

DME 합성 및 분리공정에서 CO₂ 제거를 위한 Rectisol[®] 공정과 SelexolTM 및 Purisol[®] 공정 사이의 성능비교

노재현, 박회경, 김동선, 조정호*

공주대학교 화학공학과
충남 천안시 서북구 천안대로 1223-24 (부대동 275)

(2017년 7월 3일 접수; 2017년 7월 17일 수정본 접수; 2017년 7월 18일 채택)

Comparison of CO₂ Removal Capabilities among Rectisol[®], SelexolTM, and Purisol[®] Process for DME Synthesis and Separation Process

Jaehyun Noh, Hoey Kyung Park, Dongsun Kim, and Jungho Cho*

Department of Chemical Engineering, Kong Ju National University
Chungnam Cheonan-si Subuk-gu Cheonan-daero 1223-24 (Budeadong 275)

(Received for review July 3, 2017; Revision received July 17, 2017; Accepted July 18, 2017)

요 약

Dimethyl Ether (DME) 합성 및 분리공정에서 8% 이상의 CO₂가 DME 합성반응기로 유입되면 DME 생산성이 저하되는 문제가 발생된다. 따라서 본 연구에서는 DME 합성기로 유입되는 CO₂ 제거를 위한 방법으로 물리적 흡수제를 이용한 대표적인 세 가지 공정에 대해 전산모사를 통해 에너지 소모량을 서로 비교 하였다. 비교 대상으로 선정한 공정으로는 메탄올을 사용하는 Rectisol[®] 공정, 폴리에틸렌글리콜 디메틸에테르(dimethyl ethers of polyethylene glycol, DEPG)를 사용하는 SelexolTM 공정 그리고 노말 메틸 피롤리돈(n-methyl pyrrolidone, NMP)를 사용하는 Purisol[®] 공정으로 하였다. 각 공정에 대한 에너지 소모량을 비교해 본 결과 Rectisol[®] 공정 >> SelexolTM 공정 > Purisol[®] 공정 순으로 에너지가 많게 소모됨을 알 수 있었다. 그러므로 DME 제조공정에서 물리적 흡수제를 사용한 CO₂제거공정으로 가장 적합한 공정은 Purisol[®] 공정이라 판단된다.

주제어 : CO₂제거공정, 흡수 방법, 물리적 용매, DME 생산 공정, 유틸리티 소모량

Abstract : In the dimethyl ether (DME) synthesis and separation process, over 8% by mole of CO₂ is fed to the DME synthesis reactor which lowers DME productivity. Therefore, this work focused on the removal of CO₂ using three kinds of processes with physical absorbents by comparing the utility consumption through computer simulation of each process. Among the processes selected for comparison are Rectisol[®] process using methanol, Purisol[®] process using n-methyl pyrrolidone (NMP), and SelexolTM process using dimethyl ethers of polyethylene glycol (DEPG) as a solvent. As a result of this study, it was concluded that Purisol[®] process consumes the least energy followed by SelexolTM process. Therefore, it is considered that Purisol[®] process is the most suitable method to absorb CO₂ contained in the feed of DME synthesis reactor.

Keywords : CO₂ removal process, Absorption method, Physical solvent, DME production process, Utility consumptions

1. 서 론

DME (Dimethylether, CH₃OCH)는 합성가스로부터 얻을 수 있는 화합물로서 가정용과 수송용 연료로 사용이 가능하다.

DME는 상온 상압에서 기체 상태로 존재하며, 상압에서는 영하 25 °C 이하, 상온에서는 5기압 이상을 유지하면 액체 상태가 된다. 또한 DME는 에테르 구조를 가지고 있어서 유기 화합물에 대한 용해성이 있지만 금속에 대한 부식성이 없고 인

* To whom correspondence should be addressed.

E-mail: jhcho@kongju.ac.kr; Tel: +82-41-521-9366; Fax: +82-41-554-2640

doi: 10.7464/ksct.2017.23.3.237 pISSN 1598-9712 eISSN 2288-0690

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

체에도 무해하며 환경적인 피해를 거의 주지 않는다. 특히 천연가스나 원유, 메탄올, 나무와 같은 바이오매스 등 다양한 에너지원에서 얻을 수 있다[1].

DME는 LPG와 마찬가지로 상온에서 액화가 가능하고 증기압도 프로판가스나 부탄가스의 중간수준이어서 LPG와 혼합하여 사용할 수 있다. DME-LPG혼합 원료로 사용하는 경우 DME는 LPG보다 20 ~ 30% 이상 저렴함으로 LPG만을 사용하는 경우에 비해 판매단가를 줄일 수 있는 장점이 생긴다. 그리고 DME는 탄소-탄소결합이 없고 산소 함유율이 높기 때문에 매연가스를 발생시키지 않고 분진 발생률도 적다. 최근 연구에 따르면 DME-LPG 혼합연료를 사용한 차량의 배출가스와 연료소비효율은 LPG연료만을 사용한 경우와 유사한 수준이라고 보고되었다[2].

한편, 국내에서는 DME를 석유대체연료로 규정하여 상용화를 위한 제도를 마련 중이고 해외에서도 DME 연료에 대한 표준화 작업이 이루어지고 있다[3-7].

DME 생산공정은 Figure 1과 같이 크게 4개의 공정으로 구성되어 있다. 첫 번째 공정은 천연가스로부터 합성가스를 제

조하는 천연가스 개질반응공정(tri-reforming process-100), 두 번째 공정은 CO₂를 제거하기 위한 CO₂제거공정(CO₂ removal process-200), 세 번째 공정은 DME 생산을 위한 DME 합성공정(DME synthesis process-300), 마지막 네 번째 공정은 99.90% 이상의 고순도 DME를 얻기 위한 DME 정제 공정(DME purification process-400)이다.

천연가스 개질공정에서 생산된 합성가스(H₂, CO)에는 다량의 CO₂가 포함되어 있다. 이러한 합성가스는 DME 합성 반응기의 원료로 유입된다. 그런데 DME 합성 반응기로 유입된 원료 중에 CO₂가 8.00 mol% 이상이 포함될 경우 DME 생산성 저하뿐만 아니라 그 다음 공정인 DME 분리공정에서 정상상태를 벗어난 운전이 전개될 수 있다[8-10]. 따라서 천연가스 개질공정에서 생성된 합성가스 혼합물이 DME 합성반응기로 유입되기 전에 합성가스 혼합물에 포함된 CO₂는 99.00% 정도 제거되어야 한다.

본 연구에서는 CO₂제거 공정에서 CO₂제거 방법으로 물리적인 흡수제를 사용하는 세 가지 상용성 공정에 대한 에너지 소비량을 비교하였다. 첫 번째 공정은 메탄올을 사용하여 CO₂

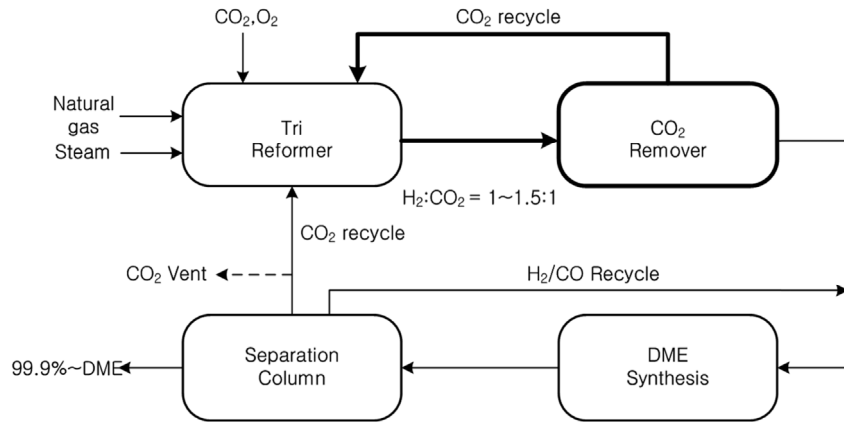


Figure 1. DME commercial plant production process.

