멤브레인(Membrane Journal)
Vol. 26 No. 2 April, 2016, 126-134

Print ISSN: 1226-0088
Online ISSN: 2288-7253
DOI: http://dx.doi.org/10.14579/MEMBRANE_JOURNAL.2016.26.2.126

CO_2/CH_4 분리를 위한 프로필렌카보네이트/물 흡수제 특성 평가 및 막접촉기의 적용

박 아 름 이* · 김 성 중*,** · 이 평 수* · 남 승 은* · 박 유 인*,**,†

*한국화학연구원 그린화학소재연구본부 분리막연구센터, **과학기술연합대학원대학교
(2016년 4월 11일 접수, 2016년 4월 26일 수정, 2016년 4월 26일 채택)

Evaluation of Propylenecarbonate/water Physical Absorbents and its Application in Membrane Contactors for CO_2/CH_4 Separation

Ahrumi Park*, Seong-Joong Kim*,, Pyung Soo Lee*, Seung Eun Nam*, and You In Park*,**,†**

*Center for Membrane, Advanced Materials Division, Korea Research Institute of Chemical Technology, Daejeon 34114, Korea
**University of Science and Technology, Daejeon 34114, Korea
(Received April 11, 2016, Revised April 26, 2016, Accepted April 26, 2016)

요 약: 바이오 가스로부터 바이오 메탄을 생산하기 위해 물리흡수제 특성평가 및 CO_2/CH_4흡수 연구를 진행하였고, polypropylene (PP) 중공사막 막접촉기에 적용해보았다. 물리흡수제 중 propylene carbonate (PC)는 PP 중공사막과 가장 높은 58.3° 접촉각을 보였고, 5 wt% PC를 물과 혼합할 경우 90° 이상의 접촉각이 관찰되었다. 또한 CO_2 흡수실험에서 PC/물 혼합 흡수제는 물 흡수량(0.121 mmol/g) 보다 높은 0.148-0.157 mmol/g의 흡수량을 보이며, 막접촉기에 가장 적합한 물리흡수제로 선정되었다. PC/물 혼합 흡수제를 막접촉기에 적용 후 얻어진 CO_2 제거율(98.0-97.8%)과 CH_4 순도(98.5-98.3%)는 바이오 메탄으로서 매우 높은 가능성을 보여주었다. 하지만 PC/물 혼합 흡수제의 경우에는 물 흡수제와 비교하여 성능 변화가 매우 미비하였다. 이는 물보다 우수한 PC 흡수능과 함께 그에 따른 막접촉기 탈기 막 모듈 및 시스템 개선과 공급 유량 조절을 통해 CH_4 손실 최소화 등 공정 최적화가 필요한 것으로 분석된다.

Abstract: To produce renewable biomethane from biogas, the properties of physical absorbents such as water, methanol, 1-methyl-2-pyrrolidone (NMP), poly(ethylene glycol) dimethylether (PEGDME), and propylene carbonate (PC) were studied, and PC was applied to membrane contactor systems. Among physical absorbents, PC exhibited a high contact angle of 58.3° on polypropylene surface, and a PC/water mixture (5 wt%) increased the contact angle to 90°. Furthermore, the PC/water mixture presented higher CO_2 absorption capacities (0.148-0.157 mmol/g) than that of water (0.121 mmol/g), demonstrating a good property as an absorbent for membrane contactors. Actual operations in membrane contactors using the PC/water mixture resulted in CO_2 removal of 98.0-97.8% with biomethane purities of 98.5-98.3%, presenting a strong potential for biogas treatment. However, the PC/water mixture yielded moderate improved in CO_2 removal and methane recovery, as compared with water in the membrane contactor operation. This is originated from insufficient desorption processes to reuse absorbent and low CO_2 flux of the PC/water absorbent. Thus, it is requiring optimizations of membrane contactor technology including development of absorbent and improvement of operation process.

***Keywords**: hollow fiber, gas separation, CO_2, CH_4, membrane contactor*

†Corresponding author(e-mail: yipark@krict.re.kr, http://orcid.org/0000-0003-3103-5962)

1. 서 론

바이오 가스는 기존의 화석연료를 대체할 수 있는 신재생 에너지원으로서 천연가스와 물리/화학적 특성이 매우 유사하다. 바이오 가스 정제 공정을 통하여 생산되는 바이오 메탄은 산업, 가정, 자동차 등 다양한 분야에 활용할 수 있으며, 지난 10년간 그 수요가 증가해왔다[1-3]. 하지만 혐기성 소화에 의해 생산되는 바이오 가스에는 지구 온난화를 유발하는 다량의 이산화탄소를 포함하고 있으며, 바이오 메탄의 발열량을 감소시킨다. 따라서 효율적으로 바이오 메탄을 사용하기 위해서는 온실 가스인 이산화탄소를 제거하는 분리/정제 공정이 반드시 필요하다[4-6]. 또한 바이오 메탄은 파이프라인이나 가스 실린더를 통한 수송이 용이하지만, 이산화탄소 및 극소량의 황화수소, 수증기 등을 제거한 후에 가능해진다[7-9].

