

DME 합성을 위한 고압 유류가스 분리용 Membrane 시스템 개발

김학은^{1†} · 배명원¹ · 이상진¹ · 하성용² · 이충섭² · 모용기³

¹한국가스기술공사, ²에어레인, ³한국가스공사 연구개발원

Development of High Pressure Membrane-Based Associated Gas Separation System for DME Synthesis

HACKEUN KIM^{1†}, MYONGWON BAE¹, SANGJIN LEE¹, SEONGYONG HA², CHUNGSEOP LEE²,
YONGGI MO³

¹KOGAS-Tech. 1227, Deadeok-daero, Yuseong-gu, Daejeon, 305-506, Korea

²AIRRANE Co., Ltd. 217-2, Sinsung-Dong, Yuseong-gu, Daejeon, 305-805, Korea

³KOGAS R&D Division. 960, Incheonsinhang-daero, Yeonsu-gu, Incheon, 406-840, Korea

Abstract >> The objective of this study is to develop a gas pro-treatment system for DME synthesis, wherein this system separates CO₂ from Flaring gas as Membrane, in order to save raw material (CH₄) cost of DME.

In this study, hollow fiber membrane is developed, which is able to separate high-pressure gas, supported by polysulfone and coated with amorphous fluorinated polymer. Throughout the evaluation of the membrane's separation characteristics, the membrane is applied to this system. The membrane is designed by 2 stages for over 90% removal rate of CO₂ and over 90% recovery rate of CH₄. The bench scale of pro-treatment system is developed as 25 Nm³/hr.

Key words : Gas Separation(가스분리), Membrane(분리막), Polysulfone(폴리술폰), 디메틸에테르(DME), Flaring gas(수반가스)

1. 서 론

DME(dimethyl ether)는 산소를 중심으로 메틸기 두 개가 결합한 ether 계열의 가장 간단한 화학물질로 다양한 원료(천연가스, 석탄, CBM, Biomass 등)로부터 제조가 가능한 연료이다. 또한 물리·화학적 성질이 LPG와 유사하여 LPG 인프라를 사용할 경우 시장접근이 매우 용이하며 세탄가가 높아(55~60) 디젤연료 대체 청정연료로도 각광을 받고 있다.

다양한 원료로 생산되는 DME는 원료의 공급비용,

전처리 기술의 적용, 공정 단순화 등 다양한 개발인자가 추가되거나 생략되어 경제성이 달라지므로 다양한 설계기술 개발이 필요하다. 특히 유류가스 중 하나인 Flaring 가스로부터 DME를 합성하는 기술을 개발하여 원료가스의 공급비용을 절감하고자 한다.

Flaring 가스는 일반적으로 원유에 수반해서 지하에서 산출되는 천연가스를 연소 시키는 것을 의미한다. Flaring 가스가 연소되면서 배출하는 CO₂의 양은 전 세계에서 에너지원에서 배출되는 CO₂ 량의 약 2%를 차지하고 있으며, 년 간 약 3.61억톤을(2008년 기준) 배출하고 있어, 경제적 측면뿐 아니라 환경적 측면에서도 청정연료의 원료로 적합하다.

본 연구에서는 DME 플랜트의 분리공정을 대상으

† Corresponding author : hackun@kogas-tech.co.kr

Received : 2014.10.01 in revised form 2015.01.26 Accepted: 2015.02.28

Copyright © 2015 KHNES

로 Flaring가스에서 CO₂를 선택적으로 분리할 수 있는 고분자 재질을 선정하고 Flaring 가스의 발생하는 압력을 감안하여 3MPa 이상의 고압에서도 분리가 가능한 복합 분리막을 제조하고 이를 이용 CO₂분리 성능을 평가하여 실제 공정에 대한 적용가능성을 검토하고자 한다.

2. 중공사 분리막 기술개발

2.1 모사가스 조성 선정

Flaring 가스는 일반적으로 메탄, 에탄, 프로판, 부탄과 같은 탄화수소류(Hydrocarbon) 가스 및 질소, 이산화탄소, 황화수소로 구성되어있다. CH₄의 경우 적게는 40%~90%로 발생하는 지역에 따라 넓은 조

Table 1 Composition of Flaring Gas (A typical gas-field)

Gas Composition (mol.%)	Russia	Nigeria	Colombia	Argentina
CH ₄	81.8	80	43	48
C ₂ H ₆	6.8	7	7	2.4
C ₃ H ₈	7.5	5.3	9	1
C ₄ H ₁₀	1	3.2	6	1.1
N ₂	1.9	2	7	1.5
CO ₂	1	2.5	28	46
Total	100	100	100	100

