

상전이 현상을 이용한 이산화탄소 포집공정개선 및 재생에너지 절감에 대한 연구

김유미, 김동선, 조정호*

공주대학교 화학공학부
331-717 충남 천안시 서북구 부대동

(2012년 5월 22일 접수; 2012년 6월 26일 수정본 접수; 2012년 6월 26일 채택)

A Study on the Regeneration Energy Reduction through the Process Improvement of the Carbon Dioxide Capture Process

Yu Mi Kim, Dong Sun Kim, and Jungho Cho*

Department of Chemical Engineering, Kongju National University
Budaе-dong, Seobuk-gu, Cheonan-si, Chungcheongnam-do 331-717, Korea

(Received for review May 22, 2012; Revision received June 26, 2012; Accepted June 26, 2012)

요 약

본 연구에서는 용매 흡수법을 이용한 이산화탄소 포집공정에 액상 용매의 상전이 현상을 적용하여 온실가스의 재생에너지를 획기적으로 낮출 수 있는 공정에 대한 전산모사를 수행하였다. MEA 30 wt% 수용액에 온실가스인 이산화탄소를 용해시키면 이산화탄소의 mole loading 정도에 따라 두 상으로 상분리가 일어나는데 이 현상을 적용하면 본래의 흡수탑-탈거탑으로 구성된 공정에서보다 재생에너지를 약 61% 가량을 낮출 수 있다.

주제어 : 지구 온난화, 온실가스, 상전이 현상, 전산모사

Abstract : In this study, simulation works for a carbon dioxide capture process using solvent absorption method have been performed for decrease of regeneration energy in applying phase transition of liquid solvent. When carbon dioxide is dissolved in 30 wt% MEA solvent, liquid mixture divided into two phase according to mole loading of dissolved carbon dioxide. Using this phenomenon, we can decrease regeneration energy about 61% than primary absorber column-stripper column process.

Keywords : Global warming, Greenhouse gases, Phase transition, Simulation

1. 서 론

현재 지구 온난화의 주요 원인으로 알려진 연소 배가스 중의 온실가스를 포집하기 위해서 Figure 1과 같은 흡수탑-재생탑 공정을 활용한 재생에너지를 낮추기 위한 새로운 용매의 개발이 여러 연구자들에 의해서 경쟁적으로 진행 중에 있다. 온실가스에는 이산화탄소, 메탄, 아산화질소 등 다양한 물질이 있는데 가 국가에서는 일반적으로 이산화탄소를 기준으로 각 가스 별 기여 정도를 명시하여 지구온난화지수를 나타낸다[1]. 이러한 환경적인 이유 이외에도 이산화탄소는 저온에서 freezing을 발생시키는 기술적인 문제를 야기하기 때문에 반드시 제거해 주어야하는 성분이다. 따라서 현재 환경산업 및 기술개발에 대한 노력으로 산성가스 제거 공정에 대한 연구가 가속화되고 있는 실정이다.

본 연구는 발전소, 시멘트 킬른, 가열로, 철강생산 공장 등 대규모의 이산화탄소 고정발생원으로부터 회수된 배기가스에서 이산화탄소를 제거하는 것이 일차적인 목적이다. 보통 배

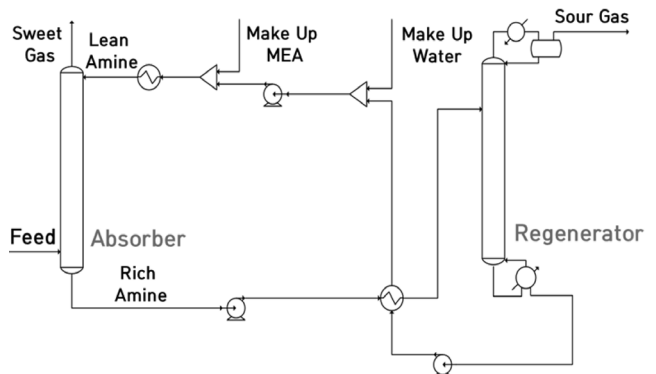


Figure 1. Schematic diagram for General Carbon Capture process (Absorber-Regenerator).

* To whom correspondence should be addressed.

