

H₂/CO₂ 혼합기체의 분리를 위한 PEI-PDMS 중공사 복합막 모듈의 다단 공정 연구

이 충 섭* · 조 은 혜* · 하 성 용** · 정 중 태*** · 임 지 원*.[†]

*한남대학교 대덕밸리캠퍼스 생명·나노과학대학 나노생명화학공학과,

** (주)에어레인, ***한국가스공사 연구개발원

(2012년 11월 20일 접수, 2013년 1월 28일 수정, 2013년 2월 5일 채택)

Multi-stage Process Study of PEI-PDMS Hollow Fiber Composite Membrane Modules for H₂/CO₂ Mixed Gas Separation

Chung Seop Lee*, Eun Hye Cho*, Seong Yong Ha**, Jong Tae Chung***, and Ji Won Rhim*.[†]

*Department of Chemical Engineering & Nano-Bio Technology, College of Life Science & Nano Technology, Hannam University, Daejeon 305-811, Korea

** Airrane Co. Ltd, 217-2, Shinsung-dong, Yusung-gu, Daejeon 306-791, Korea

*** Gas Resources Technology Center, Korea Gas Corporation R&D Division, Korea Gas Corporation Co. Ltd, 364, Incheon 406-840, Korea

(Received November 20, 2012, Revised January 28, 2013, Accepted February 5, 2013)

요약: 혼합가스에서 CO₂를 선택적으로 분리할 수 있는 poly (etherimide) (PEI)-poly (dimethylsioxane) (PDMS) 재질의 복합막 및 모듈을 제조하여 CO₂/H₂ 분리특성을 확인하였다. 제조된 중공사 복합막 모듈은 모듈의 단수에 따라 25°C, 일정 압력에서 stage-cut별로 분리된 가스의 유량, 농도, H₂ 회수율, CO₂ 제거율 등의 성능을 측정하였으며, H₂ 회수율을 높이기 위해 1단 시험에서 2단 직렬시험과 3단 직렬 + 병렬 시험으로 단수를 증가시켜 시험하였다. 각각의 운전조건에 대한 결과들을 확인한 결과 3단 운전조건에서 stage-cut을 0.32로 하였을 때 Product가스의 H₂ 농도는 97%이었으며 그때의 H₂ 회수율은 85%이었다. 또한, CO₂ 제거율은 약 90%의 결과를 얻을 수 있었으며 재순환 가스의 농도는 공급 가스와 유사하게 얻을 수 있었다.

Abstract: Poly(ether imide) (PEI)-poly(dimethylsioxane) (PDMS) composite membranes and their modules were prepared, which are capable of selective CO₂ separation from the mixture gas. The gas flow rate, concentration, recovery ratio of H₂ and removal ratio of CO₂ outflowing by stage-cut were characterized at 25°C and the constant pressure. In addition, to increase the recovery ratio of H₂, one stage, two stage series connection, and three stages series + parallel connection tests were carried out. When the stage-cut was 0.32 for the three stages connection operation, the concentration H₂ of the produced gas and the recovery ratio of H₂ was 97% and 85%, respectively. And also the removal ratio of CO₂ was 90% was obtained and the recycled gas concentration was similar with that of the feed gases.

Keywords: PDMS, PEI, hollow fiber composite membrane, H₂/CO₂ separation, stage-cut

1. 서 론

석유자원 고갈에 대비하여 신재생 에너지 개발연구가 세계 각국의 관심을 끌고 있다. 매장량이 풍부한 천연가스로부터 FT (Fischer-Tropsch) 합성기술을 이용하

여 메탄올, 디메틸에테르(dimethyl ether, DME)와 같은 연료와 아세트산 등을 만드는 기술이 있는데 그 기술을 GTL (Gas-to-Liquids)라 한다. DME는 직접합성기술이 개발됨에 따라서 유망한 저 공해 대체연료로 국내외의 여러 기업에서 많은 연구를 진행하고 있다[1-6].

DME 합성공정은 크게 두 가지로 구분할 수 있다.

[†] 교신저자(e-mail: jwrhim@gmail.com)

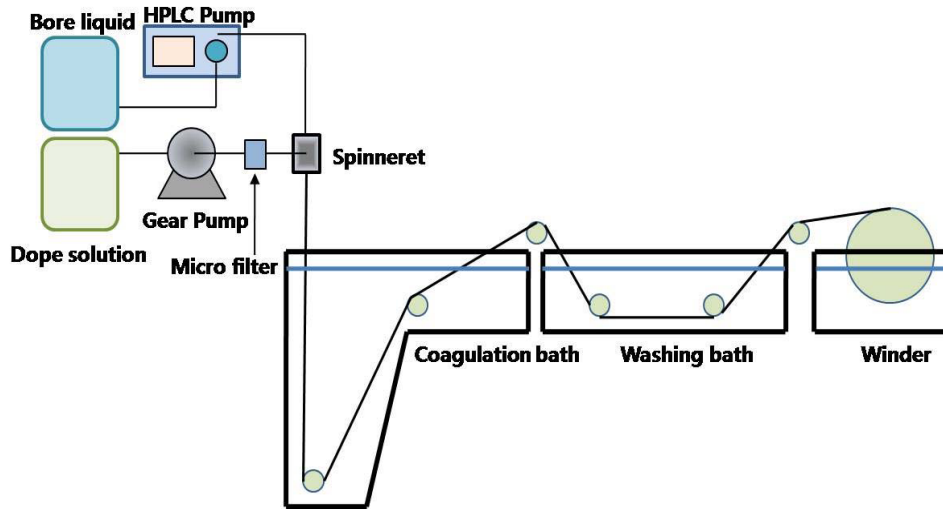


Fig. 1. Schematic diagram of hollow fiber spinning apparatus.

