

열 안정성 염 제거장치를 고려한 아민 재생 공정 최적화 전략

이제성^{*,**} · 임중훈^{*,***} · 조형태^{*} · 김정환^{*,†}

*한국생산기술연구원 친환경재료공정연구그룹, **동국대학교 화공생명공학과, ***연세대학교 화공생명공학과
(2020년 9월 7일 접수, 2020년 9월 22일 수정, 2020년 9월 23일 채택)

Optimization Strategies for Amine Regeneration Process with Heat-Stable Salt Removal Unit

Jesung Lee^{*,**}, Jonghun Lim^{*,***}, Hyungtae Cho^{*}, and Junghwan Kim^{*,†}

**Green Materials and Processes R&D Group, Korea Institute of Industrial Technology, Ulsan 44413, Korea*

***Chemical and Biochemical Engineering, Dongguk University, Seoul 04620, Korea*

****Chemical and Biomolecular Engineering, Yonsei University, Seoul 03722, Korea*

(Received September 7, 2020; Revised September 22, 2020; Accepted September 23, 2020)

초 록

본 연구에서는 열 안정성 염 제거장치가 추가된 아민 재생 공정을 모사하고, 폐수 량, 열 안정성 염 제거 량, MDEA (methyl diethanolamine) 손실량을 고려한 최적 운전조건 도출 전략을 제시하였다. 산성 가스를 흡수 및 탈거하는 아민 재생공정에서 열 안정성 염은 공정 장비 및 아민 용액의 흡수 효율을 저해한다. 열 안정성 염 제거 방법 중 하나인 이온교환수지법은 NaOH와 같은 강 염기성 용액을 사용하여 중화반응을 통해 염을 제거시키는 방법이다. 공정 모델링 과정에서 산성 가스의 탈거 과정은 Radfrac 모델을 사용했고, 반응의 평형상수는 Gibbs 자유에너지를 사용하여 계산하였다. 탈거된 아민 용액의 일부는 열 안정성 염 제거 장치로 들어가게 되고, 제거 장치는 중화반응을 이용한 Rstoic 모델을 사용하였다. 실제 운전데이터와 시뮬레이션 결과를 비교하여 검증하였고, 제거 장치로 들어가는 질량 유량을 조절하여 사례연구를 하고 최적 운전 조건을 제시하였다.

Abstract

In this study, we simulated an amine regeneration process with heat-stable salts removal unit. We derived the optimal operating conditions considering the flow rate of waste, the removal rate of heat-stable salts, and the loss rate of MDEA (methyl diethanolamine). In the amine regeneration process that absorbs and removes acid gas, heat-stable salt impairs the absorption efficiency of process equipment and amine solution. An ion exchange resin method is to remove heat-stable salts through neutralization by using a strong base solution such as NaOH. The acid gas removal process was established using the Radfrac model, and the equilibrium constant of the reaction was calculated using Gibbs free energy. The removed amine solution is separated and flows to the heat-stable salts remover which is modeled by using the Rstoic model with neutralization reaction. Actual operation data and simulation results were compared and verified, and also a case study was conducted by adjusting the inflow mass of removal unit followed by suggesting optimal conditions.

Keywords: Amine, heat-stable salts, Acid gas, NaOH, Process modeling

1. 서 론

석유산업에서 생산되는 천연가스 및 석유제품에는 산성 가스 중 H₂S가 다량으로 존재한다[1]. 산성 가스는 인체에 유해하며, 황 화합물(H₂S)은 연소되어 황산화물을 생성하는 원인이며, 대기오염의 원인

물질이므로 제거가 필수적이다. 산성 가스의 제거 방법은 물리적, 화학적 분리 방법이 있다. 물리적 방법은 유기화합물을 이용하여 화학적으로 반응하지 않고 산성 가스와 강한 친화력을 활용하여 석유제품 내 산성 가스를 분리시키는 방법이며, 화학적 방법은 알카놀아민을 사용하여 화학적 결합을 통해 분리한다[1]. 화학적 분리 방법은 가장 경제적이고 효과적인 방법이며, 알카놀아민은 산성 가스를 화학반응을 통해 선택적으로 흡수한다. 알카놀아민의 종류는 1~3차 아민이 있으며 각각 MEA (monoethanolamine), DEA (diethanolamine), MDEA (methyl diethanolamine)가 대표적인 예시이다. 이 중 3차 아민인 MDEA는 산성 가스와의 반응능력이 우수하며, MEA, DEA와 다르게

