

## Amines를 이용한 Gas Sweetening 공정의 모델링 및 모사

\*고 민 수 · 박 찬 익\* · 김 화 용

서울대학교 응용화학부 및 화학공정신기술연구소, \*대구한의대학교 화장품피부미용학과  
(2003년 6월 30일 접수, 2003년 8월 24일 채택)

## Modelling and Simulation of Gas Sweetening Process Using Amines

MinSu Ko · Chan Ik Park\* · Hwayong Kim

*School of Chemical Engineering & Institute of Chemical Processes,  
Seoul National University, Seoul 151-744, Korea*

*\*Cosmetic Engineering Section, Faculty of Life Resources & Engineering,  
Daegu Haany University, 75, Geomchon-dong, Kyungsan, Kyungbuk, 712-715, Korea  
(Received 30 June 2003 ; Accepted 24 August 2003)*

### 요 약

CO<sub>2</sub>와 H<sub>2</sub>S를 각각 1.37, 1.70 몰%를 포함하고 있는 산성의 천연가스를 sweetening하고자 한다. 본 연구에서는 천연가스 하부에서 100 MMSCFD 안에 산 가스의 농도가 5 ppm이 되도록 amine 처리능력을 디자인하는 것이다. 천연가스에 포함된 CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, H<sub>2</sub>O와 amine 성분들의 K-값은 Kent-Eisenberg model를 사용하였다. Ball과 Veldman이 새롭게 디자인한 gas sweetening 공정을 상용 정상상태 모사기를 이용하여 모델링한 후 최적화하였다. 모사 결과는 현재 운전하고 있는 공정보다 더 많은 경제적인 개선을 이끌 것이다.

**Abstract** - A sour natural gas feed containing 1.37 and 1.70 mole percent CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S respectively is to be sweetened. Our research is to design an amine treating facility to bring the concentration of the acid gases in 100 MMSCFD of natural gas down to less than 5 ppm. The K-values for CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, H<sub>2</sub>O and amine components contained in natural gas is obtained by using Kent-Eisenberg model. The new gas sweetening process designed by Ball and Veldman is modeled and optimized with the commercial simulator. Results of simulations led to further economic improvements over the present operating process.

**Key words** : gas sweetening, natural gas, simulation, acid gas

### 1. 서 론

천연가스에는 일반적으로 H<sub>2</sub>S, CO<sub>2</sub>, hydrocarbons, 및 그 밖의 불순물이 들어있다. H<sub>2</sub>S는 carbon steel를 부식시키는 매우 독성이 큰 가스이다. CO<sub>2</sub>는 장치를 부식시키며, 천연가스의 Btu 값을 감소시킨다. gas sweetening

공정은 이들 불순물을 제거함으로써 수송과 사용에 적절한 천연가스를 만드는 공정이다. 천연가스에 5.7 mg/Nm<sup>3</sup> 이상으로 H<sub>2</sub>S가 존재한다면 이 천연가스는 "sour"하다고 고려된다. 미국지역에서 생산되는 천연가스의 H<sub>2</sub>S의 농도는 0.005(Northwest Kansas)에서 3.93 몰%(Great Falls, Montana)로 다양하다.[1] 일

반적으로 산 가스를 이루는 H<sub>2</sub>S와 CO<sub>2</sub>는 amine에 흡수시켜 제거시킨다. 미국에서는 모든 gas sweetening 공정의 95% 이상이 amine 공정이다. 이외에도 carbonate process, solid bed absorbents 및 physical absorption 등이 사용되고 있다.

