

# GTL 공정에서 아민 수용액을 이용한 이산화탄소 제거공정의 전산모사에 대한 연구

조정호<sup>1\*</sup>, 이지환<sup>2</sup>  
<sup>1</sup>공주대학교 화학공학부  
<sup>2</sup>동국대학교 생명화학공학과

## A Simulation Study on the Carbon Dioxide Removal Process Using Aqueous Amine Solution in the GTL Process

Jungho Cho<sup>1\*</sup> and Jihwan Lee<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Department of Chemical Engineering, Kongju National University

<sup>2</sup>Department of Chemical Engineering, Dongguk University

**요 약** 본 연구에서는 GTL (Gas To Liquids) 파일럿 공정의 설계를 위한 아민 수용액을 이용한 이산화탄소 제거공정에 대한 전산모사를 수행하였다. 이산화탄소 제거를 위한 용매로써 30wt% DEA(diethanol amine) 수용액을 사용하였으며, 공정 배열은 흡수탑과 탈기탑의 2기의 column을 사용하였다. 전산모사를 위해서 Invensys사의 PRO/II with PROVISION 9.0을 사용하였으며 열역학 모델식으로는 amine special package내의 Kent-Eisenberg 모델식을 사용하였다. 전산모사를 통해서 이산화탄소 제거공정에 대한 열 및 물질수지를 도출하였으며, 흡수탑과 탈기탑에 대한 충전탑의 직경과 높이를 산출하였다.

**Abstract** In this study, a computer simulation work has been performed for the carbon dioxide removal process using aqueous amine solution in the GTL (Gas To Liquids) process. 30wt% DEA(diethnaol amine) aqueous solution was utilized as a carbon dioxide remvoal agent and an absorber-stripper two-columns configuration was used. Kent-Eisenburg modeling equation built-in amine specicial package was used for the modeling of the carbon dioxide removal process. PRO/II with PROVISION 9.0, a commercial process simulator was used. Through this simulation study, heat and material balance was obtained and packing column diameter and column height were also estimated.

**Key Words** : GTL process; Carbon dioxide removal, Amine aqueous solution, Absorber, Stripper

### 1. 서론

GTL은 그림 1에 나타낸 바와 같이 천연가스 개질 반응에 의해서 합성가스(CO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>)를 제조한 다음에 이로부터 액체연료를 제조하는 기술을 통칭한다. 이는 합성가스로부터 Fischer-Tropsch 반응[1,2]에 의해서 석유제품을 생산하는 기술과 메탄올 합성기술 및 신 에너지인 DME(Dimethyl ether) 제조기술로 분류한다.

본 연구에서는 전체 GTL 공정 중에서 Fischer-Tropsch 반응에 의해서 석유제품을 생산하는 공정에 국한하였다.

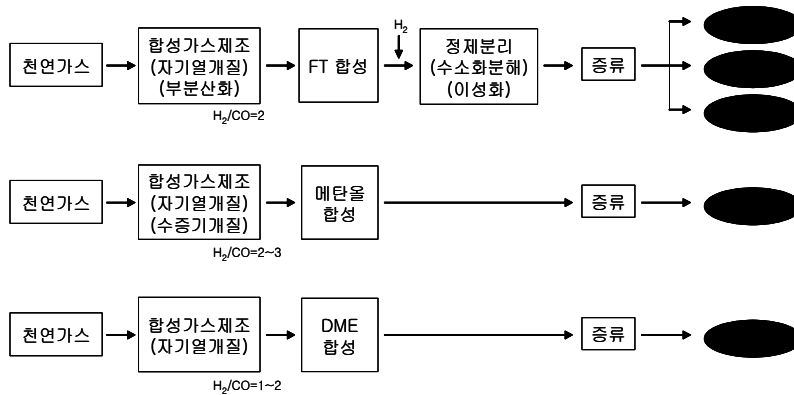
GTL 공정에 의한 석유제품을 생산하는 공정은 그림 2에 개념적으로 나타내었다. 그림 2에 의하면 천연가스와 스팀으로부터 합성가스를 제조하고 합성가스로부터 합성유를 제조한 다음에 증류에 의해서 각각의 석유 유분으로 분리하는 공정으로 나눌 수 있다. 합성가스 제조공정에서는 예비 개질반응과 개질반응이 일어나는데 예비개질반응은 천연가스 중에 함유되어 있는 에탄 이상의 탄화수소가 다음의 식 (1)과 같은 반응에 의해서 합성가스를 생성시키는 반응이다.

