

천연가스액 중 프로판, 부탄, 이소 부탄의 개선된 분리회수를 위한 분리벽형 증류탑을 이용한 복합 증류배열에 관한 연구

구원룡 · 장성근 · 이문용[†]

영남대학교 화학공학부
712-749 경북 경산시 대동 214-1
(2012년 11월 12일 접수, 2012년 12월 15일 채택)

A Study of Complex Distillation Arrangements Using Dividing Wall Columns for Improved Depropanizing, Debutanizing and Deisobutanizing Fractionation of NGL

Nguyen Van Duc Long, Sungkeun Jang and Moonyong Lee[†]

School of Chemical Engineering, Yeungnam University, 214-1 Dae-dong, Gyeongsan-si, Gyeongbuk 712-749, Korea
(Received 12 November 2012; accepted 15 December 2012)

요 약

천연가스액 회수공정 중 프로판, 부탄, 이소 부탄의 분별증류 과정의 에너지 효율을 향상시키는 방안으로 일반 분리벽형 증류탑 이중배열(DDWC), 일반 분리벽형 증류탑(DWC)과 탑저 분리벽형 증류탑(BDWC)의 순차배열 및 일반 분리벽형 증류탑에 탑정증기 재압축 히트펌프가 탑저 분리벽형 증류탑에 조합된 복합배열을 제안하고 그 성능을 분석하였다. 그 결과 이러한 배열들이 일반 증류배열과 비교하여 재비기와 응축기에서의 에너지 소모를 상당량 줄여주는 효과를 가지는 것을 확인하였으며 소요되는 증류탑의 수와 직경이 줄어들게 되어 투자비용이 대폭 절감될 수 있음을 알 수 있었다. 또한 탑저 분리벽형 증류탑에 탑정증기 재압축 히트펌프를 조합하는 내부 및 외부 열통합 조합을 통하여 가장 많은 운전비용 절감을 달성할 수 있음을 확인하였다.

Abstract – The depropanizing, debutanizing and deisobutanizing fractionation steps of processing natural gas liquids were improved through studying complex distillation arrangements, including the double dividing wall column arrangement (DDWC), the sequence including a dividing wall column (DWC) and a bottom DWC (BDWC), and the sequence including a DWC and a BDWC with top vapor recompression heat pump. These arrangements offer benefits by decreasing reboiler and condenser power consumption. Reducing the number of columns and their diameters can potentially reduce construction costs. The result also showed that operating cost could be reduced most significantly through novel combinations of internal and external heat integration: bottom dividing wall columns employing a top vapor recompression heat pump.

Key words: Dividing Wall Column, DWC, Heat Pump, Thermally Coupled Distillation Column, Heat Integration, NGL Recovery

1. 서 론

20세기 초 미국에서 시작된 천연가스의 생산과 사용은 지금까지 지속적으로 증가되고 있다. 천연가스의 주 용도는 연료이지만 석유 화학 원료의 원천으로서 탄화수소와 황은 매우 중요한 산업적 화학 물질이기도 하다[1]. 또한, 엄격한 환경 규제 사항을 충족하는 낮은 이산화탄소 배출 연소특성은 천연가스의 수요를 더욱 확고하게 하고 있다[2]. 천연가스에 포함된 성분들을 분리하여 개별적으로 판매함에 따라 천연가스액(NGL) 회수의 경제성은 더욱 증가하고 있다. 이에

따라, 통합 공정을 포함하여 여러 가지 잠재적 개선을 통해 천연가스액의 회수를 늘리는 다양한 방법들이 개발되고 있다[2,3]. 증류는 산업적 화학공정에서 사용되는 가장 주된 분리공정이다. 증류는 많은 산업적 장점을 가지고 있는 반면, 공장 전체의 수익성에 영향을 미칠 수 있는 많은 양의 에너지를 필요로 한다는 점이 단점으로 작용하고 있다. 또한, 화석 연료 사용에 대한 엄격한 환경규제로 인해 에너지 비용이 증가되고 있으며 이는 새롭고 보다 효율적인 분리 방법에 대한 연구에 대한 필요성을 높여주고 있다[5,6].

