

분리막 공정과 LNG 냉열 및 심냉 증류를 이용한 전자급 고순도 이산화탄소의 분리

고영수¹ · 장경룡² · 김정훈³ · 조영주¹ · 조정호^{1†}

¹국립공주대학교 화학공학부, ²맑은환경산업(주), ³한국화학연구원

Separation of Electronic Grade Highly Pure Carbon Dioxide Using Combined Process of Membrane, LNG Cold Heat Assisted Cryogenic Distillation

YOUNGSOO KO¹, KYUNGRYONG JANG², JUNGHOON KIM³, YOUNGJOO JO¹, JUNGHO CHO^{1†}

¹Department of Chemical Engineering, Kongju National University, 1223-24 Cheonan-daero, Seobuk-gu, Cheonan 31080, Korea

²Mal Eun Environmental Industrial Co., LTD., 140 Hogupo-ro, Namdong-gu, Incheon 21687, Korea

³Korea Research Institute of Chemical Technology, 141 Gajeong-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34114, Korea

†Corresponding author:
jhcho@kongju.ac.kr

Received 30 January, 2024
Revised 7 February, 2024
Accepted 13 February, 2024

Abstract >> In this paper, a new technology to obtain electronic grade, highly pure carbon dioxide by using membrane and liquefied natural gas (LNG) cold heat assisted cryogenic distillation has been proposed. PRO/II with PROVISION release 2023.1 from AVEVA company was used, and Peng-Robinson equation of the state model with Twu's alpha function to predict pure component vapor pressure versus temperature more accurately was selected for the modeling of the membrane and cryogenic distillation process. Advantage of using membrane separation instead of selecting absorber-stripper configuration for the concentration of carbon dioxide was the reduction of carbon dioxide capture cost.

Key words: Cryogenic distillation(심냉 증류), Membrane separation(막분리), Liquefied natural gas cold heat(액화천연가스 냉열), Computer simulation(전산 모사), Equation of state(상태방정식)

1. 서론

수소는 연소 후에 이산화탄소를 생성하지 않으므로 청정연료로 알려져 있기 때문에 그 수요가 급격하게 늘어나고 있다¹⁾. 현재 국내에서 생산되고 있는 수소의 대부분은 천연가스의 개질 반응, 전환 반응

및 압력 변환 흡착(pressure swing adsorption) 공정에 의해서 얻어지고 있다. 하지만 Table 1에 나타난 것과 같이 메탄에서 부탄까지 개질 반응을 보면 알 수 있듯이 천연가스 개질은 고도의 흡열 반응이기 때문에 이산화탄소를 다량 배출한다. Table 2에는 한국가스공사에서 공식적으로 수입하는 4가지 액화천연가

스(liquefied natural gas, LNG)의 조성을 나타내었으며, Table 3에는 천연가스의 조성에 따라서 수소 1 kg을 생산하는데 배출되는 이산화탄소의 양을 정리하였다. 이를 통해 수소 1 kg을 생산할 때 이산화탄소 8.4-8.9 kg을 배출하는 것을 알 수 있다²⁾.

본 연구에서는 Table 2에 주어진 천연가스 조성 중에서 typical한 조성을 기준으로 연소배가스 중의 이산화탄소의 농도가 12%가 되도록 공기를 주입하였으며, 습식 용매를 이용해서 연소배기 가스의 이산화탄소의 농도를 30%까지 높인 후에 압축 공정과

LNG 냉열을 이용한 부분 액화 및 심냉 증류를 통해서 전자급 고순도의 액화 이산화탄소를 분리하는 공정에 대한 전산 모사 과정에 대한 절차를 나타내었다.

연소배가스의 조성을 추산하는 과정과 압축 및 심냉 증류 공정에 대한 열역학 모델식으로는 Peng-Robinson 상태방정식을 적용하였으며³⁾, 습식 용매를 이용한 이산화탄소 포집 공정에 대한 전산모사를 위해서는 NRTL 액체 활동도계수 모델식과 기체의 액체에 대한 용해도 추산을 위하여 Henry의 법칙을 사용하였다⁴⁾.

