

## 반응표면분석을 이용한 바이오가스 고질화공정을 통한 바이오메탄

박성범\* · 성현제\*\* · 심동민\*\* · 김낙주†

\*한솔신택(주) 기술본부, \*\*한솔이엠이(주) 연구소, 서울과학기술대학교 정밀화학과  
(2014년 2월 5일 접수, 2014년 6월 10일 수정, 2014년 6월 12일 채택)

### Optimization of biomethane production by biogas upgrading process using response surface methodology

Seong-Bum Park · Hyun-Je Sung · Dong-Min Shim · Nack-Joo Kim

\*Engineering Division, Hansol Seentec Co., Ltd.

\*\*R&D Center, Hansol EME Co., Ltd.

Department of Fine Chemistry, Seoul National University of Science & Technology

(Received 5 February 2014, Revised 10 June 2014, Accepted 12 June 2014)

#### 요약

본 연구는 혐기성소화조에서 발생된 바이오가스로부터 바이오메탄을 생산하기 위한 고질화 공정의 운전조건을 최적화하기 위하여 반응표면 분석모델을 적용하였다. 반응표면 분석법의 하나인 Box-Behnken 설계법을 이용하였으며 바이오가스 고질화 공정의 메탄농도와 메탄회수율을 극대화하기 위한 수학적 최적운전조건을 도출하였다. 도출된 반응표면모델의 적합성을 검증한 결과 각 모델의 p Value가 0.05 이하로서 유의성이 매우 높게 나타났으며, 결정계수( $R^2$ )는 각각 0.9788, 0.9710이었다. 그리고 이산화탄소/메탄분리공정에서 메탄농도에 대해 운전압력이 가장 크게 영향을 미치고 다음으로 바이오메탄 생산량, PSA 회전밸브 속도의 순이다. 메탄회수율에 대해서는 PSA 회전밸브 속도가 가장 크게 영향을 미치고 있으며, 바이오메탄 생산량, 운전압력의 순으로 나타났다. 액체바이오메탄 생산량이  $100\text{Nm}^3/\text{hr}$ 일 때의 최적 운전조건을 도출한 결과, 운전압력이 8.0bar 그리고 PSA 회전밸브 속도가 31.55RPM일 때 바이오메탄의 메탄농도와 메탄회수율을 최대화할 수 있었고, 이때의 바이오메탄의 메탄농도는 97.13%이고, 메탄회수율은 75.89%이었다.

주요어 : 반응표면분석법, 박스 벤켄 디자인, 바이오가스고질화, 액체바이오메탄, 공정 최적화

Abstract - This research was focused to apply response surface methodology for optimization of bio-methane production by biogas upgrading process. Methane concentration(Y1) and methane efficiency(Y2) on biogas upgrading process were mathematically described as being modeled by the use of the Box-Behnken design on response surface methodology. The results of ANOVA(analysis of variance) about models, the probability value of the methane concentration and methane recovery response surface model are 0.0001 and 0.0001, respectively and coefficient of determination( $R^2$ ) are 0.9788 and 0.9710, respectively. The response surface model is proved of high reliability and suitability. The operation pressure had the greatest influence to methane concentration than other operation parameters and the PSA rotary valve velocity had the greatest influence to methane recovery than other operation parameters. Optimal condition of biogas upgrading process for production of  $100\text{Nm}^3/\text{hr}$  bio-methane were operation pressure 8.0bar and outlet flow rate 31.55RPM, respectively. At that operation

†To whom corresponding should be addressed.

Department of Fine Chemistry, Seoul National University of  
Science and Technology 232 Gongneung-ro, Nowon-gu,  
Seoul, 139-743, Korea  
Tel : 02-970-6669 E-mail : [nackjoo@snut.ac.kr](mailto:nackjoo@snut.ac.kr)

condition the methane concentration of bio-methane was 97.13% and methane recovery in biogas upgrading process was 75.89%.

**Key words** : Response surface methodology, Box-Behnken design, Biogas upgrading, Biomethane, process optimization

## 1. 서 론

현재 전 세계적으로 지구온난화와 화석연료 고갈로 인하여 화석연료를 대체하여 사용할 수 있는 신재생에너지에 대한 기술개발 및 산업화가 빠르게 진행되고 있다.<sup>1-5)</sup> 이러한 신재생에너지원 중에서 바이오메스 또는 유기성폐기물이 혐기성상태에서 메탄발효되어 생성되는 바이오가스는 메탄과 이산화탄소가 주 성분으로서 황화수소, 수분, 실록산 등의 불순물질을 포함하고 있다. 바이오가스의 메탄 농도는 40 ~ 70%로 보일러나 열병합발전설비의 연료로 사용할 수 있어 중요한 신재생에너지원으로 조명받고 있다.

보일러나 열병합발전을 통해 바이오가스를 활용하기 위해서는 바이오가스 중에 황화수소, 수분을 제거하여 연료로 사용하는 것이 일반적이다. 하지만 최근에는 바이오가스의 에너지 효율과 경제적 가치를 높여 사용하기 위해 바이오가스 중에 포함되어 있는 황화수소, 수분을 제거할 뿐 만 아니라 이산화탄소를 분리하여 메탄농도 95% 이상인 바이오메탄을 생산해 천연가스 배관망에 연계하여 사용하거나 자동차 등 수송수단의 연료로 사용하는 기술이 상용화되고 있다.<sup>6)</sup>

바이오메탄을 생산하는데 있어 핵심적인 공정은 메탄과 이산화탄소를 분리하는 공정으로서 흡착법, 흡수법, 멤브레인법 등이 있다. 흡착법은 흡착제에 이산화탄소를 흡착시키고 메탄은 배출되면서 이산화탄소가 분리되는 방법이다. 흡수법은 크게 물을 이용한 흡수법과 아민계 화합물을 통한 흡수법이 있으며, 이산화탄소를 물이나 아민계 화합물에 흡수시켜 이산화탄소를 분리한 후 메탄을 회수한다. 멤브레인법은 이산화탄소와 메탄의 분자크기와 멤브레인 재질에 대한 친화성 차이를 이용하여 이산화탄소와 메탄을 분리하는 공정이다. 현재 이산화탄소/메탄 분리에 가장 많이 사용되는 있는 방법은 흡착법이다.<sup>7)</sup> 흡착법은 다른 공정에 비해 설비가 간단하고, 소요면적이 작으며, 에너지소비량이 적고, 운전 시 2차 오염물질을 발생하지 않는다.<sup>6)</sup> 현재까지 흡착법에 대한 연구는 대부분