\*교신저자 : 조정호(jhcho@kongju.ac.kr)

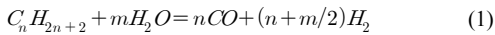
접수일 11년 05월 03일

수정일 (1차 11년 06월 10일, 2차 11년 07월 06일)

게재확정일 11년 07월 07일



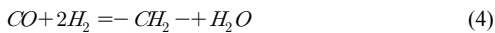
[그림 1] 천연가스 개질에 의한 GTL 제조공정의 예  
 [Fig. 1] Example for GTL Production Process by Reforming Reaction of Natural Gas



또한 개질기에서 일어나는 주요 반응식은 다음의 식 (2) 및 식 (3)과 같다.



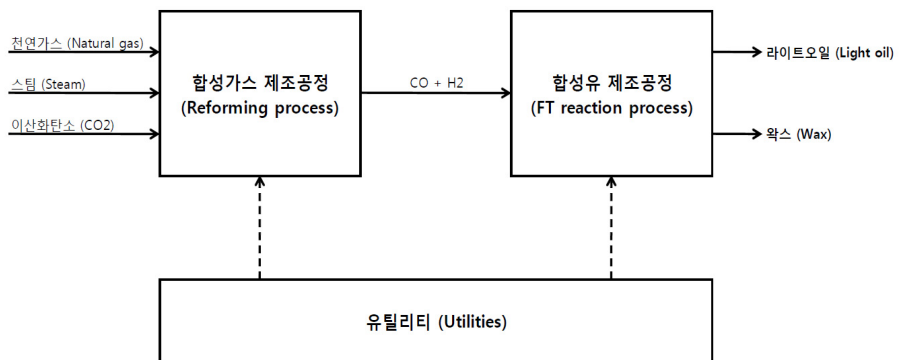
한편 합성유 제조공정인 Fischer-Tropsch 반응에서 일어나는 주요 반응은 다음의 식 (4)와 같이 사슬성장 반응이다.



합성가스 개질반응에는 미반응 수증기를 다량으로 포

함하고 있는데 이 수분은 냉각기에 의해서 일부를 응축한 후에 제거한다. 한편 응축된 수분이 제거된 합성가스에는 다량의 이산화탄소를 포함하고 있는데 이 이산화탄소는 Fischer-Tropsch 반응의 반응효율을 떨어뜨리므로 반응기에 주입하기 전에 제거되어야 한다.

본 연구의 목적은 천연가스 개질반응 생성물로부터 수분을 대부분 제거한 합성가스로부터 Fischer-Tropsch 반응의 성능을 저하시키는 원인이 되는 과량의 이산화탄소를 30 wt%의 DEA 수용액을 사용하여 제거하는 공정에 대한 전산모사를 수행하였다. 현재까지의 GTL 공정에 대한 연구의 대부분은 그림 2의 합성가스 제조공정에 사용되는 촉매나 합성유 제조공정에 사용되는 촉매를 사용한 속도론적 데이터를 얻는데 국한되어 왔으나[3-5], 본 연구에서는 Fischer-Tropsch 반응의 효율을 저하시키는 이산화탄소 제거공정에 초점을 맞추고자 한다.



[그림 2] 천연가스로부터 합성유 제조공정 개요도  
 [Fig. 2] Schematic Diagram for Synthetic Oil Production Process from Natural Gas

## 2. 이산화탄소 제거공정 모사

가스 혼합물 중에 포함되어 있는 이산화탄소 제거공정은 통상적으로 연소 배가스 중의 온실가스로서의 이산화탄소를 제거하는 공정[6,7]과 천연가스 중에 함유되어 있는 이산화탄소를 제거하는 공정[8-10] 그리고 원유정제공정에서 포화탄화수소가스 중에 함유되어 있는 이산화탄소를 제거하는 공정으로 나눌 수 있다. 본 공정에서는 수행한 연구가 기존의 연구와 다른 점은 연소배가스 처리 공정에서는 화석연료의 연소 배가스 중의 이산화탄소를 제거하는 것이라면 본 공정에서는 개질반응 생성물 중의 이산화탄소를 제거하는 것이며, 연소배가스의 압력이 상압 근처라면 본 공정의 원료가스의 압력은 20기압 근처이며, 천연가스 중의 이산화탄소 함량은 통상 3% 이내인 반면 본 공정에서의 이산화탄소 함량은 11% 가량이라는 것이다. 흡수법에 의한 가스 혼합물 중에서 이산화탄소를 제거하는 공정은 통상 아민 수용액을 이용하는데 표 1에는 아민의 종류에 따른 조업 조건을 나타내었다[11]. 아래의 표 1에서 MEA는 monoethanolamine을 MDEA는 methyl diethanolamine을 나타내며 DGA는 diglycolamine을 나타낸다.