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<sub>2</sub>S, SO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>)를 처리하는 gas sweetening 공정은 전형적으로 두 개의 컬럼 조작으로 수행된다. 첫 번째 컬럼은 흡수제로 사용되는 amine에 산 가스를 흡수하는데 사용된다. 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 amine을 재생한다. 일명 stripper라고 부르며 컬럼은 탑상부에서 off gas로서 산 가스를 벤트 시키거나 황 회수공정에 도입된다.[2-3]

대부분 산 가스 회수 시스템에서는 MEA(monoethanol amine), DEA(diethanol amine)의 alkanolamine 사용이 가장 일반적이며, 이 amine 유닛의 장치설계는 거의 표준화되어 있다. 석유정제에서의 amine 유닛은 다량의 CO<sub>2</sub>와 H<sub>2</sub>S가 포함되어 있어 특별하게 설계되기도 한다. 새로운 alkanolamine의 찾고자 많은 시도가 있었으며, diglycolamine (DGA), diisopropanolamine (DIPA) 및 methyl-diethanolamine (MDEA) 등의 많은 amine을 찾았다. DGA는 처리되어야 할 gas에서 CO<sub>2</sub>와 H<sub>2</sub>S를 모두 제거할 수 있으므로 직접적으로 MEA와 DEA를 대체할 수 있는 amine이다. 또한 DGA의 가장 큰 장점은 60%의 높은 농도로 운전할 수 있어 결과적으로 낮은 순환량과 재생동안에 열 공급량을 낮출 수 있다는 것이다. DIPA와 MDEA는 CO<sub>2</sub>는 제거할 수 없으며 단지 H<sub>2</sub>S만을 제거할 수 있는 tail-gas-treating 유닛에 특별히 적용한다.

천연가스 sweetening 공정설계에서 다음과 같은 목록이 포함되어 있어야 한다. 첫째로 산 가스의 성질과 농도, 둘째로 가스 처리의 선택으로 amine의 종류, mercaptan과 hydrocarbon 등과 같은 불순물의 제거 여부, 셋째로

sweetening하는 흡수탑과 amine을 재생하는 stripper 컬럼의 운전조건, 마지막으로 산 가스 처리문제로 황의 회수, 대기로의 배출 등의 환경인자 관계된 공정으로 총 4가지 기준으로 가스 sweetening process가 결정되어 진다.

본 연구에서 MEA를 사용하여 CO<sub>2</sub>와 H<sub>2</sub>S를 제거하며, sweet gas안에 산 가스의 농도가 5ppm 미만으로 하는 공정을 해석하기 위하여 상용모사기인 ASPEN PLUS 11.1을 사용하였다 [7]. sweetening 공정에서 사용되는 두 컬럼의 모델링 및 최적화를 수행하여 다른 amine을 이용한 공정 최적화에 적용될 수 있을 것이다.

## 2. 공정 모델링 및 모사

Ball과 Veldman에 의하여 제안된 새로운 천연가스 sweetening 공정[4]에 대하여 모델링 및 모사를 수행하였으며, 이 공정은 그림 1에 나타나 있다. 천연가스의 feed stream의 정보는 Table 1에, 이 공정의 정보는 Table 2에서 제시하였다. 15wt%의 MEA수용액으로 산 가스를 처리하였다. 천연가스는 실질적으로 CO<sub>2</sub>와 H<sub>2</sub>S를 제거할 수 있는 흡수탑의 6단(대략 250 psig, 110 °F)에서 처음으로 amine 용액과 접촉을 한다.

Table 1. Feed stream information.

Component	lb mole/hr	Component	lb mole/hr
CO <sub>2</sub>	149.9254	nC <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	26.2507
H <sub>2</sub> S	186.7203	iC <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	7.5787
CH <sub>4</sub>	9680.8887	nC <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	7.7983
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	704.0451	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	5.9310
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	187.9284	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	6.7000
iC <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	19.8801	H <sub>2</sub> O	4.9745
Rate (MMSCF/hr)		4.17	
Temperature (°F)		100	
Pressure (psia)		200	

산 가스가 많이 있는 amine 용액(rich amine)은 흡수탑을 통과한 후 거의 대기압으로 pressure-reducing valve를 통과시켜 탄화수소를 제거하기 위하여 플래시한다. amine에서 산 가스를 컬럼의 상부로 제거하기 위하여 stripper 컬럼의 5단으로 도입한다. 컬럼 하부로 나온 amine 용액(lean amine)은 pressure-reducing valve를 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. Column information.