Table 2 Composition of Sample Flaring Gas

Sample Flaring Gas		Product Gas (DME Feed) (Hydrocarbon Section)
Component	Composition (mol.%)	
CH ₄	85.7	Recovery rate : > 90%
C ₂ H ₆	5.5	
C ₃ H ₈	2.2	
C ₄ H ₁₀	1.2	
C ₅ H ₁₂	0.4	
CO ₂	4.7	< 1%
N ₂	0.3	
H ₂ S	28ppm	< 3ppm
Total	100	

성분포를 가진다. 각 나라별로 조사된 Table 1의 Flaring 가스의 조성으로부터 Table 2의 모사가스 조성을 결정하였다. DME 원료로 사용하기 위해 결정된 조성의 모사가스에서 CO₂ 1%이하 및 H₂S 3ppm 이하, Hydrocarbon은 최대 회수하여 Tri-reforming을 통해 DME를 생산하고자 한다.

2.2 중공사 분리막 개발

2.2.1 분리막 소재의 선정

CO₂/Hydrocarbon 분리용 소재는 Hydrocarbon 선택적인 소재와 CO₂ 선택적인 소재가 있으며, 본 연구에서는 CO₂ 선택적인 무정형 불소계 고분자 소재를 사용하여 CO₂를 투과시켜 제거하고 잔류물(Retentate)에 Hydrocarbon을 생산하는 방법을 적용하였다. CO₂는 고분자와 액체에 대해 더 높은 응축성으로 인해 전형적인 가벼운 기체(H₂, He 등)보다 더 높은 용해도를 나타낸다. 무정형 불소계 고분자 소재에서 상대적인 분자크기 차이에 근거하여 CO₂ 확산도는 CO, CH₄ 그리고 Hydrocarbon보다 높다.

코팅물질은 CO₂ 투과도가 높고 CO₂/Hydrocarbon 선택도가 높으며 Hydrocarbon에 대한 내화학성이 우수해야하기 때문에 무정형 불소계 고분자 소재 선정하였고 그 화학구조식을 Fig. 1에 나타내었다.

2.2.2 고압용 중공사 복합막 개발

지지체는 복합막의 기계적 강도를 유지하며 선택층을 통과한 투과물이 하부저항을 최소한으로 받으

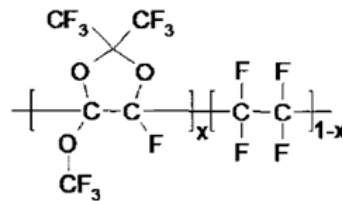


Fig. 1 Structure of amorphous fluorinated polymer

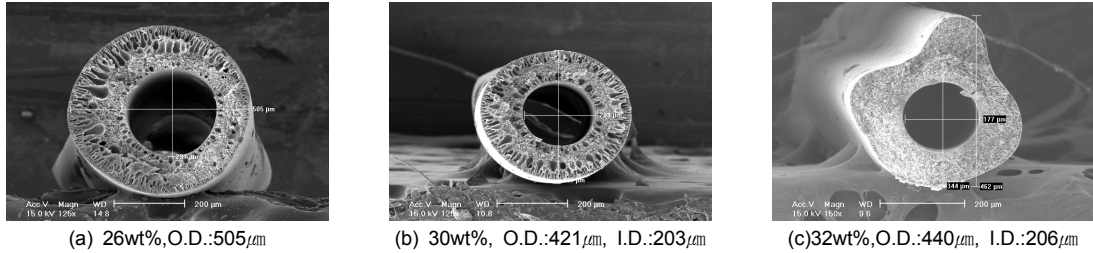


Fig. 2 Hollow fiber membranes by coating solution's concentration

며 투과 되도록 하는 역할을 하게 되며 투과저항이 작고 내화확성이 높은 것이 요구된다.

Flaring 가스의 전처리 공정에서의 운전압력은 약 3MPa로 중압용 중공사막 모듈은 내압성이 낮아 적용이 어렵다. 운전압력 3MPa에 적용할 수 있는 중공사막의 개발을 위해 고압 중공사막 제조용 노즐의 설계가 선행 되어야 한다. 고압용 중공사막 노즐은 중공사막 방사 시 도프용액(Dope solution)의 유량을 크게 하여 중공사막 두께를 증가시키고 연신 공정 후에도 중공사막의 두께가 50μm 이상이 되도록 설계하였다. 고점도의 도프용액이 10m/min의 방사선속도로 방사 시 발생하는 압력으로 인해 중공사막이 회전방사가 되는데 이를 최소화하기 위하여 중심부 니들 길이를 일정 길이 이상 설계하여 방사 조건을 개선하였다.

