

다양한 아민 흡수제를 이용한 천연가스 중에 포함되어 있는 산성가스 제거 성능 비교

조두희, 김동선, 조정호[†]
공주대학교 화학공학부

Comparison of Removal Capabilities among Several Aqueous Amine Absorbents for Sweetening Acid Gases Contained in Natural Gas

Du-hee Cho, Dong-sun Kim, Jung-ho Cho[†]

Department of Chemical Engineering, Kong-Ju National University, Kong-Ju 314-701, Korea

(Received January 8, 2014; revision received January 17, 2014)

초 록 : 본 연구에서는 상용성 공정모사기인 BR&E사의 PROMAX를 사용하여 amine류 흡수제인 30 wt%의 MEA수용액, 30 wt%의 DEA수용액 그리고 50 wt%의 MDEA수용액과 50 wt%의 MDEA에 첨가제로써 3 wt%의 piperazine을 첨가한 공정을 이용하여 천연가스 중에 포함되어 있는 산성가스인 CO₂와 H₂S 성분의 제거 성능에 대한 비교 작업을 수행하였다. 공정모사 결과로 MEA는 상대적으로 많은 CO₂를 제거 할 수 있는 반면에 DEA, MDEA, MDEA와 첨가제인 piperazine은 H₂S를 많이 제거한다는 것을 알 수 있었고, MEA 30 wt%수용액의 경우는 lean amine의 circulation rate가 가장 적은 것으로 나타났다. 재비기의 heat duty는 MDEA 50 wt%에 첨가제인 piperazine 3 wt% 수용액이 가장 적음을 알 수 있었다. 또한 MDEA 그리고 MDEA와 첨가제인 piperazine을 비교해 보면 첨가제로 인하여 solvent circulation rate가 감소된 것을 알 수 있었다.

ABSTRACT : Simulation works for comparing removal capabilities of acid gases contained in natural gas among several aqueous amine absorbents using commercial process simulator PROMAX(BR&E Co.) were carried out. Amine aqueous solution used in this study were 30 wt% MEA, 30 wt% DEA, 50 wt% MDEA, and 50 wt% MDEA with 3 wt% piperazine as additive. We obtained the simulated results that while MEA aqueous solution is relatively capable of more CO₂ gas, but DEA, MDEA, MDEA aqueous solutions with piperazine as additive are capable of more H₂S gas. Also, we found that 30 wt% MDA aqueous solution is the smallest circulate rate of lean amine solution, and 50 wt% MDEA aqueous solution with 3 wt% piperazine as additive is the smallest heat duty in stripping unit. 50 wt% MDEA aqueous solution with 3 wt% piperazine as additive is found less amine circulation rate than 50 wt% MDEA due to the introduction of additive.

Key words : natural gas, simulation, CO₂ absorber, amine process, PROMAX

1. 서론

국내에서는 최근 들어서 액화천연가스의 소비량이 증가하는 추세인데 이는 천연가스를 액화시키게 되면 기체 상태일 경우보다 부피가 약 600분의 1로 감소하기 때문에 동일한 저장 용량에 대해서 그만큼 많은 양을 저장할

