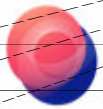


# Flue Gas CO<sub>2</sub> Recovery System

Samsung Engineering Process Team

이석호, 정찬설, 최성우



Expanding your world

화학공학의 이론과 응용 제14권 제1호 2008년



SAMSUNG ENGINEERING

# Contents

I. 기후환경협약

II. CO<sub>2</sub> Recovery Technology

III. Amine을 이용한 CO<sub>2</sub> 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 : <b>교토의정서 채택</b>
2001. 03	<b>미국 교토의정서 탈퇴</b>
2004. 11	러시아 교토의정서 비준 : 의정서 발효 요건(55개국 이상 서명) 충족
2005. 02	<b>교토의정서 발효</b>
2007. 12	인도네시아 발리 13차 당사국 총회 : <b>발리로드맵 채택</b>
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 : CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O, HFCs, PFCs, SF<sub>6</sub> 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 CO<sub>2</sub> 배출량 감축 목표

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

감축목표 : 교토의정서

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

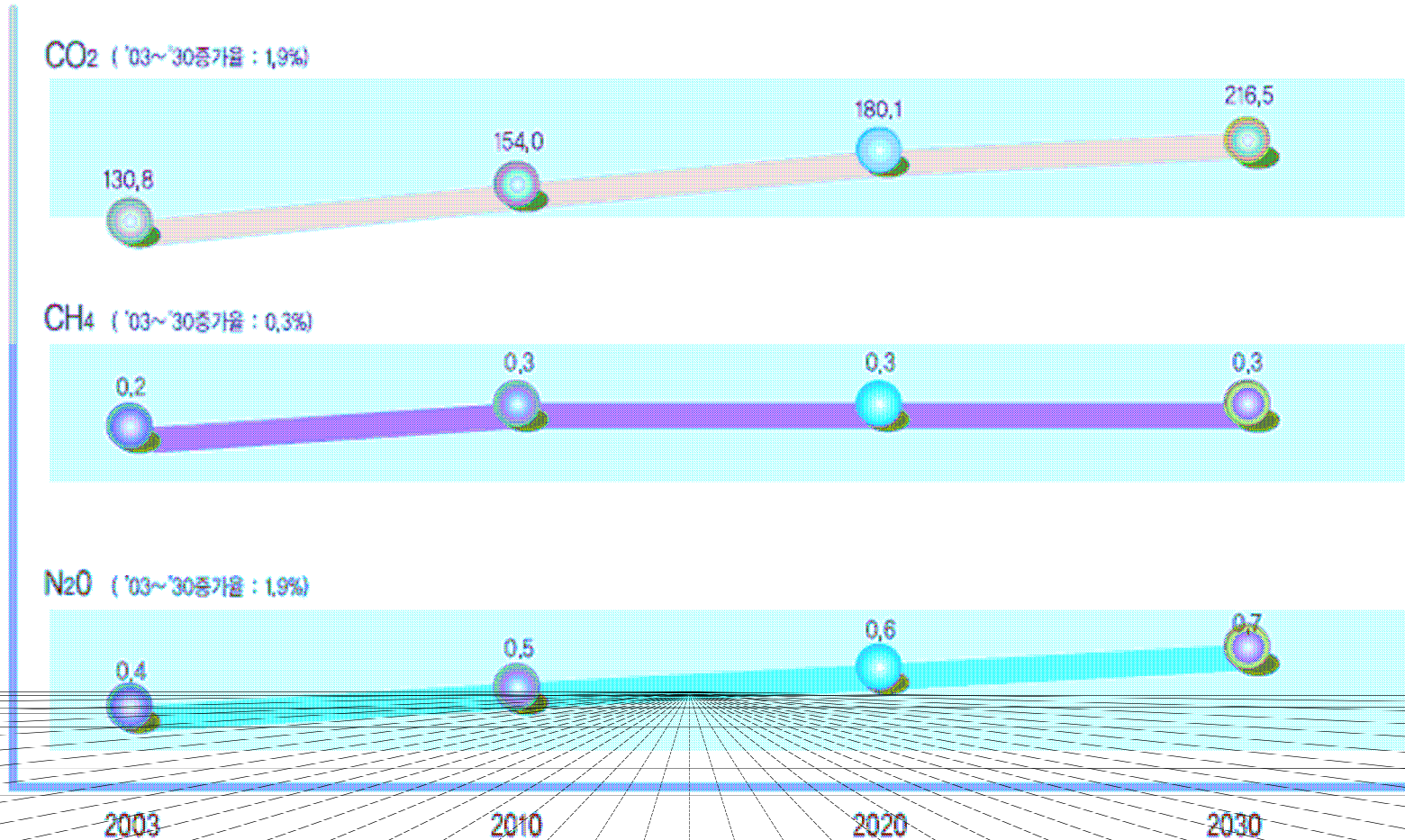
Expanding your world

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

# CO<sub>2</sub> 저감 대응 방안

에너지 효율 증대

대체 에너지 사용

CO<sub>2</sub> 회수

삼림자원 활용

Expanding your world

SAMSUNG SAMSUNG ENGINEERING



# CO<sub>2</sub>에 주목하는 이유

온실가스 배출량 중  
90% 이상을 차지

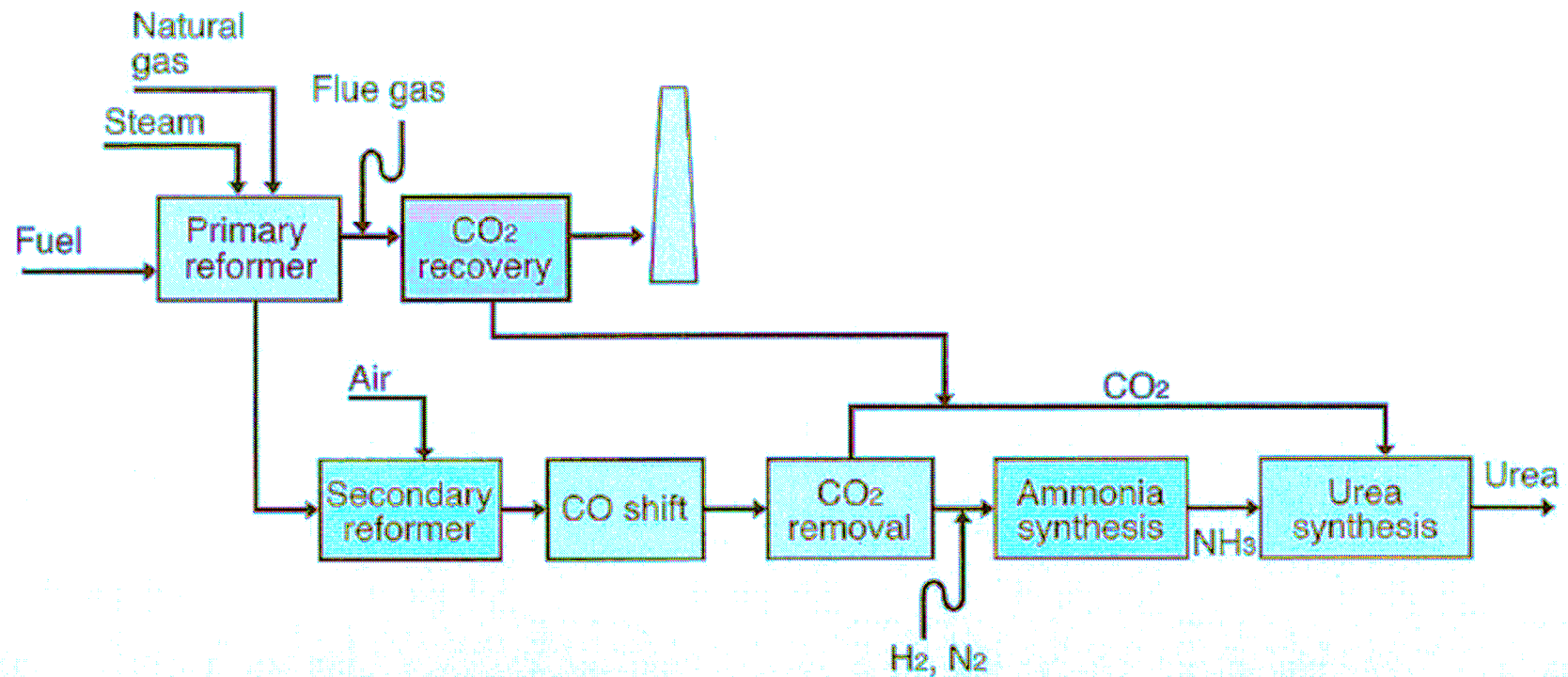
대부분 화석연료 사용  
으로 배출  
(전체 배출량의 3/4)

대규모로 CO<sub>2</sub>를 배출하  
는 발전소 및 플랜트가  
존재

회수된 CO<sub>2</sub>를 타  
Process 에서 재사용

# Urea production

- 1) Maximum urea production
- 2) Minimum reconstruction
- 3) Reduced CO<sub>2</sub> emission