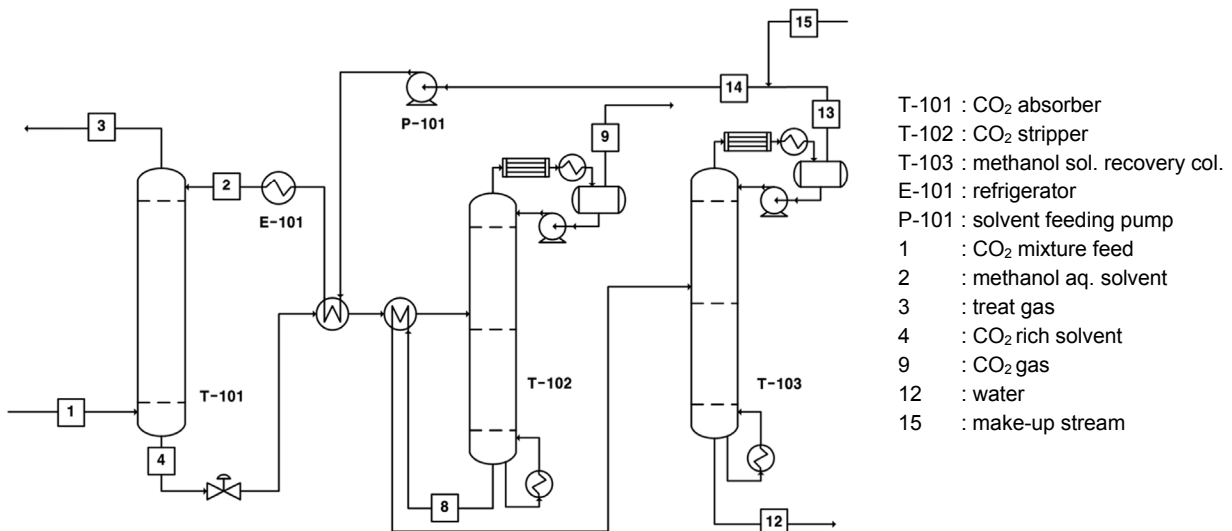


Figure 2. A schematic diagram for CO₂ capture process using aqueous methanol solution [11].

를 제거하는 Rectisol[®]공정이다. Rectisol[®]공정은 메탄올에 대한 CO₂의 높은 용해도를 이용하여 원료 중에 포함되어 있는 CO₂를 용해시켜 제거하는 공정이다[11]. 메탄올은 다른 물리적 흡수제에 비해 가장 저렴하고 수소에 대한 선택도가 낮아서 합성가스 중에 CO₂만을 제거하기 위한 용매로 유용하다 [12]. 또한 메탄올은 DME 합성 반응시 생성되는 부산물이므로 생성되는 메탄올을 분리 및 정제하여 사용할 수 있다는 큰 이점이 있다. 이러한 이유로 한국가스공사(주)에 구축되어 있는 DME 데모플랜트(demo plant)에서는 CO₂제거 용매로 메탄올이 사용된 바가 있다. Rectisol[®]공정은 기본적인 흡수탑(T-101)과 탈거탑(T-102)구성되어 있다. 하지만 본 공정과 같이 원료 중에 물이 포함되어 있는 경우 메탄올 용매가 순환됨에 따라 용매 중에 물의 양이 점점 증가하게 된다. 따라서 본 연구에서는 공정내의 물을 조절하기 위해서 메탄올과 물 분리탑인 메탄올 용매 재생탑(T-103)을 추가적으로 사용하였다. Figure 2에는 이러한 공정도를 나타내었다.

두 번째로 노말 메틸 피롤리돈(n-methyl pyrrolidone, NMP)

을 이용하여 CO₂를 제거하는 Purisol[®]공정이다. NMP는 메탄올과 같이 CO₂에 대한 용해도가 크면서 메탄올 용매에 비해 휘발성이 낮아 CO₂와 상대휘발도 차이가 크게 난다. 따라서 단순한 감압을 통해서도 용매의 손실 없이 CO₂를 쉽게 분리해낼 수 있다. Figure 3에는 다단 감압드럼을 통해 CO₂를 제거하는 전형적인 Purisol[®] 공정을 나타내었다[13].

Figure 3을 보면 원료는 흡수탑 하부(스트림 1번)로 유입되고 NMP 용매는 프로판 냉동사이클(E-204)에 의해서 저온으로 냉각된 후 흡수탑 상부(스트림 2번)로 주입된다. 흡수탑 하부(스트림 4번)로 유출되는 NMP용매는 3개의 감압드럼(D-201~203)을 거치면서 CO₂가 탈거된다. 용매 보충 설비(make-up, 스트림 17번)에서는 운전 중에 손실된 양만큼의 NMP 수용액을 공정 내에 다시 보충해 준다. 여기서 보충하는 NMP 용매의 양은 운전 중에 흡수탑(T-201) 상부 스트림(스트림 3번)과 감압드럼 상부 스트림(스트림 6, 11, 14번)에서 손실되는 물과 NMP 양만큼이 보충 된다. 이 공정의 경우 단순히 3단 감압을 통해 CO₂를 탈거시키므로 탈거탑이 필요 없고 용매

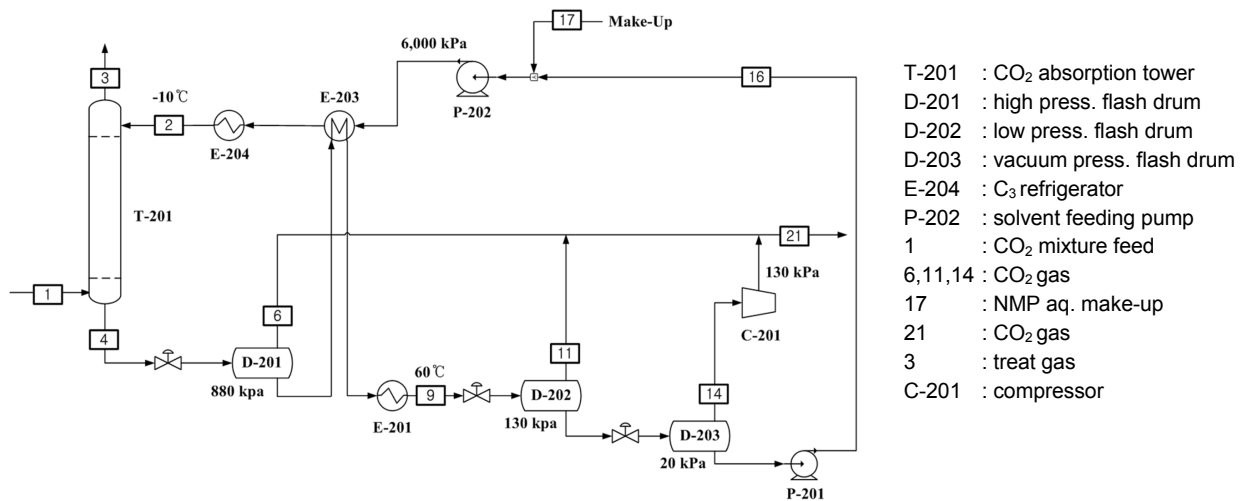


Figure 3. A schematic diagram for CO₂ removal process using aqueous NMP solution [12].

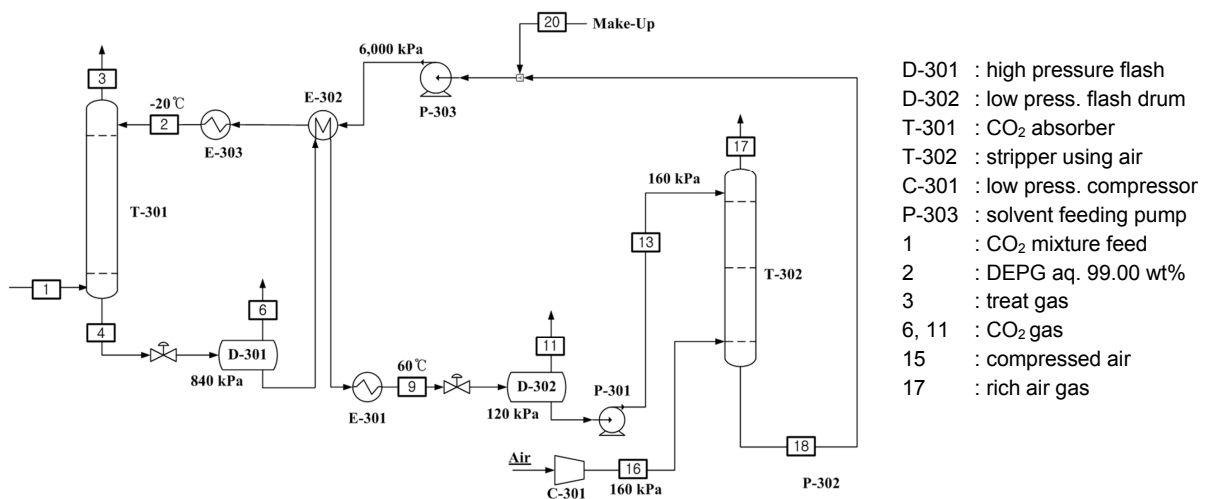


Figure 4. A schematic diagram for the CO₂ removal process using aqueous DEPG solution (using air stripper).

