



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0007989
(43) 공개일자 2019년01월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G01N 13/04 (2006.01) G06Q 10/06 (2012.01)
(52) CPC특허분류
G01N 13/04 (2013.01)
G06Q 10/0637 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-0089776
(22) 출원일자 2017년07월14일
심사청구일자 2017년07월14일

(71) 출원인
인하대학교 산학협력단
인천광역시 미추홀구 인하로 100(용현동, 인하대학교)
(72) 발명자
황성원
서울특별시 서초구 사평대로28길 31 (반포동, 서래아파트) 한신서래 아파트 2동 205호
권수진
대전광역시 유성구 용산2로 30 (용산동, 경남아너스빌1단지) 경남아너스빌 101-401
(74) 대리인
이원희

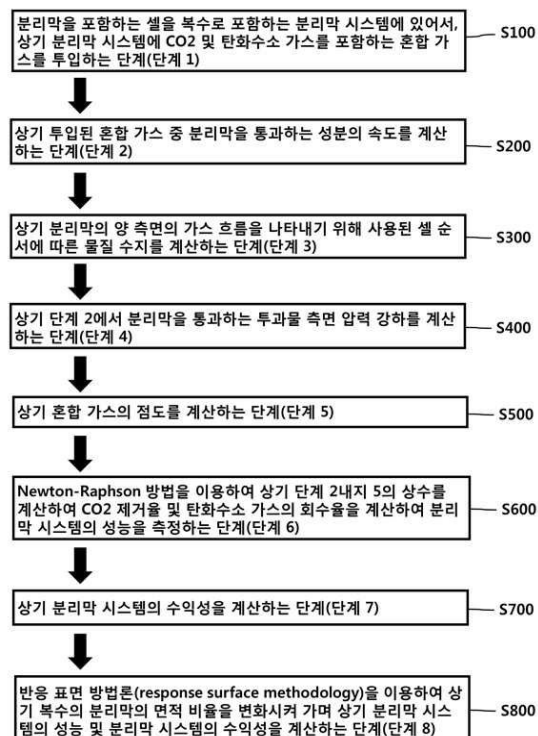
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 분리막 시스템의 성능 및 수익성 평가 방법

(57) 요약

본 발명은 분리막을 포함하는 셀을 복수로 포함하는 분리막 시스템에 있어서, 상기 분리막 시스템에 CO₂ 및 탄화수소 가스를 포함하는 혼합 가스를 투입하는 단계(단계 1); 상기 투입된 혼합 가스 중 분리막을 통과하는 성분의 속도를 계산하는 단계(단계 2); 상기 분리막의 양 측면의 가스 흐름을 나타내기 위해 사용된 셀 순서에 따른 물질 수지를 계산하는 단계(단계 3)를 포함하는 방법이다.

대표도 - 도1



질 수지를 계산하는 단계(단계 3); 상기 단계 2에서 분리막을 통과하는 투과물 측면 압력 강하를 계산하는 단계(단계 4); 상기 혼합 가스의 점도를 계산하는 단계(단계 5); Newton-Raphson 방법을 이용하여 상기 단계 2내지 5의 상수를 계산하여 CO₂ 제거율 및 탄화수소 가스의 회수율을 계산하여 분리막 시스템의 성능을 측정하는 단계(단계 6); 상기 분리막 시스템의 수익성을 계산하는 단계(단계 7); 및 반응 표면 방법론(response surface methodology)을 이용하여 상기 복수의 분리막의 면적 비율을 변화시켜 가며 상기 분리막 시스템의 성능 및 분리막 시스템의 수익성을 계산하는 단계(단계 8);를 포함하는 분리막 시스템의 성능 및 수익성 평가 방법을 제공한다.

본 발명에 따른 분리막 시스템의 성능 및 수익성 평가 방법은 복수의 막이 직렬 및/또는 병렬 연결이 되어 있을 수 있으며, 막 면적 비율의 변화에 따른 임의의 가스의 회수율 및 ROI를 함께 측정하여 시각적으로 나타내어 최적의 조건을 분석할 수 있다는 장점이 있다.

(52) CPC특허분류

G06Q 10/0639 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 55147-1

부처명 산업통상자원부

연구관리전문기관 한국산업기술평가관리원

연구사업명 그린카 등 수송시스템산업핵심기술개발사업(조선)

연구과제명 해양플랜트 공정 설계 검증을 위해 설계 데이터 상호 응답이 가능한 해저-해상 통합 기본 모델 개발(2차년도)