Absorber	
Trays	6 stages
Feed stage	6 stage
Pressure	
stage 1	250 psia
column pressure drop	1.0 psia
feed MEA concentration	15 wt%
Stripper	
Trays	12 stages
Feed stage	5 stage
Condenser type	partial vapor
Reboiler type	kettle
Pressure	
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), hydrogencarbon(5) 및 off gas로 사라지는 양으로 물질수지를 맞도록 조작하였으며, make-up MEA의 양은 stream 3, 3B 및 3C에서 MEA의 농도가 15 wt%가 되도록

특 임의의 계산식을 적용하였다. 재생 공정에서 amine이 일부 변질되거나 사라질 수 있다. 적절한 산 가스를 제거하기 위해서는 최적의 amine 농도를 유지하여야 한다. 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.

$$\text{물의 makeup 양(WTRMUP)} = \text{WTR2} + \text{WTR5} + \text{WTR8} - \text{WTR1}$$

$$\text{MEA의 makeup 양(MEAMUP)} = 0.15/0.85 \times (\text{H2O10} + \text{WTRMUP}) - \text{MEA10}$$

여기에서 WTR2, WTR5, WTR8 및 WTR1은 각각 stream 2, 5, 8 및 1에서의 물의 질량을 나타내며, WTRMUP은 stream W1에 해당된다. H2O10과 MEA10은 stream 10에서의 각각의 물과 MEA를 질량을 나타낸다.

본 공정 시스템의 K-value는 Amine thermodynamic data package를 사용하여 계산하였다. 이 package에는 CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, H<sub>2</sub>O와 MEA간의 K-value들이 들어 있으며, 나머지 물질들은 Redlich-Kwong-Soave (SRK)의 열역학 모델이 사용되었다. 액상의 혼합물에 대한 엔탈피는 Kent-Eisenberg 모델을, 밀도는 SRK 모델을 사용하였다.

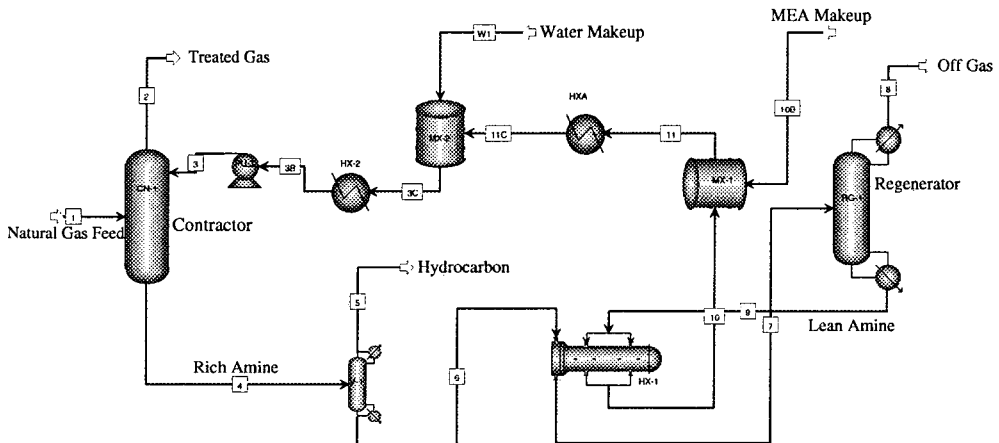


Fig.1. A new natural gas sweetening designed by Ball and Veldman

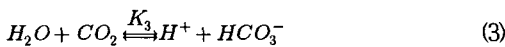
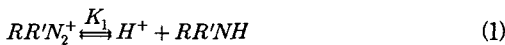
### 3. 이 론

Amine thermodynamic data package는 액상 혼합물의 성분들의 K-value과 엔탈피 계산에서 Kent-Eisenberg 모델을 사용한다[5]. 이 모델은 전형적으로 gas sweetening 공정에서 존재하는 H<sub>2</sub>O, amine, H<sub>2</sub>S, CO<sub>2</sub>, 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 <sub>2</sub> S or CO <sub>2</sub>	0.5	0.8	0.75	0.5
Loading (moles gas /mole amine)				
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[6]를 적용하였다. H<sub>2</sub>S + CO<sub>2</sub> + amine 시스템들에 대하여 다음과 같은 반응식이 화학평형과 관련되어 있다.



