



## 일일 50 kg DME 생산을 위한 파일럿 플랜트 분리 정제과정 모사

조원일 · 나영진 · 신동근 · 임계규\* · †조정호\*\*

한국가스공사 연구개발원 LNG기술연구센터, \*호서대학교 화학공학과, \*\*동양대학교 생명화학공학과  
(2006년 5월 8일 접수, 2006년 6월 14일 채택)

## Simulation of Separation and Purification Process of 50 kg/day Pilot Plant for DME Production

Wonil Cho · Youngjin Na · Dongkeun Shin · Kyekyu Rhim\* · †Jungho Cho\*\*

LNG Technology Research Center, R&D Division, Korea Gas Corporation

\*Department of Chemical Engineering, Hoseo University

\*\*Department of Chemical Engineering, Dong Yang University

(Received 8 May 2006, Accepted 14 June 2006)

### 요 약

본 연구에서는 하루 50 kg의 DME를 생산하기 위한 파일럿 플랜트를 Aspen Plus를 사용하여 전산모사 하였다. 전체 DME 분리공정의 모델링을 위하여 NRTL 액체 활동도계수 모델식을 사용하였으며 light 가스 성분의 용매의 용해도 추산을 위해서 Henry의 법칙을 사용하였으며 기상의 비이상성을 계산하기 위해서 SRK 상태방정식 모델식을 사용하였다. 전산모사 결과로 DME 분리탑의 중간 제품으로써 98 wt% 이상의 순도를 갖는 DME를 얻을 수 있었다.

**Abstract** – In this study, modeling and simulation works using Aspen Plus were carried out for DME separation and purification process of pilot plant for the daily production of 50 kg of DME. For modeling of the entire DME separation unit, NRTL liquid activity coefficient model was used for the prediction of liquid phase non-idealities, Henry's law option was also used for the estimation of solubilities of light gases in solvents and SRK equation of state model was utilized for the description of vapor phase non-idealities. DME having over 98 wt% purity was obtained as a side distillate product in a DME purification column.

**Key words** : DME, Modeling, Simulation, CO<sub>2</sub> absorber, DME purification column

### I. 서 론

DME(Di-Methyl Ether)는 디젤과 LPG 대체연료로 사용할 수 있으며 최근 중국에서는 LPG와 DME를 혼합하여 가정용과 수송용으로 사용하고 있는 등 차세대 연료로 각광받고 있다. 디메틸에테르(Dimethyl Ether; DME)는 현재 메탄올의 탈수반응으로 제조되는데 프레온가스의 대체용으로 세계적으로 연간 21만 톤 정도의 시장이 형성되어 있을 뿐이다. 그러나 최근 천연가스, 석탄 또는 바이오매스로 생산되는 합성가스로부터 직접 반응으로 DME를 합성하는 저 비용의 대규모 DME 생산 기술이 개발되어 대량의 DME를 값싸게 공급하는 것이 가능하게 되었으므로, 우수한 자동점화 능력과

고성능, 깨끗한 특성을 지닌 점에서 디젤유의 대체연료로 주목을 받고 있다.

DME는 상온·상압에서 기체 상태이며 상압에서는 -25°C, 상온에서는 6기압을 유지하면 액체상태로 존재하는 물성을 지녔다. DME는 에테르 구조를 지니 유기 화합물에 대한 용해성이 있지만 금속에 대한 부식성이 없고 인체에도 무해할 뿐 아니라 온실효과와 오존층의 파괴 등 환경적인 피해의 우려도 거의 없다. 특히 DME는 액체 상태로 낮은 체적과 탄성률로 인해 압력에 의한 체적 변화가 크기 때문에 좋은 연료이다. 이외에도 기체 상태에서의 체적 열량은 천연 가스의 1.65배와 LPG의 0.65배이고, 연소 속도는 메탄에 비해 1.5배 빠르고 자연 발화 온도도 메탄 보다 280°C 낮아 디젤용 경유와 거의 같은 온도에서 발화한다. DME는 그 임계 압력(53.7 bar) 이상에서 엔진에 주입되며, 높은 증기압

†주저자:jhcho@phenix.dyu.ac.kr

으로 주입과 동시에 기화된다. LPG는 옥탄가가 높아 휘발유엔진의 연료로 이용되고 있으나, DME는 세탄가가 55~60으로 높기 때문에 디젤연료로 이용이 가능하고, 산소 함유율이 높고, 탄소-탄소결합이 없기 때문에 디젤엔진에서 문제가 되는 매연가스를 발생하지 않는다.

