이용한 보정된 BIP 적용이 불가능하기 때문에, Peng-Robinson78 EoS를 이용하여 BIP의 최적값을 찾고자 한다. 기본이 되는 Peng-Robinson의 수식은 아래와 같다.[67]

$$P(T, v) = \frac{RT}{v - b_i} - \frac{a_i(T)}{v(v - b_i) + b_i(v - b_i)}$$
(4.2)

$$a_i(T) = a_c \bullet \alpha(T); b = \frac{\Omega_b R T_c}{P_c}; a_c = \frac{\Omega_a R^2 T_c^2}{P_c}; \alpha(T) = [1 + m(1 - \sqrt{\frac{T}{T_c}})]^2$$

(4.3)

ai와 bi는 순수한 물질 i의 분자간의 상호작용을 보정하기 위한 인자와 분자가 가지는 부피를 바로잡기 위한 인자를 나타낸다. Tc와 Pc는 각각 순물질의 임계 온도 및 압력을 의미한다. PR78은 분자량이 커져 acentric factor ω가 0.491보다 커지는 경우, α(T)식의 m항에 해당하는 값을 아래와 같이 보정한다.

$$\begin{split} m &= 0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2 & (if \ \omega \le 0.491) \\ m &= 0.37964 + 1.487503\omega - 0.164423\omega^2 + 0.01667\omega^3 & (if \ \omega > 0.491) \\ & (4.4, 4.5) \end{split}$$

위 수식에서 설명한 PR78 EoS를 혼합물에 적용한다면, 아래와 같이 mixing rule이 추가된다.

$$a(T,z) = \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1}^{N} z_{i} z_{j} \sqrt{a_{i}(T) \cdot a_{j}(T)} [1 - k_{ij}(T)]$$
(4.6)

$$b(z) = \sum_{i=1}^{N} z_i b_i$$
 (4.7)

z는 혼합물의 몰분율을 나타내고, K_{ij}(T)는 조성 i 와 j 사이의 BIP(Binary Interaction Parameter)를 의미한다. Multiflash와 같은 열역학 시뮬레이션 소프트웨어에서는 K_{ij}(T)를 아래 수식과 같이 표현하고, BIP로서 각 항의 계수를 입력할 수 있다.

$$K_{ii}(T) = K_1 + K_2 T + K_3 / T \tag{4.8}$$

공정에 대한 시뮬레이션을 수행하는 HYSYS 프로그램에서는 $K_{ij}(T)$ 값에 대하여 상수 K_1 값만 입력할 수 있도록 지원한다. 따라서 본 주제에서 공정 시뮬레이션을 다룰 때는 K_{ij} 값이 상수라 가정하고, low, mid, high-CO₂ 케이스의 각 조성에 적합한 K_{ij} 상수값을 찾는 것에 주력하였다. 하지만 추가적으로 Multiflash에 보정 BIP를 적용할 수 있도록 모든 실험 데이터값에 대한 상수 및 계수 K_1, K_2, K_3 값 또한 계산하였다.

BIP tuning 알고리즘은 확보한 실험값과 시뮬레이션 결과의 오차값을 이용하여 Root Sum of Squares Error 값이 최소를 나타내는 BIP값을 찾았다. [68] 코드는 Matlab 2018b 버전으로 작성하여 API를 통해 HYSYS와 연동하였고, HYSYS 10버전으로 시뮬레이션을 수행하였다. 아래 Figure 27의 순서도는 본연구에 사용된 코드 수행 알고리즘을 나타낸다. 먼저 실험값 데이터베이스를 Matlab으로 불러온 후, 하이시스와 매트랩 간의 연결을 수행하였다. 그 후 임의의 K_{ij}값을 정해주고, 이를 HYSYS에 입력하였다. 그 후 실험값과 같은 온도, 압력에서 기포점과 VLE를 계산하고, 실험값과 시뮬레이션 결과의 오차율을 계산하였다. 오차율 계산을 마친 후, 기포점 및 VLE 결과를 Root Sum of Squares Error(RSSE) 방법을 이용하여 전체의 오차율을 계산하였다. RSSE 방법은 최적화 과정에서 대중적으로 활용되는 방법으로, 그 수식은 아래와 같다:

$$E_{RSS} = \sqrt{\sum (\vec{e}_s)^2}$$
(4.9)

여기서,
$$\vec{e}_s = \frac{\vec{p}_{exp} - \vec{p}_{calc}}{\vec{p}_{exp}} \times 100$$
(4.10)

RSSE 방법의 장점은 오차율의 값이 커질 경우 E_{RSS}의 값이 매우 커지기 때문에, 여러 실험 데이터를 이용하여 보정할 경우 최적화가 한쪽 데이터에 쏠리는 현상을 방지할 수 있다는 점이다. 이러한 방법을 이용하여 각 조성에서 최적 K_{ii} 값을 찾았다.



Figure 27. Flowchart of BIP calibration algorithm
4.2. 실험 과정4.2.1. 혼합 열매체의 제작

본 연구에서 VLE와 기포점 측정은 대량의 액체 혼합 열매체가 필요하므로, 순물질을 이용하여 직접 혼합 열매체를 제작하였다. 혼합 열매체는 연구실에서 보유한 2대의 ISCO 펌프를 이용하여 제작하였다. 저압의 기상 R134a를 ISCO 펌프로 쉽게 이동하기 위해선 ISCO 펌프의 온도가 상온보다 크게 낮을 필요가 있다. 따라서 냉각 재킷을 이용해 ISCO 펌프의 온도를 -15℃로 강하하고 펌프 내부의 이물질을 제거해주는 퍼지(purge) 작업을 수행하였다. 그후 R134a를 주입, 냉각하고, 40bar로 유지하여 액체 단상으로 존재하도록 하였다. 순물질에 대한 온도/압력에 따른 밀도 정보 등은 문헌 혹은 RefProp을 통해 확보하였다. 이를 통해 -15℃, 40bar의 무게를 정확히 계산하여 2번째 펌프에 정량 주입하였다.

그 후 첫 번째 펌프에 다시 CO₂를 주입하고, 같은 방법으로 두 번째 펌프에 정량 주입하였다. 주입 시, 순물질이 있는 첫 번째 펌프는 고정 압력, 혼합물이 있는 두 번째 펌프는 고정 유량을 유지하여 일정압력의 열매체가 일정속도로 천천히 혼합물이 있는 두 번째 펌프에 주입되게끔 하였다. 이 때 유량은 5mL/min 이하로 매우 느린 속도로 주입하여, 주입하는 중 온도와 압력의 변화에 대한 영향을 최소화하였다. 아래 Figure 28는 열매체 주입을 수행할 때 컨트롤 패널의 모습이다.



Figure 28. Controlling ISCO pump using Labview.

첫번째 펌프에서 온도, 압력과 주입된 순물질의 부피를 계산할 수 있기 때문에, 두번째 펌프에 주입된 순물질 열매체들의 주입 중량을 정확히 계산이 가능하다. 하지만 이렇게 제작된 혼합 열매체는 아직 homogeneous 하지 않기 때문에, homogeneous 상으로 만들어주는 작업이 필요하다. 그렇게 하기 위해서 혼합물의 주입이 끝나고 난 후, 실린더의 온도를 50℃로 가열하였고, 최소 하루 이상 포화시켰다. -15℃의 혼합 열매체를 50℃로 가열하면 아래 Figure 29와 같이 일시적으로 부피가 크게 늘어난다. 그 후 수 시간 동안 고정 압력으로 유지시키면, 혼합물의 분자들이 서로 섞이며 부피가 줄어들기 시작한다. 이러한 상태를 최소 24시간 이상 유지하고, 부피가 변하지 않음을 확인하였다. 이 혼합물을 채취하고 GC를 이용하여 제작된 혼합 열매체의 조성을 측정하여 조성을 확정한 후, 제작된 혼합 열매체를 사용하였다.



Figure 29. Volume change of syringe pump after mixing of heat medium

혼합 열매체를 채취하여 GC를 이용하여 조성을 측정한 결과, R134a:CO₂ = 0.8158:0.1842의 몰분율로 측정되었다. 이는 20번 측정한 평균값이며, 표준편차는 0.000386으로 나타났다. 이러한 방법으로 총 네종류의 몰분율로 R134a + CO₂ 혼합 열매체를 제작하였다. 혼합 열매체의 조성은 각각 8.3 mol%, 16.6 mol%, 18.4 mol%, 31.6 mol%이었고, 제작된 혼합 열매체의 기포점 및 VLE 데이터를 확보하였다. 데이터는 크게 세 종류로 분류하여 데이터 분석을 진행하였다. 8.3 mol%의 경우 low-CO₂, 16.6과 18.4 mol%를 묶어서 mid-CO₂, 31.6 mol%를 high-CO₂ 케이스로 분류하였다.

4.2.2. 혼합 열매체의 기포점 측정

기포점 측정의 경우 Figure 25의 반응기를 활용하였다. 30 mL 반응기는 상단에 강화유리 창이 있어 내부를 관찰할 수 있고, 최대 100 bar까지 가압이 가능한 고압 반응기이다. 실험에 사용한 백금 저항 온도계는 0.15 ℃의 오차로, 반응기 내부의 액체의 온도를 모니터링했다. 압력계는 Wika 사에서 제작한 -1 ~ 15 barg를 0.016bar의 오차로 측정 가능하고, -50℃까지 측정이 가능한 압력계를 사용하였다. 기포점 측정 시 유체가 모두 항온수조에 담겨서 일정한 온도에서 정확한 기포점을 측정할 수 있도록 실험을 수행하였다.

본 연구에서 수행되는 온도 범위는 -35℃ ~ 15℃이므로, -35℃에서 먼저 반응기가 액체 100%가 되도록 혼합 열매체를 주입하였다. 이 때 30mL 반응기의 온도는 -35℃, 압력은 기포점 보다 높은 값이 되어 반응기 내부는 액체가 100%인 포화 액체 상태가 된다. 이 상태에서 반응기의 온도를 1℃ 강하하면, 기포가 발생하면서 반응기의 압력이 기포점보다 낮은 값을 갖게 된다. -36℃에서 5시간 이상 안정화한 후, 30분에 0.1℃씩 상승하며 온도에 따른 반응기 내 압력 변화를 관측하였다. 아래 그래프 Figure 30은 혼합 열매체의 기포점을 측정하는 과정을 온도에 대한 압력값으로 표시한 그래프이다. 그래프에서 확인할 수 있듯이 액체 + 기체상의 2상에서 온도를 상승시킬 때는 압력이 서서히 오르다가, 기포점을 지나는 순간 액체가 100%로 되면서 압력이 급상승하게 되는 모습을 확인할 수 있다. 이 과정을 최소 3번 반복한 후, 확보한 기포점 데이터의 평균값을 구한 후, 5℃ 높은 -30℃에서 다음 실험 수행하는 것을 반복하여 15℃까지 수행하였다.



Figure 30. Measurement of bubble point using pressure change according to temperature change at isochoric condition.

4.2.3. 혼합 열매체의 VLE 측정

VLE 측정의 경우 기포점 측정과 마찬가지로 Figure 25에서 사용된 총 용량이 30mL인 반응기를 사용하였다. 먼저 에탄올을 열매체로 사용하는 항온 저온 순환수조를 이용하여 30mL 반응기의 온도를 조절하였다. 혼합 열매체를 액체 수위의 40%까지 주입하고, 온도를 -35℃로 일정하게 유지시키면서 최소 1시간 이상 포화시켰다. 이 때 온도와 압력값은 DAQ 시스템을 이용하여 기록하였고, 기체상 측정을 수행하기 전 압력값의 변화가 없음을 확인하였다. 그 후 반응기에서 GC까지 이어지는 채취 배관을 헬륨과 진공펌프를 이용하여 플러시(flush)하였다. 플러시와 진공을 완료한 후 반응기 내부의 기체상 부분을 채취하였고, 채취한 기체상을 GC를 이용하여 최소 6번 이상 측정하여 평균값을 사용하였다.

측정 범위는 혼합 열매체의 작동 온도인 -35~15℃까지 수행하였고, 10℃ 간격으로 측정하였다. -15℃이하의 낮은 온도의 경우 GC를 측정하기 어려울 정도로 낮은 증기압이 형성되는 경우가 있었는데, 이 경우 위 방법으로 채취를 수행하면 1~2 bar 이내로 샘플 압력이 형성되고 GC의 측정을 수행할 경우 1~2번 측정이 가능했다. 이러한 경우 채취 라인에 GC의 이동상인 헬륨을 5bar까지 보충하여 측정을 수행하였다. 이렇게 함으로써 샘플이 희석되면서 검출되는 기체의 양은 다소 작아졌지만, 안정적인 측정이 가능해지면서 더 정확한 측정값을 얻는 것이 가능하다. 아래 Figure 31은 R134a + CO₂ 혼합물의 채취를 수행한 후 GC로 분석한 예시이다. GC 분석은 porapak Q-6ft 칼럼을 오븐 온도 150℃에서 수행하였고, TCD(Thermal Conductivity Detector)를 이용하여 분석하였다. 본 조건에서 두 성분은 완전히 분리되어 CO₂의 경우 retention time이 0.372분, R134a의 경우 0.646분으로 나타났다. 보정의 경우 CO₂ 및 R134a의 순물질을 각각 사용하였다. 먼저 위 오븐 조건에서 CO₂ 순물질을 측정한 후, 측정된 CO₂ 순물질의 TCD 측정량을 보정 데이블에 입력하였다. 같은 방법으로 R134a 순물질의 TCD 측정량을 입력하고, 혼합물을 측정했을 때 각각의 성분에서 검출된 측정량과 순물질의 측정량이 기록된 보정 테이블을 비교분석하여 정량 분석을 수행하였다.



Figure 31. Example of R134a + CO₂ 35 mol% mixture analyzed by GC.

4.3. 열역학 공정 simulator를 이용한 LNG 재기 화공정

실험을 수행하기에 앞서 필요한 실험조건을 정확히 파악하기 위해, ASPEN tech사의 열역학 공정 시뮬레이터 HYSYS를 이용하여 LNG 재기화 공정을 수행하였다. 혼합 열매체는 실험에서 사용한 조성 중 하나인 R134a + CO₂ 18 mol%를 사용하였고, LNG는 문헌을 참고하여 아래 Table 10과 같이 조성을 입력하였다. [69] 재기화 공정 순환도는 아래 Figure 32와 같이 구성하였다. -155 ℃, 1.6 bar의 LNG를 100 ton/hr의 유량으로 재기화하는 상황을 가정하고, 이를 위해 필요한 혼합 열매체의 유량을 계산하였다. 혼합 열매체의 경우 9.08 bar, 4.5 bar의 기체상태 혼합 열매체가 LNG와 열교환하면서, LNG는 NG로 기화하고 혼합 열매체는 -30 ℃, 4 bar의 액체로 액화한다. 이 때 LNG를 기화하기 위해 필요한 열매체의 유량은 266.8 ton/hr로 계산되었다. 해수 온도의 경우 지역마다 다르지만 일반적으로 사용하는 해수의 온도를 7℃이상 강하할 수 없도록 되어있다. 따라서 문헌을 참고하여 14℃의 해수를 7℃까지 강하하는 시스템으로 설계하였다. [70]

Figure 32의 LNG 재기화 열교환기 E-100의 경우 LNG와 열매체의 온도차가 크므로 온도 교차 현상(temperature cross)의 우려가 거의 없는 시스템이다. 하지만 열매체 - 해수 열교환기 E-101의 경우 온도 교차 현상(temperature cross)의 우려가 있는 만큼 신중한 접근이 필요하다. Figure 33은 열교환기 E-101에서 해수와 열매체가 교환할 때 나타나는 열교환 선도이다. 해수의 경우 14℃에서 열교환을 시작하여 열매체와 열교환을 진행하여 7도까지 온도가 낮아지고, 6.8e+7 kJ/h의 열교환을 수행한다. 이 때 필요한 해수의 유량은 2244 ton/hr로 계산되었다. 혼합 열매체의 경우 -30℃에서 14℃의 해수와 열교환을 시작하고, 액체에서 기체로 상변화를 일으키면서 상변화 에너지를 이용하여 열교환을 수행한다. 혼합물의 상변화로 인해 혼합 열매체가 기화하는 동안 열매체의 온도는 서서히 오르고, 이를 temperature glide라고 부른다. R134a와 CO₂의 배합비율에 따라 temperature glide의 기울기가 달라지게 된다.

Component	Mole Fractions
Methane	0.9100
Ethane	0.0500
Propane	0.0250
i-Butane	0.0100
n-Butane	0.0000
i-Pentane	0.0010
n-Pentane	0.0000
Nitrogen	0.0040
	1

Table 10. LNG composition used in simulation.

Table 11. Required flow rate of heat medium to vaporize same condition of LNG.

Heat medium	Required Mass Flow rate (ton/hr)
Water+glycol(30 mol%)	545.4
Water+glycol(70 mol%)	686.2
R134a+CO ₂ (18 mol%)	266.8



Figure 32. Diagram of LNG regasification system using a process thermodynamic simulator.



Figure 33. R134a:CO₂ 18 mol% heat flow diagram for seawater – Mixed Heat Medium heat exchanger.

같은 LNG 재기화 조건 하에서, 열매체를 글리콜-증류수로 바꾼 경우도 함께 비교하였다. 글리콜-증류수의 조성은 문헌을 참고하여 글리콜 30 mol%를 적용하였다. [71] 위 Table 11은 열매체의 종류에 따라 LNG를 시간당 100톤 기화시키기 위해 필요한 열매체의 유량을 계산한 값이다. 통상적인 글리콜-증류수 열매체는 글리콜 기준 30 mol%를 사용하지만, LNG와 열교환을 수행하며 발생할 수 있는 아이싱(icing) 현상을 막기 위해선 MEG를 70 mol%까지 증가시켜야 한다. 이렇게 될 경우 필요한 글리콜-증류수 열매체의 유량은 최대 686.2 ton/hr가 될 것이다. 하지만 R134a + CO₂ 18mol% 혼합 열매체를 사용할 경우, 상변화 잠열을 이용하여 열교환에 필요한 유량을 266.8 ton으로 61% 감소시키면서도 물은 사용하지 않기 때문에 아이싱(icing)의 위험도를 배제할 수 있고, 유량이 크게 줄기 때문에 열교환기의 규모를 크게 감소시킬 수 있다는 장점이 있다.

4.4. 실험 결과 및 토의

4.4.1. Low-CO₂ 케이스의 기포점 및 VLE 측정 결 과 및 BIP 보정 결과

Low-CO₂ 케이스의 경우 R134a + CO₂ 혼합 열매체를 CO₂ 기준 8.375 mol% 혼합한 혼합 열매체에 대한 실험 결과이다. 실험 과정 절에서 설명한 것처럼 30 mL의 밀폐된 등적 반응기에 액체 단상이 되도록 유체를 채우고, 온도를 1K 강하하여 액체 + 기체상 2상이 되도록 하였다. 그 후, 온도를 30분에 0.1K씩 서서히 증가시켰다. Figure 30에서 도시한 것처럼 액체 + 기체상 상에서는 압력이 서서히 증가하다가, 기포점을 통과하여 액체 단상이 되는 순간 반응기 내부의 압력이 빠른 속도로 증가하는 현상을 이용하여 기포점을 측정하였다. 이렇게 -30.5℃부터 4.6℃까지 측정한 기포점은 최소 3번이상 반복하여 측정하였고, 그 측정값의 차이는 0.01bar이내였다. Table 12에서 특정 온도에서 측정된 기포점의 값을 Pexp로 표시하였고, 같은 온도조건에서 BIP 보정을 하지 않은 Peng-Robinson 상태방정식을 사용하는 열역학 시뮬레이터를 통해 계산한 값은 P_{HYSYS-PR}로 표시하였다. 또한 실험값과 시뮬레이션 사이에서 나타나는 차이는 deviation 값으로써 Dev(%)로 계산하여 표시하였다. 또한 아래 Figure 34은 이를 그래프로 도시화한 내용이다. 측정 결과, low-CO2 케이스에서는 대체로 시뮬레이터 계산 결과보다 측정된 기포점의 값이 낮게 나타났고. 또한 온도가 낮아질수록 시뮬레이션 값과 시뮬레이션 차이가 조금씩 증가하는 경향을 보였다. 보정을 수행하기전 기포점의 deviation의 절댓값의 평균은 3.19%로 계산되었다.

위 기포점 및 VLE 측정결과를 Figure 27의 알고리즘을 이용하여 R134a + CO₂ 8.38 mol%에 대하여 열역학 시뮬레이터에서 사용할 수 있는 BIP를 찾는 작업을 수행하였다. 열역학 공정 시뮬레이터의 경우 BIP를 상수의 형태로 받기 때문에, 조성에 따라 다른 BIP 값이 필요하였다. 최적화 결과, 최적 BIP값은 -0.01156으로 계산되었다. 최적화된 BIP를 적용한 기포점의 데이터는 아래 Table 12에 P_{PR,tuned}로 표시하였다. 또한 이 때 실험값과 보정된 계산값과의 차이는 Dev_{PR,tuned}로 표시하였다. 오차율의 절대값의 평균은 기존 3.19%에서 0.55%로 개선하였다.

T(°C)	P _{exp} (bara)	P _{HYSYS-PR} (bara)	PPR,tuned(bara)	Devhysys-pr (%)	Dev _{PR,tuned} (%)
-30.5	1.72	1.787	1.726	-3.90	-0.34
-25.1	2.1	2.181	2.113	-3.86	-0.61
-20.4	2.47	2.577	2.502	-4.32	-1.30
-15.4	2.95	3.057	2.976	-3.63	-0.87
-10.5	3.48	3.593	3.505	-3.24	-0.72
-5.6	4.11	4.199	4.104	-2.16	0.14
-0.9	4.75	4.851	4.751	-2.13	-0.01
4.6	5.58	5.711	5.603	-2.34	-0.41

Table 12. R134a:CO₂ (8.38 mol%) results of bubble point before and after BIP calibration.



Figure 34. Graph comparing the bubble point experiment (point) and the simulation result (solid red line) after BIP calibration of R134a:CO₂ (8.38 mol%). The solid black line is a graph of the simulation results before calibration.

VLE의 측정은 위 기포점 측정결과와 같은 30mL 반응기를 사용하였고, -35℃ 부터 15℃까지 각 고정된 온도에서 기체상을 채취하고 GC를 이용하여 농도를 측정하였다. 액체 수위는 40 ~ 60%사이가 되도록 혼합 열매체를 주입하였으며, 의도적으로 주입하는 액체 수위의 양을 변화시켜 평형에 도달하였을 때 압력을 변화시켰다. 각 목표 온도에서 최소 1시간이상 포화시키고, 압력이 변화하지 않는 것을 확인한 후 기체상 채취를 수행하였다. 본 케이스의 경우 이산화탄소의 양이 적으므로 저온에서 증기압이 대체적으로 매우 낮았다. 이 때문에 기체상 채취가 어려운 경우가 있었고, 이런 경우 기체상 채취를 수행한 후 GC의 이동상인 He 가스로 부족한 압력을 보충하였다. 만약 채취된 기체상의 양이 너무 적어 조성 분석이 제대로 되지 않은 경우, 즉 분석 결과의 표준편차값이 0.01보다 큰 경우는 데이터에서 제외했다.

아래 Table 13은 PTy의 형태로 측정결과를 정리한 표이다. 고정된 압력에서 온도와 압력이 일정한 값으로 포화가 되는 것을 확인한 후, 기체상의 채취를 진행하였다. GC를 통하여 측정된 이산화탄소의 몰농도를 표시한 값이 Yco2(exp)값이고, 같은 조건인 온도, 압력값에서 열역학 시뮬레이터를 이용하여 기체상의 조성값을 조사한 결과가 Yco2(HYSYS-PR)이다. 상태방정식은 기존과 동일하게 Peng-Robinson을 사용하였고, BIP 보정은 하지 않은 값이다. 실험값과 시뮬레이션 값의 차이를 계산한 Dev(%)값 또한 아래 표에 계산하여 표시하였다. 보정을 수행하기전 VLE 측정결과의 deviation의 절댓값의 평균은 0.94%로 계산되었다.

기포점과 마찬가지로 최적화된 BIP K_{ij} = -0.01156을 입력하여 시뮬레이션을 재수행한 결과는 아래 Table 13에 Y_{CO2}(PR, tuned)로 표시하고, 이와 실험값의 차이는 Dev_{PR,tuned}로 계산하였다. 보정 결과, 오차율의 절댓값의 평균은 0.94%에서 1.42%로 소폭 증가하였다. K_{ij}의 상수만을 이용한 보정을 수행할 경우 K_{ij} 변화량에 대하여 기포점이 더 민감하게 작용하여 기포점에 맞춰 최적화가 되었다.

T(°C)	P(bara)	Yco2(Exp)	Yco2 (HYSYS-PR)	Yco2 (PR,tuned)	Dev _{HYSYS-} PR(%)	Dev _{PR,tuned} (%)
-33	1.38	0.4882	0.4907	0.4937	-0.52	-1.12
-33.1	1.42	0.5129	0.5090	0.5120	0.76	0.17
-32.7	1.47	0.5174	0.5172	0.5203	0.05	-0.55
-25	1.98	0.4876	0.4845	0.4876	0.65	0.00
-15.1	2.87	0.4437	0.4531	0.4563	-2.11	-2.84
-5	3.99	0.4062	0.4102	0.4135	-0.99	-1.78
5.2	5.38	0.3538	0.3622	0.3654	-2.40	-3.28
15.3	6.58	0.2624	0.2608	0.2633	0.60	-0.35
15.2	6.71	0.2785	0.2784	0.2810	0.04	-0.91
15.2	7.12	0.3166	0.3222	0.3252	-1.78	-2.73
15.2	7.15	0.3208	0.3252	0.3283	-1.38	-2.32
15.3	7.21	0.3287	0.3289	0.3319	-0.05	-0.99

Table 13. R134a:CO₂ (8.38 mol%) results of VLE(PTy) before and after BIP calibration.

4.4.2. Mid-CO₂ 케이스의 기포점 및 VLE 측정 결 과 및 BIP 보정 결과

Mid-CO₂ 케이스의 경우 R134a + CO₂ 18.41 mol%의 기포점 및 VLE 실험결과와 함께, R134a + CO₂ 16.6 mol%의 VLE결과를 추가적으로 확보하여 함께 데이터베이스에 삽입하여 최적화를 수행하였다. 실험과정은 이전 실험과 같은 방법으로 30 mL 반응기에서 진행하였다. 먼저 16.6mol%의 VLE 측정결과는 아래 Table 14에 정리한 바와 같다. 30 mL 반응기 내부에 R134a + CO₂ 16.6 mol%의 혼합 열매체를 기체상 + 액체의 2상이 되도록 채운 후, 목표 온도에서 포화를 시켜주었다. 그 후, 시스템의 압력이 변하지 않는 것을 확인하고 기체상의 채취를 수행하였다. 아래 Table 14은 PTy의 형태로 측정결과를 정리한 표이다. GC를 통하여 측정된 이산화탄소의 몰농도를 표시한 값이 Y_{co2}(exp)값이고, 같은 조건인 온도, 압력값에서 열역학 시뮬레이터를 이용하여 기체상의 조성값을 계산한 결과가 Y_{co2}(HYSYS-PR)이다. 상태방정식은 기존과 동일하게 Peng-Robinson을 사용하였고, BIP 보정은 하지 않은 값이다. 실험값과 시뮬레이션 값의 차이를 계산한 Dev(%)값 또한 아래 표에 계산하여 표시하였다. 보정을 수행하기전 VLE 측정결과의 deviation의 절댓값의 평균은 3.01 %로 계산되었다. 대체로 실험값의 이산화탄소 몰분율이 시뮬레이션값보다 낮게 나타나는 경향을 보였다. 각 몰분율 분석 결과는 GC 측정을 최소 5번이상 수행한 후 평균값을 사용하였고, 표준편차는 최대 0.0049로 계산되었다.

Mid-CO₂ 케이스의 모든 데이터를 취합하여 최적화를 수행한 결과 최적 Kij = 0.009421로 나타났다. 시뮬레이션을 재수행한 결과는 아래 Table 14에 Y_{CO2}(PR, tuned)로 표시하고, 이와 실험값의 차이는 Dev_{PR,tuned}로 계산하였다. BIP 보정 후, 실험값과 시뮬레이션 값의 차이의 절댓값의 평균은 3.01%에서 2.42%로 개선되었다. 16.6 mol%만으로 보정을 수행할 경우 결과가 크게 왜곡될 우려가 있으므로, 18.4 mol%와 함께 시뮬레이션을 수행했다.

T(°C)	P(bara)	Yco ₂ (Exp)	Yco2 (HYSYS-PR)	Yco2 (PR,tuned)	Dev _{HYSYS-} pr(%)	Dev _{PR,tuned} (%)
-34.1	2.06	0.6905	0.7183	0.6909	-0.65	-0.06
-34.5	2.17	0.7137	0.6939	0.7152	-0.49	-0.22
-25	2.93	0.6493	0.6682	0.6651	-2.91	-2.42
-15.1	3.99	0.6012	0.6217	0.6184	-3.41	-2.87
5	7.4	0.5284	0.5541	0.5505	-4.85	-4.18
5.1	7.82	0.5538	0.5794	0.5757	-4.61	-3.95
15	8.65	0.4452	0.4539	0.4507	-1.96	-1.24
15	9.86	0.5009	0.5271	0.5234	-5.22	-4.49

Table 14. R134a:CO₂ (16.6 mol%) results of VLE(PTy) before and after BIP calibration.

R134a + CO₂ 18.41 mol%의 경우 -32℃ ~ 14.8℃까지 기포점 실험을 진행하였으며, 그 결과는 아래 Table 15 및 Figure 35와 같다. 대체로 열역학 시뮬레이션에서 계산한 기포점 P_{HYSYS-PR}보다 실험으로 측정된 기포점 P_{exp}가 더 높게 나타났고, 온도가 낮아질 수록 시뮬레이션값과 실험값의 차이가 증가하는 경향을 보였다. 실험값과 시뮬레이션값의 차이 Dev_{HYSYS-PR}의 절댓값의 평균은 BIP 보정을 수행하기 전 2.71%로 계산되었다. K_{ij} = 0.009421을 입력하여 기포점의 계산을 다시 수행한 결과는 아래 Table 15의 P_{PR,tuned}로 표시하였다. 기존에 비해 기포점의 계산이 크게 개선된 것을 확인할 수 있다. 오차율의 절댓값의 평균은 2.71%에서 0.63%로 개선하였다. 이러한 성능개선은 Figure 35를 통하여도 확인이 가능하다. Figure 35의 검은 실선은 보정을 수행하기 전 열역학 시뮬레이터로 기포점을 계산한 결과이고, 빨간색 실선은 보정을 수행하 전에는 실험값보다 시뮬레이션 값이 더 낮은 것을 확인할 수 있으나, 보정 후 실험값과 시뮬레이션 값이 매우 가까워진 것을 확인할 수 있다.

T(°C)	P _{exp} (bara)	P _{HYSYS-} _{PR} (bara)	PPR,tuned(bara)	Dev _{HYSYS-} PR(%)	Dev _{PR,tuned} (%)
-32	2.93	2.812	2.9397	4.03	-0.33
-25.4	3.66	3.522	3.6692	3.77	-0.25
-20.2	4.32	4.169	4.3334	3.50	-0.31
-15.5	4.97	4.828	5.0074	2.86	-0.75
-10.7	5.75	5.577	5.7731	3.01	-0.40
-5.8	6.6	6.428	6.6406	2.61	-0.62
-0.5	7.68	7.452	7.6831	2.97	-0.04
4.9	8.73	8.613	8.8635	1.34	-1.53
9.9	9.94	9.802	10.0693	1.39	-1.30
14.8	11.27	11.08	11.3622	1.69	-0.82

Table 15. R134a:CO₂(18.4 mol%) results of bubble point before and after BIP calibration.



Figure 35. Graph comparing the bubble point experiment (point) and the simulation result (solid red line) after BIP calibration of R134a:CO₂ (18.4 mol%). The solid black line is a graph of the simulation results before calibration.

R134a + CO₂ 18.4 mol%에서 VLE를 측정한 결과는 아래 Table 16에 정리하였다. 18.4 mol%의 경우 제작한 feed의 양이 다소 부족하여 VLE 실험결과 데이터가 다른 케이스에 비해 부족했다. 따라서 16.6 mol% 케이스의 VLE 측정결과를 함께 데이터베이스에 삽입하여 최적화하였다. 최적화 결과인 BIP K_{ij} = 0.009421을 열역학 시뮬레이터에 입력하여 계산한 결과는 Table 16의 Y_{CO2}(PR, tuned)에 표시하였다. 계산값과 실험값 사이 차이 Dev_{HYSYS-PR}과 Dev_{PR,tuned}를 비교하면 계산성능을 다소 개선했으나 이전과 큰 차이가 없었다. Dev값의 절댓값의 평균은 기존 4%에서 보정을 수행한 후 3.34%로 개선하였다.

Table 16. R134a:CO₂(18.4 mol%) results of VLE(PTy) before and after BIP calibration.

T(°C)	P(bara)	Yco ₂ (Exp)	Yco ₂ (HYSYS-PR)	Yco2 (PR,tuned)	Dev _{HYSYS-} pr(%)	Dev _{PR,tuned} (%)
-24.5	3.37	0.6840	0.7110	0.7077	-3.95	-3.46
-14.5	4.54	0.6395	0.6648	0.6614	-3.96	-3.41
-4.5	6.06	0.5956	0.6224	0.6188	-4.49	-3.89
5.5	8.18	0.5734	0.5939	0.5902	-3.58	-2.93
15.5	10.02	0.5072	0.5269	0.5233	-3.88	-3.16

4.4.3. High-CO₂ 케이스의 기포점 및 VLE 측정 결 과 및 BIP 보정 결과

R134a + CO₂ 혼합 열매체에서 이산화탄소의 비율이 31.6 mol%였던 본 케이스의 경우 10℃ 이상에서 기포점이 14.8 bar를 초과하였다. 이산화탄소의 비율이 증가하고 기포점이 증가하면서, 기포점 실험 중에 기포점 이하로 온도가 내려가도 기포가 생기지 않고 액체 1상이 되는 과냉각 현상이 나타났다. 이로 인해 기포점 측정이 불가해 10℃이상의 기포점 실험결과는 데이터베이스에서 제외했다. 실험결과는 아래 Table 17에서 실험온도 T에 대한 기포점 P_{exp}로 표시하였다. Figure 36에서 같은 결과를 점으로 표시하였다. 열역학 시뮬레이터로 같은 온도 지점에서 Peng-Robinson 상태방정식으로 기포점을 계산한 결과는 P_{HYSYS-PR}이다. 실험값 P_{exp}에대한 P_{HYSYS-PR}의 차이를 계산한 값은 Dev_{HYSYS-PR}이다. Figure 36의 실험값(점)과 BIP 보정 전 시뮬레이션 값인 검은 실선, 그리고 Table 17의 Dev_{HYSYS-PR}값에서 확인할 수 있듯 실험값은 전체적으로 시뮬레이션값보다 높게 측정되었고, 오차율의 절대값의 평균은 5.12%이다.

기포점과 VLE 결과를 이용하여 최적화된 BIP K_{ij}를 계산한 결과 K_{ij} = 0.015295로 계산되었다. 개선된 K_{ij}로 시뮬레이션한 기포점값은 P_{PR,tuned}로 표시하고, 이 값과 실험값과의 차이는 Dev_{PR,tuned}에 표시하였다. 본 케이스에서는 BIP 보정에 의한 기포점의 보정효과가 크게 나타났다. BIP 보정 후 기포점의 실험값과 시뮬레이션 값의 오차 절댓값의 평균은 0.57%로 크게 개선하였다.

T(°C)	P _{exp} (bara)	P _{HYSYS-PR} (bara)	P _{PR,tuned} (bara)	Dev _{HYSYS-PR} (%)	Dev _{PR,tuned} (%)
-32.9	4.51	4.195	4.4925	6.98	0.39
-24.9	5.80	5.454	5.8108	5.97	-0.19
-19.9	6.70	6.367	6.7640	4.97	-0.95
-14.8	7.81	7.407	7.8461	5.16	-0.46
-5.2	10.12	9.683	10.2057	4.32	-0.85
0.0	11.61	11.1	11.6710	4.39	-0.53
4.9	13.10	12.57	13.1788	4.05	-0.60

Table 17. R134a:CO₂(31.6 mol%) results of bubble point before and after BIP calibration.



Figure 36. Graph comparing the bubble point experiment (point) and the simulation result (solid red line) after BIP calibration of R134a:CO₂ (31.6 mol%). The solid black line is a graph of the simulation results before calibration.

VLE 실험 결과는 PTy의 형태로, 특정 압력, 온도 조건에서 기체상을 채취하고 그것을 GC로 측정하여 몰분율을 도출하였다. 실험을 수행한 온도와 압력은 각각 T, P로 표시하였고, 기체상의 이산화탄소 조성비를 Yco2(Exp)로 표시하였다. 각 VLE 온도, 압력 별로 GC 채취를 수행한 후 최소 5번 이상 측정을 수행하였고, 측정된 조성값의 평균을 사용했다. 평균한 조성의 표준편차는 최대 0.0035이내였다. BIP 보정 전 열역학 시뮬레이션값 Yco2(HYSYS-PR)값을 확인하면 대체로 실험값보다 시뮬레이션에서 몰분율의 값이 높게 계산되는 것을 확인할 수 있다. 액체 수위가 다소 높았던 -34.4℃, 4.21bar/ -14.5℃, 7.79bar/ -4.6℃, 10.12bar의 경우 시뮬레이터 상에서 압력-온도 플래시 계산을 수행할 경우 기포점보다 높은 값으로 인식하여 액체 단상으로 인식하였다. 따라서 Yco2의 값이 계산되지 않았다. 계산되지 않은 케이스를 제외하고, BIP 보정을 수행하기 전 오차의 절대값의 평균은 2.94%이다.

기포점과 VLE PTy 데이터로 BIP의 최적값을 구한결과, K_{ij} = 0.015295로 계산되었다. 기포점의 보정으로 기존에 액상으로 인식했던 온도, 압력값이 정상적으로 Y_{co2}(PR, tuned)에 계산이 되는 것을 확인할 수 있다. BIP 보정을 수행한 후, 오차율의 절대값의 평균은 2.28%로 개선하였다.

T(°C)	P(bara)	Yco ₂ (Exp)	Yco2 (HYSYS-PR)	Yco2 (PR,tuned)	Dev _{HYSYS-} pr(%)	Dev _{PR,tuned} (%)
-34.4	3.83	0.8332	0.86156	0.8561	-3.41	-2.75
-34.4	4.21	0.8568	-	0.8734	-	-1.94
-14.4	6.65	0.7761	0.7891	0.7827	-1.66	-0.85
-14.4	6.89	0.7830	0.7986	0.7922	-2.00	-1.18
-14.5	7.79	0.8012	-	0.8237	-	-2.81
-4.6	9.19	0.7462	0.7733	0.7665	-3.63	-2.72
-4.6	10.12	0.7709	-	0.7934	-	-2.92
5.3	11.16	0.6922	0.7176	0.7143	-3.68	-3.19
15.2	13.84	0.6555	0.6771	0.6699	-3.29	-2.20

Table 18. R134a:CO₂(31.6 mol%) results of VLE(PTy) before and after BIP calibration.

4.5. LNG 재기화공정의 최적화를 위한 물성측정 요약

본 주제에서는 LNG 재기화공정에 적용 가능한 Intermediate fluid vaporizer(IFV) 시스템을 혼합 열매체 R134a + CO2를 중간 열전달 매체로 활용하여 구성하였다. 혼합 열매체를 사용하는 IFV 시스템을 열역학 공정 시뮬레이션 HYSYS로 구성하면서 시뮬레이션이 실제와 일치하는 지에 대한 확신을 얻고, 만약 시뮬레이션과 실제가 일치하지 않는다면 실험을 통해 측정한 물성값을 이용하여 시뮬레이션을 보정해주었다. 연구에 사용한 상태방정식은 일반적으로 많이 통용되는 상태방정식은 Peng-Robinson 상태방정식을 사용하였다. 공정 시뮬레이터의 경우 PR 상태방정식의 BIP를 상수만으로 보정할 수 있기 때문에, 여러 조성에서 측정한 물성치를 조성에 따라 low, mid, high - CO2 세가지 케이스로 분류하여 각각 케이스에 대한 BIP K_{ii} 값을 계산하였다. 조성은 low-CO₂의 경우 R134a + CO₂ 8.3 mol%에서 -30.5℃ ~ 4.6℃ 범위에서 기포점 측정을 완료하였고, -33.1℃ ~ 15.4℃에서 VLE – PTy 측정을 완료하였다. 여기서 확보한 데이터를 이용하여 계산한 최적 BIP K_{ij} = -0.01156으로 계산되었다. BIP 적용 전 기포점 및 VLE 실험값과 시뮬레이션 값의 오차율의 절댓값의 평균 $\sum \frac{|e_{total}|}{n} = 1.84\%$ 에서, $K_{ij} = -0.01156$ 을 적용하고 0.99%로 개선하였다.

Mid-CO₂ 케이스의 경우 R134a + CO₂ 16.6 mol%과 18.4 mol% 조성을 사용하였다. 16.6 mol% 케이스에서 -34.1℃ ~ 15℃ 범위에서 10℃간격으로 VLE를 측정하여 PTy 물성치를 확보하고, 18.4 mol%에서 -32℃ ~ 14.8℃ 범위에서 5℃ 간격으로 기포점을 측정하고 -24.5℃ ~ 14.5℃ 범위에서 10℃ 간격으로 VLE를 측정하였다. 확보한 데이터를 이용하여 BIP를 계산한 결과 최적 K_{ij} = 0.009421로 계산되었고, BIP 적용 전 기포점과 VLE 실험값과 시뮬레이션 값의 오차율의 절댓값의 평균 ∑^{letotal}_n = 3.08%에서, K_{ij} = 0.009421을 적용하고 1.55%로 개선하였다. High-CO₂ 케이스의 경우 R134a + CO₂ 31.6 mol%에서 물성 측정을 수행하였다. High-CO₂ 케이스에서는 10℃이상에서 기포점이 측정가능 범위인 16 bar를 초과하였으므로 -32.9℃ ~ 4.9℃ 범위에서 5℃ 간격으로 측정을 수행하였다. 또한 VLE는 -34.4℃ ~ 15.2℃ 범위에서 10℃ 간격으로 측정하여 PTy 측정결과를 확보했다. High-CO₂ 에서는 BIP 보정을 수행하기 전 실험값의 기포점이 시뮬레이션 값보다 높게 나타나는 경향을 보였는데, 이로인해 VLE 실험이 수행된 point에서 시뮬레이션을 통한 플래시 계산이 수행되지 않는 경우가 있었다. 이는 확보한 실험값을 이용하여 $K_{ij} = 0.015295$ 로 보정한 결과 개선되었고, BIP 적용 전 기포점과 VLE 실험값과 시뮬레이션 값의 오차율의 절댓값의 평균 $\Sigma \frac{|e_{total}|}{n} = 3.15\%$ 에서 보정을 수행한 후 1.53%로 개선하였다.