바이오 가스의 주성분인 CO_2/CH_4 분리를 위해 흡수법, 초저온 냉동법, 분리막 등 다양한 기술들이 개발되어 왔다[10-13]. 그중에서도 화학 흡수법은 높은 분리 효율을 가지고 있어 많은 연구가 진행되어 왔다. 그러나 에너지 소비율이 높고 범람(flooding), 동조(channeling), 형성(forming)과 같은 운영 한계의 문제를 가지고 있다[14]. 반면에, 분리막 기술은 에너지 효율이 높고 공정의 단순함 때문에 기존 흡수법을 대체하는 기술로 주목 받고 있다[15]. 하지만 분리막을 바이오 가스 분리 공정에 적용하기 위해서는 낮은 투과량 및 CH_4 손실 문제를 극복해야 하고, 불순물 전처리 과정이 필요하다는 단점이 있다. 막접촉기는 흡수법과 분리막의 장점이 합쳐진 기술로서, 다공성 치밀막을 경계로 기체(기상)와 흡수제(액상) 사이에서 흡수 차이에 의해 분리 성능이 결정된다[3]. 이러한 분리법은 기존 분리공정과 비교하여 높은 접촉 면적, 조밀한 배열, 소규모 장치 구조, 작동 용이성 등의 장점을 가진다. 실제로 200-500 m^2/m^3의 비표면적을 가지는 종래의 접촉기와 비교하여 막접촉기는 500-5000 m^2/m^3의 매우 높은 비표면적을 가지고 있다. 더욱이 분리막에서 요구되는 전처리 과정이 없이 막접촉기 운용이 가능하기 때문에 효율적인 바이오 가스 분리가 가능하다[2,10,14,16].

막접촉기에서 흡수제는 분리 성능을 결정하는 중요한 인자로서 많은 연구자들에 의해 연구되어왔다. 대표적으로 막접촉기에 사용되는 흡수제는 이산화탄소를 흡수하는 방식에 따라서 화학흡수제, 물리흡수제 구분된다. 화학흡수제는 CO_2와 화학적 결합을 통하여 흡수하며, 높은 CO_2 흡수율 및 CO_2 처리량을 보여준다[1,17]. 하지만 물리적인 용해를 통해서 이산화탄소를 흡수하는 물리흡수제와 비교하여 볼 때 흡수제 재생을 위해 많은 비용과 시스템이 요구되며, 고온 및 감압을 이용한 탈기 공정 중 증발을 통하여 상당량의 흡수제가 손실되는 문제점이 있다[3,18]. 반면에, 물, 프로필렌 카보네이트(PC), 메탄올 등과 같은 물리흡수제는 CO_2 제거 효율이 높지 않지만 재생이 용이하다는 장점이 있다. 또한 화학성 활성이 높은 화학흡수제와 달리 막접촉기에 사용되는 대부분의 고분자 분리막을 변형시키지 않는다는 장점이 있어 막접촉기 적용 연구도 꾸준히 진행되고 있다[19,20]. Boributh et al.[21]은 물리흡수제로서 물을 사용하여 CO_2 흡수를 위해 수치적 모델을 세우고, 젖음성, 흡수량, 물질 전달 계수를 보고하였다. Bara et al.[22]은 CO_2/CH_4 분리를 위해 물리흡수제로서 알킬이미다졸을 연구하였으며, PEGDME, PC, NMP, 메탄올 등과 같은 다양한 물리흡수제와 함께 물리적 특성을 비교 분석하였다. Dindore et al.[19]은 물리흡수제로서 PC가 분리막과 막접촉기 시스템에 미치는 영향을 연구하였다. 대부분의 물리흡수제를 통한 막접촉기 연구들은 흡수제를 재생하고 흡수공정으로 순환시키기 위한 탈기 공정은 일반적으로 보고하고 있지 않다.

본 연구에서는 막접촉기를 이용한 바이오 가스 정제 및 95% 이상의 CH_4 순도를 갖는 바이오 메탄 생산을 목적으로 하였다. 현재까지 막접촉기를 이용한 바이오 가스 분리 공정 연구들을 살펴보면, CH_4 분리 및 회수에 관한 연구가 부족한 실정이다. Atchariyawut et. al.[23]은 화학흡수제를 흡수제로 사용하여 막접촉기를 이용한 CO_2/CH_4 분리 가능성을 연구하였고, 100% CH_4 회수율을 보이며 CH_4 손실이 없다고 보고하였다. Vogler et. al.[6]은 물리흡수제로서 물과 함께 Liqui-Cel® 분리막을 사용하여 98 vol% 이상의 CH_4 순도를 가지는 바이오 메탄 분리를 진행하였다. 하지만 CH_4 회수율 및 순도와 관련된 결과 보다는 CO_2 유량 및 제거율에 중점을 두었다. CH_4 분리 및 탈기 공정에 관한 연구는 실제 바이오 가스 정제를 위한 막접촉기 가능성을 평가하는데 필수적이다. 따라서 본 연구에서는 이를 평가하기 위해 흡수 및 탈기 모듈이 설치된 막접촉기를 제작하였고, 다양한 물리흡수제의 비교 및 분석을 통해 실제 막접촉기 공정에 적용하였다. 그리고 CO_2 유량과 함께 retentate 측에서의 CH_4 회수율과 순도에 관한 연구를 통해 상업용 바이오 메탄 생산 가능성을 평가하였다.

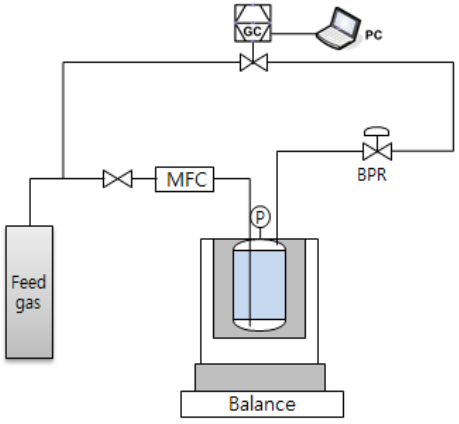


Fig. 1. A Schematic diagram of gas absorption instruments.