기 여 율 1/1

주관기관 서울대학교

연구기간 2016.12.01 ~ 2017.11.30

명세서

청구범위

청구항 1

분리막을 포함하는 셀을 복수로 포함하는 분리막 시스템에 있어서,
 상기 분리막 시스템에 CO₂ 및 탄화수소 가스를 포함하는 혼합 가스를 투입하는 단계(단계 1);
 상기 투입된 혼합 가스 중 분리막을 통과하는 성분의 속도를 계산하는 단계(단계 2);
 상기 분리막의 양 측면의 가스 흐름을 나타내기 위해 사용된 셀 순서에 따른 물질 수지를 계산하는 단계(단계 3);
 상기 단계 2에서 분리막을 통과하는 투과물 측면 압력 강하를 계산하는 단계(단계 4);
 상기 혼합 가스의 점도를 계산하는 단계(단계 5);
 Newton-Raphson 방법을 이용하여 상기 단계 2내지 5의 상수를 계산하여 CO₂ 제거율 및 탄화수소 가스의 회수율을 계산하여 분리막 시스템의 성능을 측정하는 단계(단계 6);
 상기 분리막 시스템의 수익성을 계산하는 단계(단계 7); 및
 반응 표면 방법론(response surface methodology)을 이용하여 상기 복수의 분리막의 면적 비율을 변화시켜 가며 상기 분리막 시스템의 성능 및 분리막 시스템의 수익성을 계산하는 단계(단계 8);
 를 포함하는
 분리막 시스템의 성능 및 수익성 평가 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,
 상기 단계 2의 투입된 혼합 가스 중 분리막을 통과하는 성분의 속도를 계산하는 것은 하기 식 1을 통하여 수행되는 것인, 분리막 시스템의 성능 및 수익성 평가 방법:

[식 1]

$$J_i = Q_i A_m (P_r x_i - P_p y_i)$$

(상기 식 1에서 J_i는 분리막을 통과하는 성분 i의 속도, A_m은 두 개의 셀을 연결하는 막의 효율적인 표면 면적, P_r 및 P_p는 잔류물 및 투과물 압력, x_i 및 y_i는 잔류물 및 투과물의 몰분율임).

청구항 3

제1항에 있어서,
 상기 단계 3의 상기 분리막의 양 측면의 가스 흐름을 나타내기 위해 사용된 셀 순서에 따른 물질 수지를 계산하는 것은 하기 식 2 내지 5를 통하여 수행되는 것인, 분리막 시스템의 성능 및 수익성 평가 방법:

[식 2]

$$\frac{dx_{i,j}}{dt} = \left(\frac{F_{r,j-1}x_{i,j-1} - J_{i,j,n} - F_{r,j}x_{i,j}}{V_r/S_r} \right)$$

[식 3]

$$\frac{dy_{i,n}}{dt} = \left(\frac{F_{p,n+1}y_{i,n+1} + J_{i,j,n} - F_{p,n}y_{i,n}}{V_p/S_p} \right)$$

[식 4]

$$F_{r,j} = F_{r,j-1} - \sum_{i=1}^{C_n} J_{i,j,n}$$

[식 5]

$$F_{p,n} = F_{p,n-1} + \sum_{i=1}^{C_n} J_{i,j,n}$$

(상기 식 2 내지 5에서 C_n 은 상이한 가스 성분 수이고, $x_{i,j}$ 및 $y_{i,n}$ 는 j 및 n 으로 라벨링된 인접한 셀에서 성분 i 의 잔류물 및 투과물의 몰분율이고, V_r 및 V_p 는 잔류물 및 투과물의 부피이고, S_r 및 S_p 는 잔류물 및 투과물 흐름 각각의 면에 있는 셀의 수이고, $J_{i,j,n}$ 은 j 및 n 으로 라벨링된 인접 셀 사이의 막을 가로지르는 체적 유량으로 상기 식 1에 의해 계산되고, $F_{r,j}$ 는 셀 j 에서 셀 $j+1$ 로 전달되는 전체 표준 체적 유량이고, $F_{p,n}$ 은 셀 n 에서 $n-1$ 로 이동하는 표준 체적 유량이고, $F_{r,j-1}$ 및 $x_{i,j-1}$ 은 유속 및 공급의 조성으로 나타나는 $F_{r,feed}$ 및 $x_{i,feed}$ 에 의해 대체될 수 있고, $F_{p,n+1}$ 및 $y_{i,n+1}$ 은 0으로 설정됨).

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 단계 2에서 분리막을 통과하는 투과물 측면 압력 강하를 계산하는 것은 하기 식 6으로 수행되는 것인, 분리막 시스템의 성능 및 수익성 평가 방법:

[식 6]

$$\Delta P_n = 128\mu_n(L/S_p)F_{p,n}(1/d^4)(1/\pi)$$

(상기 식 6에서 ΔP_n 은 투과물 측면 압력 강하, μ_n 은 n 번째 셀의 가스 점도, L 은 막의 유효 길이, d 는 섬유 내부 직경, $F_{p,n}$ 은 셀 n 에서 셀 $n-1$ 로 이동하는 표준 체적 유량, S_p 는 투과물 흐름 면에 있는 셀의 수임).