먼저 합성가스로부터 메탄올을 합성한 후 다시 메탄올 탈수반응을 통하여 DME를 합성하는 간접법과 천연가스로부터 DME를 직접 합성하는 직접법으로 구분된다. DME 간접합성법은 19세기 초에 개발된 메탄올 합성 반응에 탈수반응을 추가하여 DME를 생산하는 방법이 개발된 것이다. 따라서 기존에 있는 메탄올 합성 공정에 탈수반응을 할 수 있는 반응기를 추가하면 쉽게 DME를 얻을 수 있는 것이 장점이다. 그러나 전체 공정 상 반응 효율이 떨어지고 전체 공정을 새로 설치할 경우 장치비가 증가하고 운전비용이 상대적으로 비싼 단점이 있다. DME 직접합성법은 DME 간접합성법의 단점을 보완하고 하나의 촉매와 반응기에서 DME를 합성하기 위하여 개발되었다. 하나의 촉매와 반응기에서 DME를 직접 생산하기 때문에 장치비 및 운전비용이 상대적으로 적고 부산물로 메탄올을 생산할 수 있어 선택적으로 메탄올/DME를 제조할 수 있다. 또한 공정 효율이 높아 DME 생산을 위한 공정으로서 최적화 되어 있다. 그러나 천연가스로부터 DME의 제조공정은 천연가스와 CO₂를 reforming하여 DME 합성원료로 사용하며 이때 reforming과정에서 미반응 CO₂가 DME 합성공정으로 공급되면 불순물로 작용하여 생산효율 크게 저하시키게 된다. 높은 DME 합성효율을 위해서는 reforming 후에 CO₂ 제거공정이 반드시 필요하며 대부분 흡수공정이 CO₂ 제거공정으로 검토되어 왔다[7-9].

DME 생산 공정의 CO₂ 흡수탑 분리공정은 에너지 소모량 및 공정 규모가 차지하는 비율이 매우 높은 실

정이라 새로운 DME 청정연료를 보급하기 위해 상용화하는 공정은 DME 생산량에 따라 매우 큰 규모를 고려해야 한다. 이러한 DME 상용화 공정의 국제적 경쟁력을 확보하기 위해서는 건설 투자비, 운영비, 유지보수비의 경쟁력과 더불어 각 단위공정의 소형화와 에너지 절약 공정으로 구성될 필요가 있다. 따라서 DME 생산 공정에서 CO₂를 분리하는 공정에 적용할 성공적인 분리막 소재 및 모듈 개발을 통하여 기존의 CO₂ 흡수탑 분리공정이 CO₂ 분리막 공정 시스템으로 대체될 때 이는 DME 생산 공정 전체의 경쟁력을 확보할 수 있는 기반이 될 수 있다.

고분자 분리막에 의한 기체분리는 혼합물 각 성분의 용해도 및 확산도의 차이에 따라 투과계수가 달라지기 때문에 분리가 가능하며, 막 제조와 모듈제조기술의 발달로 단위 용적당 투과면적을 극대화할 수 있어 일부는 상용화되고 있으나 더 널리 이용하기 위해서는 분리투과능이 획기적으로 개선된 고분자막 재료개발이 중요하다[10].

이번 연구에서 지지체막으로 사용된 polyetherimide (PEI)는 polyethersulfone (PES), polysulfone (PSf) 등과 함께 기체 분리막 소재로서 1993년 Huang과 Feng 등의 투과증발 분리막 소재로서의 연구와 이후 한외 여과막 소재로서의 연구 등 다양한 용도로 많은 연구가 진행되어 왔다[11-13].

코팅층 소재로 사용한 polydimethylsiloxane (PDMS)는 상용화된 고무상 물질로 투과성분에 대한 용해도에



Fig. 2. Photograph of the test module and housing for hollow fiber membrane.

지배적인 영향을 받아 투과가 이루어진다. PDMS를 이용한 C₂-C₄ olefins와 paraffins, 산소, 질소, 수소, 일산화탄소, 이산화탄소 등의 순수기체와 혼합기체의 거동 특성에 관한 많은 연구가 진행 중이다.

이에 본 연구에서는 혼합가스에서 CO₂를 선택적으로 분리할 수 있는 PEI-PDMS 중공사복합막을 제조하여 CO₂, H₂ 등의 순수가스 투과성능을 확인하였다. 또한, 제조된 중공사 복합막 모듈을 이용하여 H₂/CO₂ 혼합가스 분리시험을 수행하였으며, 모듈 단수 및 운전조건에 따른 Product 가스의 유량, H₂ 농도, H₂ 회수율, CO₂ 제거율, 처리용량 등을 측정하여 모듈의 기체 분리성능 평가를 진행하였다.

2. 실험

2.1. 중공사 복합막의 제조

본 실험에서 사용한 지지체 중공사막 제조공정은 Fig. 1과 같으며 이전에 투고된 논문[14]에 자세히 서술하였다.

코팅물질로는 유기물에 대한 투과선택도가 우수하며 분리막 공정 중의 하나인 투과증발 및 분리공정에 많이 이용되는 PDMS를 사용하였다. 코팅용액은 PDMS를 n-hexane에 5 wt%로 용해하여 사용하였고, PEI 지지체 중공사막에 Dip 코팅하여 50°C에서 24시간 건조 및 경화하여 복합막을 제조하였다[14].

2.2. 중공사 복합막의 특성 평가

2.2.1. 중공사 복합막의 구조

제조된 중공사 분리막의 구조 확인을 위하여 전자주사현미경(Scanning Electron Microscopy, JEOL JSM-6390LV, Japan) (SEM)으로 표면 및 단면 구조를 관찰하였다. SEM 분석을 위해 완전히 건조된 중공사 분리막을 단

면 구조가 파괴되지 않도록 액체 질소를 이용하여 냉각시킨 상태에서 막을 부러뜨려 본래의 단면 상태를 유지하도록 하였으며 금속판에 고정시킨 뒤 백금 코팅하여 준비하였다.

2.2.2. 중공사 복합막의 테스트 모듈의 제조

기체 분리막의 투과도를 측정하기 위해서는 테스트에 적합한 모듈을 제조하는 것이 중요하다. 본 연구에서 사용될 중공사형 기체 분리막 테스트 모듈은 중공사막을 300가닥씩 번들링하여 하우징에 장착하고 양끝을 에폭시 수지로 potting하였으며, Fig. 2에 나타내었다.

