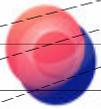


Flue Gas CO₂ Recovery System

Samsung Engineering Process Team

이석호, 정찬설, 최성우



Expanding your world

화학공학의 이론과 응용 제14권 제1호 2008년



SAMSUNG ENGINEERING

Contents

I. 기후환경협약

II. CO₂ Recovery Technology

III. Amine을 이용한 CO₂ Recovery

IV. 개선 방법

V. 결론

Expanding your world

SAMSUNG SAMSUNG ENGINEERING

기후변화협약 History

1979. 02	스위스 제네바 세계기후회의(기후변화를 다룬 최초 국제회의)
1992. 06	리우 지구 정상회의 : 유엔기후변화협약(UNFCCC)체결
1995. 03	독일 베를린 기후변화협약 1차 당사국 총회 : 베를린 협약 채택
1997. 12	일본 교토 3차 당사국 총회 : 교토의정서 채택
2001. 03	미국 교토의정서 탈퇴
2004. 11	러시아 교토의정서 비준 : 의정서 발효 요건(55개국 이상 서명) 충족
2005. 02	교토의정서 발효
2007. 12	인도네시아 발리 13차 당사국 총회 : 발리로드맵 채택
2009. 11	덴마크 코펜하겐 15차 당사국 총회 : 교토의정서 이후 체제 결정
2012. 12	교토의정서 만료
2013. 01	교토의정서 이후 체제 시작

교토의정서 주요내용

- 선진국(Annex I)의 구속력 있는 감축목표 설정
- 시장원리에 입각한 새로운 온실가스 감축 수단의 도입
 - 공동이행제도(JI: Joint Implementation)
 - 청정개발체제(CDM: Clean Development Mechanism)
 - 배출권거래제(ET: Emission Trading)
- 국가간 연합(EU등 지역경제통합기구)을 통한 공동 감축 목표 달성 허용
- Annex I 국가들의 감축 목표
 - 대상국가 : 38개국
 - 목표년도 : 2008년 ~ 2012년
 - 감축목표율 : 1990년 배출량 대비 평균 5.2%

(각국의 경제적 여건에 따라 -8% ~ +10%까지 차별화된 감축량 규정)

- 감축대상 온실가스 : CO₂, CH₄, N₂O, HFCs, PFCs, SF₆ 등 6종
- 온실가스 배출원 : 에너지 연소, 산업공정, 농축업, 폐기물 등으로 구분

발리 로드맵 주요 내용

● 새 협약 마련을 위한 절차 규정

- 2년간의 협상을 거쳐 2009년 덴마크 코펜하겐 총회에서 새 기후변화 협약 결정. 새 협약은 2013년 발효

● 온실가스 감축 목표

- 수치화된 목표 없이 '상당히 감축(deep cuts)한다'는 목표 설정

● 기후변화 적응 기금 마련

- 가뭄, 홍수, 해수면 상승 등 기후 변화 피해 돕는 유엔기금 마련

● 열대 우림 보호

- 열대 우림 개간 줄이는 개도국에 인센티브를 제공

● 기술 이전

- 기후변화 대응 노력하는 개도국에 선진국 기술 이전

선진국 CO₂ 배출량 감축 목표

	백만 TC					증감율	
	1990년	1998년	2010년	배출한도량	감축필요량	감축목표	감축
전체	4,408	-	5,200	4,182	1,018	-5.20%	-20%
미국	1,333	1,624	1,944	1,240	704	-7%	-36%
캐나다	156	183	182	147	36	-6%	-20%
일본	308	-	388	290	99	-6%	-25%
EU	1,091	-	1,096	1,004	92	-8%	-8%
아이슬랜드	1	-	1	1	0	10%	-23%
노르웨이	12	11	17	12	6	1%	-32%
스위스	13	13	15	12	2	-8%	-16%
호주	135	142	144	145	-1	8%	1%
뉴질랜드	14	15	23	14	9	0%	-39%

