

모노에탄올아민(MEA)을 이용한 이산화탄소 포집공정: 배가스 분할 유입을 통한 흡수제 재생 에너지 절감 연구

정재흠 · 임영섭 · 정영수 · 이 웅 · 양시엽 · 한종훈[†]

서울대학교 화학생명공학부
151-744 서울시 관악구 관악로 599
(2011년 3월 11일 접수, 2011년 4월 2일 채택)

CO₂ Capture Process using Aqueous Monoethanolamine (MEA): Reduction of Solvent Regeneration Energy by Flue gas Splitting

Jaehum Jung, Youngsub Lim, Yeong Su Jeong, Ung Lee, Seeyub Yang and Chonghun Han[†]

School of Chemical & Biological Engineering, Seoul National University, 599 Gwanak-ro, Sillim-dong, Gwanak-gu, Seoul 151-744, Korea
(Received 11 March 2011; accepted 2 April 2011)

요 약

모노에탄올아민(MEA)으로 대표되는 습식 아민을 이용한 이산화탄소 포집 공정은 기술적 신뢰도가 높아 초기 CCS(Carbon Capture & Storage) 시장을 주도할 것으로 전망된다. 다만 흡수제 재생에 에너지 소비가 많은 점이 단점으로 지적 받고 있어 흡수제 재생 에너지 절감을 위한 다양한 공정 개선안이 연구되고 있다. 본 논문에서는 MEA 공정에서 흡수탑으로 유입되는 배가스를 분할 유입하는 공정 개선안을 제안 하고 시뮬레이터를 이용한 공정모사를 통하여 그 효과를 보였다. 배가스를 분할 유입한 결과 흡수탑 하단부에서 냉각효과가 있었고 이로 인해 흡수제 유량이 감소하였다. 배가스 분할 비와 분할 유입 단 높이를 변경하며 최적 분할 조건을 찾았으며 이때 흡수제 유량은 6.4%, 재생 에너지는 5.8% 감소하였다.

Abstract – The process of CO₂ capture using aqueous Monoethanolamine(MEA) has been considered as one of the leading technologies for intermediate-term strategy to reduce the CO₂ emission. This MEA process, however, consumes relatively a large amount of energy in the stripper for absorbent regeneration. For this reason, various process alternatives are recently established to reduce the regeneration energy. This paper suggests a flue gas split configuration as one of MEA process alternatives and then simulates this process using commercial simulator. This flue gas splitting has an effect on reducing the temperature of the lower section of absorber as well as decreasing the absorbent flow rate. Compared to the base model, this optimized flue gas split process provides 6.4% reduction of solvent flow rate and 5.8% reduction of absorbent regeneration energy.

Key words: CCS, MEA Process, Flue Gas Splitting, Split Flow Configuration

1. 서 론

최근 이산화탄소로 대표되는 온실가스 감축에 전 세계적인 관심과 노력이 집중되고 있는 가운데 한국 정부도 2020년까지 BAU (Business as usual) 대비 온실가스 30% 감축을 목표로 다양한 기후 변화 대응기술 확보에 힘쓰고 있다. 이러한 흐름 속에서 CCS (Carbon Capture & Storage)기술은 기술적 완성도와 경제성 및 기존 발전 설비들과의 부합성이 높아 중-단기적 이산화탄소 대량 처리에 적합한 기술로 평가 받고 있다. CCS 기술은 화력발전소 및 제철소 등에서 발생한 대량의 이산화탄소를 물리, 화학적 방법으로 포집한 후 파이프 라인과 선박으로 저장소까지 수송하여 안정적으로 저장하

는 일련의 기술이다. Fig. 1에서 보듯이 CCS 기술은 2050년 이산화탄소 전체 감축 목표량 중 약 19%를 담당할 것으로 예측하고 있으며 특히 이산화탄소 대량 발생 분야인 발전 부문에서만 전체 감축 목표량의 약 10%를 담당할 것으로 예측되고 있다[1].