2.2.3. 중공사 복합막의 순수가스투과도(Permeance) 시험

기체투과 특성을 알아보기 위해 제조된 테스트용 기체분리막 모듈을 이용하여 순수기체투과도를 측정하였다. 본 실험에서는 N₂, O₂, CO₂, H₂에 대해 기체 투과테스트를 진행하였으며 기체 투과도는 다음 식에 의해 계산된다.

$$\frac{P}{l} = \frac{Q_i}{A \times \Delta P \times t} \quad (1)$$

여기서 Q_i는 기준 온도와 압력에서 기체 i에 대한 투과량을 나타내며, ΔP는 압력차, A는 유효 막면적, t는 측정시간을 나타낸다. 투과도는 Gas Permeation Unit (GPU)로 표현하며 그 값은 다음과 같다.

$$GPU = \frac{cm^3(STP)}{cm^2 \text{ sec } cmHg} \times 10^{-6} \quad (2)$$

기체투과 선택도(α)는 투과도의 비로 결정되며 다음 식으로 표현된다[15,16].

$$\alpha = \frac{(P/l)_i}{(P/l)_j} \quad (3)$$

2.2.4. 중공사 복합막의 혼합가스 투과시험

제조된 복합막 테스트모듈을 이용하여 20 mol% CO₂/H₂ 가스의 분리시험을 수행하였다. 복합막 모듈은 Fig. 2에 나타낸 모듈을 이용하였으며 모듈의 단수에 따라 25°C, 일정 압력에서 Stage cut별로 분리된 가스의 유량, 농도, H₂ 회수율, CO₂ 제거율 등의 성능을 측

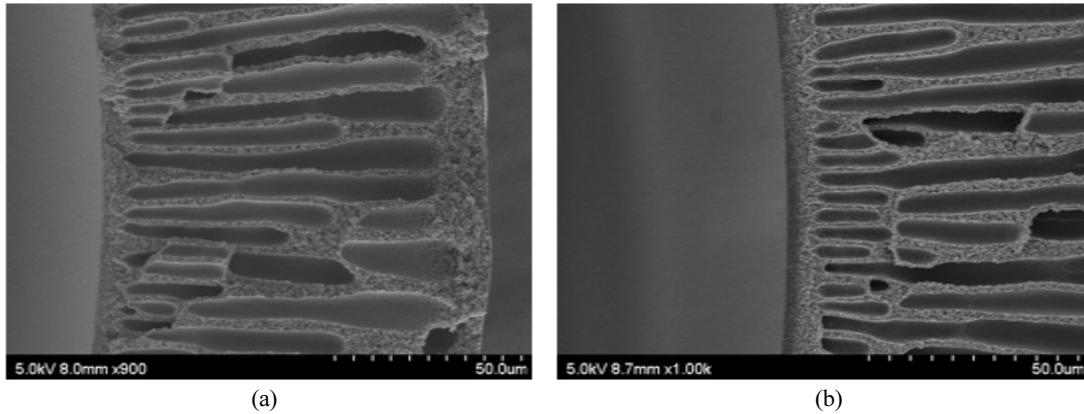


Fig. 3. SEM Photographs of PEI-PDMS hollow fiber composite membrane; (a) non-coated, (b) composite membrane.

Table 1. Gas Permselective Properties of PDMS-PEI Hollow Fiber Composite Membrane (at 25°C, 4 bar)

P _{N2}	P _{O2}	P _{CO2}	P _{H2}	P _{O2} /P _{N2}	P _{CO2} /P _{N2}	P _{CO2} /P _{H2}
33.2	68.5	394.1	81.3	2.1	11.9	4.8

$$\text{GPU} = 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$$

정하였다. 또한, 이때 유량은 Film flow meter (Horiba stec. VP-4)로 측정하였으며 가스의 농도는 Gas Chromatograph (도남인스트루먼트, DS 6200) Thermal Conductivity Detector (TCD)를 이용하여 분석하였다.

$$\text{Stage cut} = \frac{\text{Flow rate of Permeate}}{\text{Flow rate of Feed}} \quad (4)$$

$$\begin{aligned} & H_2 \text{ Recovery efficiency (\%)} \\ &= \frac{\text{Amount of } H_2 \text{ in Retentate}}{\text{Amount of } H_2 \text{ in Feed}} \times 100 \quad (5) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & CO_2 \text{ Removal efficiency (\%)} \\ &= \frac{\text{Amount of } CO_2 \text{ in Permeate}}{\text{Amount of } CO_2 \text{ in Feed}} \times 100 \quad (6) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \text{Recycle ratio (\%)} \\ &= \frac{\text{Flow rate of recycle gas}}{\text{Flow rate of feed}} \times 100 \quad (7) \end{aligned}$$

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 중공사 복합막의 구조

PEI 중공사막의 구조 및 표면을 SEM을 통해 관찰하였으며 코팅 전과 후의 내부 단면을 Fig. 3에 나타내었다. 그림을 보면 코팅 후 내부 단면에 얇은 코팅층이 형성된 것을 확인할 수 있으며, 두께는 670 nm 정도이다. 코팅물질이 내부표면 안쪽으로 스며들어서 경화된 부분의 두께는 판단하기 어려우며 코팅층은 내부 표면 위로 코팅된 두께를 측정된 값이다.

3.2. 중공사 복합막의 순수가스 투과도 결과

Table 1은 제조된 PEI 지지체 중공사막에 PDMS를 코팅한 복합막의 25°C, 4 bar에서 CO₂, H₂, O₂, N₂의 투과도 및 선택도를 나타낸 결과이다. 제조된 PDMS-PEI 중공사 복합막은 4 bar에서 O₂ 투과도가 68.5 GPU, N₂ 투과도가 33.2 GPU의 값을 나타내었으며, CO₂ 투과도가 394.1 GPU, H₂ 투과도는 81.3 GPU를 나타내었다. 측정된 투과도 결과로부터 O₂/N₂의 선택도는 2.1, CO₂/H₂의 선택도는 4.8을 나타내었다. 측정된 PDMS-PEI 복합막의 선택도로부터 코팅소재인 PDMS의 O₂/N₂, CO₂/H₂ 선택도와 같은 값으로 나타내고 있음을 확인하였다.