[†] Corresponding author
Tel. +82-41-521-9366
E-mail address: jhcho@kongju.ac.kr

다양한 아민 흡수제를 이용한 천연가스 중에 포함되어 있는 산성가스 제거 성능 비교

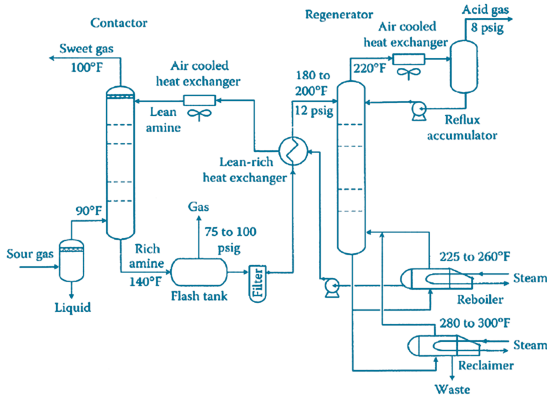


Fig. 1 Amine process

수 있는 장점이 있기 때문이다. 그러나 천연가스 중에 포함되어 있는 불순물은 CO₂와 H₂S 이외의 H₂O, Hg, N₂를 제거해야 한다. 천연가스의 H₂O는 dehydration을 통하여 Hg는 mercury removal, N₂는 nitrogen rejection을 통하여 불순물을 제거 할 수 있다. 특히 가스전에서 나온 천연가스에 포함되는 중요 불순물 중 CO₂의 경우 저온 공정에서 freezing 문제를 일으킬 수 있기 때문에 반드시 사전에 대부분을 제거해 주어야 한다. H₂S의 경우는 파이프의 부식과 환경적인 이유로 인하여 제거해 주어야 한다. 산성가스를 제거하기 위한 공정으로 물리적 흡수제를 이용한 selexol, purisol, rectisol 공정과 화학적 흡수제를 이용한 amine 공정을 이용할 수 있다.

물리적 흡수제를 사용한 공정은 solvent에 gas를 녹이는 방법으로 selexol, purisol, rectisol 공정이 있다. 물리적 흡수제의 장점으로는 CO₂의 partial pressure가 높을수록 많은 양이 녹게 된다. 하지만 hydrocarbons들도 모두 녹게 되는 단점이 있다. 각 공정에서 사용되는 solvent로는 rectisol 공정의 경우 methanol을 사용한다. 다음으로 selexol 공정은 DMEPG(Dimethyl Ethers of Polyethylene Glycol)를 사용하며 purisol 공정은 NMP(N-Methyl-2-Pyrrolidone)를 사용한다. 현재 rectisol 공정은 DME DEMO Plant에 사용되고 있으며 selexol 공정은 DME FPSO 공정에 사용될 것이다^[1].

화학적 흡수제를 사용한 공정에는 amine 공정이 있다. amine은 NH₃로부터 물질이 형성되는 것으로, 하나 또는 그 이상의 hydrogen원자에 hydrocarbon group으로 교체되어 생성된다. 하나의 hydrogen원자가 hydrocarbon group으로 교체되면 1차 amine이라고 하며, 2개가 교체되면 2차 amine, 3개가 교체되면 3차 amine이 된다. 1차 amine의 반응성이 가장 좋으며 그다음은 2차 amine, 다음은 3차 amine 순으로 이뤄진다. amine은 대개 수용액 상태로 사용하는데 농도의 범위는 대략 10~65 wt%를 사용한다. 종류로는 MEA, DEA, MDEA, DIPA 등이 있다. amine 공정은 재생탑의 응축기나 재비기에서 heat duty가 발생되어 경제적인 부분에서 문제가 발생된다^[2].

Fig. 1은 전형적인 amine 공정을 나타낸 그림이다. 흡수탑과 재생탑으로 이뤄진 공정으로 흡수탑은 일반적으로 5단부터 시작되며, 재생탑은 일반적으로 12단부터 시

Table 1 Alkanolamine수용액 공정의 guide-line

	MEA	DEA	DGA	MDEA
Acid gas pickup	0.33~0.40	0.35~0.65	0.25~0.30	0.2~0.55
Acid gas loading in lean amine, mol/mol amine, normal range	0.12	0.08	0.10	0.005~0.01
Acid gas loading in rich amine, mol/mol amine, normal range	0.45~0.52	0.43~0.73	0.35~0.40	0.45~0.55
Solution concentration, wt%, normal range	15~25	25~35	50~70	40~50
Reboiler temperature, normal operating range, oC	107~127	110~127	121~132	110~132

작된다. Feed를 통해 들어간 천연가스는 lean amine에 의해 흡수탑을 걸쳐 1차적으로 sweet gas로 나가게 된다. 이때 나가는 CO₂는 50~100 ppm 이하로 H₂S는 4 ppm이하로 제한한다. 흡수탑을 통해 rich amine은 재생탑으로 가게 된다. 재생탑으로 가면 재생공정을 거치게 되며 2차적으로 재생탑의 상부인 sour gas로 다량의 CO₂와 H₂S 산성가스가 나가게 된다. amine solvent는 재생되어 다시 흡수탑으로 가게 되어 순환되는 공정이 된다^{[4],[5]}.