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 단계 5의 혼합 가스의 점도를 계산하는 것은 하기 식 7 및 식 8로 수행되는 것인, 분리막 시스템의 성능

및 수익성 평가 방법:

[식 7]

$$\mu_{\text{mix}} = \sum_{\alpha=1}^{C_n} \frac{x_{\alpha} \mu_{\alpha}}{\sum x_{\beta} \Phi_{\alpha\beta}}$$

[식 8]

$$\Phi_{\alpha\beta} = \frac{1}{\sqrt{8}} \left(1 + \frac{M_{\alpha}}{M_{\beta}} \right)^{-1/2} \left[1 + \left(\frac{\mu_{\alpha}}{\mu_{\beta}} \right)^{1/2} \left(\frac{M_{\beta}}{M_{\alpha}} \right)^{1/4} \right]^2$$

(상기 식 7 및 8에서 C_n 은 혼합물의 기체 종의 수, x_a 는 성분 a 의 몰분율, μ_a 는 시스템 온도 및 압력에서 순수 성분 a 의 점도, M_a 는 성분 a 의 분자량, 동일한 방식으로 아래 첨자 β 는 성분 β 를 의미함).

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 단계 7의 분리막 시스템의 수익성을 계산하는 것은 하기 식 9로 수행되는 것인, 분리막 시스템의 성능 및 수익성 평가 방법:

[식 9]

$$ROI(\%) = \text{순수익} / \text{투자 비용} \times 100$$

(상기 식 9에서 ROI는 투자자본수익률이고, 순수익은 가스 수익에서 가스 공정 비용 및 총 플랜트 투자 비용을 뺀 값임).

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 복수의 분리막이 3 개 이상일 경우 면적 비율을 변화시키는 것은 임의의 2 개의 분리막의 면적 비율을 고정시키고 면적 비율을 변화시키는 것인, 분리막 시스템의 성능 및 수익성 평가 방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 분리막을 통과하는 성분은 CO_2 인 것인, 분리막 시스템의 성능 및 수익성 평가 방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 분리막 시스템은 각각의 분리막을 기준으로 투과물 측 흐름 및 잔류물 측 흐름을 포함하며, 상기 복수의 분리막은 직렬 또는 병렬의 형태로 연결되어 있는 것인, 분리막 시스템의 성능 및 수익성 평가 방법.

청구항 10

분리막 시스템에 있어서,

상기 분리막 시스템은 분리막 복합부와 분리막 시스템의 성능 및 수익성을 평가하는 측정부를 포함하고,

상기 분리막 복합부는 분리막을 포함하는 복수의 셀을 포함하고,

상기 분리막은 CO₂ 및 탄화수소 가스를 포함하는 혼합 가스 중 임의의 가스를 분리하는 것이고,

상기 분리막 시스템의 성능 및 수익성을 평가하는 측정부는 복수의 분리막의 면적비율을 각각 변화시켜가며 반응 표면 방법론(response surface methodology, RSM)을 이용하여 상기 분리막 시스템의 성능 및 수익성을 평가하는 것인, 분리막 시스템.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 분리막 시스템의 성능 및 수익성 평가 방법과 상기 평가 방법을 수행하는 분리막 시스템에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 해양 플랜트에서 생산되는 천연 가스로부터 산성 가스의 제거가 요구되는 국제 환경 및 안전 규정을 충족시킬 것을 필요로 한다. 또한, 에너지가 고갈되면서 더욱 먼 곳에서 더욱 많은 에너지 자원을 탐색함에 따라 해상 오일 및 가스 영역의 생산량은 지속적으로 증가하고 있다.

[0003] 현재, CO₂ 제거를 위한 상업용 천연 가스 분리 기술은 극저온 증류, 화학적 또는 물리적 용매의 흡수, 및 막 분리를 포함한다. 종래의 분리 공정에 대한 유망한 대안으로 막 분리 공정이 등장하여 공간이 작거나 원거리 플랜트, 또는 해양 플랫폼에서 효과적으로 사용될 수 있는 가능성이 대두되고 있다.

[0004] 1950 년에 웰러(Weller)와 슈타이너(Steiner)에 의해 막 가스 분리를 위한 첫번째 수학적 모델이 개발된 이래 수많은 연구자들이 막 분리를 연구해왔다. 단순화를 위하여 초기 연구들은 단지 이중 가스 분리만을 고려하였다. 그러나, 실제 분리 케이스의 모델링과 최적화를 위해 다 성분 가스 분리 모델이 개발되었고 사용되었다.

[0005] 상기 모델링 연구는 막을 통한 상이한 가스의 투과 거동을 나타내는 실험에 기반을 두고 있다. 예를 들어, 판(Pan)은 비대칭 셀룰로오스 아세테이트 중공 사막에 대한 실험 데이터를 가진 중공 사막 모델을 나타낸다. 이는 스테이지 컷(stage cut), 선택도, 투과성, 생산물 회수 및 순도, 막 면적 및 압축기 파워와 같은 다양한 파라미터들을 사용하여 전형적으로 분리 효율을 비교하는 물질 및 막 제조 방법을 확인하는 다양한 연구에 해당된다.