[표 1] 아민의 종류에 따른 조업 조건

[Table 1] Operating Condition According to Amine Types

	MEA	DEA	DGA	MDEA
CO <sub>2</sub> pickup	0.33-0.40	0.35-0.65	0.25-0.30	0.2-0.55
Lean amine CO <sub>2</sub> loading	<0.12	<0.08	<0.10	<0.005
Rich amine CO <sub>2</sub> loading	0.45-0.52	0.43-0.73	0.35-0.40	0.4-0.55
Amine wt%	15-25	25-35	50-70	40-50
Reboiler temp. (°C)	107-127	110-127	121-132	110-132

본 연구에서는 천연가스 개질반응에 의해서 생성된 합성가스에서 수분이 어느 정도 제거된 합성가스로부터 아민 수용액을 이용하여 흡수탑-탈거탑 공정에 의한 이산화탄소 제거공정에 대한 전산모사를 수행하였다.

본 연구에서 사용된 원료 가스에 대한 조건은 다음의 표 2에 나타내었다.

[표 2] 원료가스의 조성 및 조건

[Table 2] Feedstock Composition and Conditions

Component	Mole %
H <sub>2</sub>	57.0
N <sub>2</sub>	1.0
CO	27.4
CO <sub>2</sub>	11.0
CH <sub>4</sub>	4.2
H <sub>2</sub> O	0.4
Total (Kg/hr)	27.0
Temperature (°C)	40.0
Pressure (barG)	19.05

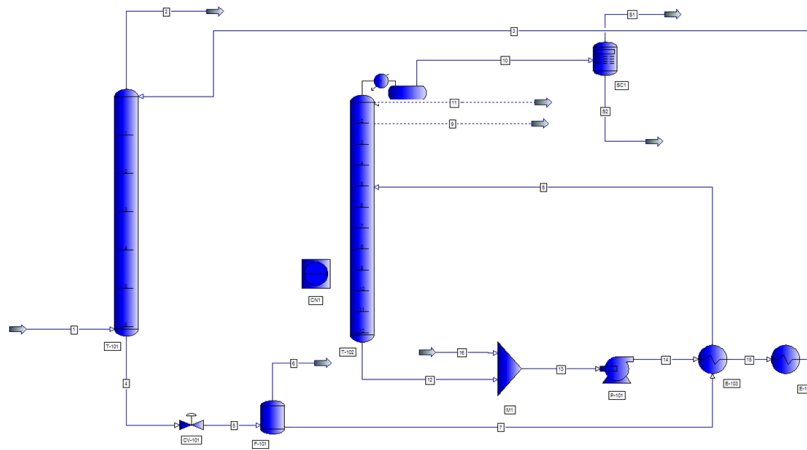
한편 요구되는 제품 사양은 합성가스 중의 이산화탄소의 함량을 100 ppm 이하로 낮추는 것이다. 이에 대한 상세한 사항은 표 3에 나타내었다. 한편 추가적인 사양은 lean amine에서 CO<sub>2</sub>에 대한 몰 loading은 0.015 이하이며, rich amine에서 CO<sub>2</sub>에 대한 몰 loading은 0.4 이하이다. CO<sub>2</sub> loading은 아민 1몰에 용해되어 있는 이산화탄소의 몰수로써 lean amine과 rich amine에 대해서 CO<sub>2</sub> loading이 제품에 대한 사양으로 주어진 것은 주어진 아민의 종류 및 농도에 대해서 아민 수용액의 순환유량이 결정된다는 것을 의미한다. Lean amine과 rich amine에서 CO<sub>2</sub>의 몰 loading을 정하는 이유는 흡수탑에서 이산화탄소의 흡수성능에 영향을 미치는 인자는 흡수액의 종류와 농도, 흡수액의 순환유량 및 흡수탑의 높이와 흡수액의 주입 온도 및 흡수탑의 운전압력 등 여러 변수에 의해서 좌우되기 때문에 흡수탑의 운전 조건에 대한 범위를 제한해 주기 위해서이다. 현재 흡수탑의 운전압력은 18.55 barG와 흡수액의 주입온도는 40 °C로 정해져 있다. 그리고 흡수탑의 높이 또한 전형적인 이론단수 6단에 해당하는 실제 packing 높이로 추산하기 때문에 변화시킬 여지는 별로 없는 상태이다.