Table 1은 alkanolamine 수용액 공정에 대한 loading 과 solvent의 농도, acid gas pick up에 대한 guideline에 대해 나타낸 표이다. 각 수용액에 대한 acid gas pickup의 범위는 0.2~0.65 사이로 제한한다. Loading은 MEA/CO₂로써 1 mole의 MEA가 얼마정도의 CO₂를 잡는지 알 수 있는 방법으로 lean amine과 rich amine에 대한 범위이다. 다음으로는 solvent의 농도범위로서 기본적으로 15~50 wt%를 사용한다. 하지만 MEA의 범위는 15~25 wt%이지만 MEA는 장치의 부식성 때문에 많은 양을 사용하지는 못하지만 효율성이 좋기 때문에 현재 상용되는 MEA는 30 wt%를 많이 사용한다. 마지막으로 나타낸 것은 재비기의 작동 온도 범위이며 대체적으로 100~135℃의 범위를 가지고 있다^[6].

본 연구에서는 BR&E사의 PROMAX 3.2 전산모사를 사용하였다. 열역학 모델식으로는 PROMAX에 내장되

어 있는 amine sweetening SRK 상태방정식을 사용하였다. amine 흡수제로서는 30 wt%의 MEA수용액, 30 wt%의 DEA수용액, 50 wt%의 MDEA수용액 그리고 50 wt%의 MDEA에 첨가제로서 3 wt%의 piperazine을 첨가한 공정으로 천연가스 중에 포함되어 있는 CO₂는 50 ppm, H₂S는 4 ppm 이하로 제한하여 공정을 모사하여 제거성능에 대한 비교 작업을 수행하였다.

2. 공정모사

본 연구는 천연가스 내에 포함되어 있는 산성가스인 CO₂와 H₂S를 amine solvent들을 이용하여 제거하는 공정이다. 사용된 상용성 공정모사기로는 BE&R사의 PROMAX 3.2를 이용하여 공정을 모사하였다. 이때 사용된 열역학식은 PROMAX에 내장되어 있는 amine sweetening SRK식을 사용하였다^[7]. 공정모사기를 이용하여 모사한 공정의 개요는 Fig. 2에 나타내었다.

Fig. 2에 의하면 산성가스를 포함한 천연가스는 흡수탑 하부로 주입되고, lean solvent는 흡수탑 상부로 주입되어 서로 향류로 접촉하면서 흡수탑 상부로 유출되는 천연가스에는 산성가스가 대부분 제거된다. 천연가스 중의 CO₂ 함량은 50 ppm 이하로 제한되어 있으며, H₂S 성분은 4 ppm 이하로 제한한다. 흡수탑 하부에서는 산성가스가 다량 함유된 rich solvent가 얻어지는데 줄-

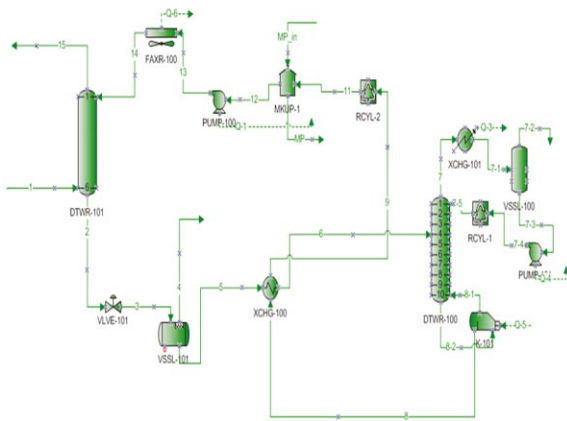


Fig. 2 A flow sheet diagram for the removal of acid gas contained in the natural gas using PROMAX 2

Table 2 Natural gas feed composition^[7]

Component	Mole percent
N ₂	0.499
CO ₂	3.500
H ₂ S	0.0049
C1	89.89
C2	2.49
C3	1.49
nC4	0.99
nC5	0.5
nC6	0.5
Water	0.11
Total	100
Temperature(K)	306.483
Pressure(kPa)	5,515.8
Total flow rate(kg/hr)	625,000

다양한 아민 흡수제를 이용한 천연가스 중에 포함되어 있는 산성가스 제거 성능 비교

톱슨 팽창밸브에 의해서 압력을 떨어뜨리면 rich solvent에 용해되어 있는 탄화수소 성분이 제거된다. 높은 온도를 만들기 위하여 열교환기를 거친 후에 탈거탑의 중간부로 도입되어 용매와 산성가스를 서로 분리한다. 탈거탑 상부 증기류로 수분이 어느 정도 함유되어 있는 산성가스가 제거되고 하부로는 lean solvent가 얻어져서 흡수탑으로 환류되어 다시 사용된다.

