

LNG-FPSO용 막-흡수 하이브리드 공정 전산모사

민 광 준 · 조 하 빈 · 김 진 국 · 강 상 옥*[†]

한양대학교 화학공학과, *상명대학교 화학에너지공학과
(2018년 4월 17일 접수, 2018년 4월 24일 수정, 2018년 4월 24일 채택)

Simulation of Membrane-absorption Hybrid Process for LNG-FPSO

Kwang-Joon Min, Habin Cho, Jin-Kuk Kim, and Sang Wook Kang*[†]

Department of Chemical Engineering, Hanyang University, Seoul 04763, Republic of Korea

*Department of Chemistry and Energy Engineering, Sangmyung University, Seoul 03016, Republic of Korea

(Received April 17, 2018, Revised April 24, 2018, Accepted April 24, 2018)

요 약: LNG-FPSO 산성가스 제거 공정에서 막-흡수 하이브리드 시스템 적용을 위한 설계를 수행하였다. 상용 공정 모사 기인 Promax version 4.0을 이용하여 아민 흡수 공정과 하이브리드 공정의 산성가스 제거 성능을 비교하였다. 전사 모사 결과를 통해 하이브리드 공정은 아민 용매 순환량, 에너지 소모량, 장치 사이즈가 아민 흡수 공정에 비하여 작아지는 것을 확인할 수 있었다. 따라서, 컴팩트한 장치 사이즈와 에너지 절감 공정인 하이브리드 공정은 LNG-FPSO 천연가스 전처리 공정에 적용하기에 적합한 방안임을 확인하였다.

Abstract: A process design was performed for a removal of acid gases using membrane-absorption hybrid system in LNG-FPSO. Commercial process simulator Promax version 4.0 was utilized for comparing acid gases removal capabilities of amine absorption process and hybrid process. Simulation results show hybrid process could be small amine solvent circulate rate, energy consumption, equipment sizing compared to typical amine absorption process. As a result, hybrid process which is small footprint and energy saving process may be a good solution for the pre-treatment of natural gas in LNG-FPSO.

Keywords: LNG-FPSO, membrane-absorption hybrid process, amine absorption, process simulation, acid gases removal

1. 서 론

세계 천연가스 소비량은 현재 약 120 TCF에서 2040년에 이르러 203 TCF로 증가할 것으로 예상된다. 이는 증가량으로 따졌을 경우 에너지원 중 가장 큰 증가세이며, 2030년에 이르러 석탄의 소비량을 넘어 2위를 차지할 것으로 예상된다. 천연가스 생산 방식은 PNG (Pipeline Natural Gas), LNG (Liquefied Natural Gas)에서 최근에는 부유식 해양 액화플랜트인 LNG-FPSO (Liquefied Natural Gas-Floating Production, Storage and Offloading)까지 확대되었다[1-3].

가스 분리막 공정은 공기 분리부터 시작해서 석유화학 공정에서의 수소 회수 및 올레핀/파라핀 분리, 천연가스에서의 CO₂ 분리 등 적용분야 및 시장 규모가 크게 증가하고 있으며, 분리막이 가진 장점들은 LNG-FPSO 전처리 공정인 산성가스 제거 설비(Acid Gas Removal Unit)에 적용 가능성을 높이고 있다. 해상 전처리 공정은 원료 가스의 불순물 함유 정도에 따라 LNG-FPSO 데크(deck)의 가용 공간 중 50%까지 차지하므로 소요 공간에 따라 크게 좌우되는 FPSO의 경제성에 지대한 영향을 끼치게 된다. 또한, 해상 전처리 공정은 거친 해양 환경과 선체 운동으로 인한 운전 안정

[†]Corresponding author(e-mail: swkang@smu.ac.kr, <http://orcid.org/0000-0001-7211-4064>)

