

Amines를 이용한 Gas Sweetening 공정의 최적화

고민수, 김화용

서울대학교 응용화학부 및 화학공정신기술연구소 열물성연구실

Optimization of Gas Sweetening Process using Amines

MinSu Ko, Hwayong Kim

School of Chemical Engineering & Institute of Chemical Processes, Seoul
National University

1. 서론

천연가스에는 일반적으로 hydrogen sulfide(H_2S), carbon dioxide(CO_2), mercaptans, 및 그 밖의 불순물이 들어있다. H_2S 는 carbon steel를 부식시키는 매우 독성이 큰 가스이다. 또한 CO_2 는 장치를 부식시키며, 가스의 Btu 값을 감소시킨다. gas sweetening 공정은 이들 불순물을 제거함으로써 수송과 사용에 적절한 천연가스를 만드는 공정이다. gas sweetening 공정은 몇몇 License 사에서 개발하고 실 공정에 적용되어 왔다. 그러나 국내도 천연가스를 일부 생산할 수 있는 곳이 있으며, 다른 나라에서의 천연가스 채취를 위해서 정제공정이 필요하다.

amine를 이용하여 산 가스(H_2S , SO_2 , CO_2)를 처리하는 gas sweetening 공정은 전형적으로 두 개의 컬럼 조작으로 수행된다(figure 1). 첫 번째 컬럼은 흡수제로 사용되는 amine에 산 가스를 흡수하는데 사용한다. 그래서 이 컬럼을 일반적으로 contactor tower로 부르며, amine은 이 컬럼의 상부로, 산 가스를 포함한 천연가스는 컬럼 하부로 도입시켜 산 가스가 처리된 천연가스를 얻는다. 두 번째 컬럼에서는 산 가스가 흡수된 amine를 재생한다. 일명 stripper라고 부르며 컬럼은 탑상부에서 off gas로서 산 가스를 벤트 시키거나 황 회수공정에 도입된다.

산 가스 CO_2 와 H_2S 가 각각 0.0137, 0.017 몰분율로 존재하고 있는 천연가스를 sweetening 하고자 한다. 천연가스 100 MMSCFD에 산 가스가 5ppm 미만으로 존재하도록 하는 amine 처리능력 공정을 설계하고자 한다.

amine 용액(lean amine)은 pressure-reducing valve을 통과한 rich amine과 열교환한 후 surge tank로 보내진다. 여기에서 MEA를 make-up한 후 lean amine의 농도가 15 wt%로 유지하기 위하여 물을 make-up한다. 그리고 15 wt%의 MEA를 흡수탑으로 도입하기 전에 공기로 냉각시킨다.

Table 2. Process Information

Absorber		Stripper	
Trays	6 stages	Trays	12 stages
Feed stage	6 stage	Feed stage	5 stage
Pressure		Condenser type	partial vapor kettle
stage 1	250 psia	Reboiler type	kettle
column pressure drop	1.0 psia	Pressure	
Amine feed MEA concentration	15 wt%	condenser	11.5 psia
		stage 1	15.5 psia
		column pressure drop	2 psia

simulation model에서 stripper 컬럼에 대하여 두개의 design spec.를 주었다. 첫 번째로 condenser의 온도를 120°F로 맞추기 위해서 condenser duty를 변수로 주었다. 둘째로 boilup ratio를 0.5로 맞추기 위해서 reboiler duty를 변수로 주었다.

make-up 물의 양은 recycle loop에서 수렴하도록 treated gas(2), hydrocarbon(5) 및 off gas로 사라지는 양으로 물질수지를 맞도록 조작하였으며, make-up MEA의 양은 stream 3, 3B 및 3C에서 MEA의 농도가 15 wt%가 되도록 임의의 계산식을 적용하였다.