† Corresponding Author: Korea Institute of Industrial Technology, Green Materials and Processes R&D Group, Ulsan 44413, Korea
Tel: +82-52-980-6629 e-mail: kjh31@kitech.re.kr

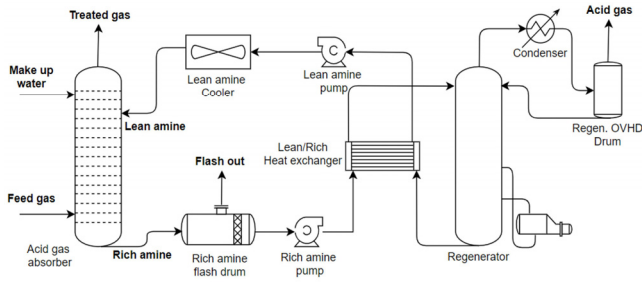


Figure 1. Workflow of amine regeneration process.

산성 가스 중 H_2S 에 대한 선택도가 높다. MDEA는 경제적으로 효율적이고, 아민 용액의 흡수 및 탈거 과정에서 낮은 에너지량을 요구하여 대부분의 산성 가스 제거 공정에서 사용한다[2]. 산성 가스를 화학적으로 흡수시킨 아민 용액을 재사용하기 위해서 탈거 과정을 거친 뒤에 산성 가스를 외부에 배출하고, 사용 가능한 상태로 만들어 다시 흡수 과정을 반복하게 되는데, 이러한 공정을 아민 재생 공정이라 한다. 최근 아민 재생 공정에서 대두되는 문제는 열 안정성 염(heat-stable salts)이다. 열 안정성 염은 아민 재생 공정과정에서 알카놀아민 수용액과 산성 가스의 부 반응으로 인해 생성되고, 아민 용액에서 주로 음이온 형태로 존재한다[3]. 대표적인 예로는 formate ($HCOO^-$), acetate (CH_3COO^-) 등이 있다. 열 안정성 염은 제거되지 않은 상태로 순환될 때, 부식과 퇴적이 발생하여 펌프의 에너지 요구량을 증가시키고, 열 교환기의 효율을 감소시키며, 아민 용액의 흡수 효율을 감소시킨다[4,5]. 열 안정성 염의 제거를 위하여 많은 연구가 진행 중이며, Cummings 등[6]은 열 안정성 염을 제거하기 위하여 증류법(distilling reclamation), 전기투석법(electrodialysis reclamation), 이온교환수지법(ion exchange resin reclamation) 등에 대하여 연구를 진행했다. 증류법은 진공에서 아민 용액을 높은 온도로 가열하여 아민 용액과 열 안정성 염을 분리하는 방법이며, 에너지의 소비가 크고, 폐수에는 인체에 상당히 유해한 물질이 생성되는 문제가 있다. 전기투석법은 음이온과 양이온을 선택적으로 분리하는 방법이다. 전기투석은 투석 막이 막힐 수 있고, 비싼 막 교체 비용의 문제가 있다[6]. 이온교환수지법은 강염기를 이용하여 열 안정성 염을 제거하는 중화반응을 이용하여 아민을 재생하는 방법으로 간단한 반응을 통해 열 안정성 염을 제거하는 장점이 있으나, 높은 폐수처리비용이 요구되는 단점이 있다.

본 연구에서는 기존 아민 재생 공정에서 열 안정성 염을 제거하기 위한 이온교환수지법 기반 제거장치를 적용한 공정을 설계하고 시뮬레이션 모델을 개발하였다. 개발한 모델은 실제 운전 데이터를 통해 검증하였다. 또한, 열 안정성 염 제거장치로 들어가는 mass flow가 공정에 미치는 영향을 분석하였다. 최적 운전조건 도출을 위해 고려해야 할 최적화 변수 및 종속변수들의 상관관계를 사례연구를 통해 도출하고 최적화 전략을 수립하였다.