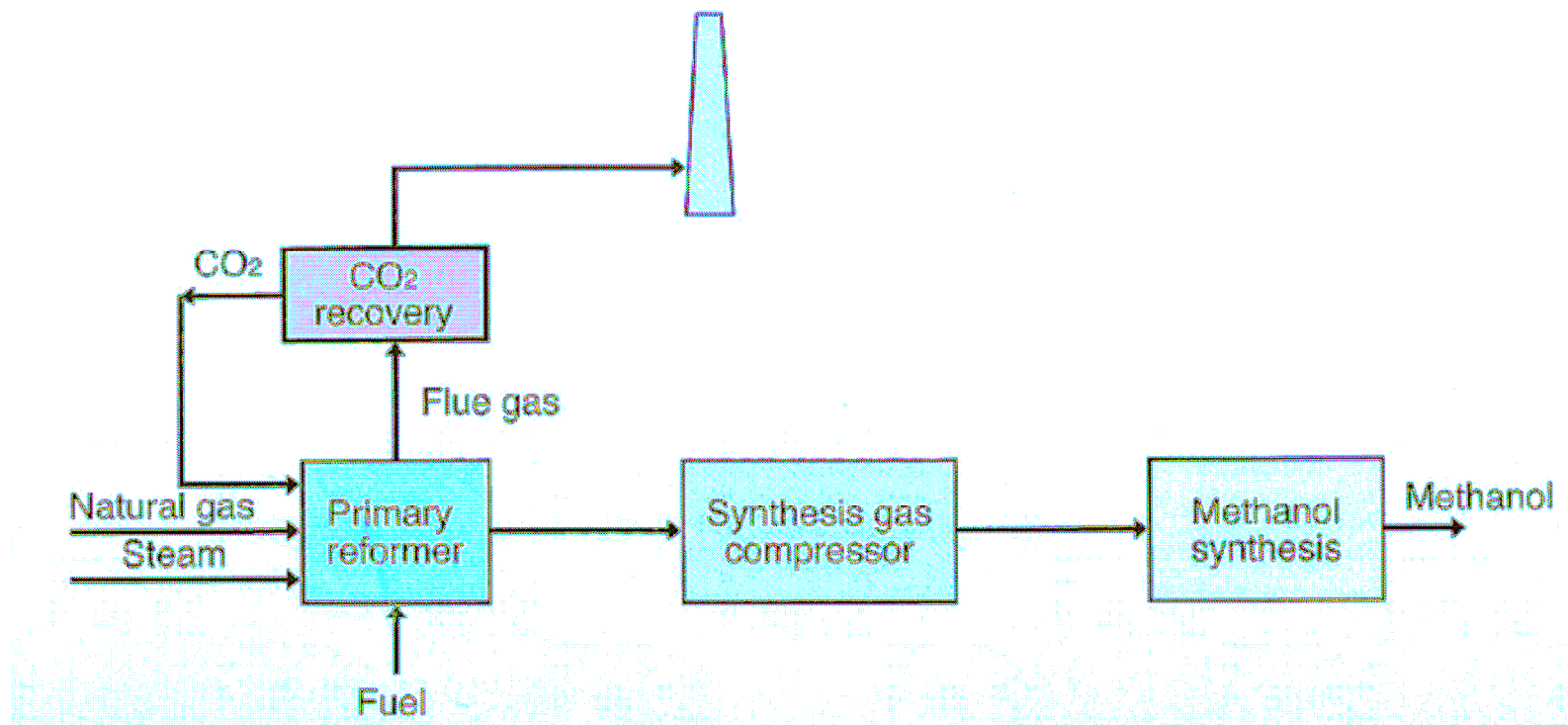


Expanding your world

SAMSUNG SAMSUNG ENGINEERING

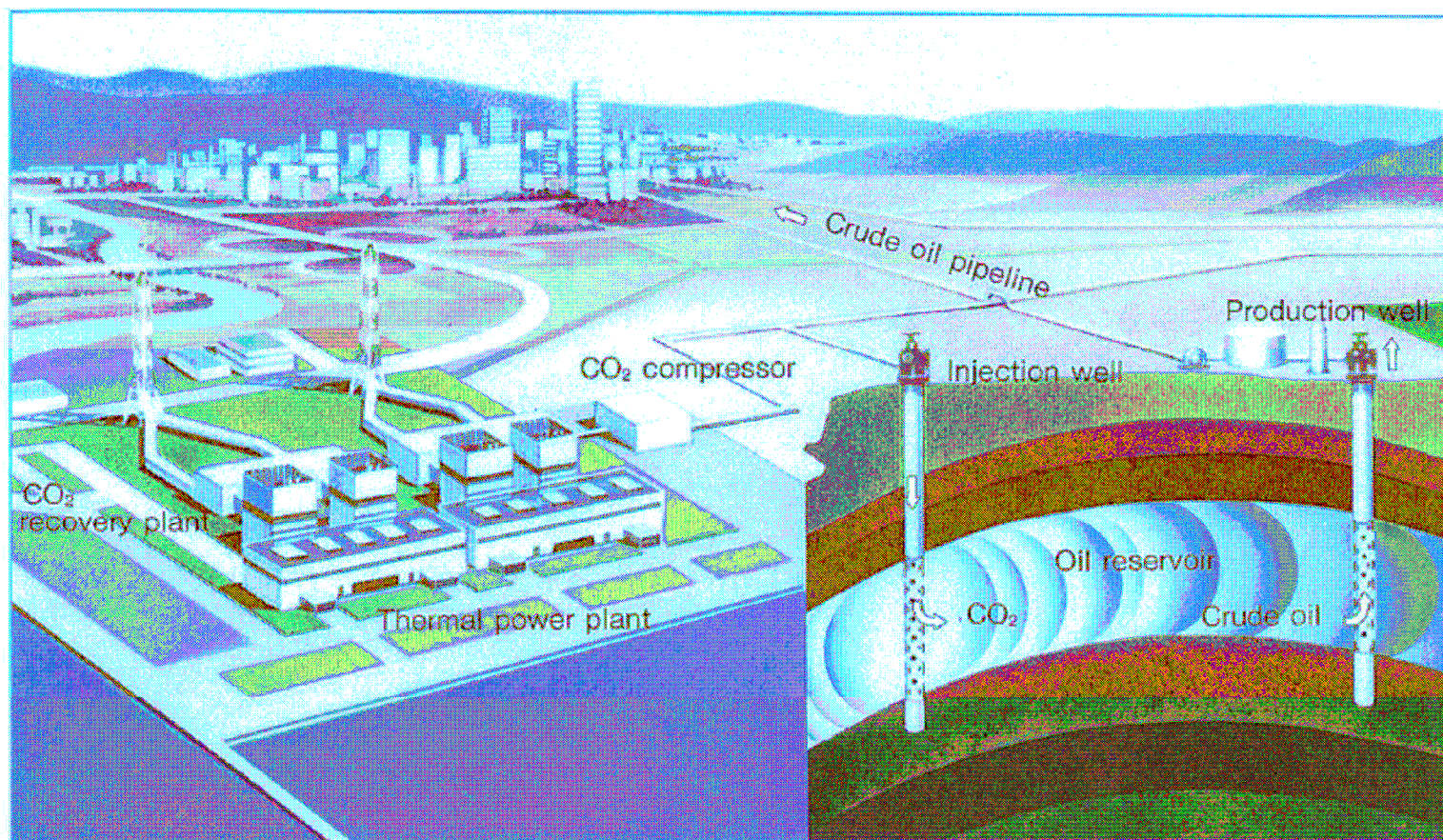
# Methanol production

- 1) Maximum methanol production
- 2) Minimum reconstruction
- 3) No reformer reconstruction
- 4) A reduced rate of natural gas consumption
- 5) Reduced CO<sub>2</sub> emission



# EOR (Enhanced Oil Recovery)

- ❖ Oil recovery increase technology
- ❖ MHI – Alliance with the Shell in the Middle East region
- ❖ 3000 T/D CO<sub>2</sub> capture is expected



Expe

SAMSUNG ENGINEERING

# Flue Gas 특성

- 대규모 Flue Gas 특성: 3 ~ 15 % CO<sub>2</sub>농도, 대기압보다 약간 높은 압력으로 배출
- 대규모 Flue Gas 발생원: 화력발전소, Reformer 반응기

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

# CO<sub>2</sub> 회수 기술

## CO<sub>2</sub> 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 CO<sub>2</sub>를 얻기 어려움. N<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>에 대한 selectivity와 permeability를 동시에 만족하는 membrane 개발 필요. Module화를 통한 scale-up 장점 有 Commercial CO<sub>2</sub> 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 O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 분리에만 적용 가능. 90 % 이상 CO<sub>2</sub> 존재할 때 상업적으로 이용 중. Steam reformer처럼 CO<sub>2</sub> 농도가 낮은 데에는 경제성이 떨어짐.