개선된 BIP를 실제 공정 시뮬레이션에 적용하기 위해, Mid-CO₂ 케이스에 대하여 4.3절에서 수행한 공정 시뮬레이션을 BIP K_{ij} = 0.009421을 적용하고 시뮬레이션을 재수행하였다. LNG를 기화시키면서 액화한 혼합 열매체는 해수와 열교환하며 다시 기화한다. 열교환기를 통과한 해수를 7℃ 강하시키면서 온도 교차 현상(temperature cross) 현상이 일어나지 않아야 하므로 해수와의 열교환 선도가 매우 중요하다. 아래 Figure 37는 BIP 보정 전 PR, GERG-2008(REFPROP), BIP 보정 후 PR의 세가지 상태방정식에서 열교환 선도를 계산한 결과이다. 보정을 수행하면서 기포점에 변화가 있었기 때문에, 열교환 선도에 변화가 생겼다. 혼합 열매체는 -30℃에서 액체상으로 온도 상승을 시작하고, 해수는 14℃에서 점점 온도 강하를 시작한다. 혼합 열매체가 기포점을 지나며 상변화를 시작하고, 이로인해 잠열을 통한 상변화가 시작된다. 열교환에 총 66017 kJ/h만큼 에너지가 교환된다는 조건 하에 열교환에 필요한 유량은 아래와 같이 계산된다.

$$\dot{Q} = \dot{m}C(T_{out} - T_{in}) \tag{4.11}$$

여기서 \dot{Q} = 시간당 열교환 열량, \dot{m} = 시간당 유량, C = 비열, T_{out} = 열교환 후 열매체 온도, T_{in} = 열교환 전 열매체 온도를 의미한다. 각 케이스에서 T_{out} 과 유량 \dot{Q} 를 Table 19에 정리했다. Figure 37의 열교환 선도에서 확인할 수 있듯이 GERG-2008과 tuned PR이 비슷한 선도를 보이는 것을 확인할 수 있었다. Table 19을 살펴보면 PR이 보정되면서 T_{out} 이 0.04℃ 증가했고, 이로 인해 유량 \dot{Q} 가 소폭 증가한 것을 확인할 수 있다.



Figure 37. R134a:CO₂ 18.4 mol% results of heat flow diagram on seawater-Mixed Heat Medium heat exchanger. Comparison on PR, GERG-2008 (REFPROP) and PR-tuned.

Table 19. R134a:CO₂ mixed heat medium at 18.4 mol% – required flow rate and temperature change of each EoS for seawater heat exchange diagram.

EoS	$T_{out}(C)$	॑Q(kg/h)
PR	9.84	259.7
GERG-2008	9.66	262.1
PR_tuned	9.88	260.2

본 주제에서는 혼합열매체 R134a + CO₂ 8 ~ 32 mol%에 대한 BIP 보정을 수행하였다. 실험을 수행한 8.3 mol%, 16.6 mol%, 18.4 mol%, 31.6 mol% 이외의 조성에서도 BIP를 적용할 수 있도록 mol 농도에 대한 K_{ij}의 회귀식을 Figure 38와 같이 구하였다. 회귀식 *y* = 0.0296 -0.0122*x* - 0.0033/*x*을 사용하면 8.3 ~ 32 mol%에 대하여 다양한 조성에 대한 K_{ij}값을 구하여 공정 시뮬레이션에 적용할 수 있을 것이다. Figure 39은 측정한 모든 물성값과 보정 후 시뮬레이션 값을 비교한 그래프이다. 대부분의 실험값보다 시뮬레이션이 근소하게 높게 계산되었고, 최대 오차율 절댓값 4.5%이내에서 실험값과 시뮬레이션 값이 일치하는 것을 확인할 수 있다.



Figure 38. Change and regression of BIP according to the molar fraction of mixed heat medium R134a:CO₂



Figure 39. Error rate of all physical property measured values and experimental values according to temperature after performing calibration in HYSYS

열역학 공정 시뮬레이터에서는 BIP를 상수로만 입력할 수 있기 때문에, 몰분율에 대하여 BIP 값을 조정해야만 했다. 하지만 실제로 Peng-Robinson 상태방정식의 BIP는 4.1절에서 설명한 것처럼 온도에 대한 함수로, 그 형태는 아래와 같다.

$$K_{ij}(T) = K_1 + K_2 T + \frac{K_3}{T}$$
(4.8)

따라서 본 연구에서 수행한 물성 측정 결과로부터 위 온도에 대한 함수의 계수를 찾는 것이 중요하다. 이를 위해 열역학 시뮬레이터 Multiflash를 활용하였다. HYSYS와 같은 공정 시뮬레이션은 불가하기 때문에 본 주제에서 주요하게 다루지 않았지만, Multiflash는 다양한 API를 제공하여 확보한 데이터베이스에 대한 K_{ij} 계수를 구하는 것이 가능하다. Visual Basic을 활용하여 Multiflash에서 전체 실험값에 대응하는 시뮬레이션 값을 계산하고, 이에 대한 최적 계수는 아래와 같다:

$$K_{ij}(T) = (-5.917639 * 10^{-3}) - (8.4911 * 10^{-5})T + (4.80732 * 10^{-7})/T$$
(4.12)

위 계수를 입력하여 계산된 값과, 실험값과의 차이를 온도에 따라 나타낸 그래프는 아래 Figure 40과 같다. Multiflash의 경우 BIP 보정 전 전체 오차율의 절댓값의 평균 ∑^{letotal} = 2.08%에서 보정 후 ∑^{letotal} = 1.83% 로 개선하였다. 최대 오차율은 Low-CO₂ 케이스의 -6.21%로 계산되었다. Figure 39과 비교할 때, 공정 시뮬레이션에서 고정된 조성을 사용한다면 그 조성에 대한 BIP를 독립적으로 사용하는 것이 더 정확한 시뮬레이션 결과를 기대할 수 있을 것이다.



Figure 40. Error rate of all physical property measured values and experimental values according to temperature after performing calibration in Multiflash

5. 폐열매체 분리 : 하이드레이트를 활용한 R134a + CO₂의 분리 및 R134a + CO₂ 하이드레이트의 기초 물성 연구

5.1. 연구의 배경

본 연구의 4절에서, R134a와 CO2를 혼합한 신열매체를 이용한 LNG 재기화 공정을 구축하고, 시뮬레이션과 실제사이의 오차를 최소화하고 공정모사의 최적화를 위한 기포점 및 VLE의 물성값 측정을 수행하였다. R134a와 CO2를 혼합한 신열매체와 같은 열매체는 비폭발성이므로 폭발성 열매체인 프로판 등을 대체해야하는 LNG 재액화 공정과 재기화 공정에서 사용하는 연구가 활발히 진행되고 있다. [72] R134a는 HFC(수소불화탄소 화합물)계열로, 1980년대에 오존층 파괴물질로 알려진 프레온가스(CFC) 계열의 대체제로 널리 쓰여왔다. 비폭발성 열매체 계열에서 상대적으로 가격이 저렴하여 냉장고 등을 위한 열매체로 많이 사용되어왔으나, 지구 온난화 지수가 CO₂의 1,430배에 달하는 물질이다. [73] 이 때문에 전 세계적으로 HFC 계열 열매체의 사용규제가 강해지고 있고, 이로인해 HFO 계열의 저폭발성 열매체를 사용하는 연구도 수행된 바 있다. [74, 75] HFO 계열의 대표적인 열매체는 R1234ze가 있으나, 국내 유통사 기준 kg당 7,000원인 R134a에 비해 R1234ze는 kg당 100,000원에 달하기 때문에 대량의 열매체를 사용해야하는 산업계에서는 아직 도입하기 어려운 실정이다(2018년 가격 기준). 때문에 추후 R134a + CO₂ 혼합 열매체를 열역학뿐만 아니라 경제적으로 대체가능한 HFO 계열 혼합 열매체가 개발된다면, 4절의 LNG 재기화 공정에 사용한 R134a와 CO2는 회수될 필요가 있다. 이 때 반드시 안전하고 효율적인 방법으로 회수해야 할 것이다.

열매체의 후처리를 위해서는 회수 후 재사용을 위해 분리과정을 통한 정제과정이 필수적이다. CO₂의 경우 엔진에서 연소한 후 배가스에서 발생하는 경우가 많은데, 선박의 경우 이를 포집하기 위한 연구가 활발히 진행되어왔다. [76] 하지만 CO₂의 상평형 압력이 매우 높기 때문에, 증류와 같은 방법으로 분리를 하고 보관하기 위해선 -50 ℃이하의 저온 공정이 필요하다. [77, 78] 특히 수소와 같은 고압 가스가 혼합된 경우에는 저온 고압 조건이 필요한 VLE(Vapor-liquid Equilibrium) 분리보다 하이드레이트를 활용하는 HVE(Hydrate-vapor Equilibrium)을 활용한 분리방법도 많이 연구되고 제안되고 있다. Xu et al.은 이산화탄소와 수소를 효율적으로 분리하기 위한 방법으로 하이드레이트의 사용을 제안했고, 3단 하이드레이트 형성 시스템을 통해 CO₂와 H₂를 95%까지 분리하는 방법을 연구하였다.

가스 하이드레이트는 비화학량적 크리스탈 화합물(nonstoichiometric crystalline coumpounds)로, 주체 분자로 물 분자들이 수소결합을 통한 격자를 이루고 그 안에 객체 분자 - 주로 메탄, 에탄, 프로판, 부탄과 같은 석유 화합물 - 이 객체 분자로 이루어져 있다. [15] 객체분자의 종류에 따라 하이드레이트의 구조가 바뀌게 되는데, 이산화탄소 단일개체가 객체분자로 참여하는 경우 구조-I(Structure-I)의 형태를 띄운다. [16] S-I의 구조를 갖는 하이드레이트는 대부분 하이드레이트 형성을 위한 압력조건이 높고, 이 때문에 비교적 하이드레이트 생성이 어렵다. 따라서 하이드레이트를 이용하여 CO₂를 분리하고자 하는 경우 하이드레이트 형성을 돕는 프로모터(promoter)를 첨가하는 경우가 많다. [79, 80] R134a 하이드레이트는 구조-II의 구조를 갖는 하이드레이트 프로모터(promoter)이다. 특히 CO2와 R134a의 하이드레이트를 만들 경우 하이드레이트 상평형 압력이 매우 낮아지는 것이 Lee et al.에 의해 확인된 바 있다. [18] 또한 폐가전과 같은 곳에서 R134a를 회수하면 질소가 섞이는 경우가 있는데, R134a와 질소의 분리를 위해 하이드레이트를 이용하는 방법도 개발되어왔다. [81] Nagata et al.은 R134a와 질소의 분리에 있어 액화를 통한 VLE 분리 방법과 하이드레이트를 이용한 HVE 분리 방법을 비교하였고, 회수율을 계산하여 R134a와 질소의 분리에 있어 하이드레이트를 사용하는 것이 더 유리하다고 제안하였다. [82]

R134a와 CO₂의 하이드레이트를 이용한 분리를 위해서 하이드레이트의 물성을 정확히 알 필요가 있다. 하지만 현재 R134a + CO₂ 하이드레이트는 연구가 부족하여 열역학 시뮬레이터에서 계산이 어려운 상황이고, 실제로 Lee et al.이 R134a + CO₂ 92%이상 고압 CO₂에 대한 하이드레이트 상평형 연구 외 R134a + CO₂에 대한 연구가 거의 없다. 따라서 하이드레이트 상평형, 구조 분석 및 분리 성능 시험에 대한 연구가 절실한 실정이다. 본 주제에서는 R134a + CO₂ 하이드레이트의 다양한 조성에 대한 상평형을 측정하고, 저온 XRD(X-ray diffraction) 분석을 통해 생성된 하이드레이트의 구조를 분석하여 R134a + CO₂ 하이드레이트의 구조를 밝혀냈다. 또한 HVE(Hydrate-Vapor Equilibrium) 평형을 이룬 후 기상 조성을 GC를 이용하여 측정함으로써 하이드레이트를 이용한 분리의 효율을 회수율로 계산하였다.

5.2. 실험 과정 5.2.1. 실험 장치 개요

본 연구에서는 고압 반응기를 사용하였으며, 여기에는 자석 교반기와 임펠러가 장착되어있다. 본 실험에서는 억제제를 사용하지 않기 때문에, 생성되는 하이드레이트의 응집이 매우 크다. 따라서 하이드레이트에 의한 모터, 토크센서, 임펠러의 파괴를 막기 위해, 가능한 한 적은 양의 액체를 사용하였다. 따라서 부피 360mL인 반응기에 총 30mL 부피의 증류수를 주입하였다. 반응기는 아래 Figure 41과 같이 외부 냉동/히터에 연결된 온도 제어 액체 수조에 담갔다. 백금 저항 온도계는 0.15 ℃의 오차로 반응기 내부의 액체의 온도를 모니터링했다. 압력계는 -1 ~ 16 barg 범위에서 오차가 0.02 bar인 압력 변환기로 측정되었다. 액상의 활발한 혼합을 위해, BLDC 90 모터와 결합된 단단한 샤프트와 결합된 2날 임펠러가 사용되었다. 임펠러는 샤프트의 바닥에 위치해 있다. 하이드레이트 제작에 사용된 혼합가스는 4.2.1.절에서 사용한 방법과 동일하게 사용하였고, 반응기에 주입하는 과정에서 대기중의 공기가 섞이지 않도록 5번이상 플러싱을 수행하였다. 목표한 압력으로 기체 주입을 완료하면, 증류수와 가스가 완전히 섞이도록 600 rpm으로 임펠러를 교반하였다.



Figure 41. Schematic diagram of the 360 mL reactor used in the experiment.

5.2.2. 하이드레이트 상평형 측정

하이드레이트 상평형 측정을 위해 사용된 가스는 R134a + CO₂ 33.2, 49.8,86.4 mol%로,4.2.1.절의 혼합 열매체 제작방법을 이용하여 제작한 후. GC 시스템을 이용하여 조성을 확인하였다. 제작된 혼합 열매체는 증류수를 30 mL만큼 주입한 반응기에 가압하였다. 이 때 반응기 내부에 액화가 일어나지 않도록 이슬점보다 낮은 압력으로 혼합물을 주입하였다. 주입 조건은 수조의 온도를 23℃로 고정하여 수행하였다. CO2 33.2 mol%의 경우 9 bar, 49.8 mol%의 경우 11bar, 86.4 mol%의 경우 15.4bar주입하였다. H-Lw-V 상평형은 매우 정교하게 실험이 수행되어야 한다. 아래 Figure 42은 상평형 실험 과정에서 온도와 압력의 이동 경로를 나타낸다. 먼저 Lw-V 상의 혼합물에서, 4℃이하로 온도를 강하한다. 하이드레이트 생성이 시작되면, 아래 Figure 42의 2번과정과 같이 하이드레이트가 생성되면서 압력이 강하한다. 그 후, 3번과 같이 온도를 천천히 올리면서 하이드레이트를 해리하는 과정을 거친다. 이 때, 하이드레이트가 완전히 녹아 H-Lw-V 상이 Lw-V상이 되는 순간이 하이드레이트 상평형 지점이 되므로. 정교하고 정확한 상평형 지점을 찾기 위해 해리는 0.1K/hr의 가열율로 수행되었다.



Figure 42. Hydrate formation and dissociation curves during the $H-L_W-V$ phase equilibrium experiment of a R134a + CO₂ 86.4 mol% mixed gas.

하이드레이트 상평형 측정이 완료된 후, 같은 조성에서 다른 온도/압력조건의 상평형점을 찾기 위해 감압을 수행하였다. 하이드레이트를 완전히 녹여 Lw-V의 2상으로 만들고, 반응기에 설치된 관측용 창을 통해 하이드레이트가 없는 것을 확인하였다. 감압은 1 bar씩 감압하였고, 감압하는 과정에서 배출된 기체상은 회수되어 GC 측정을 수행함으로써 기체상의 조성에 변화가 없는 것을 확인하였다. 그 후, Figure 42의 실험과정을 반복하였다. 해당 실험을 반복하여 각 조성에서 상평형점을 5개씩 총 15개의 상평형점을 확보하였다.

5.2.3. 저온 엑스선 회절을 통한 하이드레이트 구조 측정

하이드레이트의 기초 물성 측정에 있어 가스 하이드레이트의 구조를 아는 것은 매우 중요하다. 본 실험에서는 R134a + CO₂ 가스가 조성변화에 따른 구조의 변화가 있는지 확인하기 위해, 혼합가스의 조성을 CO₂의 함량이 적은 경우, 중간인 경우, 많은 경우의 세가지로 나누어 하이드레이트를 제작하고, 그 샘플을 채취하였다. 혼합 열매체는 4.2.1.절의 방법으로 제작하였고, CO2 함량을 22, 55, 89 mol%로 변화하여 총 세가지 케이스에서 XRD 측정을 수행하였다. 360 mL 반응기에 물을 30mL 주입하고, 혼합가스를 이슬점보다 낮은 압력으로 충전하였다. 그 후, 에탄올을 사용한 항온 수조의 온도를 -20℃까지 강하하며, 교반기는 600rpm으로 교반하여 가스와 증류수가 완전히 섞이도록 하여 하이드레이트를 생성시켰다. 생성된 하이드레이트는 채취되어 드라이아이스에서 냉각된 막자를 이용하여 분말형태로 만들어진 후, 바이알에 담아 드라이아이스에 보관하였다. 제작된 분말형태의 하이드레이트 샘플은 X선 회절 분석기 시스템의 모세관 반응기에서 측정되었다. 저온 XRD는 대기압 조건에서 측정되었고, 액체질소를 이용하여 200K에서 측정되었다. X선 감도 측정은 Cu Kα1 튜브(40kV, 40mA)를 1.5406 Å 파장에서 측정하였다. X선 발생기를 회전하여 하이드레이트의 격자구조를 측정하였다.

5.2.4. 하이드레이트를 이용한 R134a와 CO₂의 분 리 성능 실험

하이드레이트의 분리 실험은 5.2.2.절의 하이드레이트 상평형을 측정하는 과정과 동일하게 수행하였다. 4.2.1.절의 과정으로 R134a + CO2 혼합 열매체를 CO₂ 기준 22.3, 47.0, 75.0, 83.2 mol%의 네가지 조성으로 제작하여 하이드레이트 분리 실험을 수행하였다. 360 mL 반응기에 물을 30 mL 주입한 후, Lw-V의 2상을 이루도록 이슬점보다 낮은 압력을 가압했다. 초기 압력은 CO2가 적은 케이스 부터 각각 6.74 bar, 9.89 bar, 16.27 bar, 23.18 bar로 주입하였다. 22.3 mol%와 47 mol%는 -1~16 barg에서 측정가능하고 오차가 0.02 bar인 압력계를 사용하였고, 75.0 mol%과 83.2 mol%의 경우 0 ~ 50 bar가 측정범위이고 오차가 0.05 bar인 압력계를 사용하여 압력의 측정을 수행하였다.23℃에서 혼합가스의 가압을 수행한 후, 저온 항온수조의 온도를 1℃로 강하하였다. Lw-H-V의 3상을 만든 후, 최소 3일동안 등온상태를 유지하여 평형에 이르도록 하였다. 하이드레이트가 생성된 후 기체상을 채취하여 GC 시스템에서 조성을 측정하였다. 측정에 사용된 칼럼은 porapak-Q 6ft packed 칼럼이었고, TCD(Thermal Conductivity Detector)를 이용하여 아래 Figure 43와 같이 정량분석 하였다. 분석된 데이터를 바탕으로 하이드레이트화된 객체 분자의 조성을 분석하였고, 그 데이터를 토대로 압력-조성 다이어그램을 그리고 회수율을 계산하였다.



Figure 43. Feed composition measurement example of R134a + CO₂ 35 mol%.

5.3. 실험 결과 및 토의5.3.1. 하이드레이트 상평형 측정 결과

본 연구에서는 하이드레이트의 기본 물성 파악을 위해 다양한 조성에서 H-Lw-V 3상 하이드레이트의 상평형 측정을 수행하였다. 아래 Table 20은 증류수 + R134a + CO₂ 하이드레이트의 상평형을 측정한 결과이고, Figure 44은 이를 그래프로 나타낸 결과이다. Figure 44에서 순수 CO₂ 하이드레이트 상평형은 하이드레이트 열역학 시뮬레이터 Multiflash 7.1을 이용하여 계산한 값이고, 순수 R134a 하이드레이트의 경우 열역학 시뮬레이션을 이용한 계산이 지원되지 않아 Hashimoto et al.의 문헌을 인용하였다. [83] Lee et al.은 CO₂ 하이드레이트의 프로모터(promoter)로써 R134a 가스를 사용하는 방법에 대해 연구했고, CO₂가 92% 이상의 고농도인 경우에 대하여 상평형을 측정하였다. 따라서 본 연구와 비교를 위해 Figure 44에 인용하여 추가하였다. [18]

Table 20에 본 물성측정에서 다양한 온도·압력 범위인 5.7~11.6℃와 3.783 ~ 15.393 bar 범위에서 CO2 농도에 따른 R134a + CO2 하이드레이트 상평형의 측정을 완료하였다. Figure 44을 살펴보면, 증류수 + CO2 하이드레이트의 상평형은 4℃ 기준 약 20 bar로 R134a가 혼합된 케이스에 비해 매우 높은 것을 확인할 수 있다. 반면 R134a가 13.6%의 매우 적은 양이 혼합되더라도, 하이드레이트의 상평형 압력이 약 8.5bar로 매우 낮아지면서 R134a가 하이드레이트 프로모터의 역할을 하는 것을 증명하였다. Lee et al. 또한 CO₂ 92%이상의 농도에서 R134a의 첨가가 하이드레이트 상평형 압력을 크게 낮추는 것을 보였다. [18] 이러한 현상은 R134a의 농도가 50%이상이 되었을 때 두드러지게 나타났다. CO2의 농도가 49.8%인 경우와 33.2%인 경우를 살펴보면, CO2의 농도가 감소하면서 하이드레이트 상평형 조건의 압력이 크게 하락하는 것을 확인할 수 있었다. 10℃의 순수 CO2 상평형 압력이 약 40bar인 것과 비교하면, CO₂ 49.8%의 경우 10.6℃에서 7.993bar, 33.2%의 경우 5.653bar로 상평형 조건을 최대 35bar 감소시켜 하이드레이트가 생성되기 쉬운 조건을 갖출 수 있었다. Seo et al.의 연구에서 이는 구조-II 하이드레이트의 큰 셀을 R134a가, 작은 셀을 CO2가 점유하는데, CO2는 큰 셀과 작은 셀 모두 들어갈 수 있는 반면 R134a의 경우 큰 셀만 점유할 수 있기 때문에 R134a의 존재가 하이드레이트가 생성되기 쉬운 환경을 만들어주고 이로인해 하이드레이트의 상평형 압력이 크게

낮아지는 것이라고 제시하였다.[81]

CO2 농도(mol%)	T(°C)	P(bar)
86.4	11.6	15.393
	10.3	12.363
	9	10.083
	7.4	7.283
	5.7	5.643
49.8	11.4	10.213
	11.1	9.093
	10.6	7.993
	9.6	6.833
	8.2	5.863
33.2	10.6	6.613
	10.4	6.213
	10	5.653
	9	4.613
	8.3	3.783

Table 20. Water + R134a + CO₂ phase equilibrium data of hydrate.



Figure 44. Results of Water + R134a + CO₂ hydrate phase equilibrium. For comparison, literature data of Lee et al. was cited.

5.3.2. 저온 엑스선 회절을 통한 구조 측정

본 연구에서 증류수 + R134a + CO₂ 하이드레이트의 구조를 알기위해, 저온 분말 XRD를 사용하여 하이드레이트의 구조 측정을 수행하였다. 증류수 + CO₂ 하이드레이트의 경우 구조-I 하이드레이트 구조이고, 증류수 + R134a 하이드레이트의 경우 구조-II 구조를 띄운다. [84, 85] 하이드레이트를 이용한 분리를 위해선 하이드레이트의 구조를 파악하는 것이 설계에 매우 중요하다. 때문에 R134a와 CO₂가 모두 존재하는 하이드레이트의 구조를 파악하고, CO₂의 몰분율에 따라 하이드레이트의 구조가 변화하는지 확인하는 것이 필요하다.

5.3.1.절의 하이드레이트 상평형 측정 결과로부터 R134a에 의한 하이드레이트 프로모터 효과를 관찰하였기 때문에 증류수 + R134a + CO₂의 하이드레이트 구조는 구조-II의 가능성이 높다. 하지만, 직접 XRD를 통해 구조를 분석함으로써 구조-I과 구조-II사이의 전이(transition) 현상이 있는지 확인하였다. 아래 Figure 45.(a)~(c)는 증류수 + R134a + CO₂ 하이드레이트에서 R134a + CO₂ 혼합가스를 CO₂ 기준 22, 55, 89 mol%의 세가지 케이스의 하이드레이트를 제작하여 채취한 후, 저온 분말 XRD를 이용하여 구조측정을 수행한 결과이다.

그래프에서 점은 실제 XRD를 통해 측정된 값이고, Y_{calc}의 검은선은 측정된 값을 선으로 프로파일링한 결과, Y_{obs}-Y_{calc}의 파란 선은 측정값과 프로파일 값의 차이를 나타낸 결과이다.파란색 선으로 표시한 차이(difference)값은 일종의 노이즈를 의미하는데, 이는 XRD 측정과정에서 장비의 문제로 온도가 제대로 고정되지 않아 생긴 문제일 가능성이 있다. 파란색 피크 표시(| 표시)는 구조-II 하이드레이트의 구조를 나타내는 피크이고, 빨간색 피크 표시(| 표시)는 얼음 구조의 피크를 의미한다. Figure 45.(a) ~ (c)의 결과는 모두 증류수 + R134a + CO₂ 하이드레이트가 CO₂의 몰농도와 관계없이 구조-II 하이드레이트 구조를 이룬다는 것을 보였다.


Figure 45. XRD structure analysis results of R134a + CO_2 hydrate. (a) CO_2 22 mol%, (b) 55 mol%, (c) 89 mol%

5.3.3. 하이드레이트를 이용한 R134a + CO₂ 가스 분리 성능 실험 결과

R134a + CO₂의 하이드레이트에 의한 분리성능을 측정하기 위해, 4.2.1.절의 방법으로 제작한 R134a + CO₂ (CO₂ 22.3, 47.0, 75.0, 83.2 mol%)혼합 가스를 30 mL의 물이 담겨있는 360 mL 반응기에 기체상 상태로 주입한 후, 온도를 1℃로 강하하여 하이드레이트를 만들었다. 최소 3일 등온상태를 유지하여 H-Lw-V 평형을 만들어 준 뒤 하이드레이트가 존재하는 상태에서 기체상의 조성을 측정하였다. 조성의 측정은 GC system을 이용하였으며, porapak-Q packed 칼럼(6ft)와 TCD(Theraml Conductivity Detector)를 통해 측정하였다. 기상의 조성을 측정한 뒤, 하이드레이트의 조성을 역산하였다. Feed의 조성과 초기 압력, 온도를 통하여 초기 가스의 몰수는 아래와 같이 계산하였다.

$$n = \frac{Vp}{zRT} \tag{5.1}$$

여기서 n = 가스의 총 mol 수, V = 기체상의 부피, p = 물질의 부분 압력, R = 기체상수, T = 온도, z = 압축 인자(Multiflash 7.1로 계산됨)이다. 위 수식을 통해 반응기에 주입된 총 가스의 총 몰수를 계산하는 것이 가능하다. 부분압력은 Dalton's law에 의해 측정된 압력에 feed 조성을 곱해준 값으로써 각 물질이 몇 몰씩 주입되었는지 계산하는 것이 가능하다. 하이드레이트로 소비된 기체의 몰수는 하이드레이트가 생성된 뒤 기상의 조성을 측정함으로써 이루어졌다. 각 물질에 대하여 계산된 조성은 아래 수식과 같다.

$$\Delta n = \left(\frac{Vp_{component}}{zRT}\right)_{init} - \left(\frac{Vp_{component}}{zRT}\right)_{Hydrate,Vapor}$$
(5.2)

하이드레이트의 기상조성을 측정함으로써, H-Lw-V 평형에 이른 상태의 기체상 조성을 얻었다. 또한 위 수식으로부터 하이드레이트화한 가스의 조성 또한 얻을 수 있었다. 그 결과는 아래 Table 21에 정리하였다. Table 21에서 정리한 실험값은 각각 다음과 같다: 23℃에서 가스 주입 압력 Initial pressure, 1℃에서 평형상태에 다다른 후 가스 압력 Hydrate pressure, 초기 CO₂ 조성 feed CO₂ fraction, 하이드레이트 평형상태에 다다른 후 기체 조성 Residual CO₂ fraction, 마지막으로 하이드레이트로 소비된 CO₂ 조성 Hydrate CO₂ fraction이다. Figure 46는 초기 압력에 대하여 feed의 CO₂ 조성과 하이드레이트 생성 후 남아있는 기체상의 CO₂ 조성을 비교한 그래프이다. R134a는 하이드레이트 상평형 압력이 낮아 하이드레이트로 존재하려는 성향이 강하므로, R134a + CO₂ 혼합 가스를 하이드레이트로 제작하면 feed 조성에 비해 하이드레이트의 R134a 함량이 높았고, 잔여 조성의 경우 반대로 CO₂의 함량이 높았다. CO₂의 분율이 83.16%의 경우에는 남아있는 기체의 CO₂ 몰분율이 99%로 나타났다. 따라서 CO₂의 몰분율이 높을 수록 하이드레이트를 이용하여 CO₂의 purification을 하는 것이 유리해진다.

Table 21. Compositional analysis results of R134a + CO₂ hydrate.

Initial Pressure(bar)	Hydrate Pressure(bar)	Feed CO ₂ Fraction	Residual CO ₂ Fraction	Hydrate CO ₂ Fraction	
23.2	12.9	0.8316	0.9903	0.6436	
16.3	8.1	0.7497	0.9697	0.5494	
9.9	2.7	0.4701	0.8284	0.3321	
6.7	1.3	0.2228	0.5318	0.1447	



Figure 46. CO₂ composition of feed and hydrate residual CO₂ composition measurement result

아래 Figure 47은 위 결과로부터 McCabe-Thiele 그래프를 그린 결과이다. 하이드레이트 생성온도는 1℃를 기준으로 하였고, 23℃의 feed 조성을 하이드레이트화 시킨 후 남아있는 기체 CO₂ 조성을 기반으로 만들었다. 아래 결과로부터 회귀식을 구한 결과 아래와 같았다.

$y = 1.0837x^3 - 3.0554x^2 + 2.9723x + 0.0021$ (5.3)

R² = 0.9999로 회귀식과 실험값사이의 정확도가 매우 높은 수식이다. 위 수식으로부터 CO₂ 22.27 mol%의 혼합가스를 분리하는 과정은 다음과 같이 3단계로 분리하는 것이 가능하다. 먼저, 첫번째 단계에서 하이드레이트를 만들고 기상조성으로부터 CO₂ 52.46 mol%의 혼합가스를 얻는다. 그 후, 두번째 단계에서 CO₂ 52.46 mol%의 혼합가스를 다시 하이드레이트화 함으로써 CO₂ 87.69 mol%의 혼합가스를 얻는다. 마지막으로, 이 가스를 다시 하이드레이트화 하여 98.97%의 CO₂ 가스를 얻는 것이 가능하다. 이와 같이 도출된 McCabe-Thiele 수식을 이용하여 초기조성으로부터 몇 회의 하이드레이트 분리를 거쳐야 목표 순도의 CO₂를 얻는 것이 가능한지 확인하고 설계할 수 있을 것이다.



Figure 47. McCabe-Thiele graph showing the separation performance of R134a + CO₂ hydrate at 1°C.



Figure 48. Pressure-composition (p-x) diagram of R134a + CO₂ hydrate at 1°C.

위 Figure 48는 1℃에서의 압력-조성(*p-x*) 다이어그램을 나타낸 결과이다. Y축은 평형에 도달했을 때 압력값을 나타내고, 왼쪽의 선은 기체상의 R134a 조성, 오른쪽 선은 하이드레이트로 소비된 R134a의 조성을 나타낸다. 본 실험에서 사용한 구성 요소는 증류수, R134a, CO₂의 세가지이고 상 또한 하이드레이트, 수상 그리고 기체상의 세가지이므로 자유도는 아래 Gibbs 상률 공식에 의해 2로 정해진다.

$$F = C - P + 2 \tag{5.4}$$

여기서 F는 자유도(degree of freedom), C는 혼합물의 구성 요소(component), P는 상(phase)를 의미하며, 2는 온도와 압력을 의미한다. 따라서 본 시스템은 온도와 압력이 정해진다면 Gibbs 상률에 의해 조성을 결정할 수 있을 것이다.

5.4. R134a + CO₂의 하이드레이트에 의한 분리와 액화에 의한 분리 효율 비교

Nagata et al.은 R134a와 N₂의 분리방법에 있어 하이드레이트를 이용한 방법과 액화를 이용한 분리방법을 비교하여 회수율을 계산하였고, 하이드레이트를 이용한 분리 효율이 더 유리하다는 사실을 밝혔다. [82] 본 주제에서는 이 문헌에서 사용한 방법으로부터 R134a + CO₂ 혼합물의 분리효율을 조사하고자 한다. Nagata et al.에 따르면 평형 회수율 R은 아래 수식과 같이 표현할 수 있다.

$$R = \frac{x_R n_R}{x_0 n_0} \tag{5.5}$$

여기서 n₀ = feed 기체의 총 몰수 [mol], x₀ = 목표 가스의 몰분율(여기에선 R134a), n_R은 분리과정을 통해 회수된 전체 몰수, x_R은 그중 타겟 물질(R134a)의 몰수이다. 아래 Figure 49는 R134a와 CO₂를 1℃에서 액화과정을 통해 분리할 때, 압력-조성 다이어그램을 Multiflash로 계산하여 그린 것이다. R134a의 초기 feed 조성 x₀ = a이고, feed 가스의 압력을 P라고 하면, 기체상 y의 조성은 b, 액체상 x의 조성은 c가 될 것이다. 여기서 lever rule에 의해 액체상과 기체상의 몰비(molar ratio)는 아래와 같다:

$$\frac{n_l}{n_v} = \frac{a-b}{c-a} \tag{5.6}$$

이로부터 R134a의 액화 분리공정에 의한 회수율 RL은 아래와 같다.

$$R_L = \frac{c \cdot n_l}{a \cdot (n_l + n_v)} \tag{5.7}$$

위 두 수식을 연립함으로써 아래와 같은 회수율 수식을 얻을 수 있다.

$$R_L = \frac{(a-b)}{(c-b)} \cdot \frac{c}{a} \tag{5.8}$$

위 수식으로부터 같은 조건에서 액화 과정을 거치는 R134a + CO₂ 분리과정과 하이드레이트화 과정을 거치는 분리과정의 분리효율을 비교하였다. 위와 같은 과정을 Figure 48에 동일하게 적용하여 하이드레이트 공정 회수율 R_H 값을 계산하였다.



Figure 49. Pressure-composition phase diagram for liquid-gas equilibrium of R134a + CO₂ mixture at 1°C.

Table 21로부터 하이드레이트 형성 압력은 총 4가지 케이스가 있으나, 2.7bar과 1.3 bar의 경우 R134a + CO₂의 액화가 일어나는 조건이 아니므로 12.9 bar와 8.1 bar 조건에서 액화과정과 하이드레이트에 의한 분리 효율을 계산하였다. 아래 Figure 50는 1℃에서 8.1 bar(삼각형 점), 12.9 bar(원형 점) 조건일 때 액화과정과 하이드레이트화 과정의 분리 회수율을 R134a의 feed 조성에 대하여 표시한 값이다. 검은 선은 하이드레이트를 이용한 분리방법의 회수율을 나타내고, 빨간 선은 액화 공정에 의한 회수율을 나타낸다.

아래 Figure 50로부터 1℃에서 R134a와 CO₂의 분리과정을 수행하면 같은 압력, 온도조건일 때 모든 경우에서 하이드레이트를 이용한 분리가 회수율이 더 유리한 것을 확인할 수 있다. 또한 아래 Figure 50의 데이터로부터 각 압력조건에서 하이드레이트의 분리가 가능한 조성 범위를 쉽게 확인하고, 어느 조성에서 회수율이 가장 높은 지 확인하여 분리 공정 설계 시 가장 효율적인 설계를 하는 것이 가능하다. Figure 51과 Figure 52는 각각 12.9bar과 8.1bar 조건에서 R134a와 CO₂를 분리할 때, 액화분리 공정과 하이드레이트 공정의 효율을 각각 비교한 그래프이다. 두 그래프 모두 R134a의 몰분율이 0.4이하로 적을 경우 하이드레이트를 이용한 분리가 정화에 매우 효율적임을 보인다.



Figure 50. Comparison of recovery ratio at various pressure conditions when separating the R134a+ CO_2 mixture into hydrate at 1°C and liquefaction.



Figure 51. Comparison of recovery ratio at 12.9 bar when separating the R134a+ CO_2 mixture into hydrate at 1°C and liquefaction.



Figure 52. Comparison of recovery ratio at 8.1 bar when separating the R134a+CO₂ mixture into hydrate at 1°C and liquefaction.

5.5. 하이드레이트를 이용한 폐열매체 분리 요약

본 주제에서는 R134a + CO₂를 하이드레이트를 이용하여 분리하고, 그 효율성에 대해 확인하였다. 먼저 증류수 + R134a + CO₂의 기본 물성 정보를 확보하기 위해 상평형 데이터를 5.7 ~ 11.6℃와 3.783 ~ 15.393 bar 범위에서 CO₂ 33.2, 49.8, 86.4 mol%의 H-Lw-V 상의 상평형을 측정하였다. 또한 이 측정결과를 Lee et al.과 Hashimoto et al.의 문헌값과 함께 비교하였다. [18, 83] 또한 상평형 측정 실험으로부터 R134a가 하이드레이트 프로모터로 작용하고, 그 효과는 R134a의 농도가 높아질수록 더 커진다는 사실을 확인하였다. 또한 증류수 + R134a + CO₂ 하이드레이트의 구조를 확인하기 위해, 저온 분말 XRD 실험을 통하여 CO₂ 22, 55, 89 mol%의 구조를 측정하였다. 구조 측정을 통해 증류수 + R134a + CO₂ 하이드레이트는 구조-II의 구조를 가진다는 것을 확인하였고, CO₂의 조성에 따라 하이드레이트의 구조가 변화하지 않는다는 것을 확인하였다.

마지막으로 R134a + CO₂ 혼합가스의 CO₂ 조성을 22, 47, 75, 83%로 변화하여 1℃에서 H-L_w-V 평형을 만들고, 이 때 기체의 조성을 GC를 이용해 측정하여 하이드레이트에 의한 분리성능을 실험하였다. 그 결과, CO₂ 조성이 작은 순서대로 1.3, 2.7, 8.1, 12.9 bar에서 조성을 확보했고, 이 때 온도와 압력조건을 바탕으로 하이드레이트로 소비된 혼합물의 조성을 계산하였다. 이를 바탕으로 R134a + CO₂의 압력-조성 다이어그램을 Figure 48과 같이 확보했다. 또한, R134a + CO₂를 액화하여 분리하는 경우와 비교하기 위해 Lever rule을 이용하여 회수율을 계산하고, 같은 조건에서 액화를 이용한 분리보다 하이드레이트를 이용한 분리가 더 분리효율이 높다는 것을 밝혔다. 또한, Figure 47의 McCabe-Thiele 그래프로부터 3단 하이드레이트 형성 시스템을 통해 효율적인 고순도 CO₂의 확보 방법을 제시하였다. 이러한 과정을 아래 Figure 53에서 개략도로 제안하는 바이다.

106



Figure 53. Schematic diagram of separation via hydrate of R134a + CO₂ mixture.

6. 결론 및 제언

본 연구에서 천연가스 관리의 전반을 총 4개의 주제로 나누어 다루었다. 먼저 첫번째 주제에서는 천연가스의 생산과정에서 발생할 수 있는 문제를 해결하고자 하였다. 해양에서 탄화수소를 생산하는 경우 하이드레이트에 의해 막힘 현상이 발생할 수 있고, 특히 이러한 현상은 정지(shut-in) 후 해저 배관이 바닷물과 열교환을 통해 4℃로 차갑게 식은 뒤가 가장 심각했다. 정지(shut-in) 후 리스타트(restart)를 수행할 경우, 배관 내는 하이드레이트 형성조건 상태에 존재하는 물 + 천연가스 혼합물에 일종의 'kick'을 가하는 효과를 가져오고, 이는 하이드레이트의 급격한 성장으로 야기된다. 이는 하이드레이트에 의한 막힘(plugging)으로 배관 막힘을 초래하여 배관 파열과 같은 큰 사고를 불러일으킬 수 있다. 이러한 상황을 막기 위해선 열역학적 저해제인 MEG(Mono-ethylene glycol)를 과량 주입을 해야만 하이드레이트에 의한 막힘을 완전히 회피할 수 있고, 과한 MEG의 주입은 과도한 MEG 재생 공정의 설계로 귀결된다. 이러한 상황을 막기 위해 MEG를 의도적으로 소량 주입하는 under-inhibition 컨셉에 대한 연구를 수행하였다.

본 주제에서는 MEG를 20, 10 wt%로 소량 넣고, PVCap을 0.4wt%를 첨가하여 4℃, 100 bar 조건에서 10시간 동안 정지(shut-in) 후 리스타트를 교반속도를 200, 400, 600rpm으로 변화하여 수행하였다. 이 때 각각의 조건에서 하이드레이트의 생성시간, 전환율, 생성속도 및 토크센서를 통한 유동저항(resistance-to-flow)을 측정하였다. 그 결과, 억제제가 첨가되지 않은 경우 교반속도가 증가함에 따라 하이드레이트에 의한 모터 정지 현상이 점점 늦게 일어났다. 이러한 현상은 억제제를 첨가하여 최소화하는 것이 가능하였다. MEG를 10, 20 wt% 첨가한 경우 하이드레이트 막힘(plugging)에 의한 모터 정지 현상은 일어나지 않았고, MEG의 양이 증가하면서 전체 하이드레이트 생성량이 줄어들고 토크의 억제가 눈에 띄게 늘어났다.

PVCap을 0.4 wt% 첨가한 경우 하이드레이트의 생성속도에 변화가 생겼다. PVCap이 하이드레이트의 생성을 억제하는 작용을 하면서 하이드레이트의 생성속도가 감소하였다가 다시 증가하는 모습을 보였다. 하이드레이트 생성시간은 층화 흐름에서 오랜 시간 동안 억제되었고, 이는 다른 경우와 비교할 때 가장 억제시간이 길었다. 완전 분산 흐름에서는 하이드레이트 생성시간이 크게 줄었으나, 하이드레이트의 생성을 억제하여 late growth의 발현 시간이 억제되는 효과를 가져왔다. 하지만 late growth가 일어나면서 하이드레이트에 의한 유동저항 (resistance-to-flow)이 크게 증가하기 때문에, PVCap을 단독으로 사용하고자 할 때는 적절한 전략이 필요할 것이다.

MEG 10 wt%와 PVCap 0.4 wt%를 첨가하여 시너지 억제 효과를 실험한 경우 그 효과가 두드러지게 나타났다. 600 rpm에서 완전 분산을 일으킬 때, 데칸과 MEG 수용액, 그리고 PVCap이 거품을 일으키면서 그 계면에 하이드레이트가 얇게 생성되기 시작했고, 이 하이드레이트 필름에 PVCap의 lactam기가 흡착하고, PVCap의 사이에 존재하는 하이드레이트 벽면에 MEG가 수소결합하게 되면서 하이드레이트 생성 에너지 장벽을 크게 높이는 효과를 가져온 것으로 추정된다. 다만 이러한 효과를 규명하기 위해선 더 정밀한 입자 분석이 필요할 것으로 보인다.

