



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년06월17일

(11) 등록번호 10-1529130

(24) 등록일자 2015년06월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01D 53/22 (2006.01) **B01D 71/06** (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2014-0124206
 (22) 출원일자 2014년09월18일
 심사청구일자 2014년09월18일
 (56) 선행기술조사문헌
 KR101086798 B1*
 KR1020120119755 A
 KR101414491 B1
 대한환경공학회지, 2014.02
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
한국화학연구원
 대전광역시 유성구 가정로 141 (장동)
 (72) 발명자
김정훈
 대전광역시 유성구 어은로 57 한빛A 131-1203
박보령
 대전광역시 유성구 가정로 63 105-1005
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
이원희

전체 청구항 수 : 총 8 항

심사관 : 김동원

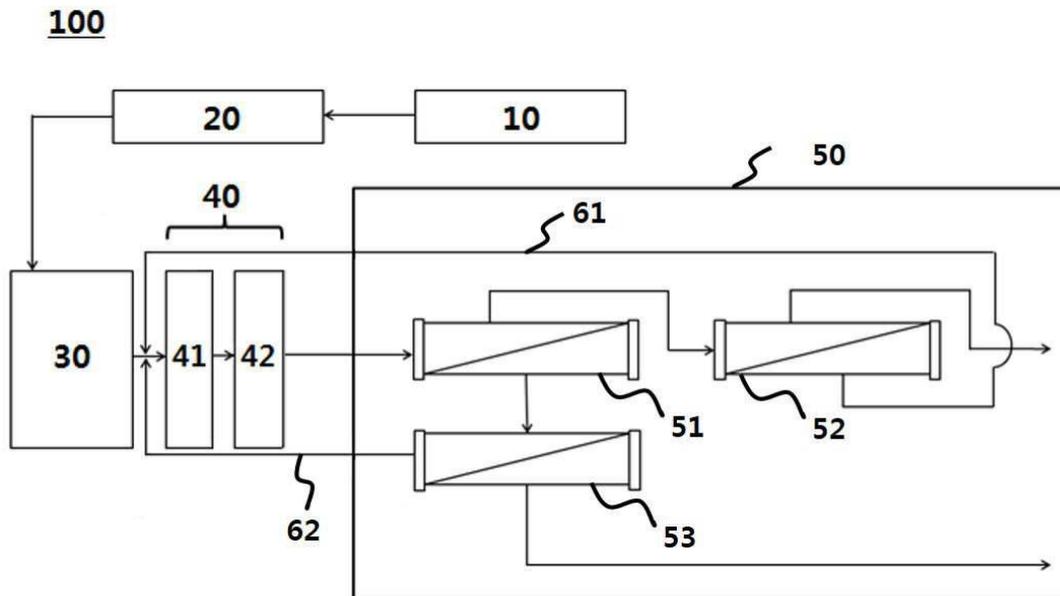
(54) 발명의 명칭 **저온 저압의 운전조건을 특징으로 하는 고순도 메탄가스의 분리를 위한 다단계 막분리 정제공정 및 장치**

(57) 요약

본 발명은 바이오 가스를 압력이 3 bar 내지 11 bar, 바이오 가스의 온도가 - 20 °C 내지 10 °C가 되도록 압축 및 냉각하는 단계(단계 1); 상기 단계 1에서 압축 및 냉각된 바이오 가스를 제1 고분자 분리막 면적, 제2 고분자 분리막 면적 및 제3 고분자 분리막 면적의 비가 1 : 1 : 1 내지 1 : 5 : 1이며, 제1 고분자 분리막 잔류부 스트

(뒷면에 계속)

대표도 - 도1



림은 제2 고분자 분리막과 연결되고, 제1 고분자 분리막 투과부 스트림은 제3 고분자 분리막과 연결된 기체분리용 3 단 고분자 분리막에 도입하며, 제1 고분자 분리막의 투과부, 제2고분자 분리막의 투과부 및 제3 고분자 분리막의 투과부를 0.2 bar 내지 0.9 bar의 감압조건으로 유지하여 메탄 및 이산화탄소를 분리하는 단계(단계 2); 및 제2 고분자 분리막의 투과부는 감압을 유지하면서 제3 고분자 분리막의 잔류부와 함께 상기 단계 1의 압축 공정 전으로 재순환시키는 단계(단계 3);를 포함하고, 상기 고분자 분리막은 이산화탄소 투과도가 100 GPU 내지 1,000 GPU이고, 이산화탄소/메탄 선택도가 20 내지 34인 고분자 분리막인 것을 특징으로 하는 바이오 가스로부터 고순도 메탄가스의 분리방법을 제공한다. 본 발명에 따른 바이오 가스로부터 고순도 메탄가스의 분리방법은 음식물 쓰레기 및 유기물에서 발생하는 바이오 가스로부터 고순도의 메탄을 생산할 수 있도록 하는 효과가 있다.

(72) 발명자

김태순

대전광역시 유성구 어은로 5 한빛A 129-303

장봉준

대전 유성구 대덕대로604번길 11

한상훈

서울 강남구 광평로19길 15, 109동 907호 A (일원동, 목련타운아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 E614-00169-0111-0

부처명 환경부

연구관리전문기관 한국환경산업기술원

연구사업명 차세대에코이노베이션기술개발사업

연구과제명 음식물 쓰레기 처리장 내 메탄가스 정제 플랜트 개발 및 효율적 이동시스템화 기술 개발

기여율 1/1

주관기관 한국화학연구원

연구기간 2014.05.01 ~ 2015.04.30

명세서

청구범위

청구항 1

바이오 가스를 압력이 3 bar 내지 11 bar, 바이오 가스의 온도가 - 20 ℃ 내지 10 ℃가 되도록 압축 및 냉각하는 단계(단계 1);

상기 단계 1에서 압축 및 냉각된 바이오 가스를 제1 고분자 분리막 면적, 제2 고분자 분리막 면적 및 제3 고분자 분리막 면적의 비가 1 : 1 : 1 내지 1 : 5 : 1이며, 제1 고분자 분리막 잔류부 스트림은 제2 고분자 분리막과 연결되고, 제1 고분자 분리막 투과부 스트림은 제3 고분자 분리막과 연결된 기체분리용 3 단 고분자 분리막에 도입하며, 제1 고분자 분리막의 투과부, 제2고분자 분리막의 투과부 및 제3 고분자 분리막의 투과부를 0.2 bar 내지 0.9 bar의 감압조건으로 유지하여 메탄 및 이산화탄소를 분리하는 단계(단계 2); 및

제2 고분자 분리막의 투과부는 감압을 유지하면서 제3 고분자 분리막의 잔류부와 함께 상기 단계 1의 압축 공정 전으로 재순환시키는 단계(단계 3);를 포함하고, 상기 고분자 분리막은 이산화탄소 투과도가 100 GPU 내지 1,000 GPU이고, 메탄에 대한 이산화탄소의 선택도가 20 내지 34인 고분자 분리막인 것을 특징으로 하는 바이오 가스로부터 메탄가스의 분리방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 단계 1의 바이오 가스는 불순물로 0.0001 부피% 내지 0.1 부피%의 수분, 황화수소, 암모니아, 실록산, 질소 및 산소로 이루어지는 균으로부터 선택되는 1 종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 바이오 가스로부터 메탄가스의 분리방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 고분자 분리막은 폴리설펜, 폴리카보네이트, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 셀룰로오스 아세테이트, 폴리페닐렌 옥시드, 폴리실록산, 폴리에틸렌 옥시드, 폴리프로필렌 옥시드 및 이들의 혼합물로 이루어지는 균으로부터 선택되는 1 종의 고분자 분리막인 것을 특징으로 하는 바이오 가스로부터 메탄가스의 분리방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 단계 1의 바이오 가스는 제습, 탈황, 탈암모니아 및 탈실록산 처리로 이루어지는 균으로부터 선택되는 1 종 이상의 전처리가 수행된 것을 특징으로 하는 바이오 가스로부터 메탄가스의 분리방법.

청구항 5

바이오 가스의 공급부;

상기 바이오 가스의 공급부에서 공급된 바이오 가스를 압력이 3 bar 내지 11 bar, 온도가 - 20 ℃ 내지 10 ℃가 되도록 압축 및 냉각하는 압축 및 냉각부;

상기 압축 및 냉각부에서 압축 및 냉각된 가스로부터 이산화탄소를 제거하기 위한 제1 고분자 분리막 면적, 제2 고분자 분리막 면적 및 제3 고분자 분리막 면적의 비가 1 : 1 : 1 내지 1 : 5 : 1이고, 제1 고분자 분리막 잔류

부 스트림은 제2 고분자 분리막과 연결되고, 제1 고분자 분리막 투과부 스트림은 제3 고분자 분리막과 연결된 기체분리용 3 단 고분자 분리막을 포함하는 정제부; 및

제2 고분자 분리막의 투과부 및 제3 고분자 분리막의 잔류부를 압축 및 냉각부로 도입하기 위한 재순환라인;을 포함하고,

상기 고분자 분리막은 이산화탄소 투과도가 100 GPU 내지 1,000 GPU이고, 메탄에 대한 이산화탄소의 선택도가 20 내지 34인 고분자 분리막인 것을 특징으로 하는 메탄가스 정제장치.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 메탄가스 정제장치는 상기 바이오 가스의 공급부에 의하여 공급된 바이오 가스로부터 수분을 제거하기 위한 제습부; 및 상기 제습부에서 제습된 가스로부터 황 및 실록산을 제거하기 위한 전처리부;를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 메탄가스 정제장치.

청구항 7

제5항에 있어서,

상기 메탄가스 정제장치는 95 부피% 이상의 메탄가스를 90 부피% 내지 99 부피%의 회수율로 분리해낼 수 있는 것을 특징으로 하는 메탄가스 정제장치.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 방법은 순도 95 부피% 이상으로 메탄가스를 분리하는 것을 특징으로 하는 메탄가스의 분리방법.

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은 바이오 가스로부터 채택된 고분자 분리막의 메탄/이산화탄소의 선택도를 최대로 높여 메탄 회수율을 높이고자 정제하고자 하는 메탄가스를 포함하는 바이오 가스의 공급온도를 저온으로 함과 동시에 플랜트의 제작 비용 및 안전성을 높이고자 낮은 운전압력의 운전조건 하에, 고분자 분리막의 단별 분리막 면적비를 최적화된 조건에서 운전되는 것을 특징으로 하는 고순도 메탄가스의 분리방법 및 메탄가스 정제장치에 관한 것으로, 상세하게는 탈황, 탈아모니아, 탈실록산 및 제습을 거친 바이오 가스를 대상으로 높은 이산화탄소 투과성과 중간 정도의 메탄/이산화탄소 선택도를 가진 고분자 분리막을 이용한 저온, 저압의 운전조건, 각 단별 분리막 면적비를 조절하여 저비용으로 고순도의 바이오 메탄 정제용 3 단 재순환분리막 공정 및 운전조건에 관한 것이다.