[0006] 최근에 막 시스템의 모델링 및 최적화 측면에서 큰 진전이 있었으나, 막 디자인의 민감도 분석은 일반적으로 막 면적 및 압력과 같은 중요한 디자인 파라미터 중 일부를 수정하는 것으로 제한되었다.

[0007] 본원에서 본 연구자들은 다중 입력 파라미터를 고려하여 막 시스템의 성능을 모델링하기 위한 “반응 표면”의 사용을 제안한다. 이는 비교적 간단한 모델이 상세한 시뮬레이션 모델로부터 생성된 포인트를 기반으로 생성되는 장점이 있다. 따라서, 상기 간단한 모델은 최적 디자인을 확인하기 위한 최적화와 함께 사용될 수 있다.

[0008] 이는 또한 두 개의 파라미터의 효과를 동시에 나타내기 위한 성능을 시각적으로 나타낼 수 있다는 장점이 있다. 특히, 상기 반응 표면 방법론은 복수의 막 구성에 대해 평가되고 비교되는 경제적 성능을 예측하기 위해 적용될 수 있다. 상기 접근법의 장점을 입증하기 위해 CO₂, CH₄, C₂H₆, C₃H₈의 혼합물을 포함하는 서부 호주의 가스 저장고에서 추출한 천연 가스를 고려한 케이스 연구에 적용된다. 상기 연구에서 US 파이프라인 규격(즉, x_{CO2} ≤ 2 mol%)을 충족시키기 위해 CO₂가 제거되어야만 한다. 상기 결과를 분석하여 본 발명자들은 최적 포인트를 명확하고 체계적으로 확인할 수 있을 뿐 아니라 운전 조건에 따라 차선(sub-optimal) 구성의 효과를 나타낼 수 있다.

[0009] 이와 관련하여, Application of RSM for Optimization of CMS Membrane Synthesis from Polyfurfuryl Alcohol

for CO₂/CH₄ Selectivity (2010. 12.)에서는 CO₂/CH₄ 선택성을 위한 폴리퍼프릴 알코올(Polyfurfuryl Alcohol)로부터 CMS 막 합성의 최적화를 위한 RSM의 응용을 개시하고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명의 목적은 분리막 시스템의 성능 및 수익성 평가 방법과 상기 평가 방법을 수행하는 분리막 시스템을 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

[0011] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 분리막을 포함하는 셀을 복수로 포함하는 분리막 시스템에 있어서,
 [0012] 상기 분리막 시스템에 CO₂ 및 탄화수소 가스를 포함하는 혼합 가스를 투입하는 단계(단계 1);
 [0013] 상기 투입된 혼합 가스 중 분리막을 통과하는 성분의 속도를 계산하는 단계(단계 2);
 [0014] 상기 분리막의 양 측면의 가스 흐름을 나타내기 위해 사용된 셀 순서에 따른 물질 수지를 계산하는 단계(단계 3);
 [0015] 상기 단계 2에서 분리막을 통과하는 투과물 측면 압력 강하를 계산하는 단계(단계 4);
 [0016] 상기 혼합 가스의 점도를 계산하는 단계(단계 5);
 [0017] Newton-Raphson 방법을 이용하여 상기 단계 2내지 5의 상수를 계산하여 CO₂ 제거율 및 탄화수소 가스의 회수율을 계산하여 분리막 시스템의 성능을 측정하는 단계(단계 6);
 [0018] 상기 분리막 시스템의 수익성을 계산하는 단계(단계 7); 및
 [0019] 반응 표면 방법론(response surface methodology)을 이용하여 상기 복수의 분리막의 면적 비율을 변화시켜 가며 상기 분리막 시스템의 성능 및 분리막 시스템의 수익성을 계산하는 단계(단계 8);
 [0020] 를 포함하는 분리막 시스템의 성능 및 수익성 평가 방법을 제공한다.

[0022] 또한, 본 발명은 분리막 시스템에 있어서, 상기 분리막 시스템은 분리막 복합부와 분리막 시스템의 성능 및 수익성을 평가하는 측정부를 포함하고, 상기 분리막 복합부는 분리막을 포함하는 복수의 셀을 포함하고, 상기 분리막은 CO₂ 및 탄화수소 가스를 포함하는 혼합 가스 중 임의의 가스를 분리하는 것이고, 상기 분리막 시스템의 성능 및 수익성을 평가하는 측정부는 복수의 분리막의 면적비율을 각각 변화시켜가며 반응 표면 방법론(response surface methodology, RSM)을 이용하여 상기 분리막 시스템의 성능 및 수익성을 평가하는 것인, 분리막 시스템을 제공한다.