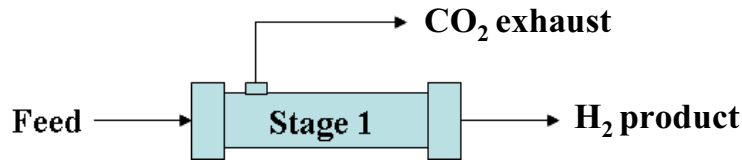


Fig. 4. Schematic diagram of single stage test apparatus of this study.

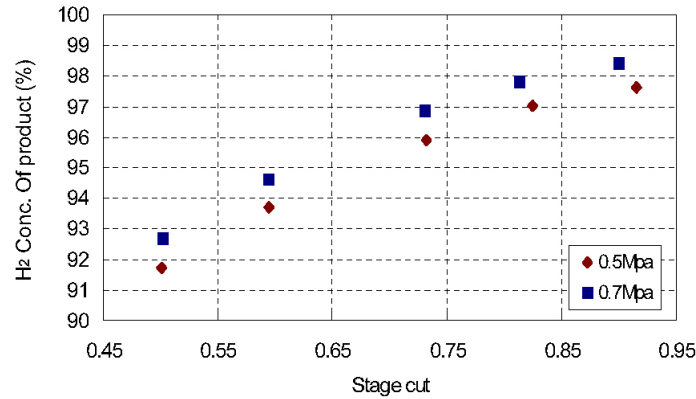


Fig. 5. H₂ Concentration of product gas according to the stage cut (1 stage, 25°C).

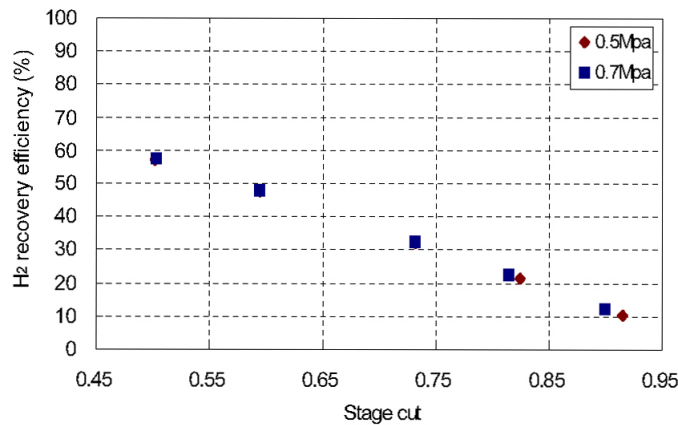


Fig. 6. H₂ Recovery efficiency according to the Stage cut (1 stage, 25°C).

3.3. 중공사 복합막의 혼합기체 투과시험 결과

3.3.1. 1단 모듈 시험

1단 모듈시험의 개략도는 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 5는 0.5 Mpa, 0.7 Mpa에서 Stage cut에 따른 H₂ Product 가스의 H₂ 농도를 나타낸 것이다. H₂ Product 가스의 H₂ 농도는 일정 압력 하에서 Stage cut이 증가할수록 높아지며, 일정 Stage cut에서 압력에 비례하는 것을 확인할 수 있었다. Stage cut의 증가는 공급가스 중 투과가스 유량 증가를 의미하며, Product 가스유량 감소를 의미

한다. 즉, 공급된 가스가 분리막모듈에서 투과할 수 있는 시간이 상대적으로 증가되고 투과도가 빠른 CO₂ 가스가 H₂보다 많이 투과되어지므로 Product 가스의 H₂ 농도는 증가하는 것이다. 또한, 일정 Stage cut에서 압력이 증가되면 추진력의 증가로 투과도가 높은 CO₂ 가스의 투과량이 증가하여 Product 가스의 H₂ 농도가 증가하게 된다. 0.7 Mpa에서 Product 가스의 H₂ 농도는 Stage cut 0.75 이상에서 97% 이상을 얻을 수 있음을 확인하였다.

Fig. 6은 Stage cut에 따른 Product 가스의 H₂ 회수율

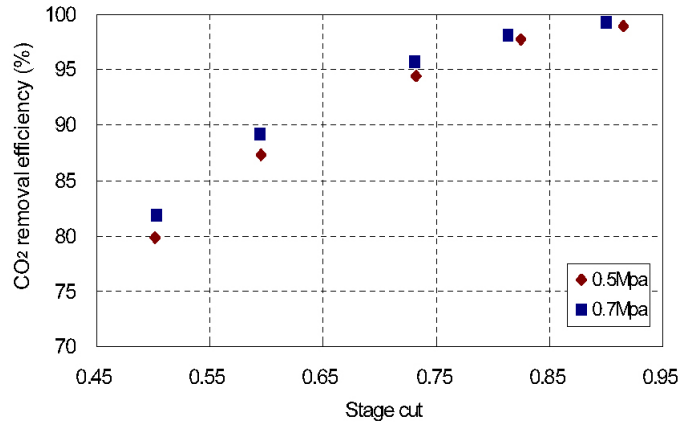


Fig. 7. CO₂ Removal efficiency according to the Stage cut (1 stage, 25°C).

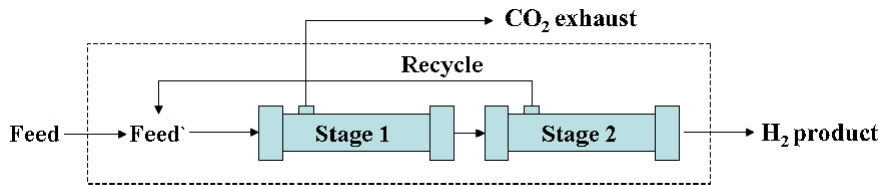


Fig. 8. Schematic diagram of 2 stage serial test apparatus of this study.

을 나타낸 것이다. H₂ 회수율은 분리막 모듈에 공급한 H₂ 총량 중에 Product 가스로 회수된 H₂의 총량을 비율로 나타낸 것이다. H₂ 회수율은 압력에 의존하지 않는 것을 확인할 수 있었으며, Stage cut이 작아질수록 증가함을 확인할 수 있었다.