Table 2는 천연가스의 조성과 유량 및 온도와 압력 조건을 나타내었다. Table 2에 의하면 산성가스로서 CO₂ 함량은 3.5 mol%이며, H₂S 성분은 0.0049 mol%로써 비교적 적음을 알 수 있다.

3. 결과 및 토론

본 공정은 상용모사기인 PROMAX 3.2를 통하여 다음을 수행하였다. 30 wt% MEA수용액, 30 wt% DEA수용

액, 50 wt% MDEA수용액, 50 wt% MDEA수용액과 첨가제로써 3 wt%인 piperazine를 이용하여 공정모사 비교를 하였다. Table 3은 CO₂함량은 50 ppm 이하로, H₂S 함량은 4 ppm 이하임을 알 수 있다.

Table 4는 각 ppm 이하로 도달 할 때의 lean amine의 유량을 나타낸다. MEA 30 wt%일 때에 사용되는 lean amine solvent의 유량은 439,095 kg/hr의 양이 사용되었다. 다음으로는 DEA 30 wt%일 때는 685,894 kg/hr이 사용되었으며 MDEA 50 wt%일 때는 729,752 kg/hr이 사용되었다. 마지막으로 MDEA 50 wt%와 piperazine 3 wt% 첨가하였을 때 amine solvent는 548,670 kg/hr이 사용되었다는 것을 알 수가 있었다. 하지만 molar flow로 보았을 때 MEA 30 wt%는 18,900 kmol/hr, DEA 30 wt%는 28,588 kmol/hr이었으며 MDEA 50 wt%는 23,308 kmol/hr이다. 마지막으로 MDEA 50 wt%와 piperazine 3wt%는

Table 3 amine종류에 따른 sweet gas 조성

Process stream	Sweet gas stream			
	MEA	DEA	MDEA	aMDEA (a:piperazine)
Solvent name				
Temp(K)	70.9	61.3	50.7	60.2
Press(bar)	54.8	54.8	54.8	54.8
Total flow rate(kg/hr)	576,652	575,395	574,038	574,998
Fluid molar percent(mol%)				
N ₂	0.51	0.51	0.51	0.51
CO ₂ (ppm)	3.83	49.73	49.90	49.97
H ₂ S(ppm)	3.99	1.55	0.00	0.02
C1	92.69	92.86	93.04	92.92
C2	2.57	2.58	2.58	2.57
C3	1.54	1.54	1.55	1.54
nC4	1.03	1.03	1.03	1.03
nC5	0.51	0.51	0.51	0.51
nC6	0.51	0.51	0.51	0.51
Water	0.60	0.41	0.23	0.36
Solvent	0.00	0.00	0.00	0.00
Additive				0.00

Table 4 Lean amine의 유량

Process stream	Lean amine stream			
	MEA	DEA	MDEA	aMDEA (a:piperazine)
Solvent name				
Temp(K)	46.1	46.1	46.1	46.1
Press(bar)	17.2	17.2	17.2	17.2
Total flow rate(kg/hr)	439,095	685,894	729,752	548,670
Molar Flow(kmol/hr)				
N ₂	0.00	0.00	0.00	0.00
CO ₂	220.03	13.68	5.15	6.76
H ₂ S	0.00	0.00	0.00	0.00
C1	0.00	0.00	0.00	0.00
C2	0.00	0.00	0.00	0.00
C3	0.00	0.00	0.00	0.00
nC4	0.00	0.00	0.00	0.00
nC5	0.00	0.00	0.00	0.00
nC6	0.00	0.00	0.00	0.00
Water	16,523	26,617	20,241	14,297
Solvent	2,156.51	1,957.22	3,062.00	2,302.00
Additive				191.14
Total	18,900	28,588	23,308	16,797

Table 5 재비기 duty (MMKcal/hr)