재생탑도 사용되지 않기 때문에 메탄올을 이용한 CO₂제거 공정에 비해 공정의 규모가 작다.

세 번째로는 폴리에틸렌글리콜 디메틸에테르(dimethyl ethers of polyethylene glycol, DEPG)를 사용하여 CO₂를 제거하는 SelexolTM공정이다[14]. DEPG는 폴리에틸렌글리콜과 디메틸에테르의 혼합물로서 메탄올과 같이 CO₂에 대한 용해도가 크면서 용매의 휘발성이 낮아 CO₂와의 상대휘발도 차이가 크게 난다. 따라서 NMP용매를 사용하는 Purisol[®] 공정과 마찬가지로 감압을 통해 CO₂를 쉽게 분리해낼 수가 있다. 하지만 DEPG의 경우 물과 공비점을 형성하고 있기 때문에, 본 공정과 같이 원료 중에 물이 포함되어 있는 경우 감압만으로는 공정외부로 물을 배출시키기가 어렵다는 단점이 있다. 따라서 본 연구에서는 원료 중에 포함되어 있는 물의 양만큼을 공정외부로 배출하고 용매에 잔존하고 있는 CO₂를 대부분 탈거시키기 위해서 160 kPa의 압축공기(air)를 활용한 air stripper를 사용하였다. SelexolTM공정의 공정 구성도는 Figure 4에 나타내었다.

본 연구에서는 앞서 언급한 세 가지 공정을 대상으로 올바른 열역학 모델식을 선정하고 상용성 화학공정 모사기를 사용하여 공정모사를 수행하였다. 그리고 에너지 소모량 비교를 통해서 DME 생산 공정에서 CO₂ 제거 공정으로 가장 적합한 공정을 선정하고자 한다.

2. 이론

CO₂ 흡수제로 메탄올을 사용하는 Rectisol[®] 공정과 NMP를 사용하는 Purisol[®] 공정을 모사하기 위해서 액상과 기상에 대해서 각각 다른 열역학 모델식을 사용하였다. 액상에 대해서는 액상의 비이상성을 해석하기 위해 액체 활동도계수 모델식을 사용하였으며, 기상에 대해서는 기상의 비이상성을 해석하기 위해 상태방정식 모델식을 사용하였다. 이러한 모델식은 다음의 Equation (1)과 같이 나타낼 수 있다.

$$\hat{\phi}_i^v(T, P, y_i) y_i P = \gamma_i(T, P, x_i) x_i H_i \quad (1)$$

액상에서 물과 메탄올 또는 물과 NMP 사이의 비이상성을 해석하기 위해 Renon과 Prausnitz 등이 제안한 NRTL (non random two liquid) 액체 활동도계수 모델식을 사용하였다[15]. NRTL 액체 활동도계수 모델식은 다음의 Equation (2)에서부터 (4)까지 표현된다. Table 1에는 화학공정모사기 중에 하나

Table 1. NRTL BIP(binary interaction parameters) for each binary pair used in PRO/II version 9.4

| i | j | $\frac{a_{ij}}{a_{ji}}$ | $\frac{b_{ij}/T}{b_{ji}/T}$ | α_{ij} |
|------------------|--------------------|-------------------------|-----------------------------|---------------|
| H ₂ O | CH ₃ OH | 0.5111 | 199.8540 | 0.2442 |
| | | 0.7361 | -360.6920 | |
| H ₂ O | NMP | 0.0000 | -120.5810 | 0.3055 |
| | | 0.0000 | 288.7620 | |

인 PRO/II version 9.4에 내장되어 있는 물과 메탄올 그리고 물과 NMP 성분들 간의 NRTL 이성분계 상호작용 매개변수를 나타내었다.

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_j \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_k G_{ki} x_k} + \sum_j \frac{x_j G_{ij}}{\sum_k G_{kj} x_k} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_k x_k \tau_{kj} G_{kj}}{\sum_k G_{kj} x_k} \right) \quad (2)$$

$$\tau_{ij} = a_{ij} + \frac{b_{ij}}{T} \quad (3)$$

$$G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ij}) \quad (4)$$

여기에서 a_{ij} , b_{ij} 및 α_{ij} 는 NRTL 모델식의 이성분계 상호작용 매개변수이다.

또한 Henry의 법칙을 함께 사용하였다. 이것은 운전온도에서 초임계상태인 가스(non-condensable supercritical gas) 성분들의 용매에 대한 용해도를 추산하기 위한 것으로 표현식은 다음의 Equation (5)와 같다.

$$\ln H_{i,j} = C_1 + \frac{C_2}{T} + C_3 \ln T + C_4 P \quad (5)$$

C_1 에서 C_4 는 Henry 상수(kPa⁻¹)계산을 위한 계수들이며, 온도 및 압력 의존항이 포함된 상관관계식을 통해 용질의 용매에 대한 용해도를 추산하였다. Table 2에는 각각의 용질의 용매

Table 2. Henry constants

| Solute | Solvent | C_1 | C_2 | C_3 | C_4 |
|-----------------|--------------------|--------|-----------|--------|----------|
| N ₂ | H ₂ O | 158.26 | -7260.14 | -20.70 | 1.44E-06 |
| N ₂ | CH ₃ OH | 27.76 | -598.88 | -2.27 | 0.00 |
| N ₂ | NMP | -89.29 | 4622.20 | 15.48 | 0.00 |
| CH ₄ | H ₂ O | 169.89 | -8132.23 | -22.36 | 1.44E-06 |
| CH ₄ | CH ₃ OH | -63.15 | 2617.00 | 11.52 | 0.00 |
| CH ₄ | NMP | 10.83 | -3.25 | 0.12 | 0.00 |
| CO ₂ | H ₂ O | 154.95 | -8498.72 | -20.08 | 7.30E-06 |
| CO ₂ | CH ₃ OH | 217.03 | -10620.00 | -30.14 | 0.00 |
| CO ₂ | NMP | 18.82 | -1859.90 | -0.66 | 0.00 |
| H ₂ | H ₂ O | 116.41 | -4881.32 | -14.79 | 3.55E-06 |
| H ₂ | CH ₃ OH | 15.56 | 271.33 | -0.55 | 0.00 |
| H ₂ | NMP | 10.80 | 784.69 | 0.00 | 0.00 |
| CO | H ₂ O | 166.67 | -7847.16 | -21.90 | 9.87E-07 |
| CO | CH ₃ OH | 6.03 | 1144.40 | 0.00 | 0.00 |
| CO | NMP | 81.29 | -2830.97 | -10.40 | 0.00 |

에 대한 Henry 상수들을 나타내었다.

또한 기상에 대해서는 Soave-Redlich-Kwong (SRK) 상태방정식을 적용하였다[16]. 본 연구에서 사용한 SRK 상태방정식 표현식은 Equation (6)에서부터 (10)까지에 나타내었다.

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a_c \alpha}{v(v+b)} \quad (6)$$

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij} \quad (7)$$

$$b = \sum_i x_i b_i \quad (8)$$

$$a_i = 0.42747 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad (9)$$

$$b_i = 0.08664 \frac{RT_c}{P_c} \quad (10)$$

한편, Equation (6)에서 α 는 alpha function으로써 각 순수성분의 증기압을 잘 추산하기 위해 사용되는 값이며 다음의 Equation (11)과 (12)같이 표현된다.

$$\alpha = [1 + m(1 - \sqrt{T_r})]^2 \quad (11)$$

$$m = 0.37464 + 1.54336\omega - 0.26992\omega^2 \quad (12)$$

Equation (11)을 보면 alpha function은 각 성분의 환산온도 (T_r)와 편심인자(ω)의 함수로 표현되며, Equation (12)에 나타난 편심인자 앞의 계수들은 제한된 종류의 탄화수소 성분들의 온도에 따른 증기압 실험 데이터를 모두 모아 회귀분석을 통해서 결정한 값이다. 따라서 탄화수소 성분이 아닌 다른 성분들의 증기압 추산결과에는 오차를 보인다. 이러한 단점을 보완하기 위해서 각 순수성분의 증기압 실험 데이터를 회귀분석 하여 성분마다 서로 다른 계수를 결정하는 새로운 alpha function을 사용하였다[17]. 이는 Equation (13)에 나타내었다. Equation (13)에서 L, M과 N은 각 순수성분의 온도에 따른 증기압을 잘 추산하기 위한 계수들이며, 각 성분마다 고유한 값을 갖는다. Table 3에는 본 연구에서 다루는 주요 성분들에 대해서 PRO/II에 내장되어 있는 alpha function 앞의 계수인 L, M과 N값을 나타내었다.

