

## DME 생산공정에서 노말 메틸 피로리돈(N-Methyl-2-Pyrrolidone) 용매를 이용한 이산화탄소 제거공정 연구

정종태<sup>†</sup>, 노재현, 조정호\*

공주대학교 화학공학부  
331-717 충남 천안시 서북구 부대동 275번지  
<sup>†</sup>한국가스공사 연구개발원  
406-840 인천광역시 연수구 송도동 264번지

(2012년 8월 30일 접수; 2012년 10월 18일 수정본 접수; 2012년 10월 24일 채택)

## A Study for Carbon Dioxide Removal Process Using N-Methyl-2-Pyrrolidone Solvent in DME Production Process

Jongtae Jung<sup>†</sup>, Jaehyun Roh, and Jungho Cho\*

Department of Chemical Engineering, Kongju National University  
275, Budae-dong, Seobuk-gu, Cheonan, Choongnam 331-717, Korea  
<sup>†</sup>KOGAS Research and Development  
264, Sondo-dong, Yeonsu-gu, Incheon 406-840, Korea

(Received for review August 30, 2012; Revision received October 18, 2012; Accepted October 24, 2012)

### 요 약

본 연구에서는 디메틸에테르(dimethyl ether, DME) 생산 공정에 포함되어 있는 이산화탄소 제거공정에서 이산화탄소 제거용 용매로써 노말 메틸 피로리돈(N-methyl-2-pyrrolidone, NMP)수용액을 사용하는 공정에 대한 전산모사를 수행하였다. 한편, 이산화탄소 제거공정을 모사하기 위해서 Invensys 사의 PRO/II with PROVISION 9.1을 사용하였으며, 열역학 모델식은 NRTL 액체활동도계수 모델식과 Soave-Redlich-Kwong 상태방정식을 사용하였다. 그리고 기체 성분들의 NMP 용매에 대한 용해도 추산을 위해서 헨리의 법칙을 추가적으로 사용하였다. NRTL 액체 활동도계수 모델식의 이성분계 상호작용 매개변수를 결정하기 위하여 상평형 실험 데이터의 회귀분석을 수행하였으며 결정된 매개변수의 정확성은 실험 데이터와의 비교를 통해 검증하였다. 또한 재비기의 열 소모량을 최소화시키기 위한 최적의 원료 투입단 위치를 결정하였다.

**주제어** : 디메틸에테르, 노말 메틸 피로리돈 용매, 이산화탄소

**Abstract** : In this study, simulation works have been performed for the CO<sub>2</sub> removal process contained in the DME production process using NMP (N-methyl-2-pyrrolidone) as a solvent. PRO/II with PROVISION release 9.1 at Invensys was used as a chemical process simulator and NRTL activity coefficient model with Henry's law option and Soave-Redlich-Kwong equation of state were used for thermodynamic models. For the determination of the binary interaction parameters in NRTL model, regression works have been performed to match the experimental thermodynamic data. Optimal feed tray location which minimizes the reboiler heat duty was determined.

**Keywords** : Dimethyl ether, N-methyl-2-pyrrolidone solvent, Carbon dioxide

### 1. 서 론

디메틸에테르(dimethyl ether, DME)는 천연가스뿐만 아니라 석탄과 바이오매스부터 생산되는 합성가스로부터 직접합성 또는 메탄올을 탈수해서 제조하는 간접합성 방법으로 생산이 가

능하다[1,2]. 그리고 DME는 물성이 액화석유가스(liquified petroleum gas, LPG)와 유사하여 기존의 LPG 유통 인프라구조를 이용하여 저렴한 비용으로 수송용, 가정용 및 상업용으로 보급이 가능한 연료이다. Figure 1에는 천연가스로부터 합성가스를 생산해내고 합성가스로부터 DME를 생산하는 공정의 개략도를 나타내었다. 이러한 DME 생산기술의 가장 중요한 측면의 하나로 공정 중에 이산화탄소의 농도를 조절하는 것이다. 특히 DME 합성 반응기로 유입되는 원료 중에 이산화탄소가 3.0 mol% 이상이 포함될 경우 DME 생산성이 급격히 떨어지는

\* To whom correspondence should be addressed.

E-mail: jhcho@kongju.ac.kr

doi:10.7464/ksct.2012.18.4.347

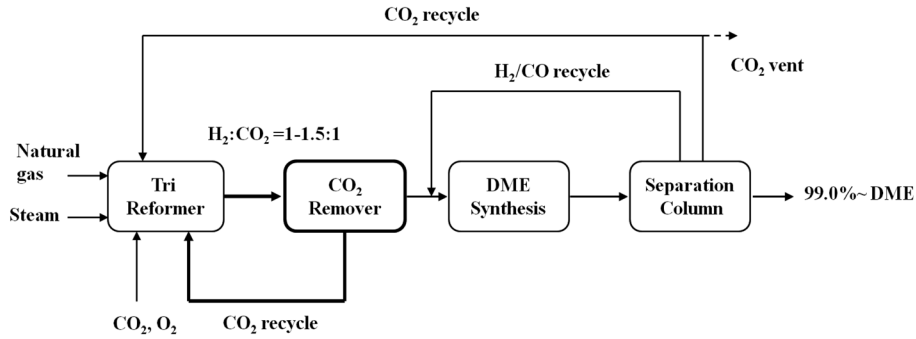


Figure 1. DME manufacture process.