흡착제에 대한 연구가 대부분이며 최적 운전조건 도출에 대한 연구는 미진한 상황이다. 공정의 최적화를 통해 효율성을 높이고 공정의 에너지소비량을 최소화할 수 있는 최적 운전조건 도출이 필요한 상황이다.<sup>8-10)</sup>

공정의 최적 운전조건을 도출하기 위한 방법은 모든 운전조건을 고정하고 하나의 운전조건만을 변화시키며 최적화를 진행하는 것이 일반적이다. 그러나 이러한 방법은 각 운전인자 간의 상호관계를 고려되지 않을 때 결과물의 신뢰성에 한계를 나타내고 있으며, 이러한 문제를 해결하기 위하여 다양한 통계학적인 실험방법들이 도입되고 있다.<sup>11, 12)</sup> 다양한 통계학적인 실험방법 중 반응표면분석 (Response Surface Methodology)은 화학공정, 식품생산공정 등의 최적 운전조건을 도출하는 연구에 많이 적용되고 있으며, 환경분야에는 현재까지는 적용이 미비한 상황이지만 최근 활발히 적용되고 있다.<sup>13-15)</sup> 현재 다양한 반응표면분석법이 개발되어 있으며 대표적인 설계법은 Box-Behnken 설계법, 중심합성 설계법 (Central Composite Designs)이 있다.

본 연구는 혐기성소화조에서 발생하는 바이오가스를 이산화탄소/메탄 분리공정을 통해 바이오메탄을 생산하기 위하여 통계적 실험방법인 Box-Behnken 설계법을 적용하여 반응표면모델식을 도출하고 이산화탄소/메탄 분리공정의 효율에 영향을 미치는 인자들의 특성을 분석하였으며, 바이오메탄의 메탄농도와 회수율을 최대화할 수 있는 최적 운전조건을 도출하였다.

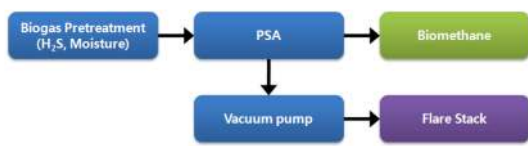
## 2. 재료 및 방법

### 2-1 바이오가스

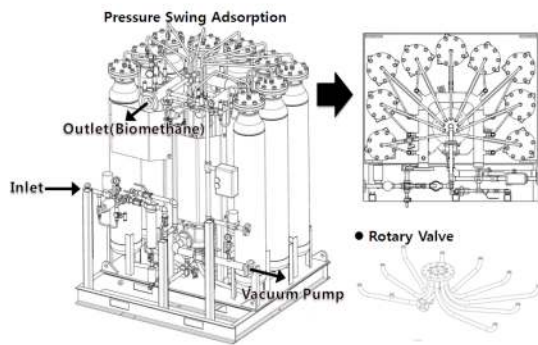
바이오가스는 S 매립지에 설치되어 있는 혐기성소화조에서 음식물폐수를 처리해 발생하는 바이오가스를 사용하였다. 바이오가스의 성상은 Table 1과 같다. Table 1의 바이오가스를 탈황공정을 통해 황화수소를 200ppm 이하로 제거하고, 압축공정을 통해 5 ~

**Table 1.** Influent and effluent conditions in wastewater treatment plant.

Composition	Unit	Value
Methane (CH <sub>4</sub> )	%	65
Carbon Dioxide (CO <sub>2</sub> )	%	34
Hydrogen Sulfide (H <sub>2</sub> S)	ppm	1,600 ~ 1,800
Temperature	°C	36
Pressure	mmAq	250 ~ 330



**Fig. 1.** Diagram of CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation process.



**Fig. 2.** Detail description of rapid pressure swing adsorption device.

9bar로 압축하고 냉각제습공정으로 공급해 1차적으로 수분을 제거한 후 흡착제습공정으로 수분을 dew point -60°C 이하로 제거해 이산화탄소/메탄 분리공정으로 바이오가스를 공급하여 실험을 진행하였다.

2-2 이산화탄소/메탄 분리공정

이산화탄소/메탄 분리공정은 Xebex사(캐나다)의 Pressure Swing Adsorption(PSA) 장치를 사용하였다. PSA의 바이오가스 처리량은 200Nm<sup>3</sup>/hr이고, 흡착제로서는 제올라이트가 충전되어 있다. 이산화탄소/메탄 분리공정으로 인입되기 전 바이오가스에 포함

되어 있는 황화수소와 수분을 제거하여 분리공정으로 인입시켰다. 이산화탄소/메탄 분리공정의 공정도는 Figure 1과 같다. Figure 2의 이산화탄소/메탄 분리장치의 상세도를 보면 9개의 흡착탑으로 구성되어 있으며, 회전밸브가 회전하면서 순차적으로 흡착탑에 바이오가스가 공급되어 이산화탄소가 흡착제에 흡착되고 메탄은 배출되면서 이산화탄소와 메탄이 분리된다. PSA 회전밸브의 바이오가스 공급되는 밸브 반대방향에 흡착탑에 이산화탄소 탈착이 진행될 수 있도록 밸브가 설치되어 흡착탑과 진공펌프가 연결되어 흡착탑의 압력을 0.4 ~ 0.6bar로 감압해 흡착제에 흡착되어 있는 이산화탄소를 탈착시키면서 흡착제를 재생한다. 이러한 이산화탄소의 흡착과 탈착이 연속적으로 이루어지면서 이산화탄소와 메탄을 분리하여 바이오메탄을 생산한다.

2-3 바이오가스 및 바이오메탄의 메탄농도와 메탄회수율 측정

메탄농도는 GFM 410 모델(UK)의 바이오가스 분석장치를 사용하여 분석하였으며, 메탄회수율은 식 1과 같이 이산화탄소/메탄 분리공정의 인입/배출되는 바이오가스의 유량과 메탄농도를 측정하여 계산하였다.

Methane Recovery

$$= (C_{CH4\ out} \times F_{out}) / (C_{CH4\ in} \times F_{in}) \times 100 \quad (1)$$

여기서, C<sub>CH<sub>4</sub> in</sub>은 이산화탄소/메탄 분리공정으로 인입되는 바이오가스의 메탄농도이고, C<sub>CH<sub>4</sub> out</sub>는 이산화탄소/메탄 분리공정에서 배출되는 바이오메탄의 메탄농도이고, F<sub>in</sub>은 이산화탄소/메탄 분리공정으로 인입되는 바이오가스의 유량, F<sub>out</sub> 이산화탄소/메탄 분리공정에서 배출되는 바이오메탄 유량이다.