$$\alpha = T_r^{M(M-1)} \exp[L(1 - T_r^{MN})] \quad (13)$$

한편, DEPG 물리적 흡수제를 사용하는 Selexol[™]공정 계산을 위해서 Aspen Tech사의 Aspen Plus version 8.8전산모사기와 PC-SAFT 상태방정식을 사용하였다. PC-SAFT 상태방

Table 3. The coefficients for the new alpha function in equation (13)

| Component | L | M | N |
|--------------------|--------|---------|--------|
| N ₂ | 0.1523 | 0.8945 | 2.3404 |
| CH ₄ | 0.5144 | 0.9903 | 1.0000 |
| CO ₂ | 1.2341 | 1.3268 | 0.6499 |
| H ₂ | 1.2528 | 13.2690 | 0.0400 |
| CO | 0.2079 | 0.8607 | 1.7188 |
| H ₂ O | 0.3569 | 0.8743 | 2.4807 |
| CH ₃ OH | 0.6797 | 0.9097 | 1.9996 |
| NMP | 0.5843 | 0.9092 | 2.0064 |

정식은 열역학적 섭동이론(theory of perturbation)을 기초로 하여 Huang와 Radosz [18,19]가 개발한 statistical associating fluid theory (SAFT) 모델식에서 분산(dispersion)항을 수정한 모델식이다[20,21]. PC-SAFT 상태방정식은 Equation (14)에서부터 (18)까지에 표현한 것과 같이 강체구(hard sphere, \tilde{A}^{hs}) 항, 분산(dispersion, \tilde{A}^{disp})항, 사슬(chain, \tilde{A}^{chain})항 그리고 회합(association, \tilde{A}^{assoc})항에 대해서 기여하는 정도를 residual helmholtz 자유에너지를 표현한다. 그리고 이를 바탕으로 기상과 액상의 퓨개시티 계수와 계의 압축인자와 같은 열역학적 특성을 계산함으로써 물리적 흡수제와 CO₂간의 흡수특성을 예측하게 된다.

$$\tilde{A}^{res} = \tilde{A}^{hs} + \tilde{A}^{disp} + \tilde{A}^{chain} + \tilde{A}^{assoc} \quad (14)$$

$$\frac{\tilde{A}^{hs}}{NkT} = \frac{6}{\pi\rho} \left[\frac{(\zeta_2)^3 + 3\zeta_1\zeta_2\zeta_3 - 3\zeta_1\zeta_2(\zeta_3)^2}{\zeta_3(1-\zeta_3)^2} - \left[\zeta_3 - \frac{(\zeta_2)^3}{(\zeta_3)^2} \right] \ln(1-\zeta_3) \right] \quad (15)$$

$$\begin{aligned} \frac{\tilde{A}^{disp}}{NkT} = & -2\pi\rho I_1(\eta, \bar{m}) \sum_i \sum_j x_i x_j m_i m_j \left(\frac{\epsilon_{ij}}{kT} \right) \sigma_{ij}^3 \\ & - \pi\rho \bar{m} C_1 I_2(\eta, \bar{m}) \sum_i \sum_j x_i x_j m_i m_j \left(\frac{\epsilon_{ij}}{kT} \right)^2 \sigma_{ij}^3 \end{aligned} \quad (16)$$

$$\frac{\tilde{A}^{chain}}{NkT} = \sum_i x_i (1 - m_i) \ln g_{ii}^{hs}(d_{ii}) \quad (17)$$

$$\frac{\tilde{A}^{assoc}}{NkT} = \sum_i x_i \left[\sum_{A_i} \left(\ln X^{A_i} - \frac{X^{A_i}}{2} \right) + \frac{M_i}{2} \right] \quad (18)$$

이러한 모델식을 활용하기 위해서는 각 순수성분들에 대해서 segment energy parameter (ϵ/k), segment size parameter (σ), segment number parameter (m) 등 3개 이상의 매개변수가 필요하다. Table 4에는 Aspen Plus version 8.8에 내장되어 있는 각 순수성분들에 대해 ϵ/k , σ , m 를 나타내었으며, 물과 DEPG에 대해서는 association energy (ϵ^{AB})와 association volume (k^{AB})값을 추가적으로 나타내었다.

Table 4. PC-SAFT model pure parameters in Aspen Plus version 8.8

| Comp. | ϵ/k (K) | σ | m | ϵ^{A,B_j} (K) | k^{A,B_j} |
|------------------|------------------|----------|---------|------------------------|-------------|
| CH ₄ | 150.0300 | 3.7039 | 1.0000 | - | - |
| CO ₂ | 152.1010 | 2.5637 | 2.5692 | - | - |
| H ₂ | 12.5276 | 2.9729 | 0.8285 | - | - |
| CO | 93.0380 | 3.2829 | 1.2751 | - | - |
| H ₂ O | 234.0640 | 2.8323 | 2.6894 | 3,264.41 | 0.0602 |
| DEPG | 169.758 | 3.0951 | 11.6050 | 2,500.00 | 0.2255 |

Table 5. Binary interaction parameter k_{ij} for PC-SAFT equation of state model in Aspen Plus version 8.8

| Component i | Component j | A_{ij} | B_{ij} | C_{ij} | T |
|------------------|------------------|----------|-----------|----------|---|
| N ₂ | DEPG | 2.51587 | -2.25060 | 0.00000 | K |
| CO ₂ | DEPG | 0.21893 | -0.17101 | 0.00000 | K |
| CH ₄ | DEPG | 1.63940 | -1.45670 | 0.00000 | K |
| H ₂ | DEPG | 12.15750 | -11.64010 | 0.00000 | K |
| CO | DEPG | 0.21890 | -0.17100 | 0.00000 | K |
| H ₂ O | DEPG | -1.12258 | 1.02445 | 0.00000 | K |
| CO ₂ | H ₂ O | 0.09364 | -0.18361 | 0.00000 | K |
| CH ₄ | H ₂ O | 0.30366 | -0.49743 | 0.00000 | K |
| H ₂ | H ₂ O | -0.02327 | -1.05169 | 0.00000 | K |
| CO | H ₂ O | 0.17356 | -0.47734 | 0.00000 | K |

한편, 혼합물에서 화학성분이 다른 i 성분과 j 성분 간에 size parameter (σ_{ij})와 energy parameter (ϵ_{ij})는 Equation (19)와 (20)과 같은 결합법칙(mixing rule)을 통해 계산된다. 여기서 k_{ij} 는 온도에 따른 i 성분과 j 성분 간에 기액 상평형 실험 데이터를 회귀분석을 통해 결정되는 이성분계 상호작용 매개변수(binary interaction parameter, BIP)이다.

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{2}(\sigma_{ii} + \sigma_{jj}) \quad (19)$$

$$\epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_{ii}\epsilon_{jj}}(1 - k_{ij}) \quad (20)$$

Table 5에는 Aspen Plus version 8.8에 내장되어 있는 이성분계 상호작용 매개변수는 나타내었다. Aspen Plus내에서는 BIP를 온도에 따른 함수로써 Equation (21)과 같은 다항식을 통해 계산된다.

$$k_{ij} = a_{ij} + b_{ij}/T_r + c_{ij}\ln T + d_{ij}T_r + e_{ij}T_r^2 \quad (21)$$

3. 전산 모사

본 연구에서 Rectisol[®] 공정과 Purisol[®] 공정은 SIMSCI사의 PRO/II PROVISION version 9.4를 사용하여 모사하였으며, SelexolTM 공정은 Aspen Tech사의 Aspen Plus version 8.8로

Table 6. Feed stream information

| Component | kmol h ⁻¹ | mole% |
|------------------------------------|----------------------|--------|
| N ₂ | 0.1 | 0.12 |
| CH ₄ | 0.8 | 1.03 |
| CO ₂ | 11.1 | 13.96 |
| H ₂ | 35.3 | 44.20 |
| CO | 32.3 | 40.50 |
| H ₂ O | 0.2 | 0.19 |
| Total flow (kmol h ⁻¹) | 79.8 | 100.00 |
| Temperature (°C) | 30 °C | |
| Pressure (kPa) | 6,000.00 | |

공정모사 하였다. SelexolTM 공정모사를 위해 Aspen Plus 프로그램을 사용한 이유는 DEPG 용매에 대한 물성과 CO₂를 포함한 원료 가스들 간에 이성분계 상호작용 매개변수가 모두 내장되어 있고 SelexolTM공정에 대한 예시 파일도 함께 제공해주기 때문이다.