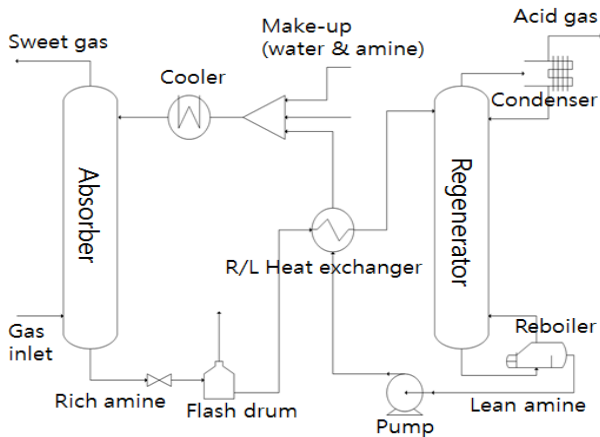


Fig. 1. Typical flow diagram for gas sweetening process by amine solution.

성과 분리성능을 유지할 수 있어야 한다. 분리막은 장치 사이즈가 매우 작고 선체운동에 대한 영향이 없으며, 상변화가 없는 에너지 절감형 공정이기 때문에 해상 환경의 제약으로부터 자유로울 수 있다. 그러나, 분리막 단독으로는 LNG 공정에서 요구되는 CO₂ Spec. (50 ppm 이하)을 충족할 수 없으므로 전통적인 기술인 아민 흡수 공정과 조합된 하이브리드 공정이 요구된다[4-10].

아민계 흡수제를 이용한 화학적 흡수제 공정은 이산화탄소와 황화수소의 부분압에 상대적으로 덜 민감하기 때문에 이 두 성분을 ppm 레벨까지 낮출 수 있는 장점이 있으나, 재생탑(Regenerator)에서 재생 에너지가 많이 소요된다는 단점을 갖는다. 또한, 아민 흡수 공정이 LNG-FPSO와 같은 부유식 구조물에 적용될 때에는 구조물의 유동에 대비하여 분리탑(Column)의 면적 및 높이를 충분히 크게 설계하여야 하는 문제점을 갖는다[11-13].

본 연구에서는 막-흡수 하이브리드 공정모사를 통해 막 분리법과 흡수법의 장단점을 상호보완하면서 아민 흡수 공정에서의 에너지 소모량을 줄이고 장치 사이즈를 최소화함으로써 LNG-FPSO 적용 타당성을 검토하였다.

2. 본 론

2.1. 아민 흡수공정

일반적인 아민 흡수 공정을 Fig. 1에 나타내었다. 아민 공정은 크게 흡수탑, 재생탑, 린/리치 아민 열교환기, 리치 아민 플래시 드럼으로 구성되어 있다. 산성가스(CO₂, H₂S)를 함유한 feed gas는 흡수탑 하부로 들어가며, 흡수탑 상부로 유입되는 린 아민 용액(lean amine

Table 1. Advantages and Disadvantages with Membrane-absorption Hybrid Systems for LNG-FPSO Process

Advantages	disadvantages
Potential energy and fuel savings	Hydrocarbon losses
Potential weight and space savings	Pre-treatment requirements
Suitable for offshore plant	Membrane module replacement requirements
Ease of installation (skid mounted)	Slightly more complex operation

solution)과의 접촉을 통해 산성 가스가 제거된 sweet gas로 흡수탑을 나가게 된다. 흡수탑을 통과하여 산성 가스를 많이 함유한 리치 아민 용액(rich amine solution)은 흡수탑 하부에서 리치 아민 플래시 드럼으로 보내지며, flash 과정을 통해 탄화수소를 제거하게 된다. 이후 리치 아민 용액은 린/리치 아민 열교환기를 거쳐 예열된 후 재생탑으로 들어가며, 재생공정을 통해 산성가스가 탈거된 린 아민 용액이 된다. CO₂, H₂S을 함유한 산성 gas와 아민 용액에서 증발된 수증기는 재생탑 상부의 응축기와 드럼을 거치면서 산성gas는 배출되며, 응축된 수증기는 재생탑으로 유입된다. 린 아민 용액은 리치 아민 용액과 열교환을 한 후, 물과 아민 용액의 make-up 과정을 통해 아민 농도를 일정하게 유지하여 다시 흡수탑으로 공급되며, 흡수와 재생 공정을 순환반복하면서 산성 가스를 제거하게 된다[14,15].