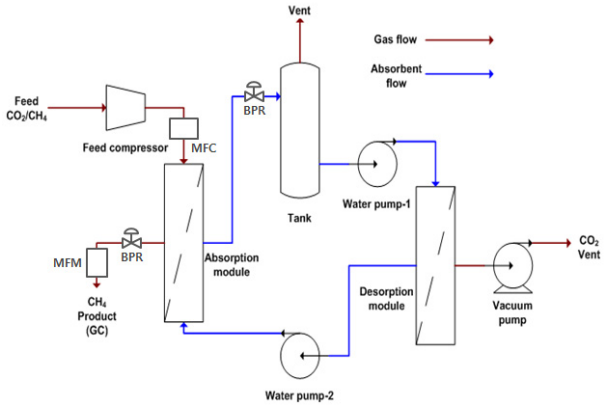


Fig. 2. A schematic diagram of the membrane contactor system for absorption-desorption processes.

2. 실 험

2.1. 재료 및 시약

물리흡수제로서 1-methyl-2-pyrrolidone (NMP), propylene carbonate (PC), methyl alcohol (MeOH)은 Samchun사로부터 구매하였고, poly(ethylene glycol) dimethylether (PEGDME)는 Aldrich사의 시약을 사용하였다. 막접촉기 시스템의 흡수 및 탈기용 폴리프로필렌(PP) 중공사 분리막 모듈은 (주)세프라텍(대전, 대한민국)으로부터 공급받아 사용하였다.

2.2. 분리막 특성평가

PP 중공사막의 단면분석은 액체 질소에 일정시간 담가놓은 후 샘플링 하여 Scanning Electron Microscopy (SEM, XL30S, PHILIPS)을 통해 구조 분석을 하였다. PP 중공사막의 기공 크기는 capillary flow porometer (PMI, Porous Materials, Inc)를 사용하여 측정하였다. 측정방식은 먼저 저 계면에너지 용액(Galwick, surface tesion = 15.9 dynes/cm)을 분리막 기공 내에 균일하게 채운 뒤, N_2 또는 He와 같은 비활성기체를 주입하여 기공 내 채워져 있던 용액을 밀어낸다. 이 후, 분리막의 젖은 상태와 건조 상태에서 기체 압력과 유량을 변화시켜가며 측정되고, 그에 따라 기공 크기가 계산된다. PP 중공사막의 투과 특성을 파악하기 위해 순수 기체 투과 측정을 진행하였다. 순수 기체 CH_4와 CO_2는 분리막의 bore 측으로 공급하였으며, 투과량은 0.3 bar 압력과 상온에서 bubble flow meter를 사용하여 측정하였다. 이때, CO_2/CH_4 선택도는 기체 투과도 비로 계산되었다. 또한 막접촉기에서 매우 중요한 요소 중 하나인 젖음성을 관찰하기 위해 접촉각 측정기(CA SEO 300A)를 사용하였다. 접촉각은 측정이 어려운 PP 중공사막 대신 PP 고분자를 유리판 위에 150°C에서 12시간 동안 녹여 plate의 형태로 준비하였으며, PP plate 위에 물리흡수제가 떨어지는 순간의 접촉각을 이미지로 얻었다. 결과 값은 이를 5회 반복하여 평균값으로 기록하였다.

2.3. 흡수제 특성평가

CO_2 및 CH_4에 대한 물리흡수제의 흡수성능을 알아보기 위해, Fig. 1과 같이 압력 및 유량에 따라 용해도 측정이 가능한 반응기를 설계하였다. 측정 방법은 파과실험으로 상압, 상온에서 질소로 충분히 주입 후에 50% CO_2/CH_4 혼합 기체를 MFC (Mass flow controller)를 이용하여 20 sccm의 유속으로 공급하여 공급농도로 배출될 때까지 실험을 진행하였다. 파과실험은 1-3 bar 압력으로 수행하였으며, 흡수제 내 혼합 기체의 균일한 분산을 위해 magnetic bar를 이용하여 550 rpm으로 교반하였다.

2.4. 막접촉기 시스템

Fig. 2는 흡수/탈기 공정이 혼합된 막접촉기 시스템을 나타낸다. 흡수 모듈에서 혼합 기체와 흡수제는 각각 bore와 shell 측(counter-current flow)으로 공급하고, 탈기 모듈에서 흡수제와 진공은 각각 bore와 shell 측으로 공급되었다. 기체와 흡수제의 압력은 BPR (Back pressure regulator)을 사용하여 조절하였으며, MFM (Mass flow meter), MFC, liquid flow meter에 의해 유속이 조절되거나 측정되었다. 막접촉기를 구동하기 전, 분리막 젖음 현상을 최소화하기 위해 shell 측으로 흡수

Table 1. Operating Parameters of Membrane Contactors

Parameter	Operation values
Feed gas composition	50% CO_2/50% CH_4
Feed gas flow rate	225 mL/min
Feed gas pressure	2.5 bar
Absorbent	Water, 5% PC/water
Absorbent flow rate	450 mL/min
Absorbent pressure	3 bar
Desorption vacuum pressure	20 Torr

제를 천천히 공급하였고, 흡수제가 완전히 채워진 후 압력을 천천히 증가시켰다. 먼저 흡수제 압력을 1 bar까지 증가시키고, 기체와 흡수제의 압력을 0.5 bar씩 교대로 증가시키며 최종 압력까지 도달하였다. 분리막 표면에 bubble 형성을 막기 위하여 흡수제 압력을 기체 압력보다 0.5 bar 높게 유지하였다. 가스크로마토그래피(GC)는 feed, retentate, permeate에서의 기체 농도를 측정하기 위해 사용하였고, GC 내부로 기체를 넣기 전 cold trap을 거쳐 수증기를 제거해 주었다. GC를 통한 농도 분석은 충분한 안정화를 거친 후 측정을 진행하였다. Table 1에서 볼 수 있듯이 50% CO_2/50% CH_4 혼합기체를 feed gas로 사용하였고, 온도 20°C, 압력 2.5 bar에서 실험을 진행하였다. 막접촉기용 분리막 모듈은 흡수(1")와 탈기(2")를 위해 각각 2개와 4개를 직렬로 연결하였고, 이때 탈기 진공도는 20 Torr를 유지하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. PP 중공사막 특성평가