배경 기술

[0002]

음식물 쓰레기, 유기성 폐기물, 축산 폐수 등이 혐기성 소화에 의해 발생하는 바이오 가스는 약 50 ~ 75 부피%

의 메탄, 약 25 ~ 50 부피%의 이산화탄소로 주로 구성되어 있으며, 불순물로 약 0.1 부피% 미만의 공기, 약 7,000 ~ 8,000 ppm의 황화수소, 약 40 ppm의 실록산 등 기타 미량의 성분들을 포함하고 있다. 바이오 가스의 주 성분인 메탄은 이산화탄소에 비해 지구온난화에 미치는 기여도는 약 20 배 정도로서 약 49 부피%인 이산화탄소에 뒤를 이은 약 18 부피%를 차지할 정도로 기여도가 큰 온실기체로 지정되어있다. 하지만, 메탄 가스는 자체 에너지양이 5,000 kcal/m³에 달하며 이는 자원재활용이 가능한 신재생 에너지원으로 평가되고 있다.

[0003]

바이오 가스를 회수하여 자원화하는 방법은 직접연소, 전기 생산, 도시가스로의 공급, 자동차 연료로의 사용 등이 있으며, 메탄가스의 발생 배경 및 경제성에 따라 다양한 활용방법을 선정하여 개발되고 있다. 이 중에서 가장 경제성이 높고, 에너지 이용 효율이 높은 기술은 바이오 가스 중에서 메탄 농도, 즉 에너지 함량을 고순도로 높이는 정제 과정을 거쳐 도시 가스나 자동차 연료로 사용할 수 있는 95 부피% 이상의 고순도의 메탄가스 연료를 제조하는 것으로, 전기 발전에 활용하는 것에 비해 경제성이 높아 최근 스웨덴, 독일을 비롯하여 전세계적으로 발전에서 고순도 연료로 이용하는 추세이다. 고순도화된 메탄 가스는 기존 도시가스용 기기와 천연가스자동차 등에 기존 설비의 교체 없이 응용할 수 있어, 다음 세대의 청정 바이오 에너지로 받아들여지고 있으며 신재생에너지의 선진국인 스웨덴 독일 등은 자동차나 도시가스를 천연가스에서 바이오가스로 대체하고자 국가정책을 수립하고 있다.

[0004]

이와 같은 바이오 가스를 고순도화하기 위한 분리 공정 및 플랜트와 그 운전조건에 대해 다양한 기술들이 개발되어 오고 있다. 바이오 메탄의 고순도화 기술은 다양한 성분이 불순물로 남아 있는 바이오 가스에서 크게 실록산, 암모니아, 황화수소, 수분 등을 제거하는 전처리 기술과 남은 이산화탄소와 메탄을 분리하는 탈이산화탄소 분리 기술로 구성된다. 이 중 탈이산화탄소 제거 분리기술은 크게 저온에서 직접분리하는 심냉법(cryogenic)과 물이나 아민류를 사용한 흡수법(Physical or chemical absorption)과 제올라이트, 카본분자흡착제를 사용한 압력변화 흡착법(Pressure swing adsorption)법, 고 메탄선택성 고분자 분리막을 이용한 분리막 공정(membrane separation) 등으로 나눌 수 있다.

[0005]

바이오 가스 고순도 정제 기술은 미국과 유럽을 중심으로 기술개발과 사업화가 진행되고 있으며, 바이오 가스 정제 기술을 보유하고 있는 대표적인 업체는 흡수제로 물이나 폴리에틸렌 글리콜, 아민 등을 흡수액으로 사용하는 흡수법으로 스웨덴의 Malmberg, Purac, Flotech사, 미국의 Prometheus Energy, 폴리이미드 막이나 폴리설폰 막을 분리막법으로 독일의 Evonik사, 프랑스의 Air-liquides사, 오스트리아의 Acrion Technology사 등이 있으며 제올라이트나 카본분자체를 이용한 흡착법으로 독일에 Schmack, Carbotech사, 캐나다의 Xebec사 등이 있다. 이와 별도로 분리막 흡착법이나 심냉법, 흡수법과의 혼성공정을 연구개발도 많이 이루어지고 있다.

[0006]

흡수법의 경우, 예를 들어 대한민국 공개특허 제10-2010-0037249호에는 고순도 바이오 가스 정제시스템 및 바이오 가스 정제방법이 개시된 바 있다. 상세하게는, 혐기성 소화부에서 발생된 바이오가스를 가스연료로서 사용할 수 있도록 수분, 황화수소성분 및 실록산 성분을 제거하는 전처리부와 흡착제를 통해 이산화탄소를 제거하는 기체흡착부 내지 흡수제를 통해 이산화탄소를 흡수, 용해시키는 기체흡수부를 포함하는 바이오가스 정제시스템 및 정제방법에 관한 것이다.

[0007]

또한, 대한민국 공개특허 제10-2012-0083220호에는 메탄 회수방법 및 메탄 회수장치가 개시된 바 있다. 상세하게는, 바이오가스 중의 실록산을 흡착제에 흡착시켜 제거하고, 반응 제거 공정에서 황화수소를 금속 산화물과 반응시켜서 금속 황화물로서 제거하며, 포착 공정을 통해 바이오가스 중의 산소를 구리-산화아연과 반응시켜서 산화구리로서 포착하고, 농축 공정으로 압력 스윙 흡착법을 통해서 바이오가스 중의 이산화탄소를 분리하여 메탄을 농축하는 방법에 관한 것이다.

[0008]

그러나, 상술한 발명들의 메탄 정제방법은 이산화탄소 흡수공정이나 PSA 흡착공정을 사용함으로써, 플랜트의 설치비용이 높아지고, 공정 운용비용이 많이 발생하고, 소규모의 장치 구성이 불가능한 문제, 정제 효율이 떨어지는 문제, 공정이 복잡하고 에너지가 많이 소용되는 등의 문제점을 갖고 있다.

- [0009] 따라서, 이들 방법 중 국내 바이오 가스 정제시설에도 적합하며 유지보수가 용이하고 메탄순도가 높다고 알려진 분리막법을 이용하고자 하였다. 이 중 분리막법은 다른 분리법에 비해 건식으로 운전이 가능하므로 겨울철에 유리하고, 유독한 흡수제를 사용하지 않아 환경친화적이며 플랜트의 비용이 작고 운전비용이 낮으며 스케일업-스케일다운 등이 용이한 특징을 가지고 있어 향후 바이오 메탄의 정제기술에서 독보적 위치를 차지할 것으로 예상된다.
- [0010] 분리막 공정에서 메탄의 농도와 회수율이 가장 중요한 목표인데 1 단 분리막공정에서 보통 60 ~ 75 %의 회수율을 보이고 있다. 이에 따라 메탄의 회수율을 높이기 위해 분리막을 2 단으로 직렬로 연결하고 1 단 분리막의 투과부는 소각처리하고 2 단 분리막의 투과부를 재순환시키는 2 단 분리막 재공정과 분리막을 2 단 재순환분리막 공정에서 1 단 분리막의 투과부를 3 단 분리막에 재투과시키며 2 단 분리막의 투과하지 않은 메탄가스를 재순환시키는 3 단 분리막 재순환공정이 개발되고 있다.
- [0011] 먼저, 1 단 분리막 공정을 수행하는 일례로 대한민국 공개특허 제10-2011-0037921호에서는 저온 바이오가스 분리방법이 개시된 바 있다. 상세하게는, 혐기상태에서 발생하는 바이오가스를 탈황공정, 실론산 제거공정, 압축공정, 습기제거공정을 거쳐 7 bar로 압축된 바이오가스를 폴리스티렌 재질의 중공사막 모듈을 사용하여 1 단 분리막 공정을 통해 바이오가스에서 메탄을 정제하는 기술에 관한 것이다.
- [0012] 이러한 분리막 공정을 통해 바이오 가스로부터 메탄과 이산화탄소를 분리시켜 회수하는 방식에서, 종래 이용되어 오고 있는 1 단 분리막 공정으로는 바이오 가스에 포함된 메탄의 회수율이 약 70 % 이하에 지나지 않아 추가적인 메탄 회수공정이 필요할 정도로 효율이 떨어지는 문제를 가지고 있으며, 시스템에서 소모되는 에너지 역시 과도하여 시스템의 에너지 효율이 낮은 단점이 있다.
- [0013] 이와 같은 문제점을 해결하기 위해 바이오가스로부터 메탄을 정제하는 다단 분리막 공정에 관한 기술이 개발되고 있다.
- [0014] 상기와 같은 다단 분리막 공정의 예를 들면, 일본 공개특허 제2007-254572호에서는 메탄농축 2 단 시스템 및 그 운용방법이 개시된 바 있다. 상세하게는 혼합가스를 제1 분리막에 공급하고, 비투과 가스를 가압상태 그대로 후단의 분리막에 공급하고, 또한 이산화탄소를 제2 분리막에 투과시키는 것에 의해 고농도의 메탄가스를 회수하는 공정에 관한 것이며 이산화탄소 투과막으로는 무기소재인 DDR형 제올라이트(zeolite)막인 것이 바람직하다고 기재되어 있다.
- [0015] 일본 공개특허 제2008-260739호에서는 2 단 메탄농축장치 및 메탄농축방법이 개시된 바 있다. 상세하게는 혼합가스를 무기 다공질 재료제의 제1 분리막에 투과시키는 단계; 비투과 가스를 무기 다공질 재료제의 제2 분리막에 투과시키는 단계를 포함하여 메탄 가스를 농축시키는 방법에 관한 것이다. 이때, 사용하는 분리막으로는 무기 다공질 재료를 사용하고 있다.
- [0016] 미국 특허 US 2004/0099138에서는 분리막 공정(Membrane separation process)이 개시된 바 있다. 상세하게는 이산화탄소 흡수탑과 2 단 분리막 공정을 이용하여 매립지가스로부터 98 % 이상의 메탄을 회수하였으며, 공급되는 매립가스는 제1 압축공정, 제습공정, 제2 압축공정, 열교환공정, 이산화탄소 흡수공정을 거쳐 2단 분리막 공정에 공급되고, 공급가스는 제1 압축기에서 21 bar로 압축하였으며, 이산화탄소 흡착탑 운전에 용이하도록 제2 압축기와 열교환기를 통해 60 bar로 압축하고 30 ℃의 온도로 가열한다. 제1 분리막의 투과부를 통해 90 %의 이산화탄소와 10 %의 메탄 및 불순물을 포함한 가스로 농축되어 이산화탄소 흡수탑의 상부로 재순환하였으며, 제2 분리막의 투과부로 투과된 가스는 제2 압축기로 공급되어 메탄회수율을 높이고자 하였다. 이 밖에도 2 단 재순환분리막 공정은 프랑스의 에어리퀴드사의 폴리아마이드-이미드막을 채택한 오스트리아의 에크리온 테크놀러지가 있다. 상기 선행 기술로부터 공지된 공정의 2 단 분리막 공정들은 다양한 분리막을 사용하고 있으며 이러한 공정들의 단점을 정리하면 정제메탄 가스가 높은 95 % 이상의 순도에서 회수율이 90 % 미만 정도로 낮은 단점을 보유하고 있다.
- [0017] 또한, 일본 특허 제2009-242773호에서는 3 단 분리막 공정이 개시된 바 있다. 상세하게 상기 선행 문헌에 개시된 메탄 농축 장치는, 적어도 메탄가스와 이산화탄소를 포함하는 혼합 가스로부터 이산화탄소를 분리하고 메탄

가스를 농축하는 메탄가스 농축 장치이고, 상기 혼합 가스로부터 이산화탄소를 우선적으로 투과시킨 분리막에 의하여 메탄가스를 농축하는 제1 농축 장치와, 상기 제1 농축 장치의 비투과 가스로부터 이산화탄소를 우선적으로 투과시킨 분리막에 의하여 메탄가스를 더욱 농축하는 제2 농축 장치와, 상기 제1 농축 장치의 투과 가스로부터 또한 이산화탄소를 우선적으로 투과시킨 분리막에 의하여 메탄가스를 회수하는 회수 장치를 구비한 것을 특징으로 하는 메탄가스 농축 장치이고, 분리막으로는 폴리이미드를 사용하는 것이 가장 바람직하다고 기술되어 있다. 그러나, 특허 범위에서 1 단과 2 단의 면적비가 비슷하며, 3 단 분리막의 면적은 1 단보다 단순하게 낮게 제한되어 있어 온도나 막 면적 등에 대한 공정조건이 구체화되어 있지 않아 메탄 순도나 회수율에 있어 상업적으로 경제성 높은 메탄 순도와 회수율을 얻을 수 있을 구체적인 실현 가능성이 적다고 판단된다.