삼성분계 분리를 위한 증류공정은 대부분 연속된 2기의 증류탑으로 구성된 직접(direct) 또는 간접(indirect) 배열을 사용하고 있다. 그러나 이 배열은 증류탑의 운전과 제품 생산물의 조성은 쉽게 제어할 수 있는 반면, 첫 번째 증류탑 내에서 중간 비증류물의 재혼합 과정

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: mynlee@yu.ac.kr

[‡]이 논문은 KAIST 박선원 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

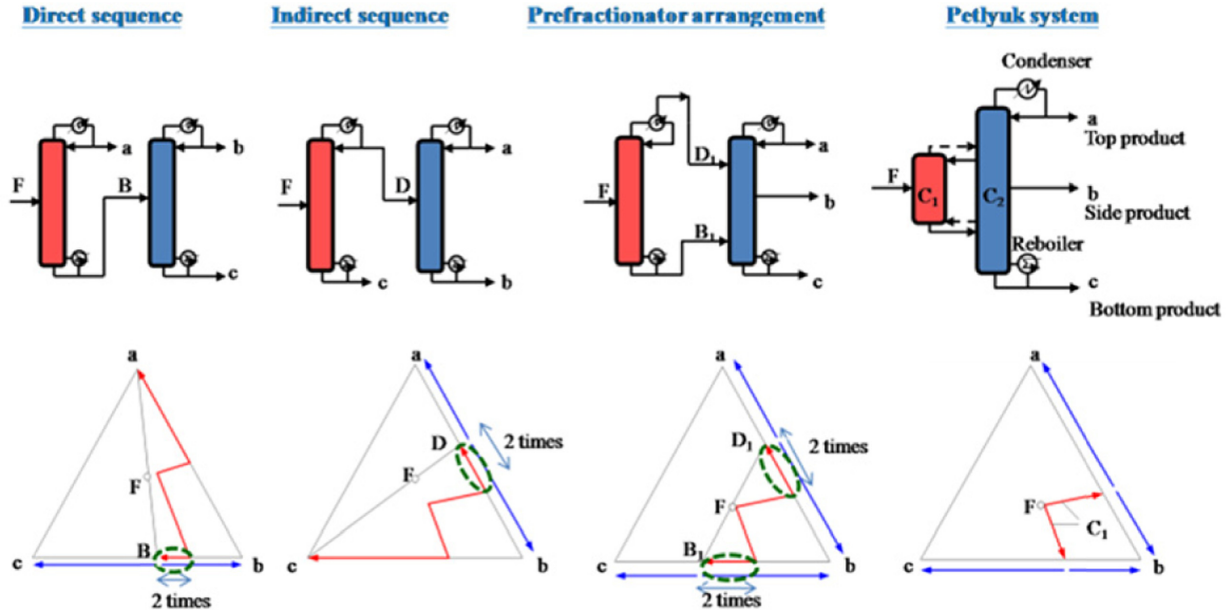


Fig. 1. The ternary systems of direct sequence, indirect sequence, prefractionator arrangement, and the Petlyuk system.

이 일어나게 되므로 에너지를 불필요하게 추가로 소비하는 결과를 가져온다[7]. 이러한 증류시스템에서의 에너지 효율을 향상시키기 위한 다양한 방법이 개발되어 왔다. 일련의 연구를 통하여 열결합형 증류시스템(FTCDS) 또는 Petlyuk 증류탑이 에너지 소비를 줄일 수 있는 것으로 확인되었다[8-20]. Petlyuk 증류탑은 분리 경로상 분리와 혼합이 반복되는 부분을 제거함으로써 보다 가역적 분리에 가까게 하여(Fig. 1) 다른 증류탑 구성보다 우수한 에너지 효율을 가지게 된다[21].

그러나 이러한 Petlyuk 증류탑은 에너지 효율을 높게 만들어 주는 이점이 있지만 탑 내의 압력 균형을 맞추기 어렵다는 중요한 문제점을 가진다. 이러한 Petlyuk 증류탑이 가지는 제한점을 개선하기 위하여 분리벽형 증류탑(DWC)이 제안되었다. 분리벽형 증류탑은 외부에 예비분리기를 별도로 설치하는 대신 주분리기에 분리벽을 설치하여 예비분리기를 주분리기 내부에 통합시킨 형태이며, 이런 구조는 Petlyuk 증류탑과 열역학적으로 등가적 구조를 가지게 되어[22] Petlyuk 증류탑과 유사한 에너지 절감 효과를 기대할 수 있다.