문제가 발생된다. 그리고 8.0 mol% 이상이 포함될 경우에는 DME 생산성 저하 뿐만 아니라 미 반응된 합성가스의 유량이 증가되면서 DME 합성반응기 후단공정인 DME 분리정제 영역에서 정상 상태를 벗어난 운전이 전개될 수 있다. 따라서 DME 합성반응기로 유입되기 전에 이산화탄소는 반드시 제거되어야 한다[3,4]. 이러한 이유로 삼중개질반응기(tri-reformer)에서 생성된 혼합물은 DME 합성반응기로 유입되기 전에 이산화탄소 제거공정(CO<sub>2</sub> removal section)에서 원료 중에 포함되어 있는 이산화탄소를 99.0% 정도 제거하게 된다.

Table 1에는 한국가스공사에서 일일 10 톤 DME 생산기준의 데모플랜트(demo plant)에서 이산화탄소 제거공정으로 유입되는 원료조성 및 유량을 나타내었다. 유입되는 기체의 총 유량은 79.78 kmol/h가 되며 이 중에서 일산화탄소와 수소의 유량은 거의 1:1 비율로 각각 32.31 kmol/h와 35.26 kmol/h가 된다. 그리고 이산화탄소의 유량은 11.14 kmol/h로 함량은 약 13.96 mol% 정도가 된다.

한편, 이산화탄소 제거공정에서 흡수제의 선정은 DME 생산 플랜트 건설비용 및 운전비용 면에서 매우 큰 영향을 차지하며 공정의 효율성 면에서도 반드시 고려해보아야 할 문제인데 본 연구에서는 이산화탄소 흡수제로써 NMP (N-methyl-2-pyrrolidone)를 사용하는 공정을 모델링하고 장치 수치와 유지

Table 1. Feed stream information

Component	kmol/h	Mol%
CH <sub>4</sub>	0.92	1.15
CO <sub>2</sub>	11.14	13.96
H <sub>2</sub>	35.26	44.20
CO	32.31	40.50
H <sub>2</sub> O	0.15	0.19
Total flow (kmol/h)	79.78	100.00
Temperature (K)	303.15 (30 °C)	
Pressure (kPa)	6,000.00	

관리비용을 도출하였다.

NMP는 메탄올과 같이 이산화탄소에 대한 용해도가 크면서 물보다도 증기압이 낮기 때문에 이산화탄소와의 상대휘발도 차이가 크게 난다. 그래서 단순한 감압을 통해서도 NMP 용매의 큰 손실없이 NMP 용매에 녹아 있던 이산화탄소를 분리해 낼 수가 있다. 따라서 본 연구에서는 NMP 용매를 사용하여 이산화탄소를 흡수한 후 연속적인 2개의 감압 플래시 드럼 (flash drum)과 323.15 K의 공기를 사용하는 탈거탑 1개를 이용하여 NMP 용매에 녹아 있던 이산화탄소를 99.99% 이상 제

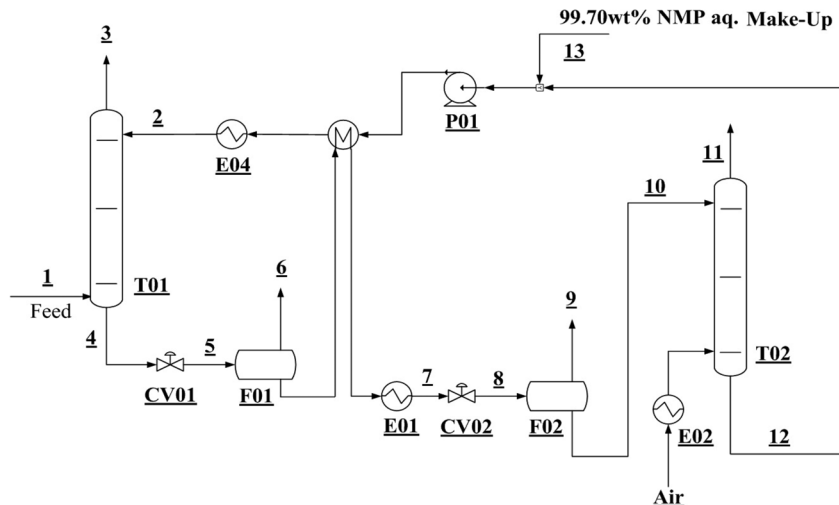


Figure 2. The schematic diagram for the CO<sub>2</sub> capture process using NMP solvent.

거하는 공정을 모델링하였다.