E-mail: jhcho@kongju.ac.kr

doi:10.7464/ksct.2012.18.2.221

기가스 중에는 이산화탄소가 4~20% 조성으로 포함되어 있는데 이를 90% 이상 제거한 후 분리하고 이를 압축 수송하여 안전하게 저장하는 기술이 바로 이산화탄소 포집 및 저장기술 (Carbon Capture and Storage : CCS)이다[2,3].

산성가스를 제거하는 방법은 크게 용매 흡수법, 흡착법, 심냉 분리법, 막 분리법, 혼성 분리법으로 나눌 수 있다. 일반적으로 대용량의 가스를 처리하는 방법으로는 용매 흡수법이 용이하다. 용매 흡수법은 대가스를 흡수제와 접촉시킴으로써 용해되거나 물리적, 화학적으로 반응하는 성질을 이용하여 분리하는 기술로서 신뢰성이 높고 가장 널리 상업화 되어 있는 공정이다. 용매 흡수법은 공정에 따라 물리적 흡수제와 화학적 흡수제를 사용할 수 있는데 본 연구에서는 화학적 흡수제인 30 wt%의 Monoethanol Amine (MEA)을 이용한 용매 흡수법을 채택하였다. 화학적 흡수제의 경우에는 이산화탄소의 부분압에 상대적으로 덜 민감하기 때문에 이산화탄소 성분을 ppm 레벨까지 낮출 수 있는 장점이 있다. 반면, 탈거탑에서 흡수제를 재생하는 데 이용되는 에너지가 많이 소비되기 때문에 공정 개선이나 새로운 흡수제를 개발하여 재생에너지를 줄이는 연구가 활발히 진행되고 있다.

2. 열역학 이론

2.1. 상전이현상

열역학에서 상전이 현상이란 열역학적인 방법으로 한 상이 다른 상으로 바뀌는 것으로 온도와 같은 열역학적인 변수를 바꿔주면 상이 변하면서 점성, 비열 등의 물리적 성질이 급격히 변화하는 것이다[4]. Figure 2와 같이 용매에 이산화탄소를 유입하게 되면 이산화탄소가 용매에 용해된다. 그 과정에서 용해되는 이산화탄소의 Mole loading 정도에 따라 밀도차가 발생하기 때문에 이산화탄소의 Mole loading이 큰 Rich phase와 Mole loading이 작은 Lean phase로 상이 분리되게 된다[5].

이러한 상전이 현상을 발생시키는 장치를 산성가스 제거 공정 장치 중 흡수탑 후단에 추가함으로써 이산화탄소를 용매에 용해시켜 용액간의 밀도 차이를 발생시킨다. 이 중 이산화탄소의 Mole loading이 큰 Rich phase는 탈거탑으로 보내어 재생하고 나머지 Mole loading이 작은 Lean phase는 흡수탑으로 재순환시킨다. 따라서 재생탑으로 유입되는 원료는 Lean phase 만큼 유량을 감소시킬 수 있기 때문에 재생탑에서의 재생에너지를 상당량 절감시킬 수 있다.

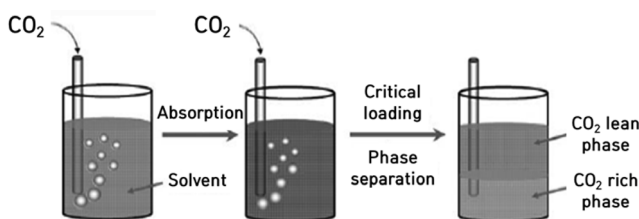


Figure 2. Phase Transition for carbon dioxide.