Table 6에는 한국가스공사에서 10 ton day⁻¹ DME 생산기준의 데모플랜트(demo plant)에서 천연가스 개질공정으로부터 CO₂ 제거 공정으로 유입되는 원료 유량 및 조성을 나타내었다. 유입되는 원료의 총 유량은 시간당 79.8 kmol이며, 이 중에서 CO₂는 약 13.96 mol% 정도가 포함되어 있다. 그리고 일산화탄소와 수소의 유량은 거의 1:1 비율로 유입된다.

3.1. 메탄올 용매를 이용한 Rectisol[®] 공정

Figure 2의 공정도에 의하면 CO₂를 포함한 Table 6의 원료 가스는 흡수탑(T-101) 하부로 주입되고 메탄올 용매는 프로판 냉동사이클(E-101)에 의해서 냉각된 후 흡수탑 상부로 주입된다. 흡수탑에서는 메탄올 용매와 원료가스가 서로 향류로 접촉하면서 합성가스 중에 함유되어 있는 CO₂를 메탄올 용매가 선택적으로 흡수하여 탑하부로 이송한다. 본 연구에서는 흡수탑 상부로 주입하는 메탄올 용매의 농도를 상업용 농도에 해당하는 99.00 wt%으로 결정하였으며, 주입온도는 영하 20.00 °C로 결정하였다. 그리고 흡수탑(T-101) 운전 압력은 원료 압력보다 200.00 kPa이 낮은 5,800.00 kPa로 결정하였으며, 흡수탑의 이론단수는 일반적인 흡수탑 단수로써 적절한 6단으로 선정하였다. 한편 흡수탑에서 변화시킬 수 있는 조절변수로는 메탄올 용매의 순환유량인데 이는 CO₂를 흡수탑 하부로 원료대비 99.00% 제거 하는 유량으로 결정하였다.

흡수탑 하부로 나가는(스트림 4번) CO₂가 다량 포함된 용매(CO₂ rich solvent)는 열교환된 후 CO₂ 탈거탑(CO₂ stripper, T-102)의 중간으로 주입된다. 탈거탑에서는 탈거탑의 운전압력과 원료 주입단에 따라서 설계비용과 운전비용이 다르게 결정될 수 있다. 본 연구에서는 탈거탑 상부의 운전압력을 응축기(condenser)에서 냉매로 냉각수(cooling water)사용이 가능하도록 12.00 bar로 결정하였으며, 원료 주입단은 재비기(reboiler)의 에너지 소모량(heat duty)을 최소화시키는 주입단으로

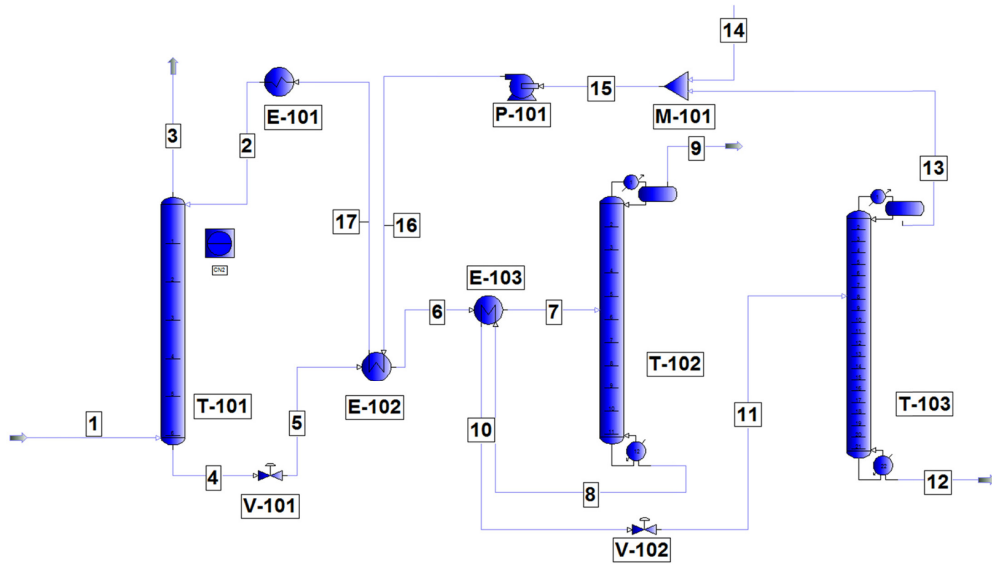


Figure 5. Rectisol[®] process (PRO/II ver.9.4).

Table 7. Simulation results summary of Rectisol[®] process

| Column | CO ₂ absorber (T-101) | CO ₂ stripper (T-102) | MeOH solvent recovery column (T-103) |
|---|----------------------------------|----------------------------------|--------------------------------------|
| Solvent feeding rate to absorber (kg h ⁻¹) | 4,029.52 | - | - |
| CO ₂ removal ratio (%) | 99.00 ^{a)} | 99.99 ^{b)} | - |
| Reflux ratio | - | 0.33 | 0.39 |
| Reflux molar rate (kmole h ⁻¹) | - | 8.01 | 48.57 |
| Feed stage location | 1, 6 | 6 | 8 |
| Condenser duty (Gcal h ⁻¹) | - | -0.0876 | -1.5266 |
| Cooling water consumption (ton h ⁻¹) (supply / return temp. = 32/40 °C) | - | 10.95 | 190.82 |
| Reboiler duty (Gcal h ⁻¹) | - | 0.2597 | 1.4275 |
| MP steam consumption (kg h ⁻¹) (175.00 °C saturated steam) | - | 535.03 | 2,940.87 |
| Solvent feeding pump (P-101) power consumption (η=0.60) (kW) | | | 15.78 |

a) (amount of removed CO₂ at CO₂ absorber bottom/amount of CO₂ in feed gas at CO₂ absorber) × 100%

b) (amount of removed CO₂ at CO₂ stripper top/amount of CO₂ in feed gas at CO₂ stripper) × 100%

결정하였다. 그리고 탈거탑의 총 이론단수는 응축기와 재비기를 포함하여 12단으로 결정하였으며 제 1단이 응축기에 해당하고 제 12단이 재비기에 해당한다.

한편, 메탄올 용매 재생탑에서는 주입된 원료 중에 포함된 메탄올 성분은 99.99% 이상 탑 상부(스트림 13번)로 회수되도록 하였으며, 물은 탑하부(스트림 12번)로 80.00% 정도 회수 되도록 하여 흡수탑의 원료 중에 포함되어 있던 물의 양보다는 약간 많은 양의 물이 배출되도록 조절하였다. 이렇게 차이 나는 물의 양은 용매보충설비(make-up, 스트림 17번)를 통

해 메탄올과 함께 보충해 줌으로써 용매 순환 사이클을 완성하였다. Figure 5에는 상기에서와 같은 운전 조건으로 PRO/II를 사용해 Rectisol[®] 공정을 묘사한 화면을 나타내었다. 그리고 전산모사 결과는 Table 7에 나타내었다. Table 7을 보면 흡수탑과 탈거탑의 응축기에서 소요되는 총 냉각수 유량은 201.77 ton h⁻¹이고 재비기의 사용되는 MP (medium pressure, 175.00 °C saturated steam)스팀의 총 유량은 3,475.90 kg h⁻¹이다. 그리고 메탄올 용매 재생탑 상부에서 압력이 낮아진 메탄올 용매의 압력을 높이기 위한 펌프의 소요 동력은 효율을 60.00%로 가정했을 때 약 15.78 kW가 되었다.

한편, CO₂ 흡수탑(CO₂ absorber)으로 주입하는 99.00 wt%의 메탄올 용매의 주입온도를 영하 20.00 °C로 낮추기 위해서는 냉동 사이클이 필요하다. 냉동 사이클에 대한 개념도는 Figure 6에 나타내었다. Figure 6를 보면 냉매 가스는 압축기를 통해 고압으로 압축되어진 후 냉각수를 냉매로 사용하는 응축기에 의해서 45.00 °C까지 냉각 및 응축되어진다. 이때 압축기 후단의 압력은 45.00 °C에서 프로판의 기포점 압력(1,536.00 kPa)

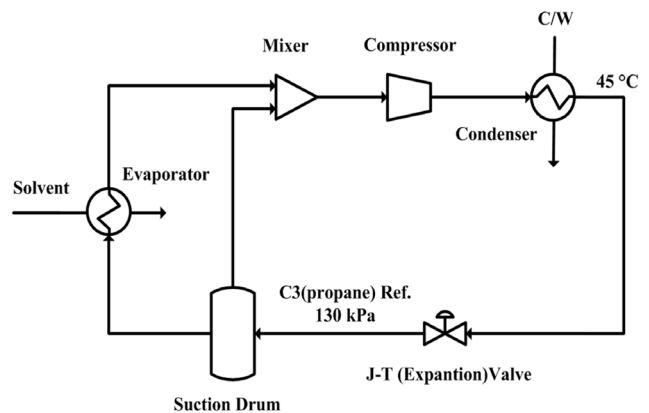


Figure 6. A schematic diagram for refrigeration cycle.