Figure 2에는 이러한 공정을 도시하였다. Figure 2를 보면 원료는 흡수탑 하부로 유입되고 NMP 용매는 프로판 냉동 사이클에 의해서 충분히 냉각된 후 흡수탑 상부로 주입된다. 그리고 흡수탑 하부로 유출되는 NMP 용매는 2개의 감압 플래시 드럼과 1개의 탈거탑을 거친 후, 공정 중에 손실된 NMP 용매를 보충하는 용매 보충 설비(make-up, No. 13)를 통해 용매를 보충하여 다시 흡수탑으로 재순환되는 사이클로 이루어져 있다. 여기서 보충하는 NMP 용매의 양은 흡수탑(T01) 상부 스트림(No. 3)과 첫 번째와 두 번째 감압 플래시 드럼 상부 스트림(No. 6, 9) 그리고 탈거탑 상부 스트림(No. 11)에서 운전 중에 손실되는 수분과 NMP 양만큼을 보충되도록 하였으며 보충되는 NMP 용매의 순도는 탈거탑의 공기 유량을 통해 공업용 순도인 99.70 wt%가 되도록 조절하였다.

## 2. 이론

본 공정을 모델링하기 위하여 Invensys사의 PRO/II with PROVISION 9.1[5]을 사용하였으며 열역학 모델식은 액상에 대해서는 물과 NMP 사이의 비이상성을 해석하기 위해서 NRTL 액체 활동도계수 모델식[6]을 사용하였으며 기상에 대해서는 고압상태에서의 비이상성을 해석하기 위해서 SRK 상태방정식[7]과 Twu et al.[8]가 제안한 alpha function[8]을 사용하였다. 그리고 NRTL 액체 활동도계수 모델 식만으로는 구현이 어려운 일산화탄소(CO), 수소(H<sub>2</sub>), 이산화탄소(CO<sub>2</sub>), 메탄(CH<sub>4</sub>)과 같은 가스성분들이 NMP 및 물과 같은 액체 용매에 용해되는 용해도를 설명하기 위해서 헨리 법칙(Henry's law)을 추가하여 사용하였다. 식 (1)에는 NRTL 액체 활동도 모델식을 나타내었다.

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

위 식의  $\tau_{ij}$ 와  $G_{ij}$ 는 식 (2)와 (3)과 같이 나타낼 수 있다.

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

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

위의 식에서 온도  $T$ 는 절대온도이며, NRTL 모델식의 경우 각각의 이성분계에 대해서 온도 의존 항까지 포함하면  $a_{ij}$ ,  $a_{ji}$ ,  $b_{ij}$ ,  $b_{ji}$  및  $\alpha_{ij}$ 의 다섯 개의 상호작용 매개변수를 가진다. Table 2에는 PRO/II에 내장되어 있는 물과 메탄올에 대한 NRTL의

**Table 2.** NRTL binary interaction parameters for each binary pair

Component I	Component J	$a_{ij}$ , $a_{ji}$	$b_{ij}/T$ , $b_{ji}/T$	$\alpha_{ij}$
NMP	Water	0.000000 0.000000	288.7620 -120.5810	0.3055

상호작용 매개변수를 나타내었다.

한편 식 (4)에는 기상에 대해 적용한 SRK 상태방정식을 나타내었다.

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a\alpha}{V(V+b)} \quad (4)$$

여기서,  $a$ 와  $b$ 는 각각 에너지 매개변수(energy parameter)와 사이즈 매개변수(size parameter)에 해당하는데 이는 식 (5)와 (6)과 같이 임계온도와 임계압력의 함수로 나타낼 수 있다.

$$a_i = 0.42747 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad (5)$$

$$b_i = 0.08664 \frac{RT_c}{P_c} \quad (6)$$

그리고 SRK 상태방정식에서  $\alpha$ 는 온도에 따른 순수성분들의 증기압을 잘 추산하기 위해 만든 알파 함수식(alpha function)인데 본 공정과 같이 수소를 다량으로 함유하고 있고 고온 공정인 경우에는 오리지널 Soave의 식은 실제와는 다른 상 거동을 나타내며 많은 오차를 발생시키므로 본 연구에서는 식 (7)과 같이 Twu et al.[8] 등이 제안한 다른 형태의 알파 함수식을 사용하였다.

$$\alpha = T_r^{M(M-1)} \exp[L(1 - T_r^{MN})] \quad (7)$$

위의 식 (7)에서  $L$ ,  $M$ 과  $N$ 은 순수성분의 온도에 따른 증기압을 잘 추산하기 위해 각 성분마다 고유한 값으로 정의된 계수들이며  $T_r$ 은 환산온도이다. Table 3에는 각각의 순수성분들에 대한  $L$ ,  $M$ 과  $N$  값들을 나타내었다.

또한 혼합물에 대해서 SRK 상태방정식을 적용하기 위하여 다음의 식 (8)에서 (10)과 같은 혼합규칙을 적용하였다.