2. 공정 개발

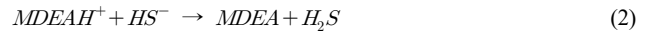
2.1. 공정 개요

Figure 1은 기존의 아민 재생 공정에 대한 공정흐름도이다. 먼저 feed gas는 정유공정 뒤에 발생하는 천연 가스 혹은 flue gas이며 H_2S 를 포함한다. 아민 재생공정에서 사용하는 아민 용액은 MDEA 용액이고, H_2S 를 흡수 및 탈거하게 되는데 H_2S 를 흡수한 상태를 rich amine, 탈거한 상태를 lean amine이라 한다.

아민 재생 공정은 크게 흡수탑과 재생기로 나눌 수 있다. 흡수탑에서는 feed gas가 산성 가스 흡수탑(acid gas absorber) 내부로 들어가게 된다. 물의 증발에 대비하는 make up water가 투입되고, 산성 가스를 흡수하기 위한 MDEA 용액이 공정 초기에 투입된다. 저온 상태인 흡수탑에서는 MDEA 용액이 산성 가스를 화학적으로 흡수한다. MDEA 용액이 산성 가스를 흡수하는 반응식을 식 (1)에 나타내었다[7].

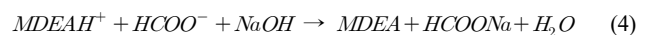
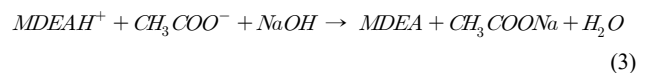


MDEA 용액은 산성 가스를 흡수하여 rich amine이 되고 플래쉬 드럼(rich amine flash drum)에서 일정량을 배출한 후, 열 교환기(lean/rich heat exchanger)를 통과하면서 rich amine의 온도가 상승한다. 이때 열 교환기는 고온 상태에서 일어나는 탈거 반응에 대해 재생기의 재비기(reboiler) 에너지 요구량을 감소시키는 역할을 한다[8]. 재생기에서 산성 가스는 높은 온도로 인해 화학반응의 평형상수가 달라져 MDEA에서 탈거된다. 이때 rich amine 용액에서 탈거 되는 반응식을 식 (2)로 표현된다[7].



탈거된 산성 가스는 냉각기(condenser)로 들어가 드럼(regen. OVHD drum)의 상부에 배출되고, 드럼에서 배출되지 않은 흐름은 재생기로 다시 환류 된다. 재생기 하부에서 나온 고온의 lean amine은 열 교환기(lean/rich heat exchanger)에서 온도가 감소하고, 이후 냉각기(lean amine cooler)를 통해 추가적으로 온도가 감소하여 흡수탑으로 들어가 산성가스를 흡수하는 일련의 과정을 반복한다.

아민 재생 공정에서 부 반응으로 인해 생겨난 열 안정성 염은 기존 아민 재생 공정에서 제거되지 못하고 그대로 순환된다. 열 안정성 염을 제거하기 위해서 본 연구에서 사용하는 방법은 이온교환수지법이며 이는 강염기 용액 중 NaOH와 같은 caustic solution을 추가하는 것이다. 이것은 $MDEAH^+$ 와 염기가 반응하여 물을 생성하고, Na^+ 이온과 열 안정성 염이 결합하여 소듐 염을 생성하는 방식으로 열 안정성 염을 제거한다[6]. 열 안정성 염인 acetate, formate에 대한 제거 반응식을 각각 식 (3)과 (4)에 나타내었다[6].



제거 반응이 일어난 뒤 소듐아세테이트(CH_3COONa), 포름산나트륨($HCOONa$)가 생성되며 최종적으로 MDEA 용액 내 열 안정성 염을 일정량 제거할 수 있다.

2.2. 공정 모델링

본 연구에서는 공정을 모사하기 위해 Aspen Plus (V10)을 사용하였고 공정의 운전조건은 실제 운전 자료를 참고하였다. 열역학 모델은 낮은 농도부터 높은 농도 전해질, 수용성 용액 및 이온의 열역학적 비이상성을 설명하는 ELECNRTL 모델을 사용하였다[9]. MDEA와 H_2S 의 반응의 평형상수는 각 성분의 Gibbs 자유에너지를 사용하여 계산하였다. ΔG^0 는 생성물과 반응물의 표준 Gibbs 자유에너지 차이이고 이에 대한 화학 반응 평형상수는 식 (5)와 (6)으로 표현할 수 있으며,