CCS 기술을 기존 화력발전소에 적용 시 기술적 문제뿐 아니라 추가적인 비용에 따른 경제성 여부도 중요한 요인으로 부각되고 있다. CCS 기술로 이산화탄소 처리 시 포집 단계에서 전체 비용 중 약 80%가 소비되며 이에 따라 포집 비용을 절감하기 위해 다양한 포집 기술이 연구되고 있다. 포집 기술은 크게 연소 전, 연소 후, 순산소 연소 기술로 분류되며 특히 연소 후 포집 기술이 기존 발전 설비와의 연계성과 기술적 완성도가 높아 2020년 전후의 초기 CCS 시장을 주도할 것으로 평가 받고 있다. 연소 후 포집 기술은 포집 기작에 따라 다시 흡수법, 흡착법, 막분리법, 침냉법 등으로 세분화 되며 각 기술

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: chhan@snu.ac.kr

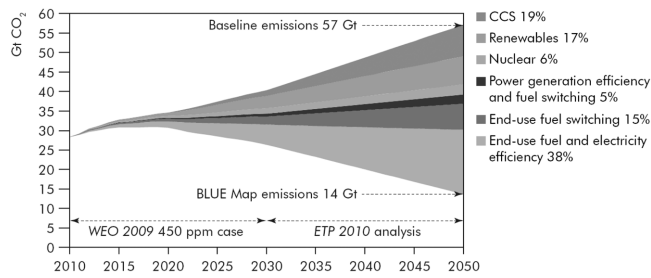


Fig. 1. Key technologies for reducing CO₂ emissions under the BLUE Map scenario[1]

의 장·단점 Table 1에 정리하였다[2,3]. 다양한 포집 기술 중 흡수제를 이용한 습식 흡수법이 공정의 신뢰도와 이산화탄소 처리용량에서 다른 기술에 비해 우위에 있는 것으로 알려지고 있다[2]. 습식 흡수 기술은 흡수제를 이용해 발전소의 배가스로부터 이산화탄소를 선택적으로 흡수한 후, 고온 조건에서 탈착시켜 순수한 이산화탄소만을 포집하는 기술로 공정은 크게 이산화탄소를 흡수하는 흡수탑과 흡수한 이산화탄소를 배출하는 탈거탑으로 구성된다. 습식 흡수 기술은 다양한 장점에도 불구하고 흡수제 재생에 많은 에너지를 소비하는 점이 단점으로 지적 받고 있다. 이러한 단점을 보완하고자 냉각수를 이용한 흡수탑 냉각 공정(Absorber intercooling)[4-7], 흡수제 압축 및 재순환 공정(Lean Vapor Compression Configuration)[5], 이중 탈거탑 장치(Matrix Stripper)[6], 흡수제 분할 공정(Split-Flow Configuration) [7-

10], 다단 플래시 탈착 공정(Three-stage flash for stripping)[11], 발전-포집 연계 공정(Integration of power plant and amine scrubbing)[10, 12-14] 등 흡수제 재생 에너지 소비 절감을 위한 다양한 공정 개선안이 연구되고 있다.

본 논문에서는 대표적인 습식 흡수제 중 하나인 모노에탄올아민(MEA)을 이용한 이산화탄소 포집 공정을 모사하고 탈거탑에서 소비되는 재생 에너지를 줄이기 위한 공정 개선안을 제안하였다. 제안된 공정 개선안은 흡수탑으로 유입되는 배가스를 분할 유입하는 것으로 흡수탑 하단부의 온도를 낮추는 효과가 있다. 낮은 온도에서 흡수제의 이산화탄소 최대 흡수량이 증가하여 흡수제 유량이 감소하였고 이에 따라 탈거탑에서의 흡수제 재생 에너지 역시 감소하는 결과를 얻었다.

2. 습식 아민 흡수 공정

2-1. 공정개요

습식 아민을 이용한 이산화탄소 흡수 공정은 Fig. 2와 같이 크게 흡수탑(Absorber)과 탈거탑(Stripper)으로 구성된다[15]. 흡수탑에서는 전처리 공정을 거친 배가스(Flue gas)와 냉각된 아민 용액(Lean Amine)이 각각 흡수탑 하단과 상단으로 유입되며 아민의 화학적 흡수 반응에 의해 이산화탄소가 용해된다. 배가스 중 질소, 산소 및 포집되지 못한 잔여 이산화탄소는 흡수탑 상단으로 배출(Treated Gas)되고 이산화탄소를 포집한 아민 용액(Rich Amine)은 흡수탑 하단으로

Table 1. Advantages and Disadvantages for various CO₂ capture technology [2,3]