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij} \quad (8)$$

$$b = \sum_i x_i b_i \quad (9)$$

$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) \quad (10)$$

**Table 3.** Coefficients in alpha function

Component	L	M	N
CH <sub>4</sub>	0.1195	0.9040	0.0000
CO <sub>2</sub>	0.2047	0.8197	0.0000
H <sub>2</sub>	0.9267	4.2324	0.1200
CO	0.0746	0.8722	2.2635
H <sub>2</sub> O	0.3846	0.8700	1.9637
NMP	0.6291	0.9234	1.6346

**Table 4.** Soave-Redlich-Kwong EOS binary interaction parameter

i	j	$k_{ij}$
CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	0.0919
CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub>	0.0160
CH <sub>4</sub>	CO	0.0300
CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O	0.5000
CH <sub>4</sub>	NMP	0.0945
CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	-0.1622
CO <sub>2</sub>	CO	-0.0300
CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	0.2100
CO <sub>2</sub>	NMP	0.0030
H <sub>2</sub>	CO	0.0900
H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	0.5630
H <sub>2</sub>	NMP	0.1648
CO	H <sub>2</sub> O	0.2000
CO	NMP	0.0208

위 식 (10)에서  $k_{ij}$ 는 순수성분 'i'와 'j'의 각각의 에너지 매개변수(energy parameter)에 대한 기하평균 값으로부터 벗어나는 편차를 보정하기 위해서 도입된 이성분계 상호작용 매개변수(binary interaction parameter)이다. 이성분계 상호작용 매개변수 값인  $k_{ij}$ 는 기액 상평형 실험 데이터를 회귀 분석하여 결정할 수 있다. 따라서 본 연구에서는 PRO/II에 이성분계 상호작용 매개변수가 내장되어 있지 않은 CH<sub>4</sub>-NMP, H<sub>2</sub>-NMP, CO-NMP와 같은 이성분계들에 대해서는  $k_{ij}$ 값을 결정하기 위해서 관련 실험 데이터가 있는 문헌자료들을 수집하고 Britt and Luecke[9]가 제안한 알고리즘과 Maximum-likelihood 목적함수를 사용하여 회귀분석을 통해 새롭게 결정하였다. Table 4에는 본 연구에서 사용되어진 SRK 상태방정식의 이성분계 상호작용 매개변수  $k_{ij}$ 값을 나타내었다.

그리고 식 (11)에는 온도와 압력에 함수로 표현한 헨리 모델 식을 나타내었다. 이 식에서 사용된 온도는 절대온도 단위이며 압력은 atm 단위이다.

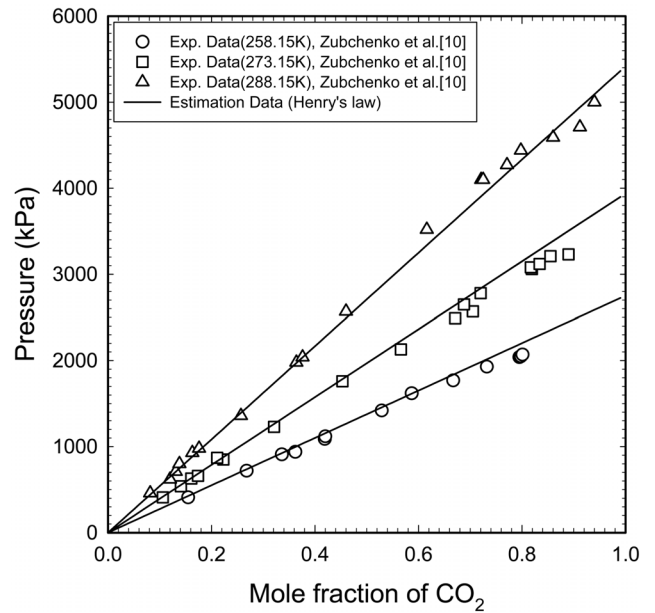
$$\ln H = C_1 + \frac{C_2}{T} + C_3 \ln T + C_4 P \quad (11)$$

한편, PRO/II에 헨리 상수가 내장되어 있지 않은 용질과 용매의 이성분계 쌍에 대해서는 회귀분석을 통해 새롭게 정의하였다. 특히 저온 상태의 NMP로부터 정확한 이산화탄소의 흡수량을 추산하기 위하여 관련 온도범위에 해당하는 실험 데이터를 문헌자료를 통해 수집하고 회귀분석을 통해 NMP와 이산화탄소에 대한 헨리 상수를 새롭게 결정하였다. Table 5에는 각각의 용질과 용매 이성분계 쌍에 대한 헨리 상수들을 나타내었다.

그리고 Figure 3에는 NMP와 이산화탄소에 대해서 새롭게 결정한 헨리 상수의 정확성을 검증하기 위하여 문헌 자료를 통해 수집한 실험 데이터 값과 추산한 결과 값에 대한 비교를 나타내었다.

**Table 5.** Henry constants

Comp i	Comp j	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	111.7950	-4881.3200	-14.7884	3.6000E-04
H <sub>2</sub>	NMP	6.1806	784.6900	0.0000	0.0000
CO	H <sub>2</sub> O	162.0540	-7847.1600	-21.8994	1.0000E-04
CO	NMP	76.6742	-2830.9703	-10.3970	0.0000
CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	150.3300	-8498.7200	-20.0841	7.4000E-04
CO <sub>2</sub>	NMP	14.1980	-1859.9000	-0.66470	0.00000
CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O	165.2740	-8132.2300	-22.3559	1.4600E-04
CH <sub>4</sub>	NMP	6.2115	-3.2520	0.1229	0.0000