Table 1. Gibbs Energy of Formation of Components

Component	Gibbs energy of formation (kJ/ mol)
MDEA	-169.0
H ₂ S	-33.05
MDEAH ⁺	155.8
HS ⁻	12.05

Table 2. Composition of the Rich Amine Flow

Component	Rich amine	Unit
Water	56.21	wt%
Hydrogen	0.002	wt%
Hydrogen Sulfide	0.203	wt%
Hydrocarbon	0.004	wt%
Ammonia	0.006	wt%
MDEA	19.74	wt%
MDEAH ⁺	18.06	wt%
HS ⁻	2.865	wt%
Formate	2.720	wt%
Acetate	0.190	wt%

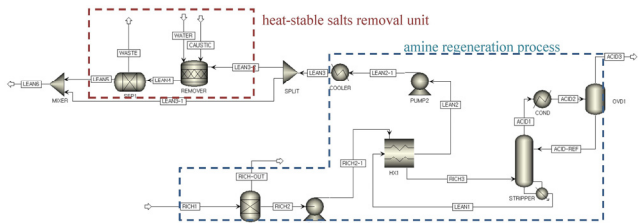


Figure 2. Process flow diagram of amine regeneration process with heat-stable salt removal unit.

이를 이용해 평형상수를 얻을 수 있다[11].

$$K_{eq} = \exp\left(-\frac{\Delta G^0}{RT}\right) \quad (5)$$

$$\ln(K_{eq}) = A + \frac{B}{T} + Cn(T) + DT + ET^2 + FT^3 + GT^4 + HT^5 \quad (6)$$

식 (5)에서 K_{eq}는 평형상수, R은 기체상수, T는 절대온도 값이며, 식 (6)에서의 A~H는 반응에 따른 고유한 값이다.

Table 1은 반응식 (1)의 반응물, 생성물에 대한 표준 Gibbs 자유에너지 값을 나타내었다.

Figure 2는 아민 재생공정에 열 안정성 염 제거장치를 추가하여 설계한 공정흐름도이며, 크게 아민 재생 공정과 열 안정성 염 제거 공정으로 나뉜다. RICH1은 흡수탑을 거쳐 산성 가스를 흡수한 MDEA 용액 (rich amine)이므로 열 안정성 염을 포함한다. 모델링 과정에서 들어가는 rich amine의 흐름은 실제 운전조건을 적용하여 유량 443,213 kg/h, 온도 61 °C로 설정하였다. 열 안정성 염은 2.91 wt%로 설정하였으며, RICH1의 조성을 Table 2에 나타내었다. Rich amine 내 MDEA가 약 40 wt%를 차지하며, MDEA의 산성 가스 흡수효율을 고려하여 MDEA

와 MDEAH⁺로 나누어서 조성을 가정하였다[10]. 산성가스를 흡수한 rich amine은 플래쉬 드럼에서 MDEA 용액 내 기체 성분이 무게차이에 의해 분리되며 열 교환기로 향한다. 열 교환기(HX1)를 거친 후 온도가 상승한 후 재생기(STRIPPER)로 들어가 산성 가스를 탈거한다. 탈거 과정은 Aspen plus 내부의 Radfrac 모델을 사용하였다. 탈거탑 상부 흐름은 물, H₂S를 포함한다. 냉각기(COND)를 지난 흐름은 기체상에서 기-액상으로 바뀌어 overhead drum (OVD1)에서 탈거된 산성가스를 배출하고, 나머지 흐름은 다시 환류된다. 산성 가스가 탈거된 MDEA 용액(lean amine)은 열 교환기와 냉각기(cooler)를 지나면서 온도가 낮아지게 된다. 냉각된 lean amine은 열 안정성 염 제거 공정으로 들어가며, 이때 염 제거 공정의 처리량을 조절하기 위해 Spilt 모델을 통해 흐름을 분리하여 일부분은 염 제거 공정을 우회 하도록 설계하였다. 분리된 흐름은 열 안정성 염 제거장치(REMOVER)로 들어가 열 안정성 염을 제거하고 나머지 흐름(LEAN3-1)과 합쳐져(LEAN6) 흡수탑으로 돌아간다. 열 안정성 염 제거장치는 Aspen plus 내부의 RStoic 모델을 사용하였다. 열 안정성 염 제거장치 모델은 작동시간 중 폐수를 분리하는 과정이 있으나, 정상상태 운전에서는 작동시간을 설정할 수 없다. 이러한 이유로 공정흐름도 상 SEP1을 추가하여 폐수를 배출하는 공정을 추가하였다. 주요 장치 별 반응식 및 운전 조건을 Table 3에 나타내었다.