Fig. 7은 Stage cut에 따른 불순물 CO₂ 제거율을 나타낸 것이다. CO₂ 제거율은 분리막 모듈에 공급된 CO₂ 총량 중에 CO₂ Exhaust 가스로 제거된 CO₂ 총량을 비율로 나타낸 것이다. CO₂ 제거율은 압력 증가에 따라 증가하는 경향을 확인할 수 있었으며, Stage cut이 커질수록 증가함을 확인할 수 있었다. 이는 압력이 증가하면 투과도가 큰 CO₂의 투과량이 증가하고 Stage cut이 증가하면 공급가스가 모듈내에서 투과할 수 있는 시간이 증가되기 때문이다. CO₂ 제거율은 Stage cut 0.6 이상에서 90%이상의 값을 나타냄을 확인할 수 있었다.

운전조건에 따른 1단 모듈 시험결과 0.7 Mpa에서 H₂ Product 가스의 H₂ 농도 97%를 기준으로 Stage cut은 0.75값을 가지며 이 조건에서 H₂ Product 가스는 0.9 LPM을 얻을 수 있고, H₂ 회수율은 약 30%이며 CO₂ 제거율은 약 96%임을 확인할 수 있었다.

3.3.2. 2단 모듈시험

2단 모듈시험은 Fig. 8과 같이 직렬방법으로 수행하였다. 초기의 Feed는 분리막 stage 1에서 투과된 CO₂ exhaust 가스와 분리막 stage 2에서 투과된 Recycle 가스, H₂ Product 가스로 분리된다. 그러나 정상상태에 도달하게 되면 Feed 가스는 Fig. 8에서 점선 박스를 하나의 System으로 CO₂ Exhaust 가스와 H₂ Product 가스로 분리된다. 즉, System 안에서 Recycle 가스는 정상상태의 Feed 가스와 합쳐져 Feed' 가스로 Stage 1에 공급되고 CO₂ exhaust가 투과되고 난 나머지 가스는 Stage 2로 공급되어 Recycle 가스와 H₂ Product 가스로 분리되게 된다. 분리막 2단 직렬 시험에서는 PDMS-PEI 테스트모듈 2개를 연결하여 운전조건에 따라 Product 가스의 H₂ 농도, H₂ 회수율, CO₂ 제거율, Recycle 가스의 ratio, H₂ 농도 등의 데이터를 확인하였다.

Fig. 9에서는 각 압력에서 Stage cut에 따른 H₂ Product 가스의 H₂ 농도를 나타내었다. 1단 평가 결과와 마찬가지로 Stage cut이 증가함에 따라 Product 가스의 H₂ 농도는 증가하는 것을 확인할 수 있다. 그리고 2단 직렬방법에서는 1단보다 낮은 Stage cut 0.55 이상에서 Product 가스의 H₂ 농도를 97% 이상 얻을 수 있었다. 이는

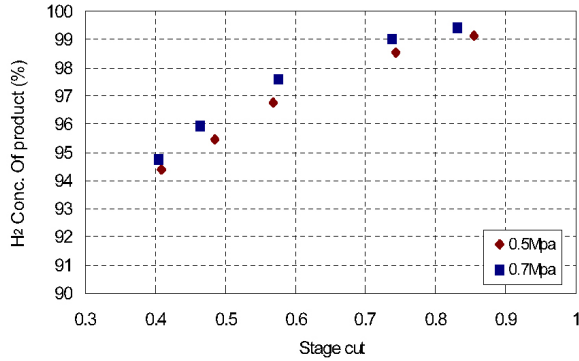


Fig. 9. H₂ Concentration of product gas according to the stage cut (2 stage, 25°C).

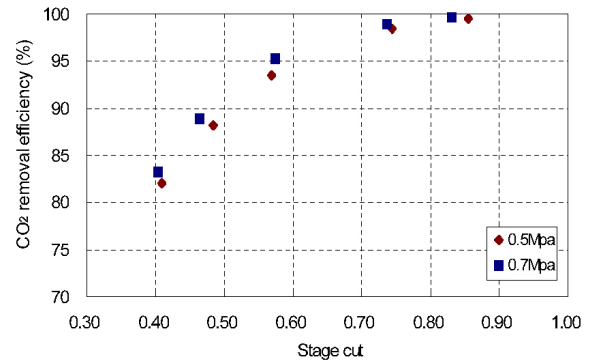


Fig. 11. CO₂ Removal efficiency according to the Stage cut (2 stage, 25°C).

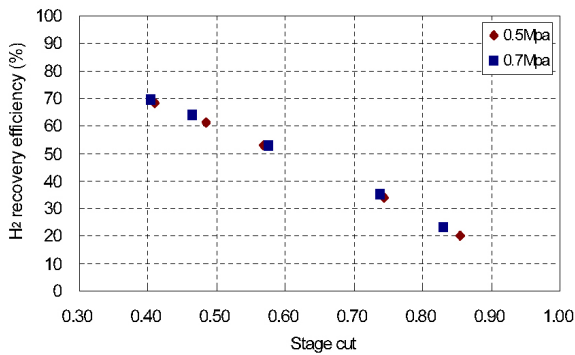


Fig. 10. H₂ Recovery efficiency according to the Stage cut (2 stage, 25°C).

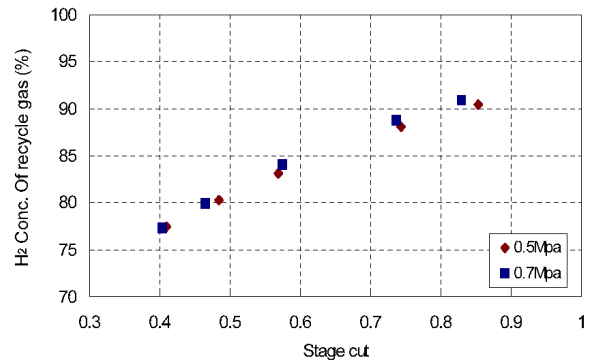


Fig. 12. H₂ Concentration of recycle gas according to the stage cut (2 stage, 25°C).

Stage 1과 Stage 2의 투과가스 중 Stage 2의 투과가스를 Recycle 시키기 때문에 1단 공정에서보다 낮은 Stage cut에서 높은 Product가스의 H₂ 농도를 얻을 수 있다.