또, 분리벽형 증류탑은 소요공간과 건설비용이 적게 든다는 추가적인 장점을 가지게 된다. 하나의 재비기와 응축기를 가지는 단일 증류탑 구조인 분리벽형 증류탑은 기존 2기 연속 증류탑 배열과 비교했을 때 투자비용을 약 30%까지 줄일 수 있다. 그러나 분리벽형 증류탑은 보다 많은 자유도를 가지게 됨으로써 증류탑의 총 단수, 예비분리기와 주분리기로 유입되는 내부 순환 흐름량, 공급단과 중간 제품 생산단의 위치, 분리벽 구간 등과 같이 설정해야 할 설계변수들이 많아 기존의 일반 증류탑에 비해 설계상의 복잡성이 대폭 증가된다. 또한 이러한 자유도는 서로 상호작용관계에 있기 때문에 최선의 설계를 위해서는 이들 변수들을 동시에 고려하여 최적화를 수행해야 한다. 증류탑의 단수와 관련된 변수들은 정수이기 때문에 상업용 시뮬레이터로 풀기가 어려운 혼합정수비선형기법(MINLP)[23]의 범주에 속하게 된다. 한편, 운전압력이 크게 다른 3기의 증류탑을 1기의 분리벽형 증류탑으로 통합하는 것은 실제적이지 못하므로[24], 통합을 위해서는 최소한 2기의 증류탑이 필요하게 된다.

본 연구는 천연가스액 공정에서 3기의 연속 증류 배열로 구성된 프로판, 부탄, 이소부탄 분별 증류공정의 성능을 개선시키기 위한 최적의 증류 배열을 찾는 데 주안점을 두고 있다.

2. 기존 단순 증류탑 배열

천연가스액에서 회수할 수 있는 액체 탄화수소는 상대적으로 순수한 에탄(C₂), 프로판(C₃), 이소-부탄(iC₄), 부탄(nC₄) 그리고 가솔린(C₅₊) 등으로 구분된다. 이들 성분의 분리는 주로 가솔린으로부터 C₂, C₃, C₄ 성분을 순차적으로 분리한 후 최종적으로 nC₄와 iC₄를 분리하는 형태로 수행된다. 이러한 일반적인 증류 배열은 많은 에너지를 소비하기 때문에 공급 가스로부터 천연가스액을 효과적으로 회수하기 위한 다양한 방법들이 연구되었다. 그러나 증류탑 간의 상당한 운전압력 차이는 증류탑 간의 통합을 어렵게 하고 냉매 사용과 에너지 소비에 크게 영향을 주고 있다.

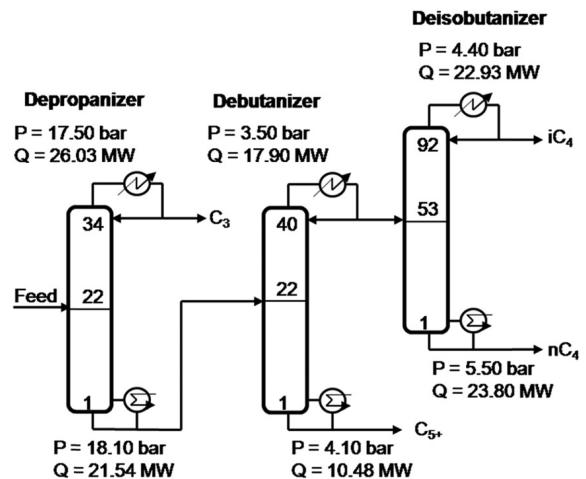


Fig. 2. Simplified flow sheet illustrating the separation train of three conventional columns.

Table 1. Feed mixture conditions

Component	Feed Conditions	
	Mass flow (kg/hr)	Liq. Vol. Fractions (%)
Methane	0.00	0.00
Ethane	4736.72	3.18
Propane	82944.01	39.09
i-Butane	26781.79	11.38
n-Butane	57177.26	23.41
i-Pentane	20651.89	7.91
n-Pentane	14610.02	5.54
n-Hexane	17566.46	6.33
n-Heptane	9088.96	3.16
Temperature (°C)	111.6	
Pressure (bar)	31.47	

Table 2. Column hydraulics, energy performance, and product specifications of the conventional column sequence

	Depropanizer	Debutanizer	Deisobutanizer
Number of trays	34	40	92
Tray type	Sieve	Sieve	Sieve
Column diameter (m)	4.9	3.6	4.5
Number of flow paths	1	1	1
Tray spacing (mm)	609.6	609.6	609.6
Max flooding (%)	83.51	84.22	84.48
Condenser duty (MW)	26.03	17.90	22.93
Reboiler duty (MW)	21.54	10.48	23.80
	Purity (Liq. Vol. Fractions %)		
C ₃	90.14		
iC ₄	97.00		
nC ₄	95.00		
C ₅₊	99.06		