### Adsorption with fixed bed

Molecular sieve의 capacity와 selectivity가 상대적으로 낮음. CO<sub>2</sub> 농도가 400 ppm~ 1.5 %일 때 가장 효과적

### Amine-based CO<sub>2</sub> recovery Process

상업적으로 이용 중. CO<sub>2</sub> 농도에 따른 cost 변화가 상대적으로 적음. Single step으로 농도 99 % 이상으로 회수 가능.

# Amine-based CO<sub>2</sub> recovery process

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

\* Over than 2400 T/D of CO<sub>2</sub> if flue gas result of natural gas and 4600 T/D if flue gas result of firing of Coal

# MEA가 선호되는 이유

- CO<sub>2</sub> 제거를 위해 상용화된 amine : MEA, DEA, MDEA, DIPA, DGA 등
- Process 특성 : CO<sub>2</sub> 분압이 매우 낮음 (2psia 이하)
- MEA 장점 : 타 amine에 비해 CO<sub>2</sub> 분압이 낮을 때 반응속도 빠름  
→ column height가 작음
- MEA 단점 : MEA와 CO<sub>2</sub>의 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 CO<sub>2</sub> 당 1 mole KS-1 반응 (MEA는 2몰)
- Corrosion inhibitor 사용 안함
- 초기 투자비 높음
- 최근에 가장 많이 사용된 process

**MHI process references**

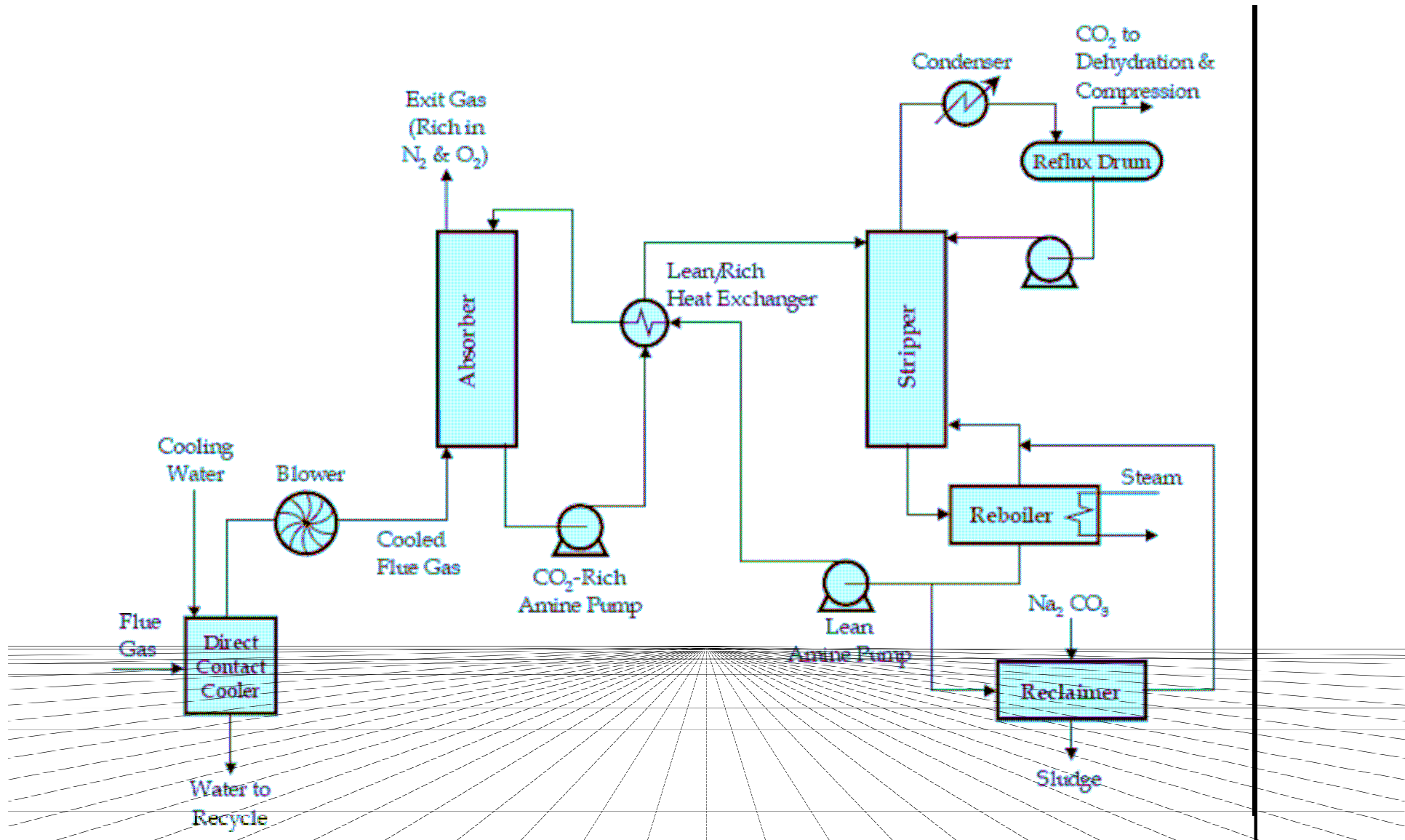
country	client	CO <sub>2</sub> source	Start-up	Capacity	Product
Malaysia	Petronas	Natural gas steam reformer	1999	200 T/D	Urea
Japan	a chemical company	Natural gas & oil fired boiler	2005	283 T/D (330 T/D max)	General use
India (Aonla)	Indian Farmer's Fertilizer Co-operative Ltd.	Natural gas and naphtha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

