

## DME 생산공정에서 메탄올을 이용한 이산화탄소 제거 공정 연구

조두희<sup>1</sup>, 노재현<sup>1</sup>, 김동선<sup>1</sup>, 조정호<sup>1\*</sup>  
<sup>1</sup>공주대학교 화학공학부

### A Study for Carbon dioxide Removal Process Using Methanol Solvent in DME Manufacture Process

Duhee Cho<sup>1</sup>, Jaehyun Rho<sup>1</sup>, Dong Sun Kim<sup>1</sup> and Jungho Cho<sup>1\*</sup>

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

**요약** 본 연구에서는 Dimethyl ether (DME) 생산 공정 중에 포함되어 있는 이산화탄소 제거를 위한 용매로써 메탄올 수용액을 사용하는 공정에 대한 전산모사를 수행하였다. 공정모사를 위하여 Aspen tech 사의 Aspen Plus release 7.3을 사용하였으며, 열역학 모델식으로는 PC-SAFT 모델식을 사용하였다. PC-SAFT 모델식에서 필요한 이성분계 상호작용 매개변수를 결정하기 위하여 실험 데이터를 수집하고 회귀분석을 통해 새롭게 결정하였으며, 결정된 매개변수의 정확성은 실험 데이터와의 비교를 통해 검증하였다. 한편, 이러한 모델식과 검증한 매개변수를 사용하여 공정을 모델링 하였으며 최적 순환유량과 운전압력 그리고 원료 투입단 등을 결정하여 공정 최적화를 수행하였다.

**Abstract** In this study, simulation works have been performed for the modeling of CO<sub>2</sub> removal process contained in the DME production process through an absorber-stripper system using methanol aqueous solution. Aspen Plus release 7.3 in AspenTech company was utilized as a simulation tool and PC-SAFT modeling equation of state was used as a thermodynamic model. Fitting parameters built-in PC-SAFT model was determined by regressing experimental data, predicted results using PC-SAFT model were compared with experimental data in order to verify the exactness of the thermodynamic model. Optimization works have been performed to reduce the utility consumptions using solvent circulation rate, column operating pressure and feed stage location as manipulated variables.

**Key Words** : Dimethyl ether, PC-SAFT, Methanol solvent, Carbon dioxide, Simulation, Optimization

#### 1. 서론

디메틸에테르(di-methyl ether, DME)는 천연가스뿐만 아니라 석탄과 바이오매스에서 생산되는 합성가스로부터 직접합성 또는 메탄올을 탈수해서 제조하는 간접합성 방법으로 생산이 가능하다[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.

Fig. 1에는 천연가스로부터 합성가스를 생산해내고 합성가스로 부터 DME를 생산하는 공정의 개략도를 나타내었다. 이러한 DME 생산 기술의 가장 중요한 측면의 하나로 공정 중에 이산화탄소의 농도를 조절하는 것이다. 특히 DME 합성 반응기로 유입되는 원료 중에 이산화탄소가 3 mol% 이상이 포함될 경우 DME 생산성이 급격히 떨어지는 문제가 발생될 수 있으며 8 mol%이상의 이산화탄소가 DME 합성반응기로 유입되면 DME 생산성 저하뿐만 아니라 미 반응된 합성가스의 유량이 증가되면서

본 연구는 국토해양부 LNG플랜트사업단의 연구비지원에 의해 수행되었습니다.

\*Corresponding Author : Jungho Cho(Kong Ju National Univ.)

Tel: +82-10-9918-9366 email: jhcho@kongju.ac.kr

Received January 23, 2013

Revised February 21, 2013

Accepted March 7, 2013

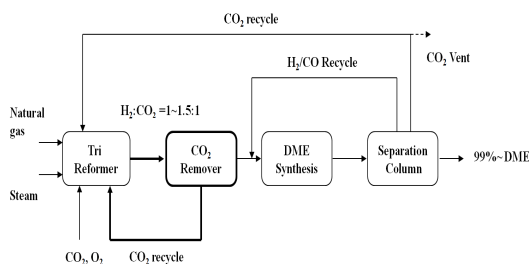
DME 합성반응기 후단공정인 DME 분리정제 영역에서 정상상태를 벗어난 운전이 전개됨으로 이산화탄소는 반드시 제거되어야 한다[3-4]. 이로 인해 삼중개질반응(tri-reformer)에서 생성된 혼합물이 DME 합성반응기로 유입되기 전 이산화탄소는 이산화탄소 제거 공정(CO<sub>2</sub> removal section)에서 99%정도 제거되어야 한다. 그리고 제거된 이산화탄소는 개질기로 재순환시켜 원료로 재사용되어진다. Table 1에는 한국가스공사의 일일 10ton DME 생산기준의 데모플랜트(demo plant)에서 이산화탄소 제거 공정으로 유입되는 원료 조성 및 유량을 나타내었다. 유입되는 기체의 총 유량은 79.78 kmol/hr가 되며 이 중에서 이산화탄소와 수소의 유량은 거의 1:1 비율로 각각 32.31 kmol/hr와 35.26 kmol/hr가 된다. 그리고 이산화탄소의 유량은 11.14 kmol/hr로 함량은 약 13.96 mol% 정도가 된다.

한편, 이산화탄소 제거 공정에서 흡수제의 선정은 DME 생산 플랜트 건설비용 및 운전비용 면에서 매우 큰 영향을 차지하며 공정의 효율성면에서도 반드시 고려해 보아야 할 문제인데 본 연구에서는 이산화탄소 흡수제로써 메탄올(methanol; CH<sub>3</sub>OH)을 사용하는 공정을 모델링하고 장치 사이징과 유틸리티 비용을 도출하였다.