전산 모사를 위해서는 PRO/II with PROVISION V2023.1 (PRO/II; AVEVA, Cambridge, England)을 사용하였다⁵⁾.

Table 1. Reforming reaction equations and their standard heat of reactions for several hydrocarbons

Reaction	$\Delta H_R^0(25^\circ C), J/gmol$
$CH_4 + H_2O = CO + 3H_2$	205,800
$C_2H_6 + 2H_2O = 2CO + 5H_2$	346,380
$C_3H_8 + 3H_2O = 3CO + 7H_2$	498,520
$C_4H_{10} + 4H_2O = 4CO + 9H_2$	650,910

Table 2. Four kinds of LNG compositions

	Lean	Rich	Max N ₂	Typical
N ₂	0.00	0.00	1.00	0.04
CH ₄	96.74	85.12	94.33	89.26
C ₂ H ₆	1.89	8.63	1.97	8.64
C ₃ H ₈	0.68	4.14	2.50	1.44
I-C ₄ H ₁₀	0.34	1.10	0.10	0.27
N-C ₄ H ₁₀	0.34	0.90	0.10	0.35
I-C ₅ H ₁₂	0.01	0.10	0.00	0.00
N-C ₅ H ₁₂	0.00	0.01	0.00	0.00

Table 3. CO₂ generation per H₂ production (kg CO₂/kg H₂) according to LNG composition

Case	CO ₂ generation per H ₂ production (kg CO ₂ /kg H ₂)
Lean	8.4890
Rich	8.8061
Max N ₂	8.5935
Typical	8.7324
Pure CH ₄	8.4027

2. 심냉 증류탑 원료 주입 조건의 결정

12.8% 정도의 이산화탄소의 농도를 가지는 연소 배가스로부터 molecular sieve를 활용하여 수분을 제거한 후 습식 용매를 이용하여 이산화탄소의 농도를 30% 가량으로 높이는 이유는 Fig. 1과 Fig. 2를 보면 알 수 있다.

Fig. 1과 Fig. 2를 보면 CO₂의 몰 조성이 0.18 근처에서 임계점을 가지는 것을 알 수 있다. 이것은 CO₂의 몰 조성이 0.18 이하에서는 증기-액 이상계를 형성하지 않기 때문에 증류를 통해서 거의 순수한

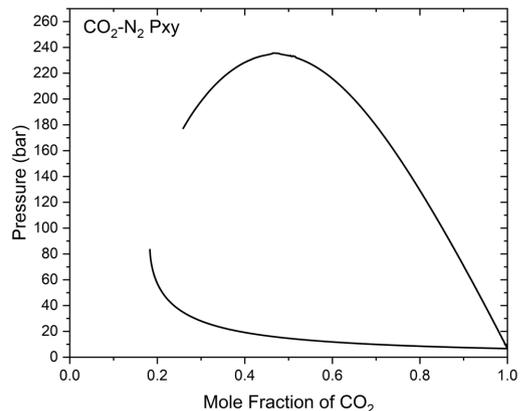


Fig. 1. N₂-CO₂ pressure concentration diagram at -50°C

이산화탄소를 얻을 수 없다는 것을 의미한다.

3. 올바른 열역학 모델식의 선정

본 연구에서 사용한 Peng-Robinson 상태방정식 모델식은 식 (1)에 주어진 바와 같다.