2-4 Box-Behnken 설계법을 통한 이산화탄소/메탄분리공정의 실험 설계

Box-Behnken 설계법의 반응표면분석은 운전인자가 같은 경우 중심합성설계보다 실험횟수가 적다. 꼭지점에서의 실험이 비용이 너무 많이 들거나 현실적으로 불가능한 경우 유리하게 사용할 수 있어 환경분야에 적용하기 적합하다.<sup>16, 17)</sup> Figure 3과 같이 Box-Behnken 설계법은 꼭지점이 실험점으로 포함되

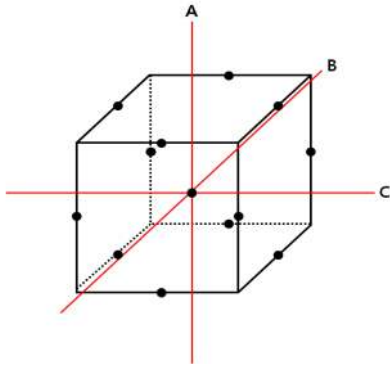


Fig. 3. Box-Behnken Design.

지 않는 실험계획법으로 육면체의 모서리들의 중심과 전체 실험영역의 중심에서 실험을 진행할 수 있도록 계획하는 방법이다.

이산화탄소/메탄 분리공정의 최적 운전조건을 도출하기 위해 상기와 같이 Box-Behnken 설계법을 통해 실험을 설계하였다. 본 실험에서는 운전인자로 운전압력(Operation Pressure), PSA의 흡착/탈착시간을 결정하는 회전밸브 속도, 바이오메탄 생산량(Outlet Flow Rate)를 선정하였고, 바이오메탄의 메탄농도와 메탄회수율을 종속변수로 선정하였다. 운전인자에 대하여 Table 2와 같이 이산화탄소/메탄 분리공정의 용량을 고려하여 최대값과 최소값을 선정하였다.

Table 2와 같이 실험을 계획한 결과 총 17개의 실험을 진행하였으며, Design Expert 8 (Stat Ease Inc. USA) 프로그램을 사용하여 반응표면모델을 도출하고, 모델의 적합성을 분산분석을 통해 검정하고 최종적으로 최적운전조건을 도출하였다.

### 3. 결과 및 토의

#### 3-1 이산화탄소/메탄분리공정의 반응표면모델 도출 및 적합도 분석

이산화탄소/메탄 분리공정에 대하여 Table 2를 바탕으로 Box-Behnken 설계법을 통해 선정된 각 운전인자의 조건에 따라 실험을 진행하였다. 각 운전인자 조건에 따른 메탄농도와 메탄회수율에 대한 실험결과는 Table 3과 같다.

Table 3의 실험결과를 바탕으로 종속변수인 메탄농도와 메탄회수율에 대해 운전인자인 운전압력

Table 2. Box-Behnken design for experiment.

Operation Factor	Operation Pressure	PSA Rotary Valve Velocity	Outlet Flow Rate
Unit	bar	RPM	RPM
Max. Level	8.5	50	50
Mean Level	6.75	30	30
Min. Level	5	10	10
Response Factor	Methane Concentration(%), Methane Recovery(%)		

(Operation Pressure), PSA의 흡착/탈착시간을 결정하는 회전밸브 속도, 바이오메탄 생산량(Outlet Flow Rate)의 상관관계를 Design Expert 8.0 프로그램을 통해 2차 다항식의 반응표면모델식을 도출하였다.

$$Y_1 = 43.932882 + 14.897347 X [A] + 0.321125 X [B] - 0.23965 X [C] - 2.791418 \times 10^{-16} X [AB] + 0.046 X [AC] + 0.000225 X [BC] - 1.116735 X [A^2] - 0.005425 X [B^2] - 0.001278 X [C^2] \quad (2)$$

$$Y_2 = 63.499464 - 0.748571 X [A] - 0.689857 X [B] + 0.615171 X [C] - 0.021429 X [AB] - 0.005714 X [AC] - 0.0015 X [BC] + 0.034286 X [A^2] + 0.007763 X [B^2] - 0.001658 X [C^2] \quad (3)$$

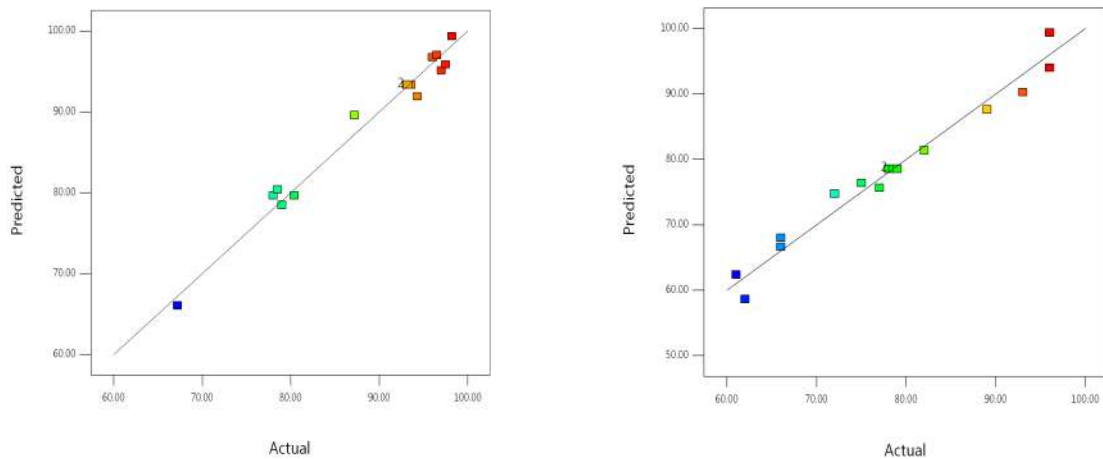
여기서,  $Y_1$ 는 메탄농도(%),  $Y_2$ 는 메탄회수율(%), A는 운전압력(Operation Pressure, bar), B는 PSA 회전밸브 속도(PSA Rotary Valve Velocity, RPM) C는 바이오메탄 생산량 (Outlet Flow Rate, Nm<sup>3</sup>/hr)이다.

Table 3의 메탄농도와 메탄회수율에 대한 실험결과와 식 2와 식 3의 반응표면모델식을 통해 예측되는 값을 비교한 결과 Figure 4와 같이 비교적 일직선상에 위치되어 있는 것을 통해 실험값과 예측값이 비교적 잘 일치하는 것으로 나타났다.