[표 3] 이산화탄소가 제거된 합성가스의 사양

[Table 3] CO<sub>2</sub> Free Synthetic Gas Specifications

Component	Mole %
H <sub>2</sub>	64.0
N <sub>2</sub>	0.1
CO	30.8
CO <sub>2</sub>	Max. 100ppm
CH <sub>4</sub>	4.6
H <sub>2</sub> O	0.4
Total (Kg/hr)	18.0
Temperature (°C)	40.0
Pressure (barG)	18.55





[그림 4] PRO/II with PROVISION을 활용한 이산화탄소 제거공정 개요도  
 [Fig. 4] Flow Sheet for CO<sub>2</sub> Removal Process Using PRO/II with PROVISION

[표 5] 이산화탄소가 제거된 합성가스의 사양 비교  
 [Table 5] Comparison of CO<sub>2</sub> Free Synthetic Gas Stream

Component	Mole %	
	Design	PRO/II
H <sub>2</sub>	64.0	63.92
N <sub>2</sub>	0.1	0.11
CO	30.8	30.75
CO <sub>2</sub>	Max. 100ppm	0.43ppm
CH <sub>4</sub>	4.6	4.72
H <sub>2</sub> O	0.4	0.49
Total (Kg/hr)	18.0	17.87

또한 아래의 표 6에는 lean amine과 rich amine 스트림에서 각 성분의 몰 유량을 나타내었다. 아래의 표 6에 의하면 lean amine에서 CO<sub>2</sub> 몰 loading은 0.01216으로써 사양에 정해진 0.015보다 작은 값이다. 또한 rich amine에서 CO<sub>2</sub> 몰 loading은 0.3623으로써 사양에 정해진 0.4보다 작은 값이다. 따라서 실제 단계에서 주어진 모든 사양을 만족함을 알 수 있다. 정해진 제품 사양을 모두 만족하는 조건하에서 원료 가스 몰 유량(1.8702 kmole/hr)에 대한 lean amine의 몰 유량(8.7006 kmole/hr)비는 4.652이다.

한편 탈거탑의 이론단수는 상부 응축기와 하부 재비기를 합하여 이론단수 12단으로 가정하였다.

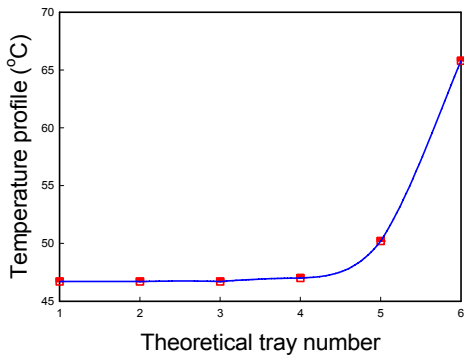
탈거탑의 운전압력은 상압보다 약간 높은 값으로 정하였으며, 하부의 온도는 108.4 °C로써 표 1에 나타낸 하부 온도에 대한 제한 기준인 135 °C보다 낮음을 알 수 있다. 상부 응축기의 heat duty는 36,500 Kcal/hr이다. 이는 냉각수의 온도 차를 10 °C로 하였을 때에 냉각수 소모량이

3.65 Ton/hr에 해당한다. 또한 재비기의 heat duty는 42,600 Kcal/hr로써 파일럿 플랜트에 해당하므로 전기 heater를 사용하는 것으로 환산하면 heater의 용량은 49.5 kW이다. 그림 5에는 흡수탑에서의 온도 분포를 나타내었다. 그림 5에 의하면 상부 온도는 46.7 °C인 반면에 하부의 온도는 65.8 °C로써 19.1 °C만큼 온도가 상승하였음을 알 수 있다. 이것은 이산화탄소가 용매에 용해되면서 잠열만큼을 용매에 공급하기 때문이다. 흡수탑에서 용매가 흡수한 열량은 탈거탑의 재비기에서 제거해 주어야 한다.