막접촉기에서 분리막은 기-액 사이의 계면을 제공하는 역할을 하며 일반적으로 높은 기체 분리성능이 요구되지 않는다. 유입 기체는 분리막을 투과하여 흡수제와 접촉함으로써 흡수가 진행되고, 각 유입 기체 성분의 흡수제에 대한 흡수도 차이에 따라서 기체 분리가 이루어진다. 따라서 물질 전달 속도를 높이기 위해서는 기체 선택성이 높은 흡수제를 선정하는 것뿐만 아니라 기-액 사이에서 접촉 면적을 증가시킬 수 있는 다공성 분리막이 막접촉기에 유리하다. 그러나 다공성 분리막의 기공이 흡수제에 의해 젖을 경우, 물질 전달 저항이 크게 증가하는 문제가 발생할 수 있다. 그러므로 흡수제에 의한 분리막 젖음 현상을 방지하고 높은 투과성능을 얻기 위해서는, 소수성의 표면을 가지는 분리막 소재가 필요하다[24,25].

Table 2. Properties of PP Hollow Fiber Membranes

Parameter	Value
Inner diameter	450 μm
Outer diameter	880 μm
Thickness	215 μm
Porosity	57%
Mean pore size	0.03 μm
CO_2 Permeance	17,100 GPU
CH_4 Permeance	25,200 GPU
CO_2/CH_4 Selectivity	0.68

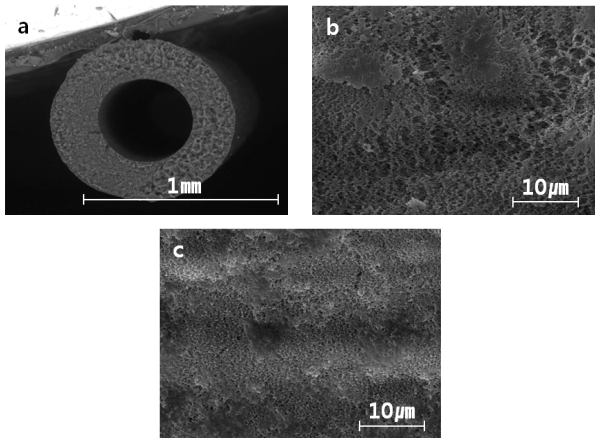
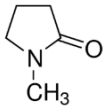
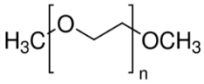
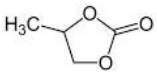
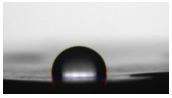
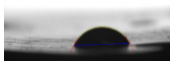


Fig. 3. SEM images of a PP hollow fiber : (a) cross-section, (b) outer surface, and (c) inner surface.

Fig. 3과 Table 2는 각각 PP 중공사막의 내·외부 표면 및 단면 SEM이미지와 특성을 나타낸다. Fig. 3(a)에서 보듯이, PP 중공사막의 내경과 외경은 각각 450 μm와 880 μm이고 215 μm의 두께를 가진다. PP 중공사막의 순수 CO_2와 CH_4 투과도는 각각 17,100, 25,200 GPU로 높게 측정되었다. Fig. 3(b), (c)의 SEM이미지에서 보듯이 PP 중공사막의 내·외부 표면 구조가 다공성 구조를 가지는 것을 확인할 수 있으며, 57% 다공성과 0.03 μm 기공 크기를 가지는 것으로 분석되었다. 이러한 분리막의 다공성은 기체 확산 저항을 낮추어 주며, 작은 기공 크기는 비젖음성을 향상시킬 것으로 기대된다. 그러므로 본 연구에 사용된 PP 중공사막은 높은 기체 투과 특성과 소수성 고분자 매체로 이루어진 분리막으로써, 막접촉기 적용이 용이한 것으로 판단된다.

Table 3. Physical Properties of Absorbents[26,27]

	Water	Methanol	NMP	PEGDME	PC
Structure	H_2O	CH_3OH			
Commercial absorption processes	-	Rectisol	Purisol	SELEXOL	Flour Solvent
Viscosity (cP) at 25°C	1.0	0.545	1.7	5.8	2.5
Vapor pressure (Pa) at 20°C	3,167	13,020	53.33	0.097	11.33
Solubility of CO_2 (mL/mL)	0.759	3.18	3.57	3.63	3.40
Absorption Selectivity (CO_2/CH_4)	23.5		13.9	14.9	26.3
Surface tension (mN/m)	72.3	22.2	34.4	33.5	41.5
Contact angle (°)	 99.0	N.A.	35.0	17.3	 58.3	