감축목표 : 교토의정서

2010년 전망 : "Implementation of the Kyoto Protocol", 2000

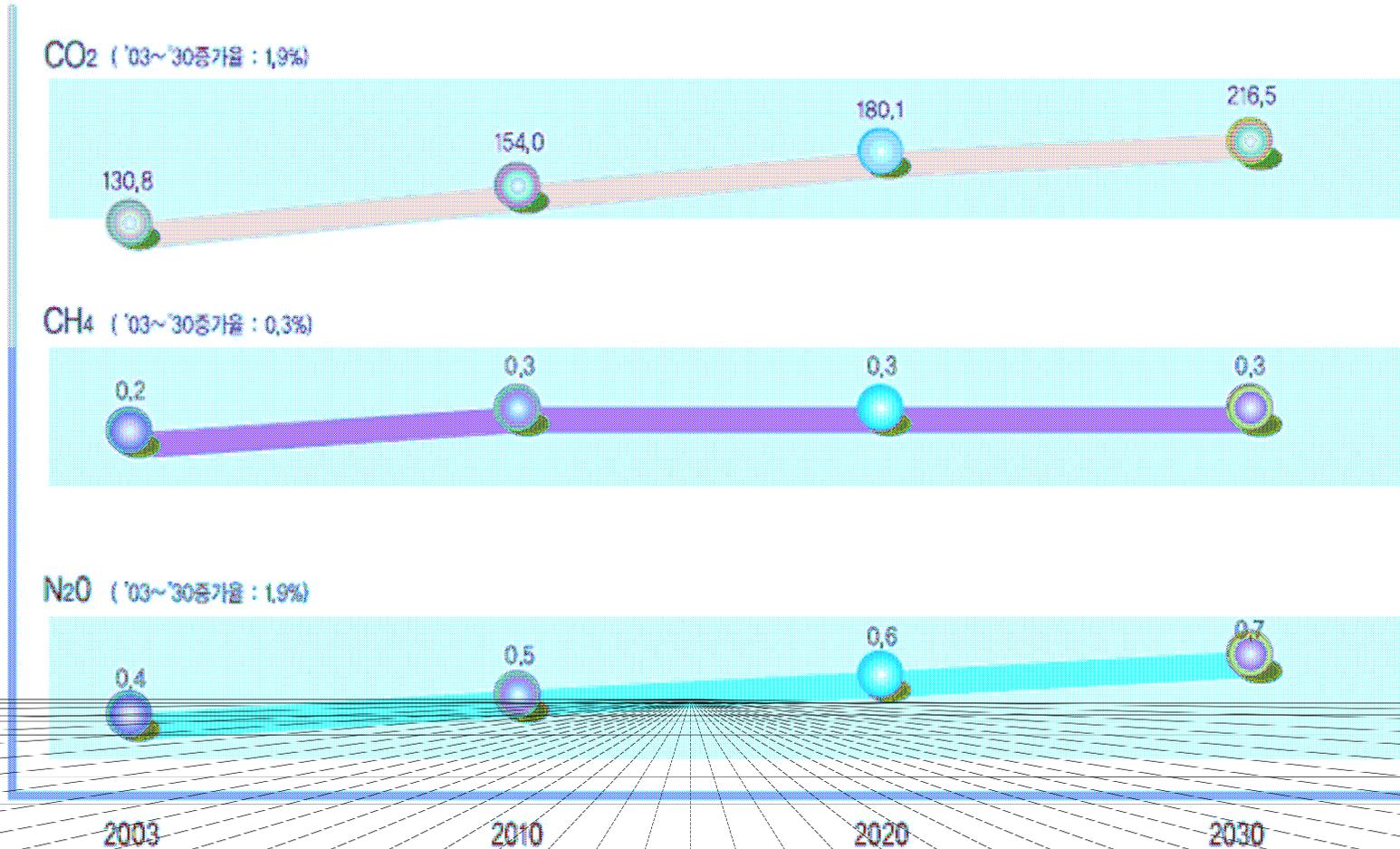
Expanding your world

SAMSUNG SAMSUNG ENGINEERING

국내 온실가스별 배출 전망

(단위:백만TC)

● 2003 ● 2010 ● 2020 ● 2030



•출처 : “더워지는 지구, 그 원인과 대책”, 이산화탄소저감 및 처리기술개발사업단

Expanding your world

SAMSUNG SAMSUNG ENGINEERING

CO₂ 저감 대응 방안

에너지 효율 증대

대체 에너지 사용

CO₂ 회수

삼림자원 활용

Expanding your world

SAMSUNG SAMSUNG ENGINEERING

CO₂에 주목하는 이유

온실가스 배출량 중
90% 이상을 차지

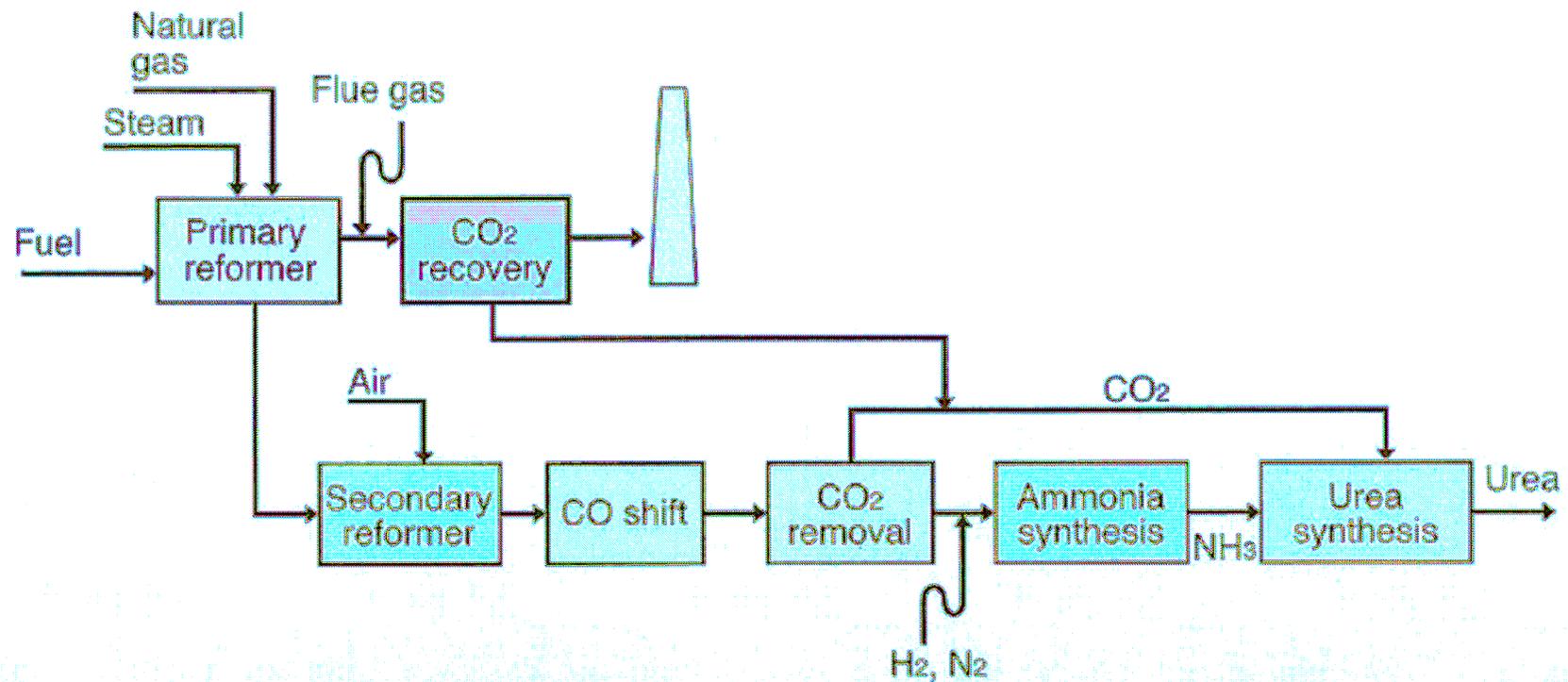
대부분 화석연료 사용
으로 배출
(전체 배출량의 3/4)