2.2.2.1 도프용액 농도에 따른 고압용 중공사막 제조

고분자 폴리술폰의 함량 및 방사조건에 변화를 주어 외경 300μm이하, 두께 약 80μm인 고압용 중공사막을 개발하기 위한 연구를 진행하였다.

고분자 폴리술폰의 함량을 26wt%~32wt%로 변화를 주어 실험을 진행한 중공사막의 형태와 크기를 Fig. 2에 나타내었다. 26wt% 도프용액을 중압용 중공사막 방사 조건과 동일한 방법, 0.6/0.2mm 노즐로 제조한 결과 외형이 일정한 원형을 이루지 못해 고분자의 함량을 높여 30wt%의 도프용액으로 실험을 진행하였다. 외경을 줄이기 위해 도프의 토출속도를

Table 3 Gas permeability of membrane by coating solution's concentration (Feed Pressure : 0.5 MPa)

Concentration of Dope solution	Gas permeability		Selectivity
	N ₂ (ccm)	O ₂ (GPU)	α(O ₂ /N ₂)
26wt%	5.11	23.5	4.6
30wt%	1.51	10.3	6.8
32wt%	3.67	8.8	2.4

※ GPU = 10⁻⁶×cm³/cm²·sec·cmHg

감소하며 실험을 진행한 결과 외경 421μm, 두께가 109μm인 중공사막이 제조되었으며 도프의 양과 보어의 토출량에 따라 중공사막의 외경과 내경을 조절할 수 있었다. 고분자의 함량을 32wt%로 높이고 토출속도를 줄여 실험한 결과 높은 고분자 점도로 인하여 상분리 속도가 늦어지고 중공사막의 마크로 기공이 현저히 줄어들어 중공사의 외형이 원형을 이루지 못하였다.

도프용액 농도별 제조된 중공사막의 기체투과도 시험 결과인 Table 3에서 30wt% 도프용액으로 제조한 중공사막의 O₂/N₂ 투과도 결과 산소 투과 10GPU, 선택도 6.8의 높은 결과를 얻었다. CO₂ 및 고압 테스트 결과 3MPa까지 일정하게 유량이 증가하였으며, 3MPa에서 30분간 유지하는 동안 투과도의 변화도 없었고 고압 테스트 후 막의 변형 없이 원상태를 유지하였다. 따라서 고압용 중공사 제조에 있어서 30wt%의 고분자 용액이 가장 적합하다고 판단된다.

2.2.2.2 노즐 변경에 따른 고압용 중공사막 제조

도프의 비율이 높을 때는 상전이가 늦게 되고, 중

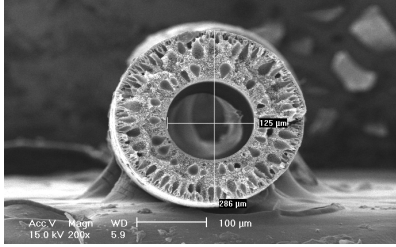


Fig. 3 Hollow fiber membrane manufactured by 30wt% coating solution (Using 0.4/0.2mm Nozzle) O.D. : 286 μ m, I.D. : 125 μ m

Table 4 Gas permeability of membrane by nozzle size (Feed Pressure : 0.5 MPa)

Nozzle Size	Gas permeability		Selectivity
	N ₂ (GPU)	O ₂ (GPU)	α (O ₂ /N ₂)
0.6/0.2mm	1.51	10.3	6.8
0.4/0.2mm	1.19	8.0	6.7

Table 5 High-Pressure Testing (N₂) of membrane by nozzle size

Data	Nozzle Size		
	0.6/0.2mm	0.4/0.2mm	
Selectivity α (CO ₂ /N ₂)	29.26	33.4	
Gas permeability (GPU)	10 bar	1.66	1.32
	15 bar	1.58	1.31
	20 bar	1.61	1.30
	25 bar	1.56	1.29
	30 bar	1.55	1.27

공사막이 원형을 이루지 못하기 때문에 도프의 비율을 줄이기 위하여 노즐의 크기를 0.4/0.2로 줄이고, 상전이 되는 시간을 늘려 중공사막을 제조하였고 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 제조된 중공사막은 원형을 이루고 있으며, 외경이 300 μ m 이하, 내경이 150 μ m 이하로 막 두께가 약 75~80 μ m인 중공사막이 제조되었다.

0.6/0.2mm 노즐로 제조한 중공사막과 0.4/0.2mm 노즐로 제조한 중공사막의 10bar~30bar로 압력 변화를 주며 시험한 기체투과도 결과를 Table 4, 5에 나타내었다. 중압용 중공사막의 O₂/N₂의 선택도 5.61, CO₂/N₂의 선택도 31.27과 비교하여 고압용 중공사막

의 O₂/N₂의 선택도는 6.7로 높게 나타났으며 CO₂/N₂의 선택도도 30 이상 측정되었다. 고압 테스트 결과 3MPa까지 일정하게 유량이 나타났으며, 고압 테스트 후 막의 변형 없이 원상태를 유지하였다.