Table 8. Simulation results for refrigeration cycle

| Step | Item | Result |
|------|--|----------|
| 1 | Evaporator heat duty (Gcal h ⁻¹) | 0.0974 |
| 2 | Compressor discharge pressure (kPa) | 1,600.00 |
| 3 | J-T expansion valve outlet pressure (kPa) | 130.00 |
| 4 | Refrigerant temp. at expansion valve outlet (°C) | -36.29 |
| 5 | Total refrigerant circulation rate (kg/h) | 1,862.67 |
| 6 | Compressor power consumption, ($\eta=0.70$) (kW) | 86.64 |
| 7 | Condenser heat duty (Gcal h ⁻¹) | 0.1745 |
| 8 | Cooling water consumption (ton h ⁻¹) (supply / return temp. = 32/40 °C) | 21.81 |

보다 약간 높은 1,600.00 kPa로 유지되게 함으로써 응축기 후단에서 충분히 액화되도록 하였다. 그리고 응축기 후단의 액화된 냉매는 줄-톰슨(Joule-Thomson)팽창 밸브에서 단열 팽창을 통해 저온으로 떨어지게 된다. 본 연구에서는 팽창압력을 외부 공기의 유입을 방지하기 위해 상압보다 약간 높은 130.00 kPa로 설정하였다. 한편, 냉매는 130.00 kPa까지 줄-톰슨 팽창 후에 액상과 기상이 함께 존재하게 되는데, 기-액 분리기에 의해서 기상은 압축기 전단으로 보내고 액상류만을 증발기로 보내서 프로판의 증발잠열을 활용한 냉동 효과를 얻을 수 있도록 하였다. Table 8에는 본 공정에서 필요한 냉동 사이클의 운전조건과 결과에 대해서 요약해 놓았다.

3.2. NMP 용매를 이용한 Purisol[®] 공정

Figure 3의 공정도에 의하면 CO₂를 포함한 원료가스(스트림 1번)는 흡수탑 하부로 주입되고 NMP 용매는 프로판 냉동 사이클(E-202)에 의해서 냉각된 후 흡수탑 상부(스트림 2번)로 주입된다. 이때 용매의 주입온도는 NMP의 어는점(영하

24.00 °C)보다 14.00 °C 정도 높은 영하 10.00 °C로 결정하였으며, 흡수탑의 운전 압력은 원료 압력보다 200.00 kPa이 낮은 5,800.00 kPa로 결정하였다. 흡수탑의 이론단수는 일반적인 흡수탑 단수로써 적절한 6단으로 선정하였다. 그리고 NMP 용매의 주입유량은 CO₂를 흡수탑하부로 원료대비 99.00% 제거 하는 유량으로 결정하였다. 흡수탑 하부로 유출되는 CO₂가 다량 포함된 용매(CO₂ rich solvent, 스트림 4번)는 3기의 감압드럼(D-201 ~ 203)과 중간에 60.00 °C까지 가열시키는 가열기(heater, E-201)를 통해 흡수탑 하부(스트림 4번)에서 NMP용매에 녹아 있던 CO₂를 98.80% 정도 탈거시키게 된다. 이때 세 번째 드럼(D-203)의 진공압력은 20.00 kPa 정도가 된다. Figure 7에는 PRO/II를 사용해 Purisol[®] 공정을 묘사한 화면을 나타내었으며, 전산모사 결과는 Table 9에 나타내었다. Table 9를 보면 흡수탑 상부에서 CO₂의 제거율은 원료대비 99.00%가 되는 것을 볼 수 있으며 이때 필요한 용매의 유량

Table 9. Purisol[®] process simulation results

| Column | CO ₂ absorber (T-201) |
|--|----------------------------------|
| Solvent feeding rate to absorber (kg h ⁻¹) | 9,410.47 |
| CO ₂ removal ratio (%) | 99.00 |
| Reflux ratio | - |
| Reflux molar rate (kmole h ⁻¹) | - |
| Feed stage location | 1, 6 |
| C-201 compressor power consumption (kW) | 4.6288 |
| E-201 heater heat duty (Gcal h ⁻¹) | 0.1195 |
| Steam consumption at E-201 heater (kg h ⁻¹) (175.00 °C saturated steam) | 246.09 |
| Solvent feeding pump power consumption ($\eta=0.60$) (kW) | 25.69 |

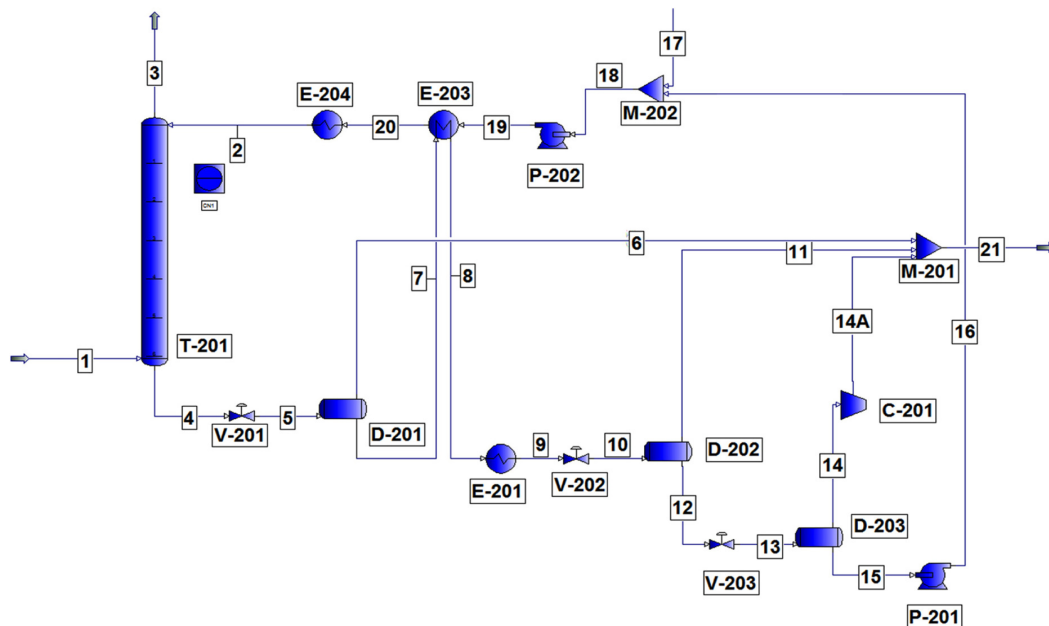


Figure 7. A schematic diagram for the CO₂ capture process using aqueous NMP solution (using PRO/II ver.9.4).

Table 10. Computer simulation results for refrigeration cycle of Purisol[®] process

| Step | Item | Result |
|------|--|----------|
| 1 | Evaporator heat duty (Gcal h ⁻¹) | 0.1661 |
| 2 | Compressor discharge pressure (kPa) | 1,600.00 |
| 3 | J-T expansion valve outlet pressure (kPa) | 130.00 |
| 4 | Refrigerant temp. at expansion valve outlet (°C) | -36.27 |
| 5 | Total refrigerant circulation rate (kg h ⁻¹) | 3,308.18 |
| 6 | Compressor power consumption, (η=0.7) (kW) | 164.67 |
| 7 | Condenser heat duty (Gcal h ⁻¹) | 0.3077 |
| 8 | Cooling water consumption (ton h ⁻¹) (supply / return temp. = 32/40 °C) | 30.77 |

은 9,410.47 kg h⁻¹가 되는 것을 볼 수 있다. 한편 CO₂ 탈거를 돕기 위해 필요한 가열기의 heat duty는 0.1195 Gcal h⁻¹가 되며 CO₂를 재 압축하기 위해 필요한 압축기(C-201)의 소요동력은 4.63 kW 정도가 된다.