대규모로 CO₂를 배출하
는 발전소 및 플랜트가
존재

회수된 CO₂를 타
Process 에서 재사용

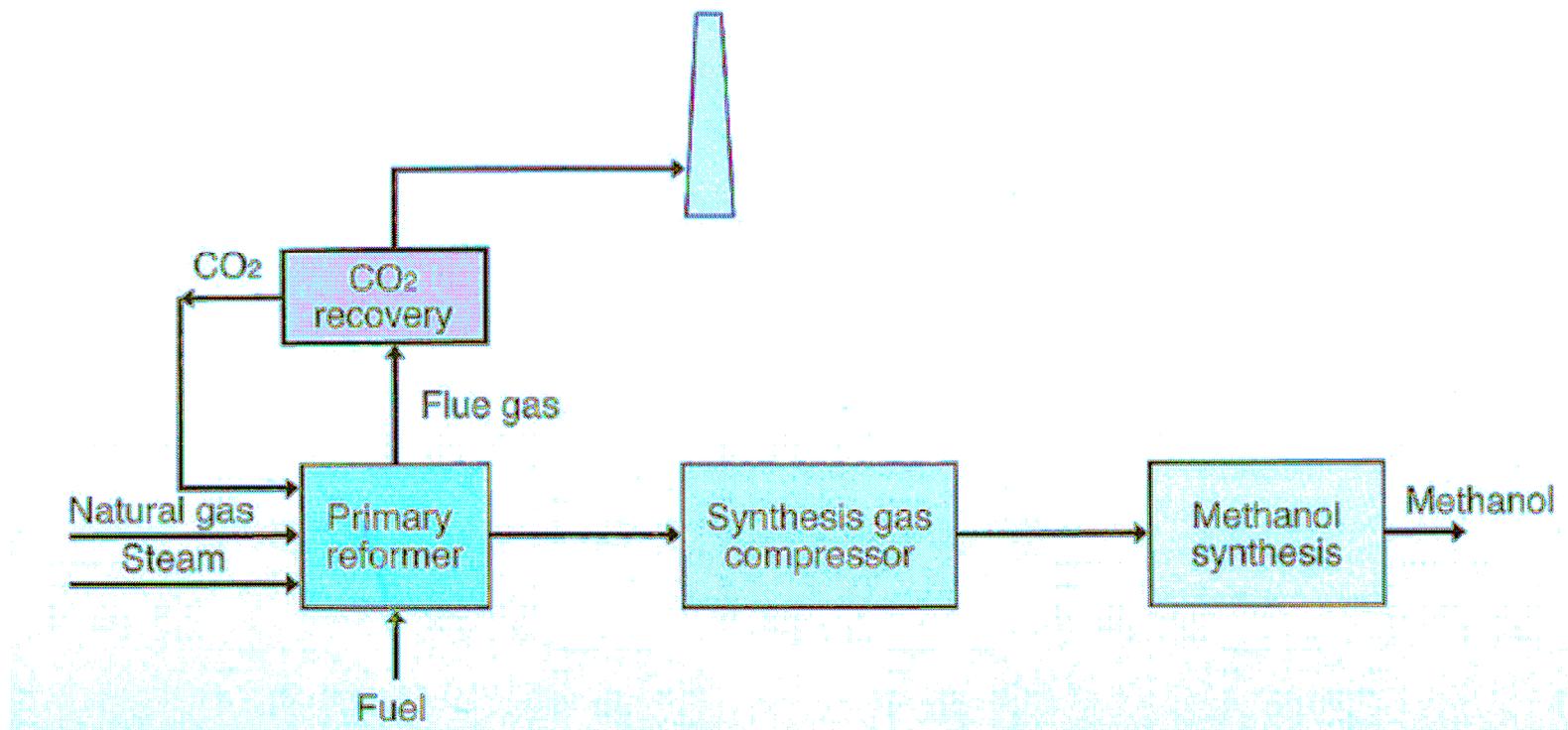
Urea production

- 1) Maximum urea production
- 2) Minimum reconstruction
- 3) Reduced CO₂ emission



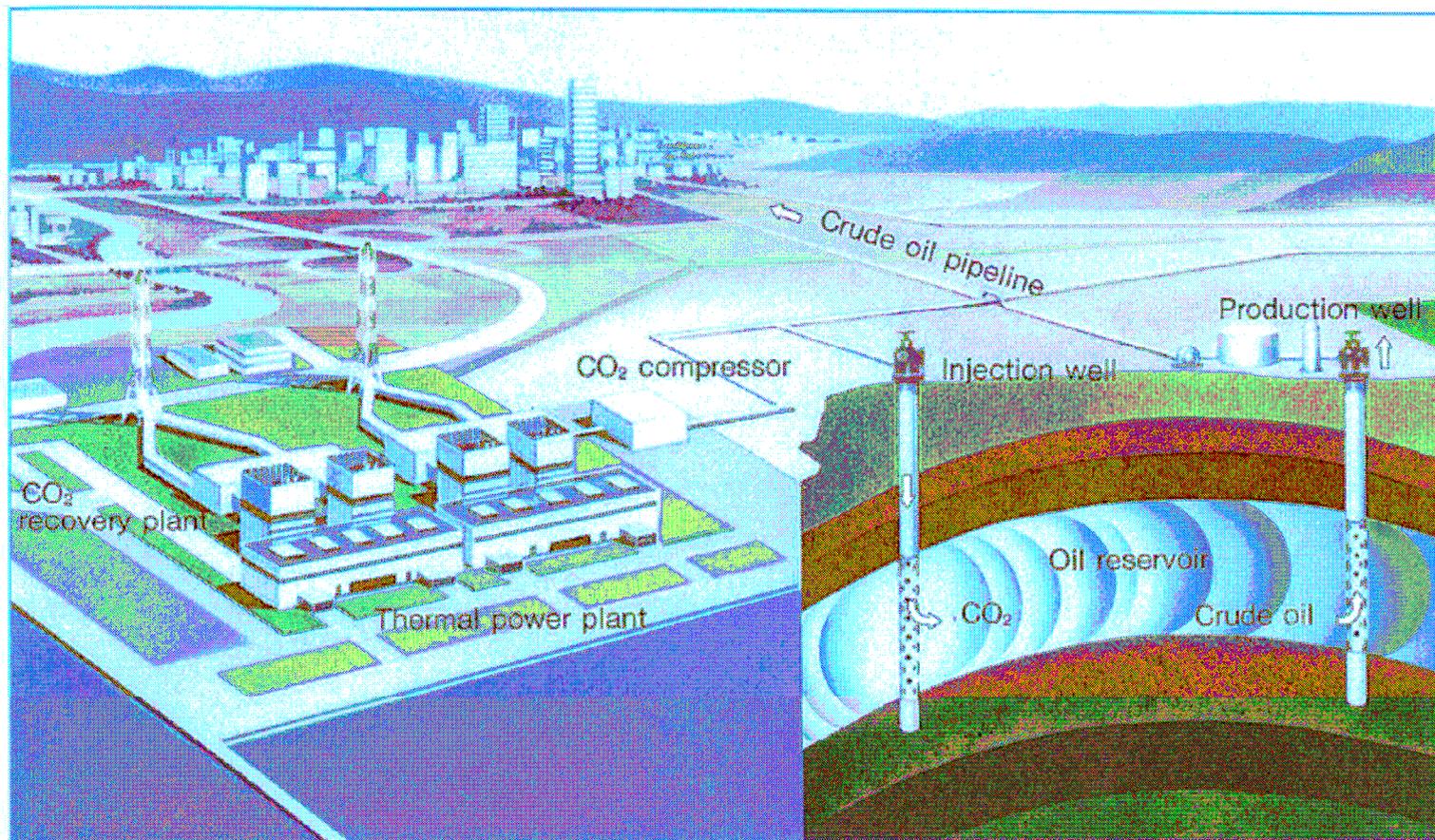
Methanol production

- 1) Maximum methanol production
- 2) Minimum reconstruction
- 3) No reformer reconstruction
- 4) A reduced rate of natural gas consumption
- 5) Reduced CO₂ emission



EOR (Enhanced Oil Recovery)

- ❖ Oil recovery increase technology
- ❖ MHI – Alliance with the Shell in the Middle East region
- ❖ 3000 T/D CO₂ capture is expected



Expe

SAMSUNG ENGINEERING

Flue Gas 특성

- 대규모 Flue Gas 특성: 3 ~ 15 % CO₂농도, 대기압보다 약간 높은 압력으로 배출
- 대규모 Flue Gas 발생원: 화력발전소, Reformer 반응기