반응표면모델의 통계학적인 적합도 검증은 모델의 적합도가 떨어지면 잘못된 결과가 도출될 수 있기 때문에 필수적인 진행되어야 한다. 적합성 검증은 분산분석을 통해 진행하였다. 분산분석(Analysis of

**Table 3.** Experimental results of the Box-Behnken design.

Run	Operation Factor			Response Factor	
	Operation Pressure	PSA Rotary Valve Velocity	Outlet Flow Rate	Methane Concentrations	Methane Recovery
	bar	RPM	Nm <sup>3</sup> /hr	%	%
1	6.75	30	100	93.1	78.7
2	6.75	30	100	93.4	78
3	8.5	10	100	97	93
4	6.75	30	100	93.6	78.5
5	6.75	30	100	93.2	79
6	5	30	50	94.3	66
7	8.5	30	150	87.2	82
8	5	50	100	78.5	72
9	6.75	10	150	79	96
10	6.75	50	50	96.5	62
11	6.75	50	150	80.4	77
12	8.5	30	50	98.2	61
13	6.75	10	50	96	75
14	6.75	30	100	93.4	78.5
15	5	10	100	78	96
16	8.5	50	100	97.5	66
17	5	30	150	67.2	89

**Fig. 4.** The actual and predicted plot for methane concentration and methane recovery.

Variance, ANOVA)은 통계학에서 두 개 이상 다수의 집단을 비교하고자할 때 집단 내의 분산, 총 평균과 각 집단의 평균의 차이에 의해 생긴 집단 간 분산의 비교를 통해 만들어진 p Value를 이용하여 가설검정을 하는 방법이다. 메탄농도와 메탄회수율의 반응표면모델에 대한 분산분석 결과는 Table 4와 같다.

Table 4를 보면 메탄농도와 메탄회수율의 반응표면모델에 대한 p Value는 각각 < 0.0001, 0.0001 로서 유의성이 높게 나타났다. 여기서, 통계학적으로 유의하다는 것은 모집단에 대한 가설이 가지는 통계적

의미를 말하는데 어떤 실험결과 자료를 두고 “통계적으로 유의하다”라고 하는 것은 확률적으로 봐서 단순한 우연이라고 생각되지 않을 정도로 의미가 있다는 뜻이다, 반대로 “통계적으로 유의하지 않다”라고 하는 것은 실험결과가 단순한 우연일 수도 있다는 뜻이다. 통계학적으로 유의하다는 판단은 p Value가 0.05 이하일 때 통계학적으로 유의하다고 한다. 유의성이 높다는 것은 앞에서 언급했듯이 통계학적으로 유의할 가능성이 높다는 것을 의미한다.<sup>16, 18)</sup>

운전인자의 변화에 따라 반응표면모델식에 의해

**Table 4.** Analysis of Variance of the model for methane concentration and methane recovery.

Response Factor	Source	Sum of Squares	df <sup>1)</sup>	Mean Square	F Value	p Value
Y <sub>1</sub> (Methane concentration)	Model	1303.3	9	144.8111	35.90845	< 0.0001
	Residual	28.2295	7	4.032786		
	Lack of Fit	28.0775	3	9.359167	246.2939	< 0.0001
	Pure Error	0.152	4	0.038		
	Cor Total	1331.529	16			
$R^2 = 0.9788$ , Adjust $R^2 = 0.9515$						
Y <sub>2</sub> (Methane recovery)	Model	1836.038	9	204.0042	26.0675	0.0001
	Residual	54.782	7	7.826		
	Lack of Fit	54.25	3	18.08333	135.9649	0.0002
	Pure Error	0.532	4	0.133		
	Cor Total	1890.82	16			
$R^2 = 0.9710$ , Adjust $R^2 = 0.9338$						

<sup>1)</sup> df : Degree of Freedom

종속변수 값이 얼마나 정확하게 설명해 주는가를 상대적으로 나타내는(신뢰성) 결정계수(Coefficient of Determination,  $R^2$ )인  $R^2$ 값을 보면 메탄농도 반응표면모델식은 0.9788이고 수정된 결정계수는 0.9515이었다. 메탄회수율 반응표면모델식은 0.9710이고, 수정된 결정계수는 0.9338으로서 반응표면모델에 대한 신뢰도가 높았다.

### 3-2 이산화탄소/메탄분리공정의 특성 분석

#### 3-2-1 반응표면곡선을 통한 메탄농도특성 분석

이산화탄소/메탄분리공정에서 각 운전인자인 운전압력, PSA 회전밸브 속도, 바이오메탄 생산량(Outlet Flow Rate)과 종속변수인 메탄농도와 메탄회수율의 상호관계와 운전인자의 상호교호작용에 의한 효과를 분석하기 위해 식 1과 식 2를 통해 도출된 반응표면도를 이용하여 분석하였다.

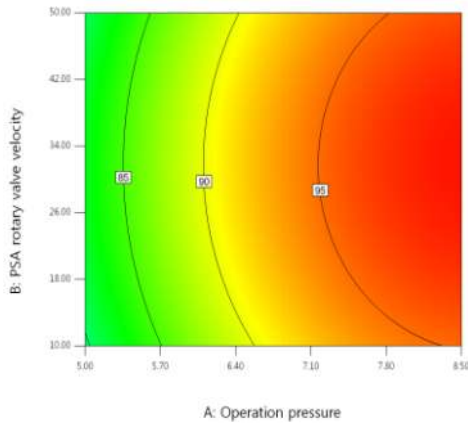
Figure 5는 바이오메탄 생산량(Outlet Flow Rate)이 일정할 때 운전압력과 PSA Rotary Valve 속도의 변화에 따른 메탄농도 변화에 대한 반응표면도이다. Figure 5를 보면 운전압력이 증가할수록 메탄농도가 증가한다. 이것은 흡착공정에서 운전압력이 증가하면 흡착제에 흡착될 수 있는 흡착량이 증가하여 이산화탄소와 메탄 분리효율이 증가되어 고순도의 메탄을 생산할 수 있는 것이다.<sup>19)</sup> 하지만 PSA 회전밸브 속도의 변화에 따른 메탄농도는 거의 변화하지 않는다. 운전인자가 메탄농도에 미치는 영향을 보면 PSA 회전밸브 속도보다는 운전압력이 크게 영향을 미치고 있고 분산분석결과 운전압력과 PSA 회전밸브 속도에

대한 교호항의 p Value가 1.0으로서 교호효과가 상당히 미비하다.