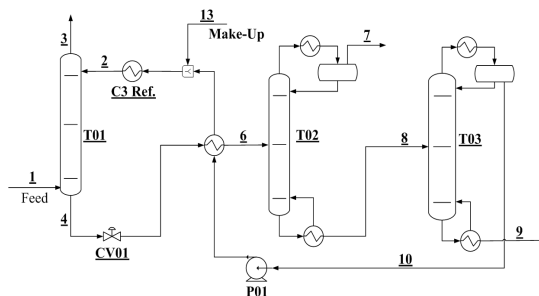
메탄올을 이용한 이산화탄소 제거공정은 메탄올에 대한 CO<sub>2</sub>의 높은 용해도를 이용하여 원료 중에 포함되어 있는 CO<sub>2</sub>를 용해시켜 제거하게 된다. 메탄올의 경우 DME 합성 반응시 생성되는 물질로써 공정상에 순환되는 물질이므로 DME 생산 공정 중에 생성되는 메탄올을 정제하여 사용할 수 있다는 큰 이점이 있지만 원료 중에 물이 포함되어 있는 경우 순환되는 용매 중에 물의 함량이 점점 증가하여 메탄올의 순도가 낮아지게 되므로 기본적인 흡수탑과 탈거탑 뿐만 아니라 메탄올 정제 컬럼이 추가적으로 필요하다. Fig. 2에는 이러한 공정도를 나타내었다. 하지만 본 공정과 같이 메탄올 용매 재생탑(T03)으로 유입되는 원료(No. 8) 중에 메탄올의 함량이 높은 경우에는 증류탑 하부로 내려가는 대부분의 메탄올을 다시 탑상부로 끓여 올려야 하기 때문에 재비기에서 나가는 액상보다 증류탑으로 재순환시키는 증기의 양이(boil-up ratio) 크고 재비기의 에너지 소모량(heat duty)도 크게 소요되게 된다. 그로인해 흡수탑(T01)과 탈거탑(T02)에 비해 장치 사이징이 크고 재비기의 스팀(steam) 소모량도 많게 된다. 따라서 본 연구에서는 메탄올 용매 재생탑(T03)의 에너지 소모량과 장치 사이징을 최대한으로 줄이기 위하여 Fig. 3과 같이 이산화탄소 탈거탑(T02) 하부에서 나오는 스트림(No. 8) 중 일부분을 메탄올 용매 재생탑(T03)으로 주입시키는 방식으로 택하였다.

[Table 1] feed stream information

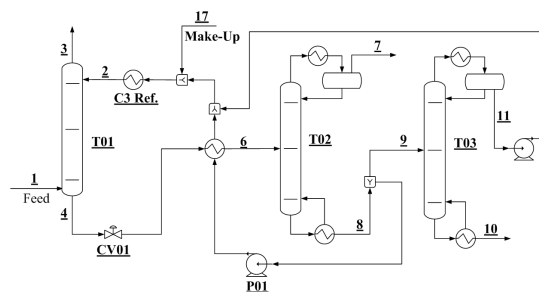
Component	kmol/hr	Mole%
CH <sub>4</sub>	0.92	1.15
CO <sub>2</sub>	11.14	13.96
H <sub>2</sub>	35.26	44.2
CO	32.31	40.5
H <sub>2</sub> O	0.15	0.19
Total flow(kmol/hr)	79.78	100.00
Temperature (K)	303.15 (30°C)	
Pressure (kPa)	6,000.00	



[Fig. 1] DME manufacture process.



[Fig. 2] A schematic diagram for the CO<sub>2</sub> capture process using aqueous methanol solution (Type 1).



[Fig. 3] A schematic diagram for the CO<sub>2</sub> capture process using aqueous methanol solution (Type 2).

## 2. 이론

### 2.1 열역학의 모델식 선정

본 연구에서는 이산화탄소 제거 공정을 모사하기 위하여 PC-SAFT(perturbed-chain statistical associating fluid theory) 상태 방정식[5-6]을 사용하였다. PC-SAFT 상태방정식은 열역학적 섭동이론(theory of perturbation)을 기초로하여 Huang와 Radosz[7-8]가 개발한 SAFT 모델식에서 분산(dispersion)항을 수정한 모델식으로써 계의 residual helmholtz 자유에너지가 주어지고, 이것을 바탕으로 각상의 류개시티 계수와 계의 압축인자와 같은 필요한 열역학적 특성을 계산하게 된다. PC-SAFT 모델식에서 residual helmholtz 자유에너지에 기여하는 항으로는 강체구(hard sphere)항, 사슬(chain)항, 분산(dispersion)항, 회합(association)항이 고려되며 식 (1)과 같이 표현된다.

$$\tilde{A}^{res} = \tilde{A}^{hs} + \tilde{A}^{disp} + \tilde{A}^{chain} + \tilde{A}^{assoc} \quad (1)$$

위 식(1)에서는 세그먼트-세그먼트 간의 반발력으로 인해 발생하는 residual helmholtz 자유에너지에 기여하는 강구체(hard sphere)항으로 Charnahan과 Starling[9]에 의해 발표된 것이며 식(2)과 같이 표현된다.

$$\frac{\tilde{A}^{hs}}{NkT} = \frac{6}{\pi\rho} \left[ \frac{(\zeta_n)^3 + 3\zeta_n\zeta_n\zeta_n - 3\zeta_n\zeta_n(\zeta_n)^2}{\zeta_n(1-\zeta_n)^2} - \left[ \zeta_n - \frac{(\zeta_n)^3}{(\zeta_n)^2} \right] \ln(1-\zeta_n) \right] \quad (2)$$

여기서 N, k, 그리고 T는 각각 분자의 수, boltzmann 상수, 그리고 계의 온도를 나타내며  $\zeta_n$ 는  $\rho$  (molar density)의 함수로서 강체구들이 사슬을 형성할 때 Chapman에 의해 제안된 것으로 식(3)과 같다.