한편, Purisol[®] 공정에서 냉동사이클의 구성은 Rectisol[®] 공정의 냉동사이클 구성과 동일하다. Table 10에는 본 공정에서 필요한 냉동 사이클의 운전조건과 결과에 대해서 요약해 놓았다. Table 10을 보면 99.00 wt%의 NMP용매의 공급온도를 영하 10.00 °C로 낮추기 위해 필요한 프로판 냉매의 총 순환유량은 3,308.18 kg h⁻¹가 되며, 프로판 증기 재압축을 위해 필요한 압축기 소요동력은 효율 70.00%를 감안했을 때 164.67 kW가 된다. 그리고 재 압축된 고온의 프로판 증기를 액상으로 응축시키기 위해 필요한 냉각수 소모량은 30.77 ton h⁻¹ 정도가 된다.

3.3. DEPG 용매를 이용한 Selexol[™] 공정

Figure 4에서 흡수탑 상부(스트림 2번)로 유입되는 DEPG 용매의 순도는 상업용 순도인 99.00 wt%로 결정하였으며, 용매의 공급온도는 Rectisol[®] 공정의 경우와 마찬가지로 영하 20.00

°C로 정하였다. 그리고 DEPG의 총 용매 순환유량은 CO₂를 흡수탑 하부(스트림 4번)로 원료대비 99.00% 제거하는 유량으로 결정하였다. 또한 흡수탑 운전 압력은 원료 압력보다 200.00 kPa이 낮은 5,800.00 kPa로 결정하였으며, 흡수탑의 이론단수는 일반적인 흡수탑 단수로써 적절한 6단으로 선정하였다.

흡수탑 하부로 나가는 용매(CO₂ rich solvent, 스트림 4번)는 2기의 감압드럼과 중간에 60.00 °C까지 가열시키는 가열기(E-301)를 통해 DEPG용매에 녹아 있던 CO₂를 94.17% 정도 탈거시킨다. 그리고 air stripper(T-302) 상단(스트림 13번)으로 주입되어 맨 아랫단(스트림 15번)에서 주입되는 80 °C 정도의 160.00 kPa 압축공기로 인해 소량의 물과 함께 DEPG용매에 녹아 있던 나머지 CO₂는 99.99% 이상 대부분 탈거탑 상부(스트림 17번)로 제거되게 된다.

Figure 8에는 Aspen Plus를 사용해서 Selexol[™] 공정을 묘사한 화면을 나타내었으며, 전산모사 결과는 Table 11에 나타

Table 11. Selexol[™] process simulation results

| Column | CO ₂ absorber (T-201) |
|--|----------------------------------|
| Solvent feeding rate to absorber (kg h ⁻¹) | 14,339.00 |
| CO ₂ removal ratio (%) | 99.00 |
| Reflux ratio | - |
| Reflux molar rate (kmole h ⁻¹) | - |
| Feed stage location | 1, 6 |
| C-301 compressor power consumption (kW) | 1.7049 |
| E-301 heater heat duty (Gkcal h ⁻¹) | 0.4115 |
| Steam consumption at E-301 heater (kg h ⁻¹) (175.00 °C saturated steam) | 846.61 |
| E-303 refrigerator heat duty (Gkcal h ⁻¹) | 0.2096 |
| Solvent feeding pump power consumption (η=0.6) (kW) | 36.69 |

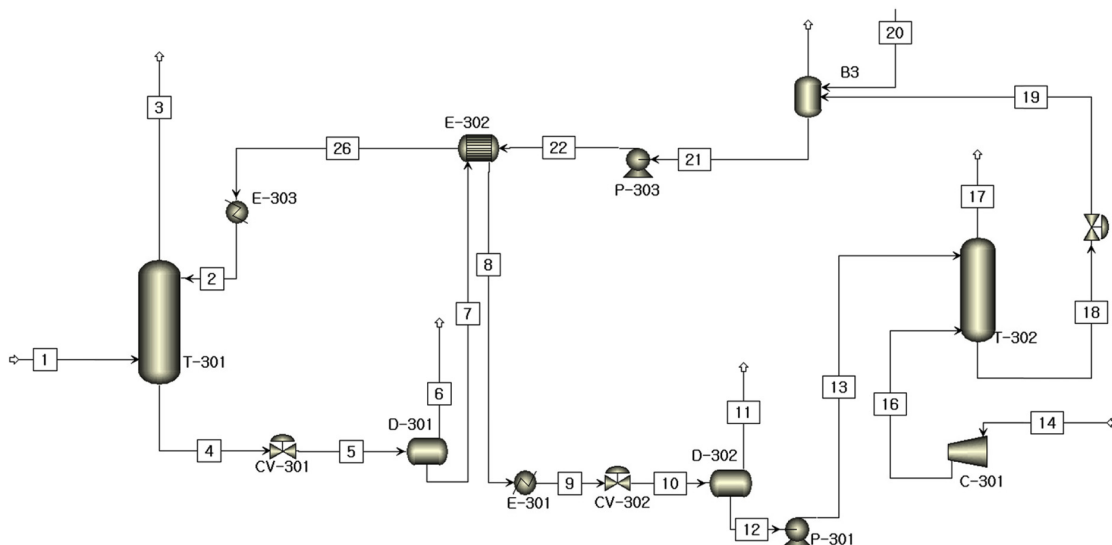
**Figure 8.** A schematic diagram for the CO₂ capture process using aqueous DEPG solution (Aspen Plus).

Table 12. Computer simulation results for refrigeration cycle of Selexol™ process

| Step | Item | Result |
|------|--|----------|
| 1 | Evaporator heat duty (Gcal h ⁻¹) | 0.2096 |
| 2 | Compressor discharge pressure (kPa) | 1,600.00 |
| 3 | J-T expansion valve outlet pressure (kPa) | 130.00 |
| 4 | Refrigerant temp. at expansion valve outlet (°C) | -36.27 |
| 6 | Total refrigerant circulation rate (kg h ⁻¹) | 4,185.02 |
| 7 | Compressor power consumption, ($\eta=0.7$) (kW) | 197.82 |
| 8 | Condenser heat duty (Gcal h ⁻¹) | 0.3797 |
| 9 | Cooling water consumption (ton h ⁻¹) (supply / return temp. = 32/40 °C) | 38.14 |

내었다. Table 11을 보면 흡수탑 상부에서 CO₂의 제거율은 원료대비 99.00%가 되는 것을 볼 수 있다. 그리고 이때 필요한 용매의 유량은 14,339.00 kg h⁻¹가 된다. 또한 CO₂ 탈거를 돕기 위해 필요한 가열기(E-301)의 heat duty는 0.4115 Gcal h⁻¹가 되며 상압의 air를 160.00 kPa의 압력으로 압축하기 위해 필요한 압축기(C-301) 소요 동력은 1.71 kW 정도가 된다.

Table 12에는 99.00 wt%의 DEPG용매의 공급온도를 영하 20.00 °C로 낮추기 위한 냉동 사이클의 조업조건과 조업 결과에 대해서 요약해 놓았다. Table 12를 보면 프로판 냉매의 총 순환유량은 4,185.02 kg h⁻¹이며, 프로판 증기 재압축을 위해 필요한 압축기 소요동력은 효율 70.00%를 감안했을 때 197.82

kW가 되었다. 그리고 프로판 응축기에서 필요한 냉각수 소모량은 약 38.14 ton h⁻¹ 정도가 된다.

4. 결과 비교 및 결론

Table 13에는 CO₂ 회수공정에 대한 각각의 전산모사 결과를 요약하여 나타내었다. Table 13을 보면 99.00%의 CO₂를 제거하기 위한 용매 순환유량은 질량기준으로 Rectisol[®] process가 가장 적은 것을 알 수 있다. 하지만 주요 장치를 보면 Ractisol[®] process의 경우 1기의 흡수탑과 2기의 증류탑으로 구성되어 있으므로 다른 공정에 비해 결코 공정사이즈가 작지 않은 것을 예상할 수 있다. 또한 1년 운전시간을 8,766 시간으로 하고, 전기비용을 0.0775 \$ kWh⁻¹으로 가정했을 때, 각 공정에서의 연간 전기비용은 Selexol™ process > Purisol[®] process > Rectisol[®] process 순으로 많게 계산되었다. 그리고 스팀과 냉각수(cooling water)사용량에 대해서 비교한 결과 Rectisol[®] process > Selexol™ process > Purisol[®] process > 순으로 Rectisol[®] 공정이 다른 공정에 비해 상당히 많은 것을 볼 수 있다.

따라서 본 연구결과를 다음과 같이 정리할 수 있다.