2.2.2.3 고압용 중공사 복합막 모듈

30wt%의 고분자 폴리술폰 용액을 0.4/0.2mm 노즐로 방사하여 제조한 고압용 중공사막 지지체 위에 무정형 불소계 고분자 5wt% 코팅용액으로 코팅한 복합막을 제조하고 3,800가닥씩 묶어 하우징에 장착하고 양끝을 에폭시수지로 고정하였다. 이때 중공사막의 유효면적은 6,443cm²이다.

3. 분리막의 기체투과도 특성

3.1 기체투과도 측정 방법

막분리 공정에서 혼합가스의 분리를 위한 공정변수는 분리막 모듈 단수, Stage cut, 운전압력, 운전온도, 생산가스의 농도, Hydrocarbon의 회수율, 불순물 제거율, Recycle ratio 등이 있다. Stage cut은 혼합가스의 분리에 있어 매우 중요한 변수로 일정한 운전온도와 운전 압력 하에서 식 (1)로 정의되며, 분리막 모듈에 공급되는 가스량 중의 투과 가스량의 비율을 나타낸다.

$$Stage\ cut = \frac{Flow\ rate\ of\ permeate}{Flow\ rate\ of\ feed} \quad (1)$$

일정온도와 압력 하에서 분리막을 투과하지 않은 잔류 가스량을 조절하여 공급 가스량을 변화시키며 그때의 Stage cut의 값을 구한다. 이 때 각각의 Stage cut에 따른 생산 유량, 농도, 회수율, 불순물 제거율 등의 값을 구하여 공정 설계 데이터를 확보한다. 본 연구에서는 Flaring 모사가스를 제조된 중공사막 모듈을 이용하여 혼합기체 투과도 측정을 실시하였다.

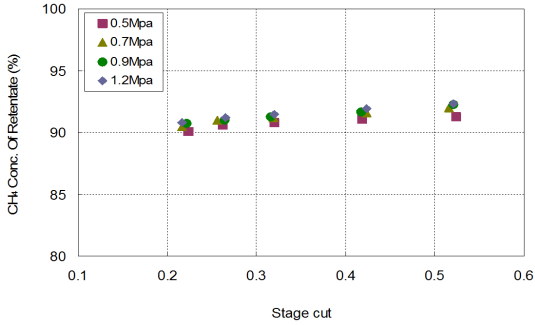


Fig. 4 The effect of stage cut on retentate CH₄ concentration (1-stage)

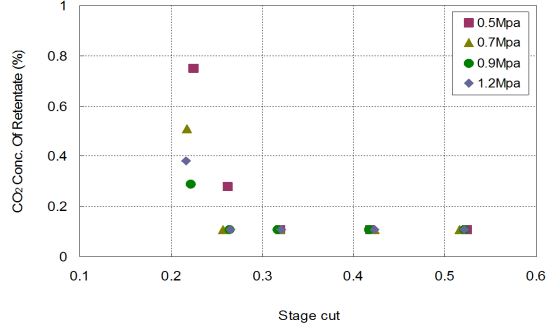


Fig. 5 The effect of stage cut on retentate CO₂ concentration (1-stage)

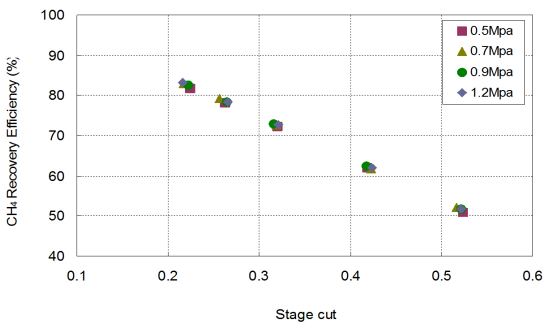


Fig. 6 The effect of stage cut on CH₄ recovery efficiency (1-stage)

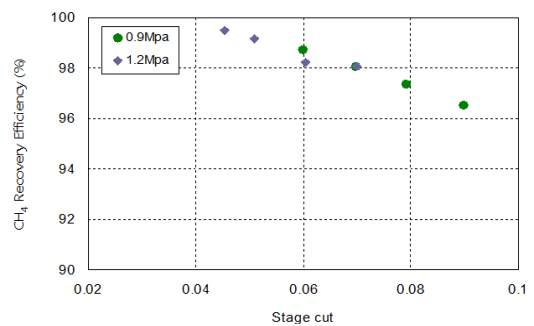


Fig. 7 The effect of stage cut on CH₄ recovery efficiency (2-stage)

3.2 기체투과특성 평가

3.2.1 중압용 증공사막 모듈의 기체투과특성 평가

본 연구에서 개발한 고압용 증공사막 모듈의 분리 성능을 평가하기 위하여 기존에 1MPa의 내구성으로 개발된 중압용 증공사막 모듈의 기체투과특성을 측정하고 고압용 증공사막 모듈과 그 분리특성을 비교 분석하고자 한다.