Fig. 2에서와 같이 프로판 분리탑(depropanizer)은 이론단수 34단, 17.5 bar에서 운전되며 이 압력 하에서는 냉각수를 사용하여 프로판을 응축시킬 수 있다. 부탄 분리탑(debutanizer)과 이소-부탄 분리탑(deisobutanizer)은 각각 40, 92단과 3.5, 4.4 bar에서 운전된다 [25,26]. iC₄와 nC₄는 매우 작은 상대 휘발도를 가지기 때문에 이를 분리하기 위한 마지막 증류탑에 많은 에너지와 장치비용이 집중된다 [27]. 본 연구의 전산모사에는 Aspen HYSYS V7.1를 사용하였고, 넓은 범위의 운전조건과 다양한 탄화수소 시스템에 적용되는 Peng-Robinson 상태방정식을 기-액 평형 예측모델로 사용하였다[28]. Table 1에 공급원료의 조성, 온도, 압력을 나타내었으며, Table 2에는 각 증류탑의 단수와 생산물질의 순도를 나타내었다. 시뮬레이션 결과, 기존의 일반 증류탑 배열에서는 프로판 분리탑, 부탄 분리탑, 이소-부탄 분리탑이 각각 21.53, 10.48, 23.80 MW의 에너지를 소비 하는 것으로 나타났다.

본 연구에서는 투자비용 산출을 위해 Guthrie modular method를 활용하였다. 기존 증류탑의 총 투자비용은 증류탑 건설 비용뿐만 아니라 재비기, 응축기와 같은 보조장비의 설치 비용까지 포함되며, 분리벽형 증류탑의 경우에는 여기에 추가적으로 분리벽을 설치하는 비용이 포함된다. 투자비용의 최신 정보를 이용하기 위해 Chemical Engineering Plant Cost Index (575.4)를 활용하였다.

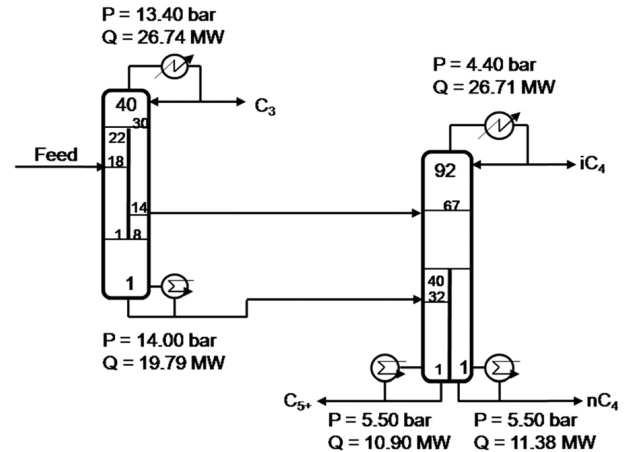


Fig. 3. Simplified flow sheet illustrating the DWC and BDWC arrangement.