Capture Technique	Advantages	Disadvantages
Absorption I Aqueous Solvent (Chemical)	-Suitable for dilute CO ₂ streams -Operates at ordinary temperature and pressure -Commercially available, proven technology	-The heat of the solvent regeneration is very high -Significant solvent loss due to acidic impurities in the gas stream
Absorption II Dry Solvent (Physical)	-Less energy required -Solvents are less susceptible to impurities in the gas	-Requires high operating pressure -Works better with gas streams of high CO ₂ concentration
Adsorption	-Very high CO ₂ removal if possible -Easy to operate	-Requires very high operating pressure -Costly
Membrane	-Upcoming, promising technology -Space efficient -Less energy required -Easy to operate	-Requires very high operating pressure -May require multiple units and recycling due to low product purity -Very costly
Cryogenic	-Proven technology	-Requires high operating energy -Not suitable for large amount of fluegas

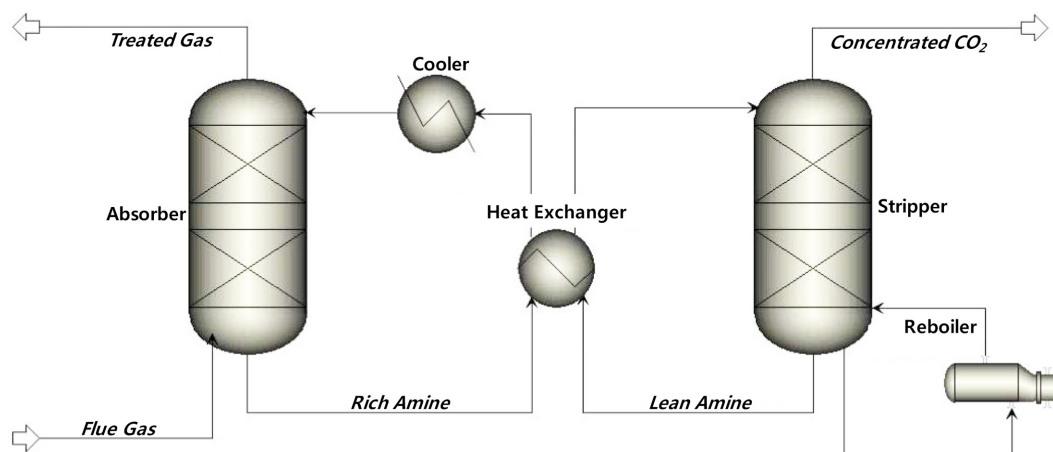


Fig. 2. Typical absorber/stripper flow sheet for CO₂ capture[15].

로 배출된다. 배출된 아민 용액은 열교환기(Heat Exchanger)를 통해 예열된 후 탈거탑 상단으로 유입된다. 고온의 탈거탑에서는 역반응에 의해 이산화탄소는 탑 상단으로 배출(Concentrated CO₂)되고 아민 용액은 탑 하단으로 배출(Lean Amine)된다. 배출된 아민 용액은 열교환기와 냉각기(Cooler)를 통해 냉각된 후 다시 흡수탑으로 유입된다.

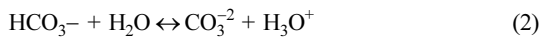
2-2. 반응 메커니즘

1차 알카놀 아민으로 분류되는 모노에탄올아민은 수용액 상에서 이산화탄소와 반응하여 카바메이트(MEA⁺COO⁻)를 형성한다. 이때 형성된 카바메이트는 매우 불안정한 화합물로 주변의 물과 반응하여 카바메이트 이온(MEACOO⁻)으로 빠르게 전환된다[16]. 모노에탄올아민 용액과 이산화탄소의 전체 흡수 반응은 다음과 같다.

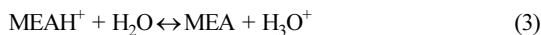
물의 해리반응:



중탄산염의 가수분해 반응:



알카놀아민의 탈양자화 반응:



중탄산염 형성반응:



카바메이트 이온 형성반응:



3. 배가스 분할 유입 공정 제안

3-1. 공정 개요

흡수탑에서 아민 용액의 이산화탄소 흡수 반응은 발열반응이며 온도가 낮을수록 흡수제의 최대 이산화탄소 loading값은 증가한다(이산화탄소 loading값의 정의는 식 (8)과 같다).