두번째 주제에서는 생산된 NG를 액화하여 LNG로 저장하는 과정에서, LNG 주입 후 BOG와 LNG의 조성을 측정하여 LNG 에이징(aging) 현상에 대해 연구하였다. 질소가 소량 첨가된 LNG를 C-타입 탱크에 주입한 후, 외부의 열유입에 의해 발생하는 BOG에서 질소와 메탄의 조성을 측정하여 시간의 흐름에 따라 추적하고, LNG의 온도, 압력과 수두압으로부터 계산한 액체 수위를 측정하였다. 또한 해당 탱크를 모사하는 열역학 동적 시뮬레이터를 HYSYS로 제작하여, 실제 실험과 유사하게 작동하는 간소화된 디지털 트윈을 완성하는데 성공하였다. 이 시뮬레이터를 이용하여 BOG의 각 조성 별 총 발생량을 열역학 시뮬레이터를 이용하여 계산하였다. 그 결과, 질소의 경우 초반 발생량이 비교적 컸다. 하지만 이는 LNG에 존재하는 질소의 증발과 함께 지속적으로 줄어들어 실험 중반부에 매우 작은 양으로 감소하고, 실험 종반에는 0으로 수렴하였다. 반면 메탄의 경우 실험 초반부터 후반까지 거의 일정한 BOG 발생량을 보였다. 본 모델로부터 LNG 탱크에서 발생하는 BOG의 조성을 비교적 정확하게 시뮬레이션하는 것이 가능하므로, 추후 본 시뮬레이터를 이용하여 BOG 압축기와 응축기 등의 설계에 대해 더욱 정밀한 시스템 설계가 가능할 것이라고 제안한다.

세번째 주제에서는 LNG를 재기화하여 벙커링 등의 작업을 수행할

때, 해상에서 효율적으로 재기화하기 위한 수단으로 Intermediate fluid vaporizer 시스템을 선택하였고, 열전달 매체로써 열매체 두개를 섞는 R134a와 CO₂의 혼합 열매체를 사용하였다. 본 연구에서 Peng-Robinson 방정식을 사용하여 열역학 시뮬레이터로부터 계산을 수행하였다. 하지만 시뮬레이션이 실제값과 정확히 일치한다는 보장이 없기 때문에, 실제 물성 측정을 통한 시뮬레이션값의 보정이 필요하다. 이를 위해 Low, Mid, High-CO₂의 혼합 열매체를 제작하여 각 조성에 대하여 -35℃ ~ 15℃ 범위에서 기포점 및 VLE를 측정하여 PTy값을 확보했다. 확보한 물성값은 Matlab을 이용하여 시뮬레이터와 API를 통해 연결하였고, BIP K_{ij}의 값을 보정하여 시뮬레이션값을 실험값에 매칭하였다. 그 결과, 각각의 조성에서 오차율의 절댓값의 평균을 절반으로 개선하는데 성공하였다.

또한 개선된 BIP K_{ij}로부터 실제 공정에 적용하여 변화를 알아보았다. Peng-Robinson 상태방정식을 BIP 적용 전/후와 비교하고, GERG-2008 상태방정식을 적용한 경우와 비교하였다. 그 결과, GERG-2008과 BIP tuned PR의 경향이 거의 일치하는 것을 확인하였다. 또한, 열역학 시뮬레이터 Multiflash와 Visual Basic을 이용하여 전체 실험값에 대응하는 K_{ij}(T)의 수식을 계산하였다. 이로부터 전체 실험값의 오차율의 절댓값의 평균을 개선하는 것에 성공하였다. 전체 조성에 대한 보정결과보다 각 조성에서 독립적으로 BIP 값을 보정하는 편이 시뮬레이션 결과 개선에 더 유용하였으므로, 사용하고자 하는 조성에 대한 물성값을 확보하는 것이 가능하다면 조성에 따라 독립적인 보정 BIP 매개변수를 사용하는 것이 더 유리할 것으로 판단된다.

마지막 주제에서는 폐열매체 R134a + CO₂를 하이드레이트를 분리 회수하는 방법에 대해 연구하였다. 먼저 증류수 + R134a + CO₂ 하이드레이트의 기초연구가 부족하므로 다양한 CO₂ 조성의 H-Lw-V 상평형을 측정하였다. 또한 이 결과로부터 R134a의 하이드레이트 프로모터 성능이 R134a의 농도 증가와 함께 크게 증가하는 것을 확인하였다. 또한 증류수 + R134a + CO₂ 하이드레이트의 가스 농도 변화에 따른 하이드레이트 구조 변화 여부를 측정하기 위해, 다양한 CO₂ 조성의 하이드레이트를 채취하여 저온 분말 엑스선 회절 측정을 수행하였다. 그 결과, 증류수 + R134a + CO₂ 하이드레이트의 구조는 구조-II를 이루며 이는 농도의 변화에 관계가 없음을 밝혔다. 마지막으로 R134a + CO₂ 혼합가스의 CO₂ 조성을 변화하여 1℃에서 하이드레이트 평형 상태를 만들고, 기체를 채취하여 GC로 측정하였다. 또한 이 때 압력조건을 바탕으로 하이드레이트로 소비된 가스의 조성을 계산하였다. 이로부터 압력-조성 다이어그램을 확보하였고, 이 결과를 기반으로 Lever rule을 계산하여 다양한 feed 조성에 대한 회수율을 계산하였다. 비교를 위해 같은 조건에서 액화과정을 통한 VLE 분리와 비교분석 하였고, 하이드레이트를 이용한 저압 분리의 회수율이 더 높게 나타나는 것을 확인하였다. 또한 이로부터 3단 하이드레이트 형성 시스템을 통해 효율적인 고순도 CO₂의 확보 방법을 제시하였다.

본 연구로부터, 천연가스 산업의 생산부터 보관, 사용뿐만 아니라 유지 보수 등을 위해 사용이 완료된 폐열매체 회수방법까지 산업 전반에 대한 내용을 다름으로써 천연가스에 대한 통찰을 제시하고자 하였다. 현재 MEG + PVCap의 시너지 억제에 대한 연구는 다양한 방법으로 진행되고 있으나 그 매커니즘에 대한 규명은 아직 완전히 되지 않은 실정이다. 따라서 추가적인 연구과제로써 입자 크기 분석 등을 통한 MEG + PVCap의 시너지 억제 효과에 대한 연구를 추가로 진행한다면 시너지 억제 효과를 최대로 활용하는 것이 가능할 것이다.

LNG 에이징(aging) 연구의 경우 실제 해양에서 LNG 보관을 한다면 슬로싱(sloshing) 현상에 의해 BOG 발생 양상이 다소 변화할 수 있으므로, 이에 대한 실험연구를 하는 것을 제안하는 바이다. 또한 LNG 재기화 공정의 경우 R134a + CO₂의 경우 가격적으로 저렴하고 비폭발성이라는 커다란 장점이 있으나 R134a는 HFC 계열 열매체로 지구 온난화 효과가 매우 크므로 규제를 크게 받는 실정이다. 따라서 저폭발성이면서 지구온난화에 비교적 적은 양항을 미치지만 가격이 저렴하지 않은 HFO 계열 열매체의 경제성 확보를 위한 연구도 활발히 하는 것이 좋을 것으로 사료된다.

마지막으로 현재 Multiflash와 같은 하이드레이트 열역학 시뮬레이터에서 증류수 + R134a + CO₂ 혼합물의 하이드레이트 시뮬레이션이 지원되지 않으므로, 하이드레이트를 이용한 분리실험을 통해 확보한 물성 데이터를 바탕으로, 하이드레이트 열역학 시뮬레이션을 개발함으로써 시뮬레이션의 성능을 높이는 것이 가능할 것이다.

111

참고 문헌

- Rogers, H., Shale gas—the unfolding story. Oxford Review of Economic Policy, 2011. 27(1): p. 117-143.
- Kim, Y., Asian LNG market changes under low oil prices: prospects for trading hubs and a new price index. Geosystem Engineering, 2017. 20(3): p. 129–141.
- 3. Becker, R., *MARPOL 73/78: An Overview in International Environmental Enforcement.* Geo. Int'l Envtl. L. Rev., 1997. **10**: p. 625.
- Moridis, G.J., et al., Evaluation of the Gas Production Potential of Marine HydrateDeposits in the Ulleung Basin of the Korean East Sea. 2007, Ernest Orlando Lawrence Berkeley NationalLaboratory, Berkeley, CA (US).
- hoon Sohn, Y., et al., *Hydrate plug formation risk with varying watercut and inhibitor concentrations.* Chemical Engineering Science, 2015. 126: p. 711-718.
- 6. Kim, H., et al., *Hydrate risk management with aqueous ethylene glycol and electrolyte solutions in thermodynamically under-inhibition condition.* Chemical Engineering Science, 2017. **158**: p. 172–180.
- 7. Lisowski, E. and W. Czyżycki, *Transport and storage of LNG in container tanks.* Journal of KONES, 2011. **18**: p. 193-201.
- 8. Gómez, J.R., et al., *On board LNG reliquefaction technology: a comparative study.* Polish maritime research, 2013. **21**(1): p. 77-88.
- Kim, T.-W., et al., A study and design on tank container for fuel tank of LNG fueled ship. Journal of the Society of Naval Architects of Korea, 2012. 49(6): p. 504-511.
- 10. Jankowski, S., *Prospects for LNG in the south Baltic Sea region.* Zeszyty Naukowe/Akademia Morska w Szczecinie, 2013.
- 11. Lee, S., *Multi-parameter optimization of cold energy recovery in cascade Rankine cycle for LNG regasification using genetic algorithm.* Energy, 2017. **118**: p. 776–782.
- Aprea, C., A. Greco, and A. Maiorino, An experimental evaluation of the greenhouse effect in the substitution of R134a with CO2. Energy, 2012. 45(1): p. 753-761.
- Koh, D.Y., et al., Recovery of methane from gas hydrates intercalated within natural sediments using CO2 and a CO2/N2 gas mixture. ChemSusChem, 2012. 5(8): p. 1443-1448.
- 14. Carroll, J., *Natural gas hydrates: a guide for engineers*. 2020: Gulf Professional Publishing.
- 15. Sloan Jr, E.D., C.A. Koh, and C. Koh, *Clathrate hydrates of natural gases*. 2007: CRC press.
- Circone, S., et al., CO2 hydrate: synthesis, composition, structure, dissociation behavior, and a comparison to structure I CH4 hydrate. The Journal of Physical Chemistry B, 2003. 107(23): p. 5529–5539.
- 17. Torré, J.-P., et al., *CO2 enclathration in the presence of water-soluble hydrate promoters: hydrate phase equilibria and kinetic studies in quiescent conditions.* Chemical engineering science, 2012. **82**: p. 1–

13.

- Lee, H., et al., *Effect of HFC-134a as a promoter of CO2 hydrate: Phase equilibrium, dissociation enthalpy and kinetics.* Journal of Chemical & Engineering Data, 2017. 62(12): p. 4395-4400.
- 19. Brustad, S., K.-P. Løken, and J.G. Waalmann. *Hydrate Prevention* using MEG instead of MeOH: Impact of experience from major Norwegian developments on technology selection for injection and recovery of MEG. in Offshore technology conference. 2005. Offshore Technology Conference.
- 20. Sanford, E. and R. Alapati, *A new, field-proven, cost-effective solution for MEG regeneration unit issues in offshore Australia gas production.* The APPEA Journal, 2011. **51**(1): p. 193-200.
- 21. Kelland, M.A., *History of the development of low dosage hydrate inhibitors.* Energy & fuels, 2006. **20**(3): p. 825-847.
- Aman, Z.M., et al., Corrosion inhibitor interaction at hydrate-oil interfaces from differential scanning calorimetry measurements. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2014. 448: p. 81-87.
- 23. Kim, J., et al., *Synergistic hydrate inhibition of monoethylene glycol with poly (vinylcaprolactam) in thermodynamically underinhibited system.* The Journal of Physical Chemistry B, 2014. **118**(30): p. 9065–9075.
- 24. Hemmingsen, P.V., X. Li, and K. Kinnari. *Hydrate plugging potential in underinhibited systems.* in *Proceedings of the 6th international conference on gas hydrates.* 2008.
- 25. Li, X., P. Hemmingsen, and K. Kinnari. Use of under-inhibition in hydrate control strategies. in Proceedings of the 7th International Conference on Gas Hydrates. 2011.
- 26. Akhfash, M., et al., *Hydrate formation and particle distributions in gaswater systems.* Chemical Engineering Science, 2013. **104**: p. 177–188.
- Joshi, S.V., et al., *Experimental flowloop investigations of gas hydrate formation in high water cut systems.* Chemical Engineering Science, 2013. 97: p. 198-209.
- 28. Aman, Z.M., et al., *Methane hydrate bed formation in a visual autoclave: cold restart and Reynolds number dependence.* Journal of Chemical & Engineering Data, 2015. **60**(2): p. 409-417.
- 29. Mehta, A., et al. *Fulfilling the promise of low dosage hydrate inhibitors: journey from academic curiosity to successful field implementation.* in *Offshore Technology Conference.* 2002. Offshore Technology Conference.
- 30. Kashou, S., et al. *Gom export gas pipeline, hydrate plug detection and removal.* in *Offshore Technology Conference.* 2004. Offshore Technology Conference.
- Kane, M., A.P. Singh, and R. Hanssen. *Hydrates blockage experience* in a deepwater subsea dry gas pipeline: lessons learned. in Offshore Technology Conference. 2008. Offshore Technology Conference.
- 32. Zabaras, G. and A.P. Mehta. *Effectiveness of bullheading operations* for hydrate management in DVA and subsea wells. in Offshore

Technology Conference. 2004. Offshore Technology Conference.

- 33. Bilyeu, D. and T. Chen. *Clearing hydrate and wax blockages in a subsea flowline.* in *Offshore Technology Conference.* 2005. Offshore Technology Conference.
- Aman, Z.M., et al., Interfacial mechanisms governing cyclopentane clathrate hydrate adhesion/cohesion. Physical Chemistry Chemical Physics, 2011. 13(44): p. 19796-19806.
- Akhfash, M., et al., Gas hydrate plug formation in partially-dispersed water-oil systems. Chemical Engineering Science, 2016. 140: p. 337– 347.
- Akhfash, M., et al., Microscale Detection of Hydrate Blockage Onset in High-Pressure Gas-Water Systems. Energy & Fuels, 2017. 31(5): p. 4875-4885.
- Ding, L., et al., *Hydrate formation and plugging mechanisms in different gas-liquid flow patterns*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2017. 56(14): p. 4173-4184.
- Zhao, J., B. Wang, and A.K. Sum, *Dynamics of hydrate formation and deposition under pseudo multiphase flow.* AIChE Journal, 2017. 63(9): p. 4136–4146.
- Huo, Z., et al., *Hydrate plug prevention by anti-agglomeration.* Chemical Engineering Science, 2001. 56(17): p. 4979-4991.
- Phan-Thien, N. and D. Pham, *Differential multiphase models for polydispersed suspensions and particulate solids.* Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics, 1997. 72(2-3): p. 305-318.
- Park, J., et al., *Performance of polymer hydrogels incorporating thermodynamic and kinetic hydrate inhibitors.* Energy & Fuels, 2016.
 30(4): p. 2741-2750.
- 42. Turner, D.J., K.T. Miller, and E.D. Sloan, *Methane hydrate formation and an inward growing shell model in water-in-oil dispersions.* Chemical Engineering Science, 2009. **64**(18): p. 3996-4004.
- 43. Aman, Z.M., et al., *Micromechanical cohesion force measurements to determine cyclopentane hydrate interfacial properties.* Journal of colloid and interface science, 2012. **376**(1): p. 283–288.
- 44. Mimachi, H., et al., *Dissociation behaviors of methane hydrate formed from NaCl solutions.* Fluid Phase Equilibria, 2016. **413**: p. 22–27.
- 45. Ke, W., T.M. Svartaas, and D. Chen, *A review of gas hydrate nucleation theories and growth models.* Journal of Natural Gas Science and Engineering, 2019. **61**: p. 169–196.
- 46. Schinas, O. and M. Butler, *Feasibility and commercial considerations* of *LNG-fueled ships.* Ocean Engineering, 2016. **122**: p. 84–96.
- 47. Rogers, H.V., Asian LNG demand: key drivers and outlook. 2016.
- 48. Kidnay, A.J., W.R. Parrish, and D.G. McCartney, *Fundamentals of natural gas processing*. 2019: CRC press.
- 49. Yang, Y., et al. *Development of the world's largest above-ground full containment LNG storage tank.* in *23rd World Gas Conference, Amsterdam.* 2006.
- 50. Dobrota, D., B. Lalić, and I. Komar, *Problem of boil-off in LNG supply chain.* Transactions on maritime science, 2013. **2**(02): p. 91-100.

- Liu, C., et al., Thermodynamic-analysis-based design and operation for boil-off gas flare minimization at LNG receiving terminals. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2010. 49(16): p. 7412-7420.
- 52. Moon, J.W., et al. *Cryogenic refrigeration cycle for re-liquefaction of LNG boil-off gas.* 2007. International Cryocooler Conference.
- 53. Peters, W. and K. Hansen, *A GAS TURBINE-ELECTRIC PROPULSION* SYSTEM FOR AN LNG CARRIER. 1979.
- 54. 이진광, 임원섭, and 장광필, *LNG 운반선 추진 시스템의 동향과 효율 평 가.* 한국에너지학회 학술발표회, 2014: p. 76-76.
- Pellegrini, L.A., et al., *LNG technology: the weathering in above-ground storage tanks.* Industrial & Engineering Chemistry Research, 2014. 53(10): p. 3931-3937.
- 56. HYSYS, A., *A user guide manual.* Burlington, MA: Aspen Technology, 2006.
- 57. Kang, M., et al., *Experimental investigation of thermal stratification in cryogenic tanks*. Experimental Thermal and Fluid Science, 2018. 96: p. 371–382.
- 58. Group, G.T.S., *Rollover in LNG Storage Tanks*. 2015, Technical report.
- 59. Bashiri, A. and L. Fatehnejad, *Modeling and simulation of rollover in LNG storage tanks.* International Gas Union, 2006.
- 60. Secretariat, U.N.F.C.o.C.C., *United Nations framework convention on climate change*. 1992: UNFCCC New York.
- 61. Frimm, F.C., J.R.K. De Laender, and L.F.L. Cappoen, *Method and apparatus for offshore LNG regasification*. 2003, Google Patents.
- 62. Han, H., J.H. Lee, and Y.S. Kim. *Design development of FSRU from LNG carrier and FPSO construction experiences.* in *Offshore Technology Conference.* 2002. Offshore Technology Conference.
- 63. Songhurst, B., *The outlook for floating storage and regasification units (FSRUs).* 2017.
- 64. Solberg, E.L., *A comparative Analysis of Propane and Ethylene Glycol as Intermediate Fluid in a LNG Regasification System.* 2015, NTNU.
- 65. 이춘식, et al., *프로판을 적용한 간접식 LNG 제기화 플랜트 개념설계.* 한국가스학회 학술대회논문집, 2017: p. 66-66.
- 66. 이춘식, et al., *LNG FSRU 에 적용되는 간접식 재기화 공정에서 프로판 의 열전달 특성 분석.* 한국가스학회 학술대회논문집, 2017: p. 129-129.
- 67. Jaubert, J.-N. and F. Mutelet, *VLE predictions with the Peng-Robinson* equation of state and temperature dependent kij calculated through a group contribution method. Fluid Phase Equilibria, 2004. **224**(2): p. 285-304.
- Bell, I.H. and E.W. Lemmon, Automatic fitting of binary interaction parameters for multi-fluid Helmholtz-energy-explicit mixture models. Journal of Chemical & Engineering Data, 2016. 61(11): p. 3752-3760.
- 69. Xue, F., Y. Chen, and Y. Ju, *Design and optimization of a novel* cryogenic Rankine power generation system employing binary and ternary mixtures as working fluids based on the cold exergy utilization of liquefied natural gas (LNG). Energy, 2017. **138**: p. 706–720.
- 70. Patel, D., et al., LNG vaporizer selection based on site ambient

conditions. Proceedings of the LNG, 2013. 17: p. 16-19.

- 71. 이윤호, 김유택, and 강호근, LNG-FSRU 용 재기화 시스템의 열원 온도 및 기화성능의 변동에 따른 시스템 특성분석. 한국마린엔지니어링학회 지, 2014. 38(6): p. 625-631.
- 72. Jung, S.K., et al., *Non-explosive mixed refrigerant for re-liquefying device in system for supplying fuel to high-pressure natural gas injection engine*. 2014, Google Patents.
- 73. Papasavva, S., et al., *Ab initio calculations of vibrational frequencies and infrared intensities for global warming potential of CFC substitutes: CF3CH2F (HFC-134a).* The Journal of Physical Chemistry, 1995. **99**(11): p. 3438-3443.
- 74. 유태종, HFO 냉매를 사용한 저폭발성 친환경 LNG 선박 BOG 재액화 공정에 관한 연구. 2020, 서울대학교 대학원.
- 75. Arami-Niya, A., et al., *Measurement and modelling of the thermodynamic properties of carbon dioxide mixtures with HFO-1234yf, HFC-125, HFC-134a, and HFC-32: vapour-liquid equilibrium, density, and heat capacity.* International Journal of Refrigeration, 2020.
- 76. 이지현, et al., 선박의 직접 이산화탄소 포집기술 타당성 분석. 에너지기 후변화학회지, 2015. 10(2): p. 77-94.
- 77. Seo, Y., et al., *Comparison of CO2 liquefaction pressures for shipbased carbon capture and storage (CCS) chain.* International Journal of Greenhouse Gas Control, 2016. **52**: p. 1–12.
- Xu, G., et al., An improved CO2 separation and purification system based on cryogenic separation and distillation theory. Energies, 2014. 7(5): p. 3484–3502.
- 79. Ricaurte, M., et al., CO2 removal from a CO2-CH4 gas mixture by clathrate hydrate formation using THF and SDS as water-soluble hydrate promoters. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2013. 52(2): p. 899-910.
- 80. Lee, H. and S.-P. Kang, *Method for separation of gas constituents employing hydrate promoter.* 2003, Google Patents.
- 81. Seo, Y., et al., *A new method for separating HFC-134a from gas mixtures using clathrate hydrate formation.* Environmental science & technology, 2004. **38**(17): p. 4635-4639.
- 82. Nagata, T., et al., An analysis of gas separation processes of HFC-134a from gaseous mixtures with nitrogen—Comparison of two types of gas separation methods, liquefaction and hydrate-based methods, in terms of the equilibrium recovery ratio. Separation and Purification Technology, 2009. **64**(3): p. 351-356.
- Hashimoto, S., et al., *Three-phase equilibrium relations and hydrate dissociation enthalpies for hydrofluorocarbon hydrate systems: HFC-134a,-125, and-143a hydrates.* Journal of Chemical & Engineering Data, 2010. 55(11): p. 4951-4955.
- 84. Udachin, K.A., C.I. Ratcliffe, and J.A. Ripmeester, *Structure, composition, and thermal expansion of CO2 hydrate from single crystal X-ray diffraction measurements.* The journal of physical chemistry B, 2001. **105**(19): p. 4200-4204.
- 85. Sloan, E.D., Clathrate hydrates: the other common solid water phase.

Industrial & Engineering Chemistry Research, 2000. **39**(9): p. 3123-3129.

Abstract

Experimental Research and Modeling of Operation Units for NG Production, LNG Storage and Regasification

Young Hoon Sohn

Department of Naval Architecture and Ocean Engineering

The Graduate School

Seoul National University

This study deals with the unit operation system for natural gas production, storage, and regasification. A total of four topics were covered in this study, which consisted of production, storage, regasification process, and separation of heat medium used for regasification. First, when producing natural gas from offshore, a method of efficiently producing hydrocarbons without plugging by clathrate hydrate from a high-pressure gas field containing condensate was studied. The thermodynamic inhibitor (Thermodynamic Hydrate Inhibitor, THI) Mono-Ethylene Glycol and the kinetic inhibitor (Kinetic Hydrate Inhibitor, KHI) PVCap are combined with 10wt% and 0.4wt%, respectively. Inhibitors were made and their performance and efficiency were studied. The produced natural gas was stored in a vacuum insulating tank at -160°C. When LNG is stored in a high-insulation tank, inevitably, boil-off gas (BOG) is generated. As the storage period of LNG increases and the generation of BOG increases, the composition of LNG and BOG changes (LNG Aging or Weathering effect). For efficient and correct design of an LNG fueled ship or BOG reliquefaction process that utilizes BOG, it is important to track the quality change of the BOG. In this study, BOG composition of LNG contained in a 50m³ vacuum insulated tank was measured, and the process of change was traced. In addition, these changes were implemented and compared using thermodynamic simulation software. As a result, a simulation environment like an actual experiment was created using dynamic simulation. To use LNG, a regasification process is required, and the air vaporizer used on onshore has a disadvantage of having a very large volume instead of simple structure by exchanging heat with the atmosphere. Since it is difficult to use such a heat exchanger in a space-constrained place such as an offshore environment, LNG has been vaporized through direct heat exchange with sea water rather than air. However, because this method has several problems in terms of corrosion, icing and management, studies have been conducted on the indirect regasification process through LNG-heat medium-seawater. In this study, R134a + CO_2 mixed heat medium suitable for LNG regasification was targeted, and the thermodynamic properties of this mixed heat medium – bubble point and VLE composition were measured. In addition, based on this physical property data, tuning of the binary interaction parameter used in the simulator was performed, so that the simulation was operated close to the experiment in CO_2 8 to 32 mol%. Currently, since the mixed heating mediums R134a and CO_2 are both severe greenhouse gases, recovery is especially important. Therefore, this study sought to separate two components using hydrate, and performed fundamental analysis such as separation efficiency for hydrates made of R134a and CO_2 , hydrate phase equilibrium, and structural analysis through X-ray diffraction analysis. And proposed a separation process through 3-stage hydrate formation.

Keywords: Gas hydrates, Flow Assurance, Monoethylene Glycol, Process Design, Mixed refrigerant, Separation, LNG Storage Student Number: 2016-30256





공학박사 학위논문

천연가스 생산, 액화천연가스 저장 및 재기화를 위한 운영 유닛에 대한 모델링 및 실험적 연구

Experimental Research and Modeling of Operation Units for NG Production, LNG Storage and Regasification

2020년 8월 서울대학교 대학원 조선해양공학과 손 영 훈

천연가스 생산, 액화천연가스 저장 및 재기화를 위한 운영 유닛에 대한 모델링 및 실험적 연구

지도 교수 서 유 택

이 논문을 공학박사 학위논문으로 제출함 2020 년 8월

> 서울대학교 대학원 조선해양공학과 손영훈

손영훈의 공학박사 학위논문을 인준함 2020년 7월

위육	원 장	남보우	(인)
부위	원장	서유택	(인)
위	원	임영섭	(인)
위	원	고민수	(인)
위	원	서용원	(인)

초 록

본 연구는 천연가스 생산 및 보관, 재기화에 관한 유닛 오퍼레이션 시스템을 다룬다. 본 연구에서 다룬 주제는 총 4개로, 생산, 저장, 재기화 공정 및 재기화에 활용된 열매체의 분리로 이루어져 있다. 먼저 천연가스를 생산할 때, 컨덴세이트가 포함된 고압 가스전으로부터 하이드레이트에 의한 플러깅없이 효율적으로 탄화수소를 생산하는 방법을 연구했다. 열역학적 저해제 (Thermodynamic Hydrate Inhibitor, THI)인 Mono-Ethylene Glycol과 동역학적 저해제(Kinetic Hydrate Inhibitor, KHI)인 PVCap을 각각 10wt%와 0.4wt% 배합하여 하이드레이트의 생성을 최대 30시간동안 억제할 수 있는 시너지 억제제를 만들고 그 성능과 효율성을 연구하였다. 이렇게 생산된 천연가스는 -160℃로 단열 탱크에 저장한다. LNG를 고단열 탱크에 저장하면 필연적으로 Boiloff Gas(BOG)가 발생하는데, LNG의 보관기간이 길어지면서 BOG의 발생이 길어지면 LNG와 BOG의 조성이 변하게 된다(LNG Aging or Weathering effect). BOG를 활용하는 LNG 추진선 혹은 BOG 재액화 공정의 효율적이고 올바른 설계를 위해선 이 때 발생하는 BOG의 질적 변화를 추적하는 것이 중요하다. 본 연구에선 50m³의 진공단열 탱크에 담긴 LNG의 BOG 발생 조성을 측정하고, 그 변화과정을 추적하였다. 또한, 이러한 변화과정을 열역학 시뮬레이션 소프트웨어를 이용하여 구현하고 비교하였다. 그 결과, 동적 시뮬레이션을 이용하여 실제 실험과 유사한 시뮬레이션 환경을 만들었다. LNG를 실제로 사용하기 위해선 재기화 과정이 필요한데, 육상에서 사용하는 공기 기화기는 대기와 열교환을 하여 구조가 간단한 대신 부피가 매우 크다는 단점이 있다. 해상환경과 같이 공간의 제약이 있는 곳에서는 이러한 열교환기를 사용하기 어려우므로, 해상에서는 공기가 아닌 해수와의 직접 열교환을 통해 LNG를 재기화하여 활용해왔다. 그러나 이 방법은 부식이나 관리 측면에서

i

여러 문제가 있기 때문에, LNG - 열매체 - 해수를 거치는 간접식 재기화 공정에 관한 연구가 진행되어왔다. 본 연구에서는 LNG 재기화에 적합한 R134a + CO₂ 혼합 열매체를 대상으로 하였고, 이 혼합 열매체의 열역학적 물성 - 기포점 및 기액평형(VLE) 조성을 측정하였다. 본 연구에서 Peng-Robinson 상태방정식(Peng-Robinson Equation of State)를 사용하였으며, 실제값과 이론적인 계산값이 잘 일치함을 보여주었다. 그리고, 이산화탄소의 농도를 8 ~ 32 mol%로 변경하면서 K_{ii}(Peng-Robinson 방정식의 열역학적 매개변수)는 이산화탄소 농도의 식으로 나타내어 정확도를 더 증가시켰다. 이 때 사용된 혼합 열매체인 R134a와 CO2는 모두 온실가스이므로, 적절한 방법으로 분리 및 회수하는 것이 매우 중요하다. 따라서 본 연구에서는 하이드레이트를 이용하여 두 성분을 분리하는 방법에 대해 모색했고, R134a와 CO2로 만들어지는 하이드레이트에 대한 분리효율, 하이드레이트 상평형 및 엑스선 회절 분석을 통한 구조 분석등의 기본적인 분석을 수행하였고, 3단 하이드레이트 형성을 통한 분리공정을 제안하였다.

주요어 : Clathrate hydrate, Synergistic inhibition, LNG storage, LNG regasification, Mixed refrigerant, Separation process 학 번: 2016-30256

초	록i
丑	목차v 리 모카
1.	음 즉사
	1.1. 연구의 배경1
2	1.2. 연구의 내용
<u>트</u>	생성에 미치는 영향 연구
	2.1. 연구의 배경
	2.2. 실험 자치 개요
	2.2.2. 실험 재료와 실험 과정10
	2.3. 실험 결과 및 토의16 2.3.1. 콜드 리스타트 실험 동안의 하이드레이트 막힘(blockage)
	형성16
	2.3.2. MEG 가 포함된 under-inhibition 조건이 하이드레이트 막힘 형성에 미치는 영향20
	2.3.3. 콜드 리스타트 작업에서 KHI를 첨가했을 때 나타나는 효과 29
	91 처여가스 새사 마히 의허드 과리 이야 36
3.	LNG 저장 : LNG에서 발생하는 Boil-off 가스에 의한 LNG 에
6)	징(aging) 현상에 관한 연구
	3.1. 연구의 매경
	3.2.2. 공정열역학 동적 시뮬레이션
	3.3. 실험 결과 및 동적 시뮬레이션 결과 비교
	3.3.2. 실험 결과 및 시뮬레이션 비교48
4. 션	3.4. LNG 에이징(aging) 연구 요약
	4.2. 실험 과정

4.4.1. Low-CO₂ 케이스의 기포점 및 VLE 측정 결과 및 BIP 4.4.2. Mid-CO₂ 케이스의 기포점 및 VLE 측정 결과 및 BIP 보정 4.4.3. High-CO₂ 케이스의 기포점 및 VLE 측정 결과 및 BIP 4.5. LNG 재기화공정의 최적화를 위한 물성측정 요약......81 5. 폐열매체 분리 : 하이드레이트를 활용한 R134a + CO₂의 분리 5.2.3. 저온 엑스선 회절을 통한 하이드레이트 구조 측정..........92 5.2.4. 하이드레이트를 이용한 R134a 와 CO₂의 분리 성능 실험93 5.3.3. 하이드레이트를 이용한 R134a + CO₂ 가스 분리 성능 실험 5.4. R134a + CO₂의 하이드레이트에 의한 분리와 액화에 의한 분리 효율 비교102 6. 결론 및 제언......108 참고 문헌......112

표 목차

Table 1. Various experimental conditions at watercut 60%......12 Table 2. Hydrate growth results of water + decane mixture according to RPM. (Experimental results are averages of 3 experiments, and values in Table 3. Hydrate growth results of MEG 20.0 wt% aqueous solution + decane mixture according to RPM. (Experimental results are averages of 3 Table 4. Hydrate growth results of MEG 10.0 wt% aqueous solution + decane mixture according to RPM. (Experimental results are averages of 3 experiments, and values in parentheses are standard deviations.)......25 Table 5. Hydrate growth results of PVCap 0.4wt% aqueous solution + decane mixture according to RPM. (Experimental results are averages of 3 Table 6. Hydrate growth results of (MEG 10.0 wt% + PVCap 0.4 wt% aqueous solution) + decane mixture according to RPM. (Experimental results are averages of 3 experiments, and values in parentheses are standard

 Table 10. LNG composition used in simulation.
 67

Table 11. Required flow rate of heat medium to vaporize same condition of Table 12. R134a:CO₂ (8.38 mol%) results of bubble point before and after BIP calibration.....71 Table 13. R134a:CO₂ (8.38 mol%) results of VLE(PTy) before and after BIP calibration......73 Table 14. R134a:CO₂ (16.6 mol%) results of VLE(PTy) before and after BIP calibration.....75 Table 15. R134a:CO₂(18.4 mol%) results of bubble point before and after BIP calibration.....76 Table 16. R134a:CO₂(18.4 mol%) results of VLE(PTy) before and after BIP calibration.....77 Table 17. R134a:CO₂(31.6 mol%) results of bubble point before and after BIP calibration......79 Table 18. R134a:CO₂(31.6 mol%) results of VLE(PTy) before and after BIP Table 19. R134a:CO₂ mixed heat medium at 18.4 mol% – required flow rate and temperature change of each EoS for seawater heat exchange diagram.

		83
Table 20.	. Water + R134a + CO ₂ phase equilibrium data of hydrate	95
Table 21.	Compositional analysis results of R134a + CO ₂ hydrate	99

그림 목차

Figure 1. Example when the shut-in and cold restart operations are performed at 400 rpm. (a) Tracking changes in temperature and pressure. (b) The rate of hydrate formation and the torque applied to the stirrer......13 Figure 2. Phase observation results when mixing at 200, 400, 600 rpm in a water + decane watercut 60% mixture. The liquid dyed in green is decane. Figure 3.(a) Hydrate formation curves of water + decane mixture. Hydrate growth rate and relative torque according to hydrate fraction. (b) 200 rpm, (c) Figure 4. Changes in the hydrate formation curve according to the temperature and pressure conditions of the fluid used in the experiment and Figure 5.(a) Hydrate formation curves for MEG 20.0 wt% aqueous solution + decane mixture at 400, 600 rpm. Hydrate growth rate and relative torque according to hydrate fraction. (b) 400 rpm, (c) 600 rpm.23 Figure 6.(a) Hydrate formation curves of MEG 10wt% aqueous solution + decane mixture. Hydrate growth rate and relative torque according to hydrate fraction. (b) 200 rpm, (c) 400 rpm, (d) 600 rpm......25 Figure 7. Molecular structure changes that occur during hydrate formation (top) and molecular structure changes that occur when hydrates form in MEG Figure 8.(a) Hydrate formation curves of 0.4 wt% aqueous solution of PVCap + decane mixture at 200, 400, 600 rpm. Hydrate growth rate and relative torque according to hydrate fraction. (b) 200 rpm, (c) 400 rpm, (d) 600 rpm. Figure 9.(a) Hydrate formation curves of MEG 10.0 wt% + PVCap 0.4 wt% aqueous solution + decane mixture. Hydrate growth rate and relative torque according to hydrate fraction. (b) 200 rpm, (c) 400 rpm, (d) 600 rpm. 34 Figure 10. Visual observation of cold restart at 600 rpm. (MEG 10.0 wt% + Figure 11. Visual observation of cold restart at 600 rpm. PVCap 0.4 wt% + Figure 13. Overview of BOG, LNG sampling system for 50m³ LNG storage Figure 16. Conceptual diagram of non-equilibrium model used in dynamic

Figure 17. Diagram when BOG and LNG stratification occurs in LNG. [58]47 Figure 18. Changes in LNG temperature and BOG generation according to the Figure 19. BOG composition change result when U-value is unchanged. 49 Figure 20. LNG liquid level and temperature results when U-value is Figure 21. Results of BOG composition with U-value doubled......50 Figure 22. Results of LNG level and temperature with U-value doubled..50 Figure 24. Comparison of LNG composition change and simulation calculation result with BOG generation......53 Figure 25. 30 mL reactor for VLE and bubble point measurements. Ethanol bath for low temperature experiments......57 Figure 26. R134a:CO₂ 31.6 mol% Bubble point measurement result - The difference between the experimental value (point) and the simulation (solid Figure 27. Flowchart of BIP calibration algorithm60 Figure 29. Volume change of syringe pump after mixing of heat medium 62 Figure 30. Measurement of bubble point using pressure change according to Figure 31. Example of R134a + CO₂ 35 mol% mixture analyzed by GC. ..65 Figure 32. Diagram of LNG regasification system using a process Figure 33. R134a:CO₂ 18 mol% heat flow diagram for seawater – Mixed Heat Figure 34. Graph comparing the bubble point experiment (point) and the simulation result (solid red line) after BIP calibration of R134a:CO₂ (8.38 mol%). The solid black line is a graph of the simulation results before calibration.....71 Figure 35. Graph comparing the bubble point experiment (point) and the simulation result (solid red line) after BIP calibration of R134a:CO₂ (18.4 mol%). The solid black line is a graph of the simulation results before Figure 36. Graph comparing the bubble point experiment (point) and the simulation result (solid red line) after BIP calibration of $R134a:CO_2$ (31.6 mol%). The solid black line is a graph of the simulation results before calibration......79 Figure 37. R134a:CO₂ 18.4 mol% results of heat flow diagram on seawater-Mixed Heat Medium heat exchanger. Comparison on PR, GERG-2008

Figure 38. Change and regression of BIP according to the molar fraction of Figure 39. Error rate of all physical property measured values and experimental values according to temperature after performing calibration in Figure 40. Error rate of all physical property measured values and experimental values according to temperature after performing calibration in Figure 41. Schematic diagram of the 360 mL reactor used in the experiment. Figure 42. Hydrate formation and dissociation curves during the $H-L_W-V$ phase equilibrium experiment of a R134a + CO_2 86.4 mol% mixed gas....91 Figure 43. Feed composition measurement example of R134a + CO₂ 35 mol%. Figure 44. Results of Water + R134a + CO₂ hydrate phase equilibrium. For comparison, literature data of Lee et al. was cited......95 Figure 45. XRD structure analysis results of R134a + CO₂ hydrate. (a) CO₂ 22 mol%, (b) 55 mol%, (c) 89 mol%......97 Figure 46. CO₂ composition of feed and hydrate residual CO₂ composition Figure 47. McCabe-Thiele graph showing the separation performance of R134a + CO_2 hydrate at 1°C......100 Figure 48. Pressure-composition (p-x) diagram of R134a + CO₂ hydrate at Figure 49. Pressure-composition phase diagram for liquid-gas equilibrium of R134a + CO₂ mixture at 1°C......103 Figure 50. Comparison of recovery ratio at various pressure conditions when separating the R134a+CO₂ mixture into hydrate at 1°C and liquefaction.104 Figure 51. Comparison of recovery ratio at 12.9 bar when separating the R134a+CO₂ mixture into hydrate at 1°C and liquefaction.105 Figure 52. Comparison of recovery ratio at 8.1 bar when separating the R134a+CO₂ mixture into hydrate at 1°C and liquefaction......105 Figure 53. Schematic diagram of separation via hydrate of R134a + CO₂

1. 서 론

1.1. 연구의 배경

최근 에너지의 생태계가 저유가 시장이 되면서 셰일가스를 필두로 한 천연가스의 비중이 늘고 있다. 이는 2000년 이후로 꾸준히 셰일가스 시추를 연구한 미국이 천연가스 생산 비중이 매우 크게 증가하는 데에 있다. [1] 이에 따라 아시아에서는 2010년 경까지 해양플랫폼에 주력하던 체제에서, 점차 LNG 관련 선박에 투자하는 트렌드로 바뀌어 가고 있는 추세이다. [2] 이에 따라 국내 조선해양업계도 LNG 선박 관련 연구에 집중하고 있다. 뿐만 아니라, 기존 해양 선박의 경우 중질유를 사용하여 환경오염이 심각했지만, 국제적인 환경오염 규제가 강화되면서 선박에서 사용할 수 있는 해양 수질, 해양 대기오염 등을 환경협약인 MARPOL 73/78로 규제하고 있다. [3] 이에 대한 대응방안으로 LNG 추진선이 떠오르고, 에너지 주체가 LNG로 옮겨오는 등 최근 LNG를 활용하는 연구가 활발히 이루어지고 있다.

생산에 관하여는, 천연가스를 대부분 하이드레이트 막힘(plugging)의 위험도가 낮은 육상 셰일가스에서 채취하지만, 동해 가스전 등 해양에서 시추하는 천연가스도 적지 않다. [4] 이러한 경우 천연가스 생산이 100 bar 이상 고압에서 이루어지게 되고, 생산과정에서 물이 함께 생산배관을 통해 생산되면서 슬러깅(slugging) 문제와 함께 저온 고압에서 쉽게 생성되는 하이드레이트에 의한 막힘(plugging) 문제 또한 무시할 수 없다. 정상상태 생산중에는 레저버(reservoir)에서 올라오는 가스가 매우 뜨거우므로 가스 하이드레이트가 잘 생성되지 않을 수 있으나, 안전점검 혹은 사고 등을 이유로 정지(shut-in) 후 콜드 리스타트를 하는 경우 정상상태일 때 보다 하이드레이트의 생성속도가 매우 클 수 있기 때문에 배관 파열 등의 위험이 높다. 이러한 상황을 피하기 위해서 산업계에서는 MEG(Mono-Ethylene Glycol, 이하 MEG)를 과량 주입하는 방법을 택한다. [5] 이 방법은 하이드레이트 위험을 확실히 회피할 수 있지만, 그러기 위해 주입해야 하는 MEG의 양이 너무 많아짐에 따라 MEG 재생 유닛 또한 필요 이상으로 거대 해져야 한다는 단점이 있다. 이에 주입되는 MEG의 양을 줄이고자 하는 연구가 지속되고 있고, 이러한 컨셉을 under-inhibition 컨셉이라고 부른다. Under-
inhibition 컨셉은 MEG의 주입을 감소시켜 하이드레이트가 완전히 생성이 되지 않는 양에서 일정 부분 생성을 허용하고, 대신 생성된 하이드레이트를 처리하기 용이한 탑사이드(topside)로 이동시켜서 처리하고자 하는 컨셉이다. [6]

이렇게 생산된 메탄 위주의 천연가스는 액화하여 밀도가 600배 높은 LNG의 형태로 저장된다. 이 때 천연가스의 온도는 상압에서 -160℃의 극저온의 상태를 유지해야하기 때문에, 저장 탱크의 단열이 매우 중요하다. [7] 아무리 단열 성능이 우수하더라도, 현재의 기술로 BOG(Boil-off Gas)를 완전히 차단하는 것은 불가능하다. 그래서 BOG가 발생된다. 일반적으로 LNG 캐리어의 경우 0.15 vol%/day의 BOG가 발생한다. 본 연구에서 발생하는 BOG는 실험결과에 따르면 무시하기 어려운 수치이다. 따라서 이렇게 발생하는 BOG를 회수하거나 이용하기 위해 많은 연구가 이뤄졌고, 가장 많이 쓰이는 방법은 액체질소와의 열교환을 통한 재액화이다. [8] 해상의 경우 기존의 방식은 재액화 시스템이었지만, 최근 LNG 추진선의 개발과 함께 BOG를 LNG 추진선의 연료로 활용하고자 하는 연구가 국내 조선업계에서도 활발히 연구되고 있다. [9] LNG를 선박의 추진연료로 활용하면 질소산화물(NOx)와 황산화물이 각각 90, 100%까지 저감이 가능하고, 대표적 온실가스인 이산화탄소(CO2)의 배출이 15~20% 줄어든다고 알려져 있다. [10] LNG 탱크에서 발생하는 BOG의 조성은 시간에 따라 변한다. 이러한 조성의 변화는 공정 설계에서 압축기의 설계 등에 영향을 주므로, 불필요한 과설계를 막기 위해 정확한 추적과 연구가 필요하다.