DME의 중량당 발열량은 6,900 Kcal/kg으로 프로판, 부탄, 메탄보다 낮으나 메탄올보다 높다. 기체로는 14,200 Kcal/Nm<sup>3</sup>로 메탄보다 높은 발열량을 가지고 있으며, 메탄올과 같이 쉽게 수증기 개질이 가능하고, 독성이 없어 미래의 연료전자동차의 연료로도 기대되고 있다. 발전용 가스터빈의 연료로의 이용도 실험되고 있고, 천연가스와 비슷한 열효율, 저 NOx 연소가 가능하다는 것이 확인되었다.

DME의 제조 방법은 합성가스로부터 직접 제조하는 직접법과 메탄올을  $\gamma$ -알루미나 또는 산과 같은 고체 촉매에 통과시켜 탈수반응(dehydration)에 의하여 제조하는 간접법이 있으며, 한국가스공사에서는 직접법을 사용하여 DME를 제조하는 기술을 개발하고, 2008년까지 실증 플랜트를 건설 운영할 계획에 있다.

본 연구는 천연가스로부터 디메틸에테르(DME)를 제조하는 공정 중에서 생성된 DME의 분리정제 공정의 기술개발을 목적으로 하고 있다. 제조된 DME를 분리정제하기 위한 방법으로는 흡수탑과 증류탑을 이용하였다. 흡수는 화학적 흡수와 물리적 흡수가 있는데 화학적 흡수에 사용되는 MEA 등의 흡수제가 반응 공정상 촉매에 영향을 미칠 수 있으므로 물리적 흡수를 이용하게 되었으며 흡수제로는 DME 반응기의 생성물중 하나인 메탄올을 사용하여 촉매 및 공정에 영향을 미치지 않는 방향으로 모사하였다.

## II. 이 론

물과 메탄올 및 DME 사이의 액상에서의 비이상적인 상거동을 추산하기 위해서 Renon과 Prausnitz 등이 제안한 NRTL 액체 활동도계수 모델식을 사용하였다[1]. NRTL 액체 활동도계수 모델식의 'i' 성분에 대한 활동도계수 표현식은 다음의 식 (1)과 같이 표현된다. 한편

Table 1. NRTL binary interaction parameters.

Comp. i	Comp. j	$B_{ij}$	$B_{ji}$	$\alpha_{ij}$
H <sub>2</sub> O	CH <sub>3</sub> OH	367.67	-112.99	0.3000
DME	CH <sub>3</sub> OH	386.56	-128.66	0.2951
H <sub>2</sub> O	DME	772.04	-139.78	0.3000

물과 DME 및 메탄올 성분들 사이의 NRTL 이성분계 상호작용 매개변수는 Table 1에 나타내었다.

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

$$\tau_{ij} = a_{ij} + \frac{b_{ij}}{T} \quad (2)$$

$$G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ij}) \quad (3)$$

여기에서  $a_{ij}$ ,  $b_{ij}$  및  $\alpha_{ij}$ 는 NRTL 모델식의 이성분계 상호작용 매개변수이다.

H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> 및 N<sub>2</sub>와 같은 light 가스 성분들의 DME, 메탄올 및 물 등의 용매에 대한 용해도 추산을 위해서 Henry의 법칙을 사용하였으며 그 표현식은 다음의 식 (4)와 같다[2].

$$\ln H_{i,j} = C_1 + \frac{C_2}{T} + C_3 \ln T + C_4 P \quad (4)$$

식 (4)에서 하첨자 'i'는 용질 성분을 의미하며, 하첨자 'j'는 용매 성분을 의미한다. 또한 C<sub>1</sub>에서 C<sub>4</sub>는 Henry 상수들이며 특히 온도 및 압력의 의존함으로 용질의 용매에 대한 용해도를 표현하였다. 아래의 Table 2에는 각각의 용질의 용매에 대한 Henry 상수를 나타내었다.

한편 DME 흡수탑의 경우 운전압력이 50 kg/cm<sup>2</sup>G이므로 기상의 비이상성을 고려해 주어야 한다. 따라서 본 연구에서는 SRK 상태방정식을 기상의 비이상성을 설명하기 위해서 사용하였다[3]. 본 연구에서 사용한 SRK 상태방정식 표현식은 아래의 식 (5)에서 식 (9) 사

Table 2. Henry constants.