$$\zeta_n = \frac{\pi}{6} \rho \sum_i x_i m_i (d_{ii})^n \quad n \in 0, 1, 2, 3 \quad (3)$$

위의 식에서  $x$ 는 몰분율이고  $m$ 은 몰당 세그먼트의 수를 의미한다. 또한  $d$ 는 온도의존성 세그먼트 지름으로 식(4)와 같이 표현된다.

$$d_{ii}(T) = \sigma_{ii} \left[ 1 - 0.12 \exp\left(-3 \frac{\epsilon_{ii}}{kT}\right) \right] \quad (4)$$

여기서  $\sigma_{ii}$ 는 온도에 무관한 세그먼트의 지름으로 순수성분 매개변수이며,  $\epsilon_{ii}$ 는 세그먼트-세그먼트간의 상호 작용 에너지로서 분산에너지(dispersion energy parameter)를

의미하는 순수성분 매개변수이다. 식(1)에서  $\tilde{A}^{chain}$ 는 세그먼트들의 사슬을 형성함으로써 residual helmholtz 자유에너지에 기여하는 항으로 다음과 같은 식(5)와 같이 표현된다.

$$\frac{\tilde{A}^{chain}}{NkT} = \sum_i x_i (1 - m_i) \ln g_{ii}^{hs}(d_{ii}) \quad (5)$$

식(1)에서  $\tilde{A}^{assoc}$  항은 Wertheim[10-11]의 열역학적 섭동이론에 기초하고 있으며 Chapman[12]에 의하여 유도된 항으로서 수소결합과 같은 분자들간에 서로 회합으로 인해 residual helmholtz 자유에너지에 기여하는 항이다. 이 항은 식(6)에서 (8)과 같이 표현된다.

$$\frac{\tilde{A}^{assoc}}{NkT} = \sum_i x_i \left[ \sum_{A_i} \left( \ln X^{A_i} - \frac{X^{A_i}}{2} \right) + \frac{M_i}{2} \right] \quad (6)$$

$$X^{A_i} = \left[ 1 + \rho \sum_i x_i \sum_{B_j} \rho_j X^{B_j} \Delta^{A_i B_j} \right]^{-1} \quad (7)$$

$$\Delta^{A_i B_j} = d_{ij}^3 g_{ij}(d_{ij})^{seg} k^{A_i B_j} \left[ e^{\frac{\epsilon^{A_i B_j}}{kT}} - 1 \right] \quad (8)$$

여기서  $e^{A_i B_j}/k$ 는 i성분의 회합자리 A와 j성분의 회합자리 B가 회합하기위해서 필요한 회합에너지(association energy)로서 순수성분의 매개변수이며, 또한  $k^{A_i B_j}$ 는 회합부피(association volume)를 의미하며 순수성분 매개변수이다.

마지막으로 식(1)에서  $\tilde{A}^{disp}$ 항은 Gross와 Sadowski[5]에 의해 제안되어 식(9)에서 식(12)와 같이 표현되어진다.

$$\begin{aligned} \frac{\tilde{A}^{disp}}{NkT} = & -2\pi\rho\bar{I}_1(\eta, \bar{m}) \sum_i \sum_j x_i x_j m_i m_j \left( \frac{\epsilon_{ij}}{kT} \right) \sigma_{ij}^3 \quad (9) \\ & -\pi\rho\bar{m} C_1 \bar{I}_2(\eta, \bar{m}) \sum_i \sum_j x_i x_j m_i m_j \left( \frac{\epsilon_{ij}}{kT} \right)^2 \sigma_{ij}^3 \end{aligned}$$

한편, 위 식에서  $\bar{m}$ 는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\bar{m} = \sum_i x_i m_i \quad (10)$$

그리고 혼합물에서 화학성분이 다른 세그먼트 간의 파라미터  $\sigma_{ij}$  및  $\epsilon_{ij}$ 는 다음과 같은 혼합법칙(mixing rule)이 적용된다.

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{2}(\sigma_{ii} + \sigma_{jj}) \quad (11)$$

$$\epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_{ii}\epsilon_{jj}}(1 - k_{ij}) \quad (12)$$

식(12)에서 나타낸  $k_{ij}$ 는 이성분계 상호작용 매개변수로서 온도에 따른 이성분계의 기-액 상평형 실험 데이터를 잘 추한하도록 회귀분석을 통해서 결정되어 진다. 식(13)에는 온도에 따른 이성분계 쌍에 대한  $k_{ij}$ 의 관계식을 표현하였다.

$$k_{ij} = a_{ij} + b_{ij}/T_r + c_{ij}\ln T + d_{ij}T_r + e_{ij}T_r^2 \quad (13)$$

결국, PC-SAFT 상태방정식에서 각 순수성분에 대해 기본적으로 필요한 매개변수로는 segment의 크기에 해당하는  $\sigma$ , 각 분자에 포함되는 segment의 개수에 해당하는  $m$ , 그리고 dispersion 상호작용 에너지를 의미하는  $\epsilon$ 이며 추가적으로는 association 항에 대해서 association 에너지를 의미하는  $\epsilon^{A,B_j}$ 과 association 부피를 의미하는  $k^{A,B_j}$ 가 필요하다. 그리고 화학종이 다른 두 성분들 간에 상호작용 매개변수(binary interaction parameters)로  $k_{ij}$ 이 필요하다.

## 2.2 모델식의 매개변수 선정

공정 모델링 및 공정설계에 있어 적절한 열역학 모델식의 선정과 정확한 매개변수 선정은 매우 중요하다. Table 2에는 aspen plus version 7.3에 내장되어 있는 각 순수성분들에 대해  $\sigma$ ,  $m$ ,  $\epsilon$  그리고 추가적으로 수분과 메탄올에 대해서는  $\epsilon^{A,B_j}$ 와  $k^{A,B_j}$  값을 나타내었다.