이러한 LNG 추진선을 작동할 때, 자연적으로 발생하는 BOG 발생량만으로는 충분한 열량이 되지 않기 때문에 추가적으로 LNG 추진선에는 LNG 재기화장치가 필요하다. 이 재기화 장치의 열매체로서 우수한 열전달 성능으로 프로판이 많이 사용되어 왔지만, [11] 해상에서 프로판을 적용하기에는 폭발 위험도로 인해 사용하기 어렵다. 해상에서는 해수와의 직접 열교환을 통한 직접 재기화를 사용하기도 한다. 이러한 방법은 열교환기의 설계에 매우 주의해야 하며, 해수 방출로 인한 환경 문제(해수의 배출구의 온도차)가 있다. 따라서 LNG와 냉매와 열교환하여 재기화 시키고, 액화된 냉매를 해수와 열교환하는 방식의 간접식 재기화장치에 대한 연구도 진행되어왔다. 이 간접식 재기화 장치의 경우는 적절한 냉매가 선정되지 못하면 해수와 냉매의 열교환 과정에서 온도 교차 현상(temperature cross)가 형성되어 열교환이 제대로 되지 않을 수 있다. 온도 교차 현상(temperature cross)란 뜨거운 유체와 차가운 유체가 열교환을 할 때, 열교환 후 차가운 유체의 온도가 뜨거운 유체보다 높은 상황을 의미한다. 이러한 상황을 피하기 위해 산업계에서는 혼합 유체를 제작하여 열교환 선도에 일정한 기울기를 부여하여 온도 교차 현상(temperature cross)이 없는 열교환기를 연구하고 있다. 폭발성이 없고, 가격이 저렴하며, 그리고 유출되더라도 인체에 무해한 특성을 지닌 R134a와 CO₂ 혼합물을 활용한 간접식 재기화 공정 시스템에 대하여 연구하고자 한다.

R134a와 CO2 혼합 열매체의 단점은 적절한 처리 없이 방출될 경우 심각한 지구 온난화 문제를 초래할 수 있다. [12] 그래서 적절한 회수가 필요하다. 적절한 회수기술로서 하이드레이트를 활용하고자 한다. 하이드레이트를 이용하여 이산화탄소 혹은 R134a를 포집하는 기술은 이전에도 많이 연구되어 왔고, 국내의 경우 동해 하이드레이트 가스전에 메탄과 이산화탄소를 치환하는 연구가 활발히 진행되면서 많은 연구가 되어왔다. [13] 가스 하이드레이트를 이용한 분리의 대표적인 이점으로는 작동 온도와 압력이 낮아 운용비용이 상대적으로 저렴하다는 것이다. 가스 하이드레이트(clathrate hydrate)는 물분자의 격자로 이루어진 방에 객체 분자(guest molecule)로 존재하면서 생기는 고체 물질이다. 주로 저온, 고압 환경에서 생성되고, [14] 객체 분자의 종류에 따라 크게 구조-I, II, H의 형태로 분류된다. [15] 메탄이나 이산화탄소 하이드레이트의 경우 구조-I의 하이드레이트로 분류되는데, 구조-I 하이드레이트의 경우 증기압이 높은 분자들로 구성되는 경우가 대부분이므로 비교적 상평형 압력이 높아 하이드레이트가 잘 생성되지 않는다는 특징이 있다. [16] 하이드레이트가 쉽게 생성되도록 프로모터(promoter)를 첨가하기도 하는데, 실험실에서 많이 사용하는 대표적인 하이드레이트 프로모터(promoter)로는 THF (Tetrahydrofuran)가 있다. [17] 본 연구의 경우, R134a가 하이드레이트 프로모터(promoter)의 역할을 할 것이다. 하이드레이트 프로모터(promoter)의 특징은 하이드레이트 생성 압력이 굉장히 낮기 때문에, 하이드레이트의 구조를 구조-II로 전이함과 동시에 혼합물의 하이드레이트 생성 압력을 크게 떨어트린다. [18] Lee et al. 이 연구한 바에 따르면 R134a와 CO2의 혼합물의 경우 R134a를 2 mol%만 섞어도 하이드레이트 생성 압력을 40bar에서 18bar까지 떨어트릴 수 있다(283K 기준). [18] R134a와 CO2의 혼합물을 객체 분자로 하는

하이드레이트에 관한 연구는 매우 부족하므로, 구조 분석, 상평형 측정 등에 대한 기초 연구가 필요하다. 실제로 멀티플래시(Multiflash)와 같은 하이드레이트용 열역학 시뮬레이터에서는 R134a를 포함한 하이드레이트 정보를 얻을 수 없다.

1.2. 연구의 내용

본 연구는 LNG의 운용에 사용되는 시스템들을 다룬다. 크게 네가지 연구 주제로 구성되어 있으며, NG의 생산, LNG 저장, 재기화 및 재기화에 사용된 열매체의 분리이다. 첫번째 주제는 천연가스 생산에 있어 하이드레이트에 의한 배관이 막히는 것을 최소화할 수 있는 저해제에 대한 연구이다. MEG와 PVCap이 각각 농도에 따라 하이드레이트 생성에 미치는 영향에 대해 평가하였다. 또한 두 저해제가 함께 사용되었을 때 나타나는 시너지 억제 효과에 대해서도 연구하였다. 본 주제에서는 하이드레이트 생성속도와 하이드레이트 생성에 따른 교반기의 토크의 변화를 보면서, 하이드레이트가 생성됨에 따라 흐름 유동성을 평가하였다. 특히 MEG와 PVCap이 섞이면서 일어나는 시너지 효과와 PVCap에 의해 하이드레이트 생성속도가 억제되는 효과를 알아보았다.

두번째 주제에서는 LNG를 보관하는 50m³ 진공단열 탱크에서 BOG(Boil-off Gas)가 발생할 때 일어나는 조성 변화를 GC(Gas chromatography)를 사용하여 BOG의 조성을 실시간으로 확인하였다. 50m³ 탱크에 LNG를 주입한 직후부터 탱크의 압력을 0.08 barg로 고정하고, BOG의 조성변화(메탄과 질소)를 실시간 측정하였다. 또한, LNG의 조성변화를 주기적으로 측정하였다. 측정된 조성 정보, 탱크 내부 온도, 액체 수위의 변화를 분석하기 위해서 Aspen HYSYS를 이용하여 모델링을 구성하였다. LNG의 조성 변화는 동적 시뮬레이션을 이용하여 구현하여, 실제 실험결과와 모델링 결과를 비교·분석하였다.

세번째 주제는 LNG 간접식 재기화 공정에 대하여 다룬 것이다. 간접식 재기화 공정에 사용되는 열매체에 대하여 효율적인 열교환을 일으키는 혼합 열매체의 조성비를 찾고, 다양한 조성비에서 시뮬레이션의 정확도를 향상시키고자 하였다. R134a와 CO₂를 혼합한 열매체를 실험대상으로 하였고, CO₂의 조성비를 기준으로 세가지 케이스로 나누어서 실험을 진행하였다. 각 실험에서는 30mL 밀폐 반응기를 이용하여 VLE를 확보하기 위해 PTy를 측정하고, 동일 장비로 기포점을 측정하였다. VLE의 경우 -35 ~ 15℃에서 10℃ 간격으로 기체상의 조성을 측정하고, 기포점의 경우 동일 온도 범위에서 5℃ 간격으로 측정하여 물성 데이터를 확보하였다. 확보된 VLE 및 기포점 데이터를 활용하여 R134a + CO₂ 시스템에서 Peng-Robinson 상태방정식의 BIP(Binary Interaction Parameter)인 K_{ij}값을 찾았다.

비번째 주제는 하이드레이트를 이용하여 R134a와 CO₂를 분리하는 방법에 대한 연구이다. R134a + CO₂ 시스템의 다양한 조성에서, 하이드레이트 형성조건을 평가하였다. 저온 엑스선 회절 분석을 수행하여 조성에 따른 하이드레이트의 구조를 연구하였다. 분리성능 실험을 위해 360mL 배치 반응기에 물을 30mL 첨가한 뒤,R134a와 CO₂를 혼합한 열매체의 기체상을 가압하고 하이드레이트를 생성시킨 뒤, 남은 기체상을 GC를 이용하여 측정함으로써 분리성능을 평가하였다. 마지막으로 분리 곡선을 그리고, 최대 3단에서 분리가 가능한 분리 공정의 개략도를 제안하였다.

2.NG 생산 : 콜드 리스타트 운영에 서 MEG와 KHI가 하이드레이트 생성 에 미치는 영향 연구

2.1. 연구의 배경

가스 하이드레이트는 비화학량적 크리스탈 화합물(nonstoichiometric crystalline coumpounds)로, 주체 분자로 물 분자들이 격자를 이루고 그 안에 객체 분자 - 주로 메탄, 에탄, 프로판, 부탄과 같은 석유 화합물 -이 객체 분자로 이루어져 있다. [15] 가스 하이드레이트는 객체 분자를 포함하는 물분자를 저온 고압 환경에 노출시킬 때 수소결합을 통해 고체형태로 형성된다. 이러한 조건은 해저 유정에서 해상 처리 시설로 석유가스 유체를 운반하는 배관(flowline)에서 쉽게 나타난다. 해상 석유 가스 개발이 심해지역에서도 활발히 이루어졌는데, 이 때 해저 배관의 작동 조건이 가스 하이드레이트가 형성되기 쉬우므로 파이프라인이 막힐 수 있다. 산업계에서는 이러한 상황을 회피하기 위해 관행적으로 열역학적 하이드레이트 억제제(Thermodynamic hydrate inhibitors, 이하 THI)를 주입하여, 유체가 하이드레이트 형성 조건에 다다르지 못하도록 하였다. 이 방법은 하이드레이트의 형성조건을 변화시켜서 하이드레이트 생성 위험도를 크게 완화하는 방법이다. 그러나 이 방법은 MEG 대형 저장 탱크, 고압으로 주입하는 펌프, MEG 주입을 위한 해저 파이프라인 및 고가의 MEG 재생 공정과 같은 THI 처리 시스템을 수용하기 위해 상당한 투자가 필요한 실정이다. [19, 20]

대용량의 MEG 주입에서 이 양을 감축하기 위해서 새로운 하이드레이트 핵 형성 및 성장을 제어할 수 있는 하이드레이트 관리 전략이 연구되어 왔다. 과량의 THI 주입의 대안으로 개발된 억제제가 동역학적 하이드레이트 억제제(Kinetic hydrate inhibitors, KHI)이다. KHI는 수용성 폴리머로, 하이드레이트와 수소 결합할 수 있는 펜던트 그룹과 소수성 백본(backbone)구조를 가지고 있다. KHI는 하이드레이트 핵을 형성하기 위한 최소에너지를 증가시키거나 수화물 결정의 표면에 흡착함으로써 하이드레이트의 형성을 지연시킬 수 있다. [21] 대표적인 KHI로는 homo-/co-polymers of N-vinyl carprolactam(VCap)과 N-isopropyl acrylamide(NIPAM)이 있다. KHI의 성능은 하이드레이트의 과냉각 온도의

영향을 크게 받는다. 여기서 과냉각 온도란 하이드레이트 평형 온도와 유체 온도 사이의 차이를 나타낸다. 그 외에도, Anti-식제 Algglomerants(AAs)는 하이드레이트 형성시 하이드레이트 입자들 사이에서 상호 작용을 최소화하는 이온성 계면활성제로, 하이드레이트의 허용하지만, 입자간의 상호작용을 감소시킴으로써 핵 형성을 하이드레이트 입자끼리의 응집을 방지한다. 분산된 하이드레이트 입자는 운반할 수 있는 하이드레이트 슬러리를 생성하나, 덩어리의 형성을 피할 수 있다. 실제로 산업 현장에서 적용된 AA의 몇 가지 예가 있다. [21, 22] 그러나, AA는 워터컷(watercut, 액체에서 물의 부피비)이 높은(>50%) 환경에서는 액상의 점도를 높일 수 있기 때문에 사용이 어려울 뿐만 아니라, 4차 암모늄을 기반으로 한 AA의 경우 생분해가 느리고 독성이 있어 생체 축적을 유발할 수 있기 때문에 여전히 환경적인 문제가 제기되고 있다. [21] 하이드레이트 억제제가 존재할 경우 하이드레이트 생성 타이밍 및 성장 속도를 포함하는 하이드레이트 형성 특성을 이해하는 것은 하이드레이트 위험 관리 전략의 효과성을 다루는데 핵심적이다.

해양 석유 및 가스 분야에서 KHI 와 AA를 많이 적용했지만, MEG는 여전히 해양 배관 유동에서 하이드레이트에 의한 막힘을 방지하는 신뢰할 만한 솔루션이다. 하이드레이트에 의한 배관 막힘을 피하기 위해 요구되는 MEG의 농도는 심층수 혹은 극지방의 경우 50wt% 이상일 수 있으므로, MEG 농도를 감소시킬 수 있다면 상당한 투자비용을 절감할 수 있다. 이전 연구에서는 MEG의 under-inhibition 컨셉을 이용하여 하이드레이트의 성장 속도는 하이드레이트의 형성을 완전히 피하는데 필요한 양보다 소량의 MEG 농도에서 컨트롤이 가능하다고 제안하였다. [5, 6, 23] 하이드레이트 형성을 열역학적으로 완전히 피하기 위한 MEG 농도는 42wt% 였지만, 20wt%의 MEG를 첨가한 결과 액상의 하이드레이트 생성비율은 28 vol% 미만이었고 이 때 유동저항(resistanceto-flow)은 무시할 만한 수준으로 떨어졌다. Hemmingsen et al., Li et al., Akhfash et al.에 의해서도 유사한 연구가 이루어졌다. [24-26] 그러나, underinhibition 상황이 정지(shut-in)와 콜드 리스타트(cold restart) 작동 상황에서도 적합한지에 대한 연구는 아직 진행되지 않았다. 해저 배관(flowline)의 정지(shut-in)가 진행되는 동안, 탄화수소 유체의 온도와 압력은 하이드레이트 형성 조건으로 이동할 수 있다. 천연가스와 컨덴세이트, 그리고 물이 공존하는 배관은 3상으로 존재하고, 멈춰있는

배관 안에서 층으로 분리될 것이다. 플로우룹(Flowloop) 실험에서는 정지(shut-in)가 진행되는 동안 기름/컨덴세이트와 물 사이의 계면에 가스 하이드레이트가 얇은 층으로 형성되었다고 제시했지만, 결국에는 차가워진 유체의 콜드 리스타트(cold restart)는 액상에서 하이드레이트 입자의 빠른 성장과 하이드레이트 막힘의 형성을 초래하였다. [27] Aman et al.은 유체를 섞으면서 온도를 천천히 낮추는 것보다 정지(shut-in)한 상태에서 온도를 낮추고 리스타트하는 경우의 하이드레이트 생성 속도가 최대 10배 빠르다는 것을 보여주었다. [28] 이 연구팀은 레이놀즈 수가 증가함에 따라 동역학적으로 제한되었던 초기 성장속도가 증가했으며, 하이드레이트 필름에 가해지는 초기 전단력이 증가할수록 하이드레이트 입자의 빠른 성장을 촉진할 수 있는 작은 조각들로 나뉘는 경항이 있었다고 제시했다. 산업계의 보고서에는 하이드레이트 막힘 형성 위험은 형성 속도가 거의 즉각적이고 제한시간이 매우 짧기 때문에 콜드 리스타트(cold restart) 상황에서 위험도가 훨씬 더 높을 것으로 예측했다. Mehta et al.은 정상 생산 작업 중에 하이드레이트 형성이 시작된 이후 해저 배관(flowline)에서 거의 5일 동안 지속적인 압력증가를 보고하였다. [29] 배관(flowline)에 메탄올을 임시로 주입할 경우 하이드레이트 막힘이 제거되고 정상적인 가스 생산이 가능했다. [30] Kashou et al.은 10인치 가스 파이프라인에서 콜드 리스타트(cold restart)시 하이드레이트 막힘으로 인해 1시간 이내에 배관 막힘 현상이 있었다고 보고했다. [30] 이 연구팀은 하이드레이트에 의한 막힘을 해결하고 가스 생산을 재개하는데 3일을 소모했다. 하이드레이트 막힘을 제거하기 위한 후속 절차는 사전에 준비되어 있어야 하고, 신속하게 시작되어야 한다. [31-33] 따라서 본 연구의 주된 목적은 콜드 리스타트(cold restart) 작동이 일어나는 동안 MEG에 의한 저해 억제 효과를 검증하기 위해 하이드레이트 생성 시간, 성장 속도, 하이드레이트 생성비율 및 유동 저항(resistance-to-flow)을 포함 하이드레이트 형성 특성을 조사하고자하는 것이다.

이전 연구에서는 탄화수소 유체와 하이드레이트 입자를 일정한 회전 속도로 혼합하면, 그때 필요한 모터의 토크가 크게 증가하여 하이드레이트 입자의 응집 혹은 침적이 있을 때 흐름 저항의 증가가 일어남을 보였다. [5] 유동 저항은 워터컷(watercut) 60% 혼합물에서 가장 심한 유동을 보였다. Aman et al.은 cyclopentane 상의 하이드레이트 입자사이에 물이 존재할 때 응집력이 크게 높아지는 것을 입증했다. [34] 이 원인은 입자들 사이에 하이드레이트-브릿지를 형성함으로써

하이드레이트 입자의 소결이 향상되어 유발된다. 최근 Akhfash et al.은 부분적으로 분산된 시스템에서 상의 계면을 파괴함으로써 하이드레이트 막힘 형성을 하는 새로운 개념적 메커니즘을 제안하였다. [35, 36] 또한, FBRM(Focused Beam Reflectance Measurement, 실시간 입자크기 분석) 측정은 거시적 측정 기술로부터 추론된 것보다 훨씬 더 낮은 하이드레이트 농도에서 이동하는 하이드레이트 베드의 개시가 발생할 수 있음을 시사하였다. 슬러리의 밀도 및 입자 길이 분포의 변화는 슬러그 흐름에서 응집이 가장 높았고, annular flow에서 침적이 가장 높음을 보였다. [37] 고압 rocking 반응기 연구에서는 반응기의 벽에 대한 하이드레이트의 상대 운동 및 하이드레이트 덩어리의 최종 형태가 유동 시스템에서 하이드레이트 침착 특성의 2가지 중요한 요소로 밝혀졌다. [38] 따라서 본 연구에서는 층화, 부분 분산 및 완전 분산 시스템에서 하이드레이트 막힘 형성 메커니즘을 이해하는 것이다. 고압 반응기를 사용하여 서로 다른 혼합 속도에서, 탄화수소 유체의 상 분포를 모사하고, 토크의 변화를 모니터링하면서 가스 하이드레이트의 형성과정을 관찰하였다.

이 연구는 상 분포 조건을 변화시키면서, 콜드 리스타트(cold restart) 작업에서 하이드레이트 막힘 형성을 관리할 때 under-inhibition 효과를 조사하기 위한 첫번째 연구이다. 하이드레이트가 형성되는 동안 가스의 하이드레이트화 속도 및 토크 변화를 측정하여 수용액상에 하이드레이트 억제제가 없는 경우와 MEG 및 KHI의 혼합물을 조합한 경우의 하이드레이트 형성 과정에 대해 연구하였다.

2.2. 실험 과정 2.2.1. 실험 장치 개요

본 연구에서는 고압 반응기를 사용하였으며, 자석 형태의 교반기와 임펠러가 부착되어있다. 부피 510mL인 반응기에 총 200mL 부피의 액체를 주입하였으며, 반응기의 온도 제어를 액체 항온 수조에 넣었다. 온도 측정은 백금 저항 온도계를 사용하고, 0.15 ℃의 오차로 반응기 내부의 온도를 관찰했다. 압력은 0-200 bar 범위에서 오차가 0.1 bar인 압력계로 측정되었다. 액상의 활발한 혼합을 위해, BLDC 90 모터와 결합된 단단한 샤프트(shaft)와 결합된 2날 임펠러가 사용되었으며, 위치는는 샤프트의 바닥에 설치되었다. 백금 코팅 커넥터가 있는 토크 센서(TRD-5KC)는 0.3%의 불확실도를 가지고 있다. 회전축에 적용된 비틀림 정도와 이를 측정하고 신호를 전달하는 힘을 제공하기 위해 슬립 링(slip ring)이 사용되었다. 하이드레이트가 형성되기 이전의 유체에 걸리는 토크는 평균적으로 5 N·cm이고, 하이드레이트 형성 후 10~40 N·cm로 증가하므로 토크센서의 용량은 가장 작고 정확도가 높은 센서를 선택했다. Huo et al.은 고압 장치에서 하이드레이트 플러그의 형성 지표로서 모터 전류를 제안하였다. [39] 일단 플러그가 형성되면, 임펠러는 하이드레이트 플러그와 탄화수소 유체 사이의 마찰을 극복하기 위해 더 높은 토크 혹은 모터 전류를 공급할 필요가 있다. Akhfash et al.과 Aman et al.은 모터 전류의 변화를 측정하여, MEG 수용액의 유동학적 특성 변화를 조사했다. [22, 35] 온도, 압력 및 토크 데이터는 DAQ 시스템을 통해 기록되었다. 모터 및 토크 센서의 안정성을 확보하기 위해, 하이드레이트 형성 과정에서 토크 값이 50 N·cm보다 높아지면 모터를 정지시키는 안전 잠금 장치가 설치되었다.

2.2.2. 실험 재료와 실험 과정

이 실험에 사용된 합성 천연 가스의 조성은 90.0 mol% 메탄, 6.0 mol% 에탄, 3.0 mol% 프로판 및 1.0 mol% n-부탄으로 구성되었고, 스페셜 가스사로부터 공급받았다. 순도 99.5 mol%의 MEG 및 순도 99.9 mol%의 증류수는 Sigma-Aldrich제품이 사용되었다. Luvicap® EG HM은 MEG 60wt%와 PVCap 40wt%로 구성되어 있으며, BASF에서 제공했다. 반응기에 200mL의 액상을 주입하는 것으로 실험을 시작하였다. 천연 가스로 반응기를 3회 퍼지(purge)한 후, 반응기를 600 rpm에서 교반하면서 24℃에서 110bar로 가압하여 액상을 가스로 포화시켰다. 압력 및 온도가 정상상태에 도달하면, 혼합을 중단하고 반응기를 1시간 내에 4℃까지 냉각시켰다. 하이드레이트 형성 조건에서 정지(shut-in) 상황을 모사하기 위해 교반시키지 않은 상태에서 10시간 동안 유지하였다. 10시간의 정지(shut-in) 후, 콜드 리스타트 작업 동안 다양한 상 조건을 모사하기 위해 200, 400, 600 rpm으로 리스타트를 수행하였다. 이 3가지 실험은 하이드레이트 생성 시간, 과냉각 온도 및 하이드레이트 전환율을 측정하고, 하이드레이트 형성 및 수송 경향에 대한 일관된 통계를 얻기 위해 실험이 반복되었다. 하이드레이트 막힘 형성을 완료하고 압력이 정상상태에 도달할 때까지 충분한 시간을 기다렸다. Under-inhibition과 시너지 억제를 실험하기 위해 20wt% MEG, 10wt% MEG, 0.4wt% PVCap 및 10wt% MEG + 0.4wt% PVCap을 첨가하여 총 36번의 실험을 수행하였다. 아래 Table 1은 본 연구에서 수행된 실험케이스들을 정리한 표이다. 유체의 초기 레이놀즈 수(Re)는 아래수식을 사용하여 각각의 혼합환경으로부터 계산되었다.

$$Re = \frac{\rho V D^2}{\mu} \tag{2.1}$$

위 수식에서 ρ = 유체의 밀도, V = 교반 속도, D = 교반기의 반지름, μ = 점도를 나타낸다. 600rpm에서, 물과 데칸이 균일한 에멀젼을 형성한다고 가정하고 에멀젼의 점도는 Phan-Thien 및 Pham에 의해 개발된 방정식으로부터 계산되었다. [40] Phan-Thien의 에멀젼 점도 계산 모델은 아래와 같다.

$$(1-\nu)^{-1} = \left(\frac{2 \cdot \eta_r + (5 \cdot \frac{\eta_w}{\eta_o})}{2 + (5 \cdot \frac{\eta_w}{\eta_o})}\right)^{3/5} \cdot \eta_r^{2/5}$$
(2.2)

여기서 v = 워터컷(watercut), η_r = 에멀젼 상태의 기름과 기름의 점도비(<u>nemulsion</u>), η_o = 기름의 점도, η_w = 물의 점도를 의미한다. 위 방정식을 만족하는 η_r 값을 계산하여, 완전 분산 상태의 에멀젼의 점도를 계산하였다. 그 후, 평균 밀도와 함께 위 레이놀즈 수 방정식에 대입하여 600 rpm에서의 레이놀즈 수를 계산하였다. 200과 400rpm에서는, 상의 분리가 일어나기 때문에 물과 데칸에 대해서 각각 레이놀즈 수를 계산하였다. [35]

Systems	P _{initial} (bar)	T _{initial} (°C)	RPM	Phase distribution	Initial Reynolds number (water/decane)
	109.8	23.5	200	Stratified	12369/15934
Water + decane	109.8	23.4	400	Partially dispersed	24731/37906
-	109.7	23.4	600	Fully dispersed	12704
	109.8	23.4	200	Stratified	12369/15934
MEG 20.0 wt% solution + decane	110.2	23.4	400	Partially dispersed	24731/37906
	109.9	23.5	600	Fully dispersed	12704
MEG 10.0 wt% solution + decane	110.6	23.7	200	Stratified	12369/15934
	109.8	23	400	Partially dispersed	24731/37906
-	110.1	23.2	600	Fully dispersed	12704
	110.45	23.7	200	Stratified	12369/15934
solution + decane	110.9	23.7	400	Partially dispersed	24731/37906
-	110.7	23.4	600	Fully dispersed	12704
(MEG 10.0 wt% +	110.4	23.6	200	Stratified	12369/15934
PVCap 0.4 wt%	110.5	23.4	400	Partially dispersed	24731/37906
	110.5	23.5	600	Fully dispersed	12704

Table 1. Various experimental conditions at watercut 60%.



Figure 1. Example when the shut-in and cold restart operations are performed at 400 rpm. (a) Tracking changes in temperature and pressure. (b) The rate of hydrate formation and the torque applied to the stirrer.

Figure 1은 400rpm의 교반속도에서 물 + 데칸 혼합물에 대한 정지(shut-in) 및 콜드 리스타트(cold restart) 실험 중 압력, 온도 및 토크 변화의 예를 보여준다. Figure 1.(a)의 0시간은 실험이 시작된 시간을 나타내며, 냉각과정은 20분부터 시작되었다. 반응기의 온도가 목표 온도인 4℃에 도달한 후, 10시간동안 기다린 후 400rpm의 속도로 콜드 리스타트(cold restart)를 한 케이스다. 하이드레이트 형성은 가스의 소비와 함께 하이드레이트 형성의 발열반응으로 인한 온도 'kick'과 함께 급격한 압력의 감소를 동반한다. 이 현상에 대한 분석은 Figure 1.(b)에서 표시한 것처럼 하이드레이트의 성장 및 토크 변화로 수행되었다. 액상에서 하이드레이트 입자의 생성과 응집이 일어나고, 이것이 벽에 퇴적될 때, Figure 1.(b)에 나타난 것처럼 토크가 증가하고 파동이 발생하였다. 하이드레이트 형성의 초기 단계에서 토크가 증가하고, 액상의 하이드레이트 생성비율이 15%에 도달하면 모터가 정지함과 함께 하이드레이트가 급증하였다. 액상에서 발생한 하이드레이트의 생성비율은 하이드레이트가 형성되는 동안 소비된 기체의 양으로부터 계산되었고, 액상의 하이드레이트 입자의 분리 (bedding), 응집(agglomeration) 및 침착(deposition)의 영향은 하이드레이트의 생성비율에 대한 토크 변화로부터 분석하였다. 소비된 가스는 하이드레이트 형성이 없는 상태를 가정한 압력과 실제 측정된 압력과의 차이로부터 계산되었으며, [41] 다음과 같은 식을 적용했다:

$$\Delta n_{H,t} = \left(\frac{P_{cal}V_{cell}}{z_{RT}}\right)_t - \left(\frac{P_{exp}V_{cell}}{z_{RT}}\right)_t$$
(2.3)

여기서 Δn_{H,t} 는 특정 시간에 하이드레이트 형성을 위한 가스의 몰수이며, P_{cal}은 하이드레이트 형성이 없는 상태에서 계산된 압력, P_{exp}는 측정된 압력, V_{cell}은 반응기에서 기체 부분의 부피, z는 Cubic Plus Association 상태방정식에 의해 계산된 압축 인자다. 또한 R은 이상기체 상수, T는 기체의 온도이다. Figure 1.(b)에서 볼 수 있듯, 하이드레이트 생성비율은 증가하나 하이드레이트 생성비율 7% 및 15%에서 변곡점들이 나타나는 것을 확인할 수 있다. 하이드레이트 성장속도는 다음과 같이 하이드레이트 형성의 특성을 설명하기 위해 특정시간 간격내에서 하이드레이트 생성 곡선의 기울기로 계산하였다:

$$\frac{\mathrm{d}\phi}{\mathrm{d}t} = \left(\frac{\phi_{i+1} - \phi_i}{t_{i+1} - t_i}\right)_{t=i+1} \tag{2.4}$$

액상에서 데칸과 물의 상 분포는 고압 반응기의 임펠러 속도에 따라 달라진다. 아래 Figure 2에서 표시된 것처럼, 액상에서 워터컷(watercut) 60%로 유지하면서 각 임펠러 속도에 대한 상 분포를 육안으로 관찰하였다. 데칸을 녹색으로 염색한 후, 물과 데칸 혼합물을 200에서 600rpm으로 혼합하는 동안 이미지를 촬영하였다. 200rpm의 경우 물과 데칸은 분리되어 층류화하는 것을 관찰할 수 있었다. 400rpm으로 교반속도를 증가하자 물과 데칸사이의 경계가 혼합되었지만, 여전히 부분적으로 분산되는 데칸과 함께 혼합되지 않는 물/데칸이 존재했다. 마지막으로 600rpm의 경우 물과 데칸 상이 모두 완전히 혼합되었고 균질하고 완전하게 분산되는 것을 확인하였다. 육안 관찰에 기초하여 1) 물 + 데칸 혼합물, 2) MEG 수용액 + 데칸 혼합물, 3) PVCap 용액 + 데칸 혼합물, 4) MEG + PVCap 수용액 + 데칸 혼합물에 대해 200, 400, 600 rpm에서 콜드 리스타트(cold restart) 실험을 수행하였다.



Figure 2. Phase observation results when mixing at 200, 400, 600 rpm in a water + decane watercut 60% mixture. The liquid dyed in green is decane.

2.3. 실험 결과 및 토의

2.3.1. 콜드 리스타트 실험 동안의 하이드레이트 막 힘(blockage) 형성

아래 Table 2와 Figure 3은 각 임펠러 속도에서 물과 데칸 혼합물에 대한 실험 결과를 나타낸다. 혼합물이 이미 약 10시간 동안 100bar 및 4℃에서 유지됨에 따라, 혼합된 유체에서는 빠른 하이드레이트 형성이 일어났다. Table 2는 3번 반복 실험에 대한 평균값을 나타낸다. 아래 표에서 각각 다음을 의미한다: i) tonset - 하이드레이트 생성시간, ii) Φ_{tran} -토크가 증가하기 시작하는 시점의 하이드레이트 전환율, iii) Φ_{final} - 실험 종료 시점의 최종 하이드레이트 전환율, iv) t_{plug} - 하이드레이트 플러그에 의해 모터 안전장치가 작동하여 실험이 중단되는 데 걸리는 시간, v) d\phi/dt - 초기 하이드레이트의 성장 속도. 상대 토크값은 하이드레이트가 없는 상황에서 측정된 토크에 대하여, 하이드레이트가 생성됐을 때 토크값의 비율로 계산되었다. 평균 생성시간은 200,400,600 rpm에 대하여 각각 0.58, 0.17, 0.08 분으로 점점 줄어들었다. 이와 같이 하이드레이트는 리스타트 직후 1분안에 즉시 형성되어 빠르게 성장했다. 아래 표 및 그림서 보여준 것처럼, 계산된 초기 성장속도는 200 rpm에서 1.49 hr⁻¹이고, 400 rpm 및 600 rpm에서 각각 1.91 및 2.18 hr⁻¹로 증가하였다.

Figure 3.(b)-(d)는 하이드레이트 전환율에 대한 하이드레이트 생성 시작 후의 상대토크의 변화를 보여준다. 토크는 하이드레이트 형성의 초기 단계에서 비교적 안정적이지만, 하이드레이트 전환율이 전이값보다 커지는 순간 크게 상승하거나 흔들리기 시작했다. 토크의 증가는 전이가 일어나는 하이드레이트 전환율을 의미하는 Φ_{tran} 에서부터 일어나기 시작했다. 200 rpm의 경우 Φ_{tran} = 6% (층화됨)이었다. 전이가 일어난 후, 모터가 정지하기 전까지 토크 값의 일정한 상승 및 하강이 두 번 반복되는 것을 확인하였다. 최종 하이드레이트 전환율(Φ_{final})이 11%일 때, 유동에 대한 높은 저항으로 인해 모터가 안전장치를 통해 정지했으므로 하이드레이트 슬러리를 더 이상 혼합할 수 없었다. 부분 분산이 일어난 400 rpm의 경우, 토크는 전이 하이드레이트 전환율인 7%에서 일정한 상승 및 하강이 아니라 펄스 형태를 보여주었다. 토크 피크의 크기는 매우 심각하지는 않았지만, 하이드레이트 전환율 14%에서 상당한 토크와 함께 모터가 갑자기 정지하였다. 600 rpm(완전 분산)의 경우

16

0.08보다 높은 하이드레이트 비율에서 토크 피크가 심해졌고, 하이드레이트 비율이 0.21에 도달하면 토크 서지에 의해 모터가 정지되었다. Table 2 및 Figure 3.(b)-(d)는 Figure 3.(a)의 하이드레이트 생성곡선의 기울기에 해당하는 하이드레이트 생성속도 dΦ/dt의 변화를 나타낸다. 초기 성장 속도는 하이드레이트 생성이 시작된 직후가 가장 높았고, 정상상태에 도달하기 전까지 선형으로 감소하였다. 흥미로운 점은, 성장속도가 정상값에 도달한 후 토크가 상승하거나 변동하기 시작했다는 점이다. 하이드레이트 형성의 초기 단계는 가스 분자가 성장하는 하이드레이트 입자로의 물질 전달로 인해 점점 줄어드는 것으로 보인다. 그러나, 하이드레이트 전환율이 전이 상태 Φ_{ran}에 도달했을 때, 이들의 성장은 하이드레이트 입자의 응집 및 침착에 의해 크게 영향을 받았으며, 이는 하이드레이트 형성을 둔화시키는 영향이 되었다.

이러한 결과는 하이드레이트 막힘 형성의 메커니즘이 임펠러 속도, 즉 시스템의 난류 정도에 따라 크게 영향을 받았다는 것을 의미한다. Joshi et al.은 플로우룹(flow loop)의 실험결과에서, 유체상의 하이드레이트 층의 형성이 반응기의 임펠러 속도와 동일한 수준만큼 유량을 증가시킴으로써 지연되었음을 보여주었다. [27] Akhfash et al.은 고압 반응기 내의 유동성 증가를 유발하는 하이드레이트 전환율을 보고했는데, 이 때 임펠러의 속도를 300rpm에서 900rpm으로 증가시키면 $\Phi_{rapid growth}$ 가 0.03에서 0.25로 증가했다. [26, 35] Aman et al. 또한 반응기를 사용한 콜드 리스타트(cold restart) 실험에서 일관된 결과를 보고했다. [28] Figure 2에서 보여주듯, 200 rpm에서 층화 흐름이 관찰되고, 400 rpm에서 부분분산 흐름으로 발전했다. 이어서 600 rpm에서 완전 분산된 것을 확인할 수 있었다. 하이드레이트 생성 및 성장은 데칸-물 계면에서 개시될 것이며, 층화 및 부분 분산의 경우는 완전 분산보다 더 작은 계면 영역을 가질 것이다. 더욱이, 높은 임펠러 속도는 수상에 분산된 데칸 방울에 더 높은 전단 속도를 주고, 모세관 브릿지에 의해 데칸으로 끌어당겨지는 하이드레이트 입자들 사이의 응집력을 효과적으로 분산시키는 효과를 준다. 이 때문에 최종 하이드레이트 전환율은 완전 분산 시스템인 600 rpm에서 21%로, 11% 이었던 층화 시스템(200 rpm)일 때 보다 더 높았다.

하이드레이트 막힘은 200 rpm에서 13.9분안에 완료되었고, 400 rpm에서 약간 늘어난 18.8분에 완료되었다. 600 rpm의 경우 2배가량

증가한 42.2분에 막힘으로 인해 모터가 멈췄다. 앞에서 언급했듯이, 하이드레이트 입자 분산에 가해지는 높은 전단속도는 하이드레이트 플러그의 형성을 지연시킬 수 있었지만, 액상에서 더 많은 하이드레이트가 관찰되었다. 이전 연구에서는 하이드레이트 형성은 물과 데칸 혼합물 - 워터컷(watercut) 60%에서 지속적인 교반 조건에 대하여 연구했다. [5] 당시 임펠러 속도는 600 rpm으로 고정이었고, 이때 초기 성장속도는 0.47 hr^{-1} , $\Phi_{tran} = 7\%$, $\Phi_{final} = 27\%$ 이었다. 지속적인 교반을 한 경우 하이드레이트 전환율은 콜드 리스타트(cold restart) 상황과 비슷하지만 시간이 매우 다르게 나타난다. 지속적인 교반의 경우 생성시간은 22.5분이었고 실험 지속시간의 경우 하이드레이트에 의한 막힘없이 300분에 도달하였으며, 이 때 심한 토크 피크가 관찰되었다. 그러나 콜드 리스타트(cold restart)의 경우, 생성시간은 0.08분이고 하이드레이트에 의한 막힘현상은 42.2분 이내에 일어났다. 동일한 임펠러 속도가 적용되었지만, 콜드 리스타트(cold restart) 조건에서 하이드레이트 형성 및 성장이 훨씬 빨라 모터가 정지될 수 있는 높은 유동저항(resistance-to-flow)을 가져왔다. 앞에서 언급하였듯 최대 토크값이 49 N·cm에 도달할 경우 정지하도록 세팅되었다.

Mixing rate (RPM)	ΔT_{sub} (°C)	t _{onset} (min)	$\Phi_{ ext{tran}}$	$\Phi_{ ext{final}}$	t _{plug} (min)	$d\Phi/dt$ (hr ⁻¹)
200	13.3	0.58 (0.12)	0.06 (0.00)	0.11 (0.02)	13.9 (1.52)	1.49 (0.21)
400		0.17 (0.02)	0.07 (0.01)	0.14 (0.05)	18.8 (1.01)	1.91 (0.11)
600		0.08 (0.01)	0.08 (0.02)	0.21 (0.12)	42.2 (7.50)	2.18 (0.25)

Table 2. Hydrate growth results of water + decane mixture according to RPM. (Experimental results are averages of 3 experiments, and values in parentheses are standard deviations.)



Figure 3.(a) Hydrate formation curves of water + decane mixture. Hydrate growth rate and relative torque according to hydrate fraction. (b) 200 rpm, (c) 400 rpm, (d) 600 rpm.

2.3.2. MEG가 포함된 under-inhibition 조건이 하 이드레이트 막힘 형성에 미치는 영향

콜드 리스타트(cold restart) 작업을 하기 전에 하이드레이트에 의한 막힘을 피하기 위해 산업에서는 관행적으로 정지(shut-in)를 수행하기 직전에 대량의 MEG 혹은 메탄올을 주입하거나, 하이드레이트 형성 온도 이상으로 해저 배관을 예열하기 위해 dead oil을 순환시킨다. 많은 양의 MEG를 사용하는 것은 많은 비용이 소요되며, dead oil의 순환을 위해서는 해양 플랫폼의 정지(shut-in) 시간이 추가로 필요해지게 된다. 콜드 리스타트(cold restart)는 탄화수소 유체를 해상 플랫폼으로 빠르게 유동시키는 가장 쉬운 방법이지만, 콜드 리스타트(cold restart)에는 하이드레이트의 생성속도가 빠르므로 하이드레이트에 의한 배관 막힘의 위험도가 증가한다. 본 연구에서는 하이드레이트 막힘 형성을 관리하기 위해, 먼저 하이드레이트 형성을 완전히 억제하는 것보다 적은 양의 MEG를 주입하는 under-inhibition 컨셉을 적용하고자 한다. 하이드레이트 평형 조건은 MEG의 농도에 따라 변할 수 있기 때문에, 하이드레이트 형성을 위한 열적 구동력이 감소할 수 있고 하이드레이트 전환율 또한 자체적인 억제 효과를 통해 일정 부분 감소할 수 있다. [6, 23] MEG의 농도를 낮추면 주입량이 줄어들어 해양 플랫폼의 운영 비용이 절약된다. 특히 갈색 산업에서 경제적 이점을 가져다준다. MEG를 이용한 fullinhibition을 위해서는, 본 연구의 실험조건을 기준으로 아래 Figure 4에서 보여준 것처럼 42.0 wt% 이상의 MEG를 주입해야한다. 그러나 본 연구에서는 MEG 20.0 wt%와 10.0 wt%로 낮춰서 억제 성능 실험 및 평가를 수행할 것이다.



Figure 4. Changes in the hydrate formation curve according to the temperature and pressure conditions of the fluid used in the experiment and the amount of MEG injection.

Table 3은 임펠러의 속도에 따른 MEG 20.0 wt% 수용액 + 데칸 혼합물의 하이드레이트 성장속도 실험 결과를 나타낸다. 20.0 wt% MEG 수용액에서, 하이드레이트 생성시간은 완전 분산 시스템에서 3.3분으로 측정되었으나, 부분분산 시스템에서는 645.7분으로 크게 증가하였다. 층화 시스템의 경우 10시간 동안 하이드레이트의 형성이 관찰되지 않았다. 수상에서의 MEG의 존재로 인해 과냉각 조건은 20.0wt% MEG 용액에서 7.2℃ 였으며, 순수한 물에서 같은 조건인 13.3℃의 절반이었다. 하이드레이트 결정의 핵 생성은 물과 가스 분자의 국소조직에 의해 개시되므로, 난류의 정도는 핵 형성 확률에 영향을 미칠 수 있다. 핵 형성이 일어나면 하이드레이트는 완전 분산 시스템의 경우 1.86 hr⁻¹, 부분 분산의 경우 2.23 hr⁻¹의 속도로 빠르게 성장했다.