혼합기체의 분리막 1단 성능평가를 운전 압력, Stage cut의 변화에 따라 실시하여 생산가스의 CH₄ 및 CO₂ 농도, 각각의 회수율 등의 결과를 얻었다.

공급압력 0.5~1.2MPa에서 Stage cut에 따른 잔류 가스의 CH₄ 농도를 Fig. 4에, CO₂ 농도를 Fig. 5에 나타내었다. Stage cut이 증가함에 따라 잔류 가스의 CH₄ 농도는 90%에서 92%로 증가하고 CO₂ 농도는 0.22의 낮은 Stage cut에서도 급격히 감소하여 0.1%

까지 도달하였다. CH₄의 회수율은 Fig. 6과 같이 82%에서 51%로 급격히 감소하는 경향을 나타내었다. 이는 CO₂의 농도가 5%이하로 매우 낮기 때문에 투과속도가 빠른 CO₂가 낮은 Stage cut에서 거의 제거되고 Stage cut이 증가하면 CH₄의 투과가 상대적으로 많이 이루어져 CH₄ 회수율이 감소하며, 상기 운전조건에서 잔류 가스의 CH₄ 농도와 회수율은 압력에 따른 영향이 거의 없음을 알 수 있었다.

분리막 2단 평가에 대한 공급압력 0.9MPa, 1.2MPa에서 Stage cut에 따른 생산가스의 CH₄, CO₂ 농도를 측정하였다. Fig. 7과 같이 Stage cut이 0.04에서 0.09로 증가할수록 CH₄ 회수율 99.5%이상에서 96.5%까지 감소하고, 회수되는 가스의 CO₂의 농도는 Fig. 8과 같이 Stage cut이 증가할수록 5.9%에서 2.4%로 감소하였다.

분리막 2단 평가결과 생산가스의 CO₂ 농도를 1%

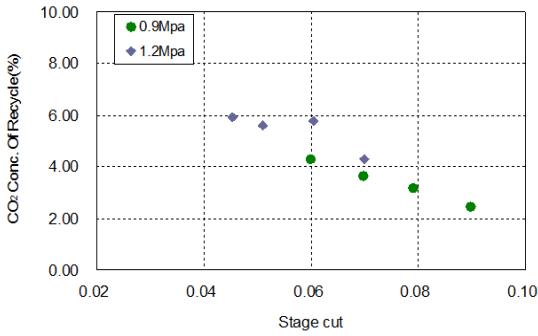


Fig. 8 The effect of stage cut on retentate CO₂ concentration (2-stage)

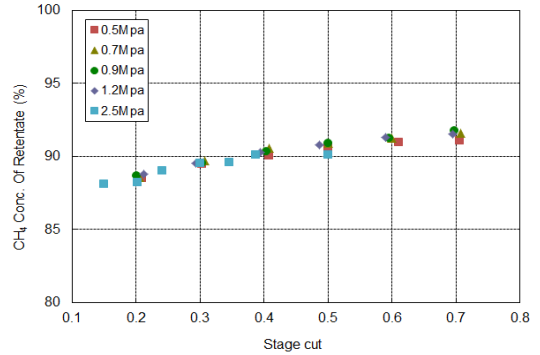


Fig. 9 The effect of stage cut on retentate CH₄ concentration of High-Pressure Membrane (1-stage)

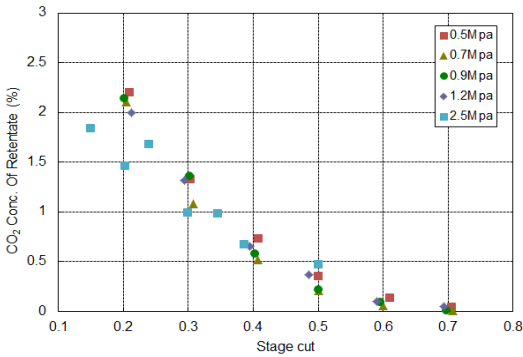


Fig. 10 The effect of stage cut on retentate CO₂ concentration of High-Pressure Membrane (1-stage)