[Table 2] PC-SAFT model pure parameters

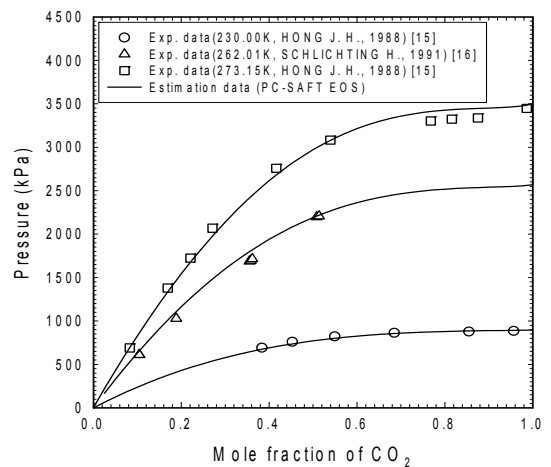
Comp.	$\epsilon$	$\sigma$	$m$	$\epsilon^{A,B_j}$	$k^{A,B_j}$
CH <sub>4</sub>	150.0300	3.7039	1.0000	-	-
CO <sub>2</sub>	152.1010	2.5637	2.5692	-	-
H <sub>2</sub>	12.5276	2.9729	0.8285	-	-
CO	93.0380	3.2829	1.2751	-	-
H <sub>2</sub> O	366.5100	3.0007	1.0656	1,525.6265	0.0117
CH <sub>3</sub> OH	182.5608	2.8422	2.2436	2,580.0849	0.0653

한편, aspen plus version 7.3에 이성분계 상호작용 매개변수가 내장되어 있지 않은 이성분계들에 대해서는 새롭게 결정하기 위하여 관련 실험 데이터가 있는 문헌자

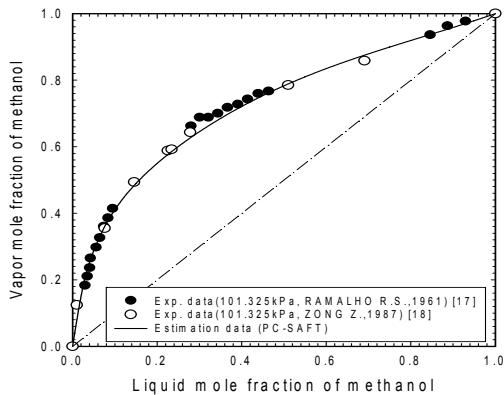
료들을 수집하고 Britt와 Luecke[13]가 제안한 알고리즘과 목적함수로는 실험 데이터와 계산결과와의 온도, 압력 그리고 액상과 기상 각각의 몰 조성의 편차를 최소화하는 Maximum-likelihood식을[14] 사용하여 회귀분석을 통해 PC-SAFT 상태방정식의 이성분계 상호작용 매개변수를 결정하였다. 전산모사를 위해 결정된 이성분계 상호작용 매개변수는 Table 3에 나타내었다. 그리고 결정된 상호작용 매개변수에 대한 정확성을 검증하기 위하여 문헌 자료를 통해 수집한 실험 데이터 값과 Table 3의 이성분계 상호작용 매개변수를 적용한 PC-SAFT 상태방정식의 계산 값 간에 비교를 수행하였다. 대표적으로 이산화탄소와 메탄올, 메탄올과 수분의 이성분계에 대한 추산결과를 Fig. 4와 Fig. 5에 나타내었다. 그 결과 실험 값을 비교적 근사한 차이로 추산해내는 것을 볼 수 있다.

[Table 3] Binary interaction parameter  $k_{ij}$  for PC-SAFT equation of state model

Component i	Component j	$A_{ij}$	$B_{ij}$	$C_{ij}$	T
CH <sub>4</sub>	MEOH	0.04094	-0.03682	0.00000	K
H <sub>2</sub>	MEOH	-0.86047	0.37000	0.00000	K
CO	MEOH	0.00000	-0.02655	-0.02142	K
CO <sub>2</sub>	MEOH	0.00000	0.00991	0.00443	K
H <sub>2</sub> O	MEOH	0.00513	-0.15198	0.00000	K
CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O	0.30366	-0.49743	0.00000	K
H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	-0.02327	-1.05169	0.00000	K
CO	H <sub>2</sub> O	0.17356	-0.47734	0.00000	K
CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	0.09364	-0.18361	0.00000	K



[Fig. 4] binary isothermal P-x experimental data for carbon dioxide-methanol and its prediction with PC-SAFT equation of state.



[Fig. 5] Experimental vs calculated equilibrium curves of methanol-water at 101.325 kPa.