Fig. 10에서는 Product 가스의 H₂ 회수율을 Stage cut과 압력에 따라 나타내었다. 2단 모듈 운전조건에서 Product 가스의 H₂ 회수율은 정상상태의 Feed 가스 H₂ 총량 중에 Product 가스로 회수된 H₂ 총량을 비율로 나타낸 것이다. 결과에서와 같이 압력에 따라서 H₂ 회수율은 거의 영향 받지 않으며 Stage cut 0.4에서 0.86으로 증가함에 따라 H₂ 회수율은 70에서 20%로 감소하는 경향을 나타내었다. 이는 Stage cut이 증가하면 공급된 가스가 모듈에서 투과할 수 있는 시간이 증가하여 투과도가 높은 CO₂ 뿐만 아니라 H₂도 투과가 많이 이루어지게 된다. 이로 인해 Product 가스의 H₂ 농도는 높일 수 있지만 H₂ 회수율은 감소하게 된다.

2단 모듈 운전조건에 따른 CO₂ 제거율은 정상상태의 Feed 가스에 포함된 CO₂ 총량과 Exhaust 가스로 제거

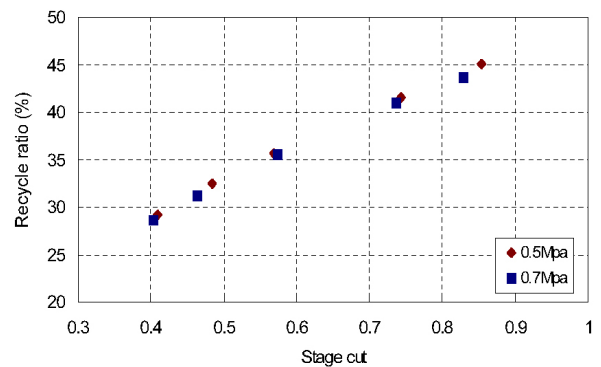


Fig. 13. Recycle ratio according to the stage cut (2 stage, 25°C).

된 CO₂ 총량을 비율로 나타내었다. Fig. 11은 압력과 Stage cut에 따른 CO₂ 제거율을 나타내고 있다. 운전 압력을 0.5 Mpa에서 0.7 Mpa로 증가함에 따라 CO₂ 제거율은 증가함을 확인할 수 있었다. 또한, Stage cut 증가에 따라 CO₂ 제거율은 크게 증가하는 경향을 확인할 수 있었으며, H₂ Product 가스의 H₂ 농도를 97%로 얻

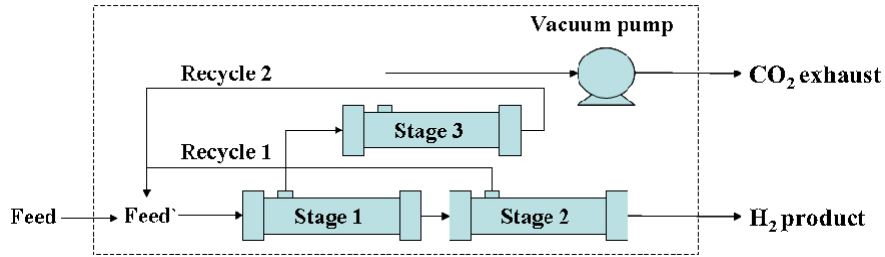


Fig. 14. Schematic diagram of 3 stage serial & parallel test apparatus of this study.

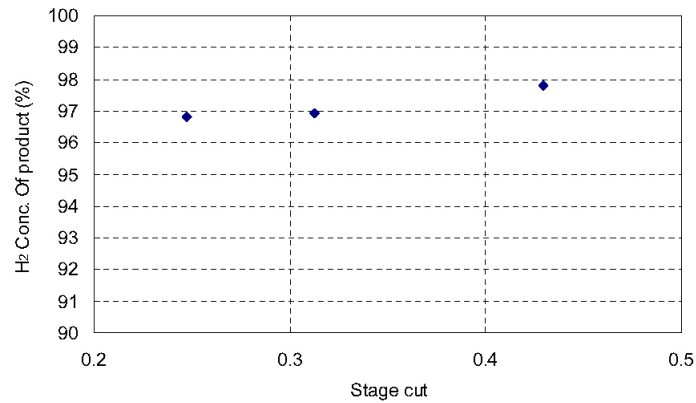


Fig. 15. H₂ Concentration of product gas according to the stage cut (3 stage, 25°C).

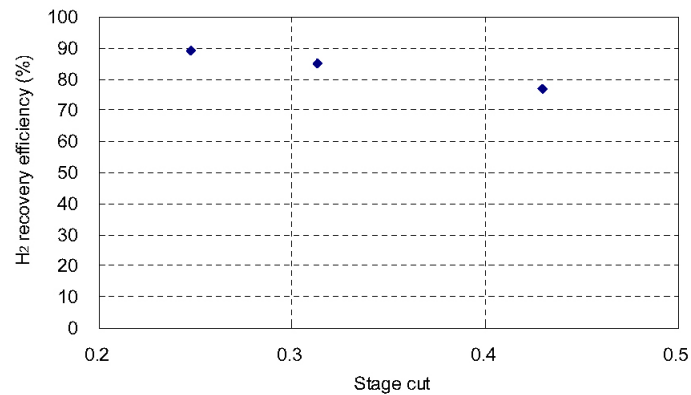


Fig. 16. H₂ Recovery efficiency according to the Stage cut (3 stage, 25°C).

을 수 있는 Stage cut 0.55에서는 94% CO₂ 제거율을 나타내었다.