MEG는 하이드레이트 핵 형성을 지연시킬 수 있지만, Figure 5.(a)에 묘사된 것처럼 성장속도에 대한 영향은 크게 없다. 최종 하이드레이트 생성 비율은 물 전환율 기준으로 25.1%이고, 이 때 MEG의 농도는 24.1wt%까지 증가한다. Figure 5.(b)-(c)는 MEG 수용액과 데칸 혼합물에서 하이드레이트 전환율에 대한 토크의 변화를 보여준다. 하이드레이트의 성장속도는 빠르지만 각각의 교반속도에서 하이드레이트에 의한 토크 피크는 관찰되지 않았다. 수상에 20.0 wt% MEG의 첨가는 실험 내내 하이드레이트 입자들간의 응집을 억제하는 모습을 보였다. 최종 하이드레이트 전환율은 400 rpm에서 19%, 600 rpm에서 22%에 도달했다. 이러한 결과는 임펠러 속도, 즉 난류의 정도가 하이드레이트 핵 형성에 영향을 미치지만, 20.0 wt% MEG 수용액의 성장 속도 및 하이드레이트 생성 비율에 대한 제한적인 효과를 나타냈다. 성장 속도는 하이드레이트 형성 초기단계에서 선형적인 감소를 보였으나, 파동과 함께 일정한 값으로 수렴하는 모습을 보였다. 이것을 전이 하이드레이트 전환율, Φ_{tran} 라고 하고, 그 값은 부분 분산과 완전 분산에 대해 각각 9% 및 10% 이었다.

MEG의 주입과 함께 상대토크의 파동은 심각하지 않았기 때문에, 증류수에 비해 성장률이 줄어드는 원인은 다를 수 있다. 성장하는 하이드레이트 입자는 액상에서 물 분자를 하이드레이트화 시키고, 이로 인해 MEG 농도의 국소적인 증가를 유도한 것으로 추정된다. 결국 MEG가 존재할 경우 물질 전달의 제한 및 self-inhibition 효과는 하이드레이트 성장속도를 함께 감소시키는 원인이 됨을 알 수 있다.

experiments, and values in parentileses are standard deviations.							
Mixing rate (RPM)	ΔT_{sub} (°C)	t _{onset} (min)	Φ_{tran}	Φ_{final}	t _{plug} (min)	dφ/dt (hr ⁻¹)	
200		N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	
400	7.2	645.7 (135.63)	0.09 (0.01)	0.19 (0.02)	N/A	2.23 (0.19)	
600	-	3.3 (1.08)	0.10 (0.01)	0.22 (0.01)	N/A	1.93 (0.02)	

Table 3. Hydrate growth results of MEG 20.0 wt% aqueous solution + decane mixture according to RPM. (Experimental results are averages of 3 experiments, and values in parentheses are standard deviations.)



Figure 5.(a) Hydrate formation curves for MEG 20.0 wt% aqueous solution + decane mixture at 400, 600 rpm. Hydrate growth rate and relative torque according to hydrate fraction. (b) 400 rpm, (c) 600 rpm.

10.0 wt% MEG 수용액의 경우, 과냉각 조건은 10.6℃이다. 200 rpm의 경우 하이드레이트 생성시간은 892.5분, 400 rpm의 경우 6.4분, 600 rpm의 경우 0.7분만에 발생하였다. 층화 시스템인 200 rpm의 경우에서만 매우 긴 하이드레이트 생성시간이 관측되었다. Table 4와 Figure 6에 정리했던 내용과 같이, 하이드레이트 성장속도는 200 rpm의 경우 1.24 hr⁻¹, 400 rpm의 경우 2.32 hr⁻¹, 600 rpm의 경우 1.98 hr⁻¹이다. 임펠러의 교반 속도가 증가함에 따라, 성장속도가 함께 증가하고 최종 하이드레이트 생성율도 더 높게 나타났다. 임펠러 속도가 200에서 400rpm으로 증가함에 따라 최종 하이드레이트 전환율은 19%에서 26%로 증가했고, 600 rpm으로 증가시키자 35%에 도달하였다. 물 전환율은 38.7%였고 MEG 농도가 14.4 wt%로 증가함에 따라 최종 워터컷(watercut)은 49.7%까지 감소하였다.

Figure 6.(b)-(d)는 액상의 하이드레이트 비율이 증가함에 따른 상대 토크값의 변화를 보여준다. MEG가 존재하는 경우에도 상대 토크는 400 rpm의 경우 1.9, 600 rpm의 경우 2.5까지 증가했다. 최대 토크값은 600 rpm의 경우 하이드레이트 생성량은 18%에 도달했지만, 곧 토크값이 감소하는 모습을 보였다. 하이드레이트의 많은 생성이 일어났음에도 불구하고, 하이드레이트는 모터를 정지시키는 일 없이 전환율 35%가 될 때까지 10시간 동안 계속 생성되었다. 이러한 결과는 MEG의 첨가가 콜드 리스타트(cold restart) 작업에서 하이드레이트 막힘 형성의 위험을 감소시키지만, MEG 농도가 10 wt%로 감소되는 경우 긍정적인 효과가 줄어들었다. 변이 하이드레이트 전환율은 200, 400, 600 rpm에서 각각 5%, 8% 및 13%이었다. Figure 6.(b)-(d)에서 확인할 수 있듯이 성장 속도는 선형으로 감소한 후, 상대 토크의 요동을 동반하면서 정상상태에 도달했다.

Table 4. Hydrate growth results of MEG 10.0 wt% aqueous solution + decane mixture according to RPM. (Experimental results are averages of 3 experiments, and values in parentheses are standard deviations.)

Mixing rate (RPM)	ΔT_{sub} (°C)	t _{onset} (min)	$\Phi_{ ext{tran}}$	$\Phi_{ ext{final}}$	t _{plug} (min)	dφ/dt (hr ⁻¹)
200		892.5 (84.52)	0.05 (0.01)	0.19 (0.01)	N/A	1.24 (0.05)
400	10.6	6.4 (1.89)	0.08 (0.00)	0.26 (0.02)	N/A	2.32 (0.08)
600		0.7 (0.16)	0.13 (0.01)	0.35 (0.02)	N/A	1.98 (0.09)



Figure 6.(a) Hydrate formation curves of MEG 10wt% aqueous solution + decane mixture. Hydrate growth rate and relative torque according to hydrate fraction. (b) 200 rpm, (c) 400 rpm, (d) 600 rpm.

하이드레이트에 의한 막힘 형성은 하이드레이트 결정의 생성, 물방울에서 하이드레이트의 성장, 이러한 입자들의 응집과 침착으로 이루어지면서 궁극적으로는 하이드레이트 막힘에 이르게 하는 매우 복잡한 과정이다. Joshi et al.에 따르면 물이 연속상을 이루는 시스템에서 하이드레이트 막힘 형성을 이루는 메커니즘은 다음과 같다: 움직이는 하이드레이트 베드가 물-가스 계면에서 발생하고, 이 때 이 베드는 국소 유속을 지연시킴으로써 하이드레이트에 의한 막힘이 발생한다. [27] 그러나, oil-dominant 시스템에서는, 기름 연속상에서 에멀전화 된 물방울로부터 하이드레이트가 형성되기 시작하고, 하이드레이트 셸과 이를 둘러싼 입자들 사이의 응집 상호작용에 의해 다중 입자 응집체가 형성되게 된다. [42] Aman et al.은 미세역학적 힘은 하이드레이트 입자가 하이드레이트 코어의 셸(shell)이 평형온도 근처에서 액적상의 유사액체 층을 통해, 핵으로부터 유출되는 액적들 사이의 액체 교량(bridge)에 의해

본 연구에서 수행된 모든 실험은 워터컷(watercut) 60%에서 수행되었고, 데칸 상은 200 rpm에서 물과 분리되어 층류화 되었다. 콜드 리스타트(cold restart)를 시작하고 하이드레이트 생성이 일어나면, 물-데칸 계면에서의 하이드레이트 입자 형성이 관찰되었으며, 이의 형성 과정은 물 연속상에서 하이드레이트 형성 메커니즘을 따르고, 이어서 액체상의 하이드레이트 전환율이 증가함에 따라 하이드레이트의 침착이 일어나면서 유동저항(resistance-to-flow)이 증가하는 것을 확인하였다. 수상에서 하이드레이트 입자가 많아지면 하이드레이트에서 분산된 데칸의 액적이 존재하고, 이들 사이에서 두고 하이드레이트 입자들이 응집하면서 토크 피크가 발생한다. 하이드레이트 막힘 형성은 침착이나 입자간의 응집을 막으면 피할 수 있겠지만, 실험 결과에 따르면 억제제가 없을 경우 하이드레이트 형성비율이 10% 이상일 때 유동저항(resistance-to-flow)은 모터를 멈출 만큼 높았다.

수상에서 MEG의 존재는 하이드레이트 전환율이 증가함에 따라 상이한 토크의 변화를 보여준다. MEG 분자는 하이드레이트 입자들 사이에 액상의 물이 존재하도록 하여, 하이드레이트 입자들 사이에 MEG 존재할 경우 응집을 일으킬 수 있는 모세관 다리(bridge)의 형성을 피하기 위한 윤활제 역할을 한 것으로 추정된다. 이들 액체상태의 물 분자들은 MEG 분자와의 결합을 형성하여, 하이드레이트 형성 과정에 참여하지 않았다. 10 wt% MEG 수용액 + 데칸 혼합물에 대한 하이드레이트 전환율이 15.6%을 초과하는 경우, 하이드레이트 입자의 응집으로 인해 상대토크가 증가하지만, 이내 안정되었으며, 다중 입자 응집체가 전단속도로 인해 재배치되는 개연성이 있다. 실험 후, 반응기로부터 하이드레이트 상을 채취하였고, 물+데칸 혼합물에서보다 더 깨지기 쉬운 것을 확인하였다. 하이드레이트가 형성되는 동안 MEG 분자의 역할을 조사하기 위해 더 많은 실험을 수행할 예정이다.

MEG가 존재하면 아래 Figure 7의 개념적인 이미지에 묘사한 것처럼 하이드레이트 입자를 MEG가 둘러쌓음으로써 하이드레이트 입자의 응접을 억제할 수 있다. MEG 분자는 하이드레이트 결정 생성에 참여할 수 없기 때문에, 하이드레이트가 생성되는 동안 국소적으로 MEG 농도 증가를 초래한다. Mimachi et al.은 cyro-SEM 측정법으로 2.7 wt% NaCl의 존재 하에 형성된 메탄 하이드레이트를 관찰하였고, 직경이 약 10 μm인 메탄 하이드레이트 입자가 샘플 전체에 퍼져 있고, 메탄 하이드레이트 입자 주위가 NaCl로 둘러쌓였음을 입증하였다. [44] 향후 MEG의 selfinhibition 현상을 완전히 밝히기 위해서는 물과 MEG 분자사이의 상호 작용 연구가 필요하다. 그럼에도 불구하고, 본 연구의 결과는 하이드레이트 입자의 성장이 수상에 용해된 MEG에 의해 영향받고 있음을 보여주고 있다.



Figure 7. Molecular structure changes that occur during hydrate formation (top) and molecular structure changes that occur when hydrates form in MEG aqueous solutions (bottom)

2.3.3. 콜드 리스타트 작업에서 KHI를 첨가했을 때 나타나는 효과

KHI는 하이드레이트 평형 조건을 변화시키지 않는 대신 하이드레이트 핵 형성을 하기 위한 에너지의 장벽을 증가시키거나 하이드레이트 결정의 표면에 흡착함으로써 하이드레이트의 형성을 지연시킨다. PVCap은 펜던트 작용기를 갖는 소수성 백본(backbone)으로 구성된 수용성 폴리머이며, 이는 하이드레이트 결정의 핵 형성을 방해한다. 그러나, 과냉각 온도가 14℃ 이상일 경우 성능이 악화될 수 있다.[21] 따라서 산업계에서는, 특히 콜드 리스타트(cold restart) 상황에서 KHI를 사용하는 것을 꺼려왔다. 따라서 본 연구에서는 하이드레이트 생성시간, 성장 속도 및 하이드레이트 전환율 증가에 따른 토크의 변화를 모니터링함으로써 콜드 리스타트(cold restart)가 수행되는 동안 KHI의 성능을 조사하기 위한 실험을 수행하였다. Table 5는 PVCap 0.4wt% 수용액과 데칸 혼합물에 대한 실험결과를 교반속도에 따라 정리한 내용이다. 혼합물은 10시간동안 하이드레이트 형성 가능 영역내에 머물러 있었지만, 임펠러의 리스타트시 억제제를 넣지 않았던 케이스처럼 즉시 하이드레이트가 생성되지 않았다.

Table 5는 실험의 결과를 나타내고, Figure 8.(a)는 콜드 리스타트(cold restart) 실험 동안 PVCap이 존재할 때 하이드레이트의 성장을 나타낸다. 층화 시스템(200rpm)의 경우, 하이드레이트 생성시간은 155.0분이었다. PVCap은 하이드레이트 핵 형성을 효과적으로 억제하고, 하이드레이트 형성의 초기 단계의 성장속도 døinitial/dt값은 0.29hr⁻¹로 나타났다. 이전 실험결과에서는 하이드레이트 성장속도가 선형적인 감소를 나타낸 것과 달리, PVCap을 첨가한 경우 하이드레이트 전환율이 7%에 도달할 때까지 초기 하이드레이트 성장속도를 서서히 증가시켰으며, 이 때 최대 성장속도는 døia/dt = 1.13 hr⁻¹를 기록하며 두번째 단계인 late growth stage가 관찰되었다. 200 rpm의 경우 Figure 8.(b)에서 확인할 수 있듯이 최종 하이드레이트 생성률 25%에서 높은 토크로 인한 모터의 정지가 발생하였다. 이러한 결과는 PVCap이 200 rpm에서 하이드레이트 형성의 초기단계에서는 핵 형성 및 성장을 억제하는데 효과적이었지만, 하이드레이트 생성이 지속되면서 그 효능이 상실되었음을 시사한다.

교반속도를 부분 분산 시스템인 400 rpm으로 증가시키면(Figure 8.(c)),

하이드레이트 생성시간이 56.5분으로 감소하고 성장속도가 크게 느려지지 않았음을 확인했다. 초기의 성장속도는 0.46hr⁻¹이었고 하이드레이트 전환율이 6%보다 높아진 후 토크가 상승하기 시작했다. 모터의 정지는 일어나지 않았고, 하이드레이트 전환율이 26%에 도달할 때까지 상대토크값은 약 3으로 유지되었다. 교반속도를 증가시켜서 더 많은 전단속도를 적용하는 것은 PVCap의 성능에 악영향을 미쳤던 것으로 보인다. 하이드레이트 성장 속도는 지속적으로 증가하였고 하이드레이트 전환율 6%에서 가장 높았다. 토크의 증가는 200 rpm에서와 같이 성장속도가 감소하면서 일어났다.

완전 분산 시스템인 600 rpm(Figure 8.(d))의 경우, 하이드레이트 생성시간은 4.2분이었고, 초기 성장속도는 0.97 hr⁻¹로 빠르게 성장하였다. 하이드레이트의 형성이 빨라지면서 토크 증가 또한 빨라지고, 하이드레이트 전환율이 14%에 도달할 때 토크값은 12에서 50N·cm로 높은 토크 피크가 관찰되었다. 흥미롭게도, 모터는 하이드레이트 슬러리를 정상적으로 교반했고 하이드레이트 형성에 따른 긴급정지 현상이 나타나지 않았다. 실험 종료시 최종 하이드레이트 전환율은 30%이었다. 하이드레이트 성장 속도는 하이드레이트 형성의 초기 단계에서 가장 높았으며, 하이드레이트 전환율이 14%에 도달했을 때 late growth가 발생하는 것이 관찰되었다. 이러한 결과는 PVCap이 낮은 전단 속도 및 층화 조건에서는 효과적으로 작용했지만, 하이드레이트 생성이 계속되어 일정 생성율에 다다르면 하이드레이트에 의한 막힘이 발생할 수 있음을 시사하였다. 또한 높은 전단속도를 가지는 완전 분산 시스템에서는, PVCap은 하이드레이트 생성시간이 200 rpm에 비해 단축되고 초기 성장속도가 빨라지기 때문에 기대하는 효능은 나타나지 않았지만 하이드레이트에 의한 막힘은 일어나지 않을 수 있음을 시사한다.

Table 5. Hydrate growth results of PVCap 0.4wt% aqueous solution + decane mixture according to RPM. (Experimental results are averages of 3 experiments, and values in parentheses are standard deviations.)

Mixing rate (RPM)	ΔT_{sub} (°C)	t _{onset} (min)	Φ_{tran}	Φ_{final}	t _{plug} (min)	$\frac{d\phi_{initial}}{dt}$	$d \Phi_{lat}/dt$ (hr ⁻¹)
200	_	155 (71)	0.08 (0.02)	0.25 (0.02)	312 (121)	0.29 (0.05)	1.13 (0.12)
400	13.3	56.5 (20.3)	0.06 (0.01)	0.26 (0.01)	N/A	0.46 (0.00)	0.13 (0.13)
600	-	4.16 (0.8)	0.07 (0.02)	0.30 (0.08)	N/A	0.97 (0.01)	0.47 (0.16)



Figure 8.(a) Hydrate formation curves of 0.4 wt% aqueous solution of PVCap + decane mixture at 200, 400, 600 rpm. Hydrate growth rate and relative torque according to hydrate fraction. (b) 200 rpm, (c) 400 rpm, (d) 600 rpm.

이전의 논문에서는 0.5 wt% PVCap 용액에 10.0 wt% MEG의 첨가가 향상된 하이드레이트 억제 성능, 즉 하이드레이트 생성시간 증가 및 억제된 토크를 보여주었다. [5] 본 연구에서, 우리는 MEG 10.0 wt%와 PVCap 0.4 wt% 용액 및 데칸 혼합물에 대한 콜드 리스타트(cold restart) 실험을 수행하였다. 하이드레이트 평형조건이 바뀌었기 때문에, 관찰된 하이드레이트 생성시간은 Table 6에서 보여준 것처럼 200, 400, 600 rpm에서 각각 194.8분, 206.6분 및 181.4분으로 MEG가 없는 시스템보다 훨씬 길었다. 층화 (200 rpm)와 부분 분산 (400 rpm) 시스템은 Figure 9(a)에서 묘사한 것처럼, late stage 성장속도 d\u03c6_lat/dt는 하이드레이트 형성의 후기 단계에서 0.19 hr⁻¹ 및 0.18 hr⁻¹로 각각 관측되었다.

MEG + PVCap 수용액은 토크 증가가 거의 일어나지 않았고 하이드레이트 전환율은 최종적으로 각각 27%, 23%에 도달하였다. Figure 9.(b), (c)의 200, 400 rpm에서 약간의 토크 증가를 보이지만, 토크는 곧 안정적인 값으로 돌아왔다. Figure 9.(d)의 완전 분산 (600 rpm)의 경우 하이드레이트 성장의 초기 단계에서 30시간 동안 느린 성장이 관찰되었으며, 하이드레이트 전환율이 4%에 도달할 때 late stage 성장이 발생하였다. 이때 성장속도는 5%에서 0.11 hr⁻¹로 두배가량 증가하였다. 이 결과는 MEG 및 PVCap이 하이드레이트 생성 시간이 길어지고 하이드레이트 플러그를 피하기위해 유동저항(resistance-to-flow)이 매우 낮아지는 등 하이드레이트 막힘을 억제해주는 시너지 효과를 보였다. 그러나, MEG + PVCap 수용액에서 하이드레이트 성장을 육안으로 관찰한 결과 의도치 않은 하이드레이트 침적에 대한 위험이 있음을 보였다.

Figure 10는 (MEG 10.0 wt% + PVCap 0.4 wt% 수용액) + 데칸 혼합물에 대한 하이드레이트 생성과 침적 과정을 나타낸 사진들이다. 콜드 리스타트(cold restart)를 시작하기 전에는, MEG + PVCap 수용액과 데칸은 4.0℃와 100bar에서 층화되었다. 600 rpm으로 교반을 시작하자, 데칸 상이 MEG + PVCap 수용액에 완전히 분산되면서 두꺼운 거품을 만들었다. 하이드레이트 형성은 매우 느린 속도로 시작되었으며, 작은 하이드레이트 입자만이 액상에 부유하거나 벽에 아주 얇게 침적되었다. Late growth가 일어나자, 하이드레이트 입자는 서로 응집하기 시작하면서 벽에 붙은 입자 없이 반응기안에서 함께 교반하였다. 그 후, 하이드레이트 막힘이 천천히 임펠러 위쪽 벽으로 운반되고 침적되면서 임펠러 위에 큰 덩어리를 만들었다. 대부분의 하이드레이트 덩어리는 임펠러의 날 위에 침적되었으며, 하이드레이트의 재배치로 인해 기록된 토크 데이터상으로는 안정적인 것처럼 보이게 되었다.

이러한 현상은 200 과 400 rpm에서도 유사하게 관측되었다. 이 때 하이드레이트를 채취한 결과 MEG 10wt%와 비슷하게 점도가 있지만 완전히 고체화되지는 않은 것을 확인하였다. Figure 11과 같이 MEG과 없는 PVCap 0.4 wt% 수용액의 경우, 마찬가지로 거품 층이 생기기는 했지만 하이드레이트가 임펠러 위로 이동하는 일 없이 아래쪽 벽에 형성되는 것을 확인할 수 있었다. 이 때 하이드레이트를 채취한 결과 하이드레이트가 단단한 고체형태가 되었지만 억제제를 첨가하지 않은 경우보다 단단한 정도가 낮았고, 하이드레이트를 분쇄할 때 높은 점도를 느꼈다.

이처럼 기체-액체 계면 위쪽에 침적된 하이드레이트 층은 액상으로 휩쓸리지 않고 위 쪽 벽에 고정되어 있으므로, 탄화수소 유동을 방해하는 원인이 될 수 있기 때문에 바람직한 현상은 아니다. MEG와 PVCap을 혼합하면 하이드레이트 발생을 크게 지연시켜 동역학적 억제 성능을 크게 향상시킬 수 있지만, 하이드레이트 막힘의 수송성을 입증하기 위해서는 추가적인 연구가 필요할 것으로 보인다. 이에 관하여 연구실에서는 하이드레이트 위험 관리 전략에 대한 MEG와 KHI 혼합의 영향을 설명하기 위한 더 많은 실험이 수행되어야 한다.

33

Table 6. Hydrate growth results of (MEG 10.0 wt% + PVCap 0.4 wt% aqueous solution) + decane mixture according to RPM. (Experimental results are averages of 3 experiments, and values in parentheses are standard deviations.)

Mixing rate (RPM)	ΔT _{sub} (°C)	t _{onset} (min)	$\Phi_{ ext{tran}}$	Φ_{final}	d¢ _{initial} /dt (hr ⁻¹)	d¢ _{cat} /dt (hr ⁻¹)
200		194.8 (121.3)	0.15 (0.04)	0.26 (0.07)	0.11 (0.03)	0.19 (0.02)
400	10.6	206.6 (132.5)	N/A	0.23 (0.01)	0.07 (0.01)	0.18 (0.04)
600		181.4 (25.1)	N/A	0.25 (0.03)	0.05 (0.01)	0.11 (0.05)



Figure 9.(a) Hydrate formation curves of MEG 10.0 wt% + PVCap 0.4 wt% aqueous solution + decane mixture. Hydrate growth rate and relative torque according to hydrate fraction. (b) 200 rpm, (c) 400 rpm, (d) 600 rpm.



Figure 10. Visual observation of cold restart at 600 rpm. (MEG 10.0 wt% + PVCap 0.4 wt% aqueous solution) + decane mixture was used.



Before restart

After restart(foam phase)

5hrs after restart(hydrate)

Figure 11. Visual observation of cold restart at 600 rpm. PVCap 0.4 wt% + decane mixture was used.

2.4. 천연가스 생산 막힘 위험도 관리 요약

본 주제에서는 200, 400 및 600 rpm의 일정한 교반속도로 유체를 혼합하면서 콜드 리스타트(cold restart)를 수행하였을 때 하이드레이트 막힘 형성을 막을 수 있는 하이드레이트 억제제를 필요양보다 적게 첨가할 때의 효과에 대한 연구를 수행했다. 교반속도에 따라 액상은 층화되거나 (stratified, 200 rpm), 부분적으로 분산되거나(partial dispersing, 400 rpm), 완전히 분산되는 것을 확인했다(full dispersing, 600 rpm). 하이드레이트 억제제가 첨가되지 않은 물 + 데칸 혼합물의 경우, 혼합 즉시 하이드레이트가 형성되어 층화, 부분 분산 및 완전 분산된 액상에 대해 각각 13.9, 18.8 및 42.2분만에 하이드레이트에 의한 모터 정지 현상이 일어났다. 유동저항(resistance-to-flow)은 하이드레이트가 형성되는 동안 토크 측정의 변화로부터 추정되었다. 하이드레이트 억제제가 없는 물 + 데칸 혼합물에 대한 심각한 토크 피크가 관찰되었다. 하이드레이트 성장 속도는 초기에 가장 높았으나 액상에서 하이드레이트 전환율이 증가함에 따라 점점 감소하다가 이내 거의 일정한 값으로 수렴하였다. 정상상태에 도달하면 하이드레이트 입자의 응집과 침착으로 인해 토크가 급상승하기 시작했다.

20 wt%의 MEG를 첨가하자, 하이드레이트 형성이 진행되는 내내 토크의 증가가 억제됐으며, 이는 MEG가 모든 유동 영역에 대한 하이드레이트 입자의 응집 및 침착을 방지할 수 있음을 시사한다. 그러나 MEG 10 wt%에서 그 성능이 다소 감소하였다. 유동저항(resistanceto-flow)이 유체의 흐름을 막기에 충분하지는 않지만, 상대토크의 서지(surge)가 관찰되는 모습을 보였다.

0.4 wt%의 PVCap을 첨가하자 200 rpm에서 155분동안 하이드레이트의 생성을 억제했으나, 교반속도를 400 및 600 rpm으로 증가시키자 그 효능을 곧 상실하는 모습을 보였다. 하이드레이트 전환율이 약 7%에 도달할 때까지 성장 속도를 낮게 유지하였고, late growth가 일어나면서 토크를 크게 증가시키는 모습을 보였다. 이러한 결과는 콜드 리스타트(cold restart) 중 하이드레이트 형성 메커니즘이 교반 속도 및 그에 따른 유동 형태에 따라 크게 바뀔 수 있으므로, 위험을 관리하기 위해선 적절한 하이드레이트 억제 전략을 개발해야 한다. PVCap은 층화 조건에서 의도한 효과를 보였지만, 높은 수준의 난류에서는 오히려 막힘을 유발할 수 있다.

MEG + PVCap 수용액의 경우, 물과 데칸 사이의 계면에서 하이드레이트 형성이 시작한 후, 유동저항(resistance-to-flow)에 영향을 주지 않으면서 기상에 침적이 진행되었다. 층화와 부분 분산의 경우 큰 억제효과를 보이진 않았지만, 완전 분산인 600 rpm에서 큰 효과를 보였다. 아래 Figure 12은 600 rpm에서 억제제를 첨가하지 않은 케이스와 첨가한 케이스를 모두 시간에 따른 하이드레이트 생성 곡선으로 표시한 결과이다. 아래 그래프는 THI와 KHI, 그리고 두 억제제를 섞은 결과의 차이를 보다 명확히 보인다. MEG는 생성량을 줄이고, PVCap은 생성 속도를 늦추며, 두 억제제를 섞을경우 30시간동안 하이드레이트 생성을 최소로 억제할 수 있는 것을 확인할 수 있었다. MEG + PVCap을 혼합한 경우 600 rpm에서 거품을 생성하였고, 이 거품이 물 + MEG - PVCap lactam기- PVCap 백본(backbone) - oil의 layer를 이루는 것으로 추정된다. Ke et al.에 의하면 중앙의 H₂O 입자에서 하이드레이트의 핵 형성이 일어나면, 하이드레이트 입자를 중심으로 PVCap의 lactam기가 흡착을하면서 하이드레이트의 생성을 억제한다. [45] 이 때 PVCap사이의 빈 공간을 MEG가 수소결합을 통해 채워주면서 기체 molecule의 물질 전달을 방해하여 하이드레이트 생성을 위한 Gibbs 에너지 장벽을 크게 높이는 것으로 추정된다. 하이드레이트 억제제의 성능은 하이드레이트 형성 메커니즘을 보다 더 잘 설명하기 위해 관련 데이터의 측정 및 시각적인 관찰에 기초하여 규명되어야할 필요가 있다.


Figure 12. Hydrate formation curves for all test cases at 600 rpm.

3. LNG 저장 : LNG에서 발생하는 Boil-off 가스에 의한 LNG 에이징 (aging) 현상에 관한 연구

3.1. 연구의 배경

탄화수소는 다양한 분야에서 사용되는 전통적인 에너지원이며, 기존의 에너지 생태계에서는 석유위주로 생산과 소비가 이루어져왔다. 특히 선박의 경우, 지난 50년간 배를 가동하기 위한 에너지원으로 벙커C유를 사용할 뿐만 아니라, 에너지의 운반 또한 원유를 이송하는 유조선이 주를 이루었다. 하지만 최근 국제해사기구(IMO)가 친환경 선박연료 사용은 장려하기 위해 규제를 도입하면서, 2020년부터 선박연료유의 황산화물(SOx) 함유량의 상한선을 현행 3.5%에서 0.5%까지 줄여야 하게 되었다. [3] 벙커C유 등 중질유는 황산화물 함유량이 매우 높기 때문에, 해당 규제를 지키기 위해서 높은 비용을 들여 탈황화 공정을 거친 연료를 사용하거나, 혹은 천연가스를 연료로 사용하는 배를 새로 만드는 추세이다. [46] 천연가스(NG, Natural Gas)는 친환경 에너지로 각광받는 친환경 에너지로서, 최근 그 수요가 아시아를 중심으로 크게 늘고 있는 추세이고, [47] 최근 중동에서도 LNG 생산량을 크게 증대하는 추세를 보이면서, 대량의 LNG 선박을 국내 조선사에 발주하는 것을 추진하고 있다.

천연가스는 상온 상압에서 에너지 밀도가 높지 않지만, -162℃에서 액화한다면 부피가 1/600로 줄어들면서 에너지밀도가 크게 높아지는 에너지원이다. 또한, 액체상태로 보관 시 무독성, 비부식성이므로 보관이 용이하다. [48, 49] 하지만 LNG 보관에 있어 단열에 의한 열유입을 완벽히 막는 것은 불가능하기 때문에, LNG의 증발을 완전히 막는 것은 불가능하다. 이 때 발생하는 NG 가스를 boil-off gas(BOG)라고 하는데, 컨트롤하지 않을 경우 BOG에 의해 잃는 LNG의 유량이 매우 커지게 된다. [50] BOG를 배출하지 않으면 탱크 압력이 상승하므로 폭발 위험성이 증가하게 되므로, BOG에 대한 제어가 반드시 필요하다. BOG를 처리하는 방법은 크게 세가지가 있는데, 첫째로 태워서 없애는 방식이 있다(flare). 이 방법은 후처리를 통해 BOG를 회수하는 것 보다 버리는 것이 더 경제적일 때 사용하는 방법이나, 상업적인 손해가 발생하기 때문에 플레어(flare)를 줄이기 위한 많은 연구가 수행되어왔다. [51]

두번째로는 발생하는 BOG를 재액화하는 방법이 있다. 발생하는 BOG를 회수하여 프리쿨러(Pre-cooler), BOG 압축기, 콜드박스(Cold Box) 등을 거쳐 압축 및 냉각을 통해 LNG 저장소로 재주입한다. [52] 마지막으로 LNG 추진선에서 bog를 연료로 사용하는 방법이 있다. 2000년대 이전에는 LNG를 연료추진에 사용할 때 NG를 태워 증기를 발생시키고, 이 증기 터빈을 이용한 추진을 이용했으나, BOG가 많이 필요하고 에너지 효율이 낮아 최근에는 쓰이지 않는다. [53] 2000년대 중반부터 현재까지 이중연료 발전기(DFDE, Dual Fuel Diesel-Electirc)를 이용하여 NG와 디젤을 이용하여 발전을 하여 생산한 전기로 모터를 구동하여 프로펠러를 회전시키는 방법이 주류가 되어왔다. 최근에는 고효율·고압의 ME-GI(Main engine Electronic control Gas Injection, MAN D&T) 엔진, 저압 2행정 X-DF(eXtra long stroke Dual Fuel, Wartsila) 엔진 등 가스 터빈 방식의 엔진에 대한 연구가 되고 있다. [54] 이처럼 LNG 추진선에서 BOG를 다양하게 활용하는 만큼, LNG로부터 발생하는 BOG에 대한 면밀한 연구가 필요하다.

LNG를 저장할 때, LNG는 순물질이 아니므로 발생하는 BOG의 조성이 일정하지 않게 된다. 특히 질소가 LNG에 혼합되어있을 경우, LNG에서 발생하는 BOG의 가스 조성은 시시각각 달라지게 된다. 이로 인해 LNG의 조성이 변하게 되는데, 이를 LNG 에이징(aging) 혹은 LNG 웨더링(weathering) 현상이라고 부른다. [55] BOG의 가스 조성이 바뀌면 가스를 압축하는 압축기의 성능에 영향을 미칠 수 있으므로, LNG를 저장할 때 LNG 에이징(aging) 현상을 예측할 수 있는 기술이 매우 중요하다고 할 수 있다. 따라서, 본 연구에서는 실제 LNG를 보관하는 진공단열 50m³ C-타입 탱크를 이용하여 LNG를 보관하면서, 외부 열 유입으로 인해 발생하는 BOG 및 LNG의 조성 변화, BOG 발생량, LNG 온도 변화, 액체 수위 등을 위주로 추적하였다. 또한, 열역학 공정 시뮬레이터를 이용하여 같은 상황을 시뮬레이션하고 비교하여 같은 시스템에서 BOG 발생 상황을 시뮬레이션 할 수 있도록 디자인하였다.

3.2. 실험 및 시뮬레이션 과정3.2.1. 실험 장치 개요

실험에 사용한 저장 탱크는 실린더형 C-타입 탱크로, 전체 용량은 50m³이며 진공 단열을 사용하였다. 저장 탱크의 전체 열전달 계수는 6.9 · 10⁻³ kcal/m²h℃로 주어졌다. 아래 Figure 13에서 확인할 수 있듯 탱크의 높이는 8.4m, 지름은 2.8m이며, 온도계는 바닥으로부터 0.95m(전체 높이의 11% 위치), 상부로부터 0.85m 위치에 설치되어있다. 열유입을 최소화하기 위해 온도계의 삽입을 최소화하였으며, 온도계는 ±0.15℃의 정확도를 가지고 있다.

탱크의 압력은 압력 조절 밸브를 이용하여 0.08 barg로 일정하게 컨트롤하고, Figure 13의 NG 채취 라인을 통하여 GC 시스템으로 상시 BOG가 유입되었다. GC로 유입되는 BOG는 정유량 주입기를 이용하여 30 sccm(standard cubic centimeter per minute)으로 주입하였다. 가스 크로마토그래피 시스템은 Agilent사의 7890A 시스템을 사용하였다. 분리 칼럼은 모세관 칼럼을 사용하였고, 측정기는 TCD(Thermal Conductivity Detector)를 사용하여 질소, 메탄, 에탄, 프로판, i-부탄, n-부탄을 측정할 수 있도록 하였다. GC의 보정을 위한 표준가스는 아래 Table 7와 같이 메탄 함량에 따라 조성 측정의 정확도를 높이기 위해 메탄 90, 94, 98 mol%의 세가지를 사용하여 GC의 정확도를 최대화하였다. BOG의 조성은 매 2시간마다 한 번씩 자동으로 측정하여 기록하였고, LNG는 일주일에 한 번씩 LNG 증발기를 통해 채취하였다. LNG를 채취하는 동안에는 BOG는 측정되지 않았다.

LNG를 처음 탱크에 주입한 상황을 재현하기 위해, 실험을 시작하기 앞서 펌프를 이용하여 탱크의 LNG를 교반하였다. 교반 직후, LNG 채취를 통해 측정한 초기조성은 아래 Table 8과 같다. LNG 탱크에서 기록되는 데이터는 액상/기상/대기 온도, 탱크 압력, 수두압(hydrostatic pressure, liquid level%)이다. LNG 탱크의 압력은 수행중인 다른 실험에 의한 오염을 피하기 위해 불가피하게 Figure 14과 같이 운용되었다. 초반에는 0.3 barg에서 0.02barg까지 천천히 감압하였고, 그 후 밸브를 닫아 0.14barg까지 승압하였다. 그리고 그 이후부터 압력을 0.08barg로 PID 컨트롤하였다.

41



Figure 13. Overview of BOG, LNG sampling system for 50m³ LNG storage tank.



Figure 14. Changes in tank pressure over time in the experiment.

Component	Std gas 1	Std gas 2	Std gas 3
N2	0.0104	0.0042	0.0012
C1	0.8976	0.9391	0.9795
C2	0.0503	0.0301	0.0102
C3	0.0203	0.0106	0.0051
iC4	0.0107	0.0803	0.0020
nC4	0.0107	0.0803	0.0020

Table 7. Mole fraction of standard gases used in GC calibration.

Table 8. LNG initial composition used in the experiment.

Component	Fraction
N_2	0.0062
C1	0.9230
C2	0.0439
C3	0.0154
iC4	0.0051
nC4	0.0066

3.2.2. 공정열역학 동적 시뮬레이션

본 실험을 수행하면서 탱크로 유입하는 열에 의한 BOG 발생효과를 확인하고, 다양한 상황에서 BOG 발생량과 탱크 조건 변화에 대한 시뮬레이션을 수행할 수 있도록 실제 상황과 유사하게 작동하는 간소화된 디지털 트윈을 구현하였다. 구현에 사용한 시뮬레이터는 Aspen tech 사의 HYSYS V10을 사용하였고, 동적 시뮬레이션을 이용하였다. 실험기간동안 측정한 온도, 압력, 가스 조성, LNG 조성 및 액체 수위 데이터를 이용하여 실제와 같은 환경으로 동작하는 시뮬레이터를 제작하였다.

동적 시뮬레이션의 개형은 아래 Figure 15와 같다. 실제 탱크와 유사한 실린더 타입을 적용하고, 높이 8.4m, 지름 2.8m를 입력한 간단한 탱크 모델이다. 저장 탱크와 같은 상황을 만들기 위해 주입구(inlet)는 입력하지 않았고, 배출구(outlet)는 밸브를 이용하여 정압으로 컨트롤했다. 또한 Figure 14과 같은 압력 컨트롤을 위해 3단계로 나누어 실제와 유사한 압력 변화를 입력하였다. 본 시뮬레이션을 통해 추적한 값은 탱크의 온도, 압력, LNG와 BOG 배출구(outlet)의 조성 변화, 유량, 액체 수위(liquid level)%이다.



Figure 15. Schematic diagram of dynamic simulation.

공정열역학 동적 시뮬레이션을 위해 탱크에 적용된 모델은 시뮬레이터에서 제공하는 액체 홀드업 모델(liquid holdup model)이다. 통상적인 정상상태 시뮬레이션에서 사용하는 평형모델은 사용이 어렵기 때문에, 비평형 플래시 모델을 사용하였다. 본 시뮬레이션에 사용된 비평형 플래시의 개념적 개형도는 아래 Figure 16와 같다. [56] 비평형 플래시에서 주로 다루는 변수는 재사용 효율 η이다. 이 모델에서는 LNG에서 일부는 플래시 계산을 수행하고 일부는 계산하지 않고 우회하는 방법으로 비평형 플래시 계산을 수행한다. 이러한 계산을 위해 시뮬레이터에서는 각 상이 잘 섞여있어 군일하다는 가정을 한다. 만약 비평형 플래시 계산 효율 η = 0.3이라면, 탱크 내 유체의 30%는 정상적인 플래시 계산을 수행하고, 70%는 계산하지 않고 그대로 우회한 후 플래시 계산을 한 결과와 섞어서 결과값을 도출한다. 즉, η 값이 작을수록 더 많은 양의 BOG가 발생하는 것으로 시뮬레이션이 된다. 이러한 효율 값 η를 정하는 것에 특별한 규칙이 있는 것은 아니다. η 값은, 만약 실험값이 존재한다면, 실험값과 매칭을 통해 경험적인 η 값을 찾아 실험과 시뮬레이션 간의 매칭을 해주는 역할이다.



NON EQUILIBRIUM FLASH

Figure 16. Conceptual diagram of non-equilibrium model used in dynamic simulator. [56]

동적 모델에서 사용하는 열손실 모델은 아래 식과 같은 간략화된 열 균형 모델을 사용한다:

$$Q = UA(T_f - T_{amb}) \tag{3.1}$$

여기서 Q = 열 유입량, U = 전체 열전달 계수, A = 열유입 면적(벽의 면적), T_f = 탱크 내부 유체의 온도, T_{amb} = 외부 온도이다. 이때 T_{amb} = 실험 당시 평균 온도인 15℃로 고정하였다. U 값은 탱크 구조분석 결과부터 6.9e-3 kcal/m²h℃를 도출하여 입력하였다. A 값은 탱크 부피로부터 자동으로 계산되었다. 열손실 모델을 위해 동적 시뮬레이터에서 하는 가정은 다음 세가지가 있다: 첫째, 탱크의 벽에는 열 용량이 존재한다. 둘째, 벽과 단열을 통과하는 온도는 일정하다. 셋째, 탱크 내부와 벽의 열전달 계수는 액체와 기체상 모두 같다. 본 가정으로부터 열손실을 계산하였다.

3.3. 실험 결과 및 동적 시뮬레이션 결과 비교3.3.1. 시뮬레이션 및 실험에 사용된 가정

LNG 보관에 있어 반드시 고려해야하는 요소 중 하나는 LNG의 성층화 및 그에 의한 roll-over 현상이다. LNG를 저장할 때, 벤트(vent)를 수행하지 않고 밸브를 닫으면 상 변이가 잘 일어나지 않고 정체됨에 따라 온도가 성층화가 일어나고, 내부의 압력이 점차 증가하면서 액체의 포화온도가 상승한다. [57] 하지만 벤트(vent)를 하여 BOG를 배출한다면, 액체상 내에 대류가 일어나면서 성층화가 해소된다. 본 실험 및 시뮬레이션에서는 0.08 barg로 압력을 유지하며 BOG를 연속적으로 배출하였기 때문에, 탱크 내부의 온도 분포는 일정하고 homogeneous 하다고 가정하였다.

Boil-off gas가 액체 표면에서 발생하면, 메탄과 질소와 같은 가벼운 조성이 먼저 증발하고 액체의 상부(topside)는 무거운 조성만 남으면서 상대적으로 밀도가 증가한다. 만약 성층화가 일어나면서 상부(topside)의 액체가 아래로 가라앉지 않고 아래 Figure 17과 같이 층이 분리가 된다면, 층이 나뉜 상태가 유지되다가 성층화가 무너지면서 탱크 내부에 큰 대류가 일어나고, 이로 인해 BOG가 대량 발생하게 된다. 이러한 현상을 roll-over라고 한다. [58] Roll-over 현상의 대표적인 징후는 BOG가 갑작스럽게 발생하면서 온도와 압력에 파동이 생기는 것이다. [59] Figure 18은 실험이 진행되는 동안 LNG의 온도변화와 BOG 발생량을 계산한 값이다. 실험을 시작한 직후 Figure 14과 같이 압력이 0.3 barg에서 하락하면서 포화온도가 하락하고, 0.08 barg로 고정하면서 포화온도가 수렴하는 것을 확인할 수 있다. 또한 BOG 발생량을 살펴보면 초기 0.3barg에서 최대량의 BOG가 발생하였다. 이는 높은 압력으로 인해 벤트(vent)되는 bog의 유량이 많은 것이 영향을 미쳤던 것으로 보인다. 이후 0.08 barg로 수렴하면서, BOG 발생량은 크게 감소하였다. 온도와 BOG 발생량에서 모두 roll-over 현상의 징후는 관측되지 않았으므로, 동적 시뮬레이션에서는 LNG의 성층화 현상과 roll-over는 고려하지 않았다.