3.2. PP 중공사막과 흡수제의 젖음성 평가

본 연구에서는 막접촉기의 흡수제로써 상업적으로 사용되는 물, 메탄올, NMP, PEGDME, PC를 선정하였고, PP 중공사막을 이용한 막접촉기의 적용 가능성 여부를 판단하였다. 막접촉기에서 CO_2/CH_4 혼합기체를 분리하기 위한 물리흡수제의 중요한 요소로는 CO_2 기체 용해도, 열적 안정성, 무독성, 낮은 점도, 높은 증기압력, 막과의 높은 비젖음성, 막접촉기 장기 안정성 등이 있다. Table 3은 PP 중공사막/흡수제 사이의 젖음성을 나타내는 접촉각과 물리흡수제의 물리적 특성을 나타낸다. 실험에 사용된 물리흡수제는 물보다 높은 순수 CO_2 기체 용해도를 가진다. 하지만 메탄올의 경우 13,020 Pa의 높은 증기압력으로 인해, 막접촉기 탈기 공정에서 증발이 발생할 수 있고 그에 따른 흡수제 손실이 우려된다. NMP의 경우에는 3.57의 높은 CO_2 용해도 및 53.33 Pa의 낮은 증기압력을 갖는다. 그러나 34.4 mN/m의 낮은 표면장력에 의해 접촉각이 낮고 PP 중공사막과의 높은 젖음성을 갖는 것으로 보인다. 또한 널리 사용되는 고분자 용매로써 PP 중공사막의 스웰링 및 용해를 일으켜 막접촉기의 장기안정성에 문제점을 발생시킬 것으로 판단된다. PEGDME는 본 연구에서 사용된 물리흡수제 중 3.63의 가장 높은 CO_2 용해도 및 0.097의 가장 낮은 증기압력을 갖는 것으로 확인되었다. 그러나 PEGDME는 17.3°의 낮은 접촉각이 측정되었고, 이는 PP 중공사막과의 젖음성이 매우 높은 것으로 판단된다[26,27]. 반면에 PC의 경우 CO_2/CH_4 용해 선택도가 26.3으로 가장 높았고, PP 소재와의 접촉각이 58.3°로 비교적 높아서 막접촉기의 흡수제로 적용이 가능할 것으로 판단된다. 그러나 단일 흡수제로서 PC 접촉각이 낮기 때문에, 물과 혼합한 PC/물 혼합 흡수제를 제조하여 접촉각을 향상시켰다(Fig. 4). PC/물 혼합 흡수제의 PC 함량이 15 wt%까지 증가함에 따라 접촉각은 99.0°에서 71.9°까지 결과를 나타냈다. 단일 PC 흡수제보다 높은 접촉각을 가지는 PC/물 혼합 흡수제를 사용함으로써 PP 중공사막을 이용한 막접촉기 적용이 가능할 것으로 판단된다.

3.3. 물 및 PC/물 혼합 흡수제의 CO_2/CH_4 흡수 거동

흡수제에 대한 기체 용해도는 막접촉기에서 분리 성능을 결정하는 매우 중요한 인자이다. Table 3에서 볼 수 있듯이, 단일 흡수제로서 PC는 물보다 높은 용해도를 가지는 것을 알 수 있다. 그러나 물과 혼합한 PC/물 혼합흡수제의 경우 물과 PC의 상호 작용 등에 의한 CO_2 및 CH_4 용해도 변화가 예상되기 때문에 이에 대한 실험

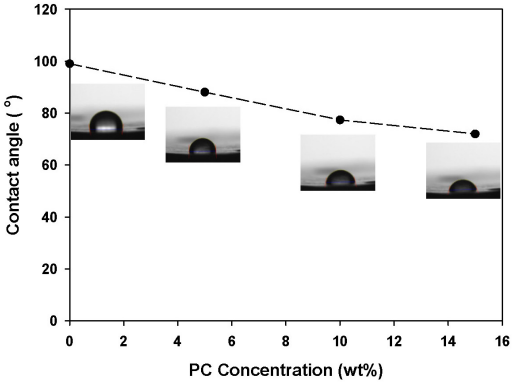
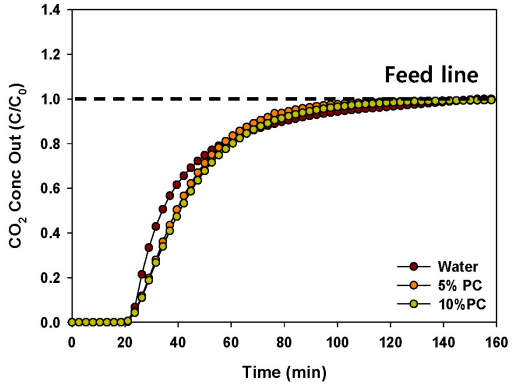
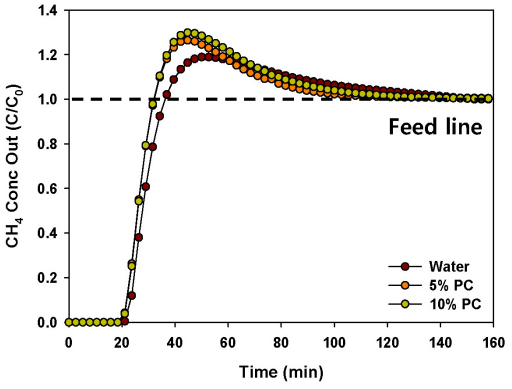


Fig. 4. Contact angles of PC/water mixtures on PP plate.



(a)



(b)

Fig. 5. Breakthrough Curves of CO_2 and CH_4 with Water and PC/Water Absorbent (5% and 10%) (a) CO_2 and (b) CH_4.

을 진행하였다. 물 및 PC/물 혼합 흡수제의 CO_2/CH_4 혼합 기체에 대한 용해도를 비교 분석하기 위해서 파과실험을 진행하였고, 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 물과 PC/물 혼합 흡수제 사이에서 파과점은 미세한 차이를 보이며, 파과점 이후 뚜렷한 기울기 변화가 관찰되었다. 파과곡선을 통해 흡수량은 공급 농도에서 파과곡선을 뺀 면적을 통해 구할 수 있다. Fig. 5(a)에서 알 수 있듯이 PC/물 혼합 흡수제의 CO_2 흡수량이 물에 비해 많은 것으로 보인다. Fig. 5(b)에서 나타난 CH_4 파과곡선에서는 CH_4 공급농도보다 높은 농도가 배출되는 구간이 존재하는 것이 확인되었다. 이는 CO_2와 CH_4가 경쟁 흡수로 인해 CO_2 흡수량이 증가함에 따라 포화 흡수된 CH_4이 CO_2로 치환되어 배출된 것으로 사료된다. 따라서 PC/물 혼합 흡수제가 물보다 CH_4가 더 적은 양이 흡수된 것을 알 수 있다. 즉, CO_2의 용해도는 PC/물 혼합 흡수제가 더 우수하고, CH_4 용해도는 물이 더 우수하다고 할 수 있다. 이는 Table 3과 같이, 순수 PC 흡수제가 물 보다 CO_2/CH_4 선택도가 높았던 것과 일치한다.