# CO<sub>2</sub> recovery system 개략도

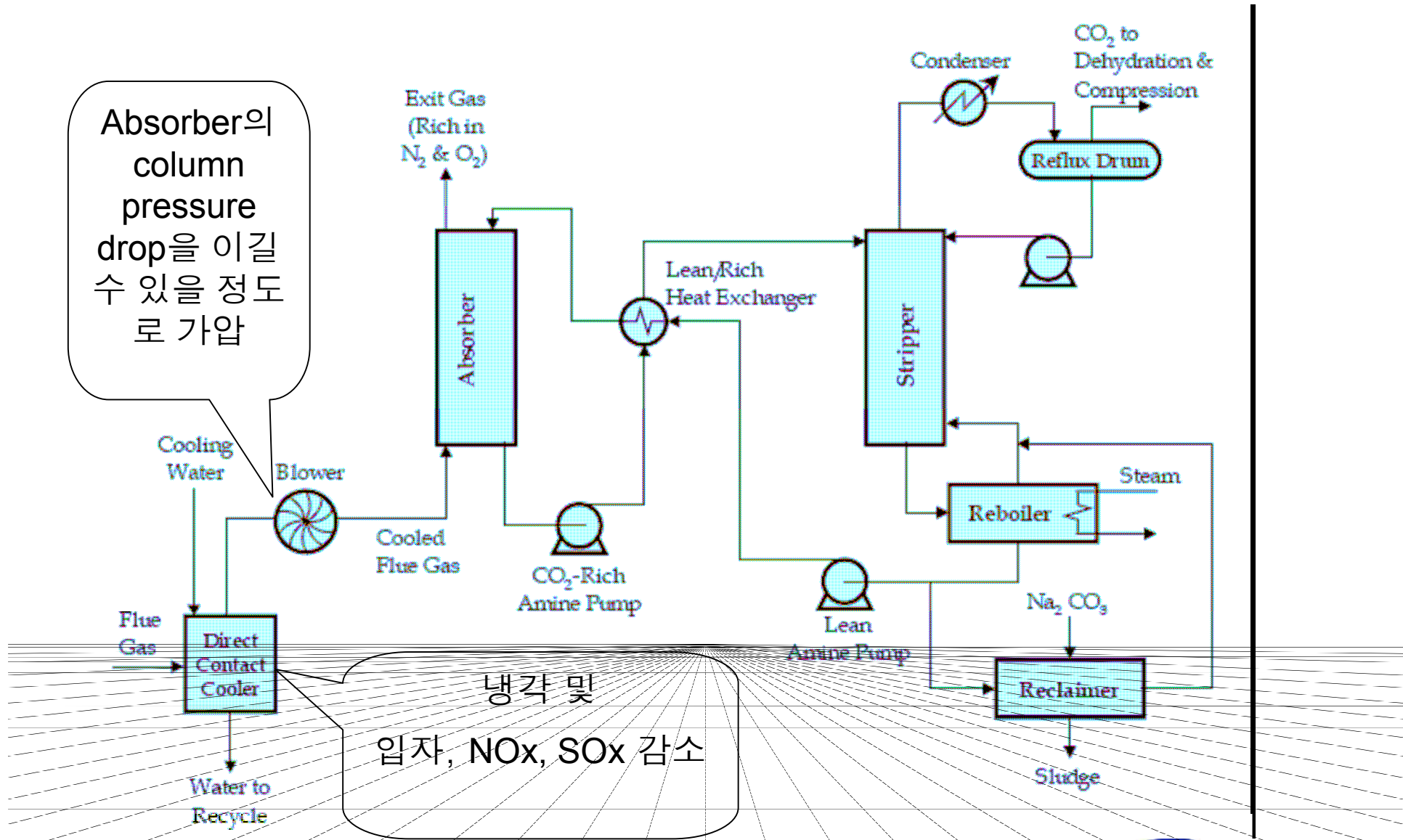


Expanding your world

SAMSUNG SAMSUNG ENGINEERING

# CO<sub>2</sub> recovery system 개략도

Absorber의 column pressure drop을 이길 수 있을 정도로 가압

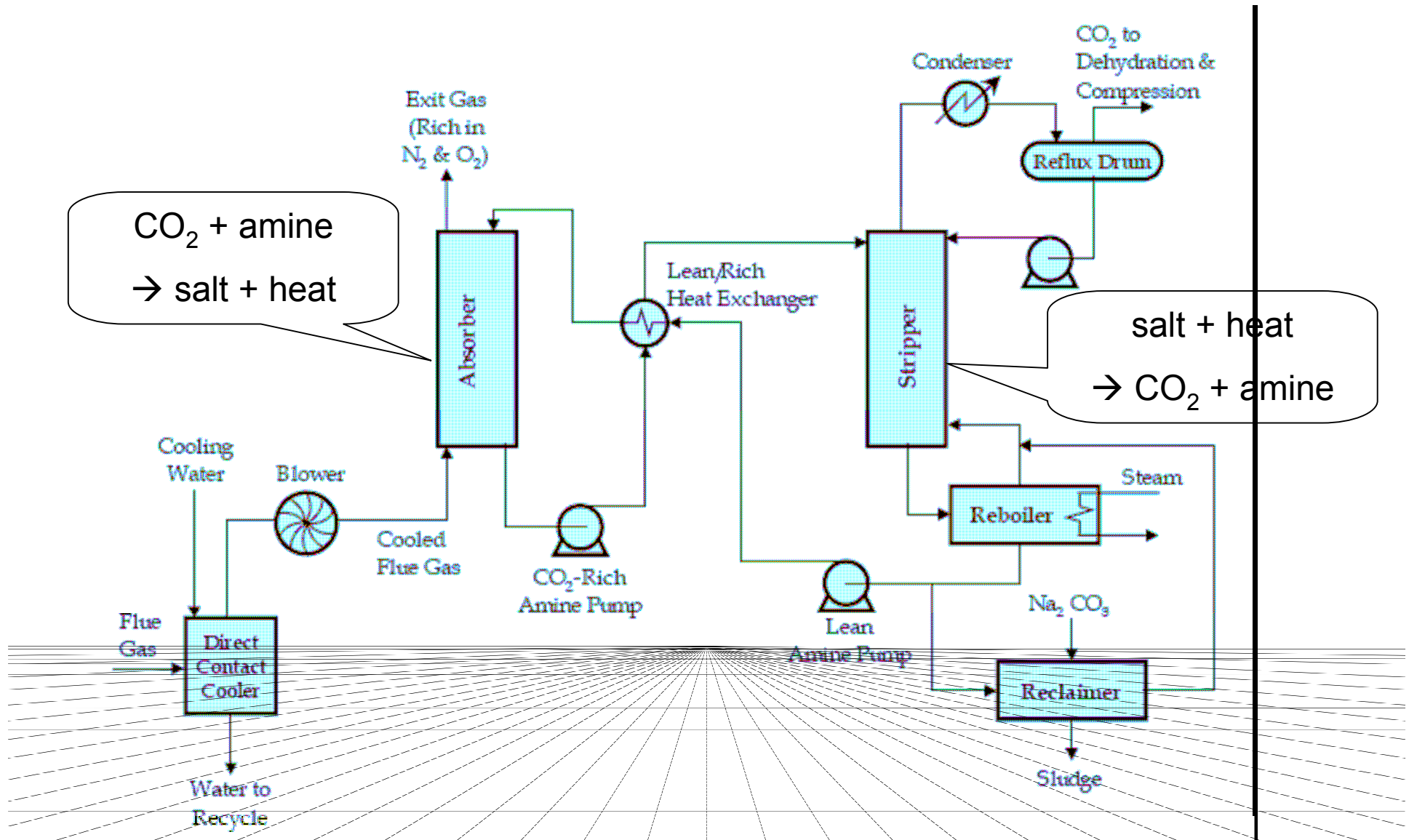


냉각 및 입자, NOx, SOx 감소

Expanding your world

SAMSUNG SAMSUNG ENGINEERING

# CO<sub>2</sub> recovery system 개략도



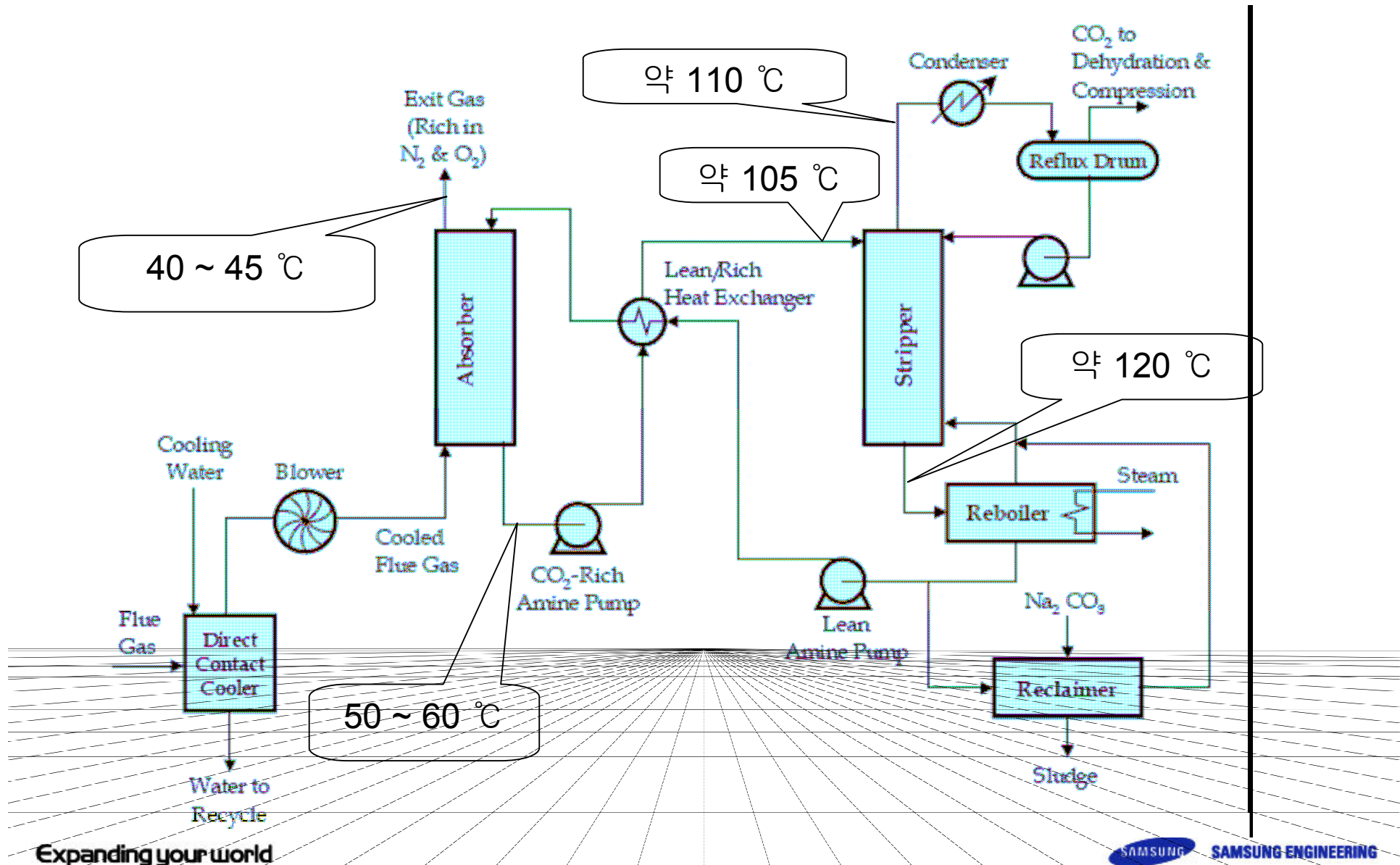
CO<sub>2</sub> + amine  
→ salt + heat

salt + heat  
→ CO<sub>2</sub> + amine

Expanding your world