여기서 R과 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)을 화학평형과 온도와의 관계식으로 표현하면 식 8로 표현된다. 용액 속에 H<sub>2</sub>S와 CO<sub>2</sub>의 몰 분율을 얻기 위하여 Henry 상수를 이용한다. Henry 상수도 온도의 함수로 표현하면 식 9와 같이 나타낼 수 있다.

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

각각의 평형상수는 상용모사기에 내장된 값을 적용했으며, 이들 값은 Kent와 Eisenberg가 1976년에 보고하였다[5].

### 4. 결과

본 공정의 모사는 상용모사기 중 하나인 Aspen Plus 11.1을 사용하여 SQP방법에 의하여 11의 iteration 후 수렴시켰다[7]. 모사가 가장 중요한 곳은 두개의 컬럼 조작입으로 컬럼의 운전 조건에 대하여 Table 4에 제시하였다.

Table 4. Performance of absorber and stripper.

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

Fig. 2-a, 2-b에서 물기준의 CO<sub>2</sub>와 H<sub>2</sub>S의 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.

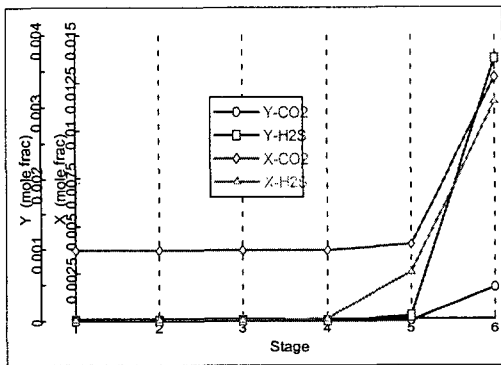


Fig.3-a.Vapor and liquid profiles of absorber for CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S

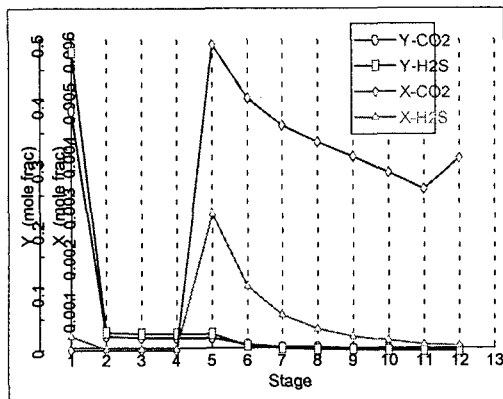


Fig.3-b.Vapor and liquid profiles of stripper for CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S

또한 stripper의 feed단의 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 6에서는 gas sweetening 공정에서 사용한 모든 stream들에 대한 물질 수지를 제시하였다.

Table 5. Change of heat duty according to feed location.

Feed stage (Status)	Condenser duty (MMBtu/hr)	Reboiler duty (MMBtu/hr)	Total duty (MMBtu/hr)
2(O) <sup>a</sup>	-120.64	140.00	260.64
3(O)	-120.60	139.99	260.59
4(O)	-120.57	139.99	260.55
5(O)	-120.55	139.99	260.54
6(W) <sup>b</sup>	-120.58	140.02	260.60
7(W)	-120.66	140.07	260.73
8(W)	-120.79	140.16	260.95
9(W)	-121.04	140.33	261.38
10(E) <sup>c</sup>	-	-	-

<sup>a</sup> (O)=OK: available results. <sup>b</sup> (W)=Warning: results with warning. <sup>c</sup> (E)=Error: not available results.

## 5. 결 론

산 가스를 처리하기 위하여 amine 중 15wt% MEA를 사용하였다. Ball과 Veldman이 새롭게 설계한 amine 공정을 상용모사기 Aspen Plus 11.1를 이용하여 모델링 및 모사를 수행하였다. amine 공정에 포함되어 있는 absorber와 stripper에서의 열역학적 식의 적용은 다음과 같다.