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a\alpha}{v(v+b)+b(v-b)} \quad (1)$$

한편 식 (1)에서 a 는 에너지 매개변수이며 b 는 크기 매개변수이다. 이는 임계온도 및 임계압력의 함수로 식 (2) 및 식 (3)과 같이 표현된다.

$$a = 0.45724 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad (2)$$

$$b = 0.07780 \frac{RT_c}{P_c} \quad (3)$$

또한 α 는 알파 함수로써 식 (4)와 식 (5)와 같이 표현된다.

$$\alpha = [1 + m(1 - T_r^{0.5})]^2 \quad (4)$$

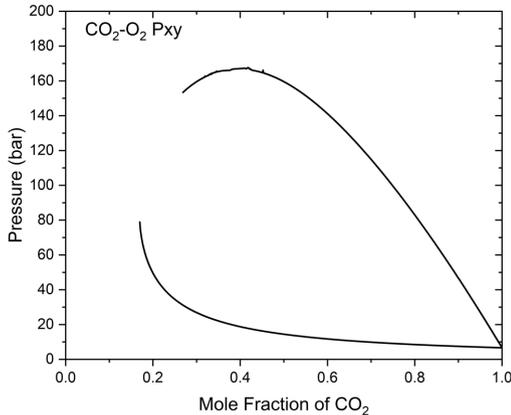


Fig. 2. O₂-CO₂ pressure concentration diagram at -50°C

$$m = 0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2 \quad (5)$$

식 (6)에는 순수 성분의 온도에 따른 증기압을 좀 더 정확하게 추산하기 위해서 Twu가 제안한 새로운 alpha function⁶⁾을 나타내었다.

$$\alpha = T_r^{C_3(C_2-1)} \exp[C_1(1 - T_r^{C_2C_3})] \quad (6)$$

한편 Table 4에는 본 연구에서 사용한 각각의 순수 성분들의 새로운 alpha function 계수들을 나타내었다.

또한 메탄과 이산화탄소 이성분계의 혼합물에 적용하기 위해서 혼합 규칙을 사용해야 하는데 이는 식 (7)-(9)에 나타내었다.

$$a_{mix} = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij} \quad (9)$$

$$b_{mix} = \sum_i x_i b_i \quad (8)$$

$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) \quad (9)$$

식 (9)에서 k_{ij} 는 성분 'i'와 성분 'j' 사이의 이성분계 상호작용 매개변수로써 이성분계 증기-액 상평형 실험 데이터의 회귀 분석을 통해서 결정한 상수이다.

Table 4. Coefficients in Twu's alpha function

Composition	C_1	C_2	C_3
N ₂	0.576421	0.0909345	0.676502
CH ₄	0.119488	0.904017	-
C ₂ H ₆	0.526261	-0.0178246	0.12642
C ₃ H ₈	0.595095	0.0348924	0.095946
I-C ₄ H ₁₀	0.648491	-0.11527	0.532363
N-C ₄ H ₁₀	0.67287	-0.0414722	0.219121
I-C ₅ H ₁₂	0.709282	-0.0369748	0.243644
N-C ₅ H ₁₂	0.749057	-0.0920903	0.37984

4. 전산 모사

Fig. 3에 의하면 첫 번째 process I은 이산화탄소 포집 공정이다. 여기에서는 용매로써 메탄올을 사용하여 이산화탄소의 농도를 30%까지 농축하였다. 탈거탑 상부에서는 대략 7 bar 가량의 압력에서 약간 농축된 이산화탄소가 얻어진다. 두 번째 process II는 압축 공정으로 이산화탄소는 7 bar에서 20 bar까지 농축이 일어난다. 세 번째 process III은 부분 액화 공정으로써 심냉 증류탑으로 주입되기 전에 LNG 냉열을 이용해서 -50℃까지 부분 응축이 일어난다. 마지막 process IV는 심냉 증류 공정으로 증류탑 하부에서 고순도의 액화 이산화탄소가 얻어진다.

Fig. 4에는 Fig. 3의 모식도를 PRO/II를 이용해서 전산 모사를 수행한 플로우시트를 나타내었다.