Solute	Solvent	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub>
H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	180.07	-6,993.5	-26.3	0.015
H <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> OH	-61.43	1,867.4	12.6	-0.027
CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	171.78	-8,296.8	-23.3	0.000
CO <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> OH	4.21	1,144.4	0.0	0.000
CO	H <sub>2</sub> O	159.87	-8,741.6	-21.7	0.001
CO	CH <sub>3</sub> OH	15.47	-3,426.7	1.2	-0.025
CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O	183.78	-9,111.7	-25.0	0.0001
CH <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub> OH	-73.63	1,140.2	15.2	-0.032
N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	164.99	-8,432.8	-21.6	-0.008
N <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> OH	-0.34	-39.6	1.9	-0.008

이에 나타내었다.

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a_c \alpha}{v(v+b)} \quad (5)$$

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij} \quad (6)$$

$$b = \sum_i x_i b_i \quad (7)$$

$$a_i = 0.42747 \frac{R^2 T_{ci}^2}{P_{ci}} \quad (8)$$

$$b_i = 0.08664 \frac{RT_{ci}}{P_{ci}} \quad (9)$$

한편 위의 식 (5)에서  $\alpha$ 는 순수성분의 온도에 따른 증기압을 잘 추산하기 위한 alpha function을 의미하는데 Soave가 초기에 사용한 acentric factor의 함수로 사용하지 않고, Twu 등이 제안한 다음의 식 (10)과 같은 새로운 alpha function을 사용하였다[4].

$$\alpha = T_r^{N(M-1)} \exp[L(1-T_r^{MN})] \quad (10)$$

위의 식 (10)에서  $L$ ,  $M$ 과  $N$ 은 성분마다 고유한 값으

Table 3. Coefficients in alpha function.

Component	L	M	N
H <sub>2</sub>	1.2528	13.2690	0.0400
CO	0.2079	0.8607	1.7188
CO <sub>2</sub>	1.2341	1.3268	0.6499
CH <sub>4</sub>	0.5144	0.9903	1.0000
N <sub>2</sub>	0.1523	0.8945	2.3404
H <sub>2</sub> O	0.3569	0.8743	2.4807
DME	0.1423	0.9009	4.0606
CH <sub>3</sub> OH	0.6797	0.9097	1.9996

로 정의한 순수성분의 온도에 따른 증기압을 잘 추산하기 위한 계수들이며  $T_r$ 은 환산온도이다. Table 3에는 각각의 순수성분들에 대한  $L$ ,  $M$ 과  $N$ 에 대한 값들을 표시하였다.

### III. 공정모사

본 연구에서는 DME 합성 반응기 출구류 중에 함유되어 있는 CO<sub>2</sub>와 DME 성분을 분리하기 위해서 메탄올을 용매로 사용하여 선택적으로 흡수하고 분리해 내는 공정을 Aspen Technology사의 Aspen Plus release 13.1을 사용하여 전산모사하였다[5]. Aspen Plus를 이용하여 모사한 공정의 개요는 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2에 의하면 DME 반응기 출구류인 280°C의 고온의 기상류는 EA-103 열교환기에 의하여 약 40°C까지 냉각되어진 후 DA-103인 DME Absorber로 주입된다. DME Absorber에서는 원료 기체에 대한 용매의 주입 유량을 몰 비로 1:2로 주입한다. DME Absorber에 대한 이론단수는 용매를 이용한 대부분의 기체 흡수탑이 6단으로 가정하므로 본 연구에서도 6단을 이론단수로 가정하였다. DME Absorber의 탑상의 압력은 50.0 kg/cm<sup>2</sup>G로 모사하였으며 전산모사 단계에서는 흡수탑의 압력강하는 무시하였다. CO<sub>2</sub>와 DME로 농축된 rich solvent는 압력 조절밸브인 CV-01을 통해서 DME Purification Column의 운전압력까지 떨어뜨린 후에 DME Purification Column의 중간 단으로 주입한다. 한편 DME Purification Column은 충전물의 HETP와 Pilot 설비의 높이 제한을 고려하여 총 15단의 평형단을 갖는 것으로 가정하였으며 원료 주입단은 제 9단으로 정하였다. Overhead reflux drum의 운전압력은 30.0 kg/cm<sup>2</sup>G로 정하였으며, 응축기와 증류탑의 압력강하는 각각 0.2 kg/cm<sup>2</sup>로 가정하였다. 응축기는 부분 응축기로 정하였으므로, 운전온도는 냉각수를 이용하여 냉각이

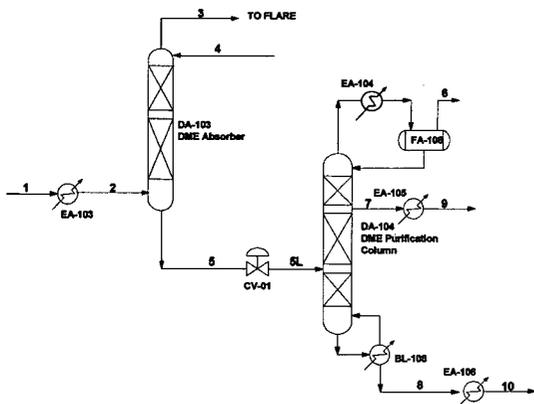


Fig. 1. A schematic diagram of pilot plant for DME purification unit.