2.2. 막-흡수 하이브리드 공정

총래의 분리막은 Small Scale 공정이나 CO₂ EOR (Enhanced Oil Recovery) 같은 고농도 CO₂ 분리와 같이 적용 범위가 제한적이었으나, 광범위한 천연가스 용량에 적용될 만큼 기술이 향상되었다. 현재는 전통적인 산성가스 제거 기술인 흡수법과 장단점을 비교할 수 있을 정도로 기술이 성숙되었으나, LNG 산성가스 제거 공정에 적용 시 CO₂ Bulk Removal만 가능하기 때문에 LNG Spec. (CO₂ 50 ppm 이하)을 충족하기 위해서는 전통적인 산성가스 제거공정인 아민 흡수법과의 혼성공정이 필요하다. 막-흡수 하이브리드 공정은 흡수탑 전단에서 분리막을 이용하여 1차로 CO₂를 제거하고 잔존하는 CO₂를 요구되는 사양에 맞게 흡수탑에서 제거하는 기술이며, LNG-FPSO 플랜트에 적용할 경우의 장단점을 Table 1에 나타내었다.

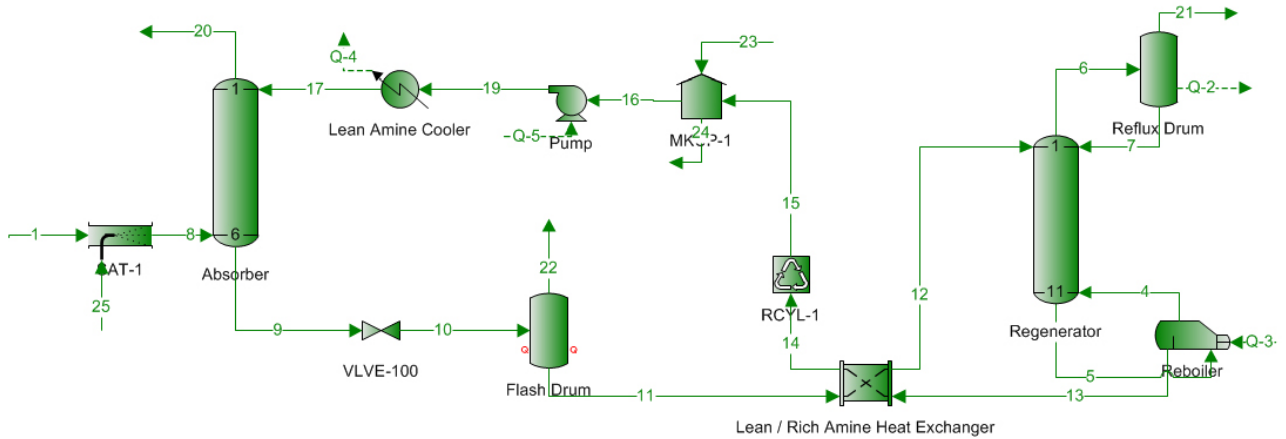


Fig. 2. Scheme of the simulated acid gases removal from natural gas by use of aMDEA Amine Solution.

Table 2. Feed Gas Condition

Contents	Value
Flow rate	22,081 kmol/hr
Pressure	67.5 bar
Temperature	32°C

Table 3. Feed Gas Composition

Component	Mole Fraction (Mol%)
CH ₄	0.771
CO ₂	0.150
C ₂ H ₆	0.050
C ₃ H ₈	0.017
<i>i</i> -C ₄ H ₁₀	0.006
<i>n</i> -C ₄ H ₁₀	0.003
N ₂	0.003
Total	1.0000

2.3. 전산모사

Promax version 4.0 (Bryan Research & Engineering, Inc.) 프로그램을 사용하여 Tables 2, 3에 제시된 feed gas 조건 및 조성에 대해 전산모사를 수행하였다.