4.1 가압 및 탈수 공정에 대한 전산 모사

원료가 되는 연소배가스의 조건은 Table 5에 나타내었는데 이는 Table 2의 typical한 천연가스의 조성을 이용해서 과잉 공기를 이용한 천연가스 화력발전소 완전 연소 후에 연소배가스 중의 이산화탄소의

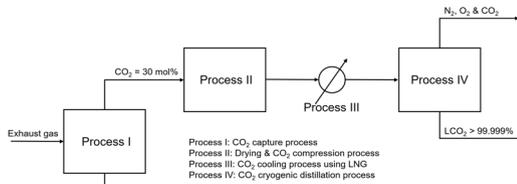


Fig. 3. Schematic diagram for the overall process

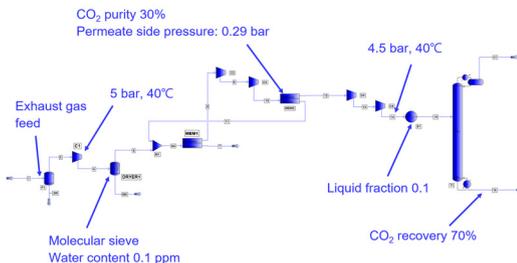


Fig. 4. PRO/II flow sheet drawing for the overall process

몰 조성이 4.08%가 되도록 하였으며 이는 Table 4에 나타내었다⁷⁾. Table 6에는 가압 및 탈수 공정에 대한 전산 모사 결과를 요약 정리하였다. 연소배가스는 단일 압축기를 사용하여 5 bar까지 가압하였으며, 압축기의 단열 효율은 70%를 가정하였다. 한편 압축기 후단의 온도는 40℃로 설정하였다. 한편 molecular sieve를 사용한 수분 함량은 0.1 ppm까지 낮추도록 설정하였다.

4.2 분리막 공정에 대한 전산 모사

두 번째로 가압 및 탈수를 거친 후에 연소배가스 중의 이산화탄소의 몰 농도를 30%까지 높이기 위해서 2단 분리막을 사용한다. 분리막 후단의 압력은 0.29 bar로 설정하였다. 2단 분리막 공정에서 이산화탄소의 회수율은 97.33%로 계산되었으며, 몰 농도는 30%로 설정하였다. 한편 1단 및 2단 분리막의 면적비는 2:1로 설정하였다. Table 7에는 한국화학연구원으로부터 제공받은 N₂, O₂ 및 CO₂의 분리막에 대한

Table 5. Composition of exhaust gas

Component	k-mole/h	Mole %
N ₂	31.7723	75.2055
O ₂	2.4103	50.7052
CO ₂	5.4243	12.8394
H ₂ O	2.6404	6.2299
Total	42.2473	100.0000
Flow rate	1,000 Nm ³ /h	
Temperature	80℃	
Pressure	1.5 bar	

Table 6. Simulation results for compression and drying processes

Item	Result
Compressor discharge pressure	5 bar
Compressor power	69.9 kW
Adiabatic efficiency	70%
After cooler temperature	40℃
After cooler duty	94,055 kcal/h

permeability constant 값을 나타내었다.

1단 분리막 후단에서 압력은 0.29 bar이며, 두 번째 분리막 입구의 압력은 5 bar이므로, 2단 압축 공정에서 총 소요 동력을 최소화하기 위한 압축비는 식 (10)과 같이 추산하였다.

$$P_{2,opt} = \sqrt{\left(\frac{P_3}{P_1}\right)} = \sqrt{\frac{5}{0.29}} = 4.1523 \quad (10)$$

Table 8에는 2단 압축 공정에 대한 전산 모사 결과를 요약하여 나타내었다.