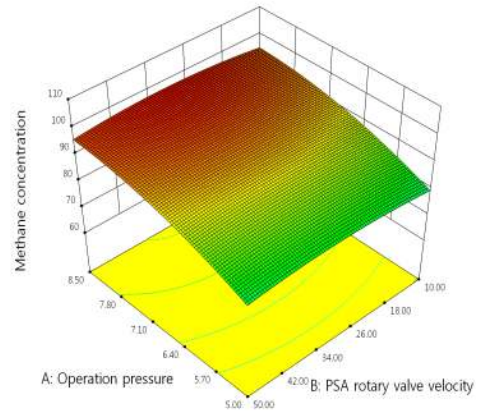
Figure 6는 PSA 회전밸브 속도가 일정할 때 운전압력과 바이오메탄 생산량(Outlet Flow Rate)의 변화에 따른 메탄농도 변화에 대한 반응표면도이다. Figure 6을 보면 운전압력이 증가할수록 메탄농도가 증가된다. 하지만 바이오메탄 생산량은 증가할수록 메탄농도는 감소한다. 바이오메탄 생산량이 증가할수록 흡착탑에서의 바이오가스 체류시간이 감소함에 따라 흡착제의 이산화탄소 흡착율이 감소하게 되어 메탄농도가 감소하게 된다. 운전압력과 바이오메탄 생산량의 변화는 상호 영향을 미쳐 바이오메탄의 메탄농도를 변화시킨다. 이것을 통해 운전압력과 바이오메탄 생산량의 교호효과가 높다는 것을 확인 할 수 있다. 이러한 결과는 분산분석결과에서도 운전압력과 바이오메탄 생산량에 대한 교호항의 p Value가 0.0051로서 교호효과가 매우 높은 것으로 나타났다.

Figure 7은 운전압력이 일정할 때 PSA 회전밸브 속도와 바이오메탄 생산량(Outlet Flow Rate) 변화에 따른 메탄농도 변화에 대한 반응표면도이다. Figure 7을 보면 바이오메탄 생산량이 증가할수록 메탄농도는 감소한다. 하지만 PSA 회전밸브 속도의 변화에 따른 메탄농도는 거의 변화하지 않는다. 운전인자가 메탄농도에 미치는 영향을 보면 PSA 회전밸브 속도보다는 바이오메탄 생산량이 크게 영향을 미치고 있고 분산분석결과 PSA 회전밸브 속도와 바이오메탄 생산량에 대한 교호항의 p Value가 0.8291로서 교호효과가 낮은 것으로 나타났다.



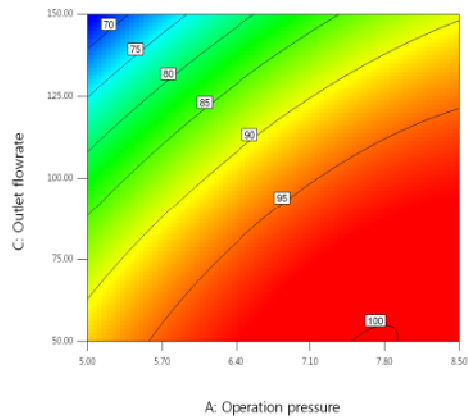


(a) Two Dimensional (2D) Graph

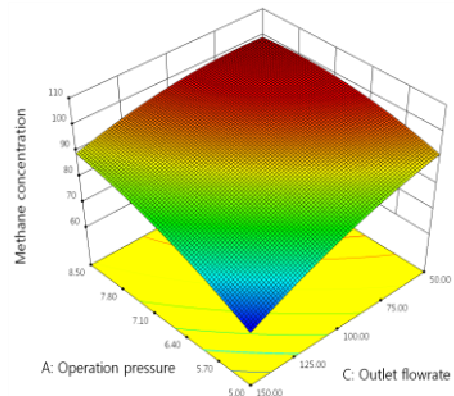


(b) Three Dimensional (3D) Graph

**Fig. 5.** Two (2D) and Three (3D) dimensional response surface plots of the effects of operation pressure and PSA rotary valve velocity on methane concentration : fixed outlet flow rate.

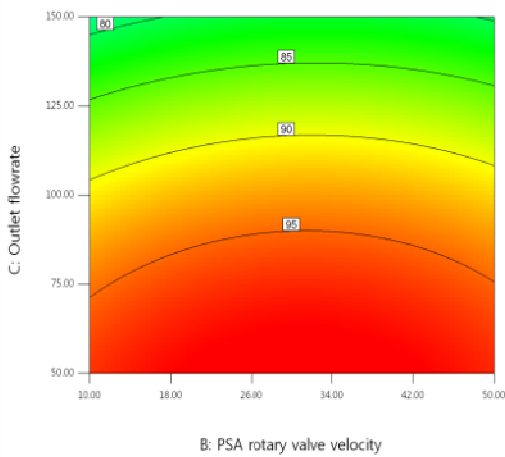


(a) Two Dimensional (2D) Graph

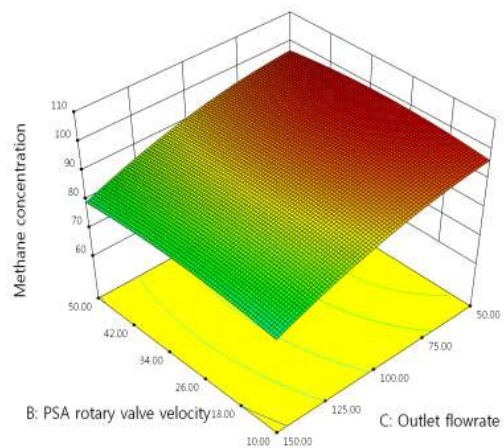


(b) Three Dimensional (3D) Graph

**Fig. 6.** Two (2D) and Three (3D) dimensional response surface plots of the effects of operation pressure and outlet flow rate on methane concentration : fixed PSA rotary valve velocity.