**Figure 3.** Binary isothermal experimental data for carbon dioxide-NMP and its prediction with Henry's law.

### 3. NMP 용매를 이용한 이산화탄소 제거 공정 모사

#### 3.1. 흡수탑의 모델링

Figure 2의 공정도에 의하면 이산화탄소를 포함한 원료가스는 흡수탑(absorber) 하부로 주입되고 NMP 용매는 프로판 냉동 사이클에 의해서 냉각된 후 흡수탑 상부로 주입된다. 흡수탑에서는 NMP 용매와 원료가스가 서로 향류로 접촉하면서 원료가스 중에 함유되어 있는 이산화탄소를 NMP 용매가 선택적으로 흡수하고 탑하부로 유출되게 된다. 본 연구에서는 흡수탑으로 주입되는 NMP 용매의 순도를 결정하기 위하여 NMP 용매 농도에 따른 운전 중에 소모되는 에너지를 비교하였다. 여기서 에너지에 대한 추산은 가열기(heater)와 냉각기 그리고 펌프의 전력 소모량을 합한 것으로 가정하였다. 가열기는 이산화탄소가 다량 포함된 용매(stream No. 4)를 두 번째 감압하기 전 313.15 K까지 가열시키는 가열기(E01)와 상온의 산소를 323.15 K로 가열시키기 위한 가열기(E02) 이렇게 2기가 존재한다. 이들 가열기에 대해서는 전기에너지로 가동되는 것으로 가정

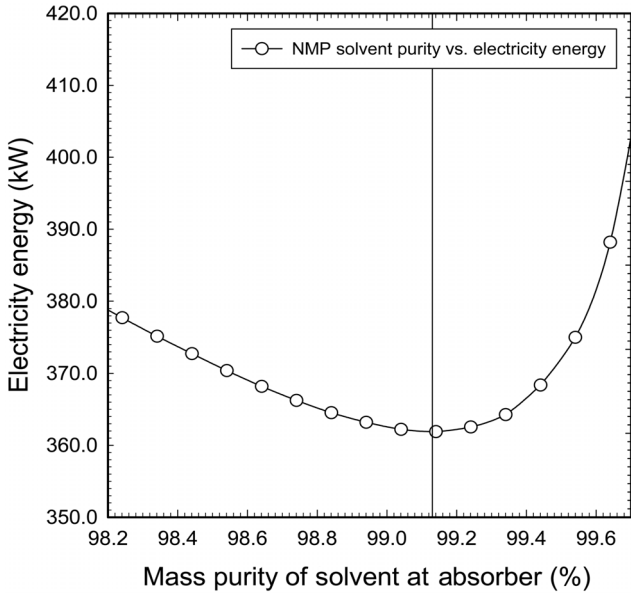


Figure 4. Optimization of solvent purity at Absorber which minimizes the electricity energy.

하여 효율 38.00%를 적용한 전력소모량을 계산하여 적용하였다. 그리고 프로판 냉각기(E04)에 대해서는 냉동 사이클에서 소요되는 압축기의 전력소모량을 적용하였으며, 이때 압축기 효율은 70.00%로 가정하였다. 마지막으로 펌프의 경우는 효율 60.00%로 가정한 전력소모량을 적용하여 그 결과를 Figure 4에 나타내었다. Figure 4에 의하면 흡수탑으로 주입되는 NMP 용매의 순도가 99.00~99.20 정도가 되었을 때 공정의 에너지 소모량에 있어 가장 효율적임을 알 수 있었다. 따라서 본 연구에서는 탈거탑을 지나 용매 보충설비(make-up)를 통해 흡수탑으로 주입되는 NMP 용매의 순도는 99.10 wt%가 되도록 조절하였다.

그리고 용매의 공급온도는 프로판 냉동 사이클을 이용하는 것으로 가정하여 253.15 K로 정하였으며 흡수탑 상부의 운전 압력은 원료 압력보다 200 kPa이 낮은 5,800 kPa로 고정하였다. 그리고 흡수탑의 이론단수는 일반적인 흡수탑 단수로써 적절한 6단으로 고정시켰으며 흡수탑의 단 효율은 30.00% 기준으로 설계하였다. 흡수탑의 단 효율은 설계회사에 따라 적용 기준치가 달라지나 대부분 25.00~33.00% 범위에서 선정되어진다. 그 밖에 흡수탑 설계 조건에 대해서는 Table 6에 나타내었다.

한편 흡수탑에서 변화시킬 수 있는 조절변수는 NMP 용매의 순환유량인데 이는 이산화탄소를 흡수탑 하부로 원료대비 99.00% 제거하는 유량으로 결정하였다. Figure 5에는 용매의 순환유량에 대해서 이산화탄소의 원료대비 탑하부로의 제거율을 나타내었다. Figure 5에 의하면 253.15 K의 99.10 wt% NMP 용매를 사용하여 이산화탄소를 원료대비 99.00% 제거하기 위해서 필요한 유량은 72.79 kmol/h로 계산되었다.