4.3 분리막 후단의 이단 압축 및 LNG 냉열을 이용한 부분 액화 공정에 대한 전산 모사

세 번째로 2단 분리막 공정을 거친 후 30 mole% 까지 농축된 이산화탄소를 포함한 기상류는 다시 이단 압축 공정을 통해서 4.5 bar까지 가압된 후 LNG

Table 7. Permeability constant of each gases for a given membrane

Component	GPU	Nm ³ /h·m ² ·bar
CO ₂	92.4	0.249501
N ₂	16.0	0.043204
O ₂	3.0	0.008101

Table 8. Simulation results for two-stage compression in membrane process

Item	Result
1st Compressor discharge pressure	1.2042 bar
1st compressor power	52.9 kW
1st compressor adiabatic efficiency	70%
After cooler outlet temperature	40°C
After cooler duty	45,310 kcal/h
2nd compressor discharge pressure	5 bar
2nd compressor power	53.1 kW
2nd compressor adiabatic efficiency	70%
After cooler outlet temperature	40°C
After cooler duty	45,985 kcal/h

냉열을 활용해서 부분적으로 액화된다. Table 9에는 분리막 후단의 이단 압축 및 LNG 냉열을 이용한 부분 액화 공정에 대한 전산 모사 결과를 요약하여 정리하였다.

4.4 심냉 증류 공정에 대한 전산 모사

네 번째로 심냉 증류 공정에 대한 전산 모사 결과를 Table 10에 정리하여 나타내었다.

Table 11에는 심냉 증류탑 하부의 전자급 고순도 액화 이산화탄소의 조건을 나타내었다. Table 9에 의하면 불순물로서 질소, 산소 및 수분은 거의 없으며, 이산화탄소의 순도는 거의 100%인 것을 알 수 있다. 심냉 증류 공정을 거치지 않고 단순 냉동기를 사용한 액화 공정에 의해서는 전자급 고순도 이산화탄소를 얻어낼 수 없다^{8,9)}.

5. 결론

본 연구에서는 발전소로부터 얻어지는 연소배가스로부터 가압 및 수분 제거 공정, 이단 분리막 공정, 이단 압축 후 LNG 냉열을 이용한 부분 액화 공정 및

Table 9. Simulation results for two-stage compression and partial liquefaction process using LNG cold heat

Item	Result
1st compressor discharge pressure	1.1424 bar
1st compressor power	29.8 kW
1st compressor adiabatic efficiency	70%
After cooler outlet temperature	40°C
After cooler duty	25,474 kcal/h
2nd compressor discharge pressure	4.5 bar
2nd compressor power	29.9 kW
2nd compressor adiabatic efficiency	70%
After cooler outlet temperature	40°C
After cooler duty	25,871 kcal/h
Liquid mole fraction in LNG cooler	0.1
LNG cooler outlet temperature	-89.49°C
LNG cooler heat duty	24,111 kcal/h

최종적으로 심냉 증류 공정을 거쳐서 증류탑 하부로 전자급 고순도 액화 이산화탄소를 분리해 내는 공정에 대한 전산 모사를 수행하였다. 본 연구를 통해서 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) 2단 분리막 공정을 사용하여 수분이 제거되기 전 12.8 mole%가량인 이산화탄소의 농도를 30 mole% 까지 농축하였다. 이 농도까지 농축시킨 이유는 질소와 이산화탄소 및 산소와 이산화탄소 사이의 -50°C 에서 압력-조성 상평형도에 의하면 이산화탄소의 농도가 18 mole% 근방에서 임계점을 가지기 때문이다. 심냉 증류를 통한 이산화탄소의 분리는 증기-액 공존 영역에서만 가능하다.

2) 2단 분리막 공정에서 첫 번째 분리막 후단에서 두 번째 분리막 입구까지 가압하기 위해서 중간에 냉각기를 가지는 이단 압축 공정을 사용하였는데 압축기의 총 소요 동력을 최소화하는 최적의 압력을

결정하기 위한 중간 압력은 처음 압력과 최종 압력 사이의 기하평균으로 결정하였다.

3) 두 번째 분리막 후단에서 심냉 증류탑의 운전 압력까지 가압하기 위한 중간에 냉각기를 가지는 2단 압축 공정에서 최적의 압력을 결정하기 위한 중간 압력은 역시 처음 압력과 최종 압력 사이의 기하평균으로 결정하였다.