Figure 17. Diagram when BOG and LNG stratification occurs in LNG. [58]



Figure 18. Changes in LNG temperature and BOG generation according to the experiment period.

3.3.2. 실험 결과 및 시뮬레이션 비교

BOG의 조성변화를 관찰하는 것이 본 실험의 주된 목적이므로, 실험과 시뮬레이션의 매칭(matching)은 BOG의 조성을 기반으로 이루어졌다. 주어진 초기 조성(Table 8)과 초기 온도 -152°, 압력 0.3 barg를 입력하여 초기 조건을 구성하였다. 그 후, Figure 14과 같이 압력 조절을 통해 탱크의 압력거동이 실제 실험을 따라가도록 하였다. 그 후 압력 컨트롤을 0.08barg로 고정하고, 외부에서 유입되는 열유입으로부터 BOG가 어떠한 조성으로 얼마나 발생하고, 탱크 내부 LNG의 액체 수위 및 온도, 조성은 어떠한 변화가 있는지 살펴보았다.

먼저 Figure 16에서 표현한 것처럼 효율을 30%로 고정하고 아래 Figure 19과 같이 시뮬레이션 하였다. Figure 19과 Figure 21은 LNG의 에이징(aging)에 의한 BOG 조성비의 변화를 관찰한 결과와 시뮬레이션 결과를 비교한 그래프이다. 각 그래프에서 원형 점은 실험을 통해 측정된 BOG의 조성 중 메탄의 조성비를 의미하고, 삼각형 점은 질소의 조성비를 의미한다. 또한 붉은색 실선은 동적 시뮬레이션을 통해 계산된 메탄의 조성비 변화를 의미하고, 푸른색 실선은 질소의 조성비 변화를 의미한다. Figure 19과 Figure 20은 시뮬레이션을 진행하는 내내 전체 열전달 계수를 변화하지 않고 6.9·10⁻³ kcal/m²h℃ 조건으로 계산한 결과이다. Figure 19과 Figure 20를 살펴보면, 중반 이후로 실험과 시뮬레이션 간의 차이가 생기면서 실험과 시뮬레이션 사이의 오차가 점점 커지는 것을 확인할 수 있다. Figure 19에서 실험 후반의 시뮬레이션과 실험의 메탄 조성을 비교하면, 메탄과 질소 조성 실험값이 시뮬레이션보다 0.48%p 만큼의 차이가 발생하였다. Figure 20는 같은 조건에서 LNG의 액체 조성의 변화와 LNG의 온도 변화를 추적한 그래프이다. Figure 19과 마찬가지로 중반 이후로 점차 오차가 생기기 시작하면서, 최종장에서 시뮬레이션과 실험 간의 오차가 1.49%p 발생하였다.



Figure 19. BOG composition change result when U-value is unchanged.



Figure 20. LNG liquid level and temperature results when U-value is unchanged.

Figure21과Figure22의경우parametricstudy를이용하여시뮬레이션과실험값이일치하는조건을찾은결과이다.본케이스에서는실험/시뮬레이션시작중반이후에전체열전달계수를약2배증가시킨U =1.5 ⋅ 10⁻²kcal/m²h ℃와재사용효율η=0.01을입력하여BOG의발생량을증가시킨케이스다.U값과재사용효율을

변화한 결과, 오차가 다소 발생하였던 BOG 조성과 액체 수위가 비교적 정확히 일치하는 것을 확인할 수 있다. BOG의 조성의 차이는 최종장 기준 0.48%p에서 0.005%p 차이로 개선하였고, 액체 수위의 경우 최종장에서 1.49%p의 차이를 보이던 것에서 0.17%p로 개선하였다. 또한 LNG 온도 분포의 경우 실험과 시뮬레이션의 차이가 0.5℃ 발생하였으나 U 값 수정 후 0.3℃ 차이로 줄어들었다. 본 parametric study를 토대로, 실험 현장의 탱크 저장고에서 사용되고 있는 진공단열이 중반 이후 진공에 리크가 생긴 것으로 추정된다.



Figure 21. Results of BOG composition with U-value doubled.



Figure 22. Results of LNG level and temperature with U-value doubled.

BOG 측정을 수행한 1주차는 LNG의 교반 과정에서 생긴 배관 오염으로 인해 데이터 측정이 제대로 이루어지지 않아 결과에서 제외했다. Figure 21을 살펴보면, 시뮬레이션 결과 초기의 BOG에서는 질소가 비교적 많이 검출되었다. 주목할 점은 BOG가 질소와 메탄 외에 다른 물질이 거의 검출되지 않는다는 것과, 질소의 몰분율이 매우 빠른 속도로 줄어든다는 것이다. 그 결과, 실험 중반 이후 BOG에서 발생하는 메탄의 몰분율은 매우 크게 증가하였다. 이와 함께 질소의 몰분율은 크게 떨어졌고, 후반에는 질소가 거의 검출되지 않았다. Figure 22은 액체 수위와 액체 온도를 추적한 결과이다. Figure 14과 같이 압력이 변화하면서 포화온도가 변화하였고, 이로 인해 액체의 부피가 변화하면서 BOG가 지속적으로 발생함에도 불구하고 초반에 액체 수위가 소폭 상승한 것을 확인할 수 있다. 이는 실험과 시뮬레이션 모두에서 관측이 가능하였다. 온도의 경우 실험과 시뮬레이션 간의 오차라 0.3℃만큼 지속적으로 발생하였는데, 그 원인은 상하로 원통 형태를 띄는 실린더 타입 탱크의 영향으로 바닥부분에 온도 성층화가 일어난 것으로 추정된다. 열역학 시뮬레이터의 경우 액체의 온도 분포가 균일하다고 가정하고 시뮬레이션을 수행하지만, 실제로는 탱크의 바닥부위(온도계가 있는 위치)에 수두압이 부여되기 때문에 액체의 압력이 증가하고, 이로 인해 포화온도가 소폭 상승한 것으로 추정된다.

아래 Figure 23은 열역학 시뮬레이터로 질소와 메탄의 누적 배출량을 계산한 값이다. 아래 그림을 살펴보면, 질소의 경우 초반의 질소 유량이 가장 크고 시간이 경과할 수록 조금씩 줄어들어, 누적 질소 배출량이 100Nkg(Nkg : normalized kg, 실제값에서 특정 배수를 곱함)에 수렴하는 것을 확인할 수 있다. Table 9는 Figure 23의 BOG 누적 생산 시뮬레이션의 데이터를 표로 정리한 내용이다. 초기 질소 배출 유량 F_{N2}은 초반에 0.95 Nkg/h였고, 중반에 0.028 Nkg/h로 감소한 후 후반에 0.005 Nkg/h로 크게 감소하였다. 초반 탱크 내부 압력이 0.3barg로 비교적 고압이었기 때문에 BOG의 발생량이 다소 많았고, 이로 인해 초반의 메탄과 질소 발생량이 비교적 컸다.

Boil-off가 지속됨에 따라 LNG의 질소 몰분율이 지속적으로 감소하였고, 이로 인해 Table 9에서 확인할 수 있듯이 증발속도가 점차 줄어들었다. 하지만 메탄의 경우, 질소의 배출량이 줄어들면서 메탄의 배출량이 조금씩 증가하는 것을 확인할 수 있다. Figure 23에서 확인되는 바로는 메탄의 누적 boil-off gas 발생량이 선형으로 증가하는 것으로 보이나, Table 9에서 시간당 메탄 발생유량 F_{C1}값을 살펴보면, 초반의 경우 초기 고압환경으로 인해 BOG의 발생량이 매우 큰 8.85 Nkg/h였다. 이후 0.08 barg로 안정화한 이후를 살펴보면, 질소 BOG의 발생량이 비교적 높았던 초반에는 메탄의 발생량이 후반에 비해 작은 2.38 Nkg/h였다. 중반 이후 BOG의 질소의 몰분율이 줄어들면서, 메탄 BOG의 발생량은 2.62 Nkg/h로 수렴하였다.

Figure 24는 LNG의 조성을 측정(점)하고, 시뮬레이션(선)으로 조성의 변화를 추적한 결과이다. Figure 24에서 확인할 수 있듯 LNG의 질소 조성을 측정한 결과, 실험이 진행됨에 따라 중반 이후 질소의 대부분이 증발하였고, 후반을 지나는 시점에서는 측정 최소값인 300ppm이하로 감소하여 측정이 불가하였다. 시뮬레이션에서 질소의 조성도 마지막에 0%에 수렴하였다. LNG 조성 측정의 경우 실험과 시뮬레이션 결과의 차이가 다소 나타났는데, 이는 LNG 채취 과정에서 LNG 기화가 완전히 되지 않고 액체의 일부가 탱크 내부 배관에 고여서 발생한 문제이다. LNG 탱크 내부의 압력이 저압인 관계로 채취를 완벽히 하는게 매우 어려운 문제가 있었다.



Figure 23. Cumulative BOG generation of nitrogen and methane.

Normalized Day	Accumulated Nitrogen(Nkg)	F _{N2} (Nkg/h)	Accumulated Methane(Nkg)	Fc1(Nkg/h)
0.016	26.086	0.949	162.560	8.852
0.180	71.757	0.195	829.197	2.381
0.344	83.910	0.067	1495.834	2.513
0.508	91.237	0.028	2154.999	2.579
0.672	96.318	0.021	2776.891	2.601
0.836	98.810	0.010	3402.581	2.612
1.000	100.000	0.005	4030.103	2.617

Table 9. Cumulative BOG generation of nitrogen and methane.



Figure 24. Comparison of LNG composition change and simulation calculation result with BOG generation.

3.4. LNG 에이징(aging) 연구 요약

본 주제에서는 C-타입 탱크에 LNG를 주입하고, 특정 기간동안 압력을 0.08 barg로 컨트롤하며 BOG를 발생시켰다. 이 BOG의 조성을 분석하고, LNG 온도와 액체 수위의 변화를 관측하여 LNG 에이징(aging) 현상에 대해 연구하였다. 또한 시뮬레이션 소프트웨어를 이용하여 실험환경과 유사한 상황을 만들고, 실제와 유사하게 작동하는 동적 시뮬레이터를 제작하였다. 시뮬레이션에서는 실험의 압력거동을 따라가는 시뮬레이션 시스템을 세팅하고, 대기의 열유입에 의한 BOG의 발생과 조성의 변화, BOG 누적 발생량과 시간당 발생량을 추적하였다.

질소의 경우 메탄보다 끓는점이 낮으므로 증발하려는 경향성이 더 강했고, 이 때문에 초반 질소의 BOG 발생량 0.95 Nkg/h 로 LNG feed 조성에 비해 비교적 크게 나타났다. 하지만 LNG의 질소 함량 100 Nkg 중 83 Nkg이 실험 진행률 30%만에 boil-off 하면서, BOG 발생량 0.067 Nkg/h로 크게 감소하였다. 메탄의 경우 초반 발생량 8.85 Nkg/h에서 탱크 압력이 감소함에 따라 발생속도도 함께 감소하였고, 0.08 barg로 컨트롤하기 시작하자 메탄의 발생량이 2.38 Nkg/h로 줄어들었다. 이후 LNG 내 질소의 농도가 크게 감소하면서, BOG내 메탄의 발생량이 2.51 Nkg/h로 증가하였다. 질소가 거의 모두 증발하여 BOG의 메탄 조성이 증가하면서, 메탄의 발생량은 2.6 Nkg/h 대로 수렴하여 실험이 종료할 때까지 거의 변화없이 유지되었다.

결론적으로, LNG의 품질에 질소의 함량이 초기 BOG의 조성에 큰 영향을 주나, 이는 본 연구와 같은 에이징(aging)을 수행한다면 질소를 대부분 증발시키고 메탄이 대부분인 조성의 BOG를 얻는 것이 가능하다. 본 주제에서 구축한 시뮬레이터를 바탕으로, 같은 시스템에 대하여 열역학 공정 시뮬레이터를 이용하여 LNG 에이징(aging)에 대한 시뮬레이션이 가능하다. 뿐만 아니라, 실험에서 얻기 어려웠던 누적 BOG 발생량을 쉽게 추적할 수 있게 되었다. 따라서 추후 압력, 외기온도, 초기 액체 수위 조건 등의 변화를 통해 다양한 시나리오에서 정확한 시뮬레이션을 수행하는 것이 가능할 것이다. 이를 통해, 목표 조성의 LNG에서 발생하는 BOG를 압축하기 위한 압축기, 응축기 등의 설계에 대해 더욱 정밀한 시스템 설계가 가능할 것이다.

4. LNG 재기화 : LNG 재기화 공정용 신열매체 개발 및 시뮬레이션 최적화를 위한 물성 측정 연구

4.1. 연구의 배경

최근 IMO의 환경규제에 의해 NOx, SOx, CO2 등 다양한 종류의 오염물질 및 온실가스에 관한 규제가 전 지구적으로 적용되고 강화됨에 따라, 청정 에너지원인 액화천연가스(LNG, Liquefied Natural Gas)가 새로운 에너지 공급원으로 주목받고 있다. [3] 특히 2015년도 유엔기후변화협약 (UNFCCC, United Nations Framework Convention on Climate Change)에서는 파리기후협약에 동의하고 이 협약에 강제성을 부여하여 196개의 회원국이 규제를 이행하도록 하는 데 동력을 부여한 바 있다. [60] 액화천연가스의 경우 일반 가정이나 공업단지에서 사용되기 위해서는 기체 상태이어야 하므로, 천연가스 재기화 설비가 갖춰진 LNG 터미널이 필요하다. [61] 그러나 이런 설비를 육상에 짓기 위해서는 대규모 자본이 필요하고, 이 설비가 경제적으로 사용될 수 있을 정도의 고정된 수요처가 필요하다. 이를 보완하기 위해 이동성이 있는 선박 위에 재기화 설비를 설치하는 방법이 제안되었고, 이에 액화천연가스 재기화 선박(LNG RV, LNG Regasification Vessel)또는 부유식 천연가스 저장 및 재기화 설비(LNG FSRU, LNG Floating Storage and Regasification Unit) 등이 개발되고 있다. [62] 위 선박들이 개발되고 발주되면서, 재기화 시스템의 효율을 높일 방안의 연구 필요성이 대두되고 있다. EMA(Energy Maritime Association)에 의하면, 2016년부터 2021년 사이 5년간 FSRU 및 LNG FPSO와 관련해 약 40건의 프로젝트가 생겨날 것으로 예측하고 있다. [63]

간접식 재기화 공정은 Intermediate Fluid Vaporizers(IFV)로써, LNG를 재기화하기 위해 직접적인 열교환이 아닌 열매체를 거쳐 간접적인 재기화과정을 거치는 것을 의미한다. 이것은 육상에서 많이 사용하는 대기 기화기에 비해 증발기의 부피를 크게 줄일 수 있어 해상 환경에서 많이 사용된다. [64] IFV 시스템에 사용되는 중간 열매체는 크게 세가지 종류로, 글리콜-증류수 혼합물, 열수(Hot water), 탄화수소(propane, butane 혹은 mixed refrigerant)이다. 글리콜-증류수 혼합물의 경우 열매체의

가격이 저렴하지만 LNG 재기화 및 해수 열교환을 위해서 굉장히 많은 양의 유량이 필요하다. 이 때문에 프로판 등 탄화수소 열매체의 증발 및 응축 잠열(latent heat)을 이용해서 필요 열매체 유량을 크게 줄이는 방법도 많이 사용된다. [65] 현재 운용중인 LNG RV 혹은 FSRU는 프로판을 열매체로 사용중인 경우가 많지만, 폭발 위험도가 크기 때문에 국내 조선 3사는 글리콜-증류수 혹은 폭발성이 없는 혼합 열매체를 이용한 IFV 시스템을 개발하고 있다.

열매체를 이용하여 액화천연가스를 기화하는 간접식 재기화 시스템의 경우, 이미 개발은 되어 있으나 해당 공정에서 사용되는 열매체의 종류에 관한 최적화가 충분히 이루어진 것은 아니다. 이 시스템의 효율은 대부분 열매체의 물성치에 달려있고, 효율을 높일 수 있는 열매체에 관한 연구가 필요하다. FSRU에서 사용하는 LNG 재기화 공정은 기존의 경우 해수 직접 열교환을 통해 LNG를 재기화한다. 하지만 이 경우 해수의 염 성분으로 인해 LNG 열교환기의 수명이 짧고, 수리, 교체 비용 또한 높다. [63] 이를 개선하기 위해 간접식 LNG 재기화 공정을 도입하였다. 기존에는 프로판 등 단물질을 사용하였으나, [66] 프로판의 폭발성문제로 인해 해상 플랜트에서 사용을 지양하고있다. 이러한 문제를 해결하기 위해 폭발성이 없고, 인체에 무해하며, 가격이 저렴한 R134a와 CO₂를 혼합한 신열매체를 제작하였다.

재기화 유닛의 정확한 공정 모사를 위해서는 혼합 열매체의 정확한 물성값이 필요하며, 이는 상태방정식 등을 통한 예측치 및 실험값을 통해서 얻을 수 있다. 아래 Figure 26은 Figure 25의 실험장치를 이용하여 얻은 기포점과 시뮬레이션 값을 직관적으로 비교한 그래프이다. CO2를 포함하는 저온 열매체의 경우 아래 그래프와 같이 기존의 상태방정식을 통해 얻은 물성치와 실제 물성치 간에 차이가 있으므로 새로운 조성의 열매체를 개발할 경우 해당 열매체의 정확한 물성치를 얻기 위해서는 실험을 통한 측정이 필요하다. 또한 재기화 시스템의 경우 압력이 높기 때문에 예측이 더 어려워지고, 실험적으로 물성치를 측정하는 것의 난이도 또한 높아진다. R134a + CO2의 혼합 열매체의 경우 실험 문헌값이 부족하므로 RefProp, HYSYS, Multiflash 등 열역학 시뮬레이터 에서의 BIP에 대한 보정이 어렵고, 이에 따라 아래 그래프에 나타난 것처럼 시뮬레이션 결과를 전적으로 신뢰할 수 없는 상황이다. 따라서 기포점 및 VLE 등의 실험결과를 통해 시뮬레이션에 사용되는 BIP를 보정하여



Figure 25. 30 mL reactor for VLE and bubble point measurements. Ethanol bath for low temperature experiments.



Figure 26. R134a:CO₂ 31.6 mol% Bubble point measurement result – The difference between the experimental value (point) and the simulation (solid line).

공정 열역학 시뮬레이터 HYSYS 에서는 RefProp에서 사용하는 GERG-2008 EoS를 이용한 보정된 BIP 적용이 불가능하기 때문에, Peng-Robinson78 EoS를 이용하여 BIP의 최적값을 찾고자 한다. 기본이 되는 Peng-Robinson의 수식은 아래와 같다.[67]

$$P(T, v) = \frac{RT}{v - b_i} - \frac{a_i(T)}{v(v - b_i) + b_i(v - b_i)}$$
(4.2)

$$a_i(T) = a_c \bullet \alpha(T); b = \frac{\Omega_b R T_c}{P_c}; a_c = \frac{\Omega_a R^2 T_c^2}{P_c}; \alpha(T) = [1 + m(1 - \sqrt{\frac{T}{T_c}})]^2$$

(4.3)

ai와 bi는 순수한 물질 i의 분자간의 상호작용을 보정하기 위한 인자와 분자가 가지는 부피를 바로잡기 위한 인자를 나타낸다. Tc와 Pc는 각각 순물질의 임계 온도 및 압력을 의미한다. PR78은 분자량이 커져 acentric factor ω가 0.491보다 커지는 경우, α(T)식의 m항에 해당하는 값을 아래와 같이 보정한다.

$$\begin{split} m &= 0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2 & (if \ \omega \le 0.491) \\ m &= 0.37964 + 1.487503\omega - 0.164423\omega^2 + 0.01667\omega^3 & (if \ \omega > 0.491) \\ & (4.4, 4.5) \end{split}$$

위 수식에서 설명한 PR78 EoS를 혼합물에 적용한다면, 아래와 같이 mixing rule이 추가된다.

$$a(T,z) = \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1}^{N} z_{i} z_{j} \sqrt{a_{i}(T) \cdot a_{j}(T)} [1 - k_{ij}(T)]$$
(4.6)

$$b(z) = \sum_{i=1}^{N} z_i b_i$$
 (4.7)

z는 혼합물의 몰분율을 나타내고, K_{ij}(T)는 조성 i 와 j 사이의 BIP(Binary Interaction Parameter)를 의미한다. Multiflash와 같은 열역학 시뮬레이션 소프트웨어에서는 K_{ij}(T)를 아래 수식과 같이 표현하고, BIP로서 각 항의 계수를 입력할 수 있다.

$$K_{ii}(T) = K_1 + K_2 T + K_3 / T \tag{4.8}$$

공정에 대한 시뮬레이션을 수행하는 HYSYS 프로그램에서는 $K_{ij}(T)$ 값에 대하여 상수 K_1 값만 입력할 수 있도록 지원한다. 따라서 본 주제에서 공정 시뮬레이션을 다룰 때는 K_{ij} 값이 상수라 가정하고, low, mid, high-CO₂ 케이스의 각 조성에 적합한 K_{ij} 상수값을 찾는 것에 주력하였다. 하지만 추가적으로 Multiflash에 보정 BIP를 적용할 수 있도록 모든 실험 데이터값에 대한 상수 및 계수 K_1, K_2, K_3 값 또한 계산하였다.

BIP tuning 알고리즘은 확보한 실험값과 시뮬레이션 결과의 오차값을 이용하여 Root Sum of Squares Error 값이 최소를 나타내는 BIP값을 찾았다. [68] 코드는 Matlab 2018b 버전으로 작성하여 API를 통해 HYSYS와 연동하였고, HYSYS 10버전으로 시뮬레이션을 수행하였다. 아래 Figure 27의 순서도는 본연구에 사용된 코드 수행 알고리즘을 나타낸다. 먼저 실험값 데이터베이스를 Matlab으로 불러온 후, 하이시스와 매트랩 간의 연결을 수행하였다. 그 후 임의의 K_{ij}값을 정해주고, 이를 HYSYS에 입력하였다. 그 후 실험값과 같은 온도, 압력에서 기포점과 VLE를 계산하고, 실험값과 시뮬레이션 결과의 오차율을 계산하였다. 오차율 계산을 마친 후, 기포점 및 VLE 결과를 Root Sum of Squares Error(RSSE) 방법을 이용하여 전체의 오차율을 계산하였다. RSSE 방법은 최적화 과정에서 대중적으로 활용되는 방법으로, 그 수식은 아래와 같다:

$$E_{RSS} = \sqrt{\sum (\vec{e}_s)^2}$$
(4.9)

여기서,
$$\vec{e}_s = \frac{\vec{p}_{exp} - \vec{p}_{calc}}{\vec{p}_{exp}} \times 100$$
(4.10)

RSSE 방법의 장점은 오차율의 값이 커질 경우 E_{RSS}의 값이 매우 커지기 때문에, 여러 실험 데이터를 이용하여 보정할 경우 최적화가 한쪽 데이터에 쏠리는 현상을 방지할 수 있다는 점이다. 이러한 방법을 이용하여 각 조성에서 최적 K_{ii} 값을 찾았다.



Figure 27. Flowchart of BIP calibration algorithm

4.2. 실험 과정4.2.1. 혼합 열매체의 제작

본 연구에서 VLE와 기포점 측정은 대량의 액체 혼합 열매체가 필요하므로, 순물질을 이용하여 직접 혼합 열매체를 제작하였다. 혼합 열매체는 연구실에서 보유한 2대의 ISCO 펌프를 이용하여 제작하였다. 저압의 기상 R134a를 ISCO 펌프로 쉽게 이동하기 위해선 ISCO 펌프의 온도가 상온보다 크게 낮을 필요가 있다. 따라서 냉각 재킷을 이용해 ISCO 펌프의 온도를 -15℃로 강하하고 펌프 내부의 이물질을 제거해주는 퍼지(purge) 작업을 수행하였다. 그후 R134a를 주입, 냉각하고, 40bar로 유지하여 액체 단상으로 존재하도록 하였다. 순물질에 대한 온도/압력에 따른 밀도 정보 등은 문헌 혹은 RefProp을 통해 확보하였다. 이를 통해 -15℃, 40bar의 무게를 정확히 계산하여 2번째 펌프에 정량 주입하였다.

그 후 첫 번째 펌프에 다시 CO₂를 주입하고, 같은 방법으로 두 번째 펌프에 정량 주입하였다. 주입 시, 순물질이 있는 첫 번째 펌프는 고정 압력, 혼합물이 있는 두 번째 펌프는 고정 유량을 유지하여 일정압력의 열매체가 일정속도로 천천히 혼합물이 있는 두 번째 펌프에 주입되게끔 하였다. 이 때 유량은 5mL/min 이하로 매우 느린 속도로 주입하여, 주입하는 중 온도와 압력의 변화에 대한 영향을 최소화하였다. 아래 Figure 28는 열매체 주입을 수행할 때 컨트롤 패널의 모습이다.



Figure 28. Controlling ISCO pump using Labview.

첫번째 펌프에서 온도, 압력과 주입된 순물질의 부피를 계산할 수 있기 때문에, 두번째 펌프에 주입된 순물질 열매체들의 주입 중량을 정확히 계산이 가능하다. 하지만 이렇게 제작된 혼합 열매체는 아직 homogeneous 하지 않기 때문에, homogeneous 상으로 만들어주는 작업이 필요하다. 그렇게 하기 위해서 혼합물의 주입이 끝나고 난 후, 실린더의 온도를 50℃로 가열하였고, 최소 하루 이상 포화시켰다. -15℃의 혼합 열매체를 50℃로 가열하면 아래 Figure 29와 같이 일시적으로 부피가 크게 늘어난다. 그 후 수 시간 동안 고정 압력으로 유지시키면, 혼합물의 분자들이 서로 섞이며 부피가 줄어들기 시작한다. 이러한 상태를 최소 24시간 이상 유지하고, 부피가 변하지 않음을 확인하였다. 이 혼합물을 채취하고 GC를 이용하여 제작된 혼합 열매체의 조성을 측정하여 조성을 확정한 후, 제작된 혼합 열매체를 사용하였다.



Figure 29. Volume change of syringe pump after mixing of heat medium

혼합 열매체를 채취하여 GC를 이용하여 조성을 측정한 결과, R134a:CO₂ = 0.8158:0.1842의 몰분율로 측정되었다. 이는 20번 측정한 평균값이며, 표준편차는 0.000386으로 나타났다. 이러한 방법으로 총 네종류의 몰분율로 R134a + CO₂ 혼합 열매체를 제작하였다. 혼합 열매체의 조성은 각각 8.3 mol%, 16.6 mol%, 18.4 mol%, 31.6 mol%이었고, 제작된 혼합 열매체의 기포점 및 VLE 데이터를 확보하였다. 데이터는 크게 세 종류로 분류하여 데이터 분석을 진행하였다. 8.3 mol%의 경우 low-CO₂, 16.6과 18.4 mol%를 묶어서 mid-CO₂, 31.6 mol%를 high-CO₂ 케이스로 분류하였다.

4.2.2. 혼합 열매체의 기포점 측정

기포점 측정의 경우 Figure 25의 반응기를 활용하였다. 30 mL 반응기는 상단에 강화유리 창이 있어 내부를 관찰할 수 있고, 최대 100 bar까지 가압이 가능한 고압 반응기이다. 실험에 사용한 백금 저항 온도계는 0.15 ℃의 오차로, 반응기 내부의 액체의 온도를 모니터링했다. 압력계는 Wika 사에서 제작한 -1 ~ 15 barg를 0.016bar의 오차로 측정 가능하고, -50℃까지 측정이 가능한 압력계를 사용하였다. 기포점 측정 시 유체가 모두 항온수조에 담겨서 일정한 온도에서 정확한 기포점을 측정할 수 있도록 실험을 수행하였다.

본 연구에서 수행되는 온도 범위는 -35℃ ~ 15℃이므로, -35℃에서 먼저 반응기가 액체 100%가 되도록 혼합 열매체를 주입하였다. 이 때 30mL 반응기의 온도는 -35℃, 압력은 기포점 보다 높은 값이 되어 반응기 내부는 액체가 100%인 포화 액체 상태가 된다. 이 상태에서 반응기의 온도를 1℃ 강하하면, 기포가 발생하면서 반응기의 압력이 기포점보다 낮은 값을 갖게 된다. -36℃에서 5시간 이상 안정화한 후, 30분에 0.1℃씩 상승하며 온도에 따른 반응기 내 압력 변화를 관측하였다. 아래 그래프 Figure 30은 혼합 열매체의 기포점을 측정하는 과정을 온도에 대한 압력값으로 표시한 그래프이다. 그래프에서 확인할 수 있듯이 액체 + 기체상의 2상에서 온도를 상승시킬 때는 압력이 서서히 오르다가, 기포점을 지나는 순간 액체가 100%로 되면서 압력이 급상승하게 되는 모습을 확인할 수 있다. 이 과정을 최소 3번 반복한 후, 확보한 기포점 데이터의 평균값을 구한 후, 5℃ 높은 -30℃에서 다음 실험 수행하는 것을 반복하여 15℃까지 수행하였다.

63



Figure 30. Measurement of bubble point using pressure change according to temperature change at isochoric condition.

4.2.3. 혼합 열매체의 VLE 측정

VLE 측정의 경우 기포점 측정과 마찬가지로 Figure 25에서 사용된 총 용량이 30mL인 반응기를 사용하였다. 먼저 에탄올을 열매체로 사용하는 항온 저온 순환수조를 이용하여 30mL 반응기의 온도를 조절하였다. 혼합 열매체를 액체 수위의 40%까지 주입하고, 온도를 -35℃로 일정하게 유지시키면서 최소 1시간 이상 포화시켰다. 이 때 온도와 압력값은 DAQ 시스템을 이용하여 기록하였고, 기체상 측정을 수행하기 전 압력값의 변화가 없음을 확인하였다. 그 후 반응기에서 GC까지 이어지는 채취 배관을 헬륨과 진공펌프를 이용하여 플러시(flush)하였다. 플러시와 진공을 완료한 후 반응기 내부의 기체상 부분을 채취하였고, 채취한 기체상을 GC를 이용하여 최소 6번 이상 측정하여 평균값을 사용하였다.

측정 범위는 혼합 열매체의 작동 온도인 -35~15℃까지 수행하였고, 10℃ 간격으로 측정하였다. -15℃이하의 낮은 온도의 경우 GC를 측정하기 어려울 정도로 낮은 증기압이 형성되는 경우가 있었는데, 이 경우 위 방법으로 채취를 수행하면 1~2 bar 이내로 샘플 압력이 형성되고 GC의 측정을 수행할 경우 1~2번 측정이 가능했다. 이러한 경우 채취 라인에 GC의 이동상인 헬륨을 5bar까지 보충하여 측정을 수행하였다. 이렇게 함으로써 샘플이 희석되면서 검출되는 기체의 양은 다소 작아졌지만, 안정적인 측정이 가능해지면서 더 정확한 측정값을 얻는 것이 가능하다. 아래 Figure 31은 R134a + CO₂ 혼합물의 채취를 수행한 후 GC로 분석한 예시이다. GC 분석은 porapak Q-6ft 칼럼을 오븐 온도 150℃에서 수행하였고, TCD(Thermal Conductivity Detector)를 이용하여 분석하였다. 본 조건에서 두 성분은 완전히 분리되어 CO₂의 경우 retention time이 0.372분, R134a의 경우 0.646분으로 나타났다. 보정의 경우 CO₂ 및 R134a의 순물질을 각각 사용하였다. 먼저 위 오븐 조건에서 CO₂ 순물질을 측정한 후, 측정된 CO₂ 순물질의 TCD 측정량을 보정 데이블에 입력하였다. 같은 방법으로 R134a 순물질의 TCD 측정량을 입력하고, 혼합물을 측정했을 때 각각의 성분에서 검출된 측정량과 순물질의 측정량이 기록된 보정 테이블을 비교분석하여 정량 분석을 수행하였다.



Figure 31. Example of R134a + CO₂ 35 mol% mixture analyzed by GC.

4.3. 열역학 공정 simulator를 이용한 LNG 재기 화공정

실험을 수행하기에 앞서 필요한 실험조건을 정확히 파악하기 위해, ASPEN tech사의 열역학 공정 시뮬레이터 HYSYS를 이용하여 LNG 재기화 공정을 수행하였다. 혼합 열매체는 실험에서 사용한 조성 중 하나인 R134a + CO₂ 18 mol%를 사용하였고, LNG는 문헌을 참고하여 아래 Table 10과 같이 조성을 입력하였다. [69] 재기화 공정 순환도는 아래 Figure 32와 같이 구성하였다. -155 ℃, 1.6 bar의 LNG를 100 ton/hr의 유량으로 재기화하는 상황을 가정하고, 이를 위해 필요한 혼합 열매체의 유량을 계산하였다. 혼합 열매체의 경우 9.08 bar, 4.5 bar의 기체상태 혼합 열매체가 LNG와 열교환하면서, LNG는 NG로 기화하고 혼합 열매체는 -30 ℃, 4 bar의 액체로 액화한다. 이 때 LNG를 기화하기 위해 필요한 열매체의 유량은 266.8 ton/hr로 계산되었다. 해수 온도의 경우 지역마다 다르지만 일반적으로 사용하는 해수의 온도를 7℃이상 강하할 수 없도록 되어있다. 따라서 문헌을 참고하여 14℃의 해수를 7℃까지 강하하는 시스템으로 설계하였다. [70]

Figure 32의 LNG 재기화 열교환기 E-100의 경우 LNG와 열매체의 온도차가 크므로 온도 교차 현상(temperature cross)의 우려가 거의 없는 시스템이다. 하지만 열매체 - 해수 열교환기 E-101의 경우 온도 교차 현상(temperature cross)의 우려가 있는 만큼 신중한 접근이 필요하다. Figure 33은 열교환기 E-101에서 해수와 열매체가 교환할 때 나타나는 열교환 선도이다. 해수의 경우 14℃에서 열교환을 시작하여 열매체와 열교환을 진행하여 7도까지 온도가 낮아지고, 6.8e+7 kJ/h의 열교환을 수행한다. 이 때 필요한 해수의 유량은 2244 ton/hr로 계산되었다. 혼합 열매체의 경우 -30℃에서 14℃의 해수와 열교환을 시작하고, 액체에서 기체로 상변화를 일으키면서 상변화 에너지를 이용하여 열교환을 수행한다. 혼합물의 상변화로 인해 혼합 열매체가 기화하는 동안 열매체의 온도는 서서히 오르고, 이를 temperature glide라고 부른다. R134a와 CO₂의 배합비율에 따라 temperature glide의 기울기가 달라지게 된다.

66

Component	Mole Fractions
Methane	0.9100
Ethane	0.0500
Propane	0.0250
i-Butane	0.0100
n-Butane	0.0000
i-Pentane	0.0010
n-Pentane	0.0000
Nitrogen	0.0040
	1

Table 10. LNG composition used in simulation.

Table 11. Required flow rate of heat medium to vaporize same condition of LNG.

Heat medium	Required Mass Flow rate (ton/hr)
Water+glycol(30 mol%)	545.4
Water+glycol(70 mol%)	686.2
R134a+CO ₂ (18 mol%)	266.8



Figure 32. Diagram of LNG regasification system using a process thermodynamic simulator.



Figure 33. R134a:CO₂ 18 mol% heat flow diagram for seawater – Mixed Heat Medium heat exchanger.

같은 LNG 재기화 조건 하에서, 열매체를 글리콜-증류수로 바꾼 경우도 함께 비교하였다. 글리콜-증류수의 조성은 문헌을 참고하여 글리콜 30 mol%를 적용하였다. [71] 위 Table 11은 열매체의 종류에 따라 LNG를 시간당 100톤 기화시키기 위해 필요한 열매체의 유량을 계산한 값이다. 통상적인 글리콜-증류수 열매체는 글리콜 기준 30 mol%를 사용하지만, LNG와 열교환을 수행하며 발생할 수 있는 아이싱(icing) 현상을 막기 위해선 MEG를 70 mol%까지 증가시켜야 한다. 이렇게 될 경우 필요한 글리콜-증류수 열매체의 유량은 최대 686.2 ton/hr가 될 것이다. 하지만 R134a + CO₂ 18mol% 혼합 열매체를 사용할 경우, 상변화 잠열을 이용하여 열교환에 필요한 유량을 266.8 ton으로 61% 감소시키면서도 물은 사용하지 않기 때문에 아이싱(icing)의 위험도를 배제할 수 있고, 유량이 크게 줄기 때문에 열교환기의 규모를 크게 감소시킬 수 있다는 장점이 있다.

4.4. 실험 결과 및 토의

4.4.1. Low-CO₂ 케이스의 기포점 및 VLE 측정 결 과 및 BIP 보정 결과

Low-CO₂ 케이스의 경우 R134a + CO₂ 혼합 열매체를 CO₂ 기준 8.375 mol% 혼합한 혼합 열매체에 대한 실험 결과이다. 실험 과정 절에서 설명한 것처럼 30 mL의 밀폐된 등적 반응기에 액체 단상이 되도록 유체를 채우고, 온도를 1K 강하하여 액체 + 기체상 2상이 되도록 하였다. 그 후, 온도를 30분에 0.1K씩 서서히 증가시켰다. Figure 30에서 도시한 것처럼 액체 + 기체상 상에서는 압력이 서서히 증가하다가, 기포점을 통과하여 액체 단상이 되는 순간 반응기 내부의 압력이 빠른 속도로 증가하는 현상을 이용하여 기포점을 측정하였다. 이렇게 -30.5℃부터 4.6℃까지 측정한 기포점은 최소 3번이상 반복하여 측정하였고, 그 측정값의 차이는 0.01bar이내였다. Table 12에서 특정 온도에서 측정된 기포점의 값을 Pexp로 표시하였고, 같은 온도조건에서 BIP 보정을 하지 않은 Peng-Robinson 상태방정식을 사용하는 열역학 시뮬레이터를 통해 계산한 값은 P_{HYSYS-PR}로 표시하였다. 또한 실험값과 시뮬레이션 사이에서 나타나는 차이는 deviation 값으로써 Dev(%)로 계산하여 표시하였다. 또한 아래 Figure 34은 이를 그래프로 도시화한 내용이다. 측정 결과, low-CO2 케이스에서는 대체로 시뮬레이터 계산 결과보다 측정된 기포점의 값이 낮게 나타났고. 또한 온도가 낮아질수록 시뮬레이션 값과 시뮬레이션 차이가 조금씩 증가하는 경향을 보였다. 보정을 수행하기전 기포점의 deviation의 절댓값의 평균은 3.19%로 계산되었다.

위 기포점 및 VLE 측정결과를 Figure 27의 알고리즘을 이용하여 R134a + CO₂ 8.38 mol%에 대하여 열역학 시뮬레이터에서 사용할 수 있는 BIP를 찾는 작업을 수행하였다. 열역학 공정 시뮬레이터의 경우 BIP를 상수의 형태로 받기 때문에, 조성에 따라 다른 BIP 값이 필요하였다. 최적화 결과, 최적 BIP값은 -0.01156으로 계산되었다. 최적화된 BIP를 적용한 기포점의 데이터는 아래 Table 12에 P_{PR,tuned}로 표시하였다. 또한 이 때 실험값과 보정된 계산값과의 차이는 Dev_{PR,tuned}로 표시하였다. 오차율의 절대값의 평균은 기존 3.19%에서 0.55%로 개선하였다.

70

T(°C)	P _{exp} (bara)	P _{HYSYS-PR} (bara)	PPR,tuned(bara)	Devhysys-pr (%)	$\text{Dev}_{\text{PR,tuned}}(\%)$
-30.5	1.72	1.787	1.726	-3.90	-0.34
-25.1	2.1	2.181	2.113	-3.86	-0.61
-20.4	2.47	2.577	2.502	-4.32	-1.30
-15.4	2.95	3.057	2.976	-3.63	-0.87
-10.5	3.48	3.593	3.505	-3.24	-0.72
-5.6	4.11	4.199	4.104	-2.16	0.14
-0.9	4.75	4.851	4.751	-2.13	-0.01
4.6	5.58	5.711	5.603	-2.34	-0.41

Table 12. R134a:CO₂ (8.38 mol%) results of bubble point before and after BIP calibration.



Figure 34. Graph comparing the bubble point experiment (point) and the simulation result (solid red line) after BIP calibration of R134a:CO₂ (8.38 mol%). The solid black line is a graph of the simulation results before calibration.

VLE의 측정은 위 기포점 측정결과와 같은 30mL 반응기를 사용하였고, -35℃ 부터 15℃까지 각 고정된 온도에서 기체상을 채취하고 GC를 이용하여 농도를 측정하였다. 액체 수위는 40 ~ 60%사이가 되도록 혼합 열매체를 주입하였으며, 의도적으로 주입하는 액체 수위의 양을 변화시켜 평형에 도달하였을 때 압력을 변화시켰다. 각 목표 온도에서 최소 1시간이상 포화시키고, 압력이 변화하지 않는 것을 확인한 후 기체상 채취를 수행하였다. 본 케이스의 경우 이산화탄소의 양이 적으므로 저온에서 증기압이 대체적으로 매우 낮았다. 이 때문에 기체상 채취가 어려운 경우가 있었고, 이런 경우 기체상 채취를 수행한 후 GC의 이동상인 He 가스로 부족한 압력을 보충하였다. 만약 채취된 기체상의 양이 너무 적어 조성 분석이 제대로 되지 않은 경우, 즉 분석 결과의 표준편차값이 0.01보다 큰 경우는 데이터에서 제외했다.

아래 Table 13은 PTy의 형태로 측정결과를 정리한 표이다. 고정된 압력에서 온도와 압력이 일정한 값으로 포화가 되는 것을 확인한 후, 기체상의 채취를 진행하였다. GC를 통하여 측정된 이산화탄소의 몰농도를 표시한 값이 Yco2(exp)값이고, 같은 조건인 온도, 압력값에서 열역학 시뮬레이터를 이용하여 기체상의 조성값을 조사한 결과가 Yco2(HYSYS-PR)이다. 상태방정식은 기존과 동일하게 Peng-Robinson을 사용하였고, BIP 보정은 하지 않은 값이다. 실험값과 시뮬레이션 값의 차이를 계산한 Dev(%)값 또한 아래 표에 계산하여 표시하였다. 보정을 수행하기전 VLE 측정결과의 deviation의 절댓값의 평균은 0.94%로 계산되었다.

기포점과 마찬가지로 최적화된 BIP K_{ij} = -0.01156을 입력하여 시뮬레이션을 재수행한 결과는 아래 Table 13에 Y_{CO2}(PR, tuned)로 표시하고, 이와 실험값의 차이는 Dev_{PR,tuned}로 계산하였다. 보정 결과, 오차율의 절댓값의 평균은 0.94%에서 1.42%로 소폭 증가하였다. K_{ij}의 상수만을 이용한 보정을 수행할 경우 K_{ij} 변화량에 대하여 기포점이 더 민감하게 작용하여 기포점에 맞춰 최적화가 되었다.