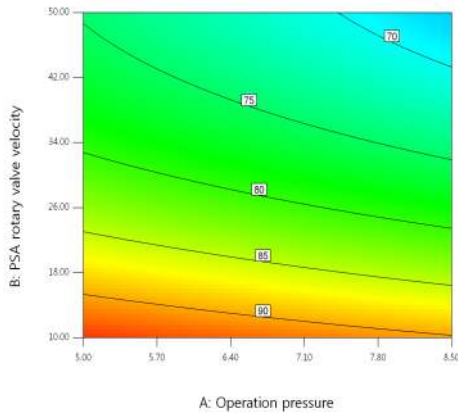


(a) Two Dimensional (2D) Graph

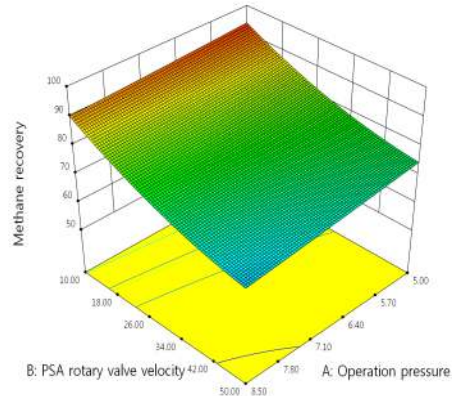


(b) Three Dimensional (3D) Graph

**Fig. 7.** Two (2D) and Three (3D) dimensional response surface plots of the effects of PSA rotary valve velocity and outlet flow rate on methane concentration : fixed operation pressure.

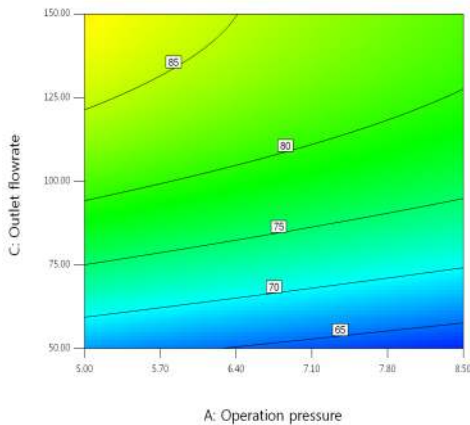


(a) Two Dimensional (2D) Graph

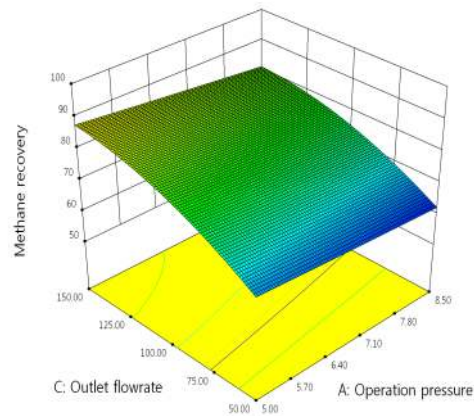


b) Three Dimensional (3D) Graph

**Fig. 8.** Two(2D) and Three(3D) dimensional response surface plots of the effects of operation pressure and PSA rotary valve velocity on methane recovery : fixed outlet flow rate.



(a) Two Dimensional (2D) Graph



(b) Three Dimensional (3D) Graph

**Fig. 9.** Two (2D) and Three (3D) dimensional response surface plots of the effects of operation pressure and outlet flow rate on methane recovery : fixed PSA rotary valve velocity.

Figure 5 ~ Figure 7의 결과를 통해 메탄농도에 대해 운전압력이 가장 크게 영향을 미치고 있으며, 바이오메탄 생산량, PSA Rotary Valve의 속도의 순으로 영향을 미친다. 특히 PSA 회전밸브 속도는 영향이 매우 낮다.

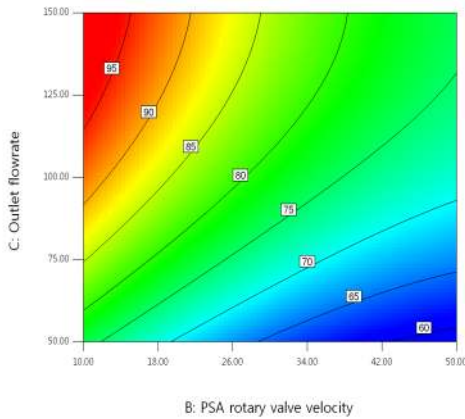
3-2-2 반응표면곡선을 통한 메탄회수율 특성 분석

Figure 8은 바이오메탄 생산량(Outlet Flow Rate)이 일정할 때 운전압력과 PSA 회전밸브 속도의 변화에 따른 메탄회수율 변화에 대한 반응표면도이다. Figure 8를 보면 PSA 회전밸브 속도가 증가할수록 메탄회수율이 감소한다. PSA 회전밸브 속도는 흡착탑의 탈착시간을 결정하는 운전인자로서 탈착시간이 증가할수록 이산화탄소뿐만 아니라 메탄도 동시에 배

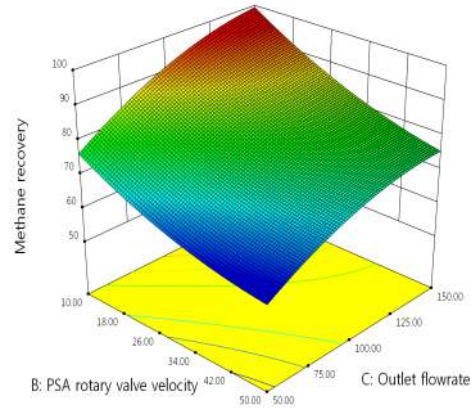
출되기 때문에 탈착시간이 증가할수록 메탄회수율이 감소하게 된다. 하지만 운전압력의 변화에 따른 메탄회수율은 거의 변화하지 않았다. 운전인자가 메탄회수율에 미치는 영향을 보면 PSA Rotary Valve의 속도가 운전압력보다는 크게 영향을 미치고 있고 분산분석결과 운전압력과 PSA Rotary Valve 속도에 대한 교호항의 p Value가 0.6084로서 교호효과가 낮은 것으로 나타났다.