SAMSUNG SAMSUNG ENGINEERING

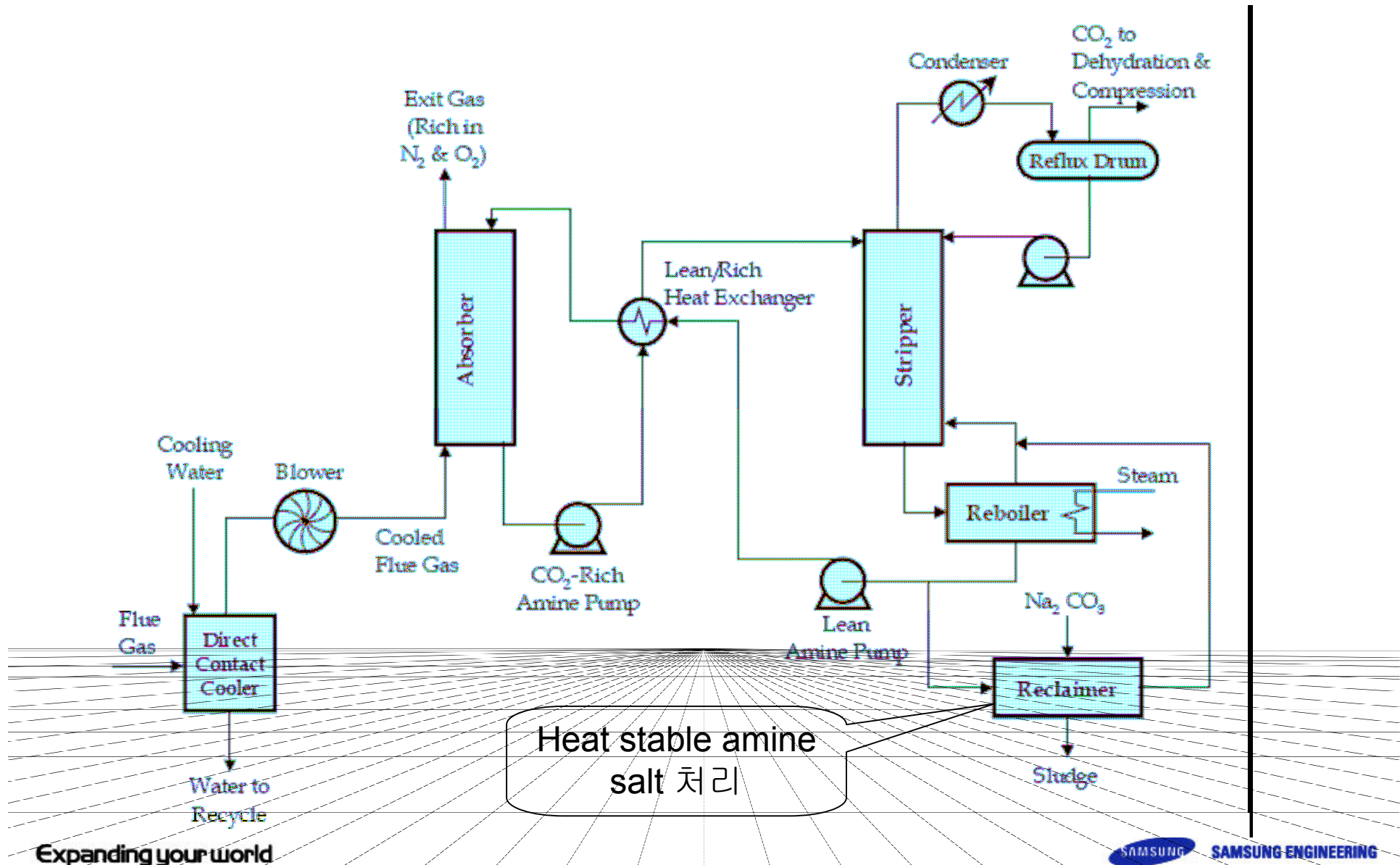
# CO<sub>2</sub> recovery system 개략도



Expanding your world

SAMSUNG SAMSUNG ENGINEERING

# CO<sub>2</sub> recovery system 개략도



Heat stable amine salt 처리

Expanding your world

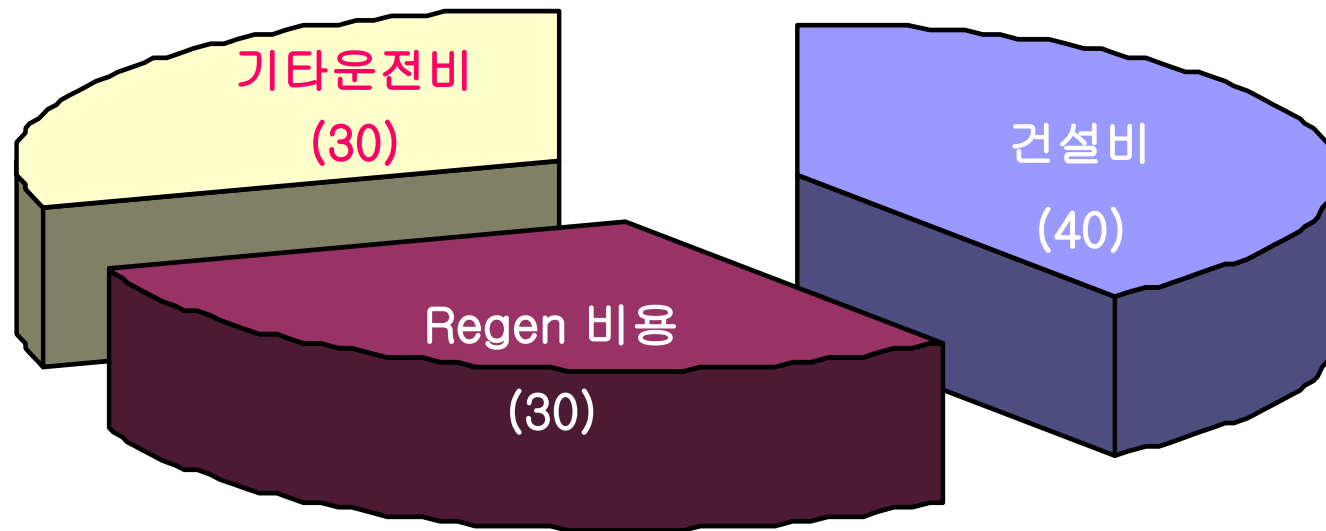
SAMSUNG SAMSUNG ENGINEERING



- 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

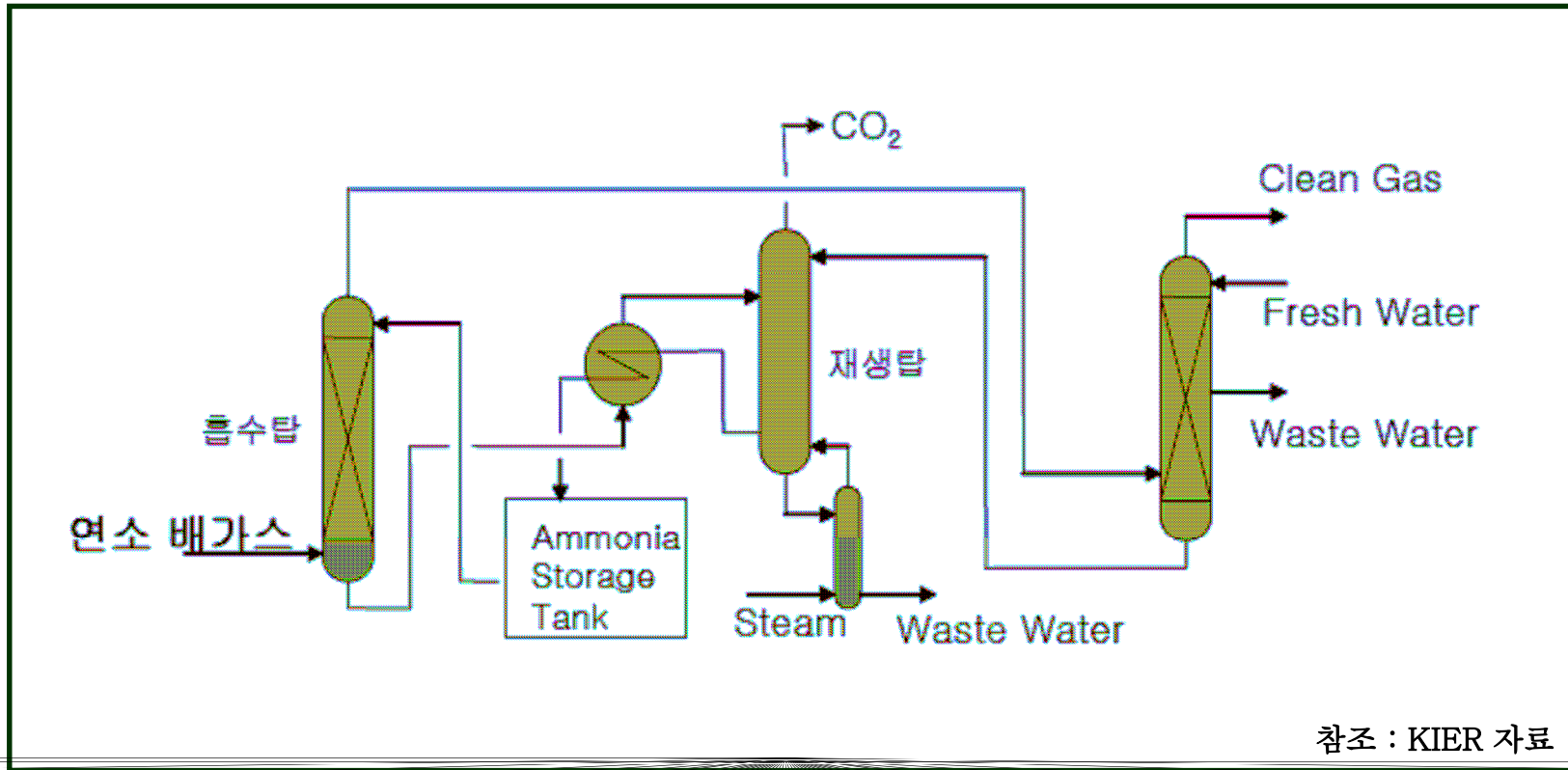


- Flue gas에 포함되어 있는 O<sub>2</sub>에 의하여 amine의 degradation이 발생
- Corrosion 유발
- 전체 performance저하
- Chemical inhibitor사용 (corrosion 방지)