2.3. 시뮬레이션 결과 및 검증

개발한 모델을 이용하여 시뮬레이션을 수행하였고, 실제 공장의 운전 데이터와 시뮬레이션 결과를 비교하고 검증하였다. 이에 대한 검증 결과를 Table 4에 나타내었다.

비교 검증 결과, %error가 대부분 약 0.1% 내외로 대부분의 질량조성이 일치하는 것으로 나타났다. 상기 분석을 통해 개발한 시뮬레이션 모델이 열 안정성 염의 제거 량을 반영할 수 있음을 확인하였다. 실제 공정에서는 열 안정성 염이 MDEA의 탈거 효율을 감소시켜 탈거 되지 않은 H₂S가 존재한다[12]. 본 연구는 열 안정성 염을 정량적으로 모사하고 제거하는 모델을 개발하는 것에 집중하였으며, 열 안정성 염이 흡수 및 탈거 효율에 미치는 영향을 고려하지 않았으므로 LEAN1 흐름에서 H₂S, MDEA와 MDEAH⁺의 %error가 상대적으로 크게 나타난 것으로 분석된다.

3. 사례 연구

개발한 모델을 활용하여 최적 운전 조건 도출을 위해 사례연구 수행하였다. 열 안정성 염 제거 장치로 들어가는 mass flow에 따라 MDEA의 손실량, 폐수의 총량, 그리고 열 안정성 염의 제거량이 달라진다. 따라서 열 안정성 염 제거장치에 유입되는 mass flow를 최적화 변수로 설정하였다. 최적화 변수인 열 안정성 염 제거장치로 들어가는 mass flow가 종속변수에 미치는 영향을 알아보기 위해 3가지 Case를 통한 사례연구를 수행하였다. Case 1은 실제 공정의 mass flow, Case 2는 caustic solution이 최소로 반응하는 mass flow, Case 3은 Case 1과 Case 2의 평균 mass flow로 각각 설정하였다.

Table 5에 공정도 흐름상 LEAN3-2와 WASTE의 조성별 mass flow를 각 Case별로 나타내었다.

독립변수인 mass flow에 따른 종속변수는 대표적으로 MDEA의 손실량, 폐수의 총량, 열 안정성 염의 총 제거량이다. 제거장치로 들어가는 mass flow의 증가에 따라 MDEA는 버려지는 양이 증가하고, 폐수의 총량이 증가하는 것을 알 수 있다. 반면 열 안정성 염은 mass flow

Table 3 . Reactions and Operating Condition of Blocks in Aspen Plus Simulation

Block	Reaction	Operating condition
HX1	-	Outlet temperature (cold): 99 °C, outlet pressure (cold): 5.07 bar, valid phases: vapor-liquid
STRIPPER	$MDEAH^+ + HS^- \rightarrow MDEA + H_2S$ $K_{eq} = -149.209$ at 298.15K	Total stage: 24 stage; feed stage: 5 stage, 1 stage (reflux); product stage: 24 stage (liquid), 1 stage (vapor), Valid phases: vapor-liquid
OVD1	-	Temperature: 49 °C, pressure: 0.91 bar
REMOVER	$MDEAH^+ + CH_3COO^- + NaOH \rightarrow MDEA + CH_3COONa + H_2O$ $MDEAH^+ + HCOO^- + NaOH \rightarrow MDEA + HCOONa + H_2O$	Temperature: 54 °C, pressure: 13.4 bar