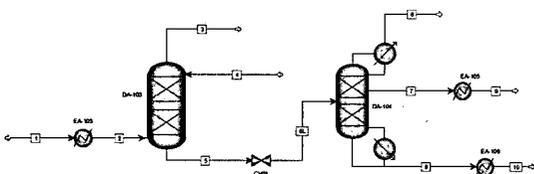


Fig. 2. A flow sheet diagram for DME purification unit using Aspen Plus.

일일 50 kg DME 생산을 위한 파일럿 플랜트 분리 정제공정 모사

가능한 온도는 40.0°C로 운전되도록 전산모사를 수행하였다. 탑상에서 CO<sub>2</sub>가 기상으로 얻어진다. 한편 DME는 탑상으로부터 제 4단에서 Side distillate로 얻어지도록 하였으며, 모사 결과 DME의 순도는 99.2 wt%가 얻어졌다. 또한 DME의 일일 생산량은 24시간을 기준으로 하여 정확히 50 kg이 생산되도록 정하였다.

IV. 결 과

본 공정의 모사는 상용모사기 중 하나인 Aspen Plus 13.1을 사용하여 수행하였다. 전체 공정에 대한 열 및 물질수지 결과는 Table 4에 나타내었다. 원료에 대한 용매의 주입 유량은 1:2로 전산모사를 수행하였으며 그 결과 메탄올 용매를 이용한 원료 중의 DME의 흡수율은 거의 100%이며, CO<sub>2</sub>의 흡수율은 46.8% 정도이다. 한편 DME Purification Column의 Side product에서 DME의 원료에 대한 회수율은 71.8%이며, CO<sub>2</sub>의 회수율은 46.4% 정도로 흡수된 CO<sub>2</sub>의 대부분을 탑상에서 얻어내는 셈이 된다. Side product로는 DME가 99.2 wt%의 순도로 얻어졌다. 그리고 메탄올은 탑저에서 94.7 wt%의 순도로 회수가 되었다. 이는 DME Absorber에서 주입되는 메탄올의 순도와 같다. 아래의 Fig. 3에는 증류단에 따라서 액상에서의 DME의 질량 분율을 나타내었다. Fig. 3에 의하면 Side draw 단에 해당하는 4단에서 99.2%의 순도가 나오고 증류탑 하부에서는 DME가 거의 나오지 않는 것을 알 수 있다.

또한 Table 5에는 DME Absorber와 DME Purification

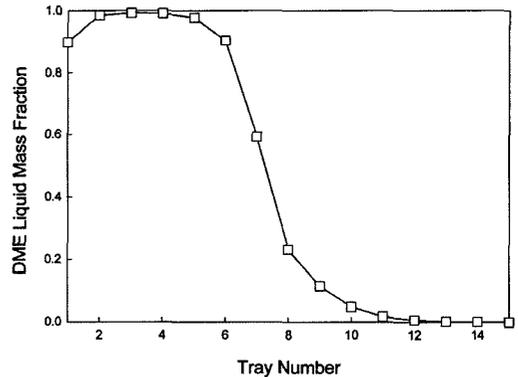


Fig. 3. A plot of DME liquid mass fraction versus tray number.

Table 5. Design conditions for DME purification unit.

Item	Value
EA-103 duty (Kcal/hr)	-1,419.6 Kcal/hr
EA-105 duty (Kcal/hr)	-89.4
EA-106 duty (Kcal/hr)	-6,087.0
DA-103 pressure (bar)	50.047
DA-104 pressure (bar)	30.433
DA-104 condenser duty	-1,344.3
DA-104 reboiler duty	7,249.8
Solvent to feed molar ratio	2.0
DME purity (wt%)	99.2
Methanol purity *wt%	94.7