[0018] 3 단 분리막 공정을 2010 년에 개발하여 최초로 상업화한 독일의 Evonik사는 자체에서 개발된 폴리이미드(P84) 중공사막을 대상으로 2008 년부터 분리막 공정 개발을 활발히 연구하여 현재 3 단 분리막 재순환 공정을 특허 및 상용화하고 있는데 1 단과 2 단의 직렬의 흐름 속 투과물에서 제 2 단으로부터 투과물이 재순환되어 보유물을 의한 단계적 배열 및 재압축되는 투과물을 위한 단계적 3 단 공정 특허를 보유하고 있다 (PCT/EP2011/058636). 채택된 분리막의 경우 메탄/이산화탄소가 최소 35 이상인 소재를 채택하고 있으며, 3 단 분리막 공정에 대한 에보닉사의 많은 발표에 의하면 폴리이미드 막의 경우 폴리설폰 막에 비해 50 정도의 높은 선택도를 가지고 있다고 발표하고 있으며, 이에 따라 16 ~ 20 bar의 고압에서 3 단 공정에서 메탄 농도가 98 %에서 회수율 99 %의 뛰어난 분리 특성과 동일한 회수율에서 본 발명의 실시예에서 채택된 폴리설폰막의 경우 300 % 이상이나 폴리이미드막의 경우 50 % 이하의 재순환율을 가지고 있다고 알려져 있다.

[0019] 그러나, 하기 표 1에 나타낸 바와 같이, 통상적인 폴리이미드 소재는 막소재가 고가이므로 막의 제조비용이 높고, 이산화탄소/메탄 선택도는 50 정도로 높지만 이산화탄소의 투과도는 수 배럴 이하로 낮은 특징을 가지고 있으므로, 분리막을 적게 사용하기 위해서는 고압의 운전조건이 바람직하다. 그러나, 이러한 고압 조건의 운전조건에 사용될 경우 고압에 필요한 압축기를 비롯한 배관, 계측기기, 분리막 등에서 플랜트 비용이 높고 고압 압축에 의해 초래되는 증가된 에너지 소비 및 플랜트의 고장 가능성, 메탄 폭발 사고의 위험성으로 설치 장소의 제한성 등이 있으며, 운전 과정 중의 막의 오염에 따른 막의 교체비용이 높다는 단점이 있어 시장 전개에 어려움을 가지고 있다.

[0020] 폴리설폰막, 셀룰로오스 아세테이트, 폴리카보네이트 등의 경우에는 표 1에 나타낸 바와 같이, 통상적으로 폴리이미드막에 비해 막소재의 가격이 아주 저렴하며 이산화탄소/메탄 선택도는 조금 낮지만 이산화탄소의 투과도가 아주 높은 장점을 가지고 있어 막모듈이 저렴하고 투과도가 높아 막의 소요숫자가 상대적으로 적어 플랜트의 제작비용이 낮고 막오염시 교체비용이 아주 낮은 장점을 가지고 있다. 선택도가 20 이하로 너무 낮은 고분자 분리막 소재를 사용한 분리막을 공정에 사용할 경우, 고순도의 메탄을 얻기 위해서 재순환되는 가스의 양이 많아 필요한 에너지가 많이 드는 문제점이 발생한다. 반면, 선택도가 50 이상으로 높은 폴리이미드 등의 막소재의 경우, 대체로 투과도가 매우 낮은 경향을 가지고 있는데 이러한 소재를 사용한 분리막을 공정에 사용하면 생산되는 고순도 메탄의 양이 적고 재순환되는 양이 많아져 많은 분리막과 고압의 운전조건이 요구되고, 이로 인해 공정의 장치규모가 커지게 된다. 이러한 이유로 고투과성 소재를 대상으로 고순도 메탄을 높은 회수율로 회수할 수 있는 적절한 운전조건만 확보할 수 있다면 20 내지 34의 중간 정도의 이산화탄소/메탄 선택도를 가지는 폴리설폰, 셀룰로오스 아세테이트, 폴리카보네이트 등의 분리막 소재가 바람직하며, 분리막 소재를 대상으로 비대칭 구조의 중공사막이나 복합평막으로 개발된 100 GPU 내지 1,000 GPU의 높은 이산화탄소 투과도를 가지는 분리막이 바람직하다. 그 중에서도 특히, 선택도는 폴리이미드에 비해 약간 낮지만 이산화탄소의 투과도가 높고, 높은 공급측 압력에 따른 이산화탄소의 가소화 현상에 대한 저항성이 폴리이미드보다 높은 폴리설폰(PS)을 선택하는 것이 바람직하다. 특히 폴리설폰의 경우 분리막 소재의 가격이 고가의 소재인 폴리이미드의 1/20에 불과하여 황화수소, 압밀화, 막오염 등에 따른 분리막의 손상시 교체비용도 아주 유리한 장점을 가진다. 특히, 에보닉사의 고압 공정과 달리 폴리설폰 등의 경우 투과성이 높아 저압의 운전조건을 적용한다면 분리막의 비용과 배관비용 등이 적게 되며 운전조건이 안전하며 압축기 및 관련 기자재의 비용이 감소하는 장점을 가지고 있다.

표 1

[0021]

고분자의 종류	P _{CO2} (Barrer)	P _{CO2} /P _{CH4}	낮은 선택도 높은 투과도
Polytrimethylsilylpropyne	33100	2.0	

Silicone rubber	3200	3.4	
Natural rubber	130	4.6	
Polystyrene	11	8.5	
Polyamide(Nylon 6)	0.16	11.2	
Poly(vinyl chloride)	0.16	15.1	
Polycarbonate(Lexan)	10.0	26.7	
Polysulfone	4.4	30.0	중간 선택도 중간 투과도
Polvethyleneterephthalate(Mylar)	0.14	31.6	
Cellulose acetate	6.0	31.0	높은 선택도 낮은 투과도
Poly(ether imide)(Ultem)	1.5	45.0	
Poly(ether sulfone)(Viktrex)	3.4	50.0	
Polyimide(Kapton)	0.2	64.0	
<p>1 Barrer = $10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cmHg}^{-1}$</p> <p>*P_{CO2} = 이산화탄소 투과도</p> <p>*P_{CO2}/P_{CH4} = 이산화탄소/메탄 선택도</p> <p>*Basic principles of Membrane Technology (second edition), Kluwer Academic Publishers, Marcel Mulder.</p>			

[0022]

국내에서 특허화된 다단 막분리 공정의 측면에서, 대한민국 등록특허 제10-1086798호에서는 매립지 가스로부터 고순도 메탄가스의 분리방법 및 메탄가스 정제장치가 개시된 바 있다. 상세하게는 상기의 전처리 단계와 유사하지만 비교적 낮은 압력과 온도(7 ~ 15 bar, -10 ~ 50 ℃)에서 수행되는 전처리 단계, 2 단 분리막 공정과 압력 스윙 흡착의 조합으로 높은 순도의 메탄을 회수할 수 있는 공정에 관한 것이다. 하지만, 상기 공정은 매립지에서 발생하는 가스에 국한되어 있어 공급 가스 중 질소, 산소 등 바이오가스에는 거의 포함되지 않은 가스들이 포함된 공급가스를 대상으로 하는 분리막 운전조건이므로 운전조건이 상이하며 특히 분리막을 통과한 후에 남은 가스를 대상으로 후처리로 PSA 처리 공정이 포함되어 있기 때문에 처음부터 질소나 산소가 포함되지 않고 황화수소의 농도가 낮고 메탄의 농도가 높은 바이오가스 정제 공정에는 적합하지 않다.

[0023]

또한, 대한민국 등록특허 제10-1100321호에서는 바이오가스의 정제/고질화 및 압축 시스템이 개시된 바 있다. 상세하게는, 혐기성소화 바이오가스 설비에서 생산되는 바이오가스를 실록산제거 장치, 탈황 장치, 압축 장치, 가스히터, 2단 분리막 장치 등을 이용하여 고질화하였으며, 압축장치를 통해 약 10 bar로 공급가스를 압축하여 분리막에 공급되기 전, 가스히터를 통해 50 ℃로 가열하는 운전방법에 관한 것이다. 그러나, 이러한 고온의 운전조건은 고분자막의 가소화를 촉진시켜 메탄/이산화탄소 선택성을 낮게 하며 상부압력/하부압력 비율이 낮고 공급측 온도가 너무 높아 그 실현가능성이 낮다고 보여진다.

[0024]

나아가, 대한민국 공개특허 제10-2014-0005846호에서는 가스의 분리 방법에서는 35 이상의 선택도를 갖는 가스 분리막 모듈을 사용하여 공급측 9 ~ 75 bar, 투과측 3 ~ 10 bar의 고압에서 고효율을 낼 수 있는 장치 및 분리방법이 개시된 바 있다. 이 또한, 압력비 및 선택도에 대한 분리결과를 제시하였으며, 1 단부터 3 단까지 여러 가지 배열의 분리막 공정의 단점을 서술하였다. 그러나 이 공정은 대부분 높은 압력에서 운전되기 때문에 에너지 비용 및 플랜트 비용이 크다는 단점을 가지고 있다.

[0025]

또한, 대한민국 등록특허 제10-1327337호에서는 바이오메탄 생산 및 이산화탄소 회수를 위한 다단 분리막 시스템 및 그 방법이 개시된 바 있다. 상세하게는 분리막 구조를 다단으로 형성하여 바이오가스를 일차로 분리막되어 회수된 이산화탄소를 재차 분리막시켜 고순도의 이산화탄소를 회수할 수 있도록 하였다. 특히, 압축된 가스의 온도를 20 ~ 30 ℃로 조절하여 수분 제거 후 응축수 발생을 방지하였고, 바이오가스에 가압하여 10 ~ 20 bar로 가압하는 방법을 제시하였다. 그러나 실시예에 보여진 도 3의 경우 재순환과정이 압축기의 후단에 기재되어 있어 기술적으로 효율적인 공정운전이 어려울 것으로 예측된다.