Table 4 .Validation Results for Design

Component	Unit	LEAN1			LEAN5			WASTE			LEAN6			ACID3		
		Desi	Simu	%err	Desi	Simu	%err	Desi	Simu	%err	Desi	Simu	%err	Desi	Simu	%err
H ₂ O	wt%	57.96	57.95	0.01	71.57	71.68	0.11	95.37	95.20	0.17	58.26	58.26	0.000	3.050	7.080	4.03
H ₂	wt%	0.000	0.000	0.00	0.000	0.000	0.00	0.000	0.000	0.00	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.00
H ₂ S	wt%	0.090	0.000	0.09	0.060	0.000	0.06	0.000	0.000	0.00	0.090	0.000	0.090	96.75	92.73	4.02
NH ₃	wt%	0.000	0.000	0.00	0.000	0.000	0.00	0.000	0.000	0.00	0.000	0.000	0.000	0.200	0.19	0.01
MDEA	wt%	31.06	30.65	0.36	23.68	23.40	0.28	0.610	0.600	0.01	30.90	30.51	0.380	0.000	0.000	0.00
MDEAH ⁺	wt%	7.890	8.400	0.50	3.120	3.350	0.23	2.410	2.59	0.18	7.780	8.251	0.471	0.000	0.000	0.00
HS ⁻	wt%	0.000	0.000	0.00	0.000	0.000	0.00	0.000	0.000	0.00	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.00
HCOO ⁻	wt%	2.810	2.810	0.00	1.110	1.110	0.00	0.860	0.860	0.00	2.770	2.780	0.010	0.000	0.000	0.00
CH ₃ COO ⁻	wt%	0.190	0.190	0.00	0.077	0.077	0.00	0.060	0.060	0.00	0.191	0.190	0.001	0.000	0.000	0.00
HCOONa	wt%	0.000	0.000	0.00	0.360	0.360	0.00	0.270	0.270	0.00	0.008	0.008	0.000	0.000	0.000	0.00
CH ₃ COONa	wt%	0.000	0.000	0.00	0.023	0.023	0.00	0.020	0.020	0.00	0.001	0.001	0.000	0.000	0.000	0.00
NaOH	wt%	0.000	0.000	0.00	0.000	0.000	0.00	0.400	0.400	0.00	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.00
Mass flow	kg/h	415,938	414,966	0.230	9,351	9,330	0.22	6,615	6,621	0.09	418,340	417,362	0.230	13,025	14,003	7.50

*Desi: Design data, Simu: simulation result, %err: %error.

Table 5. Flow Rate of MDEA Solution by Case

Component	Unit	Case 1		Case 2		Case 3	
		LEAN3-2	WASTE	LEAN3-2	WASTE	LEAN3-2	WASTE
H ₂ O	kg/h	4017.9	6303.2	712.5	4699	2365	5501
H ₂	kg/h	0.0000	0.0000	0.000	0.000	0.000	0.000
H ₂ S	kg/h	0.0057	0.0000	0.001	0.000	0.003	0.000
NH ₃	kg/h	0.0000	0.0000	0.000	0.000	0.000	0.000
MDEA	kg/h	2127.1	40.090	377.2	8.541	1252	24.32
MDEAH ⁺	kg/h	579.90	170.90	102.8	1.972	341.4	86.43
HS ⁻	kg/h	0.0000	0.0000	0.000	0.000	0.000	0.000
HCOO ⁻	kg/h	195.20	56.870	34.62	0.001	114.9	28.44
CH ₃ COO ⁻	kg/h	13.500	3.9300	2.388	0.001	7.926	1.963
HCOONa	kg/h	0.0000	18.520	0.000	18.52	0.000	18.52
CH ₃ COONa	kg/h	0.0000	1.1730	0.000	1.173	0.000	1.173
NaOH	kg/h	0.0000	26.450	0.000	26.45	0.000	26.45
Mass flow	kg/h	6933.6	6621.3	1230	4756	4082	5689

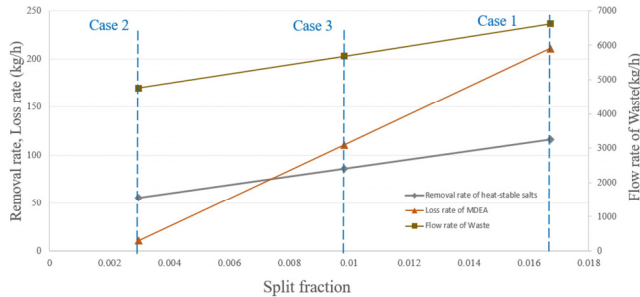


Figure 3. Flow rate of a variable by case.

의 증가로 인해 폐수로 나가는 양이 증가하는 것을 알 수 있다. 제거 장치 유입되는 mass flow에 따른 MDEA의 손실량, 폐수의 총량과 열 안정성 염의 총 제거량을 Figure 3에 나타내었다.