[표 6] Lean amine과 rich amine 스트림에서 각 성분의 몰 유량

[Table 6] Each component molar flow rate in lean and rich amine stream, respectively

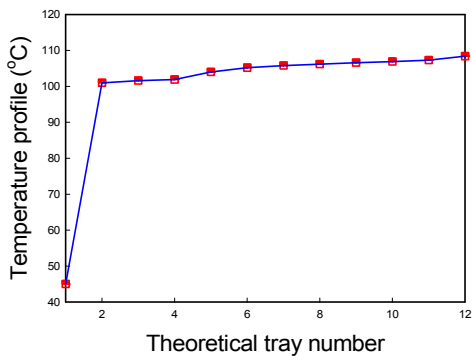
Component	kmole/hr	
	Lean amine	Rich amine
H <sub>2</sub>	1.8122E-20	4.5368E-03
N <sub>2</sub>	7.1226E-18	6.8927E-06
CO	1.5286E-17	2.6534E-03
CO <sub>2</sub>	7.1477E-03	0.2129
CH <sub>4</sub>	7.9505E-18	2.2034E-04
H <sub>2</sub> O	8.1057	8.1282
DEA	0.5877	0.5877
Total (Kmole/hr)	8.7006	8.9362



[그림 5] 흡수탑에서의 온도 분포

[Fig. 5] Temperature profile in an absorber

그림 6에는 탈거탑에서의 온도분포를 나타내었다. 그림 6에 의하면 상부 응축기에서는 냉각수를 이용하여 냉각이 가능한 온도인 45 °C까지 온도를 떨어뜨렸으면 탑 상부의 온도는 101.0 °C로써 상부의 운전압력인 0.10 barG의 압력에서 수분과 이산화탄소가 기상류로 함께 동반하여 응축기로 주입된 후에 수분만 응축된 후 탈거탑으로 환류된다. 한편 45 °C 조건에서도 응축되지 않는 수분이 존재하는데 이 양은 45 °C 온도 조건하에서 수분의 증기압 만큼이 이산화탄소 gas와 함께 탈거탑 탑상 증기류로 배출된다. 이는 간헐적으로 수분을 보충해 주면 된다.



[그림 6] 탈거탑에서의 온도 분포

[Fig. 6] Temperature profile in a stripper

표 7에는 본 연구에서 수행한 전산모사 및 흡수탑과 탈거탑에 대한 packing 사이징 결과를 요약하였다. 흡수탑과 탈거탑 모두 random packing을 사용하였으며, 흡수탑의 경우에는 직경이 102.3 mm와 높이는 3,900 mm를 탈거탑의 경우에는 직경이 202.7 mm를 높이는 4,800 mm로 사이징됨을 알 수 있었다.

[표 7] 전산모사 및 흡수탑과 탈거탑 설계 결과 요약  
[Table 7] Simulation summary for an absorber and a stripper design

항목	결과
흡수탑 상부의 CO <sub>2</sub> 농도	0.43ppm by mole
Lean amine의 CO <sub>2</sub> 몰 loading	0.01216
Rich amine의 CO <sub>2</sub> 몰 loading	0.3623
Solvet to feed molar ratio	4.652
Condenser heat duty at stripper	-36,700 kcal/hr
Reboiler heat duty at stripper	42,600 kcal/hr
Reboiler heater capacity	49.5 kW
Packing type	NMTP (random)
Absorber diameter	102.3 mm
Stripper diameter	202.7 mm
Absorber packing height	3,900 mm
Stripper packing height	4,800 mm

### 3. 결론

본 연구에서는 GTL 공정 중에서 개질 반응과 Fischer-Tropsch 반응에 의한 석유 유분을 생산하는 공정 중에서 개질 반응 생성물 중에서 이산화탄소를 제거하기 위한 공정에 대한 전산모사를 수행하였으며 그 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 이산화탄소 제거를 위해서 표 1에 나타난 여러 가지 종류의 아민 수용액 중에서 DEA 30wt% 수용액을 사용하였으며, 흡수탑과 탈거탑에 대한 직경과 탑의 높이에 대한 사이징 작업을 수행하였다.
2. 원료가스에 대한 lean amine의 몰 유량비가 4.652일 때 합성가스 중의 이산화탄소 함량이 0.43 몰 ppm으로 제품 사양 값인 100 몰 ppm보다 매우 낮음을 알 수 있었으며, lean amine의 CO<sub>2</sub> 몰 loading은 0.01216으로써 사양 값이 0.015보다 낮았으며, rich amine의 CO<sub>2</sub> 몰 loading은 0.3623으로써 사양 값이 0.4보다 낮음을 알 수 있었다.
3. 전산모사 결과 흡수탑의 경우 직경이 102.3 mm, 높이는 3,900 mm를 탈거탑의 경우 직경이 202.7 mm를 높이는 4,800 mm로 사이징되었다.