[0026]

상기에 상술한 발명들의 2 단 또는 3 단의 공정들을 통한 메탄 정제방법은 운전온도 또는 운전압력, 면적비, 상부/하부 압력비 등이 지나치게 높거나, 채택된 소재의 선택도가 너무 높은 고가의 고분자막 소재나 무기막 재료를 막재료로 사용하는 등의 문제와, 상기 제시된 공정조건 중 한~두 조건만 고려하였으며 실시예를 통한 결과를 제대로 제시하지 않아 공정들의 회수율 등의 문제로 실현가능성이 낮은 것으로 보여진다.

[0027]

이에, 본 발명자들은 막분리에 의한 메탄가스 분리방법을 연구하던 중, 폴리이미드 등의 소재보다도 이산화탄소

의 투과도가 크고 메탄/이산화탄소 선택성도 폴리이미드보다는 낮지만 상당히 높은 저가의 폴리설폰 등과 같은 고분자 소재를 특징으로 제조된 고분자 분리막을 이용한 3 단 분리막 공정을 수행하되, 운전온도, 저압운전조건, 상부/하부압력비 등의 조건을 최적화하여 고분자 분리막의 고유 선택도를 최대로 올리면서 기체 분리막의 총 면적비 및 각 단별 면적비를 최적화 함으로써 95 % 이상의 고순도 메탄가스를 90 % 이상의 고회수율로 분리하는 방법을 개발하고, 본 발명을 완성하였다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0028] 본 발명의 목적은 바이오 가스로부터 저온, 저압의 운전조건에서 고이산화탄소 투과성 및 선택성을 가진 고분자 분리막을 이용한 분리막 공정의 각 단별 면적비의 조절을 통해 고순도 메탄가스의 분리방법 및 메탄가스 정제장치를 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

[0029] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은
 [0030] 바이오 가스를 압력이 3 bar 내지 11 bar, 바이오 가스의 온도가 - 20 ℃ 내지 10 ℃가 되도록 압축 및 냉각하는 단계(단계 1);

[0031] 상기 단계 1에서 압축 및 냉각된 바이오 가스를 제1 고분자 분리막 면적, 제2 고분자 분리막 면적 및 제3 고분자 분리막 면적의 비가 1 : 1 : 1 내지 1 : 5 : 1이며, 제1 고분자 분리막 잔류부 스트림은 제2 고분자 분리막과 연결되고, 제1 고분자 분리막 투과부 스트림은 제3 고분자 분리막과 연결된 기체분리용 3 단 고분자 분리막에 도입하며, 제1 고분자 분리막의 투과부, 제2고분자 분리막의 투과부 및 제3 고분자 분리막의 투과부를 0.2 bar 내지 0.9 bar의 감압조건으로 유지하여 메탄 및 이산화탄소를 분리하는 단계(단계 2); 및

[0032] 제2 고분자 분리막의 투과부는 감압을 유지하면서 제3 고분자 분리막의 잔류부와 함께 상기 단계 1의 압축 공정 전으로 재순환시키는 단계(단계 3);를 포함하고, 상기 고분자 분리막은 이산화탄소 투과도가 100 GPU 내지 1,000 GPU이고, 이산화탄소/메탄 선택도가 20 내지 34인 고분자 분리막인 것을 특징으로 하는 바이오 가스로부터 고순도 메탄가스의 분리방법을 제공한다.

[0033] 또한, 본 발명은

[0034] 바이오 가스의 공급부;

[0035] 상기 바이오 가스의 공급부에서 공급된 바이오 가스를 압력이 3 bar 내지 11 bar, 온도가 - 20 ℃ 내지 10 ℃가 되도록 압축 및 냉각하는 압축 및 냉각부;

[0036] 상기 압축 및 냉각부에서 압축 및 냉각된 가스로부터 이산화탄소를 제거하기 위한 제1 고분자 분리막 면적, 제2 고분자 분리막 면적 및 제3 고분자 분리막 면적의 비가 1 : 1 : 1 내지 1 : 5 : 1이고, 제1 고분자 분리막 잔류부 스트림은 제2 고분자 분리막과 연결되고, 제1 고분자 분리막 투과부 스트림은 제3 고분자 분리막과 연결된 기체분리용 3 단 고분자 분리막을 포함하는 정제부; 및

[0037] 제2 고분자 분리막의 투과부 및 제3 고분자 분리막의 잔류부를 압축 및 냉각부로 도입하기 위한 재순환라인;을 포함하고,

[0038] 상기 고분자 분리막은 이산화탄소 투과도가 100 GPU 내지 1,000 GPU이고, 이산화탄소/메탄 선택도가 20 내지 34인 고분자 분리막인 것을 특징으로 하는 메탄가스 정제장치를 제공한다.

[0039] 나아가, 본 발명은

[0040] 상기의 방법으로 분리된 순도 95 % 이상의 메탄가스를 제공한다.

[0041] 더욱 나아가, 본 발명은

[0042] 상기의 고순도 메탄가스를 포함하는 자동차 연료 및 도시가스를 제공한다.

발명의 효과

[0043] 본 발명에 따른 바이오 가스로부터 고순도 메탄가스의 분리방법은 음식물 쓰레기 및 유기물에서 발생하는 바이오 가스로부터 고순도의 메탄을 생산할 수 있도록 하는 효과가 있다. 또한, 3 단의 분리막 공정을 통해 잔류하는 미량의 메탄까지도 다시 정제시킬 수 있도록 재순환시킴으로써, 메탄의 생산율을 높일 수 있게 하는 효과가 있다. 나아가, 바이오 가스를 고분자 분리막에 투입하여 이산화탄소를 분리하는 단계 이전에 바이오 가스의 온도를 낮게 하여 고분자 분리막에 공급하여 동시에 공급측 압력과 투과측의 압력을 낮은 수준으로 조절하고 각 단의 분리막의 면적비를 최적화하여 종래의 메탄 정제방법들에 비하여 고순도 메탄의 높은 회수율, 운전 에너지 비용의 감소(메탄 정제 장치 설치비용, 메탄 정제 장치 운전비용), 안전한 운전 등으로 메탄가스를 분리할 수 있는 우수한 효과가 있어, 새로운 메탄 분리정제 기술을 제공하는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0044] 도 1은 본 발명에 따른 메탄가스 정제장치의 일례를 나타낸 모식도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0045] 본 발명은

[0046] 바이오 가스를 압축 및 냉각하는 단계(단계 1);

[0047] 상기 단계 1에서 압축 및 냉각된 바이오 가스를 제1 고분자 분리막 면적, 제2 고분자 분리막 면적 및 제3 고분자 분리막 면적의 비가 1 : 1 : 1 내지 1 : 5 : 1이며, 제1 고분자 분리막 잔류부 스트림은 제2 고분자 분리막과 연결되고, 제1 고분자 분리막 투과부 스트림은 제3 고분자 분리막과 연결된 기체분리용 3 단 고분자 분리막에 도입하여 이산화탄소를 분리하는 단계(단계 2); 및

[0048] 제2 고분자 분리막의 투과부 및 제3 고분자 분리막의 잔류부를 상기 단계 1의 압축 공정 전으로 재순환시키는 단계(단계 3);를 포함하고,

[0049] 상기 고분자 분리막은 이산화탄소 투과도가 100 GPU 내지 1,000 GPU이고, 이산화탄소/메탄 선택도가 20 내지 34인 고분자 분리막인 것을 특징으로 하는 바이오 가스로부터 고순도 메탄가스의 분리방법을 제공한다.

[0050] 이하, 본 발명에 따른 바이오 가스로부터 고순도 메탄가스의 분리방법에 대하여 각 단계별로 상세히 설명한다.

[0051] 먼저, 본 발명에 따른 바이오 가스로부터 고순도 메탄가스의 분리방법에 있어서, 단계 1은 바이오 가스를 압력이 3 bar 내지 11 bar, 바이오 가스의 온도가 -20 °C 내지 10 °C가 되도록 압축 및 냉각하는 단계이다.

[0052] 상기 단계 1은 바이오 가스를 압축 및 냉각하는 단계로, 바이오 가스로부터 고순도의 메탄가스를 분리하기 위한 분리막 공정을 수행하기 위하여 적절한 압력 및 온도로 압축 및 냉각하는 단계이다.

[0053] 이때, 상기 단계 1의 압축 및 냉각은 바이오 가스의 온도가 -20 °C 내지 10 °C가 되도록 수행되는 것이 바람직하다. 만약, 상기 단계 2의 압축 및 냉각된 바이오 가스의 온도가 -20 °C 미만으로 낮아지는 경우 고분자 분리막의 선택도가 아주 높아지지만 전체 분리막 장치의 냉각 비용이 높아지는 문제가 있고, 특히 분리막이 얼어서 압력에 의해 쉽게 부서지는 문제점이 있고, 10 °C의 온도를 초과하는 경우에는 고분자 분리막의 선택도가 크게

낮아지므로 메탄회수율 및 순도가 낮아지며 분리막이 열로 인한 손상을 입을 수 있는 문제점이 있다.

[0054] 또한, 상기 단계 1의 압축 및 냉각은 상부의 바이오 가스의 압력이 3 bar 내지 11 bar, 하부의 바이오 가스의 압력이 0.2 bar 내지 0.9 bar가 동시에 되도록 수행되는 것이 바람직하다. 만약, 상기 단계 2에서 압축 및 냉각된 바이오 가스의 압력이 3 bar 미만인 경우 분리막 공정의 상부압력/하부압력 비의 저하에 따른 고분자 분리막의 선택도 활용한계로 인해 메탄의 순도 및 회수율이 크게 낮아지는 문제점이 있고, 11 bar를 초과하는 경우에도 분리막 공정에서 이산화탄소에 의한 가소화현상에 따른 선택도의 하락에 따른 최종적인 메탄의 순도 및 회수율이 낮아지거나 분리막이 파손될 수 있는 문제점이 있다.

[0055] 나아가, 상기 단계 1의 바이오 가스는 불순물로 0.0001 % 내지 0.1 %의 수분, 황화수소, 암모니아, 실록산, 질소 및 산소 등을 포함할 수 있다. 상기 단계 1에서 공급되는 바이오 가스의 조성은 일례로써, 메탄 약 65 % 내지 75 부피%, 이산화탄소 약 25 % 내지 35 부피%로 대부분을 메탄과 이산화탄소가 차지하고 있으며, 황화수소 약 1500 ppm 내지 2500 ppm, 실록산 약 90 ppm 내지 100 ppm, 수분 약 3500 ppm 내지 4500 ppm을 포함할 수 있다.

[0056] 이때, 상기 단계 1의 바이오 가스는 제습, 탈황, 탈암모니아 및 탈실록산 처리 등의 전처리가 수행된 것일 수 있다.