Figure 9는 PSA 회전밸브 속도가 일정할 때 운전압력과 바이오메탄 생산량(Outlet Flow Rate)의 변화에 따른 메탄회수율 변화에 대한 반응표면도이다. Figure 9를 보면 바이오메탄 생산량이 증가할수록 메탄회수율은 증가한다. 바이오메탄 생산량은 흡착탑의 체류시간을 결정짓는 운전인자로서 생산량이 증가하



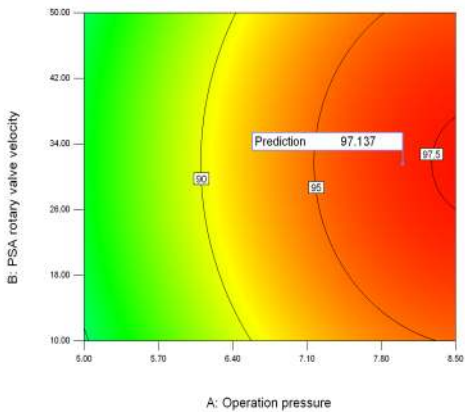


(a) Two Dimensional (2D) Graph

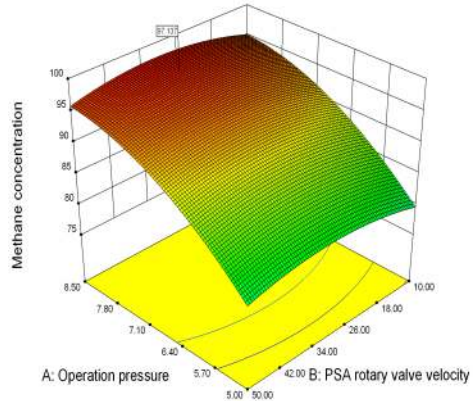


(b) Three Dimensional (3D) Graph

**Fig. 10.** Two (2D) and Three (3D) dimensional response surface plots of the effects of PSA rotary valve velocity and outlet flow rate on methane recovery : fixed operation pressure.

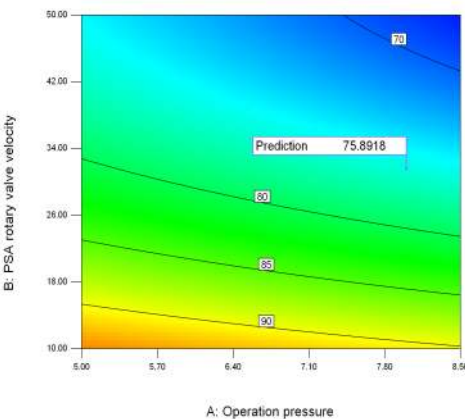


(a) Two Dimensional (2D) Graph

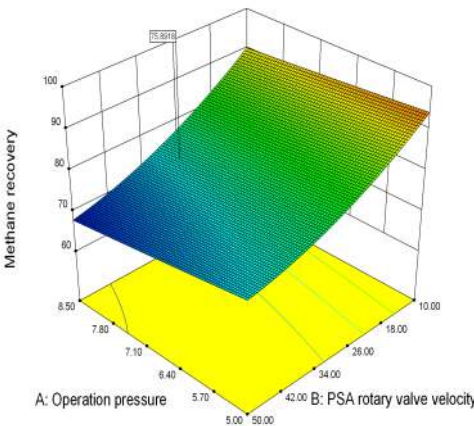


(b) Three Dimensional (3D) Graph

**Fig. 11.** Two (2D) and Three (3D) dimensional response surface plots of methane concentration for optimization : fixed outlet flow rate = 100Nm<sup>3</sup>/hr, fixed operation pressure = 8.0bar.



(a) Two Dimensional (2D) Graph



(b) Three Dimensional (3D) Graph

**Fig. 12.** Two (2D) and Three (3D) dimensional response surface plots of methane recovery for optimization : fixed outlet flow rate = 100Nm<sup>3</sup>/hr, fixed operation pressure = 8.0bar.

게 됨에 따라 바이오가스의 체류시간이 감소하게 되어 이산화탄소 탈착 시 메탄의 손실이 작아지면서 메탄회수율은 증가하지만 Figure 6과 같이 메탄순도는 낮아지게 된다. 그리고 운전압력의 변화에 따른 메탄회수율은 거의 변화하지 않는다. 운전인자가 메탄회수율에 미치는 영향을 보면 바이오메탄 생산량이 운전압력보다는 크게 영향을 미치고 있고, 분산분석결과 운전압력과 바이오메탄 생산량에 대한 교호항의 p Value가 0.7313으로서 교호효과가 낮은 것으로 나타났다.

Figure 10은 운전압력이 일정할 때 PSA 회전밸브 속도와 바이오메탄 생산량(Outlet Flow Rate)의 변화에 따른 메탄회수율 변화에 대한 반응표면도이다. Figure 10을 보면 PSA 회전밸브 속도가 증가할수록 메탄회수율이 감소하고, 바이오메탄 생산량은 증가할수록 메탄회수율이 증가한다. PSA 회전밸브 속도와 바이오메탄 생산량의 변화에 따라 상호 영향을 미쳐 메탄회수율을 변화시킨다. 이것을 통해 운전압력과 바이오메탄 생산량의 교호효과가 높다는 것을 확인할 수 있다. 이러한 결과는 분산분석결과에서도 운전압력과 바이오메탄 생산량에 대한 교호항의 p Value가 0.3191로서 다른 운전인자의 p value보다 낮은 값을 나타냈으며, 상대적으로 교호효과가 높은 것으로 나타났다.

Figure 8 ~ Figure 10의 결과를 통해 메탄회수율에 대해 PSA 회전밸브 속도가 가장 크게 영향을 미치고 있으며, 바이오메탄 생산량, 운전압력의 순으로 영향을 미친다.

### 3.3 이산화탄소/메탄 분리공정의 최적운전조건 도출

이산화탄소/메탄 분리공정을 통해 생산된 바이오메탄은 후단 공정인 바이오메탄액화공정으로 인입시켜 액화바이오메탄을 생산할 것이다. 액화바이오메탄을 생산하기 위해서는 압력이 8.0bar인 바이오메탄 100Nm<sup>3</sup>/hr가 필요하다. 반응표면모형을 통해 메탄농도와 메탄회수율을 최대화하여 액화바이오메탄을 생산하기 위한 최적운전조건을 도출하였다. 최적 운전조건을 도출한 결과 Figure 11과 Figure 12와 같이 운전압력이 8.0bar이고, 바이오메탄 생산량이 100Nm<sup>3</sup>/hr이고, PSA Rotary Valve 속도가 31.55RPM일 때 바이오메탄의 메탄농도와 메탄회수율을 최대화할 수 있었다. 최적 운전조건일 때 바이

오메탄의 메탄농도는 97.13%이고, 메탄회수율은 75.89%이다.

## 4. 결론

혐기성소화조에서 발생한 바이오가스를 이산화탄소/메탄 분리공정을 통해 바이오가스의 에너지효율과 경제적 가치를 높일 수 있는 바이오메탄을 생산하기 위한 최적 운전조건을 Box-Behnken 설계법을 도출하였다.