Table 4. Absorption Capacities and Selectivities of CO_2 and CH_4 with Water and PC/Water Absorbents (5% and 10%)

PC Conc. (%)	CH_4 (mmol/g)	CO_2 (mmol/g)	CO_2/CH_4
0	0.028	0.121	4.4
5	0.018	0.148	8.4
10	0.010	0.157	15.2

Table 4는 Fig. 5의 파과실험으로부터 얻어진 결과를 계산하여 실제 흡수제에 흡수된 CO_2/CH_4 흡수량을 보여준다. 실제 흡수제의 CO_2 흡수량은 PC 농도가 증가함에 따라 각각 0.121, 0.148, 0.157 mmol/g으로 증가되었다. 이는 PC가 물보다 높은 CO_2 용해도를 가지고 있기 때문으로 판단된다. 그러나 물과 PC 단일 흡수제 용해도와 비교해 볼 때, PC/물 혼합 흡수제의 용해도 증가는 크지 않은 것으로 나타났다. 이는 PC의 쌍극자 모멘트(PC : 4.94 D, 물 : 1.85 D)가 높아 CO_2기체 용해도가 높은 것으로 보이지만, 물과 혼합되면서 PC-물 상호작용(쌍극자-쌍극자 상호작용)이 발생하고 그로 인해 용해도 차이가 감소한 것으로 판단된다[28]. CH_4의 경우 CO_2보다 작은 분자량뿐만 아니라 비공유 전자쌍도 적게 포함하고 있어서 흡수제로부터의 발생하는 쌍극자-유발쌍극자 모멘트가 더 약할 것으로 예상된다. 따라서 쌍극자 모멘트가 큰 PC가 쌍극자 모멘트가 작고 수소결합에 의해 방해 받는 물에 비해 더 높은 CO_2/CH_4 선택도를 가지게 되는 것으로 보인다. 그러므로 PC/물 혼합 흡수제를 막접촉기에 적용할 경우 CO_2/CH_4의 기체 분리도가 향상될 것으로 기대된다.

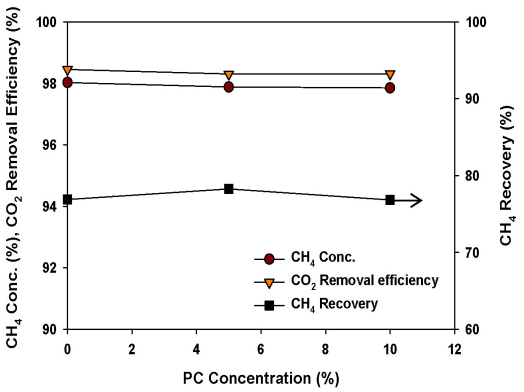


Fig. 6. CO_2/CH_4 Separation Performances of the Water and PC/Water Absorbents (5 wt% and 10 wt%) in Membrane Contactor.

3.4. 물 및 PC/물 혼합 흡수제를 사용한 막접촉기 성능 평가

물 및 PC/물 혼합 흡수제를 이용하여 막접촉기 분리 성능을 측정하였다. 본 연구에서 사용된 흡수모듈 및 탈기모듈은 가압식 중공사막 모듈의 배열로 구성되었다. 막접촉기 장치는 50% CO_2/CH_4 혼합 기체를 흡수모듈 중공사막의 내측(Lumen side)으로 공급하였고, 흡수제는 순환펌프를 통해 흡수모듈 중공사막의 외측(Shell side)으로 공급하였다. 이때, 흡수효율을 높이기 위해 흡수제와 혼합 기체는 흡수모듈에서 향류(counter flow)로 공급하였다. 흡수모듈을 통과한 흡수제는 탈기 부하를 줄이기 위해 상압 탈기 탱크로 공급되어 대기압 분위기에서 탈기가 진행되고 탈기모듈로 공급된다. 탈기모듈에서의 흡수제는 중공사막의 내측로 공급되고, 중공사막의 외측으로는 감압펌프를 통해 감압탈기가 진행된다. 흡수모듈을 통과한 혼합 기체는 GC 및 유량계를 통해 농도 및 유량을 분석하였다.

측정된 결과를 통해 물 및 PC/물 혼합 흡수제의 막접촉기 성능을 Fig. 6에 나타내었다. PC의 농도가 증가함에 따라 흡수제의 CH_4의 농도는 각각 98.0, 97.9, 97.8%로 미세하게 감소하였고, CO_2 제거율 역시 각각 98.5, 98.3, 98.3%로 미세하게 감소하였다. 이 결과는 Table 4에서 확인한 바와 달리 PC의 농도가 증가함에 따라 CO_2 흡수율이 감소하는 것으로 보인다. 이는 막접촉기는 흡수-탈기 반복 공정에 의한 상대 흡수량으로 측정되기 때문에 순수 흡수량만을 계산한 PC/물 혼합 흡수제의 성능과 상의한 것으로 판단된다. 따라서 PC/물 혼합 흡수제의 높은 CO_2 용해도로 인해 CO_2 흡수량이 많지만, 그로 인해 감압을 통한 CO_2 탈기가 용이하지 않은 것으로 보인다.