$$\begin{aligned} \text{CO}_2 \text{ loading} &= \frac{\text{mol of Captured CO}_2}{\text{mol of MEA in CO}_2 \text{ free solvent}} \\ &= \frac{[\text{CO}_2] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{MEACOO}^-]}{[\text{MEA}] + [\text{MEA}^+] + [\text{MEACOO}^-]} \quad (8) \end{aligned}$$

이에 따라서 흡수탑의 온도가 낮아지면 아민 용액의 유량이 감소하

게 되며 탈거탑에서의 흡수제 재생 에너지 역시 감소한다. 이때 흡수탑 상단부보다 흡수탑 하단부를 냉각시키는 것이 더 효과적인데 이것은 아민 용액의 최대 이산화탄소 loading 값이 흡수탑 하단부의 온도에 의해 결정되기 때문이다[5]. 이러한 원리를 이용해 상대적으로 온도가 낮은 배가스 중 일부를 고온의 흡수탑 하단부로 유입하면 흡수탑 하단부의 온도가 감소하여 흡수제 유량을 줄일 수 있다.

3-2. 공정모사

다양한 습식 아민 공정 중 높은 경제성과 상용화 가능성으로 많은 주목을 받고 있는 모노에탄올아민 공정을 대상으로 하였으며 Aspen Plus에서 제공하는 MEA Model을 이용해 모사하였다. 기존 모노에탄올아민 공정에 Fig. 3과 같이 흡수탑 앞단에 Splitter를 추가하여 배가스를 분할 가능케 하였으며 배가스 분할 비가 0일 때를 Base Model로 설정하였다. 흡수탑의 충전층 높이의 경우 흡수제 재생 에너지 소비에 대한 민감도 연구 결과[17]에 따라 22.5 m를 적용하였으며 탈거탑으로 유입되는 Rich MEA의 온도는 열교환기에서 열교환이 가능한 최대 온도로 설정하였다. 흡수탑으로 유입되는 Lean MEA loading값은 0.32, 탈거탑의 압력은 1.6 atm으로 설정하였다[18]. 흡수탑에서는 배가스에 포함된 이산화탄소 중 90%를 흡수하기 위해 흡수탑으로 유입되는 흡수제 유량을 공정변수로 설정하였고 탈거탑에서는 배출되는 이산화탄소의 순도를 95%로 맞추기 위해 탈거탑의 reflux ratio를 공정변수로 설정하였다. 그 외 공정 모사에 사용된 physical property, 반응, 유량 및 장치 정보는 Aspen plus가 제공하는 MEA Model과 동일하다[19].

4. 결과 및 고찰

4-1. 흡수제 유량 변화

배가스 최적 분할조건을 찾기 위하여 배가스 분할 비와 유입 단 변경에 따른 흡수제 유량 변화를 Fig. 4에 도시하였다. Fig. 4에서 보면 배가스 분할 비가 증가할수록 흡수탑 내부 냉각효과가 커져 흡수제 유량이 줄어들지만 동시에 배가스와 흡수제의 물질전달 경로는 짧아지기 때문에 일정 분할 비 이상에서는 흡수제 유량이 다시 증가한다. 유입 단 높이의 경우 6.75 m에서 배가스 분할 유입 효과가 가장 크게 나타났으며 분할 비가 0.6일 때 흡수제 유량이 최소가 되었다. 이때 흡수제 유량은 3170 kg/hr로 기준 값인 3387 kg/hr에 비해 약 6.4% 감소하였다.