[0057] 상기 단계 1의 바이오 가스가 상기 전처리가 수행된 것일 수 있으며, 상기 바이오 가스의 전처리 중에는 제습 처리가 가장 먼저 수행되는 것이 바람직하다. 상기 제습 처리는 건식 탈황 및 탈실록산의 전처리를 수행하는 경우 탈황제 및 탈실록산제를 보호하기 위해 먼저 수행되는 것이 각종 흡착제에 수분에 의한 영김현상이 발생되어 성능이 조기 종료되거나 저하되는 것을 방지할 수 있다. 또한, 습식탈황이나 습식암모니아의 제거공정이 도입되는 경우 바이오 가스의 제습 처리는 습식 공정의 후단에 설치되는 것이 분리막의 투과 특성을 보호하기 위해 바람직하다. 상기 제습 처리는 외부 냉각기(chiller)로부터 공급되는 냉각수가 순환되는 튜브를 내장한 원통형 제습기에 원료 바이오 가스를 통과시키는 방법으로 수행될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0058] 또한, 상기 제습 처리는 가스의 이슬점 온도가 0 ℃ 이하가 되도록 수행되는 것이 바람직하다. 더욱 바람직하게는, -15 ℃ 내지 -50 ℃에서 수행되는 것이 바람직하다. 제습 처리된 가스의 이슬점 온도가 0 ℃를 초과하는 경우, 지속적인 공정에서 장치가 부식될 수 있는 문제점이 있고, 이후의 압축 공정 등에서 각종 흡착제에 영김현상이 발생되어 성능이 저하되는 문제점이 있으며, 최종 생산된 메탄가스를 자동차 연료로 사용할 수 없는 문제점이 있다.

[0059] 나아가, 상기 탈황 처리는 건식탈황 또는 습식탈황으로 수행될 수 있다. 바이오 가스에 포함되어 있는 황화수소는 악취를 발생시키고, 기계의 부식을 유발하므로 이를 제거할 필요가 있다. 이때, 건식탈황 공정은 습식탈황 공정과 비교하여 친환경적이며, 추가 폐수 처리 공정이 불필요하여 공정 경제성이 우수하다.

[0060] 또한, 상기 탈황 처리는 산화철 탑에 의하여, 탈실록산 처리는 첨착활성탄 탑 및 실리카겔 탑에 의하여 수행될 수 있다. 상기 실록산은 정제 공정에서 사용되는 압축기 실린더 내부에서 발생하는 고열에 의하여, 또는 최종 생산된 메탄가스가 자동차 연료로 사용되는 경우 엔진 내부에서 연소됨으로써 장시간에 걸쳐 실리카(SiO₂)가 표면에 생성되어 고형물이 부착되어 정제 공정 장치 또는 엔진의 부품 수명을 단축시킬 수 있으므로 이를 제거하기 위한 전처리 단계가 필요하다. 산화철계 흡착제는 다량의 황화수소를 흡착하며, 미처 흡착되지 못한 암모니아는 첨착활성탄 흡착제를 이용하여 흡착되며, 이때 일부의 실록산도 함께 흡착된다. 마지막으로 실리카겔 탑에서 실록산이 흡착 제거된다. 이와 같이 탈황 및 탈실록산 공정은 단일 흡착제로 구성되는 일반적인 탈황공정에 비하여 긴급한 상황에서도 탈황 및 탈실록산 성능의 저하 없이 운전될 수 있으며, 각각의 흡착제가 서로의 기능을 보완할 수 있는 효과가 있다.

[0061] 상기 탈황 및 탈실록산 처리는 처리 후 가스의 황화수소 농도가 20 ppm 이하, 실록산의 농도가 0.1 ppb 이하가 되도록 수행되는 것이 바람직하다. 최종 생성물에 황화수소가 20 ppm을 초과하는 농도로 포함되는 경우 생성물에서 악취가 발생하고, 이를 연료로 사용할 경우 사용하는 장치의 부식을 유발할 수 있는 문제점이 있다. 또한, 실록산의 농도가 0.1 ppb를 초과하는 경우 정제 공정에서 사용되는 압축기 실린더 내부에서 발생하는 고열에 의하여, 또는 최종 생산된 메탄가스가 자동차 연료로 사용되는 경우 엔진 내부에서 연소됨으로써 장시간에 걸쳐 실리카(SiO₂)가 표면에 생성되어 고형물이 부착되어 정제 공정 장치 또는 엔진의 부품 수명을 단축시킬 수 있는

문제점이 있다.

- [0062] 나아가, 상기 탈황 및 탈실록산 처리와 함께, 탈암모니아 처리를 수행할 수 있다. 상기 단계 1에서 공급되는 바이오 가스는 암모니아를 포함하고 있을 수 있으며, 이에 따라 탈암모니아 처리를 통해 암모니아를 제거할 수 있다.
- [0063] 다음으로, 본 발명에 따른 바이오 가스로부터 고순도 메탄가스의 분리방법에 있어서, 단계 2는 상기 단계 1에서 압축 및 냉각된 바이오 가스를 제1 고분자 분리막 면적, 제2 고분자 분리막 면적 및 제3 고분자 분리막 면적의 비가 1 : 1 : 1 내지 1 : 5 : 1이며, 제1 고분자 분리막 잔류부 스트림은 제2 고분자 분리막과 연결되고, 제1 고분자 분리막 투과부 스트림은 제3 고분자 분리막과 연결된 기체분리용 3 단 고분자 분리막에 도입하며, 제1 고분자 분리막의 투과부, 제2고분자 분리막의 투과부 및 제3 고분자 분리막의 투과부를 0.2 bar 내지 0.9 bar의 감압조건으로 유지하여 메탄 및 이산화탄소를 분리하는 단계이다.
- [0064] 구체적으로, 상기 단계 2에서 이산화탄소를 분리하는 분리막 공정에서 사용되는 소재는 이산화탄소/메탄 선택도가 20 내지 34인 고분자 소재인 것이 바람직하며, 무정형 또는 반결정질 중합체인 것이 더욱 바람직하고, 예를 들어, 폴리실폰, 폴리카보네이트, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 셀룰로오스 아세테이트, 폴리페닐렌 옥시드, 폴리실록산, 폴리에틸렌 옥시드, 폴리프로필렌 옥시드 및 이들의 혼합물 등인 것이 가장 바람직하다. 또한, 분리막 소재의 제조과정에서 이산화탄소의 투과도를 높이고자 선택도를 낮게 설계된 폴리머 소재의 경우도 여기에 포함될 수 있다.
- [0065] 이때, 이러한 소재를 대상으로 상전이방법이나 박막코팅법에 의해 비대칭구조의 복합막이나 중공사막으로 선택층이 박막으로 가공되는 분리막의 경우 이산화탄소 투과도가 100 GPU 내지 1,000 GPU인 것이 바람직하다. 상기 이산화탄소 투과도의 단위인 GPU는 $\text{gas permission unit}(1 \text{ GPU} = (10^{-6} \cdot \text{cm}^3)/(\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{mmHg}))$ 을 나타내며, 분리막의 단위면적(cm^2), 단위압력(mmHg) 및 단위시간(sec)에 대하여 투과되는 이산화탄소 부피(cm^3)를 나타낸다.
- [0066] 일반적으로 분리막 소재에 사용되는 폴리이서설폰, 폴리이미드 등은 높은 선택도를 가지지만, 본 발명에서는 중간 선택도를 가지지만 이산화탄소에 대한 가소화 저항성이 폴리이미드보다 우수한 폴리실폰을 사용한다. 선택도가 매우 낮은 분리막 소재를 사용할 경우에는 고순도의 메탄을 얻기 위해서 재순환되는 가스의 양이 많아 필요한 에너지가 많이 드는 문제가 있다. 반면, 선택도가 높은 소재를 사용할 경우에는 대체로 투과도가 낮은 경향을 가지고 있는데, 이러한 소재를 사용한 분리막 공정은 생산되는 고순도 메탄의 양이 적고 재순환되는 양이 많아져 많은 분리막과 고압의 운전조건이 요구되고, 이로 인해 공정의 장치 규모가 커지게 되는 문제가 있다. 상기와 같은 이유로 중간 이상의 선택도를 가지는 분리막 소재가 바람직하며, 그 중에서도 압력에 따른 가소화 현상에 대한 저항성이 폴리이미드보다 높은 폴리실폰 등의 고분자 소재를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0067] 분리막의 공정을 연구하면 메탄 회수율이나 순도는 분리막의 선택도에만 좌우되는 것이 아니라, 분리막의 고압측 및 저압측 사이의 압력비에 좌우된다는 것을 알 수 있다. 즉, 고압일수록 이산화탄소에 대한 가소화현상이 높아지므로 선택도의 저하로 인하여 분리 결과가 악화된다. 또한, 상부압력과 하부압력 비가 클수록 우수한 최대 분리 결과를 달성할 수 있으며, 낮은 압력비 범위에서는 선택도가 높더라도 결과적으로 메탄의 순도나 분리 결과가 낮게 나오게 된다.
- [0068] 분리막 소재의 온도에 따른 투과성을 연구하면 분리막의 경우 공급되는 기체의 온도가 낮을수록 선택도가 높아지고 투과도는 낮아지는 특성을 가지게 된다. 이에 따라, 폴리이미드보다 투과도는 높고 선택도가 낮은 폴리실폰이나 셀룰로오스 아세테이트와 같은 소재의 경우 비교적 낮은 선택도의 단점을 보완하기 위해서는 저온의 공급가스의 운전온도를 채택하면 공정의 분리도가 높아져서 최종적으로 고순도의 메탄을 회수율로 얻게되는 분리막 특성을 살릴 수 있다.
- [0069] 또한, 잔류부 이산화탄소의 농도 및 회수율 등의 공정 효율을 고려할 때 고분자 분리막은 3 단 분리막이되, 제1 고분자 분리막 면적, 제2 고분자 분리막 면적 및 제3 고분자 분리막 면적의 비가 1 : 1 : 1 내지 1 : 5 : 1인 것이 바람직하다. 단일 분리막으로 이산화탄소를 분리할 경우, 잔류부 이산화탄소 농도가 높고 회수율이 낮은

문제점이 있다. 만약, 상기 단계 2에서 제1 고분자 분리막 면적, 제2 고분자 분리막 면적 및 제3 고분자 분리막 면적의 비가 1 : 1 : 1 미만일 경우에는 고분자 분리막의 낮은 선택성으로 인하여 회수율 및 메탄의 순도가 낮아지고, 재순환되는 메탄의 양이 많아 압축에 필요한 에너지가 많이 드는 문제가 있으며, 제1 고분자 분리막 면적, 제2 고분자 분리막 면적 및 제3 고분자 분리막 면적의 비가 1 : 5 : 1을 초과하는 경우에는 회수율 및 메탄의 순도가 낮아지고, 분리막 및 관련 배관의 소요비용이 높아지는 문제가 있다.

[0070] 나아가, 상기 단계 2에서 제1 고분자 분리막, 제2 고분자 분리막 및 제3 고분자 분리막의 투과부는 0.2 bar 내지 0.9 bar의 감압조건을 유지하는 것이 바람직하다. 만약, 상기 단계 2에서 제1 고분자 분리막, 제2 고분자 분리막 및 제3 고분자 분리막의 투과부가 0.2 bar 미만의 감압조건을 유지하는 경우에는 감압펌프의 가격과 운전 비용이 증가하는 문제가 있으며, 0.9 bar를 초과하여 감압조건을 유지 못하는 경우에는 상부/하부 압력비가 10 이하로 낮아져서 분리막의 선택도를 최대로 이용할 수 없어 회수율 및 순도가 낮아지는 문제가 있다.

[0071] 다음으로, 본 발명에 따른 바이오 가스로부터 고순도 메탄가스의 분리방법에 있어서, 단계 3은 제2 고분자 분리막의 투과부는 감압을 유지하면서 제3 고분자 분리막의 잔류부와 함께 상기 단계 1의 압축 공정 전으로 재순환시키는 단계이다.