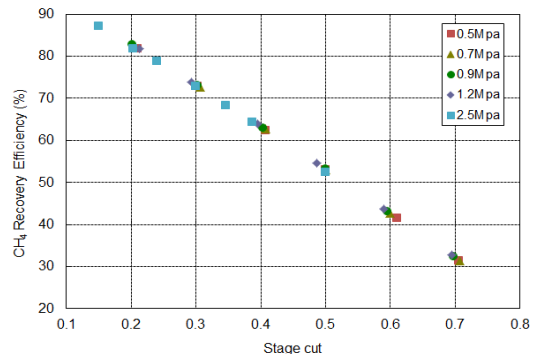


Fig. 11 The effect of stage cut on CH₄ recovery efficiency of High-Pressure Membrane (1-stage)

로 고정하였을 때 Stage cut 0.07에서 회수되는 CO₂ 농도는 공급가스와 유사한 농도를 가지며, 이 때 CH₄의 회수율은 약 98%이었다.

중압용 증공사막의 운전조건에 따른 분리막 1단 평가결과 0.5Mpa 이상의 운전압력에서 Stage cut 0.22일 때 91%의 CH₄농도, 1% 미만의 농도로 87%의 CO₂ 제거율을 나타내었고, 분리막 2단 평가결과 생산 가스의 CO₂ 농도를 1%로 고정하였을 때 Stage cut 0.07에서 회수되는 CO₂ 농도는 공급가스와 유사한 농도이고, CH₄의 회수율은 약 98%이다.

3.2.2 고압용 증공사막 모듈의 기체투과특성 평가

제조된 고압용 증공사막 모듈 1단을 이용하여 25°C, 0.5~2.5Mpa에서 Stage cut별로 혼합기체 투과성

능을 측정하여 그 결과를 Fig. 9, 10, 11에 나타내었다. Stage cut 0.15에서 0.7까지 Stage cut이 증가할수록 잔류 가스의 CH₄ 농도는 증가하고, CH₄ 회수율은 감소하며, CO₂ 농도는 급격히 감소하고 CO₂ 제거율은 증가하는 경향을 나타내고 있다.

Stage cut에서 잔류 가스의 CH₄ 농도와 CH₄ 회수율, CO₂ 농도와 CO₂ 제거율은 압력 변화 영향이 거의 없었다. Stage cut 0.35이하 모든 압력범위에서 잔류 가스의 CO₂ 농도는 1%이하의 성능을 나타내고, 이때의 CO₂ 제거율은 약 90% CH₄ 회수율은 65%이상으로 중압용 증공사막 모듈과 비교했을 때 유사한 성능을 나타냄을 확인 할 수 있었다.

2단 분리막 운전조건에 따라 생산가스의 유량, CH₄ 농도, CH₄ 회수율, CO₂ 제거율, 회수된 가스의

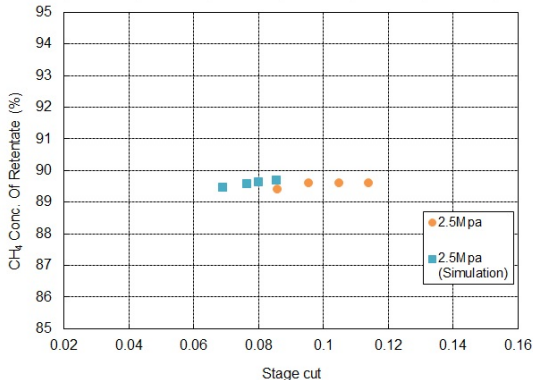


Fig. 12 The effect of stage cut on retentate CH₄ concentration of High-Pressure Membrane (2-stage)

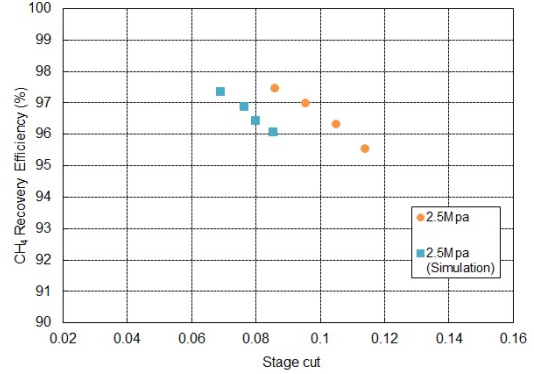


Fig. 14 The effect of stage cut on CH₄ recovery efficiency of High-Pressure Membrane (2-stage)

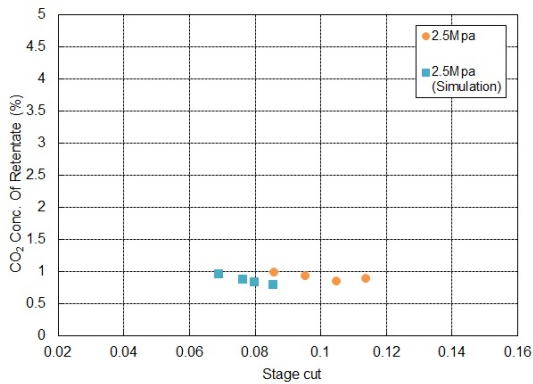


Fig. 13 The effect of stage cut on retentate CO₂ concentration of High-Pressure Membrane (1-stage)

유량, CH₄ 농도 등의 데이터를 확보하였다.