3.2. 감압 플래시 드럼과 이산화탄소 탈거탑 전산 모사

흡수탑 하부 유출되는 이산화탄소가 다량 포함된 용매는 2

Table 6. Design conditions for CO<sub>2</sub> absorber

Column	CO <sub>2</sub> absorber
Theoretical stage number	6
Solvent feeding temperature to absorber (K)	253.15
Column top pressure (kPa)	5,800.00
Column bottom pressure (kPa)	5,900.00
CO <sub>2</sub> removal efficiency <sup>a</sup> (%)	99.00
Stage efficiency (%)	30.00
Internal type	valve tray
Tray spacing (mm)	609.60

<sup>a</sup> [1-(amounts of CO<sub>2</sub> in treat gas/amounts of CO<sub>2</sub> in feed gas)]×100%

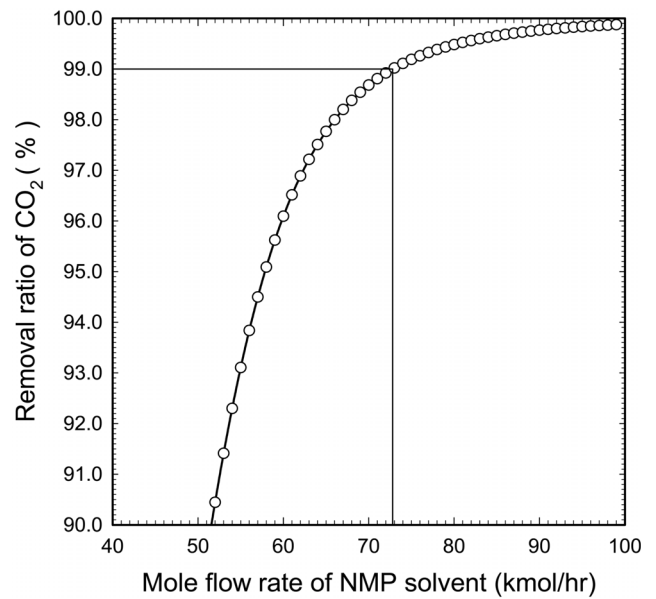


Figure 5. Removal efficiency of carbon dioxide at absorber with various flow rate of solvent (99.10 wt% NMP aq.).

개의 감압 플래시 드럼과 중간에서 313.15 K까지 가열시키는 가열을 통해 NMP 용매에 녹아 있던 이산화탄소를 89.30% 정도 제거하게 되고 탈거탑을 통해 100.00%가까이 제거하게 된다. 본 연구에서는 감압 플래시의 압력 강하를 식 (12)에 의해서 결정하였다. 이 식에 의하여 흡수탑 하부에서 나가는 스트림의 압력은 5,000 kPa에서 첫 번째 밸브를 통해 963 kPa까지 감압되고, 두 번째 밸브를 통해 160 kPa까지 감압이 된다.

$$\left(\frac{P_d}{P_s}\right)^{1/n} = \text{압축비} \tag{12}$$

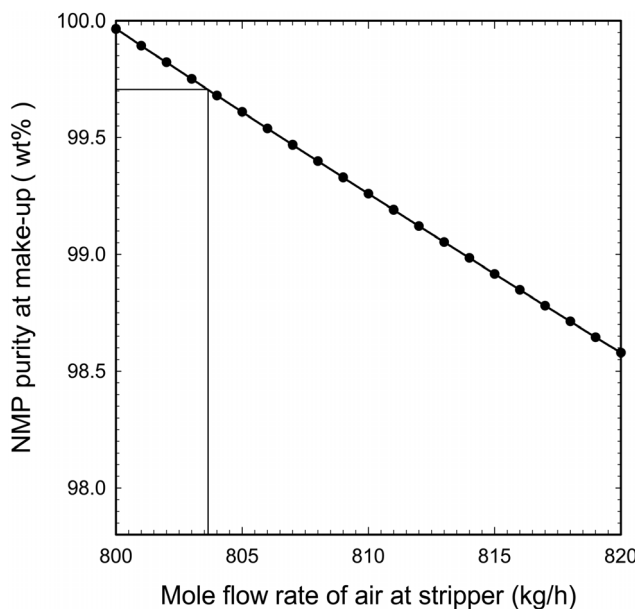
한편 2개의 감압 플래시와 열교환기를 통해 89.30%까지 이산화탄소가 제거된 NMP 용매는 탈거탑의 상부로 도입된다. 그리고 탈거탑 하부에서는 323.15 K까지 가열된 공기가 주입되어 NMP 용매에 녹아있던 이산화탄소를 탑상부로 거의 대부분 제거하고 수분도 소량 탑상부로 제거하게 된다.

**Table 7.** Design conditions for CO<sub>2</sub> stripper

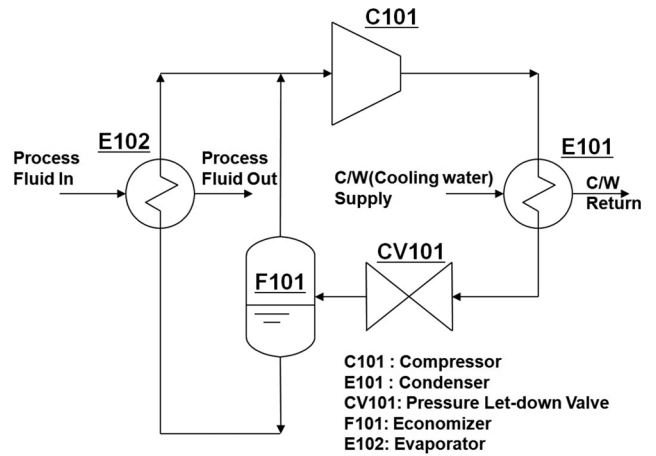
Column	CO <sub>2</sub> stripper
CO <sub>2</sub> Stripper top Pressure (kPa)	120.00
Theoretical stage number	5
Target CO <sub>2</sub> removal efficiency (%)	100.00
Air heater outlet temperature (K)	323.15
Internal type	valve tray
Stage efficiency (%)	30.00
Tray spacing (mm)	609.60