3. 제안된 분리벽형 증류탑 복합배열 및 구조

3-1. 일반 분리벽형 증류탑(DWC)과 탑저 분리벽형 증류탑(BDWC)의 복합 배열

천연가스액 회수 공정에서 에너지 효율을 향상시키기 위한 방안으로 본 연구에서는 2기의 일반 분리벽형 증류탑을 사용하는 대신, Fig. 3에서와 같이 두 번째 증류탑을 탑저 분리벽형 증류탑으로 대체한 혼성형 복합 배열을 제안하였다. 탑저 분리벽형 증류탑은 분리벽을 탑저로 옮긴 구조로서 이로 인해 증류탑의 내부가 3부분으로 나누어진다: 한 부분은 예비분리기 부분으로 혼합물이 공급되는 곳이며 C₅₊를 생산하는 탑저 부분의 재비기를 포함하고 있다. 다른 한 부분은 주분리기의 분리벽 상부 부분이며 마지막으로 분리벽으로 나누어진 주분리기 부분이다. 일반 분리벽형 증류탑과 탑저 분리벽형 증류탑을 비교했을 때, 탑저 분리벽형 증류탑은 재비기 1기를 더 설치함에 따라 일반 분리벽형 증류탑보다 많은 투자비용을 필요로 한다. 일반 분리벽형 증류탑과 탑저 분리벽형 증류탑 복합 배열을 사용함으로써 기존 단순 순차배열 대비 재비기의 에너지 소비를 24.63% 줄일 수 있다. Long과 Lee[24]는 천연가스액 회수 공정에서 에너지 효율을 향상시키기 위한 방안으로 일반 분리벽형 증류탑 2기를 연속으로 사용하는 복합공정 배열을 제안한 바 있으며 기존 대비 28.74%의 에너지 소비 감소를 확인한 바 있다[24]. 결론적으로 분리벽형 증류탑과 탑저 분리벽형 증류탑의 적용으로 운전비용과 TAC(Total annual cost)를 기존 대비 각각 23.42%와 20.23%까지 절감할 수 있다. 이 결과를 놓고 볼 때 일반 분리벽형 증류탑과 탑저 분리벽형 증류탑의 복합 배열은 일반 분리벽형 증류탑 2기로 구성된 배열보다 장점을 가지지 못하는 것으로 보인다. 이는 탑저 분리벽형 증류탑을 일반 분리벽형 증류탑과 비교했을 때 기상 내부 순환 흐름의 비율을 조절할 수 없다는 자유도상의 제약이 가지기 때문에 최적 설계 조건에서의 한계를 가지는데 기인한다. 그러나 이러한 탑저 분리벽형 증류탑은 탑저 부분이 분리벽에 의하여 2부분으로 독립 분리됨에 따라 낮은 탑저 온도 부분에 효과적으로 히트 펌프 적용을 할 수 있다는 잠재적 장점을 가지게 된다.

3-2. 일반 분리벽형 증류탑과 증기 재압축 히트펌프가 적용된 탑저 분리벽형 증류탑의 복합배열

이전의 증류 배열에서 별도의 재비기와 응축기를 사용하는 대신

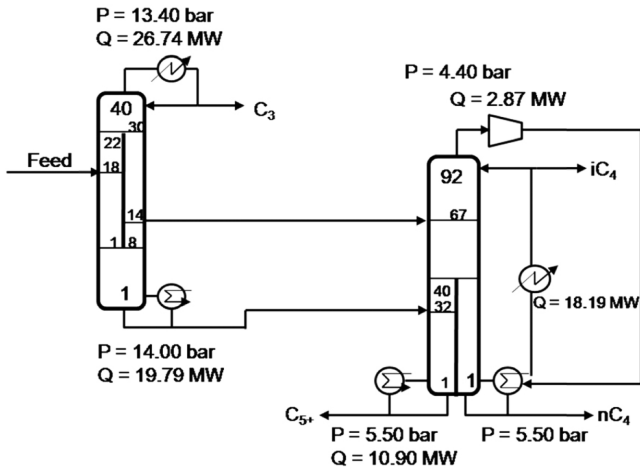


Fig. 4. Simplified flow sheet illustrating the DWC and BDWC with top vapor recompression heat pump arrangement.

탑정 생산물을 압축기를 통해 높은 압력으로 압축한 후 주 분리기의 재비기에서 응축하도록 할 수 있다. 압축된 증기 생산물은 증기를 발생시키기 위해 열을 필요로 하는 주분리기 탑저의 액체와 열 교환을 하게 된다. 열 교환된 응축 증기는 Fig. 4에서와 같이 추가로 냉각된 후 두 흐름으로 분기되어 하나는 재순환되어 다시 증류탑의 탑정으로, 나머지 흐름은 최종 탑정생산물이 된다. 압축 증기의 압력은 열 교환기 설계시 통상적으로 적용되는 최소접근온도 값인 5 °C를 맞추기 위해 조정되었다. 그 결과 만약 일반 분리벽형 증류탑 2기를 사용하는 배열을 적용할 경우 탑정과 탑저 간의 온도 차이가 커서 히트펌프 적용의 경제성을 기대하기가 어려운 반면, 탑저 분리벽형 증류탑을 사용함으로써 탑저 분리벽형 증류탑이 가지는 히트펌프 적용에 대한 구조적 장점을 최대한 활용할 수 있게 해준다. 그 결과 이러한 히트펌프가 탑저 분리벽형 증류탑에 조합된 복합배열 구조를 통하여 재비기에서의 에너지 총 소비를 기존 단순 증류 배열 대비 45.02%까지 줄일 수 있었으며, TAC는 30.99%까지 줄일 수 있었다. 이러한 히트펌프를 사용한 복합 배열을 통하여 얻을 수 있는 또 다른 중요한 효과는 이산화탄소 배출량을 감소시켜 탄소 발자국을 줄일 수 있다는 것이며[29] 만약 탄소배출권 제도가 정부의 규제에 의해 시행된다면 이는 매우 중요한 강점이 될 것이다.