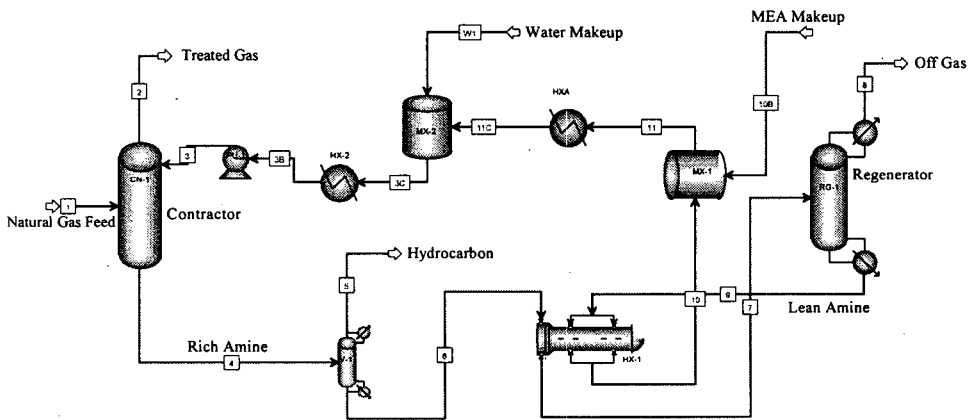


Figure 2. Natural Gas Sweetening

재생 공정에서 amine이 일부 변질되거나 사라질 수 있다. 적절한 산 가스를

제거하기 위해서는 최적의 amine 농도를 유지하여야 한다. 대부분 산 가스 회수 시스템에서는 MEA(monoethanol amine), DEA(diethanol amine), 또는 MDEA(methyl diethanol amine) 등이 사용되고 있다.

3. 이론

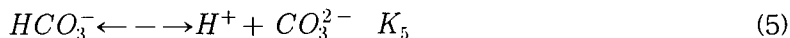
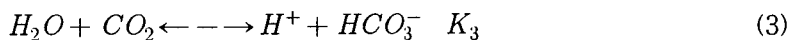
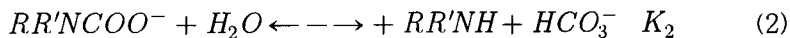
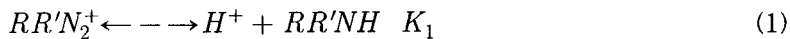
Amine thermodynamic data package는 액상 혼합물의 성분들의 K-value과 엔탈피 계산에서 Kent-Eisenberg 모델을 사용한다[2]. 이 모델은 전형적으로 gas sweetening 공정에서 존재하는 H₂O, amine, H₂S, CO₂, 및 나머지 물질로 구성된 시스템에 국한한다. 사용 가능한 amine에는 monoethanolamine(MEA), diethanolamine(DEA), diisopropanolamine(DIPA), diglycolamine(DGA)가 적용된다. Table 3은 Amine package를 사용하기 위해서는 다음과 같은 조건들이 필요하다.

Table 3. Use the AMINES property method for amine systems

	MEA	DEA	DIPA	DGA
Temperature (°F)	90-280	90-275	90-260	90-280
Maximum H ₂ S or CO ₂ Loading (moles gas/mole amine)	0.5	0.8	0.75	0.5
Amine Concentration in Solution (wt%)	15-30	20-40	20-40	40-65

본 모사의 Stripper에서는 Table 3에서 제시한 조건에 대하여 feed 하단부에서는 만족하나 feed 상부에서는 만족하지 않는 경우가 발생한다. 이런 경우에는 하단부는 amine package를 사용하고 상단부에서는 K-값을 Chao-Seader model로 변경해 주어야 한다. 그러나 본 공정에서는 Peng-Robison model[3]를 적용하였다.

H₂S + CO₂ + amine 시스템들에 대하여 다음과 같은 반응식이 화학평형과 관련되어 있다.



여기서 R 과 R' 은 alkyl 그룹을 대신한 알코올이며, 평형 상수는 다음과 같은 식으로 주어진다.

$$\ln K_i = A_{1i} + A_{2i}/T + A_{3i}/T^2 + A_{4i}/T^3 + A_{5i}/T^4 \quad (8)$$

물질수지를 풀기 위하여 위 7개의 화학평형 방정식들(1-7)과 화학평형과 온도와의 관계식(8)을 동시에 푼다. 용액 속에 H_2S 와 CO_2 의 몰 분율을 얻기 위하여 Henry 상수를 이용한다.

$$\ln H_i = B_{1i} + B_{2i}/T \quad (9)$$

각각의 평형상수는 Aspen Plus 11.1에 내장되어 있는 값[4]을 사용하였다.