2.3.1. 아민 흡수공정 전산모사

3차 Amine의 높은 산성가스 흡수율을 이용하면서도, 반응속도를 높이기 위해 MDEA (Methyl diethanol-amine)에 활성제(Activator)인 PZ (Piperazine)을 첨가한 aMDEA (Activated MDEA) 흡수제의 경우 재생탑에서 소요되는 에너지도 줄일 수 있기 때문에 LNG-FPSO Plant에 적용되고 있다[16,17]. MDEA/PZ/Water의 조성을 45 : 5 : 50 (wt%)로 하여 흡수탑 상부의 정제 가스 (sweet gas) CO₂ 농도가 50 ppm 이하가 되도록 공정모사를 하였다.

2.3.2. 막-흡수 하이브리드 공정 전산모사

아민 흡수탑 전단에 분리막을 추가하여 Fig. 3과 같이 막-흡수 하이브리드 공정 모사를 수행하였다. 분리막 공정은 1단으로 구성하였으며, permeance 값은 에어 레인(Airrane Inc.) 모듈을 이용하여 측정한 Table 4의 값을 적용하였다. Feed gas에 포함된 이산화탄소는 분

리막을 통해 35% 제거되며, 비 투과부(retentate)에 잔존하는 이산화탄소는 흡수탑을 지나면서 아민용액에 의해 흡수되어 50 ppm 이하로 흡수탑 상부를 나가게 된다. 경제성을 고려하여 분리막에서의 이산화탄소 제거율을 크지 않게 한 대신 메탄 가스의 회수율은 98.3%로 공정을 설계하였다. 1.7%의 메탄 손실이 발생하지만, 분리막 후단의 흡수 공정에서 흡수제 유량 감소에 따른 장치 사이즈 감소와 에너지 및 흡수제 비용 감소로 공정 효율 및 가용성은 확보되었다.

2.3.2. 전산모사 결과

Table 5에 아민 흡수공정(단독 공정)과 막-흡수 하이브리드 공정(분리막 + 아민 흡수)에 대한 전산모사 결과를 비교하였다. 아민 흡수 단독 공정 적용 시 정제 가스(sweet gas)의 이산화탄소 농도는 49.1 ppm이며, 이때 사용된 아민 용액의 순환 유량(amine solvent circulate rate)은 1,604,410 kg/hr가 필요하다는 것을 알

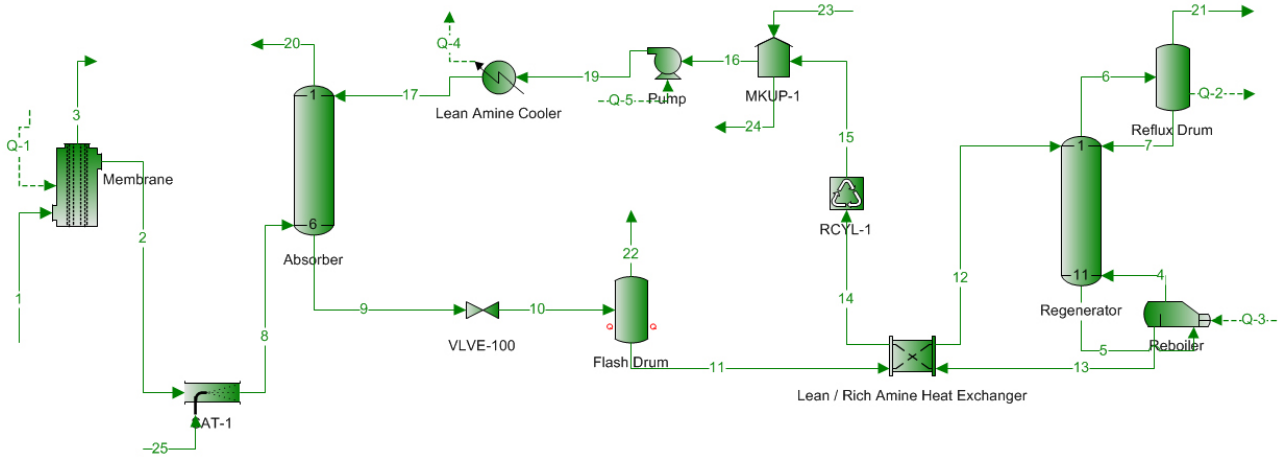


Fig. 3. Scheme of the simulated acid gases removal from natural gas by use of membrane-absorption hybrid process.