4. 결 론

천연가스액의 프로판, 부탄, 이소-부탄 회수공정에서의 에너지 효율을 향상시키기 위한 복합 증류 배열에 관하여 연구를 수행하였다. 일반 분리벽형 증류탑과 탑저 분리벽형 증류탑을 포함하는 배열 구조를 제안하였고 이를 적용함으로써 기존의 증류탑 배열 구조 대비 24.63% 정도의 상당량의 에너지 소비량 절감을 달성할 수 있음을 확인하였다. 이러한 복합 배열은 탑저 분리벽형 증류탑이 가지는 자유도 상의 제약으로 인하여 일반 분리벽형 증류탑 2기로 구성된 배열 구조와 비교할 때 큰 장점을 안 보일 수도 있으나 탑저 분리벽형 증류탑을 적용함으로써 히트펌프를 활용한 외부 열통합 기법을 적용할 수 있는 여지를 가지게 된다. 이러한 원리를 이용하여 일반 분리벽형 증류탑에 탑상 증기 재압축 히트펌프를 적용한 탑저 분리벽형 증류탑을 복합하여 구성한 복합 연속 배열을 제안하였으며 이와같이

내부 및 외부 열 통합을 적절히 조합함으로써 에너지 효율을 기존 대비 45.02%까지 추가로 대폭 향상시킬 수 있음을 확인할 수 있었다. 또한 이러한 분리벽형 증류탑 복합 배열 구조를 사용함으로써 기존의 단순 3기 연속 증류배열 구조와 비교할 때 증류탑과 주변 장치의 수를 줄일 수 있어 투자비용과 소요면적에서의 장점도 기대할 수 있다.

감 사

본 연구는 국토해양부 가스플랜트사업단의 연구비 지원에 의해 수행되었습니다. 이 논문을 박선원 교수님의 정년퇴임 기념 논문으로 헌정합니다.

참고문헌

- Kidnay, A. J. and Parrish W. R., "Fundamentals of Natural Gas Processing," *Taylor and Francis: Boca Raton* (2006).
- Elliot, D., Qualls, W. R., Huang, S. R. and Chen, J. J., "Benefit of Integrating NGL Extraction and LNG Liquefaction Technology," *AIChE Spring National Meeting, 5th topical conference on Natural Gas Utilization (TI) Session 16c-Gas.*(2005).
- Mak, J., "Configurations and Methods for Improved NGL Recovery," *U.S. Patent No. 7,051,552*(2006).
- Michael, A. S., Douglas, G. S., James, M. H., Steven, P. R., Mohammed, S. S. and Dennis, E. O., "Reduce Costs with Dividing Wall Columns," *CEP*, **98**(5), 64-71(2002).
- Knapp, J. P. and Doherty, M. F., "Thermal Integration of Homogeneous Azeotropic Distillation Sequences," *AIChE J.*, **36**(7), 969-984(1990).
- Malinenand, I. and Tanskanen, J., "Thermally Coupled Side-column Configurations Enabling Distillation Boundary Crossing. 1. An overview and a solving procedure," *Ind. Eng. Chem Res.*, **48**(13), 6387-6404(2009).
- Asprion, N. and Kaibel, G., "Dividing Wall Columns: Fundamentals and Recent Advances," *Chem. Eng. Process.*, **49**(2), 139-146(2010).
- Halvorsen, I. J. and Skogestad, S., "Shortcut Analysis of Optimal Operation of Petlyuk Distillation," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **43**(14), 3994-3999(2004).
- Long, N. V. D., Lee, S. H. and Lee, M. Y., "Design and Optimization of a Dividing Wall Column for Debottlenecking of the Acetic Acid Purification Process," *Chem. Eng. Process.* **49**(8), 825-835(2010).
- Long, N. V. D. and Lee, M. Y., "Optimal Retrofit Design of Extractive Distillation to Energy Efficient Thermally Coupled Distillation Scheme," *AIChE J. In Press.*, DOI: 10.1002/aic.13906(2012).
- Long, N. V. D. and Lee, M. Y., "Design and Optimization of a Dividing Wall Column Structure by Factorial Design," *Korean J. Chem. Eng.*, **29**(5), 567-573(2012).
- Lee, S. H., Shamsuzzoha, M., Han, M., Kim, Y. H. and Lee, M. Y., "Study of the Structural Characteristics of a Divided Wall Column Using the Sloppy Distillation Arrangement," *Korean J. Chem. Eng.*, **28**(2), 348-356(2011).
- Lee, S. G., Long, N. V. D. and Lee, M. Y., "Design and Optimization of Natural Gas Liquefaction and Recovery Processes for Offshore Floating Liquid Natural Gas Plants," *Ind. Eng. Chem.*