- (1) Kent-Eisenberg model(amine package)
    - absorber의 액상 조성
    - stripper의 원료 공급단 하부의 액상 조성
  - (2) Chao-Seader, SRK and Peng-Robinson model
    - absorber와 stripper 모든 기상
    - stripper의 원료 공급단 상부의 액상 조성
- 두 컬럼의 열역학적 식의 기상의 적용은 위 세 개의 열역학적 식 중 어느 것을 적용해도 무방하다.

Table 6. Streams mass balance for gas sweetening process.

	1	2	3	3B	3C	4	5	6	7	8	9	10	10B	11	11C	W1
Temperature, F	100	115.3	115	151.8	150.3	135	138.7	138.7	192.8	120	223.1	170	90	170	150	200
Pressure, psi	255	250	250	250	147	255	161	161	161	115	175	175	155	147	147	147
Vapor Frac	1	1	0	0	0	0	1	0	0	1	0	0	0	0	0	0
Mass Flow, lb/hr	202790.3	191011.0	329973.9	329973.9	329973.9	335753.3	0.2	335753.1	335753.1	14106.8	321646.2	321646.2	2655	321912.8	321912.8	2051.2
Volume Flow, cuft/hr	243943.3	256115.6	6827.4	7044.4	7042.5	7177.2	48	7192.7	7397.7	209746	7253.4	7092	5.3	7054.8	6863	462
Enthalpy, MMbtu/hr	-375.4	-353.5	-1955.0	-1944.0	-1944.4	-1976.8	0.0	-1975.8	-1958.8	-32.4	-1907.1	-1924.0	-0.5	-1924.5	-1930.6	-138
Density, lb/cuft	0.813	0.746	46.767	45.99	46.002	46.78	0.045	46.68	45.386	0.057	44.283	45.564	49.956	45.566	46.012	44.61
Mole Flow, lbmol/hr																
CO2	149.9	0.0	59.1	59.1	59.1	209.0	0.0	209.0	209.0	149.9	59.1	59.1	0.0	59.1	59.1	0.0
H2S	186.7	0.0	1.4	1.4	1.4	188.1	0.0	188.1	186.7	1.4	1.4	0.0	0.0	1.4	1.4	0.0
CH4	980.9	980.9	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
C2H6	74.0	74.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
C3H8	187.9	187.9	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
I-C4H10	19.9	19.9	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
N-C4H10	26.3	26.3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
I-C5H12	7.6	7.6	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
N-C5H12	7.8	7.8	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
C6H14	5.9	5.9	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
C7H16	6.7	6.7	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
H2O	5.0	70.2	15160.9	15160.9	15160.9	15095.6	0.0	15095.6	15095.6	49.2	15046.5	15046.5	0.0	15046.5	15046.5	114.4
MEA	0.0	0.1	789.1	789.1	789.1	789.0	0.0	789.0	789.0	4.3	784.7	784.7	4.4	789.1	789.1	0.0

산 가스가 포함된 천연가스에 CO<sub>2</sub>와 H<sub>2</sub>S의 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. 또한 amine를 MEA 대신에 DEA, DGA 및 DIFA에도 적용이 가능할 것이다.

감사의 글

본 연구는 BK지원으로 수행되었으며 지원에 감사를 드립니다.

참고 문헌

[1] *Federal Air Quality Control Regions*, AP-102, U. S. Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, NC, January (1972)

[2] D. K. Katz, et al., *Handbook of Natural Gas Engineering*, McGraw-Hill, (1959)

[3] R. R. Maddox, *Gas and Liquid Sweetening*, 2<sup>nd</sup> ed., Campbell Petroleum Series, Norman, OK, (1974)

[4] T. Ball and R. Veldman, "Improve Gas Treating", *Chem. Eng. Prog.*, **87**, 67-72, (1991)

[5] R. L. Kent and B. Eisenberg, *Hydrocarbon Processing*, 87-92, (1976)

[6] D. Y. Peng and D. B. Robinson, "A New Two-Constant Equation-of-state", *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **15**, 59-64, (1976)

[7] Aspen Technology Inc., Technical report, "Physical Property Methods and Models"