	Coal-fired Power Plant	Natural Gas Turbine
CO ₂	14%	4%
O ₂	5%	15%
N ₂	81%	81%
SO _x	300 ~ 3000 ppm	> 1 ppm
NO _x	100 ~ 1000 ppm	100 ~ 500 ppm
Particulate matter	1000 ~ 10000 mg/m ³	10 mg/m ³
Discharge Pressure	Near ATM	Near ATM

CO₂ 회수 기술

CO₂ Recovery Technology

PSA

Flue Gas가 상압으로 배출되므로 Absorption-Desorption에 부적절. Operation이 가능하도록 가압을 한다면 Compression cost 때문에 비경제적. Capital cost, operating cost 모두 높음

Membrane

Flue gas의 조성때문에 pure CO₂를 얻기 어려움. N₂/CO₂에 대한 selectivity와 permeability를 동시에 만족하는 membrane 개발 필요. Module화를 통한 scale-up 장점 有 Commercial CO₂ recovery process는 없음. Large EOR project에는 사용되고 있음.

Hot Potassium Carbonate

Ammonia, hydrogen, ethylene oxide, Natural gas plant에 사용되고 있음. 'Benfield Process'가 가장 잘 알려져 있음. Optimum operating pressure가 7.0 barg 이므로 대규모 flue gas recovery에는 부적절.

Cryogenic Liquid Purification

IGCC와 pure O₂/CO₂ 분리에만 적용 가능. 90 % 이상 CO₂ 존재할 때 상업적으로 이용 중. Steam reformer처럼 CO₂ 농도가 낮은 데에는 경제성이 떨어짐.

Adsorption with fixed bed

Molecular sieve의 capacity와 selectivity가 상대적으로 낮음. CO₂ 농도가 400 ppm~ 1.5 %일 때 가장 효과적

Amine-based CO₂ recovery Process

상업적으로 이용 중. CO₂ 농도에 따른 cost 변화가 상대적으로 적음. Single step으로 농도 99 % 이상으로 회수 가능.

Amine-based CO₂ recovery process

	ABB	Flour Daniel	MHI
References	4 Plant + 1 Pilot plant	Over 23 Plant	4 Plant + 1 Pilot Plant
Maximum capacity built	400 T/D	350 T/D	450 T/D
Conducted Feasibility study for Large Unit?*	Yes	Yes	Yes
Solvent	15 ~ 20 % MEA + Inhibitor	30% MEA + Inhibitor	Strictly Hindered Amine(KS-1)
Absorption Contactor	Random Packing / Structure Packing	Random Packing	Structure Packing

* Over than 2400 T/D of CO₂ if flue gas result of natural gas and 4600 T/D if flue gas result of firing of Coal

MEA가 선호되는 이유

- CO₂ 제거를 위해 상용화된 amine : MEA, DEA, MDEA, DIPA, DGA 등
- Process 특성 : CO₂ 분압이 매우 낮음 (2psia 이하)
- MEA 장점 : 타 amine에 비해 CO₂ 분압이 낮을 때 반응속도 빠름
→ column height가 작음
- MEA 단점 : MEA와 CO₂의 반응열이 커서 regeneration 에너지 측면에서는 불리
부식 문제 심각

MHI process의 특징

- Regen 에너지를 감축을 목적으로 개발
- Proprietary amine 사용 (KS-1)
- MEA process와 공정 구성 유사
- 1 mole CO₂ 당 1 mole KS-1 반응 (MEA는 2몰)
- Corrosion inhibitor 사용 안함
- 초기 투자비 높음
- 최근에 가장 많이 사용된 process

MHI process references

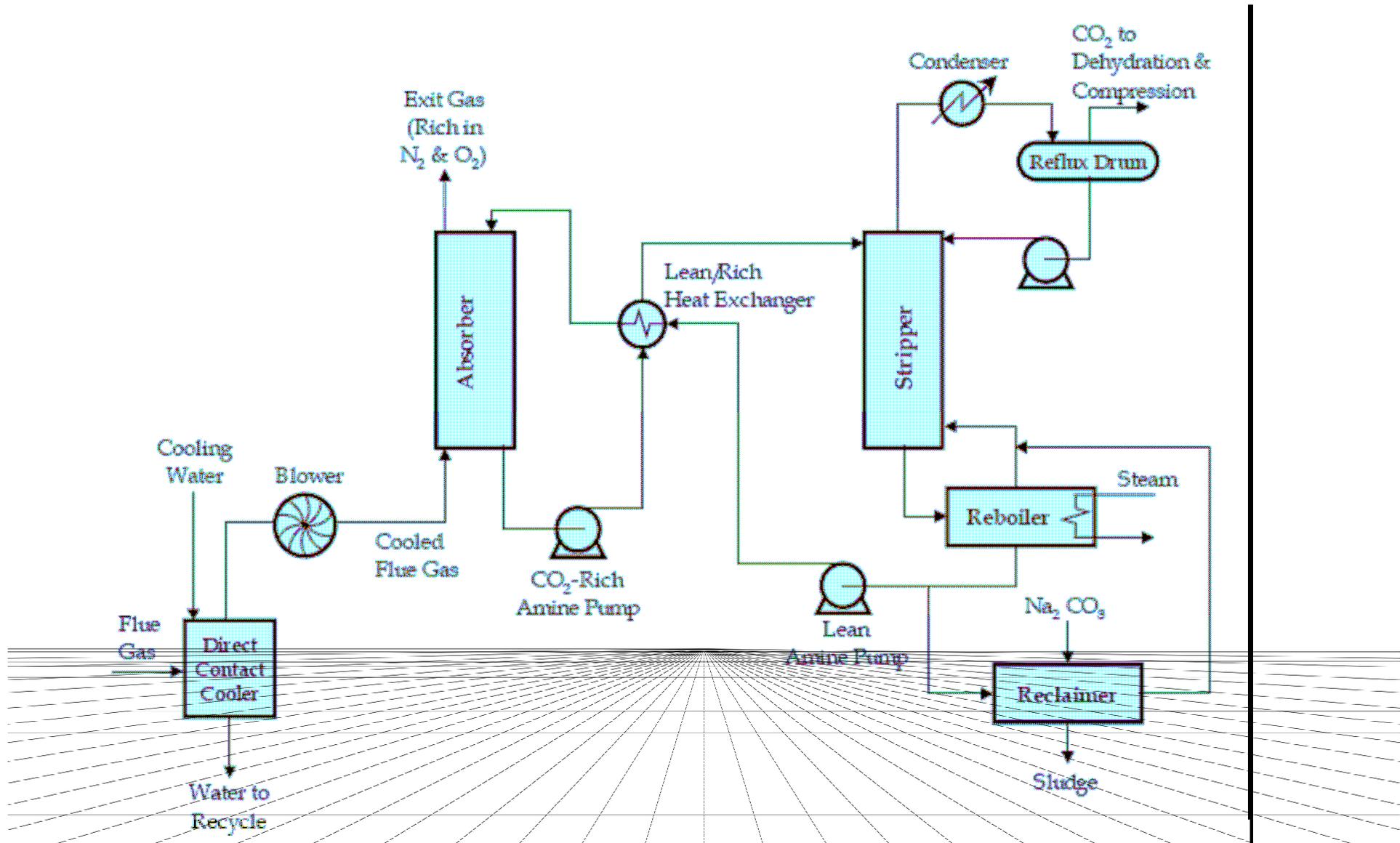
country	client	CO ₂ source	Start-up	Capacity	Product
Malaysia	Petronas	Natural gas steam reformer	1999	200 T/D	Urea
Japan	a chemical company	Natural gas & oil fired boiler	2005	283 T/D (330 T/D max)	General use
India (Aonla)	Indian Farmer's Fertilizer Co-operative Ltd.	Natural gas and naphtha reformer	2006	450 T/D	Urea
India (Phulpur)	Indian Farmer's Fertilizer Co-operative Ltd.	Natural gas and naphtha reformer	2006	450 T/D	Urea