Solvent	MEA	DEA	MDEA	aMDEA (a:piperazine)
Duty	182.2	274.7	228.0	163.1

Table 6 Simulation results summary

Solvent name	MEA	DEA	MDEA	aMDEA
Solvent concentration	30 wt%	30 wt%	50 wt%	50 wt%+3 wt%
Lean amine CO ₂ loading	0.1020	0.0070	0.0017	0.0027
Rich amine CO ₂ loading	0.6341	0.5955	0.3733	0.4605
CO ₂ ppm at absorber top(ppm)	3.790	49.958	49.955	49.994
H ₂ S ppm at absorber top(ppm)	3.994	1.466	2.862E-4	3.4894E-2
Solvent circulation rate(kg/hr)	442,500	687,290	740,180	554,890
L/G molar ratio	0.7080	1.0997	1.18429	0.8878
Acid gas pick up	0.5321	0.5885	0.3716	0.4578
Reboiler duty(MMKcal/hr)	182.2	274.7	228.0	163.1
Regenerator bottom temperature(°C)	106.49	106.00	106.96	107.29
Regenerator top pressure(barA)	2.0	2.0	2.0	2.0
Regenerator heat(kcal/kg CO ₂)	3,843.39	5,881.21	5,081.19	3,540.33

16,797 kmol/hr이 사용된 것으로 알 수 있었다. 이것은 사용되는 solvent의 유량에 따라 달라지기 때문에 molar flow의 차이가 나는 것으로 보인다.

Table 5는 재비기의 duty를 나타낸 것이다. 재비기의 duty 단위는 MMKcal/hr로 나타내었다. MEA 30 wt% 일 때의 재비기의 duty는 182.2 MMKcal/hr, DEA 30 wt%일 때의 duty는 274.7 MMKcal/hr, MDEA 50 wt%일 때의 duty는 228.0 MMKcal/hr, MDEA 50 wt%와 piperazine 3 wt%의 duty는 163.1 MMKcal/hr 임을 알 수 있다. Table 6은 각 simulation의 결과를 정리하여 나타내었다.

4. 결론

본 연구에서는 천연가스 중에 포함되어 있는 산성가스인 CO₂와 H₂S를 amine solvent를 이용하여 제거하는 공정으로 처음 제거된 sweet gas의 조건으로 CO₂는 50

ppm, H₂S는 4 ppm 이하로 제한하여 전산모사인 PROMAX를 이용하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

첫째, MEA는 상대적으로 많은 CO₂를 제거할 수 있고 DEA, MDEA, MDEA와 첨가제인 piperazine은 H₂S를 많이 제거한다는 것을 알 수 있었다.

둘째, MEA 30 wt% 수용액의 경우는 lean amine의 circulation rate가 가장 적은 것으로 나타났다.

셋째, 재비기의 heat duty는 MDEA 50 wt%에 첨가제인 piperazine 3 wt% 수용액이 가장 적음을 알 수 있었다.

넷째, MDEA 그리고 MDEA와 첨가제인 piperazine을 비교해 보면 첨가제로 인하여 solvent circulation rate가 감소된 것을 알 수 있었다.

이 결과에서 나타낸 바와 같이 piperazine과 같은 이온성 액체를 포함한 새로운 첨가제를 이용한 acid gas removal 공정을 위한 공정모사 및 실험이 앞으로 이뤄져야 한다고 판단된다.

감사의 글

본 연구는 2013년도 LNG플랜트 사업단 연구비 지원으로 수행되었으며, 지원에 감사를 드립니다.

참고문헌

1. VIVIAN L. NASSAR, JERRY A. BULLIN, LILI G. LYDDON, Bryan Research & Engineering, Inc., 2006, Solubility of Hydrocarbons in Physical Solvents.
2. H. Hikita, S. Asai, Y. Katsu and S. Ikuno, 1979, Absorption of carbon Dioxide into Aqueous Monoethanolamine Solutions, AIChE Journal, Vol. 25, No. 5.
3. John Polasek, Jerry A. Bullin, Selecting Amines for Sweetening Units, 2006, All rights Reserved Bryan Research and Engineering, Inc..
4. Ball, T. and R. Veldmann, 1991, Improve Gas Treating, Chem. Eng. Prog., vol.87, pp. 67-72.
5. 조정호, 노재현, 김동선, 2010, 30 wt% mono-ethanol amine 수용액을 이용한 천연가스 중의 이산화탄소 제거공정에 대한 연구, Theories and Applications of Chem. Eng., vol. 13, No. 1.
6. Randy Haws, contaminants in Amine gas treating, CCR Technologies Inc., 11375 West sam Houston Pkwy South suite 201, Houston, Texas 77031.
7. Pitzer, K. S. and J. J. Kim, 1974, Thermodynamic of Electrolytes IV. Activity and Osmotic Coefficients for Mixed Electrolytes, J. Am. Chem. Soc., 96, p. 5701.