[0072] 최종 생성 가스의 메탄가스 회수율을 향상시키기 위하여 상기 3 단 고분자 분리막의 최후, 즉 제2 고분자 분리막에서 나오는 투과부 및 제3 고분자 분리막의 잔류부는 상기 압축 및 냉각 단계로 재순환시키는 단계를 더 포함하는 것이 바람직하다.

[0073] 이와 같이, 메탄가스의 회수율 향상을 위하여 제2 고분자 분리막의 투과부 및 제3 고분자 분리막의 잔류부는 상기 압축 및 냉각 단계로 재순환되고, 분리막 공정을 반복하도록 하는 것이 바람직하다. 이때, 제3 고분자 분리막의 투과부를 통과하는 가스는 연소시킨다. 상기 이산화탄소를 분리하는 단계를 거쳐 나오는 가스의 이산화탄소 농도는 1 부피% 이하인 것이 바람직하다. 최종 생산 가스 중 이산화탄소의 농도가 1 부피%를 초과하는 경우에는 생산되는 메탄가스의 순도가 떨어져 자동차 연료나 도시 가스 에너지로 사용하는 것이 곤란해지는 문제점이 있다.

[0074] 또한, 본 발명은

[0075] 바이오 가스의 공급부;

[0076] 상기 바이오 가스의 공급부에서 공급된 바이오 가스를 압축 및 냉각하는 압축 및 냉각부;

[0077] 상기 압축 및 냉각부에서 압축 및 냉각된 가스로부터 이산화탄소를 제거하기 위한 제1 고분자 분리막 면적, 제2 고분자 분리막 면적 및 제3 고분자 분리막 면적의 비가 1 : 1 : 1 내지 1 : 5 : 1이고, 제1 고분자 분리막 잔류부 스트림은 제2 고분자 분리막과 연결되고, 제1 고분자 분리막 투과부 스트림은 제3 고분자 분리막과 연결된 기체분리용 3 단 고분자 분리막을 포함하는 정제부; 및

[0078] 제2 고분자 분리막의 투과부 및 제3 고분자 분리막의 잔류부를 압축 및 냉각부로 도입하기 위한 재순환라인;을 포함하고,

[0079] 상기 고분자 분리막은 이산화탄소 투과도가 100 GPU 내지 1,000 GPU이고, 이산화탄소/메탄 선택도가 20 내지 34인 고분자 분리막인 것을 특징으로 하는 메탄가스 정제장치를 제공한다.

[0080] 이때, 도 1의 도면을 통해 본 발명에 따른 메탄가스 정제장치의 일례를 도시하였으며,

[0081] 이하, 도 1을 참조하여 본 발명에 따른 메탄가스 정제장치에 대하여 상세히 설명한다.

[0082] 본 발명에 따른 메탄가스 정제장치(100)에 있어서, 상기 바이오 가스를 공급하는 바이오 가스의 공급부(10)는 음식물 쓰레기 처리장, 하수슬러지 처리장, 매립지, 축산폐수 처리장 등에서 발생하는 바이오 가스를 본 발명의

정제장치로 도입하는 장치로 블로어(blower) 등의 공지의 장치일 수 있다.

- [0083] 또한, 본 발명에 따른 메탄가스 정제장치(100)는 제습부(20) 및 제습된 가스로부터 황, 암모니아 및 실록산을 제거하기 위한 전처리부(30)를 포함할 수 있다. 상기 제습부(20)는 특정 구성의 장치로 한정되는 것은 아니고, 예를 들어, 외부 냉각기로부터 공급되는 냉각수가 순환되는 튜브를 내장한 원통형 제습 장치일 수 있다.
- [0084] 상기 제습부(20)에서 제습된 가스로부터 황, 암모니아 및 실록산을 제거하기 위한 전처리부(30)는 탈황장치 및 탈실록산장치를 포함할 수 있으며, 상기 탈황장치는 산화철 탑을 포함할 수 있고, 상기 탈실록산장치는 산화철 탑, 침착활성탄 탑 및 실리카겔 탑을 포함할 수 있다. 이때, 탈실록산을 위한 각 장치들은 직렬 또는 병렬로 연결될 수 있다. 산화철계 흡착제는 다량의 황화수소를 흡착하며, 미처 흡착되지 못한 황화수소는 침착활성탄 흡착제를 이용하여 흡착되고, 이때 일부의 실록산도 함께 흡착된다. 이와 같은 탈황 및 탈실록산 장치는 단일 흡착제로 구성되는 일반 탈황 및 탈실록산 장치와 비교하여 긴급한 상황에서도 탈황 및 탈실록산 성능의 저하 없이 운전할 수 있으며, 각각의 흡착제가 서로의 기능을 보완하여 가스 내 황성분 및 실록산을 효율적으로 제거할 수 있는 효과가 있다.
- [0085] 본 발명에 따른 메탄가스 정제장치(100)에 있어서, 상기 압축 및 냉각부(40)는 바이오 가스가 분리막 공정을 거치기에 적절하도록 바이오 가스를 압축 및 냉각시키는 장치로 특별히 한정되는 것은 아니고 기체를 압축 및 냉각시킬 수 있는 장치라면 어떠한 장치도 사용이 가능하다.
- [0086] 상기 압축 및 냉각부(40)는 압축부(41) 및 냉각부(42)로 이루어지며, 상기 압축부(41)는 상기 전처리된 바이오 가스를 분리막 공정을 위한 인입압력을 맞추기 위해 적절한 압력으로 바이오 가스를 압축하는 구성으로, 이때, 압축된 바이오 가스의 압력은 3 bar 내지 11 bar인 것이 바람직하다. 만약, 상기 압축부에서 압축된 바이오 가스의 압력이 3 bar 미만인 경우 고분자 분리막의 낮은 선택도로 인해 분리막 공정의 상부압력/하부압력 비의 저하에 따른 메탄의 순도 및 회수율이 크게 낮아지는 문제점이 있고, 11 bar를 초과하는 경우에도 분리막 공정에서 이산화탄소에 의한 가스화현상에 따른 선택도의 하락에 따른 최종적인 메탄의 순도 및 회수율이 낮아지거나 분리막이 파손될 수 있는 문제점이 있다.
- [0087] 상기 냉각부(42)는 바이오 가스의 분리막 공정을 위한 인입온도를 맞추기 위해 바이오 가스의 온도를 냉각하는 구성으로, 냉각된 가스의 온도는 -20 ℃ 내지 10 ℃인 것이 바람직하다. 만약, 상기 냉각부에서 냉각된 바이오 가스의 온도가 -20 ℃ 미만인 경우 고분자 분리막의 선택도가 아주 높아지지만 전체 분리막 장치의 냉각 비용이 높아지는 문제가 있고, 특히 분리막이 얼어서 압력에 의해 쉽게 부서지는 문제점이 있고, 10 ℃의 온도를 초과하는 경우에는 고분자 분리막의 선택도가 크게 낮아지므로 메탄회수율 및 순도가 낮아지며 분리막이 열로 인한 손상을 입을 수 있는 문제점이 있다.
- [0088] 상기 냉각부(42)는 상기 압축부(41)에서 바이오 가스를 압축하는 과정 중 발생하는 압축열로 인해 바이오 가스의 온도가 가열되는 것을 방지하고 적정 온도로 냉각시킴으로써 바이오 가스의 분리막 효율을 높여 최종 생산되는 메탄의 생산효율을 높일 수 있게 한다.
- [0089] 본 발명에 따른 메탄가스 정제장치(100)에 있어서, 상기 정제부(50)는 상기 압축 및 냉각부(40)에서 압축 및 냉각된 바이오 가스를 직렬로 연결된 제1 고분자 분리막(51), 제2 고분자 분리막(52) 및 제3 고분자 분리막(53)에 도입하여 메탄과 이산화탄소로 분리시킬 수 있다.
- [0090] 이때, 상기 제1 고분자 분리막(51) 면적, 제2 고분자 분리막(52) 면적 및 제3 고분자 분리막(53) 면적의 비는 1 : 1 : 1 내지 1 : 5 : 1인 것이 바람직하다. 단일 분리막으로 이산화탄소를 분리할 경우, 잔류부 이산화탄소 농도가 높고 회수율이 낮은 문제점이 있다. 만약, 상기 제1 고분자 분리막 면적, 제2 고분자 분리막 면적 및 제3 고분자 분리막 면적의 비가 1 : 1 : 1 미만일 경우에는 고분자 분리막의 낮은 선택성으로 인하여 회수율 및 메탄의 순도가 낮아지고, 재순환되는 메탄의 양이 많아 압축에 필요한 에너지가 많이 드는 문제가 있으며, 제1 고분자 분리막 면적, 제2 고분자 분리막 면적 및 제3 고분자 분리막 면적의 비가 1 : 5 : 1을 초과하는 경우에는 재순환율, 회수율 및 메탄의 순도가 낮아지고, 분리막 및 관련 배관의 소요비용이 높아지는 문제가 있다.