### 사용기호

$T$  : absolute temperature

$K$  : chemical reaction equilibrium constant for ionic

components

$C_1$ ,  $C_2$  and  $C_3$  : coefficients in chemical reaction constant expression

## References

- [1] Burton, H. Davis, and Mario, L. Occelli, "Advances in Fischer-Tropsch Synthesis, Catalysts, and Catalysis", Taylor and Francis, 2010.
- [2] Andre, S. and mark, D., "Fischer-Tropsch Technology", Elsevier Science & Technology Books, 2004.
- [3] Rahimpour, M.R., Mirvakili, K., and Moghtaderi, B., "A comparative study between a fluidized-bed and a fixed-bed water perm-selective membrane reactor with in-situ H<sub>2</sub>O removal for Fischer-Tropsch synthesis of GTL technology", Journal of Natural Gas Science and Engineering, vol.3, pp. 484-495, 2011.
- [4] Rahimpour, M.R., and Mirvakili, A., Paymoon, K., "A novel water perm-selective membrane dual-type reactor concept for Fischer-Tropsch synthesis of GRL (gas to liquid) technology", Energy, vol. 36, pp. 1223-1235, 2011.
- [5] Juan, A.C., Fabio, B.P., Jose, M.C., Eduardo, F., Lisiane, V., and Fabio, B., "Syngas production by autothermal reforming of membrane on supported platinum catalyst", Applied Catalyst, vol. 334, pp. 259-267, 2008.
- [6] Jorge, M.P., Cavid, V.W. and Cary, T.R., "Modeling CO<sub>2</sub> Capture with Aqueous Monoethanolamine", Energy Procedia, vol.1, pp. 1171-1178, 2009.
- [7] Alie, C.L., Backham, E.C., Douglas, P.L., "Simulation of CO<sub>2</sub> capture using MEA scrubbing: a flowsheet decomposition method", Energy Conversion and Management, vol. 46, pp. 475-487, 2005.
- [8] Moussa, D, Christophe, C., Carmen, J., Scott, N., and Domonique, R., "Acid gas partial pressure above a 50wt% aqueous methyldiethanolamine solution: Experimental work and modeling", Fluid Phase Equilibria, vol. 289, pp. 99-109, 2010.
- [9] Kohl A., and Nielsen, R., "Gas Purification", Gulf Publishing, 1997.
- [10] Mandal, B.P., and Nandyopadhyay, S.S., "Absorption of carbon dioxide into aqueous blends of 2-amino-2methyl-1-propanol and monoethanolamine", Chemical Engineering Science, vol. 61, pp. 5440-5447, 2007.
- [11] Arthur, J.K., and William, R.P., "Fundamentals of natural gas processing", Taylor and Francis, 2006.
- [12] Kent, R.L., and Eisengurg, B., "Better Data for Amine Treating", Hydrocarbon Processing, Feb., pp. 87-90, 1976.
- [13] Nasrifar, K. and Tafassol, A.H., "Acid gas/Aqueous Ethanolamine Solution System Reversible Reactions", I&ECR, vol. 49, pp. 7620-7631, 2010.
- [14] Gerald L. Kaes, "Refinery Process Modeling", Kaes Consulting, 2008.
- [15] Cho, J.H., Park, J.K., and Kim, S.T., "Chemical Process Simulation Using PRO/II with PROVISION", Ajin Publishing, 2003.

### 조 정 호 (Jungho Cho)

[정회원]



- 1988년 2월 : 한양대학교 공과대학 화학공학과 (공학사)
- 1991년 8월 : 한국과학기술원 화학공학과 (공학석사)
- 1998년 2월 : 서울대학교 공과대학 화학공학과 (공학박사)
- 1991년 1월 ~ 1997년 2월 : 대림산업(주) 공정부 과장
- 1997년 3월 ~ 2000년 2월 : 경인여자대학 산업환경공학부 전임강사
- 2000년 3월 ~ 2008년 2월 : 동양대학교 공과대학 생명화학공학과 조교수
- 2008년 3월 ~ 현재 : 공주대학교 화학공학부 부교수

<관심분야>

열역학, 공정 Simulation

### 이 지 환 (Jihwan Lee)

[정회원]



- 1994년 8월 : 미 미네소타주립대학교 자연과학대학 화학과 (이학석사)
- 1997년 2월 : 미 인디애나 퍼듀대학교 이과대학 화학과 (이학박사 수료)
- 2009년 2월 ~ 현재 : 동국대학교 공과대학 화학공학 박사과정
- 1997년 3월 ~ 현재 : 경인여자대학 산업환경공학부 조교수

<관심분야>

유체역학, 공정 Simulation