4. 결과

본 공정의 모사는 상용모사기 중 하나인 Aspen Plus 11.1을 사용하였다. 11의 iteration 후 수렴하였다. 모사가 가장 중요한 곳은 두개의 컬럼 조작임으로 컬럼의 조작 조건에 대하여 Table 4에 제시하였다.

Table 4. Performance of absorber and stripper

Stage	Stage Performance	Absorber	Stripper
Condenser	Temperature (°F)	115.34	120.00
	Heat duty (MMBtu/hr)	0	-120.55
	Distillate rate (lbmol/hr)	10717.34	390.05
	Reflux ratio		15.524
Reboiler	Temperature (°F)	135.04	223.11
	Heat duty (MMBtu/hr)	0	139.99
	Bottoms rate (lbmol/hr)	16281.70	15967.41
	Boilup ratio (Basis: mole)	0.664	0.5

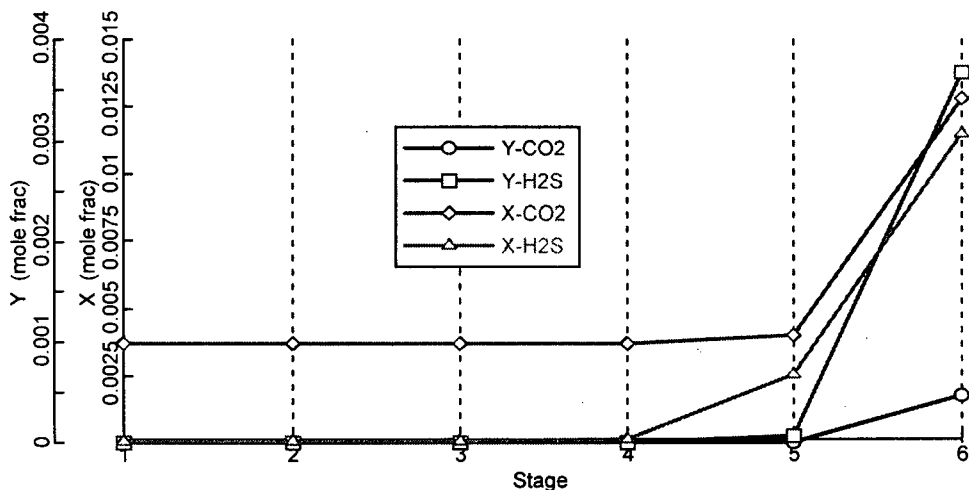


Figure 3-a. Vapor and liquid profiles of absorber for CO_2 and H_2S

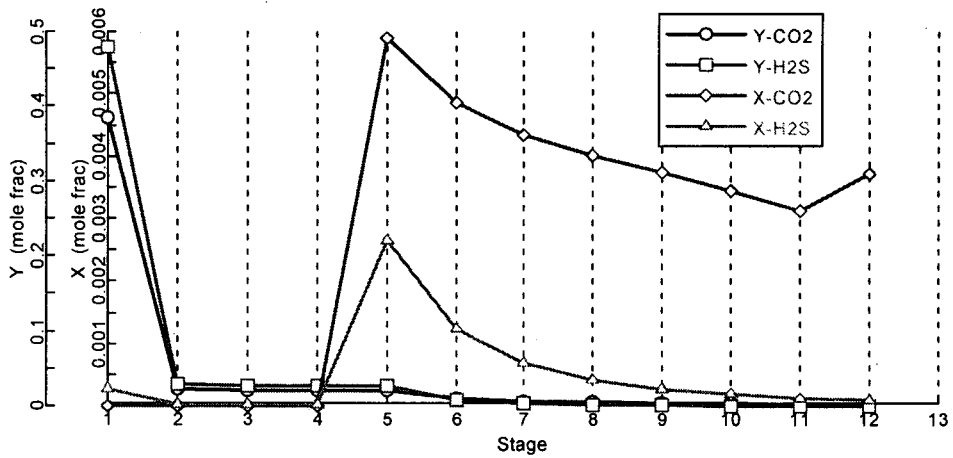


Figure 3-b. Vapor and liquid profiles of stripper for CO₂ and H₂S

Figure 3-a, 3-b에서 물기준의 CO₂와 H₂S의 absorber와 stripper에서의 기상과 액상 profile을 보여주고 있다. 흡수탑 하부로 들어간 산 가스의 농도는 탑상부로 갈수록 작아짐을 알 수 있으며, stripper에서는 5단으로 들어간 feed로 탑 하부의 액상에서 산 가스의 농도가 진하고, 기상에서는 off-gas로 산을 제거하기 알맞도록 condenser에서 응축됨으로 기상으로 제거된다. 또한 stripper의 feed 단의 위치에 따라 reboiler와 condenser duty를 비교해 보았다(모든 조건은 같음). 