

Aspen Plus에 의한 일산화탄소변성공정의 열력학적모의

김 성 민

경애하는 최고령도자 김정은동지께서는 다음과 같이 말씀하시였다.

《전략수행기간 석탄가스화에 의한 탄소하나화학공업을 창설하고 갈탄을 리용하는 석탄건류공정을 꾸리며 회망초를 출발원료로 하는 탄산소다공업을 완비하여 메타놀과 합성연유, 합성수지를 비롯한 화학제품생산의 주체화를 높은 수준에서 실현하여야 합니다.》

(《조선로동당 제7차대회에서 한 중앙위원회사업총화보고》 단행본 52~53페이지)

메타놀은 탄소하나화학공업의 출발물질로서 석탄가스화에 의하여 대규모적으로 합성할수 있다. 석탄가스화에 의한 메타놀생산공정은 가스화, 변성, 청정, 합성공정으로 이루어져있으며 변성공정에서는 필요한 합성가스의 조성을 정확히 보장하여야 한다.

메타놀합성에 필요한 H_2/CO 비는 화학량론적으로 2이며 변성공정에서는 원료가스에 CO가 암모니아를 함께 생산하는 경우 3~5%, 메타놀을 단독생산하는 경우 18~20%정도 들어있어야 한다.[2-4] 암모니아합성에서와는 달리 메타놀생산의 CO변성공정에서는 반응변화률이 일정하게 되도록 합성가스조성을 정확히 보장하는것이 매우 중요하다.

우리는 화학공정모의프로그램 Aspen Plus의 평형반응기모형을 리용하여 메타놀 22만t/y 생산공정을 위한 CO변성공정을 열력학적으로 모의하여 합리적인 공정조작지표들을 결정하였다.

1. CO변성반응에 대한 열력학적고찰

CO변성반응은 가역발열반응으로서 온도가 높아짐에 따라 반응의 평형상수는 작아지며 따라서 반응의 변화률을 높이기 위해서는 계의 온도를 낮추어야 한다.[1] 변성반응이 리상적인 단열계안에서 진행된다고 보면 반응진행도가 커짐에 따라 계의 온도는 높아지고 일정한 변화률에 도달하면 반응은 평형상태에 놓이게 된다. 따라서 공업에서는 반응탑을 2~3개의 단으로 가르고 매 단사이에 열교환기를 설치하여 매 단의 입구온도를 낮추는 방법으로 변화률을 높이고있다. 이러한 조건에서 매 단에서 반응의 열력학적가능성을 정확히 판정하는것이 중요한 문제로 나서고있다.

지금까지 단열계안에서 진행되는 변성반응에 대한 열력학적가능성판정을 다음과 같은 방법으로 진행하였다.[1]

먼저 일정한 출구흐름조성을 가정하고 그 조성에 해당하는 평형상수와 평형온도를 결정한다. 다음 반응열에 의하여 계의 출구온도와 평형온도접근도(평형온도와 출구온도의 차)를 계산하여 그 값이 정수이면 열력학적으로 가능한 조성, 부수이면 불가능한 조성으로 판정한다. 출구흐름조성을 변화시키면서 평형온도접근도를 계산하여 반응이 최대도 도달할수 있는 열력학적한계(평형온도접근도가 0인 경우)를 규정하였다. 이 방법은 복잡한 계산을 반복해야 하며 경험에 많이 의존해야 하는 결함이 있다.

우리는 선행연구자들의 이러한 결함을 극복하기 위하여 Aspen Plus의 평형반응기모형(Requil)을 리용하여 CO변성공정에 대한 열력학적계산을 진행하고 가능한 공정조작지표들을 결정하였다. Requil반응기모형에서는 기브즈에너지최소화원리에 의하여 계의 열력학적량들이 결정되면 반응의 열력학적한계를 쉽게 계산해내며 이로부터 사용자는 변성탑의 매단에서의 출구조성의 한계값을 정확히 결정할수 있다.

또한 Aspen Plus에서는 평형온도접근도를 정의하여 평형에 도달하지 못한 반응의 열력학적계산도 쉽게 할수 있다. 실지 공업에서는 반응을 완전한 평형에 도달시키기 힘들므로 평형온도접근도가 20~30℃이상이면 충분히 가능한 반응으로 보고있다.[1]

2. 모의조건의 설정

공정흐름도 메타놀합성을 위한 CO변성공정은 발생로가스의 일부(바이파스가스)는 변성하지 않고 합성가스조성을 맞추기 위한 조절가스로 리용할수 있게 구성되었다. 그리고 변성탑은 2개의 단으로 갈라져있으며 1단에서 나오는 반응열은 가스-가스열교환기와 1단폐열보이라, 2단에서 나오는 반응열은 2단폐열보이라에 의하여 회수되게 되어있다.

CO변성공정모의체계 CO변성공정을 모의하기 위하여 단위조작모형들과 파라미터설정값들을 표 1과 같이 설정하였다.

표 1. 단위조작모형들과 파라미터설정값

구분	단위조작모형	파라미터설정값
가스-가스열교환기	HeatX	찬 류체의 출구온도 220℃
변성탑 1단	Requil	평형온도접근도 200℃
변성탑 2단	Requil	평형온도접근도 50℃
1단폐열보이라	HeatX	더운 류체의 출구온도 220℃
2단폐열보이라	HeatX	더운 류체의 출구온도 173℃

표준조건에서 발생로가스의 조성 및 열력학적파라미터들은 표 2와 같이 설정하였다.