Fig. 12는 운전조건에 따른 Recycle 가스의 H₂ 농도를 나타낸 것이다. Recycle 가스의 H₂ 농도는 Stage cut의 증가에 따라 증가하는 경향을 보이고 있으며, 압력 증가에는 크게 영향 받지 않는 것을 확인할 수 있었다. 이는 Stage cut이 증가하면 Stage 1에서의 투과도가 높은 CO₂가 많이 투과되어 Stage 2에 공급되는 가스의

CO₂ 농도가 상대적으로 감소하여 Recycle 가스의 H₂ 농도에 영향을 주게 된다. Fig. 13은 Stage cut과 압력에 따른 Recycle ratio를 나타낸 것이다. Recycle ratio는 Feed의 유량과 Recycle 가스의 유량을 비율로 나타낸 것으로 Feed 유량은 정상상태의 Feed 유량과 정상상태의 Recycle 유량의 합으로 표현된다. Recycle ratio는 운전압력에 영향이 매우 적으며 Stage cut 0.4에서 0.86까지 증가에 따라 28.5%에서 45%로 선형적인 증

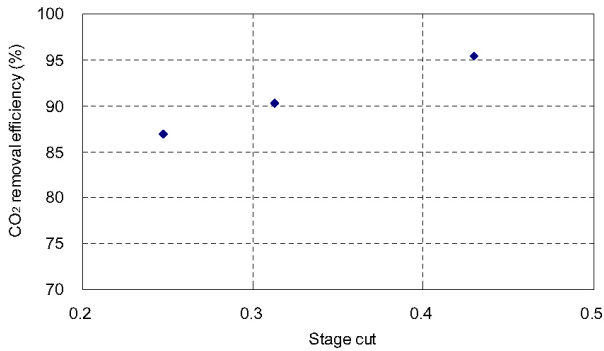


Fig. 17. CO₂ Removal efficiency according to the Stage cut (3 stage, 25°C).

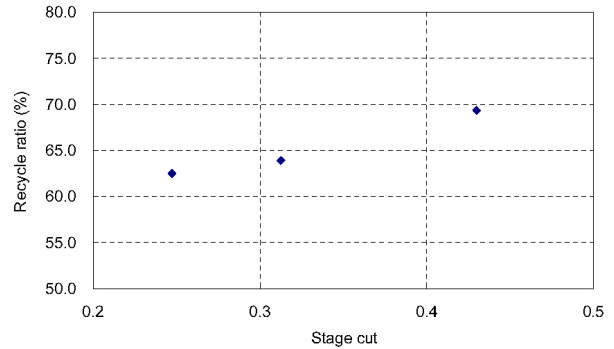


Fig. 19. Recycle ratio according to the stage cut (3 stage, 25°C).

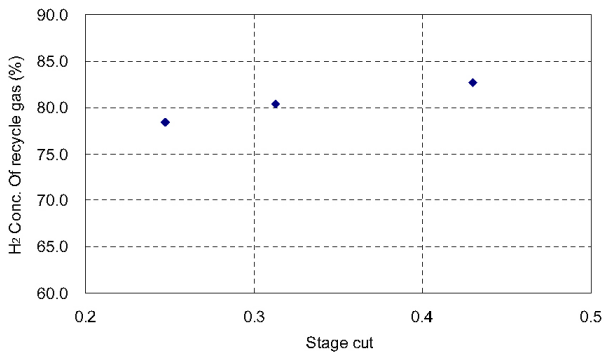


Fig. 18. H₂ Concentration of recycle gas according to the stage cut (3 stage, 25°C).

가 나타내었다. 이는 Stage cut의 증가로 Stage 2의 투과량이 증가하여 Recycle 가스의 양이 증가하기 때문이다. 또한, 0.7 Mpa에서 H₂ Product 가스의 H₂ 농도 97%를 얻을 수 있는 Stage cut 0.55에서 35% Recycle ratio를 보이고 있다.

3.3.3. 3단 모듈시험

3단 모듈 시험은 Fig. 14와 같이 시험하였다. 1단과 2단 모듈은 직렬로 연결하고 1단에서 투과된 가스는 3단 모듈에 공급하였으며 3단 모듈의 투과부에 진공펌프를 연결하였다. 3단 모듈 운전은 2단 모듈 운전에서 CO₂ exhaust 가스에 남아있는 H₂를 분리함으로써 분리막 공정의 H₂ 회수율을 증가시킬 수 있다. 이를 위해 1단 모듈에서 투과된 가스를 3단 모듈에 공급하여 투과된 CO₂ Exhaust 가스는 배출하고 나머지 가스는 Recycle 되도록 하였다. 3단 모듈 시험에서 초기 Feed는 각각의 분리막을 통해 분리되어 H₂ Product 가스, CO₂ Exhaust 가스, Recycle 1, 2 가스로 분리된다. 그러나 정상상태

에서는 Fig. 14의 점선 박스를 하나의 시스템으로 공급되는 Feed가 CO₂ Exhaust가스와 H₂ Product 가스로 분리되어 시스템에서 나오게 된다. 3단 모듈 시험은 앞서 사용한 PDMS-PEI 테스트 모듈을 이용하였으며 Feed 가스의 압력은 0.7 Mpa로 하였고 3단 모듈 투과부의 진공도는 -73 cmHg이었다.

Fig. 15는 Stage cut에 따른 Product 가스의 H₂ 농도를 나타내고 있다. 3단 모듈 시험에서도 Stage cut의 증가에 따라 Product 가스의 농도는 증가하는 경향을 보였다. 아래의 Fig. 16은 Stage cut에 따른 H₂ 회수율을 나타내고 있다. H₂ 회수율은 정상상태의 Feed 가스의 H₂ 총량 중에 Product 가스로 회수된 H₂ 총량의 비로 나타내며 Stage cut 0.21에서 0.43으로 증가함에 따라 91.7%에서 77%로 감소하는 경향을 보이고 있다. 이는 Stage cut의 증가로 CO₂뿐만 아니라 H₂도 많이 투과되기 때문이다. 또한, Fig. 17는 Stage cut에 따른 CO₂ 제거율을 나타내고 있으며 위와 같은 Stage cut 증가에 따라 86.6%에서 95.5%로 증가하는 경향을 보이고 있다. 이는 Stage cut이 증가하면 투과가스의 양이 증가하고 투과도가 높은 CO₂가 더 많이 투과되어 CO₂ 제거율은 향상되게 된다.