- Res.*, **51**(30), 10021-10030(2012).
14. Minh, L. Q., Long, N. V. D. and Lee, M. Y., "Energy Efficiency Improvement of Dimethyl Ether Purification Process Utilizing Dividing Wall Columns," *Korean J. Chem. Eng.* **29**(11), 1500-1507(2012).
 15. Long, N. V. D. and Lee, M. Y., "Improvement of the Deethanizing and Depropanizing Fractionation Steps in NGL Recovery Process Using Dividing Wall Column," *J. Chem. Eng. Japan.*, **45**(4), 285-294(2012).
 16. Long, N. V. D. and Lee, M. Y., "Improved Energy Efficiency in Debottlenecking Using a Fully Thermally Coupled Distillation Column," *Asia-Pac. J. Chem. Eng.*, **6**(3), 338-348(2011).
 17. Long, N. V. D. and Lee, M. Y., "Dividing Wall Column Structure Design Using Response Surface Methodology," *Com. Chem. Eng.*, **37**(10), 119-124(2012).
 18. Long, N. V. D. and Lee, M. Y., "Design and Optimization of Heat Integrated Dividing Wall Columns for Improved Debutanizing and Deisobutanizing Fractionation of NGL," *Accepted by Korean J. Chem. Eng.* (2012).
 19. Fidkowski, Z. and Krolikowski, L., "Thermally Coupled System of Distillation Columns: Optimization Procedure," *AIChE J.*, **32**(4), 537-546(1986).
 20. Fidkowski, Z. and Krolikowski, L., "Minimum Energy Requirements of Thermally Coupled Distillation Systems," *AIChE J.*, **33**(4), 643-654(1987).
 21. Poth, N., Brusis, D. and Stichlmair, J., "Minimaler Energiebedarf Von Trennwandkolonnen," *Chem. Ing. Tech.*, **76**(12), 1811-1814(2004).
 22. Amminudin, K. A., Smith, R., Thong, D. Y. C. and Towler, G. P., "Design and Optimization of Fully Thermally Coupled Distillation Columns: Part 1: Preliminary Design and Optimization Methodology," *Trans. IChemE.*, **79**(7), 701-715(2001).
 23. Dejanović, I., Lj. Matijašević, and Ž. Olujić., "Dividing Wall Column-a Breakthrough Towards Sustainable Distilling," *Chem. Eng. Process.*, **49**(6), 559-580(2010).
 24. Long, N. V. D. and Lee, M. Y., "Improvement of Natural Gas Liquid Recovery Energy Efficiency through Thermally Coupled Distillation Arrangements," *Asia Pac. J. Chem. Eng.*, **7**(S1), S71-S77(2012).
 25. Manley, D. B., "Deethanizer/Depropanizer Sequences with Thermal and Thermo-Mechanical Coupling and Component Distribution," *U.S. patent No. 5,673,571*(1997).
 26. Amminudin, K. A. and R., Smith., "Design and Optimization of Fully Thermally Coupled Distillation Columns. Part 2: Application of Dividing Wall Columns in Retrofit," *Trans. IChemE.*, **79**(7), 716-724(2001).
 27. Manley, D. B., "Multiple Effect and Distributive Separation of Isobutane and Normal Butane," *U.S. patent No. 8,806,339*(1998).
 28. Aspen Technology., "Aspen HYSYS Thermodynamics COM Interface," *Version number V7.1*, January(2009).
 29. Díez, E., Langston, P., Ovejero, G. and Dolores Romero, M., "Economic Feasibility of Heat Pumps in Distillation to Reduce Energy Use," *App. Ther. Eng.*, **29**(5-6), 1216-1223(2009).