

2D1) Stripper Column을 이용한 Methanol로부터 CO₂분리에 대한 연구

A Study on CO₂ Separation Process from Methanol using A Stripping Column

임계규¹⁾ · 백영순 · 조원일

¹⁾호서대학교 (화학공학과) 화학기술개발연구소, 한국가스공사 연구개발원

1. 서론

본 연구에서는 한국가스공사로부터 제공받은 DME Reactor Section의 출구에서 나오는 DME, Methanol, CO₂, H₂, H₂O의 혼합물을 분리하는 공정으로 일산 10ton의 고순도(99.9% 이상)의 DME를 연속 생산하는 공정에 대한 연구를 수행한 결과이다. 99.9% 이상의 순도를 갖는 연료급 DME(Dimethyl Ether)는 Reformer Section과 DME Reactor Section을 거친 후에 생성된 DME를 Methanol, CO₂, H₂, H₂O의 혼합물로부터 분리하게 된다. DME 분리공정은 다음의 그림1과 같이 구성되어있다.

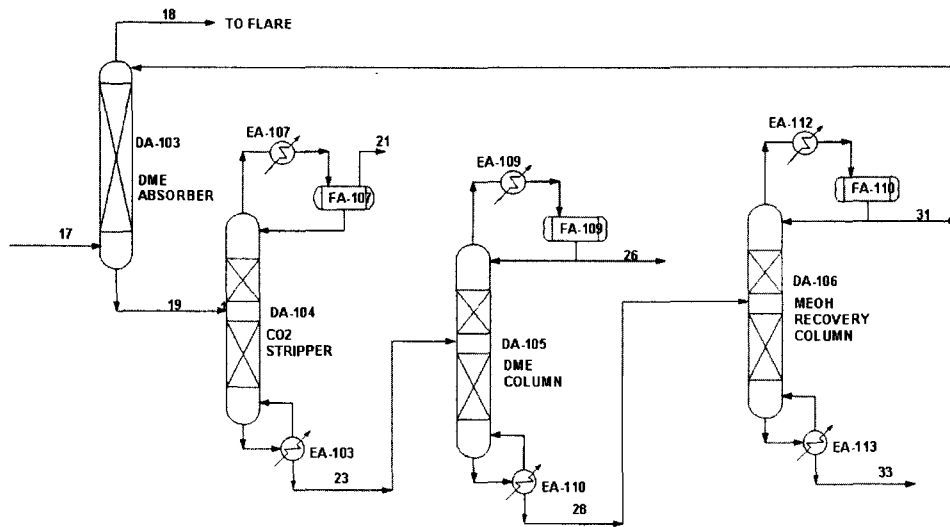


Fig. 1. Flow diagram of DME separation process.

위의 그림 1에 의하면 DME 분리공정은 크게 4기의 흡수 및 증류탑으로 구성되어있다. 우선 DME Reactor Section을 거친 Mixed DME Product는 DME Absorber(DA-103)으로 주입된다. 여기에서는 용매로써 메탄올을 이용해서 원료 중에 함유되어 있는 성분들 중에서 DME 만을 선택적으로 흡수하게 된다. DME Absorber 상부에서 나오는 기상류는 Flare Stack으로 보내서 연소하고, 하부의 메탄올 용매에 녹아 있는 이산화탄소를 제거하기 위해서 두 번째 증류탑인 CO₂ Stripper (DA-104)로 보내서 탑상 증기류로 이산화탄소 성분을 제거한다. 한편 CO₂ Stripper 탑저에는 이산화탄소가 제거되고 용매인 메탄올과 물 속에 DME 성분이 주로 함유되어 있게 되는데 이는 DME Column (DA-105)의 탑상제품으로 DME를 99.9% 이상의 고순도로 정제한다. DME Column 하부에서는 용매인 물과 메탄올이 주성분으로 남게 되는데 마지막 증류탑인 MEOH Recovery Column (DA-106)에서 탑상제품으로 메탄올을 회수하여 첫 번째 흡수탑으로 환류하고 탑저에서는 물이 주성분으로 얻어지는데 이는 폐수처리장으로 보내지게 된다.