Fig. 18는 Stage cut 변화에 따른 Recycle 가스의 H₂ 농도를 나타낸 것이다. Recycle 가스의 H₂ 농도는 2단 모듈의 투과된 가스 Recycle 1과 3단 모듈에서 발생된 Recycle 2를 합하여 구하였다. 결과에서와 같이 Stage cut의 증가에 따라 H₂ 농도는 증가하는 경향을 보이고 있다. Stage cut의 증가는 Stage 1에서 CO₂ 투과량을 증가시키고 이로 인해 Stage 3에서 Recycle 2 가스의 H₂ 농도 감소보다 Stage 2의 Recycle 1 가스의 H₂ 농도가 크게 증가하기 때문이다. Fig. 19는 Stage cut에 따

른 Recycle ratio를 나타낸 것으로 Recycle ratio는 Feed의 유량과 Recycle 가스의 유량을 비율로 나타낸 것으로 Feed 유량은 정상상태의 Feed 유량과 정상상태의 Recycle 유량의 합으로 표현된다. Recycle ratio는 Stage cut의 증가에 따라 같이 증가하는 경향을 보이고 있다.

PDMS-PEI 중공사 복합막 모듈을 이용하여 20% CO₂/H₂ 가스 분리시험에서 H₂ 회수율을 높이기 위해 1단 시험에서 2단 직렬시험과 3단 직렬 + 병렬 시험으로 단수를 증가시키고 각각의 운전 조건에 대한 결과들을 확인하였다. 시험 결과를 토대로 3단 운전조건에서 Stage cut을 0.32로 하였을 때 Product 가스의 H₂ 농도는 97%이었으며 그때의 H₂ 회수율은 85%이었다. 또한, CO₂ 제거율은 약 90%의 결과를 얻을 수 있었으며 Recycle 가스의 농도는 Feed 가스와 유사하게 얻을 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 막분리 공정으로 혼합가스에서 CO₂를 선택적으로 분리할 수 있는 고분자 재질의 PEI-PDMS 복합막 및 모듈을 제조하여 CO₂ 분리성능을 확인하였다. 제조된 중공사 복합막 모듈을 이용하여 혼합가스 분리시험을 수행하였으며, 모듈의 단수에 따라 25°C, 일정압력에서 Stage cut별로 분리된 가스의 유량, 농도, H₂ 회수율, CO₂ 제거율 등의 성능을 측정하였다. 그 결과 다음과 같은 결론을 내릴 수 있었다.

1) 제조된 PEI 중공사막에 PDMS를 코팅한 복합막의 CO₂, H₂, O₂, N₂의 투과도 및 선택도를 측정된 결과 P_{O₂} 68.5 GPU, P_{CO₂}는 394.1 GPU의 성능을 나타내었으며, O₂/N₂의 선택도는 2.1, CO₂/H₂의 선택도는 4.8을 나타냄을 확인하였다.

2) 제조된 중공사 복합막 모듈을 이용하여 20% CO₂/H₂ 가스 분리시험에서 H₂ 회수율을 높이기 위해 1단 시험에서 2단 직렬시험과 3단 직렬+병렬 시험으로 단수를 증가시키고 각각의 운전 조건에 대한 결과들을 확인하였다. 시험 결과를 토대로 3단 운전조건에서 Stage cut을 0.32로 하였을 때 Product 가스의 H₂ 농도는 97%이었으며 그때의 H₂ 회수율은 85%이었다. 또한, CO₂ 제거율은 약 90%의 결과를 얻을 수 있었으며 Recycle 가스의 농도는 Feed 가스와 유사하게 얻을 수 있었다.

참 고 문 헌

1. T. H. Fleisch, R. A. Sills, and M. D. Briscoe, *Journal of Natural Gas Chemistry.*, **11**, 1 (2002).
2. C. Knottenbelt, *Catalysis Today.*, **71**, 437 (2002).
3. O. P. R. van Vliet, A. P. C. Faaij, and W. C. Turkenburg, *Energy Conversion and Management.*, **50**, 855 (2009).
4. M. Sudiro and A. Bertucco, *Energy* (2009).
5. T. L. Gardmark, *4th Asian DME Conference, Kitakyushu, Fukuoka, Japan*, 139 (2007).
6. S. Ahlgren, A. Baky, S. Bernesson, A. Nordberg, O. Noren, and P. A. Hansson, *Biosystems Engineering*, **99**, 145 (2008).
7. K. D. Jung and O. S. Joo, *News & Information for Chemical Engineers*, **20**, 5 (2002).
8. T. H. Fleisch, A. Basu, M. J. Gradassi, and J. G. Masin, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **107**, 117 (1997).
9. J. T. Chung, C. S. Lee, H. C. Koh, S. Y. Ha, S. Y. Nam, W. J. Jo, and Y. S. Baek. "Polymeric membrane modules for substituting the CO₂ absorption column in the DME plant process", *Membrane Journal*, **22**, 142 (2012).
10. A. M. Rouhi, *Chem. Eng. News*, **73**, 37 (1995).
11. C. O. Kweon, G. C. Paik, and K. S. Chun, "Studies on the removal of volatile organic compounds in wastewater using PTMSP/PDMS-PEI composite membrane by pervaporation", *J. of the Korea Academia-Industrial cooperation Society*, **12**, 8 (2011).
12. X. Feng and R. Y. M. Huang, *J. Membr. Sci.*, **84**, 15 (1993).
13. T. Masuda, E. Isobe and T. Higashimura, *Micromolecules*, **18**, 841 (1985).
14. T. Masuda, E. Isobe, and T. Higashimura, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 7473 (1983).
15. S. J. Kim, C. S. Lee, H. C. Koh, S. Y. Ha, S. Y. Nam, J. W. Rhim, and W. M. Choi, "Solvent resistance and gas permeation property of PEI-PDMS hollow fiber composite membrane for separation and recovery of VOCs", *Membrane Journal*, **22**, 1 (2012).

16. H. C. Koh, S. Y. Ha, and S. Y. Nam, "Preparation and properties of hollow fiber membrane for gas separation using CTA", *Membrane Journal*, **21**, 98 (2010).
17. S. J. Kim, S. M. Woo, H. Y. Hwang, H. C. Koh,

S. Y. Ha, H. S. Choi, and S. Y. Nam, "Preparation and properties of chlorine-resistance loose reverse osmosis hollow fiber membrane", *Membrane Journal*, **20**, 304 (2010).