1) Purisol[®] process에 사용되는 NMP용매는 CO₂와의 상대 휘발도 차이가 매우 높으므로 20.00 kPa까지의 감압과 60.00 °C 정도의 용매 가열을 통해서도 용매에 흡수된 CO₂를 98.00% 이상 탈거시키는 것이 가능하였다. 이때 감압드럼 상부로 CO₂와 함께 나가는 용매 손실량은 0.06% 이내로 낮았으며, 손실되는 용매는 냉각을 통해 60.00% 이상 회수가 가능할 것으로

Table 13. Rectisol[®], Selexol™, and Purisol[®] Process simulation results

| Process | Rectisol [®] | Purisol [®] | Selexol™ |
|--|---|---|--|
| Main equipment | ① absorber ② stripper ③ solvent recovery column ④ refrigerator | ① absorber ② decompression drum ③ vacuum system ④ refrigerator | ① absorber ② decompression drum ③ stripper ④ refrigerator |
| Solvent | Methanol | NMP | DEPG |
| Solvent purity (wt%) | 99.00 | 99.00 | 99.00 |
| Solvent temperature (°C) | -20.00 | -10.00 | -20.00 |
| CO ₂ removal ratio (%) | 99.00 | 99.00 | 99.00 |
| Solvent feeding rate to absorber (kg h ⁻¹) | 4,029.52 | 9,410.47 | 14,339.00 |
| Electricity | | | |
| Sol. feeding pump power consumption ($\eta=0.60$) (kW) | 15.78 | 25.69 | 36.69 |
| Total compressor power consumption ($\eta=0.70$) (kW) | 86.64 | 169.30 | 199.53 |
| Electricity cost for 1 yr (\$) (0.0775 \$ kWh ⁻¹) | 69,580.56 | 132,469.38 | 160,479.60 |
| Cooling water | | | |
| Total cooling water consumption (ton h ⁻¹) (supply / return temp. = 32/40 °C) | 233.58 | 30.77 | 38.14 |
| Cooling water cost for 1 yr (\$) (0.02378 \$ ton ⁻¹) | 41,918.56 | 6,392.60 | 7,923.75 |
| Steam | | | |
| Total steam consumption (kg h ⁻¹) (Steam temp. = 175.0 °C) | 3,391.94 at reboiler of stripper and solvent recovery col. | 246.09 at heater (E-201) | 846.61 at heater (E-301) |
| Steam cost for 1 yr (\$) (0.0300 \$ kg ⁻¹) | 914,092.18 | 64,716.75 | 222,641.50 |
| Total operating cost for 1 yr (\$) | 1,025,591.31 | 203,578.73 | 391,044.84 |

판단된다. 또한, 본 공정과 같이 원료 중에 물이 포함되어 있는 경우에 Purisol[®] process는 20.00 kPa정도까지의 압력과 60.00 °C 정도의 용매 가열을 통해서 공정외부로 일정량의 물을 배출시키는 것이 가능하였다.

2) SelexolTM process에 사용되는 DEPG용매는 NMP용매와 마찬가지로 CO₂와의 상대휘발도 차이가 매우 높으므로 120.00 kPa까지의 압력과 60.00 °C 정도의 용매 가열 그리고 air stripper 통해서 용매에 흡수된 CO₂를 99.99% 이상 탈거시키는 것이 가능하였다. 이때 압력상부 CO₂와 함께 나가는 용매 손실량은 거의 없었으며, 80.00 °C 정도의 압축공기를 사용하는 air stripper를 통해서 공정외부로 일정량의 물을 배출시키는 것이 가능하였다.

3) Rectisol[®] process에 사용되는 메탄올 용매는 가격이 NMP나 DEPG에 비해 저렴하지만 메탄올 용매에 흡수된 CO₂를 탈거시키기 위해서는 증류탑이 사용되어야 함으로 에너지 측면에서 불리해 지는 것을 알 수 있었다. 또한, 원료 중에 물이 포함되어 있는 경우에는 물 배출을 위하여 스팀과 냉각수를 사용하는 증류탑 1기가 추가적으로 필요함으로써 에너지 사용과 공정규모 측면에서 상당히 불리해지는 것을 알 수 있었다.

4) DME 생산 공정 중에 포함된 CO₂ 제거공정에 대해서 물리적 흡수제를 이용하는 3가지 대표적인 공정을 적용해본 결과 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다. 공정사이즈에 대한 예상순서는 Rectisol[®] process > Purisol[®] process, SelexolTM process로 예상되며 주요 장치에 대한 에너지 소모량을 비교해보았을 때 운전비용에 대한 예상순서는 Rectisol[®] process >> SelexolTM process > Purisol[®] process 순으로 많이 소요될 것으로 판단된다. 결국, DME 생산 공정에서 CO₂제거 공정으로 가장 적합한 공정은 Purisol[®] process으로 판단된다.

본 연구결과는 합성가스 중에 CO₂를 제거해야 하는 다양한 공정에서 물리적 흡수제를 사용한 이산화탄소 제거공정을 선정하는데 참고자료가 될 수 있을 것으로 판단된다.

감사

본 연구는 LNG 플랜트 사업단의 연구비지원에 의해 수행되었습니다.

References

- Semelsberger, T. A., Borup, R. L., and Greene, H. L., "Dimethyl Ether (DME) as an Alternative Fuel," *J. Power Sources*, **156**, 497-511 (2006).
- Youn, J., Lee, M., Park, C., Hwang, I., Ha, J., and Kang, Y., "Feasibility Test of LPG Vehicles by Using DME-LPG Blends," *J. Energy Eng.*, **24**(4), 33-41 (2015).
- Oguma, M., "DME Standards Update & Overview," 6th International DME Conference, San Diego (2014).
- JIS K 2180-1, "Dimethylether for Fuels," Japanese Standard Association (2013).
- ASTM D7901, "Standard Specification for Dimethyl Ether for Fuel Purposes," ASTM International (2014).
- ISO 16861, "Petroleum Products - Fuels (Class F)- Specifications of Dimethyl Ether," International Organization for Standardization (2015).
- KS M 2078, "Determination of Hydrocarbons and Dimethyl Ether (DME) in Liquefied Petroleum Gases (LPG) and LPG-DME Mixtures - Gas Chromatography (GC)," Korean Agency for Technology and Standards (2013).
- Choi, C. W., Cho, W., Baek, Y. S., and Row, K. H., "Experimental Study on the Synthesis of Dimethyl Ether," *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **17**, 125 (2006).
- Mo, Y. G., Cho, W., and Baek, Y. S., "Development of Direct DME Synthesis Process," *J. Korean Inst. Gas*, **14**, 41 (2010).
- Cho, D. H., Rho, J. H., Kim, D. S., and Cho, J. H., "A Study for Carbon Dioxide Removal Process Using Methanol Solvent in DME Manufacture Process," *J. Korea Acad.-Ind.*, **14**(3), 1502-1511 (2013).
- Kohl, A. L., and Nielsen, R. B., Gas Purification, 5th ed., Gulf Publishing Company, Houston, Texas (1997).
- Olajire, A. A., "CO₂ Capture and Separation Technologies for End-of-Pipe Applications - A review," *Energy*, **35**, 2610-2628 (2010).
- Karim, A. A., Abdel-Rahman Z. A., and Hadi, A. J., "Solubility Prediction of CO₂ in Several Physical Liquid Solvents using ChemCad and HYSYS Simulators," *Diyala J. Eng. Sci.*, 356-373 (2010).
- UOP LLC, A Honeywell Company, "Meeting Staged CO₂ Capture Requirements with the UOP Selexol Process," UOP, 01-19 (2009).
- Renon, H., and Prausnitz, J. M., "Local Composition in Thermodynamic Excess Functions for Liquid Mixtures," *AIChE J.*, **14**(1) 135-144 (1968).
- Soave, G., "Equilibrium Constants from a Modified Redlich-Kwong Equation of State," *Chem. Eng. Sci.*, **27**, 1197-1203 (1972).
- Twu, C. H., Bluck, D., Cunningham, J. R., and Coon, J. E., "A Cubic Equation of State with a New Alpha Function and New Mixing Rule," *Fluid Phase Equil.*, **69**, 33-50 (1991).
- Huang, S. H., and Radosz, M., "Equation of State for Small, Large, Polydisperse and Associating Molecules," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **29**, 2284 (1990).
- Huang, S. H., and Radosz, M., "Equation of State for Small, Large, Polydisperse and Associating Molecules: Extension to Fluid Mixtures," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **30**, 1994 (1991).
- Gross, J., and Sadowski, G., "Perturbed-Chain SAFT: An Equation of State Based on a Perturbation Theory for Chain Molecules," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **40**, 1244 (2001).
- Senol, I., "Perturbed-Chain Statistical Association Fluid Theory (PC-SAFT) Parameters for Propane, Ethylene, and Hydrogen under Supercritical Conditions," *Chem. Eng. Sci.*, **59**, 1244 (2011).