본 연구에서는 이러한 탈거탑의 운전 압력을 대기압보다 약간 높은 120.00 kPa 고정하였으며, 이론단수는 5단으로 고정시켰다. 또한 탈거탑의 단 효율은 흡수탑과 동일하게 30.00% 기준으로 설계하였다. 그 밖에 탈거탑 설계조건에 대해서는 Table 7에 나타내었다.

한편, 탈거탑에서 변화시킬 수 있는 조절변수는 323.15 K 공기의 주입유량인데 이 양은 탈거탑 상부로 나가는 수분양을 결정하여 운전 중에 용매 보충 설비를 통해 보충해야 할 NMP 용매의 순도를 결정하게 된다. 따라서 본 연구에서는 탈거탑에서 50 °C 공기의 주입유량을 용매 보충 설비로 보충되는 NMP 용매의 순도가 공업용 순도에 해당하는 99.70 wt%가 되도록 하기 위한 유량으로 결정하였다. Figure 6에는 탈거탑에서 50 °C 공기의 주입유량에 따른 용매 보충 설비에서 보충되는 NMP 용매의 순도변화를 나타내었다. Figure 6에 의하면 용매 보충 설비로 보충되는 NMP 용매의 순도가 공업용 순도인 99.70 wt%가 되도록 하기 위해서 탈거탑 하부로 주입해야 할 323.15 K 공기의 유량은 803.65 kg/h로 계산되었다.



**Figure 6.** Purity of NMP solvent at make-up equipment with various air feeding rate to CO<sub>2</sub> stripper.



**Figure 7.** A schematic diagram for refrigeration cycle using propane as a refrigerant.

**3.3. 프로판 냉동 사이클의 모델링**

99.10 wt%의 NMP 용매의 공급온도를 297.25 K에서 253.15 K로 낮추기 위해서는 냉동 사이클의 가동이 필수적이다. 증기 재압축을 이용한 냉동 사이클에 대한 개념도는 Figure 7에 나타내었다.

Figure 7에 의하면 프로판 냉매는 압축기를 통해 저압 상태에서 고압으로 압축되어진 후 응축기에 의해서 318.15 K까지 냉각 및 응축되어진다. 이때 압축기 후단의 압력은 318.15 K에서 프로판의 기포점 압력과 같게 된다. 그리고 응축기 후단의 액화된 냉매는 줄-톱슨 팽창 밸브에 의해서 충분히 낮은 온도까지 떨어지게 되는데 본 연구에서는 냉동 사이클 내부로 외부 공기가 유입되는 것을 방지하기 위해 팽창되는 압력을 상압보다 조금 높은 130.00 kPa로 정하였다. 따라서 프로판 냉매의 온도는 줄-톱슨 팽창 밸브에서 130.00 kPa까지 팽창되었을 때의 떨어지는 온도가 된다. 한편, 냉매는 줄-톱슨 팽창 후에 기상

**Table 8.** Computer simulation results for refrigeration cycle

Item	Result
Evaporator heat duty ( $\times 10^6$ kcal/h)	0.50
Compressor discharge pressure (kPa)	1,588.50
Expansion valve outlet pressure (kPa)	130.00
Refrigerant temp. at Expansion valve outlet (K)	236.88
Refrigerant feeding rate to evaporator (kg/h)	1,187.46
Total refrigerant circulation rate (kg/h)	2,366.18
Compressor power consumption, ( $\eta = 0.7$ ) (kW)	117.44
Condenser heat duty ( $\times 10^6$ kcal/h)	0.92
Cooling water supply (K)	303.15
Cooling water return (K)	313.15
Cooling water consumption (kg/h)	21,976.44

과 액상이 동시에 존재하게 되는데 기-액 분리기에 의해서 기상과 액상을 분리하게 된다. 여기서 분리된 기상은 압축기 전단으로 보내지고 액상류만을 증발기로 보내서 프로판의 잠열을 통해 냉동 효과를 얻어내게 된다. Table 8에는 본 공정에 필요한 냉동 사이클의 조업 조건과 조업 결과를 요약하였다.