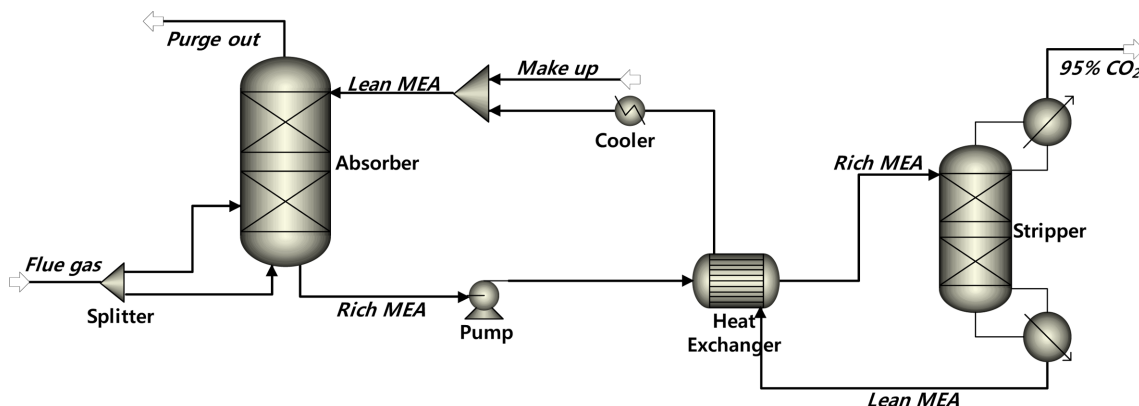


Fig. 3. Flue gas splitting configuration.

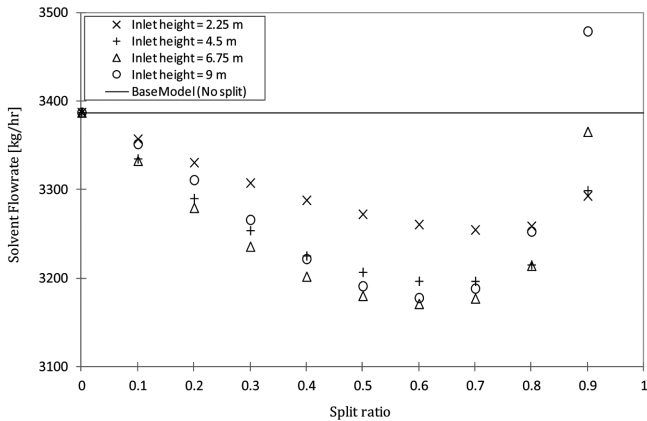


Fig. 4. Effect of solvent flow rate on flue gas split ratio according to inlet stage.

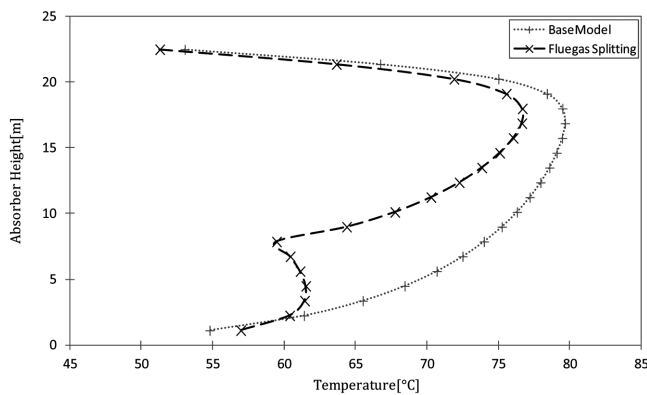


Fig. 5. Effect of absorber inter-cooling by flue gas split.

4.2. 흡수탑 온도 profile

배가스 분할로 인한 흡수탑 냉각효과를 확인하기 위해 최적 분할 조건에서의 흡수탑 온도 profile을 Fig. 5에 도시하였다. 배가스를 분할 유입한 6.75 m에서 냉각 효과를 확인할 수 있으며 이는 흡수탑 높이에 따른 반응열과 기화열로 설명할 수 있다. 흡수탑의 온도 profile을 분석하기 위해 단열 및 등 비열 가정 후 각 단별 열수지식을 근사하면 식 (9)와 같고 이를 온도에 대해 정리하면 식 (10)과 같다.

$$Q_{r,N} + Q_{v,N} = V_{L,N-1} * C_{p,L} * (T_N - T_{L,N-1}) + V_{V,N+1} * C_{p,V} * (T_N - T_{V,N+1}) \quad (9)$$

$$T_N = \frac{Q_{r,N} + Q_{v,N} + T_{L,N-1} * (V_{L,N-1} * C_{p,L}) + T_{V,N+1} * (V_{V,N+1} * C_{p,V})}{(V_{L,N-1} * C_{p,L}) + (V_{V,N+1} * C_{p,V})} \quad (10)$$