발명의 효과

[0023] 본 발명에 따른 분리막 시스템의 성능 및 수익성 평가 방법은 복수의 막이 직렬 및/또는 병렬 연결이 되어 있을 수 있으며, 막 면적 비율의 변화에 따른 임의의 가스의 회수율 및 ROI를 함께 측정하여 시각적으로 나타내어 최적의 조건을 분석할 수 있다는 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

[0024] 도 1은 본 발명의 분리막 시스템의 성능 및 수익성 평가 방법을 나타낸 모식도이고,
 도 2는 본 발명의 향류 막 분리의 개략도이고,
 도 3은 본 발명의 실시예에 따른 메탄 회수 및 이산화탄소 제거를 고려한 4 가지 구성을 나타낸 그림이고,
 도 4는 본 발명의 실시예에 따른 M1 구성의 흐름 구성을 나타낸 그림이고,
 도 5는 본 발명의 실시예에 따른 M1M2 구성에서 생성물 사양(CO₂ 농도)의 변화를 고려한 ROI, CH₄ 회수율 및 막

면적 비율 간의 상호작용 효과를 나타내는 표면 플롯이고,

도 6은 본 발명의 실시예에 따른 M1M3 구성에서 생성물 사양(CO_2 농도)의 변화를 고려한 ROI, CH_4 회수율, 및 막 면적 비율 간의 상호작용 효과를 나타내는 표면 플롯이고,

도 7은 본 발명의 실시예에 따른 M1M2M3(고정된 M3/M1) 구성에서 생성물 사양의 변화(CO_2 농도)를 고려한 ROI, CH_4 회수율 및 막 면적 비율 간의 상호작용을 나타낸 표면 플롯이고,

도 8은 본 발명의 실시예에 따른 M1M2M3(고정된 M2/M1) 구성에서 생성물 사양의 변화(CO_2 농도)를 고려한 ROI, CH_4 회수율 및 막 면적 비율 간의 상호작용을 나타내는 표면 플롯이고,

도 9는 본 발명의 실시예에 따른 개별 막 면적(a), ROI 및 메탄 회수율을 수득(b)하기 위해 막 면적 비율을 변화시키는 구성 M1M2, M1M3, M1M2M3 (고정된 M3/M1) 및 M1M2M3 (고정된 M2/M1)의 비교를 나타낸 그래프이고,

도 10은 본 발명의 실시예에 따른 메탄 회수에 대한 ROI 측면에서 5 개 구성의 비교를 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

본 발명은

분리막을 포함하는 셀을 복수로 포함하는 분리막 시스템에 있어서,

상기 분리막 시스템에 CO_2 및 탄화수소 가스를 포함하는 혼합 가스를 투입하는 단계(단계 1);

상기 투입된 혼합 가스 중 분리막을 통과하는 성분의 속도를 계산하는 단계(단계 2);

상기 분리막의 양 측면의 가스 흐름을 나타내기 위해 사용된 셀 순서에 따른 물질 수지를 계산하는 단계(단계 3);

상기 단계 2에서 분리막을 통과하는 투과물 측면 압력 강하를 계산하는 단계(단계 4);

상기 혼합 가스의 점도를 계산하는 단계(단계 5);

Newton-Raphson 방법을 이용하여 상기 단계 2내지 5의 상수를 계산하여 CO_2 제거율 및 탄화수소 가스의 회수율을 계산하여 분리막 시스템의 성능을 측정하는 단계(단계 6);

상기 분리막 시스템의 수익성을 계산하는 단계(단계 7); 및

반응 표면 방법론(response surface methodology)을 이용하여 상기 복수의 분리막의 면적 비율을 변화시켜 가며 상기 분리막 시스템의 성능 및 분리막 시스템의 수익성을 계산하는 단계(단계 8);

를 포함하는 분리막 시스템의 성능 및 수익성 평가 방법을 제공한다.

이하, 본 발명에 따른 분리막 시스템의 성능 및 수익성 평가 방법을 도 1을 참조하여 상세히 설명한다.

우선, 단계 1은 분리막을 포함하는 셀을 복수로 포함하는 분리막 시스템에 있어서, 상기 분리막 시스템에 CO_2 및 탄화수소 가스를 포함하는 혼합 가스를 투입하는 단계(S100)이다.

이때, 상기 분리막의 형태는 중공사형, 평판형, 광형, 나권형, 유로형, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 형태를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 바람직하게 상기 분리막의 형태는 중공사형일 수 있다.