표 2. 발생로가스의 조성 및 열력학적파라미터

가스성분	류속/($\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$)	함량/%
H ₂	20 942.28	24.194
CO	43 286.48	50.008
CO ₂	21 927.3	25.332
N ₂ +Ar	356.76	0.412
CH ₄	47.04	0.054
마른가스계	86 559.86	100
수증기량/($\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$)	32 893	
온도/℃	180	
압력/MPa	3.9	
증기분률	1	

물성계산모형으로는 고압의 무극성기체계에 대하여 적합한 RK-Soave물성모형(약간의 극성기체가 포함된 계에도 적합함)을 선택하였다.

3. 모의계산결과

바이패스가스량에 따르는 모의계산결과 수증기/마른가스비를 0.38로 고정시키고 바이패스 가스량에 따르는 출구가스중 CO와 H₂의 농도를 모의계산한 결과는 표 3과 같다.

표 3에서 보는바와 같이 바이패스 가스량이 많아짐에 따라 CO농도는 증가하고 H₂농도는 감소하였다. 메타놀합성공정에서 요구되는 변성공정의 출구가스중 CO농도가 18~20%이므로 합리적인 바이패스가스량은 10~15%이다.

수증기/마른가스비에 따르는 모의계산결과 바이패스가스량을 30%로 고정시키고 수증기/마른가스비에 따르는 출구가스중 CO와 H₂의 농도를 모의계산한 결과는 표 4와 같다.

표 3. 바이패스가스량에 따르는 모의계산결과

바이패스가스량/%	출구CO농도/%	출구H ₂ 농도/%	H ₂ /CO비
0.00	15.27	41.75	2.73
5.00	16.62	41.07	2.47
10.00	18.00	40.37	2.24
15.00	19.42	39.65	2.04
20.00	20.87	38.92	1.87
25.00	22.35	38.17	1.71
30.00	23.87	37.40	1.57
35.00	25.44	36.61	1.44
40.00	27.04	35.80	1.32
45.00	28.68	34.97	1.22
50.00	30.36	34.12	1.12

표 4. 수증기/마른가스비변화에 따르는 모의계산결과

수증기/마른가스비	출구CO농도/%	출구H ₂ 농도/%	H ₂ /CO비
0.3	27.43	35.59	1.29
0.4	23.11	37.78	1.63
0.5	19.98	39.36	1.96
0.6	17.72	40.51	2.28
0.7	16.10	41.32	2.56
0.8	14.93	41.92	2.80
0.9	14.08	42.34	3.00
1.0	13.46	42.66	3.16

표 4에서 보는바와 같이 수증기/마른가스비가 커짐에 따라 CO농도는 감소하고 H₂농도는 증가하였다. 따라서 합리적인 수증기/마른가스비는 0.5~0.6이다.

수증기/마른가스비 및 바이패스가스량변화에 따르는 모의계산결과 수증기/마른가스비와 바이패스가스량을 동

시에 변화시키면서 진행한 모의계산결과는 표 5와 같다.

표 5. 수증기/마른가스비 및 바이패스가스량변화에 따르는 모의계산결과

수증기/마른가스비	바이패스가스량/%	출구CO농도/%	출구H ₂ 농도/%	H ₂ /CO비
0.3	0	19.71	39.50	2.00
0.4	20	20.04	39.33	1.96
0.5	30	19.98	39.36	1.96
0.6	35	18.80	39.42	2.09
0.7	40	19.97	39.37	1.97
0.8	40	18.90	39.91	2.11
0.9	40	18.11	40.31	2.22

표 5에서 보는바와 같이 공정요구조건에 맞는 CO농도를 보장하기 위해서는 수증기/마른가스비가 낮을 때에는 바이패스가스량을 감소시키고 높을 때에는 증가시켜야 한다. 즉 수증기/마른가스비가 0.3%일 때 바이패스가스량은 0%로, 0.4~0.6%일 때에는 20~35%정도로, 0.7이상일 때에는 40%로 보장하여야 한다.

맺 는 말

화학공정 모의 프로그램 Aspen Plus의 평형반응기모형을 리용하여 메타놀 22만t/y생산을 위한 CO변성공정의 열력학적모의계산결과 공정조작지표들은 다음과 같다.

수증기/마른가스비가 0.3%일 때 바이패스가스량은 0%로, 0.4~0.6%일 때에는 20~35% 정도로, 0.7이상일 때에는 40%로 보장하여야 한다.

참 고 문 헌

- [1] 리석 등; 화학과 화학공학, 2, 14, 주체103(2014).
- [2] S. I. Sandler; Using Aspen Plus in Thermodynamics Instruction, Wiley, 252~273, 2015.
- [3] 谢古昌; 甲醇工艺学, 化学工业出版社, 23, 2010.
- [4] 肖王刚; 化学工业与工程技术, 26, 3, 47, 2005.

주체106(2017)년 10월 5일 원고접수

Thermodynamic Simulation of CO Shift Process by using Aspen Plus

Kim Song Min

As the calculating results of thermo-dynamical simulation of the CO shift process for producing methanol 220kt/y by using Aspen Plus, the operating indexes of the process are as follows:

The bypass gas should be supplied 0, 20~35 and 40%, when steam/dry gas ratio are 0.3%, 0.4~0.6% and 0.7%, respectively.

Key words: CO shift process, methanol synthesis, Aspen Plus