72

T(°C)	P(bara)	Yco2(Exp)	Yco2 (HYSYS-PR)	Yco2 (PR,tuned)	Dev _{HYSYS-} PR(%)	Dev _{PR,tuned} (%)
-33	1.38	0.4882	0.4907	0.4937	-0.52	-1.12
-33.1	1.42	0.5129	0.5090	0.5120	0.76	0.17
-32.7	1.47	0.5174	0.5172	0.5203	0.05	-0.55
-25	1.98	0.4876	0.4845	0.4876	0.65	0.00
-15.1	2.87	0.4437	0.4531	0.4563	-2.11	-2.84
-5	3.99	0.4062	0.4102	0.4135	-0.99	-1.78
5.2	5.38	0.3538	0.3622	0.3654	-2.40	-3.28
15.3	6.58	0.2624	0.2608	0.2633	0.60	-0.35
15.2	6.71	0.2785	0.2784	0.2810	0.04	-0.91
15.2	7.12	0.3166	0.3222	0.3252	-1.78	-2.73
15.2	7.15	0.3208	0.3252	0.3283	-1.38	-2.32
15.3	7.21	0.3287	0.3289	0.3319	-0.05	-0.99

Table 13. R134a:CO₂ (8.38 mol%) results of VLE(PTy) before and after BIP calibration.
4.4.2. Mid-CO₂ 케이스의 기포점 및 VLE 측정 결 과 및 BIP 보정 결과

Mid-CO₂ 케이스의 경우 R134a + CO₂ 18.41 mol%의 기포점 및 VLE 실험결과와 함께, R134a + CO₂ 16.6 mol%의 VLE결과를 추가적으로 확보하여 함께 데이터베이스에 삽입하여 최적화를 수행하였다. 실험과정은 이전 실험과 같은 방법으로 30 mL 반응기에서 진행하였다. 먼저 16.6mol%의 VLE 측정결과는 아래 Table 14에 정리한 바와 같다. 30 mL 반응기 내부에 R134a + CO₂ 16.6 mol%의 혼합 열매체를 기체상 + 액체의 2상이 되도록 채운 후, 목표 온도에서 포화를 시켜주었다. 그 후, 시스템의 압력이 변하지 않는 것을 확인하고 기체상의 채취를 수행하였다. 아래 Table 14은 PTy의 형태로 측정결과를 정리한 표이다. GC를 통하여 측정된 이산화탄소의 몰농도를 표시한 값이 Y_{co2}(exp)값이고, 같은 조건인 온도, 압력값에서 열역학 시뮬레이터를 이용하여 기체상의 조성값을 계산한 결과가 Y_{co2}(HYSYS-PR)이다. 상태방정식은 기존과 동일하게 Peng-Robinson을 사용하였고, BIP 보정은 하지 않은 값이다. 실험값과 시뮬레이션 값의 차이를 계산한 Dev(%)값 또한 아래 표에 계산하여 표시하였다. 보정을 수행하기전 VLE 측정결과의 deviation의 절댓값의 평균은 3.01 %로 계산되었다. 대체로 실험값의 이산화탄소 몰분율이 시뮬레이션값보다 낮게 나타나는 경향을 보였다. 각 몰분율 분석 결과는 GC 측정을 최소 5번이상 수행한 후 평균값을 사용하였고, 표준편차는 최대 0.0049로 계산되었다.

Mid-CO₂ 케이스의 모든 데이터를 취합하여 최적화를 수행한 결과 최적 Kij = 0.009421로 나타났다. 시뮬레이션을 재수행한 결과는 아래 Table 14에 Y_{CO2}(PR, tuned)로 표시하고, 이와 실험값의 차이는 Dev_{PR,tuned}로 계산하였다. BIP 보정 후, 실험값과 시뮬레이션 값의 차이의 절댓값의 평균은 3.01%에서 2.42%로 개선되었다. 16.6 mol%만으로 보정을 수행할 경우 결과가 크게 왜곡될 우려가 있으므로, 18.4 mol%와 함께 시뮬레이션을 수행했다.

T(°C)	P(bara)	Yco ₂ (Exp)	Yco2 (HYSYS-PR)	Yco2 (PR,tuned)	Dev _{HYSYS-} pr(%)	Dev _{PR,tuned} (%)
-34.1	2.06	0.6905	0.7183	0.6909	-0.65	-0.06
-34.5	2.17	0.7137	0.6939	0.7152	-0.49	-0.22
-25	2.93	0.6493	0.6682	0.6651	-2.91	-2.42
-15.1	3.99	0.6012	0.6217	0.6184	-3.41	-2.87
5	7.4	0.5284	0.5541	0.5505	-4.85	-4.18
5.1	7.82	0.5538	0.5794	0.5757	-4.61	-3.95
15	8.65	0.4452	0.4539	0.4507	-1.96	-1.24
15	9.86	0.5009	0.5271	0.5234	-5.22	-4.49

Table 14. R134a:CO₂ (16.6 mol%) results of VLE(PTy) before and after BIP calibration.

R134a + CO₂ 18.41 mol%의 경우 -32℃ ~ 14.8℃까지 기포점 실험을 진행하였으며, 그 결과는 아래 Table 15 및 Figure 35와 같다. 대체로 열역학 시뮬레이션에서 계산한 기포점 P_{HYSYS-PR}보다 실험으로 측정된 기포점 P_{exp}가 더 높게 나타났고, 온도가 낮아질 수록 시뮬레이션값과 실험값의 차이가 증가하는 경향을 보였다. 실험값과 시뮬레이션값의 차이 Dev_{HYSYS-PR}의 절댓값의 평균은 BIP 보정을 수행하기 전 2.71%로 계산되었다. K_{ij} = 0.009421을 입력하여 기포점의 계산을 다시 수행한 결과는 아래 Table 15의 P_{PR,tuned}로 표시하였다. 기존에 비해 기포점의 계산이 크게 개선된 것을 확인할 수 있다. 오차율의 절댓값의 평균은 2.71%에서 0.63%로 개선하였다. 이러한 성능개선은 Figure 35를 통하여도 확인이 가능하다. Figure 35의 검은 실선은 보정을 수행하기 전 열역학 시뮬레이터로 기포점을 계산한 결과이고, 빨간색 실선은 보정을 수행하 전에는 실험값보다 시뮬레이션 값이 더 낮은 것을 확인할 수 있으나, 보정 후 실험값과 시뮬레이션 값이 매우 가까워진 것을 확인할 수 있다.

T(°C)	P _{exp} (bara)	P _{HYSYS-} _{PR} (bara)	PPR,tuned(bara)	Dev _{HYSYS-} PR(%)	Dev _{PR,tuned} (%)
-32	2.93	2.812	2.9397	4.03	-0.33
-25.4	3.66	3.522	3.6692	3.77	-0.25
-20.2	4.32	4.169	4.3334	3.50	-0.31
-15.5	4.97	4.828	5.0074	2.86	-0.75
-10.7	5.75	5.577	5.7731	3.01	-0.40
-5.8	6.6	6.428	6.6406	2.61	-0.62
-0.5	7.68	7.452	7.6831	2.97	-0.04
4.9	8.73	8.613	8.8635	1.34	-1.53
9.9	9.94	9.802	10.0693	1.39	-1.30
14.8	11.27	11.08	11.3622	1.69	-0.82

Table 15. R134a:CO₂(18.4 mol%) results of bubble point before and after BIP calibration.



Figure 35. Graph comparing the bubble point experiment (point) and the simulation result (solid red line) after BIP calibration of R134a:CO₂ (18.4 mol%). The solid black line is a graph of the simulation results before calibration.

R134a + CO₂ 18.4 mol%에서 VLE를 측정한 결과는 아래 Table 16에 정리하였다. 18.4 mol%의 경우 제작한 feed의 양이 다소 부족하여 VLE 실험결과 데이터가 다른 케이스에 비해 부족했다. 따라서 16.6 mol% 케이스의 VLE 측정결과를 함께 데이터베이스에 삽입하여 최적화하였다. 최적화 결과인 BIP K_{ij} = 0.009421을 열역학 시뮬레이터에 입력하여 계산한 결과는 Table 16의 Y_{CO2}(PR, tuned)에 표시하였다. 계산값과 실험값 사이 차이 Dev_{HYSYS-PR}과 Dev_{PR,tuned}를 비교하면 계산성능을 다소 개선했으나 이전과 큰 차이가 없었다. Dev값의 절댓값의 평균은 기존 4%에서 보정을 수행한 후 3.34%로 개선하였다.

Table 16. R134a:CO₂(18.4 mol%) results of VLE(PTy) before and after BIP calibration.

T(°C)	P(bara)	Yco ₂ (Exp)	Yco ₂ (HYSYS-PR)	Yco2 (PR,tuned)	Dev _{HYSYS-} pr(%)	Dev _{PR,tuned} (%)
-24.5	3.37	0.6840	0.7110	0.7077	-3.95	-3.46
-14.5	4.54	0.6395	0.6648	0.6614	-3.96	-3.41
-4.5	6.06	0.5956	0.6224	0.6188	-4.49	-3.89
5.5	8.18	0.5734	0.5939	0.5902	-3.58	-2.93
15.5	10.02	0.5072	0.5269	0.5233	-3.88	-3.16

4.4.3. High-CO₂ 케이스의 기포점 및 VLE 측정 결 과 및 BIP 보정 결과

R134a + CO₂ 혼합 열매체에서 이산화탄소의 비율이 31.6 mol%였던 본 케이스의 경우 10℃ 이상에서 기포점이 14.8 bar를 초과하였다. 이산화탄소의 비율이 증가하고 기포점이 증가하면서, 기포점 실험 중에 기포점 이하로 온도가 내려가도 기포가 생기지 않고 액체 1상이 되는 과냉각 현상이 나타났다. 이로 인해 기포점 측정이 불가해 10℃이상의 기포점 실험결과는 데이터베이스에서 제외했다. 실험결과는 아래 Table 17에서 실험온도 T에 대한 기포점 P_{exp}로 표시하였다. Figure 36에서 같은 결과를 점으로 표시하였다. 열역학 시뮬레이터로 같은 온도 지점에서 Peng-Robinson 상태방정식으로 기포점을 계산한 결과는 P_{HYSYS-PR}이다. 실험값 P_{exp}에대한 P_{HYSYS-PR}의 차이를 계산한 값은 Dev_{HYSYS-PR}이다. Figure 36의 실험값(점)과 BIP 보정 전 시뮬레이션 값인 검은 실선, 그리고 Table 17의 Dev_{HYSYS-PR}값에서 확인할 수 있듯 실험값은 전체적으로 시뮬레이션값보다 높게 측정되었고, 오차율의 절대값의 평균은 5.12%이다.

기포점과 VLE 결과를 이용하여 최적화된 BIP K_{ij}를 계산한 결과 K_{ij} = 0.015295로 계산되었다. 개선된 K_{ij}로 시뮬레이션한 기포점값은 P_{PR,tuned}로 표시하고, 이 값과 실험값과의 차이는 Dev_{PR,tuned}에 표시하였다. 본 케이스에서는 BIP 보정에 의한 기포점의 보정효과가 크게 나타났다. BIP 보정 후 기포점의 실험값과 시뮬레이션 값의 오차 절댓값의 평균은 0.57%로 크게 개선하였다.

T(°C)	P _{exp} (bara)	P _{HYSYS-PR} (bara)	P _{PR,tuned} (bara)	Dev _{HYSYS-PR} (%)	Dev _{PR,tuned} (%)
-32.9	4.51	4.195	4.4925	6.98	0.39
-24.9	5.80	5.454	5.8108	5.97	-0.19
-19.9	6.70	6.367	6.7640	4.97	-0.95
-14.8	7.81	7.407	7.8461	5.16	-0.46
-5.2	10.12	9.683	10.2057	4.32	-0.85
0.0	11.61	11.1	11.6710	4.39	-0.53
4.9	13.10	12.57	13.1788	4.05	-0.60

Table 17. R134a:CO₂(31.6 mol%) results of bubble point before and after BIP calibration.



Figure 36. Graph comparing the bubble point experiment (point) and the simulation result (solid red line) after BIP calibration of R134a:CO₂ (31.6 mol%). The solid black line is a graph of the simulation results before calibration.

VLE 실험 결과는 PTy의 형태로, 특정 압력, 온도 조건에서 기체상을 채취하고 그것을 GC로 측정하여 몰분율을 도출하였다. 실험을 수행한 온도와 압력은 각각 T, P로 표시하였고, 기체상의 이산화탄소 조성비를 Yco2(Exp)로 표시하였다. 각 VLE 온도, 압력 별로 GC 채취를 수행한 후 최소 5번 이상 측정을 수행하였고, 측정된 조성값의 평균을 사용했다. 평균한 조성의 표준편차는 최대 0.0035이내였다. BIP 보정 전 열역학 시뮬레이션값 Yco2(HYSYS-PR)값을 확인하면 대체로 실험값보다 시뮬레이션에서 몰분율의 값이 높게 계산되는 것을 확인할 수 있다. 액체 수위가 다소 높았던 -34.4℃, 4.21bar/ -14.5℃, 7.79bar/ -4.6℃, 10.12bar의 경우 시뮬레이터 상에서 압력-온도 플래시 계산을 수행할 경우 기포점보다 높은 값으로 인식하여 액체 단상으로 인식하였다. 따라서 Yco2의 값이 계산되지 않았다. 계산되지 않은 케이스를 제외하고, BIP 보정을 수행하기 전 오차의 절대값의 평균은 2.94%이다.

기포점과 VLE PTy 데이터로 BIP의 최적값을 구한결과, K_{ij} = 0.015295로 계산되었다. 기포점의 보정으로 기존에 액상으로 인식했던 온도, 압력값이 정상적으로 Y_{co2}(PR, tuned)에 계산이 되는 것을 확인할 수 있다. BIP 보정을 수행한 후, 오차율의 절대값의 평균은 2.28%로 개선하였다.

T(°C)	P(bara)	Yco ₂ (Exp)	Yco2 (HYSYS-PR)	Yco2 (PR,tuned)	Dev _{HYSYS-} pr(%)	Dev _{PR,tuned} (%)
-34.4	3.83	0.8332	0.86156	0.8561	-3.41	-2.75
-34.4	4.21	0.8568	-	0.8734	-	-1.94
-14.4	6.65	0.7761	0.7891	0.7827	-1.66	-0.85
-14.4	6.89	0.7830	0.7986	0.7922	-2.00	-1.18
-14.5	7.79	0.8012	-	0.8237	-	-2.81
-4.6	9.19	0.7462	0.7733	0.7665	-3.63	-2.72
-4.6	10.12	0.7709	-	0.7934	-	-2.92
5.3	11.16	0.6922	0.7176	0.7143	-3.68	-3.19
15.2	13.84	0.6555	0.6771	0.6699	-3.29	-2.20

Table 18. R134a:CO₂(31.6 mol%) results of VLE(PTy) before and after BIP calibration.

4.5. LNG 재기화공정의 최적화를 위한 물성측정 요약

본 주제에서는 LNG 재기화공정에 적용 가능한 Intermediate fluid vaporizer(IFV) 시스템을 혼합 열매체 R134a + CO2를 중간 열전달 매체로 활용하여 구성하였다. 혼합 열매체를 사용하는 IFV 시스템을 열역학 공정 시뮬레이션 HYSYS로 구성하면서 시뮬레이션이 실제와 일치하는 지에 대한 확신을 얻고, 만약 시뮬레이션과 실제가 일치하지 않는다면 실험을 통해 측정한 물성값을 이용하여 시뮬레이션을 보정해주었다. 연구에 사용한 상태방정식은 일반적으로 많이 통용되는 상태방정식은 Peng-Robinson 상태방정식을 사용하였다. 공정 시뮬레이터의 경우 PR 상태방정식의 BIP를 상수만으로 보정할 수 있기 때문에, 여러 조성에서 측정한 물성치를 조성에 따라 low, mid, high - CO2 세가지 케이스로 분류하여 각각 케이스에 대한 BIP K_{ii} 값을 계산하였다. 조성은 low-CO₂의 경우 R134a + CO₂ 8.3 mol%에서 -30.5℃ ~ 4.6℃ 범위에서 기포점 측정을 완료하였고, -33.1℃ ~ 15.4℃에서 VLE – PTy 측정을 완료하였다. 여기서 확보한 데이터를 이용하여 계산한 최적 BIP K_{ij} = -0.01156으로 계산되었다. BIP 적용 전 기포점 및 VLE 실험값과 시뮬레이션 값의 오차율의 절댓값의 평균 $\sum \frac{|e_{total}|}{n} = 1.84\%$ 에서, $K_{ij} = -0.01156$ 을 적용하고 0.99%로 개선하였다.

Mid-CO₂ 케이스의 경우 R134a + CO₂ 16.6 mol%과 18.4 mol% 조성을 사용하였다. 16.6 mol% 케이스에서 -34.1℃ ~ 15℃ 범위에서 10℃간격으로 VLE를 측정하여 PTy 물성치를 확보하고, 18.4 mol%에서 -32℃ ~ 14.8℃ 범위에서 5℃ 간격으로 기포점을 측정하고 -24.5℃ ~ 14.5℃ 범위에서 10℃ 간격으로 VLE를 측정하였다. 확보한 데이터를 이용하여 BIP를 계산한 결과 최적 K_{ij} = 0.009421로 계산되었고, BIP 적용 전 기포점과 VLE 실험값과 시뮬레이션 값의 오차율의 절댓값의 평균 ∑^{letotal}_n = 3.08%에서, K_{ij} = 0.009421을 적용하고 1.55%로 개선하였다. High-CO₂ 케이스의 경우 R134a + CO₂ 31.6 mol%에서 물성 측정을 수행하였다. High-CO₂ 케이스에서는 10℃이상에서 기포점이 측정가능 범위인 16 bar를 초과하였으므로 -32.9℃ ~ 4.9℃ 범위에서 5℃ 간격으로 측정을 수행하였다. 또한 VLE는 -34.4℃ ~ 15.2℃ 범위에서 10℃ 간격으로 측정하여 PTy 측정결과를 확보했다. High-CO₂ 에서는 BIP 보정을 수행하기 전 실험값의 기포점이 시뮬레이션 값보다 높게 나타나는 경향을 보였는데, 이로인해 VLE 실험이 수행된 point에서 시뮬레이션을 통한 플래시 계산이 수행되지 않는 경우가 있었다. 이는 확보한 실험값을 이용하여 $K_{ij} = 0.015295$ 로 보정한 결과 개선되었고, BIP 적용 전 기포점과 VLE 실험값과 시뮬레이션 값의 오차율의 절댓값의 평균 $\Sigma \frac{|e_{total}|}{n} = 3.15\%$ 에서 보정을 수행한 후 1.53%로 개선하였다.

개선된 BIP를 실제 공정 시뮬레이션에 적용하기 위해, Mid-CO₂ 케이스에 대하여 4.3절에서 수행한 공정 시뮬레이션을 BIP K_{ij} = 0.009421을 적용하고 시뮬레이션을 재수행하였다. LNG를 기화시키면서 액화한 혼합 열매체는 해수와 열교환하며 다시 기화한다. 열교환기를 통과한 해수를 7℃ 강하시키면서 온도 교차 현상(temperature cross) 현상이 일어나지 않아야 하므로 해수와의 열교환 선도가 매우 중요하다. 아래 Figure 37는 BIP 보정 전 PR, GERG-2008(REFPROP), BIP 보정 후 PR의 세가지 상태방정식에서 열교환 선도를 계산한 결과이다. 보정을 수행하면서 기포점에 변화가 있었기 때문에, 열교환 선도에 변화가 생겼다. 혼합 열매체는 -30℃에서 액체상으로 온도 상승을 시작하고, 해수는 14℃에서 점점 온도 강하를 시작한다. 혼합 열매체가 기포점을 지나며 상변화를 시작하고, 이로인해 잠열을 통한 상변화가 시작된다. 열교환에 총 66017 kJ/h만큼 에너지가 교환된다는 조건 하에 열교환에 필요한 유량은 아래와 같이 계산된다.

$$\dot{Q} = \dot{m}C(T_{out} - T_{in}) \tag{4.11}$$

여기서 \dot{Q} = 시간당 열교환 열량, \dot{m} = 시간당 유량, C = 비열, T_{out} = 열교환 후 열매체 온도, T_{in} = 열교환 전 열매체 온도를 의미한다. 각 케이스에서 T_{out} 과 유량 \dot{Q} 를 Table 19에 정리했다. Figure 37의 열교환 선도에서 확인할 수 있듯이 GERG-2008과 tuned PR이 비슷한 선도를 보이는 것을 확인할 수 있었다. Table 19을 살펴보면 PR이 보정되면서 T_{out} 이 0.04℃ 증가했고, 이로 인해 유량 \dot{Q} 가 소폭 증가한 것을 확인할 수 있다.



Figure 37. R134a:CO₂ 18.4 mol% results of heat flow diagram on seawater-Mixed Heat Medium heat exchanger. Comparison on PR, GERG-2008 (REFPROP) and PR-tuned.

Table 19. R134a:CO₂ mixed heat medium at 18.4 mol% – required flow rate and temperature change of each EoS for seawater heat exchange diagram.

EoS	$T_{out}(C)$	॑Q(kg/h)
PR	9.84	259.7
GERG-2008	9.66	262.1
PR_tuned	9.88	260.2

본 주제에서는 혼합열매체 R134a + CO₂ 8 ~ 32 mol%에 대한 BIP 보정을 수행하였다. 실험을 수행한 8.3 mol%, 16.6 mol%, 18.4 mol%, 31.6 mol% 이외의 조성에서도 BIP를 적용할 수 있도록 mol 농도에 대한 K_{ij}의 회귀식을 Figure 38와 같이 구하였다. 회귀식 *y* = 0.0296 -0.0122*x* - 0.0033/*x*을 사용하면 8.3 ~ 32 mol%에 대하여 다양한 조성에 대한 K_{ij}값을 구하여 공정 시뮬레이션에 적용할 수 있을 것이다. Figure 39은 측정한 모든 물성값과 보정 후 시뮬레이션 값을 비교한 그래프이다. 대부분의 실험값보다 시뮬레이션이 근소하게 높게 계산되었고, 최대 오차율 절댓값 4.5%이내에서 실험값과 시뮬레이션 값이 일치하는 것을 확인할 수 있다.



Figure 38. Change and regression of BIP according to the molar fraction of mixed heat medium R134a:CO₂



Figure 39. Error rate of all physical property measured values and experimental values according to temperature after performing calibration in HYSYS

열역학 공정 시뮬레이터에서는 BIP를 상수로만 입력할 수 있기 때문에, 몰분율에 대하여 BIP 값을 조정해야만 했다. 하지만 실제로 Peng-Robinson 상태방정식의 BIP는 4.1절에서 설명한 것처럼 온도에 대한 함수로, 그 형태는 아래와 같다.

$$K_{ij}(T) = K_1 + K_2 T + \frac{K_3}{T}$$
(4.8)

따라서 본 연구에서 수행한 물성 측정 결과로부터 위 온도에 대한 함수의 계수를 찾는 것이 중요하다. 이를 위해 열역학 시뮬레이터 Multiflash를 활용하였다. HYSYS와 같은 공정 시뮬레이션은 불가하기 때문에 본 주제에서 주요하게 다루지 않았지만, Multiflash는 다양한 API를 제공하여 확보한 데이터베이스에 대한 K_{ij} 계수를 구하는 것이 가능하다. Visual Basic을 활용하여 Multiflash에서 전체 실험값에 대응하는 시뮬레이션 값을 계산하고, 이에 대한 최적 계수는 아래와 같다:

$$K_{ij}(T) = (-5.917639 * 10^{-3}) - (8.4911 * 10^{-5})T + (4.80732 * 10^{-7})/T$$
(4.12)

위 계수를 입력하여 계산된 값과, 실험값과의 차이를 온도에 따라 나타낸 그래프는 아래 Figure 40과 같다. Multiflash의 경우 BIP 보정 전 전체 오차율의 절댓값의 평균 ∑^{letotal} = 2.08%에서 보정 후 ∑^{letotal} = 1.83% 로 개선하였다. 최대 오차율은 Low-CO₂ 케이스의 -6.21%로 계산되었다. Figure 39과 비교할 때, 공정 시뮬레이션에서 고정된 조성을 사용한다면 그 조성에 대한 BIP를 독립적으로 사용하는 것이 더 정확한 시뮬레이션 결과를 기대할 수 있을 것이다.



Figure 40. Error rate of all physical property measured values and experimental values according to temperature after performing calibration in Multiflash

5. 폐열매체 분리 : 하이드레이트를 활용한 R134a + CO₂의 분리 및 R134a + CO₂ 하이드레이트의 기초 물성 연구

5.1. 연구의 배경

본 연구의 4절에서, R134a와 CO2를 혼합한 신열매체를 이용한 LNG 재기화 공정을 구축하고, 시뮬레이션과 실제사이의 오차를 최소화하고 공정모사의 최적화를 위한 기포점 및 VLE의 물성값 측정을 수행하였다. R134a와 CO2를 혼합한 신열매체와 같은 열매체는 비폭발성이므로 폭발성 열매체인 프로판 등을 대체해야하는 LNG 재액화 공정과 재기화 공정에서 사용하는 연구가 활발히 진행되고 있다. [72] R134a는 HFC(수소불화탄소 화합물)계열로, 1980년대에 오존층 파괴물질로 알려진 프레온가스(CFC) 계열의 대체제로 널리 쓰여왔다. 비폭발성 열매체 계열에서 상대적으로 가격이 저렴하여 냉장고 등을 위한 열매체로 많이 사용되어왔으나, 지구 온난화 지수가 CO₂의 1,430배에 달하는 물질이다. [73] 이 때문에 전 세계적으로 HFC 계열 열매체의 사용규제가 강해지고 있고, 이로인해 HFO 계열의 저폭발성 열매체를 사용하는 연구도 수행된 바 있다. [74, 75] HFO 계열의 대표적인 열매체는 R1234ze가 있으나, 국내 유통사 기준 kg당 7,000원인 R134a에 비해 R1234ze는 kg당 100,000원에 달하기 때문에 대량의 열매체를 사용해야하는 산업계에서는 아직 도입하기 어려운 실정이다(2018년 가격 기준). 때문에 추후 R134a + CO₂ 혼합 열매체를 열역학뿐만 아니라 경제적으로 대체가능한 HFO 계열 혼합 열매체가 개발된다면, 4절의 LNG 재기화 공정에 사용한 R134a와 CO2는 회수될 필요가 있다. 이 때 반드시 안전하고 효율적인 방법으로 회수해야 할 것이다.

열매체의 후처리를 위해서는 회수 후 재사용을 위해 분리과정을 통한 정제과정이 필수적이다. CO₂의 경우 엔진에서 연소한 후 배가스에서 발생하는 경우가 많은데, 선박의 경우 이를 포집하기 위한 연구가 활발히 진행되어왔다. [76] 하지만 CO₂의 상평형 압력이 매우 높기 때문에, 증류와 같은 방법으로 분리를 하고 보관하기 위해선 -50 ℃이하의 저온 공정이 필요하다. [77, 78] 특히 수소와 같은 고압 가스가 혼합된 경우에는 저온 고압 조건이 필요한 VLE(Vapor-liquid Equilibrium) 분리보다 하이드레이트를 활용하는 HVE(Hydrate-vapor Equilibrium)을 활용한 분리방법도 많이 연구되고 제안되고 있다. Xu et al.은 이산화탄소와 수소를 효율적으로 분리하기 위한 방법으로 하이드레이트의 사용을 제안했고, 3단 하이드레이트 형성 시스템을 통해 CO₂와 H₂를 95%까지 분리하는 방법을 연구하였다.

가스 하이드레이트는 비화학량적 크리스탈 화합물(nonstoichiometric crystalline coumpounds)로, 주체 분자로 물 분자들이 수소결합을 통한 격자를 이루고 그 안에 객체 분자 - 주로 메탄, 에탄, 프로판, 부탄과 같은 석유 화합물 - 이 객체 분자로 이루어져 있다. [15] 객체분자의 종류에 따라 하이드레이트의 구조가 바뀌게 되는데, 이산화탄소 단일개체가 객체분자로 참여하는 경우 구조-I(Structure-I)의 형태를 띄운다. [16] S-I의 구조를 갖는 하이드레이트는 대부분 하이드레이트 형성을 위한 압력조건이 높고, 이 때문에 비교적 하이드레이트 생성이 어렵다. 따라서 하이드레이트를 이용하여 CO₂를 분리하고자 하는 경우 하이드레이트 형성을 돕는 프로모터(promoter)를 첨가하는 경우가 많다. [79, 80] R134a 하이드레이트는 구조-II의 구조를 갖는 하이드레이트 프로모터(promoter)이다. 특히 CO2와 R134a의 하이드레이트를 만들 경우 하이드레이트 상평형 압력이 매우 낮아지는 것이 Lee et al.에 의해 확인된 바 있다. [18] 또한 폐가전과 같은 곳에서 R134a를 회수하면 질소가 섞이는 경우가 있는데, R134a와 질소의 분리를 위해 하이드레이트를 이용하는 방법도 개발되어왔다. [81] Nagata et al.은 R134a와 질소의 분리에 있어 액화를 통한 VLE 분리 방법과 하이드레이트를 이용한 HVE 분리 방법을 비교하였고, 회수율을 계산하여 R134a와 질소의 분리에 있어 하이드레이트를 사용하는 것이 더 유리하다고 제안하였다. [82]

R134a와 CO₂의 하이드레이트를 이용한 분리를 위해서 하이드레이트의 물성을 정확히 알 필요가 있다. 하지만 현재 R134a + CO₂ 하이드레이트는 연구가 부족하여 열역학 시뮬레이터에서 계산이 어려운 상황이고, 실제로 Lee et al.이 R134a + CO₂ 92%이상 고압 CO₂에 대한 하이드레이트 상평형 연구 외 R134a + CO₂에 대한 연구가 거의 없다. 따라서 하이드레이트 상평형, 구조 분석 및 분리 성능 시험에 대한 연구가 절실한 실정이다. 본 주제에서는 R134a + CO₂ 하이드레이트의 다양한 조성에 대한 상평형을 측정하고, 저온 XRD(X-ray diffraction) 분석을 통해 생성된 하이드레이트의 구조를 분석하여 R134a + CO₂ 하이드레이트의 구조를 밝혀냈다. 또한 HVE(Hydrate-Vapor Equilibrium) 평형을 이룬 후 기상 조성을 GC를 이용하여 측정함으로써 하이드레이트를 이용한 분리의 효율을 회수율로 계산하였다.

5.2. 실험 과정 5.2.1. 실험 장치 개요

본 연구에서는 고압 반응기를 사용하였으며, 여기에는 자석 교반기와 임펠러가 장착되어있다. 본 실험에서는 억제제를 사용하지 않기 때문에, 생성되는 하이드레이트의 응집이 매우 크다. 따라서 하이드레이트에 의한 모터, 토크센서, 임펠러의 파괴를 막기 위해, 가능한 한 적은 양의 액체를 사용하였다. 따라서 부피 360mL인 반응기에 총 30mL 부피의 증류수를 주입하였다. 반응기는 아래 Figure 41과 같이 외부 냉동/히터에 연결된 온도 제어 액체 수조에 담갔다. 백금 저항 온도계는 0.15 ℃의 오차로 반응기 내부의 액체의 온도를 모니터링했다. 압력계는 -1 ~ 16 barg 범위에서 오차가 0.02 bar인 압력 변환기로 측정되었다. 액상의 활발한 혼합을 위해, BLDC 90 모터와 결합된 단단한 샤프트와 결합된 2날 임펠러가 사용되었다. 임펠러는 샤프트의 바닥에 위치해 있다. 하이드레이트 제작에 사용된 혼합가스는 4.2.1.절에서 사용한 방법과 동일하게 사용하였고, 반응기에 주입하는 과정에서 대기중의 공기가 섞이지 않도록 5번이상 플러싱을 수행하였다. 목표한 압력으로 기체 주입을 완료하면, 증류수와 가스가 완전히 섞이도록 600 rpm으로 임펠러를 교반하였다.



Figure 41. Schematic diagram of the 360 mL reactor used in the experiment.

5.2.2. 하이드레이트 상평형 측정

하이드레이트 상평형 측정을 위해 사용된 가스는 R134a + CO₂ 33.2, 49.8,86.4 mol%로,4.2.1.절의 혼합 열매체 제작방법을 이용하여 제작한 후. GC 시스템을 이용하여 조성을 확인하였다. 제작된 혼합 열매체는 증류수를 30 mL만큼 주입한 반응기에 가압하였다. 이 때 반응기 내부에 액화가 일어나지 않도록 이슬점보다 낮은 압력으로 혼합물을 주입하였다. 주입 조건은 수조의 온도를 23℃로 고정하여 수행하였다. CO2 33.2 mol%의 경우 9 bar, 49.8 mol%의 경우 11bar, 86.4 mol%의 경우 15.4bar주입하였다. H-Lw-V 상평형은 매우 정교하게 실험이 수행되어야 한다. 아래 Figure 42은 상평형 실험 과정에서 온도와 압력의 이동 경로를 나타낸다. 먼저 Lw-V 상의 혼합물에서, 4℃이하로 온도를 강하한다. 하이드레이트 생성이 시작되면, 아래 Figure 42의 2번과정과 같이 하이드레이트가 생성되면서 압력이 강하한다. 그 후, 3번과 같이 온도를 천천히 올리면서 하이드레이트를 해리하는 과정을 거친다. 이 때, 하이드레이트가 완전히 녹아 H-Lw-V 상이 Lw-V상이 되는 순간이 하이드레이트 상평형 지점이 되므로. 정교하고 정확한 상평형 지점을 찾기 위해 해리는 0.1K/hr의 가열율로 수행되었다.



Figure 42. Hydrate formation and dissociation curves during the $H-L_W-V$ phase equilibrium experiment of a R134a + CO₂ 86.4 mol% mixed gas.

하이드레이트 상평형 측정이 완료된 후, 같은 조성에서 다른 온도/압력조건의 상평형점을 찾기 위해 감압을 수행하였다. 하이드레이트를 완전히 녹여 Lw-V의 2상으로 만들고, 반응기에 설치된 관측용 창을 통해 하이드레이트가 없는 것을 확인하였다. 감압은 1 bar씩 감압하였고, 감압하는 과정에서 배출된 기체상은 회수되어 GC 측정을 수행함으로써 기체상의 조성에 변화가 없는 것을 확인하였다. 그 후, Figure 42의 실험과정을 반복하였다. 해당 실험을 반복하여 각 조성에서 상평형점을 5개씩 총 15개의 상평형점을 확보하였다.

5.2.3. 저온 엑스선 회절을 통한 하이드레이트 구조 측정

하이드레이트의 기초 물성 측정에 있어 가스 하이드레이트의 구조를 아는 것은 매우 중요하다. 본 실험에서는 R134a + CO₂ 가스가 조성변화에 따른 구조의 변화가 있는지 확인하기 위해, 혼합가스의 조성을 CO₂의 함량이 적은 경우, 중간인 경우, 많은 경우의 세가지로 나누어 하이드레이트를 제작하고, 그 샘플을 채취하였다. 혼합 열매체는 4.2.1.절의 방법으로 제작하였고, CO2 함량을 22, 55, 89 mol%로 변화하여 총 세가지 케이스에서 XRD 측정을 수행하였다. 360 mL 반응기에 물을 30mL 주입하고, 혼합가스를 이슬점보다 낮은 압력으로 충전하였다. 그 후, 에탄올을 사용한 항온 수조의 온도를 -20℃까지 강하하며, 교반기는 600rpm으로 교반하여 가스와 증류수가 완전히 섞이도록 하여 하이드레이트를 생성시켰다. 생성된 하이드레이트는 채취되어 드라이아이스에서 냉각된 막자를 이용하여 분말형태로 만들어진 후, 바이알에 담아 드라이아이스에 보관하였다. 제작된 분말형태의 하이드레이트 샘플은 X선 회절 분석기 시스템의 모세관 반응기에서 측정되었다. 저온 XRD는 대기압 조건에서 측정되었고, 액체질소를 이용하여 200K에서 측정되었다. X선 감도 측정은 Cu Kα1 튜브(40kV, 40mA)를 1.5406 Å 파장에서 측정하였다. X선 발생기를 회전하여 하이드레이트의 격자구조를 측정하였다.

92

5.2.4. 하이드레이트를 이용한 R134a와 CO₂의 분 리 성능 실험

하이드레이트의 분리 실험은 5.2.2.절의 하이드레이트 상평형을 측정하는 과정과 동일하게 수행하였다. 4.2.1.절의 과정으로 R134a + CO2 혼합 열매체를 CO₂ 기준 22.3, 47.0, 75.0, 83.2 mol%의 네가지 조성으로 제작하여 하이드레이트 분리 실험을 수행하였다. 360 mL 반응기에 물을 30 mL 주입한 후, Lw-V의 2상을 이루도록 이슬점보다 낮은 압력을 가압했다. 초기 압력은 CO2가 적은 케이스 부터 각각 6.74 bar, 9.89 bar, 16.27 bar, 23.18 bar로 주입하였다. 22.3 mol%와 47 mol%는 -1~16 barg에서 측정가능하고 오차가 0.02 bar인 압력계를 사용하였고, 75.0 mol%과 83.2 mol%의 경우 0 ~ 50 bar가 측정범위이고 오차가 0.05 bar인 압력계를 사용하여 압력의 측정을 수행하였다.23℃에서 혼합가스의 가압을 수행한 후, 저온 항온수조의 온도를 1℃로 강하하였다. Lw-H-V의 3상을 만든 후, 최소 3일동안 등온상태를 유지하여 평형에 이르도록 하였다. 하이드레이트가 생성된 후 기체상을 채취하여 GC 시스템에서 조성을 측정하였다. 측정에 사용된 칼럼은 porapak-Q 6ft packed 칼럼이었고, TCD(Thermal Conductivity Detector)를 이용하여 아래 Figure 43와 같이 정량분석 하였다. 분석된 데이터를 바탕으로 하이드레이트화된 객체 분자의 조성을 분석하였고, 그 데이터를 토대로 압력-조성 다이어그램을 그리고 회수율을 계산하였다.



Figure 43. Feed composition measurement example of R134a + CO₂ 35 mol%.

5.3. 실험 결과 및 토의5.3.1. 하이드레이트 상평형 측정 결과

본 연구에서는 하이드레이트의 기본 물성 파악을 위해 다양한 조성에서 H-Lw-V 3상 하이드레이트의 상평형 측정을 수행하였다. 아래 Table 20은 증류수 + R134a + CO₂ 하이드레이트의 상평형을 측정한 결과이고, Figure 44은 이를 그래프로 나타낸 결과이다. Figure 44에서 순수 CO₂ 하이드레이트 상평형은 하이드레이트 열역학 시뮬레이터 Multiflash 7.1을 이용하여 계산한 값이고, 순수 R134a 하이드레이트의 경우 열역학 시뮬레이션을 이용한 계산이 지원되지 않아 Hashimoto et al.의 문헌을 인용하였다. [83] Lee et al.은 CO₂ 하이드레이트의 프로모터(promoter)로써 R134a 가스를 사용하는 방법에 대해 연구했고, CO₂가 92% 이상의 고농도인 경우에 대하여 상평형을 측정하였다. 따라서 본 연구와 비교를 위해 Figure 44에 인용하여 추가하였다. [18]

Table 20에 본 물성측정에서 다양한 온도·압력 범위인 5.7~11.6℃와 3.783 ~ 15.393 bar 범위에서 CO2 농도에 따른 R134a + CO2 하이드레이트 상평형의 측정을 완료하였다. Figure 44을 살펴보면, 증류수 + CO2 하이드레이트의 상평형은 4℃ 기준 약 20 bar로 R134a가 혼합된 케이스에 비해 매우 높은 것을 확인할 수 있다. 반면 R134a가 13.6%의 매우 적은 양이 혼합되더라도, 하이드레이트의 상평형 압력이 약 8.5bar로 매우 낮아지면서 R134a가 하이드레이트 프로모터의 역할을 하는 것을 증명하였다. Lee et al. 또한 CO₂ 92%이상의 농도에서 R134a의 첨가가 하이드레이트 상평형 압력을 크게 낮추는 것을 보였다. [18] 이러한 현상은 R134a의 농도가 50%이상이 되었을 때 두드러지게 나타났다. CO2의 농도가 49.8%인 경우와 33.2%인 경우를 살펴보면, CO2의 농도가 감소하면서 하이드레이트 상평형 조건의 압력이 크게 하락하는 것을 확인할 수 있었다. 10℃의 순수 CO2 상평형 압력이 약 40bar인 것과 비교하면, CO₂ 49.8%의 경우 10.6℃에서 7.993bar, 33.2%의 경우 5.653bar로 상평형 조건을 최대 35bar 감소시켜 하이드레이트가 생성되기 쉬운 조건을 갖출 수 있었다. Seo et al.의 연구에서 이는 구조-II 하이드레이트의 큰 셀을 R134a가, 작은 셀을 CO2가 점유하는데, CO2는 큰 셀과 작은 셀 모두 들어갈 수 있는 반면 R134a의 경우 큰 셀만 점유할 수 있기 때문에 R134a의 존재가 하이드레이트가 생성되기 쉬운 환경을 만들어주고 이로인해 하이드레이트의 상평형 압력이 크게

낮아지는 것이라고 제시하였다.[81]

CO2 농도(mol%)	T(°C)	P(bar)
86.4	11.6	15.393
	10.3	12.363
	9	10.083
	7.4	7.283
	5.7	5.643
49.8	11.4	10.213
	11.1	9.093
	10.6	7.993
	9.6	6.833
	8.2	5.863
33.2	10.6	6.613
	10.4	6.213
	10	5.653
	9	4.613
	8.3	3.783

Table 20. Water + R134a + CO₂ phase equilibrium data of hydrate.



Figure 44. Results of Water + R134a + CO₂ hydrate phase equilibrium. For comparison, literature data of Lee et al. was cited.

5.3.2. 저온 엑스선 회절을 통한 구조 측정

본 연구에서 증류수 + R134a + CO₂ 하이드레이트의 구조를 알기위해, 저온 분말 XRD를 사용하여 하이드레이트의 구조 측정을 수행하였다. 증류수 + CO₂ 하이드레이트의 경우 구조-I 하이드레이트 구조이고, 증류수 + R134a 하이드레이트의 경우 구조-II 구조를 띄운다. [84, 85] 하이드레이트를 이용한 분리를 위해선 하이드레이트의 구조를 파악하는 것이 설계에 매우 중요하다. 때문에 R134a와 CO₂가 모두 존재하는 하이드레이트의 구조를 파악하고, CO₂의 몰분율에 따라 하이드레이트의 구조가 변화하는지 확인하는 것이 필요하다.

5.3.1.절의 하이드레이트 상평형 측정 결과로부터 R134a에 의한 하이드레이트 프로모터 효과를 관찰하였기 때문에 증류수 + R134a + CO₂의 하이드레이트 구조는 구조-II의 가능성이 높다. 하지만, 직접 XRD를 통해 구조를 분석함으로써 구조-I과 구조-II사이의 전이(transition) 현상이 있는지 확인하였다. 아래 Figure 45.(a)~(c)는 증류수 + R134a + CO₂ 하이드레이트에서 R134a + CO₂ 혼합가스를 CO₂ 기준 22, 55, 89 mol%의 세가지 케이스의 하이드레이트를 제작하여 채취한 후, 저온 분말 XRD를 이용하여 구조측정을 수행한 결과이다.

그래프에서 점은 실제 XRD를 통해 측정된 값이고, Y_{calc}의 검은선은 측정된 값을 선으로 프로파일링한 결과, Y_{obs}-Y_{calc}의 파란 선은 측정값과 프로파일 값의 차이를 나타낸 결과이다.파란색 선으로 표시한 차이(difference)값은 일종의 노이즈를 의미하는데, 이는 XRD 측정과정에서 장비의 문제로 온도가 제대로 고정되지 않아 생긴 문제일 가능성이 있다. 파란색 피크 표시(| 표시)는 구조-II 하이드레이트의 구조를 나타내는 피크이고, 빨간색 피크 표시(| 표시)는 얼음 구조의 피크를 의미한다. Figure 45.(a) ~ (c)의 결과는 모두 증류수 + R134a + CO₂ 하이드레이트가 CO₂의 몰농도와 관계없이 구조-II 하이드레이트 구조를 이룬다는 것을 보였다.