또한, 상기 분리막은 천연고무 또는 합성고분자 물질을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 천연고무는 예를 들어, 셀룰로오스, 셀룰로오스 아세테이트, 셀룰로오스 나이트레이트, 및 이들의 조합들로 이루어진 물질을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 또한, 상기 합성고분자는 폴리아크

릴니트릴, 폴리아마이드, 폴리에테르, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 물질을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0045] 상기 분리막은 바람직하게 비대칭막(Asymetric Membrane)일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 비대칭막은 두께가 약 100 μm 내지 약 200 μm 인 반투성 막으로서, 상기 막은 두께가 0.25 μm 내지 1 μm 의 조밀한 활성층(스킨층)과 수십 μm 정도의 세공이 다수 존재하는 스폰지 형태의 지지층으로 구성되며 상기 두 층이 같은 재질로 되어있는 것이 특징이다. 상기 두 층 중 조밀한 구조의 활성층만이 탈염작용에 관여하며 지지층은 활성층이 고압에 견디도록 지지해준다.

[0047] 상기 혼합 가스는 CO_2 및 탄화수소 가스를 포함하는 것일 수 있으며, 상기 탄화수소 가스는 탄소를 포함하는 모든 가스를 포함하는 것일 수 있고, 예를 들어, CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 가스를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0049] 다음으로, 단계 2는 상기 투입된 혼합 가스 중 분리막을 통과하는 성분의 속도를 계산하는 단계(S200)이다.

[0051] 상기 단계 2의 투입된 혼합 가스 중 분리막을 통과하는 성분의 속도를 계산하는 것은 하기 식 1을 통하여 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0053] [식 1]

$$J_i = Q_i A_m (P_r x_i - P_p y_i)$$

[0054]

[0055] 상기 식 1에서 J_i 는 분리막을 통과하는 성분 i의 속도, A_m 은 두 개의 셀을 연결하는 막의 효율적인 표면 면적, P_r 및 P_p 는 잔류물 및 투과물 압력, x_i 및 y_i 는 잔류물 및 투과물의 몰분율이다.

[0057] 다음으로, 단계 3은 상기 분리막의 양 측면의 가스 흐름을 나타내기 위해 사용된 셀 순서에 따른 물질 수지를 계산하는 단계(S300)이다.

[0059] 상기 단계 3의 상기 분리막의 양 측면의 가스 흐름을 나타내기 위해 사용된 셀 순서에 따른 물질 수지를 계산하는 것은 하기 식 2 내지 5를 통하여 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0061] [식 2]

$$\frac{dx_{i,j}}{dt} = \left(\frac{F_{r,j-1} x_{i,j-1} - J_{i,j,n} - F_{r,j} x_{i,j}}{V_r / S_r} \right)$$

[0062]

[0064] [식 3]

$$\frac{dy_{i,n}}{dt} = \left(\frac{F_{p,n+1}y_{i,n+1} + J_{i,j,n} - F_{p,n}y_{i,n}}{V_p/S_p} \right)$$

[0067] [식 4]

$$F_{r,j} = F_{r,j-1} - \sum_{i=1}^{C_n} J_{i,j,n}$$

[0070] [식 5]

$$F_{p,n} = F_{p,n-1} + \sum_{i=1}^{C_n} J_{i,j,n}$$

[0072] 상기 식 2 내지 5에서 C_n 은 상이한 가스 성분의 수이고, $x_{i,j}$ 및 $y_{i,n}$ 는 j 및 n 으로 라벨링된 인접한 셀에서 성분 i 의 잔류물 및 투과물의 몰분율이고, V_r 및 V_p 는 잔류물 및 투과물의 부피이고, S_r 및 S_p 는 잔류물 및 투과물 흐름 각각의 면에 있는 셀의 수이고, $J_{i,j,n}$ 은 j 및 n 으로 라벨링된 인접 셀 사이의 막을 가로지르는 체적 유량으로 상기 식 1에 의해 계산되고, $F_{r,j}$ 는 셀 j 에서 셀 $j+1$ 로 전달되는 전체 표준 체적 유량이고, $F_{p,n}$ 은 셀 n 에서 $n-1$ 로 이동하는 표준 체적 유량이고, $F_{r,j-1}$ 및 $x_{i,j-1}$ 은 유속 및 공급의 조성으로 나타나는 $F_{r,feed}$ 및 $x_{i,feed}$ 에 의해 대체될 수 있고, $F_{p,n+1}$ 및 $y_{i,n+1}$ 은 0으로 설정된다.

[0074] 다음으로, 단계 4는 상기 단계 2에서 분리막을 통과하는 투과물 측면 압력 강하를 계산하는 단계(S400)이다.

[0076] 상기 단계 2에서 분리막을 통과하는 투과물 측면 압력 강하를 계산하는 것은 하기 식 6으로 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0078] [식 6]

$$\Delta P_n = 128\mu_n(L/S_p)F_{p,n}(1/d^4)(1/\pi)$$

[0080] 상기 식 6에서 ΔP_n 은 투과물 측면 압력 강하, μ_n 은 n 번째 셀의 가스 점도, L 은 막의 유효 길이, d 는 섬유 내부 직경, $F_{p,n}$ 은 셀 n 에서 셀 $n-1$ 로 이동하는 표준 체적 유량, S_p 는 투과물 흐름 면에 있는 셀의 수이다.