식 (10)에서 보면 각 단의 온도는 반응열과 기화열의 함수이며 반응을 통한 발열량이 흡수제의 상 변화에 필요한 열량보다 많으면 온도가 증가하고 반대의 경우 감소한다. 흡수탑 상단의 경우 냉각된 Lean MEA의 유입으로 반응속도가 빠른 동시에 기상의 물이 응축되어 발열 반응이 지배적인 반면 흡수단 하단부의 경우 상대적으로 건조한 배가스의 유입으로 인해 물의 기화가 우세하여 흡열반응이 지배적이다. 이는 상대적으로 건조한 배가스가 유입되면서 발생한 물의 기-액 평형이동 때문이며 배가스 유입 단에서 물의 기화량이 가장 많고 흡수탑 상단부로 갈수록 그 양이 줄어든다. 이러한 이유

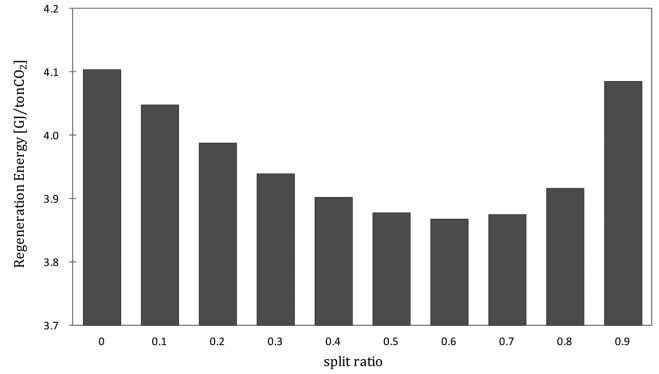


Fig. 6. Effect of regeneration energy on flue gas split ratio.

로 배가스를 분할 유입한 6.75 m에서 흡수탑이 급속히 냉각되고 전체적인 온도 profile이 감소한다. 흡수탑 하단부가 낮은 온도로 유지되면서 Rich MEA loading값이 증가하는 방향으로 평형이 이동했으며 그 결과 배출되는 흡수제의 Rich MEA loading 값이 약 2.5% 증가하였다.

4.3. 흡수제 재생 에너지 절감 효과

배가스 분할 유입 단 높이가 6.75 m일 때 분할 비에 따른 흡수제의 재생 에너지를 Fig. 6에 도시하였다. 흡수제의 재생 에너지는 식 (11)과 같이 이산화탄소 1톤당 탈거탑의 소비 에너지로 정의하였다.

$$\text{Regeneration Energy} = \frac{\text{Reboiler Heatduty [GJ/hr]}}{\text{Captured CO}_2 \text{ [ton/hr]}} \quad (11)$$

흡수제 유량이 감소함에 따라 흡수제 재생 에너지 역시 감소하므로 배가스 분할 비에 따른 재생 에너지는 흡수제 유량과 동일한 경향을 보인다. 그 결과 배가스 분할 비가 0.6 일 때 흡수제 재생 에너지가 3.87 GJ로 최소값을 나타냈으며 기준 값인 4.10 GJ보다 약 5.8% 감소했다.

5. 결 론

모노에탄올아민을 이용한 이산화탄소 포집 공정은 기술적 완성도와 높은 경제성으로 현재 상용화 단계에 있다. 다만 탈거탑에서 흡수제 재생 시 에너지 소비가 많다는 단점이 지적 받고 있어 흡수제의 재생 에너지 소비 절감을 위한 다양한 공정 개선안이 연구되고 있다. 본 논문에서는 이러한 문제점을 해결하기 위해 흡수탑으로 유입되는 배가스 일부를 분할 유입하여 흡수탑의 효율을 높이는 공정 개선안을 제시하였다. 배가스 분할 유입공정은 추가적인 설비나 에너지 사용 없이 흡수탑 냉각효과를 얻을 수 있는 기술로 흡수제의 유량을 줄여 흡수제 재생 에너지를 절감할 수 있다. 배가스 분할 유입에 따른 효과를 분석한 결과 흡수제 유량이 최대 6.4%까지 감소하였으며 이때 흡수제 재생 에너지는 5.8% 감소하였다.