4) 심냉 증류탑 하부에서 거의 순수한 전자급 고순도 액화 이산화탄소의 온도는 -50°C 가 되는 압력인 6.842 bar로 결정하였다. 이는 이산화탄소의 표준 녹는점인 -56.6°C 보다 낮은 온도로 유지해야 하기 때문이다.

후 기

이 논문은 공주대학교 연구년 사업에 의하여 연구되었음.

Table 10. Simulation results for a cryogenic distillation process

Item	Result
Theoretical number of stage	4
Condenser outlet pressure	6.442 bar
Condenser outlet temperature	-78.0°C
Top tray pressure	6.642 bar
Column bottom pressure	6.842 bar
Column bottom temperature	-50.0°C
Reflux ratio	1.2
Condenser duty	183,323 kcal/h
Reboiler duty	170,469 kcal/h

Table 11. Composition of purified carbon dioxide

Component	k-mole/h	Mole%
N_2	7.9118×10^{-9}	0.16 ppm
O_2	3.4784×10^{-9}	0.071 ppm
CO_2	4.9100	100.0000
H_2O	0.0000	0.0000
Total	4.9100	100.0000
Flow rate	216.1 kg/h	
Temperature	-50°C	
Pressure	6.842 bar	

References

1. D. Stolten and B. Emonts, "Hydrogen science and engineering: materials, processes, systems and technology", Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Germany, 2016, pp. 12-14, doi: <https://doi.org/10.1002/9783527674268>.
2. J. Cho, J. Noh, and D. S. Kim, "A study on the estimation of carbon dioxide generation during high purity hydrogen production according to natural gas composition", Journal of Hydrogen and New Energy, Vol. 30, No. 6, 2019, pp. 485-489, doi: <https://doi.org/10.7316/KHNES.2019.30.6.485>.
3. D. Y. Peng and D. B. Robinson, "A new two-constant equation of state", Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals, Vol. 15, No. 1, 1976, pp. 59-64, doi: <https://doi.org/10.1021/i160057a011>.
4. H. Renon and J. M. Prausnitz, "Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures", AIChE Journal, Vol. 14, No. 1, 1968, pp. 135-144, doi: <https://doi.org/10.1002/aic.690140124>.
5. Y. Kim, J. Lee, J. Lee, D. S. Kim, and J. Cho, "Optimization study on the open-loop rankine cycle for cold heat power generation using liquefied natural gas", Journal of Hydrogen and New Energy, Vol. 28, No. 3, 2017, pp. 295-299, doi: <https://doi.org/10.7316/KHNES.2017.28.3.295>.
6. C. H. Twu, D. Bluck, J. R. Cunningham, and J. E. Coon, "A

- cubic equation of state with a new alpha function and a new mixing rule”, *Fluid Phase Equilibria*, Vol. 69, 1991, pp. 33-50, doi: [https://doi.org/10.1016/0378-3812\(91\)90024-2](https://doi.org/10.1016/0378-3812(91)90024-2).
7. I. Park, P. Hwang, K. Jung, J. Ahn, and J. Cho, “Comparative research on the carbon dioxide liquefaction using several refrigerants”, *Journal of Hydrogen and New Energy*, Vol. 34, No. 2, 2023, pp. 226-266, doi: <https://doi.org/10.7316/JHNE.2023.34.2.226>.
 8. I. Park, H. Moon, and J. Cho, “A computer simulation study on the separation process for electronic grade, highly pure carbon dioxide through a cryogenic distillation”, *Journal of Hydrogen and New Energy*, Vol. 34, No. 1, 2023, pp. 83-89, doi: <https://doi.org/10.7316/KHNES.2023.34.1.83>.
 9. S. Noh, “Comparative study on the refrigeration processes between refrigeration using vapor recompression and refrigeration using LN₂ cold heat for the carbon dioxide liquefaction”, *Journal of Hydrogen and New Energy*, Vol. 34, No. 5, 2023, pp. 549-554, doi: <https://doi.org/10.7316/JHNE.2023.34.5.549>.