96



Figure 45. XRD structure analysis results of R134a + CO_2 hydrate. (a) CO_2 22 mol%, (b) 55 mol%, (c) 89 mol%

5.3.3. 하이드레이트를 이용한 R134a + CO₂ 가스 분리 성능 실험 결과

R134a + CO₂의 하이드레이트에 의한 분리성능을 측정하기 위해, 4.2.1.절의 방법으로 제작한 R134a + CO₂ (CO₂ 22.3, 47.0, 75.0, 83.2 mol%)혼합 가스를 30 mL의 물이 담겨있는 360 mL 반응기에 기체상 상태로 주입한 후, 온도를 1℃로 강하하여 하이드레이트를 만들었다. 최소 3일 등온상태를 유지하여 H-Lw-V 평형을 만들어 준 뒤 하이드레이트가 존재하는 상태에서 기체상의 조성을 측정하였다. 조성의 측정은 GC system을 이용하였으며, porapak-Q packed 칼럼(6ft)와 TCD(Theraml Conductivity Detector)를 통해 측정하였다. 기상의 조성을 측정한 뒤, 하이드레이트의 조성을 역산하였다. Feed의 조성과 초기 압력, 온도를 통하여 초기 가스의 몰수는 아래와 같이 계산하였다.

$$n = \frac{Vp}{zRT} \tag{5.1}$$

여기서 n = 가스의 총 mol 수, V = 기체상의 부피, p = 물질의 부분 압력, R = 기체상수, T = 온도, z = 압축 인자(Multiflash 7.1로 계산됨)이다. 위 수식을 통해 반응기에 주입된 총 가스의 총 몰수를 계산하는 것이 가능하다. 부분압력은 Dalton's law에 의해 측정된 압력에 feed 조성을 곱해준 값으로써 각 물질이 몇 몰씩 주입되었는지 계산하는 것이 가능하다. 하이드레이트로 소비된 기체의 몰수는 하이드레이트가 생성된 뒤 기상의 조성을 측정함으로써 이루어졌다. 각 물질에 대하여 계산된 조성은 아래 수식과 같다.

$$\Delta n = \left(\frac{Vp_{component}}{zRT}\right)_{init} - \left(\frac{Vp_{component}}{zRT}\right)_{Hydrate,Vapor}$$
(5.2)

하이드레이트의 기상조성을 측정함으로써, H-Lw-V 평형에 이른 상태의 기체상 조성을 얻었다. 또한 위 수식으로부터 하이드레이트화한 가스의 조성 또한 얻을 수 있었다. 그 결과는 아래 Table 21에 정리하였다. Table 21에서 정리한 실험값은 각각 다음과 같다: 23℃에서 가스 주입 압력 Initial pressure, 1℃에서 평형상태에 다다른 후 가스 압력 Hydrate pressure, 초기 CO₂ 조성 feed CO₂ fraction, 하이드레이트 평형상태에 다다른 후 기체 조성 Residual CO₂ fraction, 마지막으로 하이드레이트로 소비된 CO₂ 조성 Hydrate CO₂ fraction이다. Figure 46는 초기 압력에 대하여 feed의 CO₂ 조성과 하이드레이트 생성 후 남아있는 기체상의 CO₂ 조성을 비교한 그래프이다. R134a는 하이드레이트 상평형 압력이 낮아 하이드레이트로 존재하려는 성향이 강하므로, R134a + CO₂ 혼합 가스를 하이드레이트로 제작하면 feed 조성에 비해 하이드레이트의 R134a 함량이 높았고, 잔여 조성의 경우 반대로 CO₂의 함량이 높았다. CO₂의 분율이 83.16%의 경우에는 남아있는 기체의 CO₂ 몰분율이 99%로 나타났다. 따라서 CO₂의 몰분율이 높을 수록 하이드레이트를 이용하여 CO₂의 purification을 하는 것이 유리해진다.

Table 21. Compositional analysis results of R134a + CO₂ hydrate.

Initial Pressure(bar)	Hydrate Pressure(bar)	Feed CO ₂ Fraction	Residual CO ₂ Fraction	Hydrate CO ₂ Fraction	
23.2	12.9	0.8316	0.9903	0.6436	
16.3	8.1	0.7497	0.9697	0.5494	
9.9	2.7	0.4701	0.8284	0.3321	
6.7	1.3	0.2228	0.5318	0.1447	



Figure 46. CO₂ composition of feed and hydrate residual CO₂ composition measurement result

아래 Figure 47은 위 결과로부터 McCabe-Thiele 그래프를 그린 결과이다. 하이드레이트 생성온도는 1℃를 기준으로 하였고, 23℃의 feed 조성을 하이드레이트화 시킨 후 남아있는 기체 CO₂ 조성을 기반으로 만들었다. 아래 결과로부터 회귀식을 구한 결과 아래와 같았다.

$y = 1.0837x^3 - 3.0554x^2 + 2.9723x + 0.0021$ (5.3)

R² = 0.9999로 회귀식과 실험값사이의 정확도가 매우 높은 수식이다. 위 수식으로부터 CO₂ 22.27 mol%의 혼합가스를 분리하는 과정은 다음과 같이 3단계로 분리하는 것이 가능하다. 먼저, 첫번째 단계에서 하이드레이트를 만들고 기상조성으로부터 CO₂ 52.46 mol%의 혼합가스를 얻는다. 그 후, 두번째 단계에서 CO₂ 52.46 mol%의 혼합가스를 다시 하이드레이트화 함으로써 CO₂ 87.69 mol%의 혼합가스를 얻는다. 마지막으로, 이 가스를 다시 하이드레이트화 하여 98.97%의 CO₂ 가스를 얻는 것이 가능하다. 이와 같이 도출된 McCabe-Thiele 수식을 이용하여 초기조성으로부터 몇 회의 하이드레이트 분리를 거쳐야 목표 순도의 CO₂를 얻는 것이 가능한지 확인하고 설계할 수 있을 것이다.



Figure 47. McCabe-Thiele graph showing the separation performance of R134a + CO₂ hydrate at 1°C.



Figure 48. Pressure-composition (p-x) diagram of R134a + CO₂ hydrate at 1°C.

위 Figure 48는 1℃에서의 압력-조성(*p-x*) 다이어그램을 나타낸 결과이다. Y축은 평형에 도달했을 때 압력값을 나타내고, 왼쪽의 선은 기체상의 R134a 조성, 오른쪽 선은 하이드레이트로 소비된 R134a의 조성을 나타낸다. 본 실험에서 사용한 구성 요소는 증류수, R134a, CO₂의 세가지이고 상 또한 하이드레이트, 수상 그리고 기체상의 세가지이므로 자유도는 아래 Gibbs 상률 공식에 의해 2로 정해진다.

$$F = C - P + 2 \tag{5.4}$$

여기서 F는 자유도(degree of freedom), C는 혼합물의 구성 요소(component), P는 상(phase)를 의미하며, 2는 온도와 압력을 의미한다. 따라서 본 시스템은 온도와 압력이 정해진다면 Gibbs 상률에 의해 조성을 결정할 수 있을 것이다.

5.4. R134a + CO₂의 하이드레이트에 의한 분리와 액화에 의한 분리 효율 비교

Nagata et al.은 R134a와 N₂의 분리방법에 있어 하이드레이트를 이용한 방법과 액화를 이용한 분리방법을 비교하여 회수율을 계산하였고, 하이드레이트를 이용한 분리 효율이 더 유리하다는 사실을 밝혔다. [82] 본 주제에서는 이 문헌에서 사용한 방법으로부터 R134a + CO₂ 혼합물의 분리효율을 조사하고자 한다. Nagata et al.에 따르면 평형 회수율 R은 아래 수식과 같이 표현할 수 있다.

$$R = \frac{x_R n_R}{x_0 n_0} \tag{5.5}$$

여기서 n₀ = feed 기체의 총 몰수 [mol], x₀ = 목표 가스의 몰분율(여기에선 R134a), n_R은 분리과정을 통해 회수된 전체 몰수, x_R은 그중 타겟 물질(R134a)의 몰수이다. 아래 Figure 49는 R134a와 CO₂를 1℃에서 액화과정을 통해 분리할 때, 압력-조성 다이어그램을 Multiflash로 계산하여 그린 것이다. R134a의 초기 feed 조성 x₀ = a이고, feed 가스의 압력을 P라고 하면, 기체상 y의 조성은 b, 액체상 x의 조성은 c가 될 것이다. 여기서 lever rule에 의해 액체상과 기체상의 몰비(molar ratio)는 아래와 같다:

$$\frac{n_l}{n_v} = \frac{a-b}{c-a} \tag{5.6}$$

이로부터 R134a의 액화 분리공정에 의한 회수율 RL은 아래와 같다.

$$R_L = \frac{c \cdot n_l}{a \cdot (n_l + n_v)} \tag{5.7}$$

위 두 수식을 연립함으로써 아래와 같은 회수율 수식을 얻을 수 있다.

$$R_L = \frac{(a-b)}{(c-b)} \cdot \frac{c}{a} \tag{5.8}$$

위 수식으로부터 같은 조건에서 액화 과정을 거치는 R134a + CO₂ 분리과정과 하이드레이트화 과정을 거치는 분리과정의 분리효율을 비교하였다. 위와 같은 과정을 Figure 48에 동일하게 적용하여 하이드레이트 공정 회수율 R_H 값을 계산하였다.



Figure 49. Pressure-composition phase diagram for liquid-gas equilibrium of R134a + CO₂ mixture at 1°C.

Table 21로부터 하이드레이트 형성 압력은 총 4가지 케이스가 있으나, 2.7bar과 1.3 bar의 경우 R134a + CO₂의 액화가 일어나는 조건이 아니므로 12.9 bar와 8.1 bar 조건에서 액화과정과 하이드레이트에 의한 분리 효율을 계산하였다. 아래 Figure 50는 1℃에서 8.1 bar(삼각형 점), 12.9 bar(원형 점) 조건일 때 액화과정과 하이드레이트화 과정의 분리 회수율을 R134a의 feed 조성에 대하여 표시한 값이다. 검은 선은 하이드레이트를 이용한 분리방법의 회수율을 나타내고, 빨간 선은 액화 공정에 의한 회수율을 나타낸다.

아래 Figure 50로부터 1℃에서 R134a와 CO₂의 분리과정을 수행하면 같은 압력, 온도조건일 때 모든 경우에서 하이드레이트를 이용한 분리가 회수율이 더 유리한 것을 확인할 수 있다. 또한 아래 Figure 50의 데이터로부터 각 압력조건에서 하이드레이트의 분리가 가능한 조성 범위를 쉽게 확인하고, 어느 조성에서 회수율이 가장 높은 지 확인하여 분리 공정 설계 시 가장 효율적인 설계를 하는 것이 가능하다. Figure 51과 Figure 52는 각각 12.9bar과 8.1bar 조건에서 R134a와 CO₂를 분리할 때, 액화분리 공정과 하이드레이트 공정의 효율을 각각 비교한 그래프이다. 두 그래프 모두 R134a의 몰분율이 0.4이하로 적을 경우 하이드레이트를 이용한 분리가 정화에 매우 효율적임을 보인다.



Figure 50. Comparison of recovery ratio at various pressure conditions when separating the R134a+ CO_2 mixture into hydrate at 1°C and liquefaction.



Figure 51. Comparison of recovery ratio at 12.9 bar when separating the R134a+CO₂ mixture into hydrate at 1°C and liquefaction.



Figure 52. Comparison of recovery ratio at 8.1 bar when separating the R134a+CO₂ mixture into hydrate at 1°C and liquefaction.

5.5. 하이드레이트를 이용한 폐열매체 분리 요약

본 주제에서는 R134a + CO₂를 하이드레이트를 이용하여 분리하고, 그 효율성에 대해 확인하였다. 먼저 증류수 + R134a + CO₂의 기본 물성 정보를 확보하기 위해 상평형 데이터를 5.7 ~ 11.6℃와 3.783 ~ 15.393 bar 범위에서 CO₂ 33.2, 49.8, 86.4 mol%의 H-Lw-V 상의 상평형을 측정하였다. 또한 이 측정결과를 Lee et al.과 Hashimoto et al.의 문헌값과 함께 비교하였다. [18, 83] 또한 상평형 측정 실험으로부터 R134a가 하이드레이트 프로모터로 작용하고, 그 효과는 R134a의 농도가 높아질수록 더 커진다는 사실을 확인하였다. 또한 증류수 + R134a + CO₂ 하이드레이트의 구조를 확인하기 위해, 저온 분말 XRD 실험을 통하여 CO₂ 22, 55, 89 mol%의 구조를 측정하였다. 구조 측정을 통해 증류수 + R134a + CO₂ 하이드레이트는 구조-II의 구조를 가진다는 것을 확인하였고, CO₂의 조성에 따라 하이드레이트의 구조가 변화하지 않는다는 것을 확인하였다.

마지막으로 R134a + CO₂ 혼합가스의 CO₂ 조성을 22, 47, 75, 83%로 변화하여 1℃에서 H-L_w-V 평형을 만들고, 이 때 기체의 조성을 GC를 이용해 측정하여 하이드레이트에 의한 분리성능을 실험하였다. 그 결과, CO₂ 조성이 작은 순서대로 1.3, 2.7, 8.1, 12.9 bar에서 조성을 확보했고, 이 때 온도와 압력조건을 바탕으로 하이드레이트로 소비된 혼합물의 조성을 계산하였다. 이를 바탕으로 R134a + CO₂의 압력-조성 다이어그램을 Figure 48과 같이 확보했다. 또한, R134a + CO₂를 액화하여 분리하는 경우와 비교하기 위해 Lever rule을 이용하여 회수율을 계산하고, 같은 조건에서 액화를 이용한 분리보다 하이드레이트를 이용한 분리가 더 분리효율이 높다는 것을 밝혔다. 또한, Figure 47의 McCabe-Thiele 그래프로부터 3단 하이드레이트 형성 시스템을 통해 효율적인 고순도 CO₂의 확보 방법을 제시하였다. 이러한 과정을 아래 Figure 53에서 개략도로 제안하는 바이다.

106



Figure 53. Schematic diagram of separation via hydrate of R134a + CO₂ mixture.

6. 결론 및 제언

본 연구에서 천연가스 관리의 전반을 총 4개의 주제로 나누어 다루었다. 먼저 첫번째 주제에서는 천연가스의 생산과정에서 발생할 수 있는 문제를 해결하고자 하였다. 해양에서 탄화수소를 생산하는 경우 하이드레이트에 의해 막힘 현상이 발생할 수 있고, 특히 이러한 현상은 정지(shut-in) 후 해저 배관이 바닷물과 열교환을 통해 4℃로 차갑게 식은 뒤가 가장 심각했다. 정지(shut-in) 후 리스타트(restart)를 수행할 경우, 배관 내는 하이드레이트 형성조건 상태에 존재하는 물 + 천연가스 혼합물에 일종의 'kick'을 가하는 효과를 가져오고, 이는 하이드레이트의 급격한 성장으로 야기된다. 이는 하이드레이트에 의한 막힘(plugging)으로 배관 막힘을 초래하여 배관 파열과 같은 큰 사고를 불러일으킬 수 있다. 이러한 상황을 막기 위해선 열역학적 저해제인 MEG(Mono-ethylene glycol)를 과량 주입을 해야만 하이드레이트에 의한 막힘을 완전히 회피할 수 있고, 과한 MEG의 주입은 과도한 MEG 재생 공정의 설계로 귀결된다. 이러한 상황을 막기 위해 MEG를 의도적으로 소량 주입하는 under-inhibition 컨셉에 대한 연구를 수행하였다.

본 주제에서는 MEG를 20, 10 wt%로 소량 넣고, PVCap을 0.4wt%를 첨가하여 4℃, 100 bar 조건에서 10시간 동안 정지(shut-in) 후 리스타트를 교반속도를 200, 400, 600rpm으로 변화하여 수행하였다. 이 때 각각의 조건에서 하이드레이트의 생성시간, 전환율, 생성속도 및 토크센서를 통한 유동저항(resistance-to-flow)을 측정하였다. 그 결과, 억제제가 첨가되지 않은 경우 교반속도가 증가함에 따라 하이드레이트에 의한 모터 정지 현상이 점점 늦게 일어났다. 이러한 현상은 억제제를 첨가하여 최소화하는 것이 가능하였다. MEG를 10, 20 wt% 첨가한 경우 하이드레이트 막힘(plugging)에 의한 모터 정지 현상은 일어나지 않았고, MEG의 양이 증가하면서 전체 하이드레이트 생성량이 줄어들고 토크의 억제가 눈에 띄게 늘어났다.

PVCap을 0.4 wt% 첨가한 경우 하이드레이트의 생성속도에 변화가 생겼다. PVCap이 하이드레이트의 생성을 억제하는 작용을 하면서 하이드레이트의 생성속도가 감소하였다가 다시 증가하는 모습을 보였다. 하이드레이트 생성시간은 층화 흐름에서 오랜 시간 동안 억제되었고, 이는 다른 경우와 비교할 때 가장 억제시간이 길었다. 완전 분산 흐름에서는 하이드레이트 생성시간이 크게 줄었으나, 하이드레이트의 생성을 억제하여 late growth의 발현 시간이 억제되는 효과를 가져왔다. 하지만 late growth가 일어나면서 하이드레이트에 의한 유동저항 (resistance-to-flow)이 크게 증가하기 때문에, PVCap을 단독으로 사용하고자 할 때는 적절한 전략이 필요할 것이다.

MEG 10 wt%와 PVCap 0.4 wt%를 첨가하여 시너지 억제 효과를 실험한 경우 그 효과가 두드러지게 나타났다. 600 rpm에서 완전 분산을 일으킬 때, 데칸과 MEG 수용액, 그리고 PVCap이 거품을 일으키면서 그 계면에 하이드레이트가 얇게 생성되기 시작했고, 이 하이드레이트 필름에 PVCap의 lactam기가 흡착하고, PVCap의 사이에 존재하는 하이드레이트 벽면에 MEG가 수소결합하게 되면서 하이드레이트 생성 에너지 장벽을 크게 높이는 효과를 가져온 것으로 추정된다. 다만 이러한 효과를 규명하기 위해선 더 정밀한 입자 분석이 필요할 것으로 보인다.

두번째 주제에서는 생산된 NG를 액화하여 LNG로 저장하는 과정에서, LNG 주입 후 BOG와 LNG의 조성을 측정하여 LNG 에이징(aging) 현상에 대해 연구하였다. 질소가 소량 첨가된 LNG를 C-타입 탱크에 주입한 후, 외부의 열유입에 의해 발생하는 BOG에서 질소와 메탄의 조성을 측정하여 시간의 흐름에 따라 추적하고, LNG의 온도, 압력과 수두압으로부터 계산한 액체 수위를 측정하였다. 또한 해당 탱크를 모사하는 열역학 동적 시뮬레이터를 HYSYS로 제작하여, 실제 실험과 유사하게 작동하는 간소화된 디지털 트윈을 완성하는데 성공하였다. 이 시뮬레이터를 이용하여 BOG의 각 조성 별 총 발생량을 열역학 시뮬레이터를 이용하여 계산하였다. 그 결과, 질소의 경우 초반 발생량이 비교적 컸다. 하지만 이는 LNG에 존재하는 질소의 증발과 함께 지속적으로 줄어들어 실험 중반부에 매우 작은 양으로 감소하고, 실험 종반에는 0으로 수렴하였다. 반면 메탄의 경우 실험 초반부터 후반까지 거의 일정한 BOG 발생량을 보였다. 본 모델로부터 LNG 탱크에서 발생하는 BOG의 조성을 비교적 정확하게 시뮬레이션하는 것이 가능하므로, 추후 본 시뮬레이터를 이용하여 BOG 압축기와 응축기 등의 설계에 대해 더욱 정밀한 시스템 설계가 가능할 것이라고 제안한다.

세번째 주제에서는 LNG를 재기화하여 벙커링 등의 작업을 수행할
때, 해상에서 효율적으로 재기화하기 위한 수단으로 Intermediate fluid vaporizer 시스템을 선택하였고, 열전달 매체로써 열매체 두개를 섞는 R134a와 CO₂의 혼합 열매체를 사용하였다. 본 연구에서 Peng-Robinson 방정식을 사용하여 열역학 시뮬레이터로부터 계산을 수행하였다. 하지만 시뮬레이션이 실제값과 정확히 일치한다는 보장이 없기 때문에, 실제 물성 측정을 통한 시뮬레이션값의 보정이 필요하다. 이를 위해 Low, Mid, High-CO₂의 혼합 열매체를 제작하여 각 조성에 대하여 -35℃ ~ 15℃ 범위에서 기포점 및 VLE를 측정하여 PTy값을 확보했다. 확보한 물성값은 Matlab을 이용하여 시뮬레이터와 API를 통해 연결하였고, BIP K_{ij}의 값을 보정하여 시뮬레이션값을 실험값에 매칭하였다. 그 결과, 각각의 조성에서 오차율의 절댓값의 평균을 절반으로 개선하는데 성공하였다.

또한 개선된 BIP K_{ij}로부터 실제 공정에 적용하여 변화를 알아보았다. Peng-Robinson 상태방정식을 BIP 적용 전/후와 비교하고, GERG-2008 상태방정식을 적용한 경우와 비교하였다. 그 결과, GERG-2008과 BIP tuned PR의 경향이 거의 일치하는 것을 확인하였다. 또한, 열역학 시뮬레이터 Multiflash와 Visual Basic을 이용하여 전체 실험값에 대응하는 K_{ij}(T)의 수식을 계산하였다. 이로부터 전체 실험값의 오차율의 절댓값의 평균을 개선하는 것에 성공하였다. 전체 조성에 대한 보정결과보다 각 조성에서 독립적으로 BIP 값을 보정하는 편이 시뮬레이션 결과 개선에 더 유용하였으므로, 사용하고자 하는 조성에 대한 물성값을 확보하는 것이 가능하다면 조성에 따라 독립적인 보정 BIP 매개변수를 사용하는 것이 더 유리할 것으로 판단된다.

마지막 주제에서는 폐열매체 R134a + CO₂를 하이드레이트를 분리 회수하는 방법에 대해 연구하였다. 먼저 증류수 + R134a + CO₂ 하이드레이트의 기초연구가 부족하므로 다양한 CO₂ 조성의 H-Lw-V 상평형을 측정하였다. 또한 이 결과로부터 R134a의 하이드레이트 프로모터 성능이 R134a의 농도 증가와 함께 크게 증가하는 것을 확인하였다. 또한 증류수 + R134a + CO₂ 하이드레이트의 가스 농도 변화에 따른 하이드레이트 구조 변화 여부를 측정하기 위해, 다양한 CO₂ 조성의 하이드레이트를 채취하여 저온 분말 엑스선 회절 측정을 수행하였다. 그 결과, 증류수 + R134a + CO₂ 하이드레이트의 구조는 구조-II를 이루며 이는 농도의 변화에 관계가 없음을 밝혔다. 마지막으로 R134a + CO₂ 혼합가스의 CO₂ 조성을 변화하여 1℃에서 하이드레이트 평형 상태를 만들고, 기체를 채취하여 GC로 측정하였다. 또한 이 때 압력조건을 바탕으로 하이드레이트로 소비된 가스의 조성을 계산하였다. 이로부터 압력-조성 다이어그램을 확보하였고, 이 결과를 기반으로 Lever rule을 계산하여 다양한 feed 조성에 대한 회수율을 계산하였다. 비교를 위해 같은 조건에서 액화과정을 통한 VLE 분리와 비교분석 하였고, 하이드레이트를 이용한 저압 분리의 회수율이 더 높게 나타나는 것을 확인하였다. 또한 이로부터 3단 하이드레이트 형성 시스템을 통해 효율적인 고순도 CO₂의 확보 방법을 제시하였다.

본 연구로부터, 천연가스 산업의 생산부터 보관, 사용뿐만 아니라 유지 보수 등을 위해 사용이 완료된 폐열매체 회수방법까지 산업 전반에 대한 내용을 다름으로써 천연가스에 대한 통찰을 제시하고자 하였다. 현재 MEG + PVCap의 시너지 억제에 대한 연구는 다양한 방법으로 진행되고 있으나 그 매커니즘에 대한 규명은 아직 완전히 되지 않은 실정이다. 따라서 추가적인 연구과제로써 입자 크기 분석 등을 통한 MEG + PVCap의 시너지 억제 효과에 대한 연구를 추가로 진행한다면 시너지 억제 효과를 최대로 활용하는 것이 가능할 것이다.

LNG 에이징(aging) 연구의 경우 실제 해양에서 LNG 보관을 한다면 슬로싱(sloshing) 현상에 의해 BOG 발생 양상이 다소 변화할 수 있으므로, 이에 대한 실험연구를 하는 것을 제안하는 바이다. 또한 LNG 재기화 공정의 경우 R134a + CO₂의 경우 가격적으로 저렴하고 비폭발성이라는 커다란 장점이 있으나 R134a는 HFC 계열 열매체로 지구 온난화 효과가 매우 크므로 규제를 크게 받는 실정이다. 따라서 저폭발성이면서 지구온난화에 비교적 적은 양항을 미치지만 가격이 저렴하지 않은 HFO 계열 열매체의 경제성 확보를 위한 연구도 활발히 하는 것이 좋을 것으로 사료된다.

마지막으로 현재 Multiflash와 같은 하이드레이트 열역학 시뮬레이터에서 증류수 + R134a + CO₂ 혼합물의 하이드레이트 시뮬레이션이 지원되지 않으므로, 하이드레이트를 이용한 분리실험을 통해 확보한 물성 데이터를 바탕으로, 하이드레이트 열역학 시뮬레이션을 개발함으로써 시뮬레이션의 성능을 높이는 것이 가능할 것이다.

111

참고 문헌

- Rogers, H., Shale gas—the unfolding story. Oxford Review of Economic Policy, 2011. 27(1): p. 117-143.
- Kim, Y., Asian LNG market changes under low oil prices: prospects for trading hubs and a new price index. Geosystem Engineering, 2017. 20(3): p. 129–141.
- 3. Becker, R., *MARPOL 73/78: An Overview in International Environmental Enforcement.* Geo. Int'l Envtl. L. Rev., 1997. **10**: p. 625.
- Moridis, G.J., et al., Evaluation of the Gas Production Potential of Marine HydrateDeposits in the Ulleung Basin of the Korean East Sea. 2007, Ernest Orlando Lawrence Berkeley NationalLaboratory, Berkeley, CA (US).
- hoon Sohn, Y., et al., *Hydrate plug formation risk with varying watercut and inhibitor concentrations.* Chemical Engineering Science, 2015. 126: p. 711-718.
- 6. Kim, H., et al., *Hydrate risk management with aqueous ethylene glycol and electrolyte solutions in thermodynamically under-inhibition condition.* Chemical Engineering Science, 2017. **158**: p. 172–180.
- 7. Lisowski, E. and W. Czyżycki, *Transport and storage of LNG in container tanks.* Journal of KONES, 2011. **18**: p. 193-201.
- 8. Gómez, J.R., et al., *On board LNG reliquefaction technology: a comparative study.* Polish maritime research, 2013. **21**(1): p. 77-88.
- Kim, T.-W., et al., A study and design on tank container for fuel tank of LNG fueled ship. Journal of the Society of Naval Architects of Korea, 2012. 49(6): p. 504-511.
- 10. Jankowski, S., *Prospects for LNG in the south Baltic Sea region.* Zeszyty Naukowe/Akademia Morska w Szczecinie, 2013.
- 11. Lee, S., *Multi-parameter optimization of cold energy recovery in cascade Rankine cycle for LNG regasification using genetic algorithm.* Energy, 2017. **118**: p. 776–782.
- Aprea, C., A. Greco, and A. Maiorino, An experimental evaluation of the greenhouse effect in the substitution of R134a with CO2. Energy, 2012. 45(1): p. 753-761.
- Koh, D.Y., et al., Recovery of methane from gas hydrates intercalated within natural sediments using CO2 and a CO2/N2 gas mixture. ChemSusChem, 2012. 5(8): p. 1443-1448.
- 14. Carroll, J., *Natural gas hydrates: a guide for engineers*. 2020: Gulf Professional Publishing.
- 15. Sloan Jr, E.D., C.A. Koh, and C. Koh, *Clathrate hydrates of natural gases*. 2007: CRC press.
- Circone, S., et al., CO2 hydrate: synthesis, composition, structure, dissociation behavior, and a comparison to structure I CH4 hydrate. The Journal of Physical Chemistry B, 2003. 107(23): p. 5529–5539.
- 17. Torré, J.-P., et al., *CO2 enclathration in the presence of water-soluble hydrate promoters: hydrate phase equilibria and kinetic studies in quiescent conditions.* Chemical engineering science, 2012. **82**: p. 1–

13.

- Lee, H., et al., Effect of HFC-134a as a promoter of CO2 hydrate: Phase equilibrium, dissociation enthalpy and kinetics. Journal of Chemical & Engineering Data, 2017. 62(12): p. 4395-4400.
- 19. Brustad, S., K.-P. Løken, and J.G. Waalmann. *Hydrate Prevention using MEG instead of MeOH: Impact of experience from major Norwegian developments on technology selection for injection and recovery of MEG.* in *Offshore technology conference.* 2005. Offshore Technology Conference.
- 20. Sanford, E. and R. Alapati, *A new, field-proven, cost-effective solution for MEG regeneration unit issues in offshore Australia gas production.* The APPEA Journal, 2011. **51**(1): p. 193-200.
- 21. Kelland, M.A., *History of the development of low dosage hydrate inhibitors.* Energy & fuels, 2006. **20**(3): p. 825-847.
- Aman, Z.M., et al., Corrosion inhibitor interaction at hydrate-oil interfaces from differential scanning calorimetry measurements. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2014. 448: p. 81-87.
- 23. Kim, J., et al., *Synergistic hydrate inhibition of monoethylene glycol with poly (vinylcaprolactam) in thermodynamically underinhibited system.* The Journal of Physical Chemistry B, 2014. **118**(30): p. 9065–9075.
- 24. Hemmingsen, P.V., X. Li, and K. Kinnari. *Hydrate plugging potential in underinhibited systems.* in *Proceedings of the 6th international conference on gas hydrates.* 2008.
- 25. Li, X., P. Hemmingsen, and K. Kinnari. Use of under-inhibition in hydrate control strategies. in Proceedings of the 7th International Conference on Gas Hydrates. 2011.
- 26. Akhfash, M., et al., *Hydrate formation and particle distributions in gaswater systems.* Chemical Engineering Science, 2013. **104**: p. 177–188.
- Joshi, S.V., et al., *Experimental flowloop investigations of gas hydrate formation in high water cut systems.* Chemical Engineering Science, 2013. 97: p. 198-209.
- 28. Aman, Z.M., et al., *Methane hydrate bed formation in a visual autoclave: cold restart and Reynolds number dependence.* Journal of Chemical & Engineering Data, 2015. **60**(2): p. 409-417.
- 29. Mehta, A., et al. *Fulfilling the promise of low dosage hydrate inhibitors: journey from academic curiosity to successful field implementation.* in *Offshore Technology Conference.* 2002. Offshore Technology Conference.
- 30. Kashou, S., et al. *Gom export gas pipeline, hydrate plug detection and removal.* in *Offshore Technology Conference.* 2004. Offshore Technology Conference.
- Kane, M., A.P. Singh, and R. Hanssen. *Hydrates blockage experience* in a deepwater subsea dry gas pipeline: lessons learned. in Offshore Technology Conference. 2008. Offshore Technology Conference.
- 32. Zabaras, G. and A.P. Mehta. *Effectiveness of bullheading operations* for hydrate management in DVA and subsea wells. in Offshore

Technology Conference. 2004. Offshore Technology Conference.

- 33. Bilyeu, D. and T. Chen. *Clearing hydrate and wax blockages in a subsea flowline.* in *Offshore Technology Conference.* 2005. Offshore Technology Conference.
- Aman, Z.M., et al., Interfacial mechanisms governing cyclopentane clathrate hydrate adhesion/cohesion. Physical Chemistry Chemical Physics, 2011. 13(44): p. 19796-19806.
- Akhfash, M., et al., Gas hydrate plug formation in partially-dispersed water-oil systems. Chemical Engineering Science, 2016. 140: p. 337– 347.
- Akhfash, M., et al., Microscale Detection of Hydrate Blockage Onset in High-Pressure Gas-Water Systems. Energy & Fuels, 2017. 31(5): p. 4875-4885.
- Ding, L., et al., *Hydrate formation and plugging mechanisms in different gas-liquid flow patterns*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2017. 56(14): p. 4173-4184.
- Zhao, J., B. Wang, and A.K. Sum, *Dynamics of hydrate formation and deposition under pseudo multiphase flow.* AIChE Journal, 2017. 63(9): p. 4136–4146.
- Huo, Z., et al., *Hydrate plug prevention by anti-agglomeration.* Chemical Engineering Science, 2001. 56(17): p. 4979-4991.
- Phan-Thien, N. and D. Pham, *Differential multiphase models for polydispersed suspensions and particulate solids.* Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics, 1997. 72(2-3): p. 305-318.
- Park, J., et al., *Performance of polymer hydrogels incorporating thermodynamic and kinetic hydrate inhibitors.* Energy & Fuels, 2016.
 30(4): p. 2741-2750.
- 42. Turner, D.J., K.T. Miller, and E.D. Sloan, *Methane hydrate formation and an inward growing shell model in water-in-oil dispersions.* Chemical Engineering Science, 2009. **64**(18): p. 3996-4004.
- 43. Aman, Z.M., et al., *Micromechanical cohesion force measurements to determine cyclopentane hydrate interfacial properties.* Journal of colloid and interface science, 2012. **376**(1): p. 283–288.
- 44. Mimachi, H., et al., *Dissociation behaviors of methane hydrate formed from NaCl solutions.* Fluid Phase Equilibria, 2016. **413**: p. 22–27.
- 45. Ke, W., T.M. Svartaas, and D. Chen, *A review of gas hydrate nucleation theories and growth models.* Journal of Natural Gas Science and Engineering, 2019. **61**: p. 169–196.
- 46. Schinas, O. and M. Butler, *Feasibility and commercial considerations* of *LNG-fueled ships.* Ocean Engineering, 2016. **122**: p. 84–96.
- 47. Rogers, H.V., Asian LNG demand: key drivers and outlook. 2016.
- 48. Kidnay, A.J., W.R. Parrish, and D.G. McCartney, *Fundamentals of natural gas processing*. 2019: CRC press.
- 49. Yang, Y., et al. *Development of the world's largest above-ground full containment LNG storage tank.* in *23rd World Gas Conference, Amsterdam.* 2006.
- 50. Dobrota, D., B. Lalić, and I. Komar, *Problem of boil-off in LNG supply chain.* Transactions on maritime science, 2013. **2**(02): p. 91-100.

- Liu, C., et al., Thermodynamic-analysis-based design and operation for boil-off gas flare minimization at LNG receiving terminals. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2010. 49(16): p. 7412-7420.
- 52. Moon, J.W., et al. *Cryogenic refrigeration cycle for re-liquefaction of LNG boil-off gas.* 2007. International Cryocooler Conference.
- 53. Peters, W. and K. Hansen, *A GAS TURBINE-ELECTRIC PROPULSION* SYSTEM FOR AN LNG CARRIER. 1979.
- 54. 이진광, 임원섭, and 장광필, *LNG 운반선 추진 시스템의 동향과 효율 평 가.* 한국에너지학회 학술발표회, 2014: p. 76-76.
- Pellegrini, L.A., et al., *LNG technology: the weathering in above-ground storage tanks.* Industrial & Engineering Chemistry Research, 2014. 53(10): p. 3931-3937.
- 56. HYSYS, A., *A user guide manual.* Burlington, MA: Aspen Technology, 2006.
- 57. Kang, M., et al., *Experimental investigation of thermal stratification in cryogenic tanks*. Experimental Thermal and Fluid Science, 2018. 96: p. 371–382.
- 58. Group, G.T.S., *Rollover in LNG Storage Tanks*. 2015, Technical report.
- 59. Bashiri, A. and L. Fatehnejad, *Modeling and simulation of rollover in LNG storage tanks.* International Gas Union, 2006.
- 60. Secretariat, U.N.F.C.o.C.C., *United Nations framework convention on climate change*. 1992: UNFCCC New York.
- 61. Frimm, F.C., J.R.K. De Laender, and L.F.L. Cappoen, *Method and apparatus for offshore LNG regasification*. 2003, Google Patents.
- 62. Han, H., J.H. Lee, and Y.S. Kim. *Design development of FSRU from LNG carrier and FPSO construction experiences.* in *Offshore Technology Conference.* 2002. Offshore Technology Conference.
- 63. Songhurst, B., *The outlook for floating storage and regasification units (FSRUs).* 2017.
- 64. Solberg, E.L., *A comparative Analysis of Propane and Ethylene Glycol as Intermediate Fluid in a LNG Regasification System.* 2015, NTNU.
- 65. 이춘식, et al., *프로판을 적용한 간접식 LNG 제기화 플랜트 개념설계.* 한국가스학회 학술대회논문집, 2017: p. 66-66.
- 66. 이춘식, et al., *LNG FSRU 에 적용되는 간접식 재기화 공정에서 프로판 의 열전달 특성 분석.* 한국가스학회 학술대회논문집, 2017: p. 129-129.
- 67. Jaubert, J.-N. and F. Mutelet, *VLE predictions with the Peng-Robinson equation of state and temperature dependent kij calculated through a group contribution method.* Fluid Phase Equilibria, 2004. **224**(2): p. 285-304.
- Bell, I.H. and E.W. Lemmon, Automatic fitting of binary interaction parameters for multi-fluid Helmholtz-energy-explicit mixture models. Journal of Chemical & Engineering Data, 2016. 61(11): p. 3752-3760.
- 69. Xue, F., Y. Chen, and Y. Ju, *Design and optimization of a novel* cryogenic Rankine power generation system employing binary and ternary mixtures as working fluids based on the cold exergy utilization of liquefied natural gas (LNG). Energy, 2017. **138**: p. 706–720.
- 70. Patel, D., et al., LNG vaporizer selection based on site ambient

conditions. Proceedings of the LNG, 2013. 17: p. 16-19.

- 71. 이윤호, 김유택, and 강호근, LNG-FSRU 용 재기화 시스템의 열원 온도 및 기화성능의 변동에 따른 시스템 특성분석. 한국마린엔지니어링학회 지, 2014. 38(6): p. 625-631.
- 72. Jung, S.K., et al., *Non-explosive mixed refrigerant for re-liquefying device in system for supplying fuel to high-pressure natural gas injection engine*. 2014, Google Patents.
- 73. Papasavva, S., et al., *Ab initio calculations of vibrational frequencies and infrared intensities for global warming potential of CFC substitutes: CF3CH2F (HFC-134a).* The Journal of Physical Chemistry, 1995. **99**(11): p. 3438-3443.
- 74. 유태종, HFO 냉매를 사용한 저폭발성 친환경 LNG 선박 BOG 재액화 공정에 관한 연구. 2020, 서울대학교 대학원.
- 75. Arami-Niya, A., et al., *Measurement and modelling of the thermodynamic properties of carbon dioxide mixtures with HFO-1234yf, HFC-125, HFC-134a, and HFC-32: vapour-liquid equilibrium, density, and heat capacity.* International Journal of Refrigeration, 2020.
- 76. 이지현, et al., 선박의 직접 이산화탄소 포집기술 타당성 분석. 에너지기 후변화학회지, 2015. 10(2): p. 77-94.
- 77. Seo, Y., et al., *Comparison of CO2 liquefaction pressures for shipbased carbon capture and storage (CCS) chain.* International Journal of Greenhouse Gas Control, 2016. **52**: p. 1–12.
- Xu, G., et al., An improved CO2 separation and purification system based on cryogenic separation and distillation theory. Energies, 2014. 7(5): p. 3484–3502.
- 79. Ricaurte, M., et al., CO2 removal from a CO2-CH4 gas mixture by clathrate hydrate formation using THF and SDS as water-soluble hydrate promoters. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2013. 52(2): p. 899-910.
- 80. Lee, H. and S.-P. Kang, *Method for separation of gas constituents employing hydrate promoter.* 2003, Google Patents.
- 81. Seo, Y., et al., *A new method for separating HFC-134a from gas mixtures using clathrate hydrate formation.* Environmental science & technology, 2004. **38**(17): p. 4635-4639.
- 82. Nagata, T., et al., An analysis of gas separation processes of HFC-134a from gaseous mixtures with nitrogen—Comparison of two types of gas separation methods, liquefaction and hydrate-based methods, in terms of the equilibrium recovery ratio. Separation and Purification Technology, 2009. **64**(3): p. 351-356.
- Hashimoto, S., et al., *Three-phase equilibrium relations and hydrate dissociation enthalpies for hydrofluorocarbon hydrate systems: HFC-134a,-125, and-143a hydrates.* Journal of Chemical & Engineering Data, 2010. 55(11): p. 4951-4955.
- 84. Udachin, K.A., C.I. Ratcliffe, and J.A. Ripmeester, *Structure, composition, and thermal expansion of CO2 hydrate from single crystal X-ray diffraction measurements.* The journal of physical chemistry B, 2001. **105**(19): p. 4200-4204.
- 85. Sloan, E.D., Clathrate hydrates: the other common solid water phase.

Industrial & Engineering Chemistry Research, 2000. **39**(9): p. 3123-3129.

Abstract

Experimental Research and Modeling of Operation Units for NG Production, LNG Storage and Regasification

Young Hoon Sohn

Department of Naval Architecture and Ocean Engineering

The Graduate School

Seoul National University

This study deals with the unit operation system for natural gas production, storage, and regasification. A total of four topics were covered in this study, which consisted of production, storage, regasification process, and separation of heat medium used for regasification. First, when producing natural gas from offshore, a method of efficiently producing hydrocarbons without plugging by clathrate hydrate from a high-pressure gas field containing condensate was studied. The thermodynamic inhibitor (Thermodynamic Hydrate Inhibitor, THI) Mono-Ethylene Glycol and the kinetic inhibitor (Kinetic Hydrate Inhibitor, KHI) PVCap are combined with 10wt% and 0.4wt%, respectively. Inhibitors were made and their performance and efficiency were studied. The produced natural gas was stored in a vacuum insulating tank at -160°C. When LNG is stored in a high-insulation tank, inevitably, boil-off gas (BOG) is generated. As the storage period of LNG increases and the generation of BOG increases, the composition of LNG and BOG changes (LNG Aging or Weathering effect). For efficient and correct design of an LNG fueled ship or BOG reliquefaction process that utilizes BOG, it is important to track the quality change of the BOG. In this study, BOG composition of LNG contained in a 50m³ vacuum insulated tank was measured, and the process of change was traced. In addition, these changes were implemented and compared using thermodynamic simulation software. As a result, a simulation environment like an actual experiment was created using dynamic simulation. To use LNG, a regasification process is required, and the air vaporizer used on onshore has a disadvantage of having a very large volume instead of simple structure by exchanging heat with the atmosphere. Since it is difficult to use such a heat exchanger in a space-constrained place such as an offshore environment, LNG has been vaporized through direct heat exchange with sea water rather than air. However, because this method has several problems in terms of corrosion, icing and management, studies have been conducted on the indirect regasification process through LNG-heat medium-seawater. In this study, R134a + CO_2 mixed heat medium suitable for LNG regasification was targeted, and the thermodynamic properties of this mixed heat medium – bubble point and VLE composition were measured. In addition, based on this physical property data, tuning of the binary interaction parameter used in the simulator was performed, so that the simulation was operated close to the experiment in CO_2 8 to 32 mol%. Currently, since the mixed heating mediums R134a and CO_2 are both severe greenhouse gases, recovery is especially important. Therefore, this study sought to separate two components using hydrate, and performed fundamental analysis such as separation efficiency for hydrates made of R134a and CO_2 , hydrate phase equilibrium, and structural analysis through X-ray diffraction analysis. And proposed a separation process through 3-stage hydrate formation.

Keywords: Gas hydrates, Flow Assurance, Monoethylene Glycol, Process Design, Mixed refrigerant, Separation, LNG Storage Student Number: 2016-30256