### 3. 메탄올을 이용한 이산화탄소 제거 공정 모사

#### 3.1 흡수탑의 모델링

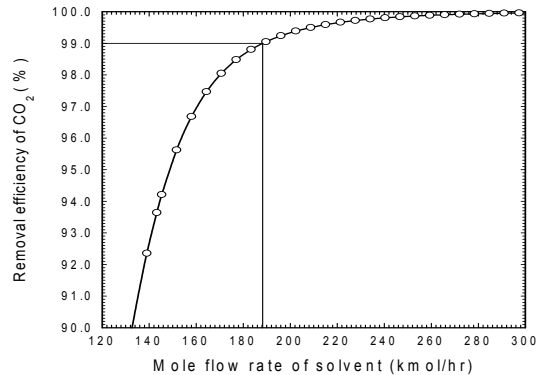
Fig. 2의 공정도에 의하면 이산화탄소를 포함한 Table 1의 원료가스는 흡수탑(absorber, T01) 하부로 주입되고 메탄올 용매는 프로판 냉동사이클(C3 Ref.)에 의해서 냉각된 후 흡수탑 상부(No. 2)로 주입된다. 흡수탑에서는 메탄올 용매와 원료가스가 서로 향류로 접촉하면서 합성 가스 중에 함유되어 있는 이산화탄소를 메탄올 용매가 선택적으로 흡수하여 탑하부(No. 4) 유출되게 된다. 본 연구에서는 메탄올 수용액의 농도는 상업용 농도에 해당하는 99.0 wt%으로 결정하였으며, 용매의 공급온도는 프로판 냉동 사이클을 이용하는 것으로 가정하여 253.15 K(-20℃)으로 정하였다. 그리고 흡수탑 상부의 운전 압력은 원료 압력보다 200 kPa이 낮은 5,800 kPa로 고정하였으며, 흡수탑의 이론단수는 일반적인 흡수탑 단수로써 적절한 6단으로 고정시켰다. 또한 흡수탑의 단 효율은 설계 회사에 따라 적용 기준치가 달라지나 대부분 25.0%~33.0% 범위에서 선정된다. 따라서 본 연구에서는 30% 기준으로 설계하였다. 그 밖에 흡수탑 설계 조건에 대해서는 Table 4에 나타내었다. 한편 흡수탑에서 변화시킬 수 있는 조절변수는 메탄올 용매의 순환유량인데 이는 이산화탄소를 흡수탑하부(No. 4)로 원료대비 99.0 % 제거 하는 유량으로 결정하였다. Fig. 6에는 용매의 순환유량에 따른 이산화탄소의 원료대비 탑하부의 제거율을 나타내었다. Fig. 6의 결과를 보면 253.15K의 99.0 wt% 메탄올 용매를 사용하여 이산화탄소를 원료대비 99.0 % 제거 하기 위해 필요한 유량은 188.23 kmol/hr로 계산되었다.

[Table 4] 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 ratio <sup>a</sup> (%)	99.00
stage efficiency (%)	30.00
Internal type	Structured packing (sulzer, 500Y)
HETP <sup>b</sup> (mm)	350.00

a:  $[1 - (\text{amounts of CO}_2 \text{ in treat gas} / \text{amounts of CO}_2 \text{ in feed gas})] \times 100\%$

b: height equivalent to a theoretical plate



[Fig. 6] removal efficiency of carbon dioxide at absorber with various flow rate of solvent (99.0 wt% methanol aq.).

#### 3.2 탈거탑의 모델링

이산화탄소가 다량 함유되어 있는 흡수탑(T01) 하부 스트림(No. 4)은 열교환된 후 탈거탑(T02)의 중간으로 주입된다. 탈거탑에서는 탈거탑의 운전압력과 원료 주입단의 위치에 따라서 초기 장치 투자비용과 운전비용이 결정될 수 있다. 우선 탈거탑의 운전압력에 대해서 압력을 높이면 증기상의 부피가 줄어들기 때문에 탈거탑의 직경을 줄일 수 있지만 분리효율이 떨어지기 때문에 탑의 높이가 늘어나게 된다. 또한 운전압력을 높이면 탑상부의 온도가 상승하기 때문에 냉각수와 대수평균 온도차가 커지게 되어 응축기의 전열면적이 줄어들게 된다. 하지만 탈거탑 하부의 운전 온도도 높아지게 되어 고압의 스팀을 사용해야 하는 단점이 발생한다. 이러한 조건을 고려하여 탈거탑의 운전압력은 탑상부에서 냉각수(cooling water)를 사용할 수 있는 충분한 온도 318.15 K(45℃)가

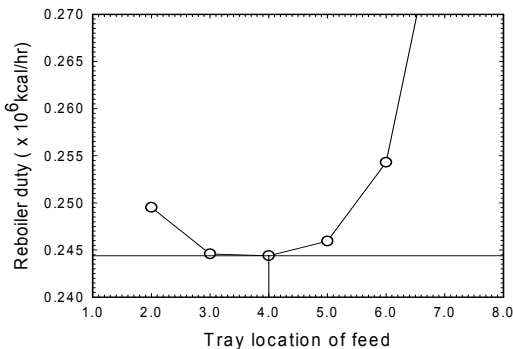
되는 12.0 bar로 고정하였다. 그 밖에 탈거탑 설계 조건에 대해서는 Table 5에 나타내었다.

[Table 5] design conditions for CO<sub>2</sub> stripper

column	CO <sub>2</sub> stripper
Theoretical stage number	12
Reflux ratio	Manipulated
Target CO <sub>2</sub> removal ratio <sup>a</sup> (%)	99.99
Condenser type	Sub-cooled
Condenser pressure (kPa)	1200.00
Reflux drum temperature (K)	318.15
Cooling water supply (K)	303.15
Cooling water return (K)	313.15
Column top pressure (kPa)	1220.00
Column Bottom pressure (kPa)	1250.00
Steam condition (K)	473.15K saturated
Internal type	Structured packing (sulzer, 500Y)
HETP (mm)	300.00

a:  $[1 - (\text{amounts of CO}_2 \text{ in treat gas} / \text{amounts of CO}_2 \text{ in feed gas})] \times 100\%$

한편 탈거탑의 총 이론단수는 응축기와 재비기를 포함하여 12단으로 고정하였으며 제 1단이 응축기에 해당하고 제 12단이 재비기에 해당한다. 그리고 Fig. 7에는 최적의 원료 주입단을 선정하기 위하여 원료 주입단의 위치 변화에 따른 재비기의 에너지 소모량(heat duty)의 변화를 나타내었다.



[Fig. 7] Optimization of feed stage location which minimizes the reboiler heat duty at CO<sub>2</sub> stripper.