Table 4. Feed Gas Permeance

Component	Permeance (GPU)
CH ₄	7.6
CO ₂	222
C ₂ H ₆	10.2
C ₃ H ₈	18.8
<i>i</i> -C ₄ H ₁₀	193.2
<i>n</i> -C ₄ H ₁₀	38.5
N ₂	7.1

수 있다. 1단 막 분리법을 포함하는 아민 흡수 공정을 적용하여 동일 수준의 정제 가스 이산화탄소 농도(49.3 ppm)를 유지했을 때는 아민 용액의 순환 유량은 1,105,700 kg/hr로 아민 흡수 단독 공정 대비 31%나 감소한다는 것을 알 수 있다.

가스 속도(Gas velocity)와 아민 용액 유량(Amine solution flow rate) 등을 고려하여 흡수탑과 재생탑의

컬럼 사이징을 했을 때 막-흡수 하이브리드 공정의 경우 아민 흡수 단독 공정 대비 크기가 약 17% 정도 감소함을 확인할 수 있다. 이는 전단 공정인 막 분리법을 통해 CO₂를 원료 대비 35%를 제거함으로써 후단 공정인 아민 흡수 공정에서의 CO₂ 부하를 줄여 아민 용매 순환 유량을 줄이게 되고, 그로 인해 컬럼 크기가 작아지게 하는 효과를 가져 온 것이다. 아민 용매 순환 유량 감소는 컬럼 이외에도 열교환기, 펌프 등 전체 장치의 크기를 줄임으로써 LNG-FPSO의 제한된 공간에서의 주요 설계 요소인 가용 면적(foot print) 최소화할 수 있게 한다.

Table 6은 종래의 아민 흡수공정과 막-흡수 하이브리드 공정에서 소요되는 에너지 소모량을 비교하여 나타낸 것이며, 에너지 소모량 차이가 크게 나타남을 알 수 있다. 아민 흡수 공정에서 소모되는 에너지량은 229.3 MW인 반면, 막-흡수 하이브리드 공정에서 소모되는 에너지량은 159.2 MW로 31%가 절감되었다.

Table 5. The Comparison of Acid Gas Removal Processes

	Amine-absorption process	Membrane-absorption hybrid process
Amine Solvent	aMDEA	aMDEA
Amine Solvent Strength (wt%)	MDEA/PZ/Water (45 : 5 : 50)	MDEA/PZ/Water (45 : 5 : 50)
Lean Amine CO ₂ loading (mol/mol)	0.01	0.0064
Rich Amine CO ₂ loading (mol/mol)	0.48	0.45
CO ₂ at Absorber Top (ppm)	49.1	49.3
Solvent circulation rate (kg/hr)	1,604,410	1,105,700
Absorber Diameter (m)	5.6	4.7
Regenerator Diameter (m)	6.6	5.5

Table 6. The Comparison of Energy Consumption (Unit : MW)

	Amine-absorption process	Membrane-absorption hybrid process
Regenerator Reboiler	115	80
Regenerator Condenser	17.5	12.1
Lean Amine Cooler	93.5	63.5
Lean Amine Pump	3.3	2.6
Pre-treatment	-	1.0
Total	229.3	159.2

3. 결 론

기존의 LNG-FPSO 산성가스 제거 공정에서의 아민 흡수법이 가진 단점을 보완하기 위해 막-흡수 하이브리드 공정 전산모사를 진행하였다. 아민 흡수탑 전단에 적용되는 분리막 공정은 해양 환경과 선체 운동에 영향을 전혀 받지 않는 공정이고, 후단의 아민 흡수 공정의 흡수탑 및 재생탑을 포함한 전체 장치 사이즈를 줄일 수 있게 됨으로써 LNG-FPSO 공간 제약에서의 적용성을 확대하였다. 또한, 상변화가 없는 분리막 공정은 에너지 절감에 있어 탁월한 효과가 있으며, LNG-FPSO 선박이 다른 가스전으로 이동하는 경우에도 모듈 타입의 분리막 구성은 천연가스 조성의 변화에도 유연하게 운전 안정성과 분리성능을 유지할 수 장점이 있기 때문에 막-흡수 하이브리드 공정은 LNG-FPSO 플랜트에 충분히 적용할 수 있다는 결론을 도출하였다.