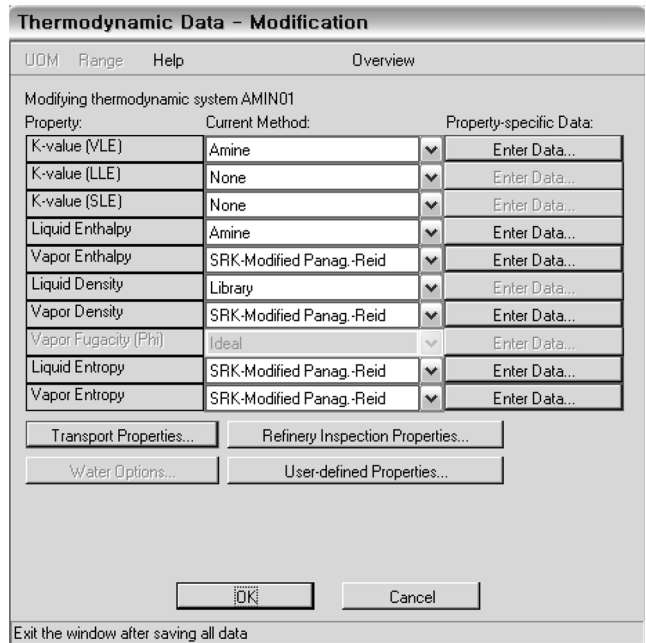


Figure 3. Thermodynamic Settings in PRO/II.

2.2. 열역학 모델식 선정

Amine을 이용한 산성가스 제거 공정은 Amine의 비이상적인 특성으로 인해 열역학 모델식을 선정할 경우 신중을 기해야 한다. 본 연구에서는 전산모사기로 INVENSYS사의 PRO/II 9.1을 이용하는데 PRO/II 9.1에는 Amine을 이용한 공정을 전산모사하기 위한 Amine package의 열역학 모델식이 포함되어 있다. Amine package는 Amine 수용액을 이용하여 천연가스로부터 황화수소나 이산화탄소를 제거하는 공정을 전산모사기 위하여 특화된 package로 MEA, DGA, DEA, DIPA, MDEA의 Amine 수용액 범위까지 사용 가능한 열역학 모델식이다[6]. Amine package는 Figure 3과 같이 액상과 기상에 대해 Ideal method와 SRKM method가 적용된다.

3. 전산모사

Table 1에는 본 연구에서 적용한 배기가스의 온도, 압력 유량 및 조성을 나타내었다.

에너지기술연구원에서 제공한 배기가스의 조성을 이용하였

Table 1. Feed stock informations

Component	Composition (mole%)	Flowrate (Nm ³ /hr)
N ₂	71.30	427.53
CO ₂	8.30	49.77
O ₂	2.20	13.19
H ₂ O	18.20	109.13
Total	100.00	600.00
Temperature (°C)	45.00	
Pressure (bar)	1.50	

으며 배기가스 내의 이산화탄소의 조성은 8.3 mole%로 이를 90% 이상 제거하는 전산모사를 수행하였다.

3.1. 이산화탄소 포집공정 전산모사

상전이 현상을 적용한 이산화탄소 포집공정과의 비교를 위하여 우선적으로 Figure 1의 일반적인 이산화탄소 포집공정에 대한 개요도에 따라 전산모사를 수행하였다. 배기가스의 경우에는 미량 존재하는 액상을 Flash drum을 통하여 제거하고 기상만을 흡수탑으로 유입하였다. 흡수탑의 단수는 12단으로 설정하였으며, 재생탑의 단수는 Condenser와 Reboiler를 포함하여 18단으로 설정하였다. 재생탑의 경우에는 Condenser와 Reboiler의 Duty를 변수로 하여 Boilup ratio를 0.22로 상부에서의 온도를 45 °C로 맞추도록 설정하였다. 반면, 흡수탑의 경우에는 재순환되는 Lean Amine의 유량은 흡수탑 하부에서 이산화탄소를 원료 대비 99.9% 이상 회수하도록 설정하였다. 또한 공정 내에서 열로 인하여 물이 손실되어 MEA의 wt%가 달라지는 것을 방지하기 위하여 PRO/II 내의 Stream calculator 기능을 이용하여 Make-up 과정을 추가하였다. Figure 4에 전산모사 관련 화면을 나타내었으며 주요 Stream 결과는 Table 2와 3에 나타내었다.