- 1) 반응표면 분석을 통해 종속변수인 메탄농도와 메탄회수율에 대한 반응표면모델식을 도출하였다.

$$\begin{aligned} \text{메탄농도}(Y_1) = & 43.932882 + 14.897347 X [A] + \\ & 0.321125 X [B] - 0.23965 X [C] - \\ & 2.791418 \times 10^{-16} X [AB] + 0.046 X [AC] + \\ & 0.000225 X [BC] - 1.116735 X [A^2] - \\ & 0.005425 X [B^2] - 0.001278 X [C^2] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{메탄회수율}(Y_2) = & 63.499464 - 0.748571 X [A] \\ & -0.689857 X [B] + 0.615171 X [C] - 0.021429 \\ & X [AB] - 0.005714 X [AC] - 0.0015 X [BC] \\ & + 0.034286 X [A^2] + 0.007763 X [B^2] - \\ & 0.001658 X [C^2] \end{aligned}$$

분산분석을 통해 반응표면모델의 적합성을 검증한 결과 각 모델의 p Value가 0.05 이하로서 유의성이 매우 높게 나타났으며, 결정계수(R<sup>2</sup>)는 0.9788, 0.9710이었다. 이러한 분석결과 도출된 반응표면모델식의 적합성과 신뢰성이 높다.

- 2) 이산화탄소/메탄분리공정의 특성을 보면 메탄농도에 대해 운전압력이 가장 크게 영향을 미치고 있으며, 바이오메탄 생산량, PSA 회전밸브 속도의 순으로 영향을 미친다. 메탄회수율에 대해서는 PSA 회전밸브 속도가 가장 크게 영향을 미치고 있으며, 바이오메탄 생산량, 운전압력의 순으로 영향을 미친다.
- 3) 바이오메탄으로 액화바이오메탄을 생산하기 위한 운전조건인 운전압력이 8.0bar, 바이오메탄 생산량이 100Nm<sup>3</sup>/hr일 때의 최적 운전조건을

도출한 결과 PSA 회전밸브 속도가 31.55RPM 일 때 바이오메탄의 메탄농도와 메탄회수율을 최대화할 수 있었고, 이때의 바이오메탄의 메탄 농도는 97.13%이고, 메탄회수율은 75.89%이다.

## 사사

본 사업은 지식경제부 신재생에너지 기술개발사업의 일환으로 수행된 “바이오가스 액화공정을 통한 L NG 생산 및 CO<sub>2</sub> 회수기술”(과제번호: 2007NBI02P0 100002008)에 관한 연구의 결과입니다.

## References

1. 에너지경제연구원, “주요국 신재생에너지 정책 동향 및 그린에너지 산업, 기술개발 전략분석의 시사점”, (2010).
2. International Energy Agency, "World energy outlook 2010", (2010).
3. International Energy Agency, "Energy technology perspectives 2010", (2010).
4. Magali, A.D. and Maria, J. M-S.: "U. S. state policies for renewable energy : context an effectiveness", Energy Policy, 39, 2273-2,288 (2011).
5. Lund, P.D.: "Effects of energy policies on industry expansion in renewable energy", Renewable Energy, 34, 53-64 (2009).
6. Ryckeboosch, E. Drouilon, M. and Vervaeren, H.: "Techniques for transformation of biogas to biomethane", Biomass and Bioenergy, 35, 1,633-1,645 (2011).
7. Petersson, A. and Wellinger, A.: "Biogas upgrading technologies - developments and innovations", IEA Bioenergy, (2009).
8. Alonso-Vicario, A. Ochoa-Gomez, J.R. Gil-Rio, S. Gomez-Jimenez-Aberasturi, O. Ramirez-Lopez, J. Torrecilla-Soria, C.A. and Dominguez, A.: "Purification and upgradng of biogas by pressure swing adsorption on synthetic and natural zeolites", Microporous and Mesoporous Materials, 134, 100-107, (2010).
9. Montanari, T. Finocchio, E. Salvatore, E. Garuti, G. Giordano, A. Pistarino, C. and Busca, G.: "CO<sub>2</sub> separation and landfill biogas upgrading : A comparion of 4A and 13X zeolite adsorbents", Energy, 36, 314-319 (2011).
10. Liu, X. Zhou, L. Fu, X. Sun, Y. Su, W. and Zhou, Y.: "Adsorption and regeneration study of the mesoporous adsorbent SBA-15 adapted to the capture/separation of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub>", Chemical Engineering Science, 62, 1101-1110 (2007).
11. Jeong G. T. Kim D. H. and Park D.H.: "Response surface methodological approach for optimization of free fatty acid removal in feedstock", Applied Biochemistry and Biotechnology, 137, 583-593 (2007).
12. Jeong G.T. and Park D.H.: "Response surface methodological approach for optimization of enzymatic synthesis of sorbitan methacrylate", Enzyme and Microbial Technology, 39, 381-386 (2006)
13. Molinuevo-Salces, B. Garcia-Gonzalez, M.C. Gonzalez-Fernandez, C. Cuetos, M.J. Moran, A. and Gomez, X.: "Anaerobic co-digestion of livestock wastes with vegetable processing wastes : A statistical analysis", Bioresource Technology, 101, 9479-9485 (2010)
14. Mohammed, J.K. Bashir, H.A.A., Mohd, S.Y., and Mohd, N.A.: "Application of response surface methodology (RSM) for optimization of ammoniacal nitrogen removal from semi-aerobic landfill leachate using ion exchange resin", Desalination, 254, 154-161 (2010).
15. Mua, Y. Zheng, X.J. and Yu, H.Q.: "Determining optimum conditions for hydrogen production from glucose by an anaerobic culture using response surface methodology (RSM)", International journal of hydrogen energy, 34, 7959-7963 (2009).
16. Cho, I.M. Park, J.H. Kim, Y.G. and Lee,

- H.K.: "Optimization of photocatalytic degradation condition for dying wastewater using response surface method", Journal of Korean Society on Water Quality, 19, 257-270 (2003).
17. Song W.Y. and Chang, S. W.: "The study of statistical optimization of NDMA treatment using UV-process", Journal of Korean Society on Water Quality, 25, 96-101 (2009).
18. Arslan-Alaton, I. Turelia, G. and Olmez-Hancia, T.: "Treatment of azo dye production wastewaters using Photo-Fenton-like advanced oxidation processes: Optimization by response surface methodology" Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 202, 142- 153, (2009).
19. Belmabkhout, Y. and Sayari, A.: "Adsorption of CO<sub>2</sub> from dry gases on MCM-41 silica at ambient temperature and high pressure. 2: Adsorption of CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> binary mixtures", Chemical Engineering Science, 64, 3729-3735 (2009).