- [0091] 또한, 상기 이산화탄소를 분리하는 분리막 공정에서 사용되는 소재는 이산화탄소/메탄 선택도가 20 내지 34인 고분자 소재인 것이 바람직하며, 무정형 또는 반결정질 중합체인 것이 더욱 바람직하고, 예를 들어, 폴리실론, 폴리카보네이트, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 셀룰로오스 아세테이트, 폴리페닐렌 옥시드, 폴리실록산, 폴리에틸렌 옥시드, 폴리프로필렌 옥시드 및 이들의 혼합물 등인 것이 가장 바람직하다. 또한, 분리막 소재의 제조과정에서 이산화탄소의 투과도를 높이고자 선택도를 낮게 설계된 폴리머 소재의 경우도 여기에 포함될 수 있다.
- [0092] 이때, 이러한 소재를 대상으로 상전이방법이나 박막코팅법에 의해 비대칭구조의 복합막이나 중공사막으로 선택층이 박막으로 가공되는 분리막의 경우 이산화탄소 투과도가 100 GPU 내지 1,000 GPU인 것이 바람직하다. 상기 이산화탄소 투과도의 단위인 GPU는 $\text{gas permission unit}(1 \text{ GPU} = (10^{-6} \cdot \text{cm}^3)/(\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{mmHg}))$ 을 나타내며, 분리막의 단위면적(cm^2), 단위압력(mmHg) 및 단위시간(sec)에 대하여 투과되는 이산화탄소 부피(cm^3)를 나타낸다.
- [0093] 일반적으로 분리막 소재에 사용되는 폴리이서실론, 폴리이미드 등은 높은 선택도를 가지지만, 본 발명에서는 중간 선택도를 가지지만 이산화탄소에 대한 가소화 저항성이 폴리이미드보다 우수하고 수지가격이 저렴한 폴리실론, 셀룰로오스 아세테이트 등을 사용한다. 선택도가 매우 낮은 분리막 소재를 사용할 경우에는 고순도의 메탄을 얻기 위해서 재순환되는 가스의 양이 많아 필요한 에너지가 많이 드는 문제가 있다. 반면, 선택도가 높은 소재를 사용할 경우에는 대체로 투과도가 낮은 경향을 가지고 있는데, 이러한 소재를 사용한 분리막 공정은 투과되는 기체의 양이 적어서 처리용량이 부족하므로 상대적으로 많은 분리막과 고압의 운전조건이 요구되고, 이로 인해 공정의 장치 규모가 커지게 되는 문제가 있다. 상기와 같은 이유로 중간 이상의 선택도를 가지지만 높은 이산화탄소의 투과도를 가지는 분리막 소재가 바람직하며, 그 중에서도 압력에 따른 가소화 현상에 대한 저항성이 폴리이미드보다 높은 폴리실론 등의 고분자 소재를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0094] 본 발명에 따른 메탄가스 정제장치에 있어서, 상기 정제부(50)의 제2 고분자 분리막(52)의 투과부 및 제3 고분자 분리막(53)의 잔류부를 압축 및 냉각부(40)로 재순환하기 위한 제1 재순환라인(61) 및 제2 재순환라인(62)을 포함하는 것이 바람직하다. 이와 같은 재순환을 통하여 투과부에 존재하는 메탄을 다시 한번 회수함으로써 메탄가스의 회수율을 향상시킬 수 있다.
- [0095] 이때, 상기 메탄가스 정제장치(100)를 참고하여 바이오 가스로부터 고순도 메탄가스를 분리하는 방법을 설명하면, 바이오 가스가 바이오 가스 공급부(10)로부터 공급되고, 상기 제습부(20) 및 전처리부(30)를 거쳐 수분, 황, 암모니아 및 실록산이 제거되고, 상기 압축 및 냉각부(40)에서 전처리된 바이오 가스를 적절한 압력 및 온도를 압축 및 냉각시킨다. 다음으로, 상기 정제부(50)의 제1 고분자 분리막(51)에 공급되면 바이오 가스에 포함된 이산화탄소는 제1 고분자 분리막의 투과부를 통해 제3 고분자 분리막(53)으로 공급되며, 메탄은 제1 고분자 분리막의 잔류부를 지나게 된다. 이때, 상기 제1 고분자 분리막의 잔류부를 지나는 가스에는 투과되지 못한 일정량의 이산화탄소가 포함되어 있어, 이러한 이산화탄소를 포함한 바이오 가스를 다시 제2 고분자 분리막(52)에 공급하게 된다. 상기 제1 고분자 분리막의 분리과정과 마찬가지로 공급된 바이오 가스 중 대부분의 이산화탄소는 상기 제2 고분자 분리막을 투과하여 나가게 되고, 상기 제2 고분자 분리막의 잔류부를 지나는 바이오 가스는 고순도(95 % 이상)의 메탄만을 생산할 수 있다. 한편, 상기 제1 고분자 분리막의 투과부를 통해 제3 고분자 분리막으로 공급된 바이오 가스에 포함된 이산화탄소는 제3 고분자 분리막을 투과하여 나가게 되고, 상기 제3 고분자 분리막 투과부 가스는 직접 연소시키거나 고순도의 이산화탄소를 회수하는 공정에 연결시킬 수 있다. 이때, 상기 제3 고분자 분리막 투과부를 거쳐 나오는 가스의 이산화탄소 농도는 90 % 이상인 것이 바람직하며, 95 % 내지 99 %인 것이 더욱 바람직하다. 상기 가스의 이산화탄소의 농도가 90 % 미만인 경우에는 메탄가스의 생산효율이 떨어질 수 있다. 또한, 제1 고분자 분리막 투과부를 지나는 가스는 제3 고분자 분리막 잔류부에 연결된 제2 재순환라인(62)을 통해 압축 및 냉각부로 공급된다.
- [0096] 상기 제1 고분자 분리막(51), 제2 고분자 분리막(52) 및 제3 고분자 분리막(53)에 공급되는 가스의 압력은 3 bar 내지 11 bar인 것이 바람직하며, 투과부의 압력은 0.2 bar 내지 0.9 bar로 감압조건을 유지하고 상부와 하부압력의 비율은 10 내지 50으로 적절히 유지하는 것이 바람직하다. 상기 제1 고분자 분리막, 제2 고분자 분리막 및 제3 고분자 분리막에 공급되는 가스의 압력은 상기 압축부(41)에서 조절하며, 상기 투과부의 압력을 조절

하기 위하여 진공펌프 또는 블로어(미도시)를 사용할 수 있다.

- [0097] 나아가, 본 발명은
- [0098] 상기의 방법으로 분리된 순도 95 % 이상의 메탄가스를 제공한다.
- [0099] 본 발명에 따른 메탄가스는 순도 95 % 이상의 메탄가스로, 음식물 쓰레기 및 유기물에서 발생하는 바이오 가스로부터 고순도의 메탄을 본 발명에 따른 메탄가스 분리방법으로 생산하였다. 이때, 본 발명에 따른 메탄가스 분리방법은 상술한 3 단의 분리막 공정방법으로, 3 단의 분리막 공정을 통해 잔류하는 미량의 메탄까지도 다시 정제시킬 수 있도록 재순환시킴으로써, 메탄의 생산율이 우수하다.
- [0100] 또한, 본 발명은
- [0101] 상기의 고순도 메탄가스를 포함하는 자동차 연료 및 도시 가스를 제공한다.
- [0102] 본 발명에 따른 메탄가스 분리방법으로 음식물 쓰레기 처리장, 하수슬러지 처리장, 매립지, 축산폐수 처리장 등에서 배출되는 바이오가스를 정제하여 고순도의 메탄을 효율적으로 분리하여 활용할 수 있으며, 상기 분리된 메탄가스는 95 % 이상의 고순도 메탄가스이며 회수율 90 % 이상으로 저에너지비용, 저플랜트비용, 저운전비용으로 분리된다. 상기와 같이 분리된 95 % 이상 고순도의 메탄가스 연료를 도시 가스나 자동차 연료로 사용할 수 있다.
- [0103] 이하, 하기 실시예 및 실험예에 의하여 본 발명을 상세히 설명한다.
- [0104] 단, 하기 실시예 및 실험예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 발명의 범위가 실시예 및 실험예에 의해 한정되는 것은 아니다.
- [0105] <실험예 1> 운전 압력에 따른 메탄가스 분리 효율 확인
- [0106] 운전 압력에 따른 본 발명의 메탄가스 분리방법의 메탄가스 분리 효율 확인
- [0107] 본 발명에 따른 메탄가스 분리방법의 바이오 가스 압축 공정의 운전 압력에 따른 메탄가스 분리 효율을 확인하기 위하여 하기와 같은 실험을 수행하였다.
- [0108] 파주시 시설관리공단 내 위치한 음식물쓰레기 처리시설에서 발생하는 바이오 가스를 사용하고 폴리설펀 소재의 분리막으로 제조한 모듈(이산화탄소/메탄 선택도 30, 이산화탄소 투과도 120 GPU)을 이용하여 메탄가스를 정제하였다. 공급된 바이오 가스의 조성은 메탄 약 65 % 내지 75 부피%, 이산화탄소 약 25 % 내지 35 부피%, 황화수소 약 1500 ppm 내지 2500 ppm, 실록산 약 90 ppm 내지 100 ppm, 수분 약 3500 ppm 내지 4500 ppm이었다. 공급된 바이오 가스를 전처리하여 황화수소를 20 ppm 이하, 실록산을 0.1 ppb 이하로 제거하고, 이슬점 온도를 -15 ℃가 되도록 제습한 후 10 ℃의 온도를 유지하였다. 정제부로 공급되는 전처리된 바이오 가스의 압력은 2 bar 내지 14 bar가 되도록 조절하였으며, 제1 폴리설펀 중공사막의 투과부 압력은 3 bar, 제2 폴리설펀 중공사막 및 제3 폴리설펀 중공사막의 투과부 압력은 0.8 bar를 유지하였다. 또한, 제1 폴리설펀 중공사막, 제2 폴리설펀 중공사막 및 제3 폴리설펀 중공사막의 면적비는 1 : 1 : 1로 하여 바이오 가스를 100 L/min으로 공급하여 분리막 공정을 수행하였고, 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.
- [0109] 하기 표 2에서 회수율은 투입된 저급 메탄의 양에 대한 90 % 내지 99 % 정제된 메탄의 양으로, 하기 수학적 1에 의하여 계산하였다.

[0110] <수학적 식 1>

$$\frac{(\text{잔류유량} \times \text{잔류부 메탄농도})}{(\text{공급유량} \times \text{공급측 메탄농도})}$$

[0111]

표 2

[0112]

운전 온도 (°C)	공급 유량 (L/min)	공급 압력 (bar)	제1 폴리설편 중공사막 면적 : 제2 폴리설편 중공사막 면적 : 제3 폴리설편 중공사막 면적	제2 폴리설편 중공사막 잔류부	제3 폴리설편 중공사막 투과부	회수율 (%)	
10	100	2	1 : 1 : 1	유량 (L/min)	80.0		87.7
				메탄농도 (%)	89.4	7.1	
				이산화탄소농도(%)	10.6	92.9	
		3		유량 (L/min)	71.2		98.1
				메탄농도 (%)	96.4	5.5	
				이산화탄소농도(%)	3.6	94.5	
		8		유량 (L/min)	69.9		97.5
				메탄농도 (%)	97.1	4.6	
				이산화탄소농도(%)	2.9	95.4	
		11		유량 (L/min)	66.3		92.0
				메탄농도 (%)	97.8	2.7	
				이산화탄소농도(%)	2.2	97.3	
14	유량 (L/min)	61.1		82.7			
	메탄농도 (%)	99.3	1.2				
	이산화탄소농도(%)	0.7	98.8				

[0113]

상기 표 2에 나타낸 바와 같이, 동일한 운전온도와 공급유량인 10 °C, 100 L/min에서 실험하였을 때, 운전 압력이 3 bar 내지 11 bar에서 95 % 이상의 고순도 메탄을 90 % 이상의 고회수율로 분리되는 것을 관찰하였다. 최종 생산되는 메탄의 순도는 압력이 커질수록 높아지는 경향을 보였으며, 제2 폴리설편 중공사막 잔류부의 유량이 감소함에 따라 회수율은 감소함을 알 수 있다.

[0114]

<실험예 2> 제1 폴리설편 중공사막 및 제2 폴리설편 중공사막 투과부 압력에 따른 메탄가스 분리 효율 확인

[0115]

제1 폴리설편 중공사막 및 제2 폴리설편 중공사막 투과부 압력에 따른 본 발명의 메탄가스 분리방법의 메탄가스 분리 효율 확인

[0116]

본 발명에 따른 메탄가스 분리방법의 제1 폴리설편 중공사막 및 제2 폴리설편 중공사막 투과부 압력에 따른 메탄가스 분리 효율을 확인하기 위하여 하기와 같은 실험을 수행하였다.

[0117]

제1 폴리설편 중공사막과 제2 폴리설편 중공사막 투과부의 감압여부에 따른 메탄가스 분리 효율을 확인하기 위해 블로어를 설치하여 메탄가스 분리방법을 수행하였다.