전산모사 결과 흡수탑에서는 30 wt%의 MEA 수용액 1,273 kg/hr를 이용하여 원료 대비 이산화탄소를 99.97% 회수할 수 있었다. 또한 재생탑의 Reboiler duty는 0.1272 MM kcal/hr였고 재생탑 상부에서 회수되는 Sour gas 내 이산화탄소의 질량

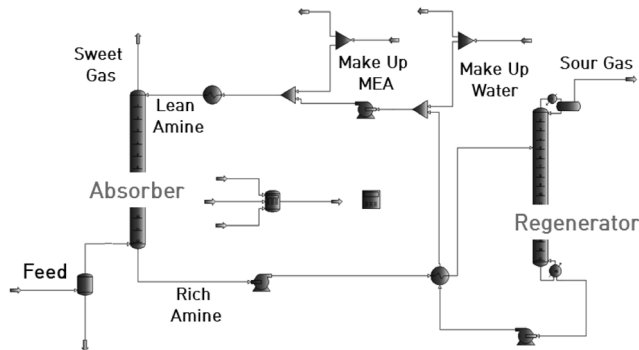


Figure 4. PRO/II Capture for General Carbon Capture process (Absorber-Regenerator).

Table 2. Results of major streams (1)

Stream name	Feed	Rich amine
Temperature (°C)	45.00	59.30
Pressure (bar)	1.50	1.30
Flowrate (kmol/hr)	23.39	56.94
Total molar comp.		
N ₂	0.82	0.00
CO ₂	0.10	0.05
O ₂	0.03	0.00
H ₂ O	0.06	0.84
MEA	0.00	0.11

Table 3. Results of major streams (2)

Stream name	Lean amine	Sour gas
Temperature (°C)	45.00	45.00
Pressure (bar)	2.00	1.30
Flowrate (kmol/hr)	55.19	2.39
Total molar comp.		
N ₂	0.00	0.00
CO ₂	0.01	0.93
O ₂	0.00	0.00
H ₂ O	0.88	0.07
MEA	0.11	0.00

유량은 97.45 kg/hr였다. 따라서 일반적인 이산화탄소 포집공정의 재생에너지는 1305.28 kcal/kg CO₂임을 알 수 있었다.

3.2. 상전이 관련 Decanter 전산모사

우선적으로 상전이 실험을 수행하게 되면 Figure 5와 같이 Rich amine 질량 유량 대비 Rich phase와 Lean phase의 질량 퍼센트를 알 수 있고 성분 분석을 통하여 각각의 phase에 따른 mole loading data를 얻을 수 있다. Figure 5는 IFP사에서 자체 개발한 DMX solvent를 이용한 상전이 실험 및 전체적인 이산화탄소 포집 공정에 대한 실험결과를 나타낸 것이다[7,8].

본 연구에서는 이를 바탕으로 Figure 6과 같이 30 wt%의

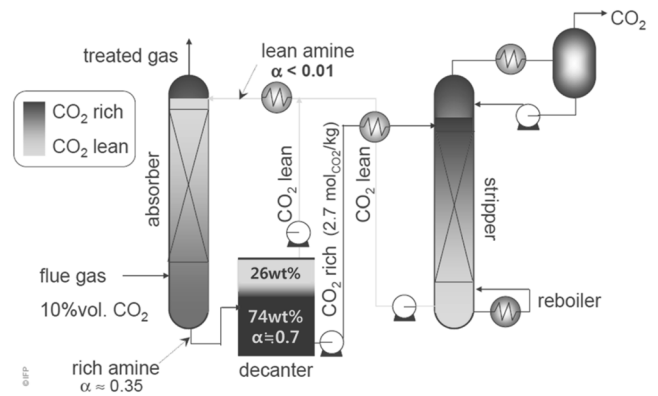


Figure 5. Result of an phase transition experiment using DMX solvent at 0.35 of rich amine mole loading.

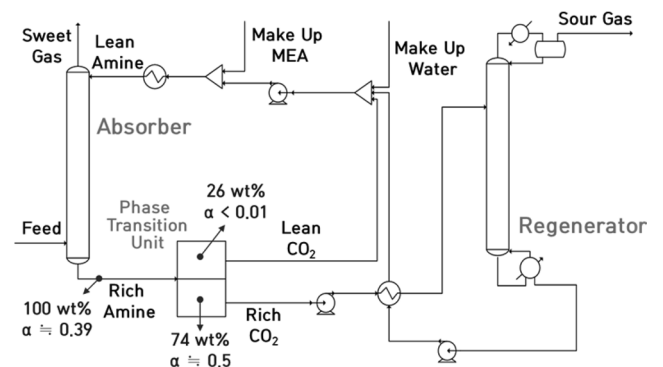


Figure 6. Schematic diagram for carbon capture process using phase transition unit (Absorber-Regenerator).