감 사

이 논문은 산업통상자원부의 재원으로 엔지니어링개발연구센터의 지원을 받아 수행된 연구임(과제번호 : N0000990).

Reference

1. KEITI, "International Energy Outlook 2016", 4-6 (2016).
2. T. Shane, "Gas Pretreatment Considerations for Floating LNG. in OTC Brasil. 2015", Offshore Technology Conference (2015).
3. W. Y. Won, S. K. Lee, K. H. Choi, and Y. C. Kwon, "Current trends for the floating liquefied

natural gas (FLNG) technologies", *Korean J. Chem. Eng.*, **31**, 732 (2014).

4. X. Zhang, B. Singh, X. He, T. Gundersen, L. Deng, and S. Zhang, "Post-combustion carbon capture technologies: energetic analysis and life cycle assessment", *Int. J. Greenh. Gas Control.*, **27** 289 (2014).
5. I. C. Omole, "Crosslinked polyimide hollow fiber membranes for aggressive natural gas feed streams (Ph.D. thesis)", Georgia Institute of Technology, United States (2008).
6. K. S. Liaoa, S. Japipa, J. Y. Laib, and T. S. Chung, "Boron-embedded hydrolyzed PIM-1 carbon membranes for synergistic ethylene/ethane purification", *J. Membr. Sci.*, **534**, 92 (2017).
7. M. Askari and T. S. Chung, "Natural gas purification and olefin/paraffin separation using thermal cross-linkable co-polyimide/ZIF-8 mixed matrix membranes", *J. Membr. Sci.*, **444**, 173-183 (2013).
8. M. Fallanza, A. Ortiz, D. Gorri, and I. Ortiz, "Polymer-ionic liquid composite membranes for propane/propylene separation by facilitated transport", *J. Membr. Sci.*, **444**, 164 (2013).
9. S. Jeong and S. W. Kang, "Effect of Ag₂O nanoparticles on long-term stable polymer/AgBF₄/Al(NO₃)₃ complex membranes for olefin/paraffin separation", *Chem. Eng. J.*, **327**, 500 (2017).
10. D. F. Sanders, Z. P. Smith, R. Guo, L. M. Robenson, and J. E. McGrath, "Energy-efficient polymeric gas separation membranes for a sustainable future: A review", *Polymer*, **54**, 4729 (2013).
11. P. Gauthier, S. Clement, C. Vincent, M. Thomas,

- A. Pascal, F. Manel, B. Philippe, and W. Graeme, "Hexapod pilot tests determine the influence of 3D motions on the performance of an amine-based acid gas removal unit installed on a floating support", International Petroleum Technology Conference (2016).
12. Y. H. Son, G. I. Kim, S. Y. Lee, H. Y. Kim, K. J. Min, and K. S. Lee, "Experimental investigation of liquid distribution in a packed column with structured packing under permanent tilt and roll motions using electrical resistance tomography", *Chem. Eng. Sci.*, **166**, 168 (2017).
 13. Y. H. Son, K. J. Min, and K. S. Lee, "A liquid distribution model for a column with structured packing under offshore conditions", *Chem. Eng. Sci.*, **153**, 199 (2016).
 14. A. Aroonwilas and P. Tontiwachwuthikul, "Mechanistic model for prediction of structured packing mass transfer performance in CO₂ absorption with chemical reactions", *Chem. Eng. Sci.*, **55**, 3651 (2000).
 15. G. T. Rochelle, "Amine scrubbing for CO₂ capture", *Science*, **325**, 1652 (2009).
 16. Bishnoi, S. and G.T. Rochelle, "Absorption of carbon dioxide into aqueous piperazine: reaction kinetics, mass transfer and solubility", *Chem. Eng. Sci.*, **55**, 5531 (2000).
 17. G. Rochelle, E. Chen, S. Freeman, D. Wagener, Q. Xu, and A. Voice, "Aqueous piperazine as the new standard for CO₂ capture technology", *Chem. Eng. J.*, **171**, 725 (2011).