이를 Table 5에 제시하였다. 여기에서는 5단이 duty가 가장 낮은 것을 알 수 있다. 그러나 hydraulic analysis(Molar Flow Rates)에서 5단보다 낮은 단으로 feed단으로 결정할 경우 thermodynamic ideal minimum flow가 실제 유량에 가까워짐에 따라 컬럼의 flexible에 영향을 준다. 또한 5단보다 높은 단으로 feed 단으로 할 경우엔 모사에서 warning이 발생한다.

Table 5. Change of heat duty according to feed location

Status	Feed stage	Condenser duty (MMBtu/hr)	Reboiler duty (MMBtu/hr)	Total duty (MMBtu/hr)
OK	2	-120.64	140.00	260.64
OK	3	-120.60	139.99	260.59
OK	4	-120.57	139.99	260.55
OK	5	-120.55	139.99	260.54
Warning	6	-120.58	140.02	260.60
Warning	7	-120.66	140.07	260.73
Warning	8	-120.79	140.16	260.95
Warning	9	-121.04	140.33	261.38
Error	10	-	-	-

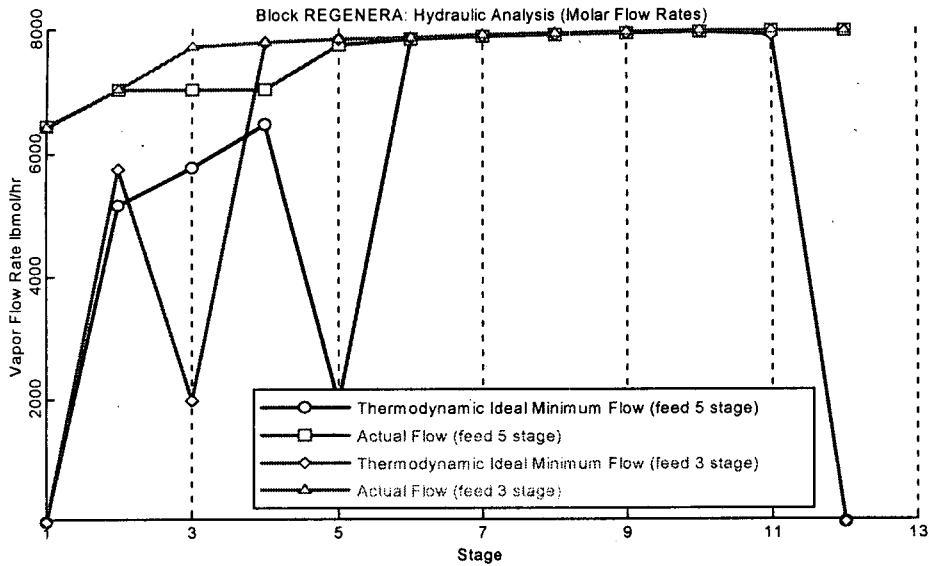


Figure 4. hydraulic analysis for stripper

Table 6에서는 gas sweetening 공정에서 사용한 모든 stream들에 대한 물질 수지를 제시하였다. make-up하는 물과 amine의 양을 결정하기 위하여 다음과 같은 내부 calculator에 다음과 같은 첨부하여 계산하였다.

$$WTRMUP = WTR2 + WTR5 + WTR8 - WTR1$$

$$MEA10B = 0.15/0.85*(H2O10 + WTRMUP) - MEA10$$

Table 6. Mass Balance (to be continued)