MHI process references (under construction)

country	client	CO ₂ source	Start-up	Capacity	Product
United Arab Emirates	Ruwais Fertilizer Industries	Natural gas boiler & steam reformer	2009 (Expected)	400 T/D	Urea
India	a chemical company	Natural gas and naphtha reformer	2009 (Expected)	450 T/D	Urea
Bahrain	Gulf Petrochemical Industries Company	Natural gas steam reformer	2009 (Expected)	450 T/D	Urea and methanol

* 중국에 800 T/D, 베트남에 250 T/D FEED 수행 중

CO₂ recovery system 개략도

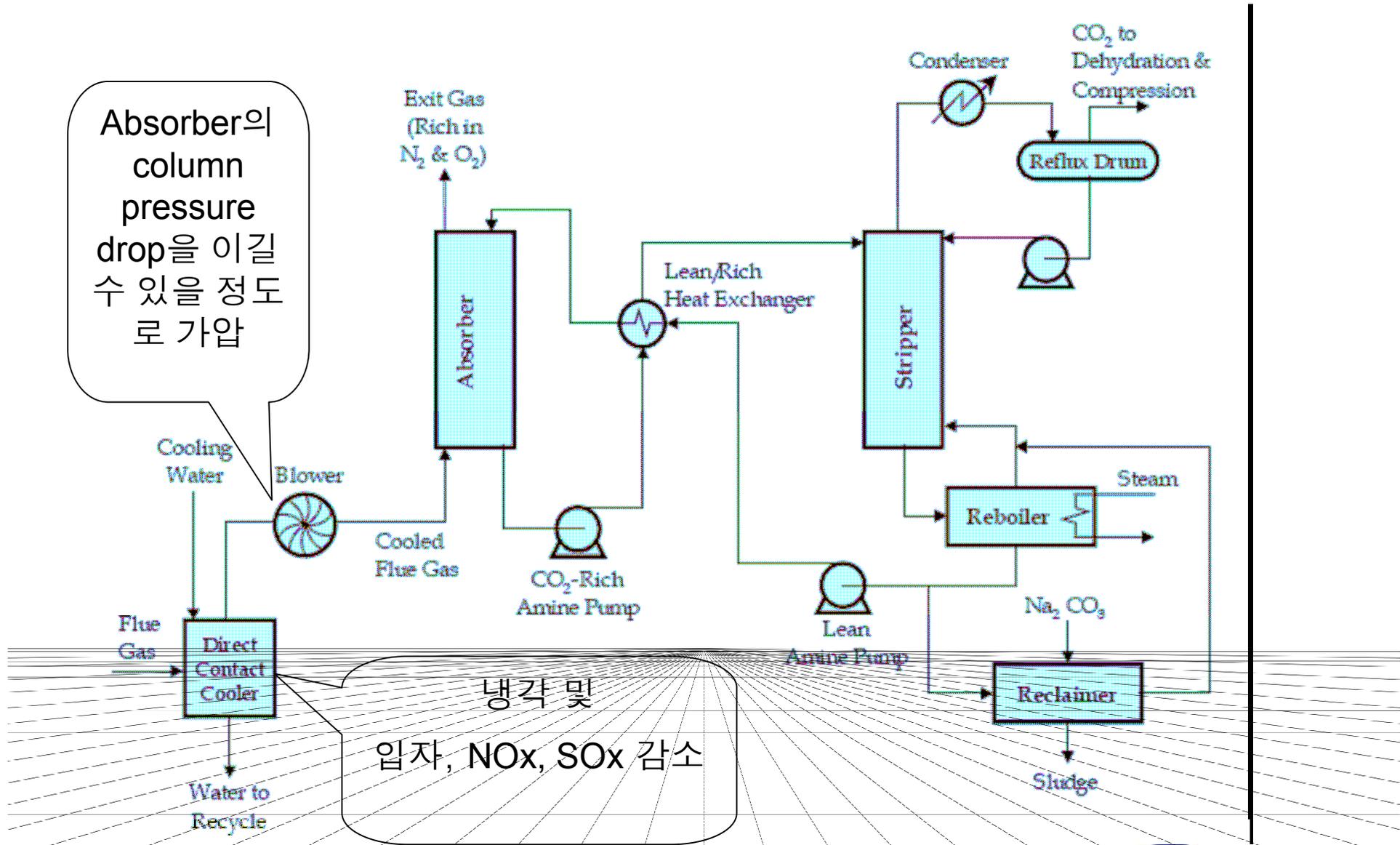


Expanding your world

SAMSUNG SAMSUNG ENGINEERING

CO₂ recovery system 개략도

Absorber의 column pressure drop을 이길 수 있을 정도로 가압

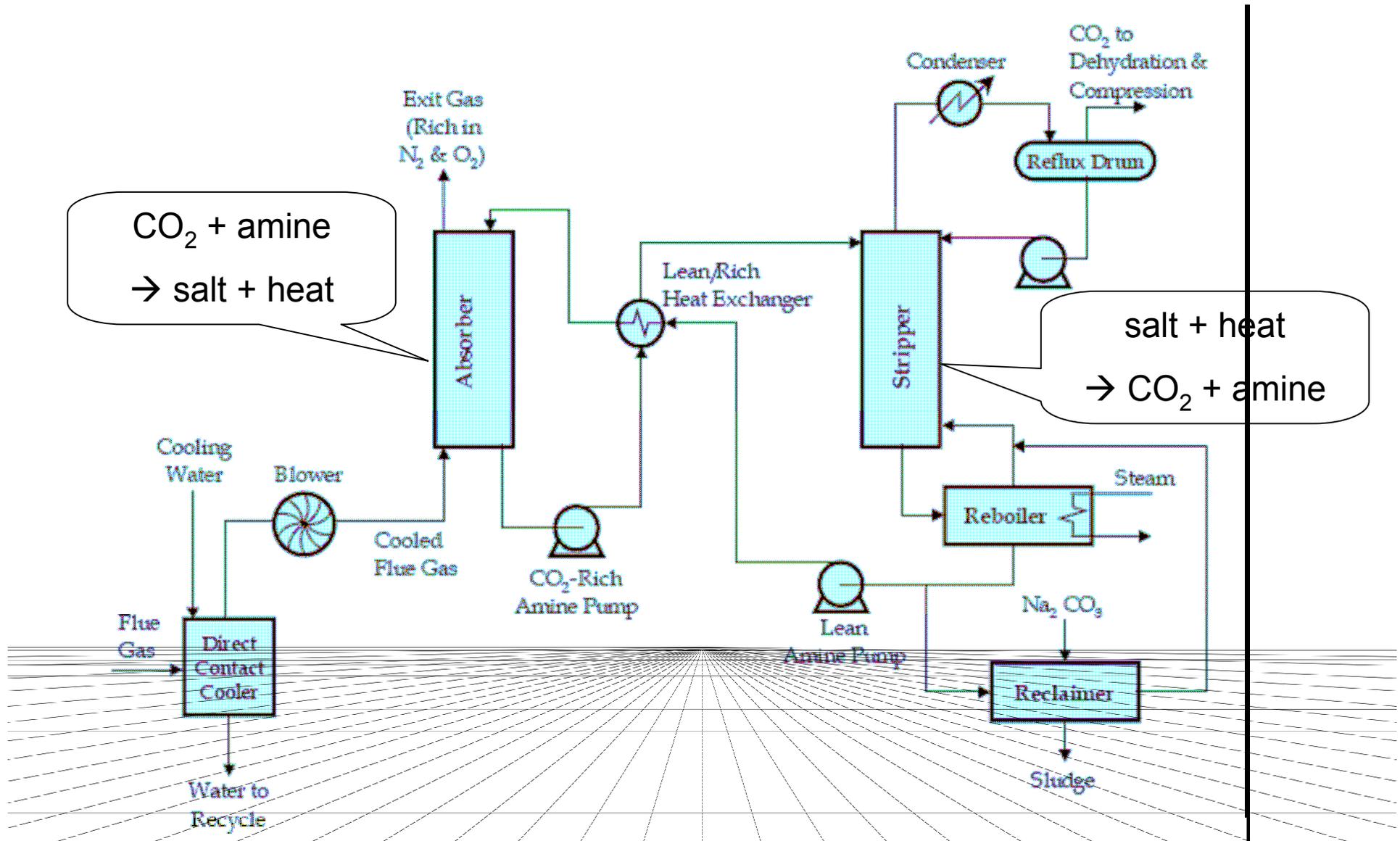


냉각 및 입자, NOx, SOx 감소

Expanding your world

SAMSUNG SAMSUNG ENGINEERING

CO₂ recovery system 개략도



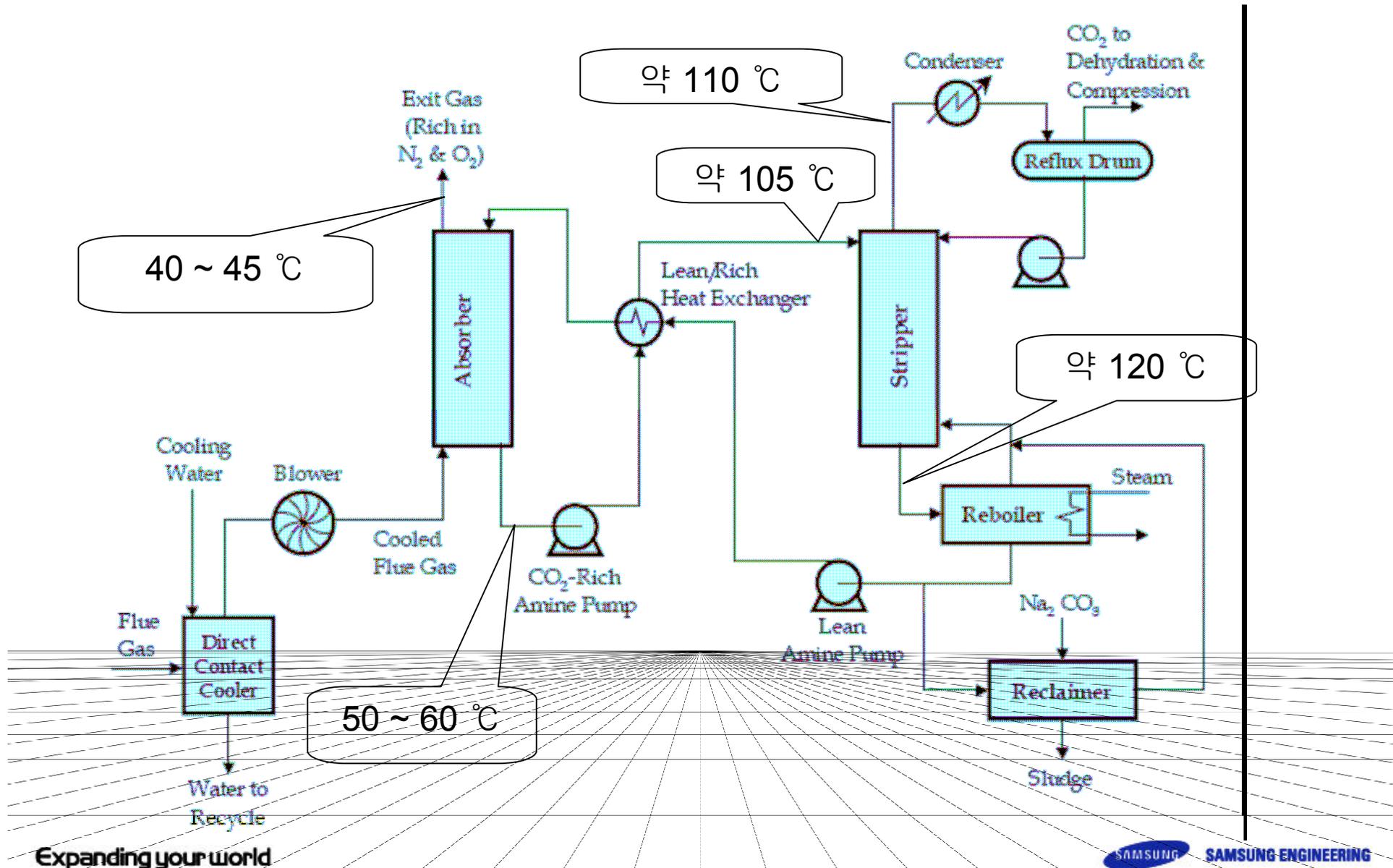
CO₂ + amine
→ salt + heat

salt + heat
→ CO₂ + amine

Expanding your world