- Reclaimer사용 (byproduct제거)
- Chemical, energy loss 발생

# 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 O<sub>2</sub> 제거 위해 N<sub>2</sub> 또는 CO<sub>2</sub>로 stripping (Praxair)
- Rich amine의 O<sub>2</sub> 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 CO<sub>2</sub> recovery system



**MEA vs. 암모니아수**

	<b>MEA</b>	<b>암모니아수</b>
최대 CO <sub>2</sub> 제거 효율	94%	99%
최대 CO <sub>2</sub> 흡수량	0.4 kg CO <sub>2</sub> / kg MEA	1.2 kg CO <sub>2</sub> / kg NH <sub>3</sub>
흡수열	높음	낮음
CO <sub>2</sub> 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

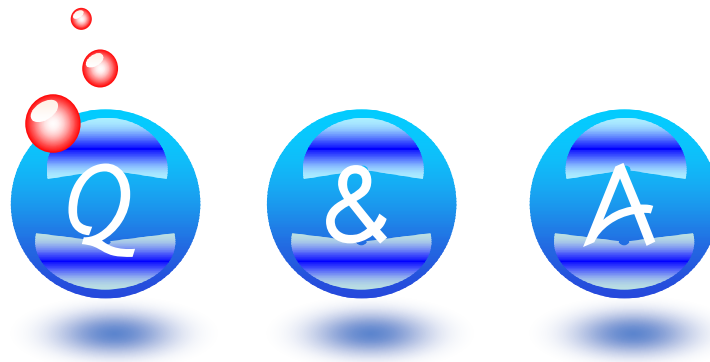
- 암모늄 결정 형성 ( $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ ,  $\text{NH}_2\text{COONH}_4$ )
- 암모니아 배출 환경 규제 (100 ppm)

# Conclusion

1. CO<sub>2</sub> recovery system의 수요가 늘어날 것으로 전망된다.
2. CO<sub>2</sub>를 재사용하는 system을 구축해야 경쟁력이 있다.
3. 현재 상업적으로는 amine solution을 이용하는 공정이 유일하다.
4. 대형 flue gas CO<sub>2</sub> 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~!



Expanding your world

 SAMSUNG ENGINEERING

화학공학의 이론과 응용 제14권 제1호 2008년