[0082] 다음으로, 단계 5는 상기 혼합 가스의 점도를 계산하는 단계(S500)이다.

[0084] 상기 단계 5의 혼합 가스의 점도를 계산하는 것은 하기 식 7 및 식 8로 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0086] [식 7]

$$\mu_{\text{mix}} = \sum_{\alpha=1}^{C_n} \frac{x_{\alpha} \mu_{\alpha}}{\sum x_{\beta} \Phi_{\alpha\beta}}$$

[0087]

[0089] [식 8]

$$\Phi_{\alpha\beta} = \frac{1}{\sqrt{8}} \left(1 + \frac{M_{\alpha}}{M_{\beta}} \right)^{-1/2} \left[1 + \left(\frac{\mu_{\alpha}}{\mu_{\beta}} \right)^{1/2} \left(\frac{M_{\beta}}{M_{\alpha}} \right)^{1/4} \right]^2$$

[0090]

[0091] 상기 식 7 및 8에서 C_n 은 혼합물의 기체 종의 수, x_a 는 성분 a 의 몰분율, μ_a 는 시스템 온도 및 압력에서 순수 성분 a 의 점도, M_a 는 성분 a 의 분자량, 동일한 방식으로 아래 첨자 β 는 성분 β 를 의미한다.

[0093] 다음으로, 단계 6은 Newton-Raphson 방법을 이용하여 상기 단계 2내지 5의 상수를 계산하여 CO_2 제거율 및 탄화수소 가스의 회수율을 계산하여 분리막 시스템의 성능을 측정하는 단계(S600)이다.

[0095] 상기 회수되는 탄화수소 가스는 바람직하게 CH_4 일 수 있다.

[0097] 이때, 상기 Newton-Raphson 방법을 이용한 식의 계산은 Matlab®에서 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0099] 다음으로, 단계 7은 상기 분리막 시스템의 수익성을 계산하는 단계(S700)이다.

[0101] 상기 단계 7의 분리막 시스템의 수익성을 계산하는 것은 하기 식 9로 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0103] [식 9]

$$\text{ROI}(\%) = \text{순수익} / \text{투자 비용} \times 100$$

[0105] 상기 식 9에서 ROI는 투자자본수익률이고, 순수익은 가스 수익에서 가스 공정 비용 및 총 플랜트 투자 비용을 뺀 값이다.

[0107] 다음으로, 단계 8은 반응 표면 방법론(response surface methodology)을 이용하여 상기 복수의 분리막의 면적 비율을 변화시켜 가며 상기 분리막 시스템의 성능 및 분리막 시스템의 수익성을 계산하는 단계(S800)이다.

[0109] 이때, 상기 분리막 시스템의 성능은 CO_2 제거율 및 CH_4 회수율로 결정되는 것일 수 있으며, 복수의 분리막의 면적 비율을 변화시켜 가며 상기 분리막 시스템의 성능과 수익성을 동시에 계산하는 것일 수 있다.

[0110] 즉, 상기 계산을 통하여 분리막의 면적 비율에 따른 분리막 시스템의 성능과 수익성의 계산을 통해 사용자가 최

적의 조건을 찾는 것일 수 있으며, 상기 계산 결과는 시각적으로 나타낼 수 있다.