[0118]

과주시 시설관리공단 내 위치한 음식물쓰레기 처리시설에서 발생하는 바이오 가스를 사용하고 폴리설편 소재의 분리막으로 제조한 모듈(이산화탄소/메탄 선택도 34, 이산화탄소 투과도 200 GPU)을 이용하여 메탄가스를 정제하였다. 공급된 바이오 가스의 조성은 메탄 약 65 % 내지 75 부피%, 이산화탄소 약 25 % 내지 35 부피%, 황화수소 약 1500 ppm 내지 2500 ppm, 실록산 약 90 ppm 내지 100 ppm, 수분 약 3500 ppm 내지 4500 ppm이었다. 공급된 바이오 가스를 전처리하여 황화수소를 20 ppm 이하, 실록산을 0.1 ppb 이하로 제거하고, 이슬점 온도를 -15 °C가 되도록 제습한 후 0 °C의 온도를 유지하였다. 정제부로 공급되는 전처리된 바이오 가스의 압력은 8 bar가 되도록 조절하였으며, 제1 폴리설편 중공사막과 제2 폴리설편 중공사막의 투과부 압력은 0.5 bar 내지 1 bar가

되도록 조절하였다. 또한, 제1 폴리설펜 중공사막, 제2 폴리설펜 중공사막 및 제3 폴리설펜 중공사막의 면적비는 1 : 2 : 1로 하여 바이오 가스를 100 L/min으로 공급하여 분리막 공정을 수행하였고, 그 결과를 하기 표 3에 나타내었다.

표 3

운전 온도 (°C)	공급 유량 (L/min)	공급 압력 (bar)	제1 폴리설펜 중공사막과 제2 폴리설펜 중공사막의 투과부 압력 (bar)	제2 폴리설펜 중공사막 잔류부		제3 폴리설펜 중공사막 투과부		회수율 (%)	
				유량 (L/min)	메탄농도 (%)	이산화탄소농도 (%)	메탄농도 (%)		이산화탄소농도 (%)
0	100	8	0.5	유량 (L/min)	53.3				98.4
				메탄농도 (%)	99.7	1.4			
				이산화탄소농도 (%)	0.3	98.6			
			0.8	유량 (L/min)	66.9				97.2
				메탄농도 (%)	97.9	3.0			
				이산화탄소농도 (%)	2.1	97.0			
			1	유량 (L/min)	69.9				89.2
				메탄농도 (%)	97.1	4.6			
				이산화탄소농도 (%)	2.9	95.4			

상기 표 3에 나타난 바와 같이, 동일한 운전온도와 공급유량인 0 °C, 100 L/min에서 실험하였을 때, 운전 압력이 8 bar이고 제1 폴리설펜 중공사막과 제2 폴리설펜 중공사막의 투과부 압력이 0.5 bar 및 0.8 bar에서 95 % 이상의 고순도 메탄을 90 % 이상의 고회수율로 분리되는 것을 관찰하였다. 최종 생산되는 메탄의 순도와 회수율은 투과부 압력이 낮을수록 높아지는 경향을 보였다.

<실험예 3> 운전 온도에 따른 메탄가스 분리 효율 확인

운전 온도에 따른 본 발명의 메탄가스 분리방법의 메탄가스 분리 효율 확인

본 발명에 따른 메탄가스 분리방법의 운전 온도에 따른 메탄가스 분리 효율을 확인하기 위하여 하기와 같은 실험을 수행하였다.

과주시 시설관리공단 내 위치한 음식물쓰레기 처리시설에서 발생하는 바이오 가스를 사용하고 폴리설펜 소재의 분리막으로 제조한 모듈(이산화탄소/메탄 선택도 30, 이산화탄소 투과도 120 GPU)을 이용하여 메탄가스를 정제하였다. 공급된 바이오 가스의 조성은 메탄 약 65 % 내지 75 부피%, 이산화탄소 약 25 % 내지 35 부피%, 황화수소 약 1500 ppm 내지 2500 ppm, 실록산 약 90 ppm 내지 100 ppm, 수분 약 3500 ppm 내지 4500 ppm이었다. 공급된 바이오 가스를 전처리하여 황화수소를 20 ppm 이하, 실록산을 0.1 ppb 이하로 제거하고, 이슬점 온도를 -15 °C가 되도록 제습한 후 -15 °C 내지 35 °C의 온도로 조절하였다. 정제부로 공급되는 전처리된 바이오 가스의 압력은 11 bar가 되도록 조절하였으며, 제1 폴리설펜 중공사막과 제2 폴리설펜 중공사막의 투과부 압력은 0.5 bar가 되도록 유지하였다. 또한, 제1 폴리설펜 중공사막, 제2 폴리설펜 중공사막 및 제3 폴리설펜 중공사막의 면적비는 1 : 2 : 1로 하여 바이오 가스를 100 L/min으로 공급하여 분리막 공정을 수행하였고, 그 결과를 하기 표 4에 나타내었다.

표 4

운전 온도 (°C)	공급 유량 (L/min)	공급 압력 (bar)	제1 폴리설펜 증공사막 면적 : 제2 폴리설펜 증공사막 면적 : 제3 폴리설펜 증공사막 면적	제2 폴리설펜 증공사막 잔류부	제3 폴리설펜 증공사막 투과부	회수율 (%)	
-15	100	11	1 : 2 : 1	유량 (L/min)		98.6	
				73.7			
				메탄농도 (%)	97.2		9.2
이산화탄소농도(%)				2.8	90.8	96.2	
유량 (L/min)				71.5			
메탄농도 (%)				96.7	5.9		
이산화탄소농도(%)				3.3	94.1	89.6	
유량 (L/min)				68.0			
메탄농도 (%)				95.6	4.2		
이산화탄소농도(%)	4.4	95.8	81.9				
유량 (L/min)		57.8					
메탄농도 (%)	91.3	1.6					
이산화탄소농도(%)	8.7	98.4					

[0126] 상기 표 4에 나타난 바와 같이, 압축된 바이오 가스의 온도가 10 °C 이하에서는 95 % 이상의 고순도 메탄을 90 % 이상의 회수율로 분리하는 것이 관찰되었다. 메탄의 순도는 운전온도 35 °C까지 높아질수록 낮아지는 경향을 보였으며, 운전 온도가 높아짐에 따라서 폴리설펜 증공사막의 투과도가 향상되어 제2 폴리설펜 증공사막의 잔류부 유량이 감소함에 따라서 회수율이 감소하는 것을 확인하였다.

[0127] <실험예 4> 제1 폴리설펜 증공사막 면적, 제2 폴리설펜 증공사막 면적 및 제3 폴리설펜 증공사막 면적의 비에 따른 메탄가스 분리 효율 확인

[0128] 제1 폴리설펜 증공사막 면적, 제2 폴리설펜 증공사막 면적 및 제3 폴리설펜 증공사막 면적의 비에 따른 본 발명의 메탄가스 분리방법의 메탄가스 분리 효율 확인

[0129] 본 발명에 따른 메탄가스 분리방법의 제1 폴리설펜 증공사막 면적, 제2 폴리설펜 증공사막 면적 및 제3 폴리설펜 증공사막 면적의 비에 따른 메탄가스 분리 효율을 확인하기 위하여 하기와 같은 실험을 수행하였다.

[0130] 파주시 시설관리공단 내 위치한 음식물쓰레기 처리시설에서 발생하는 바이오 가스를 사용하고 폴리설펜 소재의 분리막으로 제조한 모듈(이산화탄소/메탄 선택도 25, 이산화탄소 투과도 100 GPU)을 이용하여 메탄가스를 정제하였다. 공급된 바이오 가스의 조성은 메탄 약 65 % 내지 75 부피%, 이산화탄소 약 25 % 내지 35 부피%, 황화수소 약 1500 ppm 내지 2500 ppm, 실록산 약 90 ppm 내지 100 ppm, 수분 약 3500 ppm 내지 4500 ppm이었다. 공급된 바이오 가스를 전처리하여 황화수소를 20 ppm 이하, 실록산을 0.1 ppb 이하로 제거하고, 이슬점 온도를 -15 °C가 되도록 제습한 후 10 °C의 온도로 유지하였다. 정제부로 공급되는 전처리된 바이오 가스의 압력은 8 bar가 되도록 조절하였으며, 제1 폴리설펜 증공사막과 제2 폴리설펜 증공사막의 투과부 압력은 1 bar가 되도록 유지하였다. 또한, 제1 폴리설펜 증공사막과 제2 폴리설펜 증공사막의 면적비를 2 : 1 : 1 및 1 : 1 : 1 내지 1 : 7 : 1로 조절하여 바이오 가스를 100 L/min으로 공급하여 분리막 공정을 수행하였고, 그 결과를 하기 표 5에 나타내었다.

표 5

[0131]

운전 온도 (°C)	공급 유량 (L/min)	공급 압력 (bar)	제1 폴리설피온 증공사막 면적 : 제2 폴리설피온 증공사막 면적 : 제3 폴리설피온 증공사막 면적	제2 폴리설피온 증공사막 잔류부	제3 폴리설피온 증공사막 투과부	회수율 (%)	
10	100	8	2 : 1 : 1	유량 (L/min)		77.6	84.6
				메탄농도 (%)	92.3	3.2	
				이산화탄소농도(%)	7.7	96.8	
			1 : 1 : 1	유량 (L/min)		69.9	92.2
				메탄농도 (%)	97.1	4.6	
				이산화탄소농도(%)	2.9	95.4	
			1 : 3 : 1	유량 (L/min)		70.0	98.3
				메탄농도 (%)	96.8	1.9	
				이산화탄소농도(%)	3.2	98.1	
			1 : 4 : 1	유량 (L/min)		68.9	95.1
				메탄농도 (%)	97.1	1.8	
				이산화탄소농도(%)	2.9	98.2	
			1 : 5 : 1	유량 (L/min)		68.4	93.7
				메탄농도 (%)	97.4	2.4	
				이산화탄소농도(%)	2.6	97.6	
			1 : 7 : 1	유량 (L/min)		60.9	81.6
				메탄농도 (%)	98.3	6.8	
				이산화탄소농도(%)	1.7	93.2	

[0132]

상기 표 5에 나타난 바와 같이, 제1 폴리설피온 증공사막 면적, 제2 폴리설피온 증공사막 면적 및 제3 폴리설피온 증공사막 면적의 비가 1 : 1 : 1에서 1 : 3 : 1까지 증가함에 따라서 제2 폴리설피온 증공사막의 잔류부에서 회수되는 최종 메탄가스의 순도와 회수율은 점차 증가하고, 1 : 4 : 1에서 1 : 5 : 1까지 증가함에 따라서 최종 메탄가스의 순도는 증가하지만 회수율이 점차 감소함을 확인하였다. 이에 따라 약 95 % 이상의 고순도 메탄을 90 % 이상의 고회수율로 분리하기 위해서는 제1 폴리설피온 증공사막 면적과 제2 폴리설피온 증공사막 면적의 비가 1 : 1 내지 1 : 5 : 1이어야 되는 것을 확인할 수 있었다.

부호의 설명

[0133]

- 100 : 메탄가스 정제장치
- 10 : 공급부
- 20 : 제습부
- 30 : 전처리부
- 40 : 압축 및 냉각부
- 41 : 압축부
- 42 : 냉각부
- 50 : 정제부
- 51 : 제1 고분자 분리막
- 52 : 제2 고분자 분리막
- 53 : 제3 고분자 분리막
- 61 : 제1 재순환라인

62 : 제2 재순환라인

도면

도면1