SAMSUNG SAMSUNG ENGINEERING

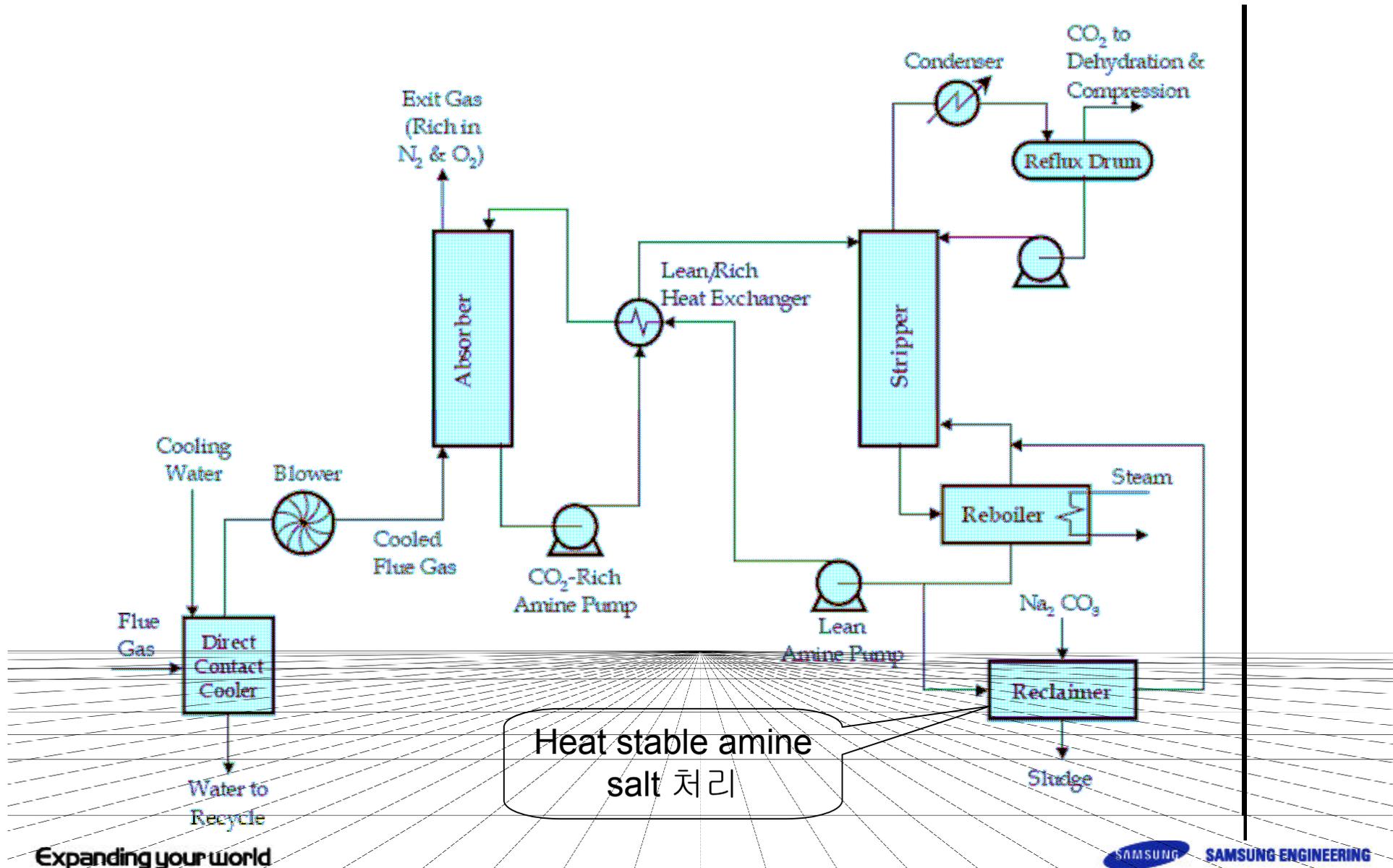
CO₂ recovery system 개략도



Expanding your world

SAMSUNG SAMSUNG ENGINEERING

CO₂ recovery system 개략도



Heat stable amine salt 처리

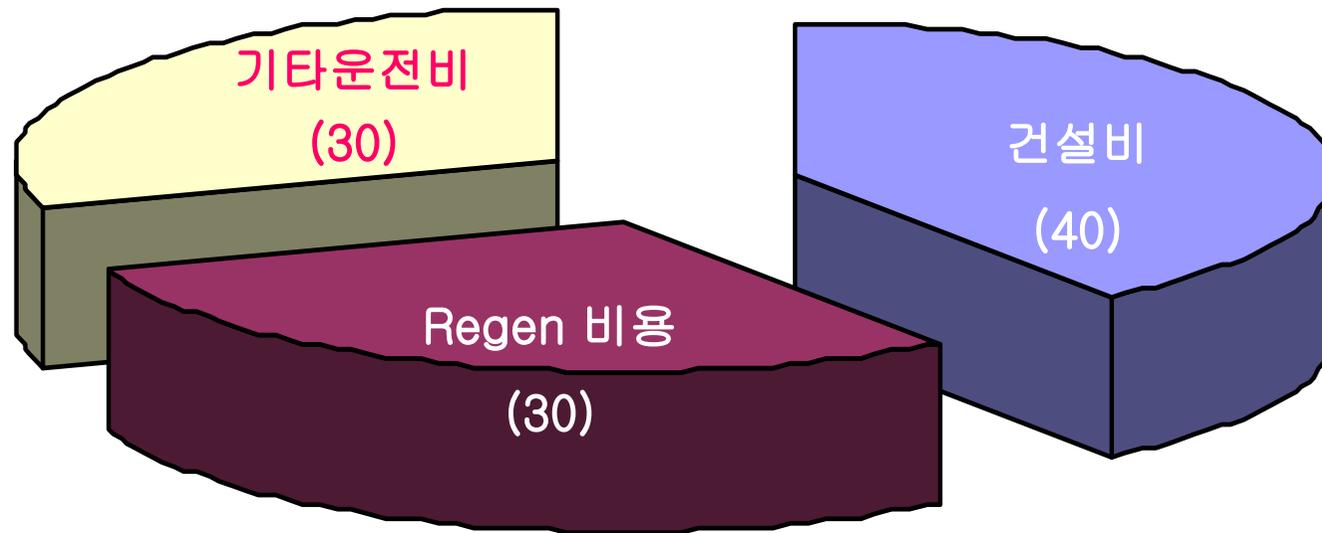
Expanding your world

SAMSUNG SAMSUNG ENGINEERING

- 450 T/D 가 현재까지 건설된 최대 capa.
- 대형 recovery system 경험 없음
- Absorption column과 flue gas cooling vessel의 최대 diameter가 제한사항
- Single train으로 경제적인 최대 capa.는 2400 T/D임
(dia = 12.8m)