아래의 Fig. 12에서는 Stage cut에 따른 생산가스의 CH₄ 농도를 Fig. 13에서는 CO₂의 농도를 나타내었다. 1단 평가 결과와 마찬가지로 Stage cut이 증가함에 따라 생산가스의 유량은 감소하며 CH₄ 농도는 증가하는 것을 확인할 수 있었고 Stage cut 0.085에서 생산가스의 CH₄ 농도는 89%이상 CO₂농도는 1% 이하로 얻을 수 있었다. 반면 공정 모사는 Stage cut 0.07에서 생산 가스의 CO₂ 농도 1%이하로 얻을 수 있어 실험 값과 조금 다른 공정 모사 값을 얻을 수 있었다.

Fig. 14에서는 생산가스의 CH₄ 회수율을 Stage cut 과 압력에 따라 나타내었다. 분리막 2단 운전조건에

서 생산가스의 CH₄ 회수율은 정상상태의 Feed 가스 CH₄ 총량 중에 생산가스로 회수된 CH₄ 총량을 비율로 나타낸 것이다. 실험 결과에서와 Stage cut 0.086에서 0.114으로 증가함에 따라 CH₄ 회수율은 97.44에서 95.54%로 감소하는 경향을 나타내었다. 공정 모사 결과에서도 Stage cut 0.069에서 0.085으로 증가함에 따라 CH₄ 회수율은 97.35에서 96.05%로 감소하는 경향을 보여 실험값과 비슷함을 알 수 있었다.

고압용 증공사막의 운전조건에 따른 분리막 1단 평가결과 2.5Mpa에서 Stage cut 0.35에서 CO₂의 농도는 1%이하이며, 동일조건에서 CO₂ 제거율은 약 90%, CH₄ 회수율은 약 68%이다. 분리막 1단으로는 CH₄ 회수율이 낮으므로 공정 효율을 향상시키기 위해서 2단 병렬 공정을 적용하였고 분리막 2단 Stage cut 0.086에서 CH₄ 회수율 97.44%, CO₂ 농도 1% 이하를 얻을 수 있었다. 이는 중압용증공사 분리막 모듈 2단의 성능과 유사한 기체투과특성으로 개발된 고압용 증공사막 모듈의 성능을 확인 할 수 있었다.

4. 가스전처리 공정 시스템 개발

본 연구를 통하여 개발된 고압용 증공사 분리막의 혼합가스 분리 특성을 평가하였고 Flaring 가스에서 CO₂를 분리하는데 적합함을 확인하였다. 따라서 개

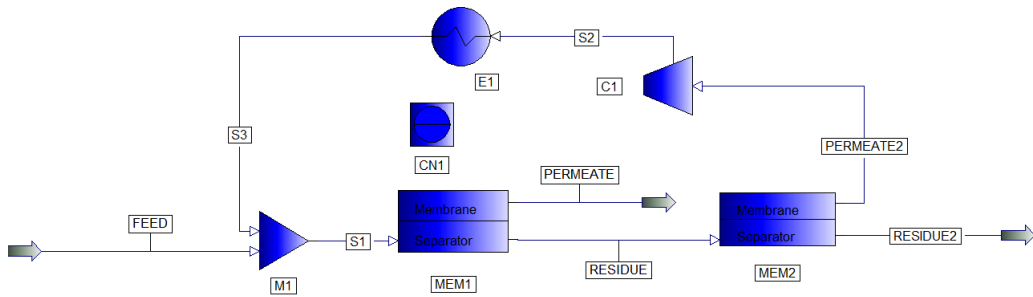


Fig. 15 The simulation of separation process



Fig. 16 25Nm³/hr bench scale system

발된 고압용 중공사막 모듈을 이용하여 컴팩트화 및 에너지 소모를 효율적으로 절감하기 위한 Bench scale (25Nm³/hr급) 분리막 공정 시스템을 개발 중이다.