Fig. 6을 보면 PC의 농도가 증가함에 따라 CH_4의 회수율은 각각 76.9, 78.3, 76.8%로 측정되었다. 5% PC/물 혼합 흡수제의 경우 물에 대비하여 높게 측정되었다. 이는 Table 4와 같이 PC/물 혼합 흡수제가 물에 대비하여 CH_4의 흡수도가 낮은 결과로 판단된다. 그러나 10% PC/물 혼합 흡수제의 경우 높은 CO_2/CH_4 흡수선택도가 나타냈음에도 불구하고 회수율이 감소하였다. 이는 가압식 중공사막 모듈을 투과하는 CO_2의 공급유량이 흡수제의 흡수성능 대비 부족해서 나타난 결과로 사료된다. 혼합 기체는 흡수모듈 중공사막 내측의 축방향으로 진행됨에 따라 층류의 흐름이 발생되어 분리막 내측의 중심으로부터 분리막 내측벽 방향으로 확산이 더디게 진행된다. 이에 따라 10% PC/물 혼합 흡수제의 경우, CO_2의 흡수용량 및 흡수율이 높아서 중공사막의 축방향으로의 CH_4의 분압 증가로 인한 CH_4의 손실을 가져온 것으로 판단된다. 따라서 10% PC/물 혼합흡수제의 경우 CO_2의 유량을 증가시켜 농도 분극 현상을 감소시키면 성능이 향상될 것으로 기대된다.

본 연구에서 사용된 물리흡수제인 물과 PC/물 혼합 흡수제를 사용한 막접촉기는 모든 운전 조건에서 수송용 연료로 사용 가능한 97% 이상의 CH_4으로 높은 정제효율을 갖는 것으로 확인되었다. 또한 PC/물 혼합 흡수제를 사용함으로 인해 물에 대비하여 높은 CH_4 회수 성능이 우수한 것을 확인하였다. Table 4의 결과에서 나타나듯이 더 우수한 CH_4의 정제 및 회수 성능을 얻기 위해서는 막접촉기 공정의 탈기 시스템의 개선이 필요한 것으로 판단된다.

추가적으로 막접촉기의 흡수제에 의한 분리막 젖음성 평가 및 장기 안정성 연구가 필요하다. 따라서 이에 대한 연구가 현재 진행 중에 있으며 추후에 다루어질 예정이다. 더불어 미량의 산성가스(H_2S) 등을 포함하고 있는 실제 바이오가스의 막접촉기 적용 및 성능 평가가 이루어질 것이다.

4. 결 론

본 연구에서는 PP 중공사막과 PC/물 혼합 흡수제를 적용한 막접촉기 시스템을 이용하여, 모사 바이오 가스로부터 CH_4를 분리 정제하고자 하였다. 높은 CO_2 용해

도, 낮은 증기압을 가지는 PC가 PP 중공사막을 사용한 막접촉기의 물리흡수제로 가장 적합한 것으로 확인되었다. 막과의 장기안정성을 높이기 위기 위해 PC/물 혼합 흡수제를 사용하였으며, 혼합 기체에 대한 파과곡선을 통해 CO_2 및 CH_4 흡수량을 측정하였다. 그 결과 50% CO_2/CH_4 혼합 기체로부터 PC의 농도가 증가함에 따라 물에 대비하여 122.3~129.9%로 CO_2 흡수량이 증가하였고 CO_2/CH_4의 흡수 선택도도 1.9~3.5배 증가하였다. 따라서 PC가 물에 혼합하여 사용함에 따라 흡수를 통한 CO_2 흡수 성능 및 흡수선택도가 향상된 것을 확인하였다. 또한 막접촉기의 모든 실험조건에서 수송용 연료로 사용이 가능한 97% 이상의 고순도 바이오메탄이 정제되었다. 그러나 PC의 농도가 증가함에 따라 CH_4 농도는 98.0%에서 97.8%로 CO_2 제거율은 98.5%에서 98.3%로 감소하는 결과가 나타났다. 이는 PC/물 혼합 흡수제에서 완전환 CO_2 탈기가 진행되지 않은 것으로 판단되며, 막접촉기 공정에서 흡수제의 CO_2 흡수 성능에 따른 탈기시스템 개선이 요구됨을 확인하였다. 따라서 탈기시스템의 개선 및 공정 최적화를 통해 바이오 메탄 생산의 효율성이 향상될 것으로 사료된다.

감 사

본 연구는 환경부 글로벌탑 환경기술개발사업 중 Non-CO_2 온실가스 저감기술개발 사업단(과제번호 : 2013001690002)에서 지원에 의하여 연구되었으며, 이에 감사드립니다.