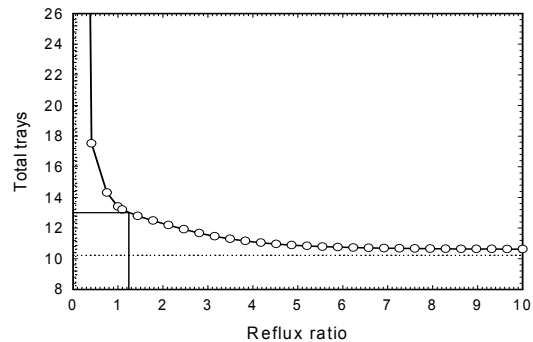
그 결과 재비기의 heat duty를 최소화시키는 원료 주입단의 위치는 제 5단이며 이때 재비기의 heat duty는  $0.2444 \times 10^6$  kcal/hr로 계산되었다.

### 3.3 메탄올 용매 재생탑의 모델링

본 공정에서 흡수탑(T01)으로 주입되는 메탄올 용매

의 순도는 99.00 wt%이지만 원료(No. 1) 중에 포함되어 있는 소량의 수분으로 인해 이산화탄소 탈거탑 하부로(No. 4) 나오는 메탄올 용매의 순도는 98.95 wt%가 된다. 이와 같이 용매가 순환됨에 따라 공정 내에 수분의 양이 점점 증가하기 때문에 안정적인 운전을 위해서는 메탄올/물 분리컬럼인 메탄올 용매 재생탑(T03)이 필요하게 된다. 본 연구에서는 이산화탄소 탈거탑(T02) 하부에서 나오는 스트림(No. 8) 중 일부만을 메탄올 재생탑으로 주입시키는 방식(Fig. 2)으로 택하였다. 메탄올 용매 재생탑으로 주입된 메탄올 수용액은 탑상부로(No. 11) 99.92 wt%까지 정제되어지고 탑하부로는(No. 10) 원료 중에 포함되어 있던 수분보다 약간 많은 양이 나가게 되는데 이 양만큼은 공정 중 손실된 메탄올을 보충해 줄 때 함께 주입되게 된다. 한편 메탄올 용매 재생탑으로 주입되지 않은 대부분의 메탄올 수용액은 메탄올 용매 재생탑에서 고순도로 정제된 메탄올 수용액과 다시 혼합되어 흡수탑의 용매로 필요한 순도인 99.00 wt%로 맞추어진다. 그리고 공정 중에 손실된 양만큼 99.00 wt% 메탄올 수용액을 보충해 줌으로써 용매 순환 사이클이 완성되게 된다.

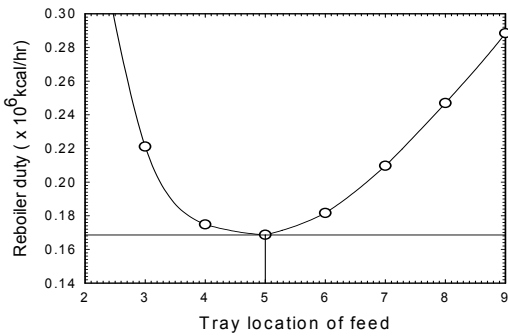
본 연구에서는 메탄올 용매 재생탑(T03)의 전산모사를 수행하기 위해서 탑상에서 메탄올의 순도가 99.92 wt%가 되고 탑저에서 수분의 함량이 99.90 wt%가 되도록 하는 증류탑의 최소이론단수와 최소 환류비를 결정한다. 다음에 이에 대한 케이스 조사(case study)를 수행하여 최적의 이론단수를 결정하였다. Fig. 8에는 환류비와 이론단수 사이의 관계를 그래프로 나타내었다.



[Fig. 8] relation between reflux ratio and theoretical number of stage at T03 Column.

환류비가 많은 쪽에서 운전할 경우에는 이론단수는 줄어들게 되어 초기 장치 투자비용은 줄어들지만 운전비용이 늘어나게 되고 반대로 환류비가 적은 쪽에서 운전할 경우에는 운전비용은 줄일 수 있지만 이론단수가 증가하게 되어 초기 장치투자비용이 늘어날 것이다. 따라서

총 투자비용인 장치투자비용과 운전비용의 합을 최소화시키기 위해서는 환류비와 이론단수 사이의 기울기가 가장 급격하게 기울어지는 이론단수 13단 부근에서 조업하는 것이 최적의 설계 조건이 됨을 알 수 있다. 따라서 메탄올 용매 재생탑의 이론단수는 재비기 에너지 소모량 (heat duty)을 줄일 수 있도록 환류비를 약간 줄이는 방향으로 하여 13단으로 결정하였다. 그리고 이산화탄소 탈거탑과 동일한 방법으로 원료 주입단에 따른 재비기의 heat duty 변화량을 통해 최적의 원료 주입단을 결정하였으며 그 결과를 Fig. 9에 나타내었다. Fig. 9를 보면 최적의 원료 주입단은 5단이 되면 이 때 재비기 heat duty는  $0.1686 \times 10^6$  kcal/hr가 된다. 그 밖에 메탄올 용매 재생탑 설계 조건에 대해서는 Table 6에 나타내었다.



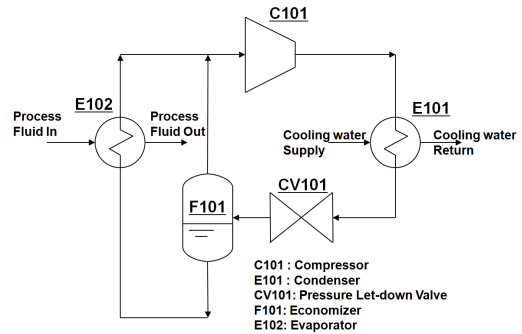
[Fig. 9] optimization of feed stage location which minimizes the reboiler heat duty at Methanol purification column.