25Nm³/hr Bench scale 분리막 System은 Fig. 15와 같이 분리막 2단 모듈로 가스전 전처리 System을 구성하였다. 1단은 고압용 중공사막 모듈을 적용하였으며, 운전압력은 공급압력 2.5MPa 투과압력 0.55MPa로 설계되었다. 또한, 2단에서는 중압용 중공사막 모듈을 적용하였으며, 운전압력은 공급 0.55MPa 투과압력 대기압으로 설계하였다. 시스템에 공급되는 가스는 리시버탱크에 저장 후 압력을 제어하여 시스템으로 공급한다. 또한, 생산가스의 유량제어를 위한 1단의 잔류 가스에 유량제어를 위한 제어장치를 설치하고 2단에서는 유량과 압력을 제어하기 위한 후단 압력 제어장치와 유량 제어장치를 설치하였다.

설계된 분리공정 시스템과 개발된 고압용 중공사막 복합막 모듈을 이용하여, Fig. 16과 같이 분리막 시스템을 제작하였다. 본 장비의 주요 기기인 부스터와 계장품은 방폭형으로 제작하였으며, 향후 실증운전을 통해 얻은 결과를 활용하여 최적의 상용급 가스 전처리 공정을 완성하고자 한다.

5. 결 론

본 연구에서는 Flaring 가스를 전처리하여 DME 합성 원료를 생산하기 위하여 운전압력 3MPa 이상의 내압성을 가지는 고압용 중공사막 분리막 모듈을 개발하였다. 0.4/0.2mm 크기의 고압 중공사막용 노즐을 설계하여 폴리술폰을 기반 30wt% 도프용액으로 상전환법을 이용하여 지지체를 제조한 후 ‘Hyflon AD60’을 이용하여 CO₂분리용 중공사막 복합막을 제조하였다.

- 1) 제조된 중공사막은 외경이 300 μ m 이하, 막 두께가 75~80 μ m인 원형으로 3MPa의 고압 테스트 후 막의 변형 없이 원상태를 유지하였다. 또한 O₂/N₂ 및 CO₂/N₂의 선택도를 중압용 중공사막과 비교하였을 때 O₂/N₂ 선택도는 6.7로 중압용 중공사막 (5.61)보다 높게 나타났으며 CO₂/N₂의 선택도도 30 이상으로 유사한 성능을 보였다.
- 2) 중공사막 분리막 모듈의 기체투과성을 평가하기

위해 Flaring 모사가스를 이용하여 기 개발된 중압용 모듈과 고압용 모듈의 성능을 비교하였다. 분리막 1단 평가결과 중압용 모듈은 0.5MPa 이상의 운전압력, Stage cut 0.22의 운전조건에서 최적의 분리성능을 보였으며, 고압용 모듈은 2.5MPa, Stage cut 0.35의 운전조건에서 CO₂ 제거율은 약 90%, CH₄ 회수율은 약 68%로 최적의 분리성능을 보였다.

- 3) 중압용 및 고압용 증공사막 분리막 모듈 모두 CH₄의 회수율을 높이기 위해 2단으로 분리성능 평가를 진행하였다. 중압용 2단 모듈은 Stage cut 0.07에서 98%의 최적 CH₄의 회수율을 얻었으며 고압용 2단 모듈은 Stage cut 0.086에서 CH₄ 회수율 97.44%를 얻어 중압용 2단 모듈의 성능과 유사하게 고압용 모듈이 개발되었음을 확인 할 수 있었다.
- 4) 고압용 증공사막 분리막 모듈을 제조하여 2.5MPa 압력 및 Stage cut에 따른 생산가스의 CH₄ 농도 및 회수율, CO₂ 농도 및 제거율 결과를 확보하였으며 이를 바탕으로 DME 합성 Tri-reforming 설비에 적용할 분리막 2단 모듈의 Bench Scale(25 Nm³/hr 급) 분리막 시스템을 설계하고 장치를 개발하였다.

References

1. Michael F. Farina, "Flare Gas Reduction, Recent global trends and policy considerations", GE Energy, 2011.
2. H. Koh, S. Y. Ha, S. M. Woo, S. Y. Nam, B. S. Lee, C. S. Lee, and W. M. Choi, "Separation and purification of biogas by hollow fiber gas separation membrane module", Membrane Journal, Vol. 21, No. 2, 2011, p. 177.
3. 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, Vol. 20, 2010, p. 304.
4. J. Phattaranawik, R. Jiratananon, and A. G. Fane, "Effect of pore size distribution and air flux on mass transport in direct contact membrane distillation", J. Membr. Sci., Vol. 215, 2003, p. 75.
5. Muller, Dr. Heinz-Joachim and Floyd, Elizabeth, "Modified membrane", Australian patent office AU 2002214802 B2, Vol. 7, 2002, p. 25.
6. D. L. Ellig, J. B. Althouse, and F. P. McCandless, "Concentration of methane from mixtures with carbon dioxide by permeation through polymeric films", J. Membr. Sci., Vol. 6, 1980 p. 259.