Reference

1. Y. Yan, Z. Zhang, L. Zhang, Y. Chen, and Q. Tang, “Dynamic modeling of biogas upgrading in hollow fiber membrane contactors”, *Energ. Fuel*, **28**, 5745 (2014).
2. W. Rongwong, S. Boributh, S. Assabumrungrat, N. Laosiripojana, and R. Jiraratananon, “Simultaneous absorption of CO_2 and H_2S from biogas by capillary membrane contactor”, *J. Membr. Sci.*, **392**, 38 (2012).
3. Z. Zhang, Y. Yan, L. Zhang, Y. Chen, J. Ran, G. Pu, and C. Qin, “Theoretical study on CO_2 absorption from biogas by membrane contactors: effect of operating parameters”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **53**, 14075 (2014).
4. S. H. Choi, J. H. Kim, B. S. Kim, S. B. Lee, and Y. T. Lee, “CO_2 recovery from LNG-fired flue gas using a multi-staged pilot-scale membrane plant”, *Membr. J*, **17**, 197 (2007).
5. A. McLeod, B. Jefferson, and E. J. McAdam, “Quantifying the loss of methane through secondary gas mass transport (or ‘slip’) from a micro-porous membrane contactor applied to biogas upgrading”, *Water Res.*, **47**, 3688 (2013).
6. S. Vogler, A. Braasch, G. Buse, S. Hempel, J. Schneider, and M. Ulbricht, “Biogas conditioning using hollow fiber membrane contactors”, *Chemie Ingenieur Technik*, **85**, 1254 (2013).
7. D. T. Coker, B. D. Freeman, and G. K. Fleming, “Modeling multicomponent gas separation using hollow-fiber membrane contactors”, *AIChE J.*, **44**, 1289 (1998).
8. R. Naim, A. F. Ismail, and A. Mansourizadeh, “Preparation of microporous PVDF hollow fiber membrane contactors for CO_2 stripping from diethanolamine solution”, *J. Membr. Sci.*, **392**, 29 (2012).
9. S. A. M. Marzouk, M. H. Al-Marzouqi, M. Teramoto, N. Abdullatif, and Z. M. Ismail, “Simultaneous removal of CO_2 and H2S from pressurized CO_2-H_2S-CH_4 gas mixture using hollow fiber membrane contactors”, *Sep. Purif. Technol.*, **86**, 88 (2012).
10. Y. Lv, X. Yu, S.-T. Tu, J. Yan, and E. Dahlquist, “Experimental studies on simultaneous removal of CO_2 and SO_2 in a polypropylene hollow fiber membrane contactor”, *Appl. Energy*, **97**, 283 (2012).
11. A. Mansourizadeh, “Experimental study of CO_2 absorption/stripping via PVDF hollow fiber membrane contactor”, *Chem. Eng. Res. Des.*, **90**, 555 (2012).
12. S.-P. Yan, M.-X. Fang, W.-F. Zhang, S.-Y. Wang, Z.-K. Xu, Z.-Y. Luo, and K.-F. Cen, “Experimental study on the separation of CO_2 from flue gas using

hollow fiber membrane contactors without wetting", *Fuel Process. Technol.*, **88**, 501 (2007).
13. Y. Lv, X. Yu, J. Jia, S.-T. Tu, J. Yan, and E. Dahlquist, "Fabrication and characterization of superhydrophobic polypropylene hollow fiber membranes for carbon dioxide absorption", *Appl. Energy*, **90**, 167 (2012).
14. Y. Lv, X. Yu, S.-T. Tu, J. Yan, and E. Dahlquist, "Wetting of polypropylene hollow fiber membrane contactors", *J. Membr. Sci.*, **362**, 444 (2010).
15. K. Simons, K. Nijmeijer, and M. Wessling, "Gas-liquid membrane contactors for CO_2 removal", *J. Membr. Sci.*, **340**, 214 (2009).
16. M. Rahbari-Sisakht, A. F. Ismail, D. Rana, and T. Matsuura, "Carbon dioxide stripping from diethanolamine solution through porous surface modified PVDF hollow fiber membrane contactor", *J. Membr. Sci.*, **427**, 270 (2013).
17. M. Rahbari-Sisakht, A. F. Ismail, and T. Matsuura, "Effect of bore fluid composition on structure and performance of asymmetric polysulfone hollow fiber membrane contactor for CO_2 absorption", *Sep. Purif. Technol.*, **88**, 99 (2012).
18. Z. Wang, M. Fang, S. Yan, H. Yu, C.-C. Wei, and Z. Luo, "Optimization of blended amines for CO_2 absorption in a hollow-fiber membrane contactor", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **52**, 12170 (2013).
19. V. Y. Dindore, D. W. F. Brilman, P. H. M. Feron, and G. F. Versteeg, "CO_2 absorption at elevated pressures using a hollow fiber membrane contactor", *J. Membr. Sci.*, **235**, 99 (2004).
20. A. Mansourizadeh and A. F. Ismail, "CO_2 stripping from water through porous PVDF hollow fiber membrane contactor", *Desalination*, **273**, 386 (2011).
21. S. Boributh, S. Assabumrungrat, N. Laosiripojana, and R. Jiraratananon, "A modeling study on the effects of membrane characteristics and operating parameters on physical absorption of CO_2 by hollow fiber membrane contactor", *J. Membr. Sci.*, **380**, 21 (2011).
22. M. S. Shannon, J. M. Tedstone, S. P. O. Danielsen, and J. E. Bara, "Evaluation of alkylimidazoles as physical solvents for CO_2/CH_4 separation", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **51**, 515 (2011).
23. S. Atchariyawut, R. Jiraratananon, and R. Wang, "Separation of CO_2 from CH_4 by using gas-liquid membrane contacting process", *J. Membr. Sci.*, **304**, 163 (2007).
24. Y. J. Lee, I. H. Song, H. S. Jeon, H. S. Ahn, Y. T. Lee, and H. K. Lee, "Absorptive separation of sulfur dioxide using flat membrane contactor", *Membr. J.*, **16**, 196 (2006).
25. T. H. Kim, J. C. Jeong, J. M. Park, and C. H. Woo, "A numerical analysis of direct contact membrane distillation for hollow fiber membrane", *Membr. J.*, **20**, 267 (2010).
26. A. K. Covington, "Physical chemistry of organic solvent systems", pp. 4-6, Springer Science & Business Media, New castle (1973).
27. V. Y. Dindore, D. W. F. Brilman, F. H. Geuzebroek, and G. F. Versteeg, "Membrane-Solvent selection for CO_2 removal using membrane gas-Liquid contactors", *Sep. Purif. Technol.*, **40**, 133 (2004).
28. J. Stuhler, A. Griesmaier, T. Koch, M. Fattori, T. Pfau, S. Giovanazzi, P. Pedri, and L. Santos, "Observation of dipole-dipole interaction in a degenerate quantum gas", *Phys. Rev. Lett.*, **95**, 150406 (2005).