감 사

본 연구는 2011 년도 정부(교육과학기술부) 재원 한국연구재단의 기초연구사업(No2011-0001114)과 서울대학교 화공분야 연구인

력양성 사업단(BK21), 지식경제부(MKE) 산업원천기술개발사업(10031881, LNG FSRU 가스플랜트 설계기술개발), 한국에너지자원기술기획평가원(KETEP) 에너지인력양성사업, 국토해양부 플랜트기술고도화사업 LNG플랜트사업단의 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

사용기호

T_N	: N 단의 온도[°C]
$Q_{r,N}$: N 단에서의 반응 열[kJ/hr]
$Q_{v,N}$: N 단에서의 기화 열[kJ/hr]
$V_{L,N-1}$: N-1 단의 액상 유량[kmol/hr]
$V_{V,N+1}$: N+1 단의 기상 유량[kmol/hr]
$C_{p,L}$: 액상의 비열[kJ/kmol·°C]
$C_{p,V}$: 기상의 비열[kJ/kmol·°C]

참고문헌

- IEA, "Energy Technology Perspectives," (2010).
- Min, B.-M., "Status of CO₂ Capturing Technologies in Post Combustion," *KIC News*, **12**(1) (2009).
- Mikael, H., "Carbon Capture and Storage," Department of Nuclear and Particle physics, UPPSALA University. <http://www.tsl.uu.se/uhdsg/Popular/CCS.pdf>.(2007).
- Plaza, J. M., Chen, E. and Rochelle, G. T., "Absorber Intercooling in CO₂ Absorption by Piperazine-promoted Potassium Carbonate," *AIChE Journal*, **56**(4), 905-914(2010).
- Reddy, S., Johnson, D., and Gilmartin, J., "Fluor's Econamine FG PlusSM Technology For CO₂ Capture at Coal-fired Power Plants," FLUOR(2008).
- Schacha, M. O., Schneiderb, R., Schrammb, H. and Repke, J. U., "Exergoeconomic Analysis of Post-Combustion CO₂ Capture Processes," *Computer Aided Chemical Engineering*, **28**, 997-1002 (2010).
- Chang, H. and Shih, C. M., "Simulation and Optimization for Power Plant Flue Gas CO₂ Absorption-Stripping Systems," *Separation Science and Technology*, **40**(4), 877-909(2005).
- Veawab, A. and Aroonwilas, A., "Energy Requirement for Solvent Regeneration in CO₂ Capture Plants," *9th International Network for CO₂ capture*(2006).
- Won, R., Condorelli, P., Scherffius, J. and Mariz, C., "Split Flow Process and Apparatus," EP Patent 1,152,815(2009).
- Reddy, S., Scherffius, J., Gilmartin, J. and Freguia, S., "Split Flow Process and Apparatus," US Patent US20060032377 A1 (2006).
- Plaza, J. M., Wagener, D. V. and Rochelle, G. T., "Modeling CO₂ Capture with Aqueous Monoethanolamine," *Energy Procedia*, **1**(1), 1171-1178(2009).
- Alie, C. F., "CO₂ Capture with MEA: Integrating the Absorption Process and Steam Cycle of an Existing Coal-fired Power Plant," University of Waterloo, Canada(2004).
- Alie, C., Douglas, P. and Croiset, E., "Simulation and Optimization of a Coal-fired Power Plant with Integrated CO₂ Capture Using MEA Scrubbing," *GHGT-8 Conference*(2006).
- Romeo, L. M., Bolea, I. and Escosa, J. M., "Integration of Power Plant and Amine Scrubbing to Reduce CO₂ Capture Costs," *Applied Thermal Engineering*, **28**(8-9), 1039-1046(2008).
- Dugas, R. E., "Pilot Plant Study of Carbon Dioxide Capture by Aqueous Monoethanolamine," MSE Thesis, University of Texas at Austin(2006).
- Kim, J.-C., Kim, J.-M., Park, J.-W., Wang, S. K., Lee, K. Y., Lee, Y. M., Lee, C.-H., Chung, S. H. and Hong, W. H., "Carbon Dioxide Capture and Storage," Cheong Moon Gak(2008).
- Fashami, S. Z., Edgar, D. T. F. and Rochelle, D. G. T., "Modeling and Optimization of CO₂ Removal in Power Plants," *TWMCC Conference*(2007).
- Abu-Zahra, M. R. M., Schneiders, L. H. J., Niederer, J. P. M., Feron, P. H. M. and Versteeg, G. F., "CO₂ Capture from Power Plants: Part I. A Parametric Study of the Technical Performance Based on Monoethanolamine," *Int. J. Greenhouse Gas Control*, **1**(1), 37-46(2007).
- "Rate-Based Model of the CO₂ Capture Process by MEA using Aspen Plus," AspenTech.