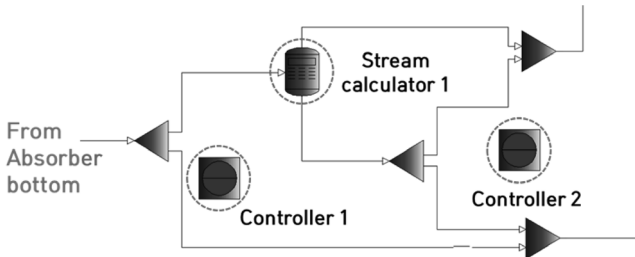


Figure 7. Construction of phase transition unit in PRO/II using stream calculator and controller.

Table 4. Calculation results for phase transition unit in PRO/II

Stream name	Flowrate (kg/hr)	Composition (wt%)	Mole loading
Rich amine	1405.78	100.00	0.39
Lean phase	365.50	26.00	0.01
Rich phase	1040.28	74.00	0.55

MEA를 이용한 상전이 실험 결과를 전산모사에 적용하였다. 실험 결과 흡수탑 하부에서의 Rich amine의 Mole loading은 0.39이며, Rich amine 대비 Lean phase와 Rich phase는 각각 26 wt%와 74 wt%임을 알 수 있다. 또한 Rich phase에서의 이산화탄소의 Mole loading은 0.5이며 Lean phase의 경우에는 Mole loading이 0.01 이하로 매우 작다. PRO/II 내에는 상전이 현상을 직접 구현할 수 있는 장치가 따로 내장되어 있지 않기 때문에 상전이 현상을 적용한 이산화탄소 포집공정을 전산모사하기 위해서는 이러한 장치 구성을 어떠한 방식으로 적용할 것인지에 대해서 구상해보아야 한다.

상전이 실험 장치는 아래의 Figure 7과 같이 PRO/II 내의 Stream calculator와 Controller를 이용하여 구성할 수 있다. 우선 흡수탑 하부로부터 회수된 원료를 두 상으로 Split하는데 Split되는 유량은 Controller 1을 이용하여 Lean phase를 원료 대비 26 wt%로 설정하면 된다. 또한 Lean phase 쪽의 이산화탄소의 Mole loading을 조절하기 위하여 Stream calculator를 이용하여 이산화탄소만을 분리한 후 다시 Split하여 각 상으로 원하는 이산화탄소의 유량을 Mixing하는 방식이다. 이 경우에는 Lean phase에서의 이산화탄소의 Mole loading 값이 0.005로 조절되도록 Controller 2를 이용하여 조절해주었다.

Table 4에는 PRO/II 내에서의 상전이 실험 장치 구성에 따른 Rich amine, Lean phase 및 Rich phase의 질량 유량, 질량 퍼센트 및 이산화탄소의 Mole loading 값을 나타내었다.

3.3. 상전이 현상을 적용한 전산모사

상전이 현상을 적용하여 Figure 6의 개요도와 같이 이산화탄소 포집공정에 대한 전산모사를 수행하였다. 일반적인 이산화탄소 포집공정에 대한 전산모사와 마찬가지로 흡수탑의 단수를 12단으로 설정하고 재생탑의 단수는 Condenser와 Reboiler를 포함하여 18단으로 설정하였다. 또한 재생탑의 Specification 같은 경우에도 일반적 공정과 동일하게 Boilup ratio를 0.22로

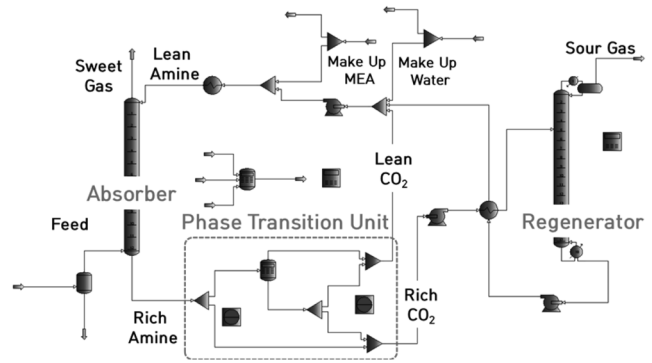


Figure 8. PRO/II Capture for carbon capture process using phase transition unit (Absorber-Regenerator).