	1	2	3	3B	3C	4	5	6
Temperature, F	100	115.3	115	151.8	150.3	135	138.7	138.7
Pressure, psi	255	250	250	250	14.7	255	16.1	16.1
Vapor Frac	1	1	0	0	0	0	1	0
Mass Flow, lb/hr	202790.3	191010.61	325506.7	325506.7	325506.7	337286.4	0.215	337286.2
Volume Flow, cuft/hr	249343.3	256109.61	6960.203	7077.704	7075.849	7210.129	4.783	7225.834
Enthalpy, MMkcal/hr	-94.593	-89.083	-494.985	-492.201	-492.312	-500.494	0	-500.214
Density, kg/cum	13.028	11.947	749.133	736.696	736.889	749.336	0.721	747.707
Mole Flow lbmol/hr								
CO2	149.925	0.008	59.332	59.332	59.332	209.25	0	209.25
H2S	186.72	0.008	1.429	1.429	1.429	188.141	0.001	188.14
CH4	9680.889	9680.879	0	0	0	0.01	0.009	0.001
C2H6	704.045	704.045	0	0	0	0	0	0
C3H8	187.928	187.928	0	0	0	0	0	0
I-C4H10	19.88	19.88	0	0	0	0	0	0
N-C4H10	26.251	26.251	0	0	0	0	0	0
I-C5H12	7.579	7.579	0	0	0	0	0	0
N-C5H12	7.798	7.798	0	0	0	0	0	0
C6H14	5.931	5.931	0	0	0	0	0	0
C7H16	6.7	6.7	0	0	0	0	0	0
H2O	4.974	70.198	15232.61	15232.61	15232.61	15167.39	0.002	15167.39
MEA	0	0.111	792.797	792.797	792.797	792.687	0	792.687

	7	8	9	10	10B	11	11C	W1
Temperature, F	192.9	120	223.1	170	90	170	150	200
Pressure, psi	16.1	11.5	17.5	17.5	15.5	14.7	14.7	14.7
Vapor Frac	0	1	0	0	0	0	0	0
Mass Flow, lb/hr	337286.2	14107.06	323179.1	323179.1	266.75	323445.9	323445.9	2060.81
Volume Flow, cuft/hr	7431.524	209976.3	7298.025	7092.818	5.34	7098.432	7029.604	46.196
Enthalpy, MMkcal/hr	-495.924	-8.157	-482.869	-487.159	-0.127	-487.286	-488.834	-3.478
Density, kg/cum	727.012	1.076	709.347	729.87	800.217	729.894	737.0411	714.588
Mole Flow lbmol/hr								
CO2	209.25	149.917	59.332	59.332	0	59.332	59.332	0
H2S	188.14	186.712	1.429	1.429	0	1.429	1.429	0
CH4	0.001	0.001	0	0	0	0	0	0
C2H6	0	0	0	0	0	0	0	0
C3H8	0	0	0	0	0	0	0	0
I-C4H10	0	0	0	0	0	0	0	0
N-C4H10	0	0	0	0	0	0	0	0
I-C5H12	0	0	0	0	0	0	0	0
N-C5H12	0	0	0	0	0	0	0	0
C6H14	0	0	0	0	0	0	0	0
C7H16	0	0	0	0	0	0	0	0
H2O	15167.39	49.167	15118.22	15118.22	0	15118.22	15118.22	114.392
MEA	792.687	4.256	788.431	788.431	4.367	792.7977	792.797	0

5. 결론

산 가스가 포함된 천연가스에 CO₂와 H₂S의 농도가 1.36와 1.67 몰%이 702와 752 ppb로 감소되었다. 본 모사는 산 가스와 다량의 탄화수소를 포함하고 천연가스의 경우에도 모사가 가능함을 알 수 있다.

6. 참고문헌

1. T. Ball and R. Veldman, "Improve Gas Treating", Chem. Eng. Prog., 87, 67-72, (1991)
2. R. L. Kent and B. Eisenberg, Hydrocarbon Processing, 87-92, (1976)
3. D. Y. Peng and D. B. Robinson, "A New Two-Constant Equation-of-state", Ind. Eng. Chem. Fundam., 15, 59-64, (1976)
4. Aspen Technology Inc., Technical report, "Physical Property Methods and Models"