[Table 6] design conditions for methanol solvent recovery column

Column	Methanol purification column
Theoretical stage number	13.00
Feed stage location	5.00
Reflux ratio	Manipulated
Target methanol purity in top product (%)	99.90%
Condenser type	Sub-cooled
Condenser pressure (kPa)	120.00 kPa
Reflux drum temperature (K)	318.15
Cooling water supply (K)	303.15
Cooling water return (K)	313.15
Column top pressure (kPa)	140.00
Column Bottom pressure (kPa)	140.76
Steam condition (K)	473.15K saturated
Internal type	Structured Packing (sulzer, 500Y)
HETP (mm)	300.00

### 3.4 프로판 냉동 사이클의 모델링

99.0 wt%의 메탄올 용매의 공급온도를 312.15 K(39℃)에서 253.15 K(-20℃)로 낮추기 위해서는 냉동 사이클의 가동이 필수적이다. 증기 재압축을 이용한 냉동 사이클에 대한 개념도는 Fig. 10에 나타내었다. Fig. 10에 의하면 프로판 냉매는 압축기를 통해 저압 상태에서 고압으로 압축되어진 후 응축기에 의해서 318.15 K(45℃)까지 냉각 및 응축되어진다. 이때 압축기 후단의 압력은 318.15K에서 프로판의 기포점 압력과 같게 된다. 그리고 응축기 후단의 액화된 냉매는 줄-톰슨 팽창 밸브에 의해서 충분히 낮은 온도까지 떨어지게 되는데 본 연구에서는 팽창되는 압력을 외부 공기의 유입을 방지하기 위해 130 kPa로 정하였다. 즉, 냉매의 온도를 줄-톰슨 팽창 밸브에서 130 kPa까지 팽창되었을 때의 떨어지는 온도가 된다. 한편, 냉매는 줄-톰슨 팽창 후에 기상과 액상이 동시에 존재하게 되는데 기-액 분리기에 의해서 기상은 압축기 전단으로 보내지고 액상류만을 증발기로 보내서 프로판의 잠열을 통해 냉동 효과를 얻어내게 된다. Table 7에는 본 공정에서 필요한 냉동 사이클의 조업조건과 조업 결과에 대해서 요약해 놓았다.



[Fig. 10] A schematic diagram for refrigeration cycle using propane as a refrigerant.

[Table 7] summary of computer simulation results for refrigeration cycle

Step	Item	Result
1	Evaporator heat duty (x 10 <sup>6</sup> kcal/hr)	0.1988
2	Comp. discharge pressure (kPa)	1,588.50
3	Expansion valve outlet pressure (kPa)	130.00
4	Ref. temp. at expansion valve outlet (K)	236.80
5	Ref. feeding rate to evaporator (kg/hr)	1,971.33

6	Total ref. circulation rate (kg/hr)	3,970.30
7	Comp. power consumption, ( $\eta = 0.7$ ) (kW)	187.20
8	Condenser heat duty ( $\times 10^6$ kcal/hr)	0.3598
9	Cooling water supply (K)	303.15
10	Cooling water return (K)	313.15
11	Cooling water consumption (kg/hr)	36,146.72

은 24,777 kg/hr이고 재비기의 heat duty는  $0.4125 \times 10^6$  kcal/hr로 사용되는 총 스팀 유량은 891.08 kg/hr이다. 그리고 흡수탑, 이산화탄소 탈거탑, 메탄올 용매 재생탑의 사이징의 경우 최대 직경이 각각 410.00, 490.00, 4230.00 mm 이었다.

#### 4. 결론

본 연구에서는 현재 가스공사에서 운전되고 있는 일일 10톤 DME 생산공정에서 이산화탄소 제거 공정으로 투입되는 원료를 조성으로 하였고 메탄올 용매를 사용하여 DME 생산 공정 중에 합성가스 개질반응기 후단에서 나오는 이산화탄소를 원료대비 99.0% 제거하는 공정을 PC-SAFT 상태방정식을 사용하여 모델링하였다. 한편 정확한 모델링을 위해 필요한 PC-SAFT 모델식의 이성분계 상호작용 매개변수는 회귀분석을 통해 새롭게 결정하였으며 결정된 매개변수의 정확성은 실험 데이터와의 비교를 통해 검증하였다. 또한 정제탑을 추가적으로 설치함으로써 DME 합성 반응시 생성되는 물질인 메탄올을 고순도로 정제하여 사용할 수 있도록 설계하였다. 그리고 에너지 소모량을 최소화하기 위해 용매의 최적 순환유량과 운전압력 그리고 원료 주입단 등을 결정하여 공정 최적화를 수행하였고 공정의 유틸리티 소모량과 장치사이징 결과를 도출하였다. 이러한 결과는 Table 8에 나타내었다. Table 8을 보면 본 공정에서 소요되는 총 냉각수 유량

#### References

- [1] T. A. Semelsberger, R. L. Borup, and H. L. Greene, "Dimethyl Ether (DME) as an Alternative Fuel", *Journal of Power Sources*, 156, 497 (2006).  
DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.05.082>
- [2] C. Arcoumanis, C. Bae, R. Crookes, and E. Kinoshita, "The potential of dimethylether (DME) as an alternative fuel for compression-ignition engines: A review", *Fuel*, 87, 1014 (2008).  
DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2007.06.007>
- [3] C. W. Choi, W. Cho, Y. S. Baek, and K. H. Row, "Experimental Study on the Synthesis of Dimethyl Ether" *J. Korean Ind. Eng. Chem.* 17, 125, (2006).
- [4] Y. G. Mo, W. Cho, and Y. S. Baek, "Development of Direct DME Synthesis Process" *J. Korean Institute of Gas* 14, 41, (2010).
- [5] J. Gross and G. Sadowiski, "Perturbed-Chain SAFT: An Equation of State Based on a Perturbation Theory for Chain Molecules", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 40, 1244, (2001).  
DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/ie0003887>
- [6] I. Senol., "Perturbed-Chain Statistical Association Fluid