2. 연구 방법

위의 DME 분리공정은 Aspen Technology사의 Aspen Plus Version 12.1을 이용해서 모사하였다. 본 연구에서 물, DME, 메탄올과 MEA 사이의 액상에서의 열역학적인 비이상성을 설명하기 위해서 Renon과 Prausnitz (Prausnitz, 2003)가 제안한 NRTL(Non Random Two Liquid Mixture) 액체 활동도계수 모델식을 사용하였다. 혼합물 중의 'i' 성분의 활동도계수 표현식은 다음의 (1)식과 같이 표현할 수 있다.

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_j \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_k G_{kj} x_k} + \sum_j \frac{x_j G_{ij}}{\sum_k G_{kj} x_k} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_k x_k \tau_{kj} G_{kj}}{\sum_k G_{kj} x_k} \right) \quad (1)$$

위의 (1)식에서 τ_{ij} 와 G_{ij} 는 각각 실험데이터와의 편차를 최소화하기 위한 최적의 이성분계 상호작용 매개변수로써 다음의 (2)식과 (3)식과 같이 나타낼 수 있다.

$$\tau_{ij} = a_{ij} + \frac{b_{ij}}{T} \quad (2) \quad G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ij}) \quad (3)$$

위의 (2)식에서 온도 T 는 절대온도이며, 각각의 이성분계에 대하여 온도 의존 항까지 포함하여, a_{ij} , b_{ij} , α_{ij} 및 b_{ji} 의 다섯 개의 상호작용 매개변수를 가진다. 또한 NRTL 액체 활동도계수 모델식만으로는 구현이 어려운 H_2 , CO , CO_2 , CH_4 와 N_2 와 같은 non-condensable supercritical gas 성분들이 액체 용매에 대한 용해도를 설명하기 위해서 Henry's law option을 추가하여 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

CO_2 Stripper Column으로써 그 역할은 용매인 메탄올 속에 녹아 있는 이산화탄소 성분을 탑상 증기류로 제거하는 것이다. CO_2 Stripper Column에 대한 개요도는 그림2에 도식적으로 나타내었다.

CO_2 Stripper에 대한 이론단수는 15단으로 하였으며 원료 주입 단은 중간단인 8단으로 정하였다. 한편 CO_2 Stripper의 운전압력은 $23.0\text{Kg/cm}^2\text{G}$ 로 하였으며 이때, Overhead Reflux Drum의 운전온도는 CO_2 성분을 충분히 제거할 수 있도록 14.0°C 로 정하였다. 그런데 14.0°C 로 운전하기 위해서는 냉각수만으로는 부족하므로 별도의 냉동 시스템이 필요하게 되므로 Pilot 운전 시에는 냉각수로 충분히 냉각할 수 있도록 운전압력을 훨씬 더 높여서 모사를 수행하였다.

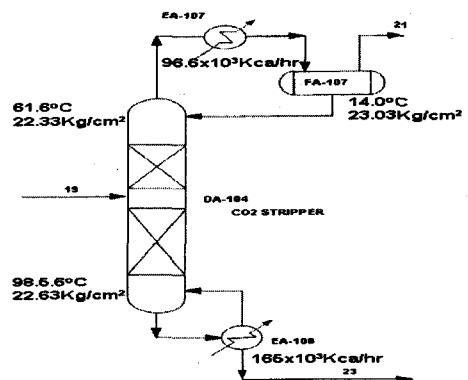


Fig. 2. Flow diagram of CO_2 stripper

참고 문헌

- Prausnitz, J.M. (2003) Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibrium, Prentice-Hall, Inc, Englewood Cliffs, N.J.
- 임계규, 백영순, 조정호 (2005) "DME로부터 CO_2 분리공정 개발에 관한 연구" 2005 춘계한국대기환경학회 발표논문집.
- Lim et al (2005) A Study on Separation Process Development for the Mixture of DME+Methanol+ CO_2 from DME Synthesis Process, Applied Chemistry, Vol.9, No.1 May, 193-196.