Figure 3에서 볼 수 있듯이 열 안정성 염 제거장치에 유입되는 mass flow의 증가에 따라 MDEA의 손실량, 폐수의 총량, 열 안정성 염의 제거량이 변화하는 것을 알 수 있다. 열 안정성 염 제거장치에 유입되는 mass flow를 감소시키면 MDEA의 손실량과 폐수의 총량을 줄일 수 있지만, 열 안정성 염의 제거량 역시 줄어든다. 공정의 효율성과 경제성을 확보하기 위해서는 열 안정성 염의 제거량을 최대화함과 동시에 폐수의 총량 및 MDEA의 손실량을 최소화해야 한다. 그러나 사례 연구결과는 최적화를 위한 목적함수들 간에 trade-off 관계가 있음을 보여준다. 본 연구에서 규명한 목적함수 간의 trade-off 관계를 고려하여 최적의 운전조건을 찾기 위해서는 목적함수를 하나로 설정하는 것이 필요하다. 이를 위하여 공정 효율 최대화를 목적함수로 두고, 원활한 운전을 위한 열 안정성 염의 최대 허용치를 제약조건으로 설정하는 전략을 세울 수 있다. 더 나아가, 열 안정성 염이 실제 흡수 및 탈거 효율에 미치는 영향을 실험적으로 규명하게 된다면 최적화를 통해 공정 전체 에너지 소모량을 최소화할 수 있는 열 안정성 염의 제거량을 찾아낼 수 있을 것으로 기대된다.

4. 결 론

아민 재생 공정은 산성 가스를 흡수 및 탈거하여 천연 가스 혹은 flue gas의 순도를 높이고, 환경 문제를 일으키는 원인인 산성 가스를 제거해준다. 그러나 공정의 과정에서 생겨나는 열 안정성 염은 공정 장비와 아민 용액에 영향을 주어 흡수 및 탈거 효율을 감소시킨다. 본 연구에서는 간단한 중화반응을 이용하여 열 안정성 염을 제거하는 이온교환수지법을 적용하여, 높은 폐수 처리량의 단점을 제거장치로 보내는 mass flow를 감소시켜 보완하는 방법을 채택하였다. 실제 공정의 운전 조건을 이용하여 산성 가스의 탈거 과정에 대해서 모사하였고, 실제 운전 데이터와의 비교 검증을 통해 대부분의 조성의 오차가 오차율 0.1% 이내로 매우 작음을 확인하였다. 또한, 개발한 모델이 열 안정성 염 제거 장치에서 염이 제거되는 양을 수치적으로 모사 할 수 있음을 확인하였다. 사례연구를 통하여 열 안정성 염 제거 장치로 유입되는 mass flow에 따른 MDEA의 손실량 및 폐수의 총량, 그리고 열 안정성 염의 제거량을 분석하였다. 그 결과, 폐수량 및 MDEA 손실량과 열 안정성 염의 제거량 사이에 trade-off 관계를 고려한 최적의 운전조건을 찾기 위한 최적화 전략을 도출하였다. 첫째, 열 안정성 염의 최대 허용치를 제약조건으로 설정하고, 목적함수로 최적화를 수행하는 전략이다. 이는 추후 열 안정성 염의 허용치에 대한 기준을 마련함으로써 이루어질 수 있다. 둘째, 열 안정성 염의 제거량이 공정에 미

치는 영향을 모델링 하여 공정 전체 에너지 소모량을 최소화 하는 전략이다. 이를 위해서, 열 안정성 염이 실제 흡수 및 탈거 효율에 미치는 영향이 실험적으로 규명되어야 한다. 본 연구에서 규명한 열 안정성 염의 제거량에 따른 trade-off 관계를 통해 도출한 최적화 전략을 통해 추후 마련해야 하는 기준 및 필요한 실험기반 평가가 무엇인지 제안하였다. 이는 추후 산성 가스 흡수 공정에서 발생하는 실제 문제 해결에 큰 기여를 할 수 있을 것으로 기대된다. 본 연구의 simulation 결과에서 MDEA와 MDEAH⁺가 차이를 보이는 것은 실제 공정에서 열 안정성 염이 아민 용액의 탈거 능력을 감소시키는 것인데 Aspen plus 상에서 반응하지 않는다고 가정하였다. 따라서 추후 실험 연구를 통해 열 안정성 염이 탈거 능력에 미치는 영향을 모델링 상에 반영할 예정이다. Case study에서 공장 혹은 나라별로 아민 재생공정에 대해서 공정의 문제를 일으키지 않는 열 안정성 염의 정확한 양 혹은 목표하는 질량 조성이 정해지지 않은 사항이기에 최적화를 위한 제약조건을 설정하지 못하였다. 하지만 추후 열 안정성 염이 공정 안정성에 영향을 주지 않는 최소의 질량 조성 조건이 주어졌을 때, 추가적인 연구를 통해 반영하면 최적화를 통해 폐수발생량 및 MDEA 손실량을 최소화 할 수 있을 것으로 기대된다.