- Column internal distribution도 주요 관심사항

15년 운영기준

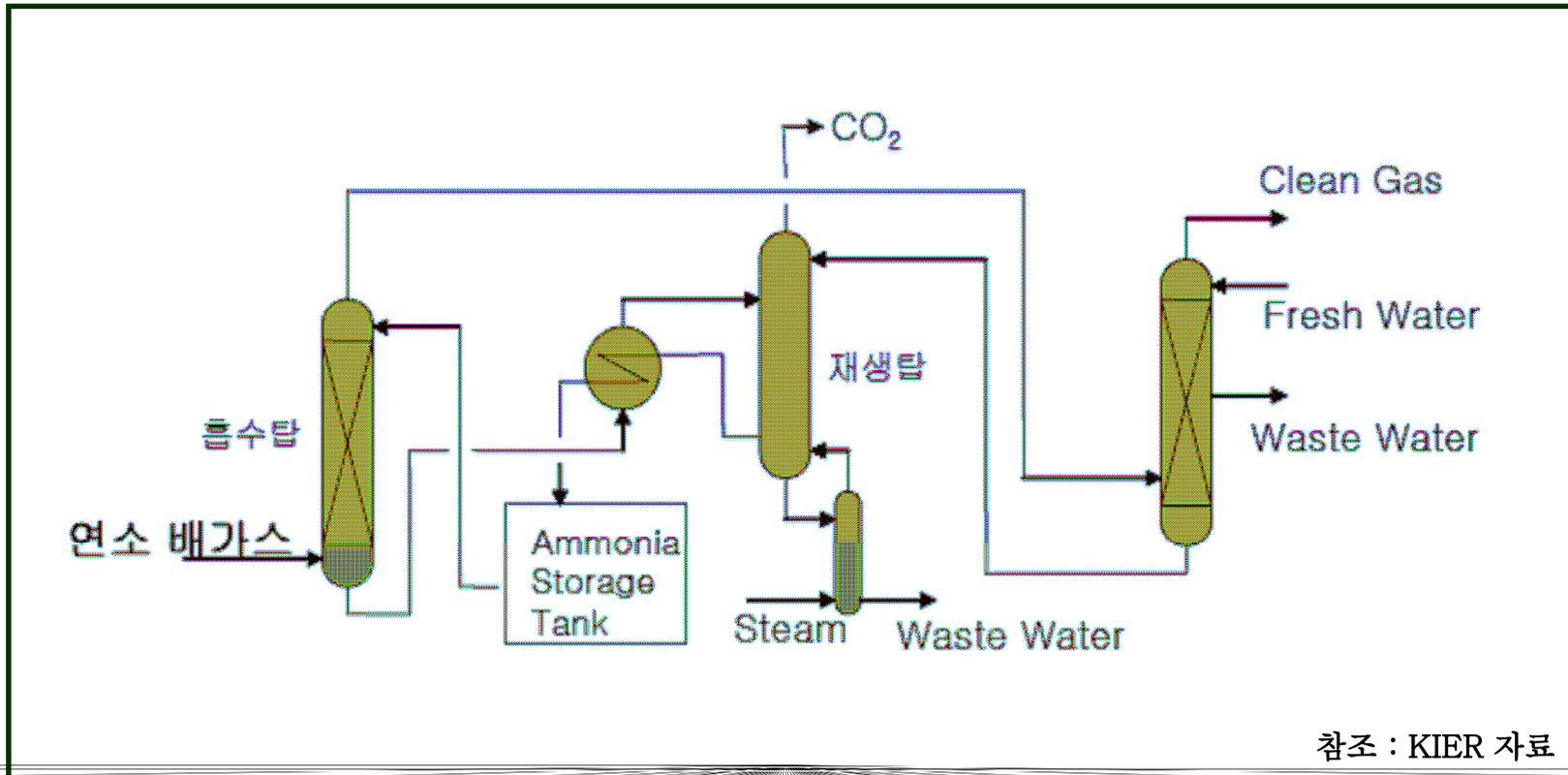


- Flue gas에 포함되어 있는 O₂에 의하여 amine의 degradation이 발생
- Corrosion 유발
- 전체 performance저하
- Chemical inhibitor사용 (corrosion 방지)
- Reclaimer사용 (byproduct제거)
- Chemical, energy loss 발생

성능 개선 방법

- 추가 열교환기로 에너지 효율 증대 (MHI)
- Mixed amine 사용 (Praxair)
 - MEA 10 ~ 20% + MDEA 30 ~ 40%
 - MEA만 사용시 30%가 limit
 - 운전비용 절감(water heating을 위한 에너지 절약) 및 MEA 농도제한 극복 효과
- 용해된 O₂ 제거 위해 N₂ 또는 CO₂로 stripping (Praxair)
- Rich amine의 O₂ 제거 위한 Flashing (ABB-Lummus)
- 새로운 amine의 개발/적용 (성공사례 : MHI, BASF와 Dow Chemical도 개발중)
- Hybrid system 구성
- Amine 대체 solvent 발굴 (예 : 암모니아수)
- 새로운 공정 개발 (Pre-combustion, Oxy-fuel등)

암모니아수를 이용한 CO₂ recovery system



MEA vs. 암모니아수

	MEA	암모니아수
최대 CO ₂ 제거 효율	94%	99%
최대 CO ₂ 흡수량	0.4 kg CO ₂ / kg MEA	1.2 kg CO ₂ / kg NH ₃
흡수열	높음	낮음
CO ₂ 재생에너지	100	< 30
구입가격	1	1/6
부식문제	있음	없음
흡수제 변질	있음	없음
부산물	sludge	Ammonium sulfate, Ammonium nitrate (비료로 사용)
Commercial plant	있음	없음
재생온도	130 ~ 140°C	90°C 이하
흡착제 가격	30 wt% 아민 (400원 / kg)	10 wt% 암모니아수 (30원/kg)

암모니아수 공정의 장단점

장점

낮은 운전비
저렴한 solvent

단점

- 암모니아 회수용 column 필요
- 대형화 가능성 연구 미흡
- 상용화 경험 없음

문제점

- 암모늄 결정 형성 (NH_4HCO_3 , $\text{NH}_2\text{COONH}_4$)
- 암모니아 배출 환경 규제 (100 ppm)

Conclusion

1. CO₂ recovery system의 수요가 늘어날 것으로 전망된다.
2. CO₂를 재사용하는 system을 구축해야 경쟁력이 있다.
3. 현재 상업적으로는 amine solution을 이용하는 공정이 유일하다.
4. 대형 flue gas CO₂ recovery system을 design할 수 있는 기술이 개발 중이다.
5. 다양한 조성의 flue gas처리가 가능한 기술이 필요하다.
6. 신기술은 높은 선택도, 낮은 장치비와 운전비를 요구받는다.

Thank you~!