Table 4. Heat and material balance around DME purification process.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Temp. (°C)	280.0	40.0	46.8	45.0	52.8	40.0	90.7	188.4	40.0	40.0
Press. (bar)	50.047	50.047	50.047	50.047	50.047	30.433	30.660	30.825	30.660	30.825
Flow (kg/hr)	11.177	11.177	6.526	38.475	43.126	2.394	2.099	38.633	2.099	38.633
Enthalpy (×10 <sup>6</sup> Kcal/hr)	-0.012	-0.013	-0.007	-0.072	-0.078	-0.004	-0.002	-0.066	-0.0022	-0.07234
Mass Flow (K/hr)										
H <sub>2</sub>	0.646	0.646	0.626	0.000	0.020	0.020	< 0.001	0.000	0.000	0.000
CO	4.259	4.259	4.000	0.000	0.259	0.258	0.001	0.000	0.000	0.000
CO <sub>2</sub>	2.767	2.767	1.472	0.000	1.295	1.285	0.009	0.000	0.009	0.000
CH <sub>4</sub>	0.216	0.216	0.198	0.000	0.018	0.017	< 0.001	0.000	0.000	0.000
N <sub>2</sub>	0.091	0.091	0.088	0.000	0.003	0.003	0.000	0.000	0.000	0.000
H <sub>2</sub> O	0.019	0.019	0.003	2.207	2.043	0.000	0.000	2.043	0.000	2.043
DME	2.899	2.899	0.001	0.000	2.899	0.810	2.082	0.007	2.082	0.007
CH <sub>3</sub> OH	0.280	0.280	0.139	36.448	36.589	0.000	0.007	36.583	0.007	36.583

Column의 운전조건 및 각각의 열교환기에 대한 heat duty 값들을 표기하였다. DME Absorber의 운전압력을 50.0 kg/cm<sup>2</sup>G로 한 것은 DME 합성 반응기 후단의 압력을 기준으로 한 것이며, DME Purification Column의 운전 압력을 30.0 kg/cm<sup>2</sup>G로 정한 것은 냉각수로 냉각 가능한 온도인 40°C에서 조업이 가능한 압력이기 때문이다. 이는 탑상 증기류의 조성에서 40°C에서의 이슬점 압력과 같다.

## V. 결 론

본 연구에서는 DME 합성 반응기 출구류에 포함되어 있는 CO<sub>2</sub>와 DME를 메탄올 용매로 흡수하여 이산화탄소는 탑상 증기로 회수하고 DME는 Side product로 98 mole% 이상을 얻어내는 분리공정에 대한 전산모사를 Aspen Plus 13.1을 이용하여 수행하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) DME 분리공정에 적합한 열역학 모델식으로는 액상의 비이상성을 추산하기 위해서 NRTL 액체 활동도 계수 모델식을 사용하였으며, light gas들의 용매에 대한 용해도의 추산을 위해서 Henry의 법칙을 사용하였다. 또한 시스템 압력이 매우 높기 때문에 기상의 비이상성을 위해서 SRK 상태방정식을 사용하였다.

2) 원료 혼합물에 대한 용매의 몰 유량비를 2.0으로 한 결과 DME의 순도는 99.2 wt%를 얻었으며 일산 50 kg의 DME를 생산할 수 있는 설비를 전산모사하였다.

3) 메탄올의 회수는 DME purification column 하부에

서 하였으며, 흡수탑에서 재사용 가능하도록 94.7 wt%의 순도로 분리하였다.

4) 본 연구에서 수행한 pilot plant 설계 결과를 이용하여 좀 더 scale-up된 Demo plant의 설계에도 적용이 가능할 것으로 판단된다.

## 감사의 글

본 연구는 산업자원부 에너지관리공단의 중대형사업의 “청정기술사업”과 한국가스공사의 지원으로 수행되었으며 이에 감사를 드립니다.

## 참고문헌

- [1] Renon, H. and Prausnitz, J. M., “Local Composition in Thermodynamic Excess Functions for Liquid Mixtures”, *AIChE J.*, **14**, 135-144, (1968)
- [2] Simulation Science Inc., Reference Manual vol. 1, “Component and Thermophysical Properties Manual”, (2002)
- [3] Soave, G., “Equilibrium Constants from a Modified Redlich-kwong Equation of State”, *Chem. Eng. Sci.*, **27**, 1197-1203, (1972)
- [4] Twu, C. H., D. Bluck, J. R. Cunningham, and J. E. Coon, “A Cubic Equation of State with a New Alpha Function and New Mixing Rule”, *Fluid Phase Equil.*, **69**, 33-50, (1991)
- [5] Aspen Technology Inc., Technical Report, “Physical Property Methods and Models”, (2003)