[Table 8] simulation results summary

Column	CO <sub>2</sub> absorber	CO <sub>2</sub> stripper	MeOH solvent recovery col.
Solvent feeding rate to absorber (kmol/hr)	188.23	-	-
CO <sub>2</sub> removal ratio (%)	99.00 <sup>a</sup>	99.99 <sup>b</sup>	-
Reflux ratio	-	0.37	1.02
Reflux molar rate (kmole/hr)	-	5.52	10.98
Feed stage location	1.00, 6.00	5.00	8.00
Condenser duty ( $10^6$ kcal/hr)	-	-0.0528	-0.1828
Cooling water consumption (kg/hr)	-	5,302.42	19,474.93
Reboiler duty ( $10^6$ kcal/hr)	-	0.2444	0.1681
Steam consumption (kg/hr)	-	527.93	363.15
Column diameter (mm)	Top	410.00	430.00
	Bottom	410.00	430.00
Packing height (mm)	1,560 + 1,820 (2 beds)	1,560+ 3,120 (2 beds)	1,560 + 3,640 (2 beds)

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

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



Theory (PC-SAFT) Parameters for Propane, Ethylene, and Hydrogen under Supercritical Conditions" Chem. Eng. Sci., 59, 1244, (2011).

[7] S. H. Huang and M. Radosz, "Equation of State for Small, Large, Polydisperse and Associating Molecules", Ind. Eng. Chem. Res., 29, 2284, (1990).  
DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/ie00107a014>

[8] S. H. Huang and M. Radosz, "Equation of State for Small, Large, Polydisperse and Associating Molecules: Extension to Fluid Mixtures", Ind. Eng. Chem. Res., 30, 1994, (1991).  
DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/ie00056a050>

[9] N. F. Carnahan and K. E. Starling, "Equation of State for Nonattracting Rigid Spheres", J. Chem. Phys., 51, 635, (1969).  
DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.1672048>

[10] M. S. Wertheim, "Fluids with Highly Directional Attractive Forces. I. Statistical Thermodynamics", J. Stat. Phys., 35, 19, (1984).  
DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/BF01017363>

[11] M. S. Wertheim, "Fluids with Highly Directional Attractive Forces. II. Thermodynamics Perturbation Theory and Integral Equations", J. Stat. Phys., 35, 35, (1984).  
DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/BF01017363>

[12] W. G. Chapman, K. E. Gubbins, G. Jackson and M. Radosz, "New Reference Equation of State for Associating Liquids", Ind. Eng. Chem. Res., 29, 1709, (1990).  
DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/ie00104a021>

[13] H.I. Britt and R.H. Luecke, "The estimation of parameters in nonlinear implicit models", Technometrics, 15, 233-247 (1973).  
DOI: <http://dx.doi.org/10.1080/00401706.1973.10489037>

[14] D. C. Montgomery, "Introduction to Linear Regression Analysis", 1, 51, John Wiley & Sons Inc, San Francisco, (2012).

[15] J. H. Hong, R. Kobayashi, "Vapor-liquid equilibrium studies for carbon dioxide-methanol systems", Fluid Phase Equilibria, 41, 269, (1988).  
DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/0378-3812\(88\)80011-6](http://dx.doi.org/10.1016/0378-3812(88)80011-6)

[16] H. Schlichting, "Experimentelle Bestimmung und Korrelierung der Löslichkeit verschiedener Lösungsmittel in Hochdruckgasen", Ph. D. Thesis, TU Berlin, Berlin, Germany, (1991).

[17] R. S. RAMALHO, F. M. TILLER, W. J. JAMES, D. W. BUNCH, "A Rapid Method for Obtaining Vapor-Liquid Equilibrium Data. Theoretical Aspects and

Simple and Continuous Distillation Methods", IND. ENG. CHEM., 53, 895, (1961).

DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/ie50623a023>

[18] Z. Zong, X. Yang, X. Zheng, "Determination of Phase Equilibria for Systems Containing Methyl tert -Butyl Ether", Ranliao Huaxue Xuebao, 15, 32, (1987).

## 김 동 선(Dong Sun Kim)

[정회원]



- 1981년 2월 : 한양대학교 공과대학 화학공학과 (공학학사)
- 1984년 2월 : 한국과학기술원 화학공학과 (공학석사)
- 1984년 3월 ~ 1987년 6월 : 호남정유 종합기획실 사원
- 1993년 2월 : 미국 Drexel Univ. 화학공학과 (공학박사)
- 1994년 1월 ~ 1996년 8월 : 미국 Drexel Univ. 화학공학부 연구교수
- 1996년 9월 ~ 현재 : 공주대학교 화학공학부 교수

<관심분야>

반도체 공정, 열역학, 공정 Simulation

## 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

조 두 희(Du hee Cho)

[학생회원]



- 2010년 2월 : 호서대학교 공과대학 화학공학과 (공학사)
- 2001년 2월 : 공주대학교 공과대학 화학공학과 (석사)

<관심분야>  
열역학, 공정 Simulation

---

노 재 현(Jaehyun Rho)

[학생회원]



- 2005년 2월 : 호서대학교 공과대학 화학공학과 (공학사)
- 2007년 2월 : 호서대학교 공과대 (공학석사)
- 2007년 3월 ~ : 호서대학교 공과대(박사과정)

<관심분야>  
열역학, 공정 Simulation