#### 4. 결론

본 연구에서는 NMP 용매를 사용하여 DME 생산 공정 중에 합성가스 개질반응기 후단에서 나오는 이산화탄소를 원료대비 99.00% 제거하는 공정을 Invensys 사의 PRO/II with PROVISION 9.1 사용하여 모델링하였다. 한편 정확한 모델링을 위해서 이산화탄소와 NMP 사이의 헨리 상수를 회귀분석을 통해 새롭게 결정하였으며 결정된 파라메타의 정확성은 실험 데이터와의 비교를 통해 검증하였다. 그리고 공정 에너지 소모량을 최소화하기 위해서 용매의 최적 순환유량과 조성 그리고 탈거탑의 공기 주입유량 등을 결정하여 공정 최적화를 수행하고 공정 유틸리티 소모량과 장치사이징 결과를 도출하였다. 이러한 결과는 Table 9에 나타내었다. Table 9를 보면 공정에서 2기의 가열기 E01과 E02에서 소요되는 열량은 각각  $0.27 \times 10^6$  kJ/h와  $0.04 \times 10^6$  kJ/h이며 프로판 냉각기에서 소요되는 열량은  $0.50 \times 10^6$  kJ/h이다. 그리고 흡수탑과 이산화탄소 탈거탑의 디자인되어진 컬럼의 직경은 각각 1,219.80, 762.00 mm이었으며 탑의 높이는 각각 17.37 m, 18.68 m로 계산되었다.

#### 감사

본 연구는 국토해양부 LNG플랜트사업단의 연구비지원에 의해 수행되었습니다.

**Table 9.** Column simulation results summary

Column	CO <sub>2</sub> absorber	CO <sub>2</sub> stripper
Solvent feeding rate to absorber (kmol/h)	79.79	-
CO <sub>2</sub> removal ratio (%)	99.00 <sup>a</sup>	100 <sup>b</sup>
Column top temperature (K)	253.69	313.01
Column bottom temperature (K)	272.30	313.81
Air feeding rate to CO <sub>2</sub> stripper (kg/h)	-	803.65
Column diameter (mm)	1,219.80	762.00
Column height (m)	17.37	18.68
E01 heater heat duty ( $\times 10^6$ kJ/h)	0.27	
E02 heater heat duty ( $\times 10^6$ kJ/h)	0.04	
E04 refrigerator heat duty ( $\times 10^6$ kJ/h)	0.50	
P01 pump power consumption (kW)	18.6776	

<sup>a</sup>  $[1 - (\text{amounts of CO}_2 \text{ in top gas} / \text{amounts of CO}_2 \text{ in feed gas of absorber})] \times 100\%$

<sup>b</sup>  $[1 - (\text{amounts of CO}_2 \text{ in top gas} / \text{amounts of CO}_2 \text{ in feed gas of stripper})] \times 100\%$

#### 사용기호

- T : absolute temperature  
P : pressure  
R : gas constant  
V : total volume  
u : molar volume  
a : energy parameter  
b : size parameter  
T<sub>c</sub> : critical temperature  
P<sub>c</sub> : pressure  
T<sub>r</sub> : reduced temperature  
Z : compressibility factor  
k<sub>ij</sub> : binary interaction parameter  
N, M, and L : coefficients in alpha function  
C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub> and C<sub>4</sub> : henry constant  
x<sub>i</sub>, y<sub>i</sub> : mole fraction of component *i* for liquid and vapor phase, respectively  
a<sub>ij</sub> : energy parameter for component *i* and *j*  
b<sub>i</sub> : size parameter for component *i*  
f : fugacity  
P<sub>s</sub> : compressor suction pressure  
P<sub>d</sub> : compressor discharge pressure

#### 그리스 문자

- α : alpha function  
ω : acentric factor  
φ : fugacity coefficient  
η : compressor efficiency

#### 참고문헌

- Semelsberger, T. A., Borup, R. L., and Greene, H. L., "Dimethyl Ether (DME) as an Alternative Fuel," *J. Power Sources*, **156** (2), 497-511 (2006).
- Arcoumanis, C., Bae, C., Crookes, R., and Kinoshita, E., "The Potential of Dimethylether (DME) as an Alternative Fuel for Compression-ignition Engines: A Review," *Fuel*, **87**(7), 1014-1030 (2008).
- Choi, C. W., Cho, W. I., Baek, Y. S., and Row K. H., "Experimental Study on the Synthesis of Dimethyl Ether," *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **17**(2), 125-131 (2006).
- Mo, Y. G., Cho, W. I., and Baek, Y. S., "Development of Direct DME Synthesis Process," *J. Korean Inst. Gas.*, **14**(3), 41-45 (2010).
- Invensys, PRO/II with PROVISION Input Manual, Invensys, (2003).
- Renon, H., and Prausnitz, J. M., "Local Composition in Thermodynamic Excess Functions for Liquid Mixtures," *AIChE J.*, **14**(1), 135-144 (1968).

7. Soave, G., "Equilibrium Constants from a Modified Redlich-Kwong Equation of State," *Chem. Eng. Sci.*, **27**(6), 1197-1203 (1972).
8. 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**(10), 33-50 (1991).
9. Britt, H. I., and Luecke, R. H., "The Estimation of Parameters in Nonlinear Implicit models," *Technometrics*, **15**(2), 233-247 (1973).
10. Zubchenko, Y. P., Shskova, S. F., and Ladygina, O. P., "Solubility of Carbon Dioxide in N-methylpyrrolidinone under Pressure," *Khimicheskaya Promyshlennost*, **9**, 535-536 (1985).