감 사

본 논문은 한국생산기술연구원 내부과제 “On-line amine Purifier 국산화 설계 기술 개발 (kitech-EE-20-0004)”의 지원으로 수행한 연구입니다.

References

- H. Ghanbarabadi and B. Khoshandam, Simulation and comparison of Sulfolin solvent performance with amine solvents in removing sulfur compounds and acid gases from natural sour gas, *J. Nat. Gas Sci. Eng.*, **22**, 415-420 (2015).
- N. Verma and A. Verma, Amine system problems arising from heat stable salts and solutions to improve system performance, *Fuel Process. Technol.*, **90**, 483-489 (2009).
- B. Strazisar, R. Anderson, and C. White, Degradation pathways for monoethanolamine in a CO₂ capture facility, *Energy Fuels*, **17**, 1034-1039 (2003).
- Y. Tavan, M. Moradi, and A. Rostami *et al.*, Theoretical and industrial aspects of amine reclaiming unit to separate heat stable salts, *Sep. Purif. Technol.*, **237**, 116314 (2020).
- H. J. Liu, J. W. Dean, and S. F. Bosen, Neutralization technology to reduce corrosion from heat stable amine salts, *NACE International*, Orlando, Florida (1995).
- L. Cummings, G. D. Smith, and D. K. Nelsen, Advances in amine reclaiming - Why there's no excuse to operate a dirty amine system, *Laurance Reid Gas Conditioning Conference*, February, Oklahoma (2007).
- F. Pani, A. Gaunand, D. Richon, R. Cadours, and C. Bouallou, Absorption of H₂S by an aqueous methyldiethanolamine solution at 296 and 343 K, *J. Chem. Eng. Data*, **42**, 865-870 (1997).
- J. C. Polasek, J. A. Bullin, and S. T. Donnelly, Alternative flow schemes to reduce capital and operating costs of amine sweetening units, Bryan Research and Engineering. Inc, Bryan, Texas (2006).
- C. Chen and Y. Song, Generalized electrolyte-NRTL model for

- mixed-solvent electrolyte systems, *AIChE Journal*, **50**, 1928-1941 (2004).
10. X. Tian, L. Wang, D. Fu, and C. Li, Absorption and removal efficiency of low-partial-pressure H₂S in a monoethanolamine-activated N-methyldiethanolamine aqueous solution, *Energy Fuels*, **33**, 629-635 (2019).
 11. J. Lim and J. Kim, Optimization of a wet flue gas desulfurization system considering low-grade limestone and waste oyster shell, *J. Korea Soc. Waste Manag.*, **37**, 1-12 (2020).
 12. H. Meng, S. Zhang, C. Li, and L. Li, Removal of heat stable salts from aqueous solutions of N-methyldiethanolamine using a specially designed three-compartment configuration electro dialyzer, *J. Membr. Sci.*, **322**, 436-440 (2008).

Authors

- Jesung Lee, Undergraduate Student, Researcher, Green Materials and Processes R&D Group, Korea Institute of Industrial Technology, Ulsan 44413, Korea; ljs9746@kitech.re.kr
- Jonghun Lim, Combined Master's and Doctoral Student, Researcher, Green Materials and Processes R&D Group, Korea Institute of Industrial Technology, Ulsan 44413, Korea; ljh94@kitech.re.kr
- Hyungtae Cho, Ph.D., Senior Researcher, Green Materials and Processes R&D Group, Korea Institute of Industrial Technology, Ulsan 44413, Korea; htcho@kitech.re.kr
- Junghwan Kim, Ph.D., Principal Researcher, Green Materials and Processes R&D Group, Korea Institute of Industrial Technology, Ulsan 44413, Korea; kjh31@kitech.re.kr