Table 5. Results of major streams (1)

Stream name	Feed	Rich amine
Temperature (°C)	45.00	65.50
Pressure (bar)	1.50	1.30
Flowrate (kmol/hr)	23.39	56.79
Total molar comp.		
N ₂	0.82	0.00
CO ₂	0.10	0.05
O ₂	0.03	0.00
H ₂ O	0.06	0.83
MEA	0.00	0.13

Table 6. Results of major streams (2)

Stream name	Lean amine	Sour gas
Temperature (°C)	45.00	45.00
Pressure (bar)	2.00	1.30
Flowrate (kmol/hr)	54.48	2.38
Total molar comp.		
N ₂	0.00	0.00
CO ₂	0.01	0.93
O ₂	0.00	0.00
H ₂ O	0.86	0.07
MEA	0.13	0.00

재생탑 상부의 온도를 45 °C로 조절하였으며, 흡수탑으로 재순환되는 Lean amine의 유량을 하부에서의 이산화탄소가 원료 대비 99.9% 이상 회수되도록 설정하였다. Figure 8에 상전이를 포함한 전산모사 관련 화면을 나타내었으며 주요 Stream 결과는 Table 5와 6에 나타내었다.

전산모사 결과 흡수탑에서는 30 wt%의 MEA 수용액 1,303 kg/hr를 이용하여 원료 대비 이산화탄소를 99.97% 회수할 수 있었다. 또한 재생탑의 Reboiler duty는 0.0919 MM kcal/hr였고 재생탑 상부에서 회수되는 Sour gas 내 이산화탄소의 질량 유량은 96.95 kg/hr였다. 따라서 일반적인 이산화탄소 포집공정의 재생에너지는 947.91 kcal/kg CO₂임을 알 수 있었다.

4. 결론

본 연구에서는 상전이 실험을 통한 실험 결과를 이산화탄소

포집공정에 적용하여 재생에너지를 절감하는 방안에 대하여 전산모사를 통해 구현하였다. 그 결과 상전이 실험 결과를 반영한 장치를 추가하는 것이 일반적인 이산화탄소 포집공정에 비해 재생에너지를 1305.28 kcal/kg CO₂에서 947.91 kcal/kg CO₂로 약 27% 절감하는 효과를 얻을 수 있었다. 따라서 다양한 용매와 다양한 Mole loading 조성에 대해 상전이 실험을 수행한 후 각 상에 대한 성분 분석을 통하여 이산화탄소 포집공정에 적용한다면 재생에너지를 감소시키는 경제적인 공정을 설계할 수 있다. 또한 상전이 실험을 통하여 상이 분리되는 시간을 단축시킬 수 있는 용매를 개발한다면 더욱 효율적인 공정을 설계할 수 있을 것으로 생각된다.

감사

본 연구는 국토해양부 LNG플랜트사업단의 연구비지원에 의해 수행되었습니다.

참고문헌

1. Piers, F., and Venkatachalam, R., "The Physical Science Basis," IPCC Assessment Report Climate Change, 4th ed., 2007.
2. Herzog, H., and Golomb, D., "Carbon Capture and Storage from Fossil Fuel Use," Encyclopedia of Energy, 2004.
3. Allam, R., and Bolland, O., "IPCC Special Report; Carbon Dioxide Capture and Storage," IPCC Working Group III (2005).
4. <http://ko.wikipedia.org/wiki>
5. Lemaire, E., and Raynal, L., "IFP Novel Concepts for Post-combustion Carbon Capture," Capture and Geological Storage of CO₂, 3rd International Symposium, Paris, France (2009).
6. PRO/II, "PRO/II Reference Manual," Special Packages, Amine Package (AMINE) (1994).
7. Ludovic, R., and Pierre-Antoine, B., "From MEA to Demixing Solvents and Future Steps, A Roadmap for Lowering the Cost of Post-combustion Carbon Capture," *Chem. Eng. J.*, **171**, 742-752 (2011).
8. Ludovic, R., and Pascal, A., "The DMX Process: An Original Solution for Lowering the Cost of Post-combustion Carbon Capture," *Energy Procedia.*, **B**, 779-786 (2011).