- [0112] 또한, 상기 복수의 분리막이 3 개 이상일 경우 면적 비율을 변화시키는 것은 임의의 2 개의 분리막의 면적 비율을 고정시키고 면적 비율을 변화시키는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0113] 즉, 복수의 분리막의 개수가 많을 경우 각각의 면적을 개별적으로 변화시키면 경우의 수가 많아 분석이 힘들기 때문에 임의의 2 개의 분리막의 면적 비율을 고정시킨 후, 각각의 면적 비율을 변화시키는 것일 수 있다.
- [0115] 또한, 상기 분리막을 통과하는 성분은 CO_2 일 수 있다. 즉, CO_2 는 분리막을 투과하여 투과물 측 흐름으로 흐르고, 나머지 탄화수소 성분은 분리막을 투과하지 않아 잔류물 측 흐름으로 흐르는 것일 수 있다.
- [0117] 따라서, 상기 분리막 시스템은 각각의 분리막을 기준으로 투과물 측 흐름 및 잔류물 측 흐름을 포함하며, 상기 복수의 분리막은 직렬 또는 병렬의 형태로 연결되어 있는 것일 수 있다.
- [0119] 이때, 상기 분리막 시스템의 성능이 CO_2 제거율 및 CH_4 회수율로 결정되는 것일 때, 상기 분리막 시스템을 통하여 잔류물 측 흐름에서 배출된 가스에서 CO_2 의 비율은 약 0.5 mol% 내지 약 4.0 mol%일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 분리막 시스템을 통하여 잔류물 측 흐름에서 배출된 가스에서 CO_2 의 비율은 약 0.5 mol% 내지 약 4.0 mol%, 약 1.0 mol% 내지 약 4.0 mol%, 약 1.5 mol% 내지 약 4.0 mol%, 약 2.0 mol% 내지 약 4.0 mol%, 약 2.5 mol% 내지 약 4.0 mol%, 약 3.0 mol% 내지 약 4.0 mol%, 약 3.5 mol% 내지 약 4.0 mol%, 약 0.5 mol% 내지 약 3.5 mol%, 약 0.5 mol% 내지 약 3.0 mol%, 약 0.5 mol% 내지 약 2.5 mol%, 약 0.5 mol% 내지 약 2.0 mol%, 약 0.5 mol% 내지 약 1.5 mol%, 또는 약 0.5 mol% 내지 약 1.0 mol%일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0121] 또한, 상기 분리막 시스템을 통하여 잔류물 측 흐름에서 배출된 가스에서 CH_4 의 회수율은 약 80% 내지 약 100%일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 CH_4 의 회수율은 약 80% 내지 약 100%, 약 85% 내지 약 100%, 약 90% 내지 약 100%, 약 95% 내지 약 100%, 약 80% 내지 약 95%, 약 80% 내지 약 90%, 또는 약 80% 내지 약 85%일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0123] 또한, 본 발명은 분리막 시스템에 있어서,
- [0124] 상기 분리막 시스템은 분리막 복합부와 분리막 시스템의 성능 및 수익성을 평가하는 측정부를 포함하고,
- [0125] 상기 분리막 복합부는 분리막을 포함하는 복수의 셀을 포함하고,
- [0126] 상기 분리막은 CO_2 및 탄화수소 가스를 포함하는 혼합 가스 중 임의의 가스를 분리하는 것이고,
- [0127] 상기 분리막 시스템의 성능 및 수익성을 평가하는 측정부는 복수의 분리막의 면적비율을 각각 변화시켜가며 반응 표면 방법론(response surface methodology, RSM)을 이용하여 상기 분리막 시스템의 성능 및 수익성을 평가하는 것인,
- [0128] 분리막 시스템을 제공한다.
- [0130] 이하, 본 발명의 실시예 및 실험예를 통해 더욱 상세히 설명한다.
- [0132] 단, 하기 실시예 및 실험예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 본 발명의 내용이 하기 실시예 및 실험예에 의해 한

정되는 것은 아니다.

1.모델링 및 방법론

1.1막 수학적 모델링

본원에서, 도 2에 나타난 향류 막 분리의 개략도는 Katoh 및 Coker에 의해 개발된 모델식으로 천연 가스 분리 사용 막의 모델링을 위해 채택되었다. 특히, 상기 식은 향류 흐름 패턴에서 작동되는 비대칭 셀룰로우스 아세테이트 중공 사막의 성능을 계산하기 위해 배열되었다. 상기 모델은 셀 및 튜브 면 모두에서 조성 및 유속의 변화를 고려하여 축 방향으로 다중 셀로 분리되었다(도 2 참조). 단순화를 위해 더욱 복잡한 현상들이 상기 모델에 혼합될 수 있었다(다른 연구자들에 의해 만들어진 유사한 가정[Thundiyil 1997; Binns 2016]):

가정 1. 막 투과는 온도, 압력, 및 가스 조성과 독립적으로 고정된다.

가정 2. 중공 사의 형태는 고압의 영향을 받지 않는다.

가정 3. 온도는 막 내에서 고정되고 일정하다.

가정 4. 압력 강하는 중공사(셀)의 공급측에서 무시할 수 있다.

가정 5. 투과측(보어측) 압력 강하는 Hagen-Poiseuille 식을 기반으로 측정된다.

가정 6. 가스 혼합물의 점도는 Wilke의 혼합 규칙에 의해 계산된다.

가정 7. 농도의 양극화는 없다.

가정 8. 가스는 기본적으로 이상 기체로 거동한다.

이론적으로, 상기 모델은 비이상적 효과(non-ideal effect)의 영향으로 인하여 더 높은 고압에서 덜 정확하였다. 이러한 이유로 상기 모델은 매우 높은 선택성 및 투과성이 요구되는 막 시스템에 대하여 이러한 조건 하에서 정확도가 떨어질 것으로 예상되었다. 이와 같은 단순화에도 불구하고 상기 모델은 막 시스템의 디자인에 충분히 정확하다고 간주되었다. 막 분리 모델링을 위해 (표준 조건에서 부피 유속) 성분 i 가 막을 통해 이동되는 속도를 계산할 필요가 있으며, 이것은 하기 [식 1]에 의해 계산되었다.

[식 1]

$$J_i = Q_i A_m (P_r x_i - P_p y_i)$$

상기 식에서 Q_i 는 성분 i 의 투과도, A_m 은 두 개의 셀(도 1 참조)을 연결하는 막의 효율적인 표면 면적, P_r 및 P_p 는 잔류물 및 투과물 압력, 및 x_i 및 y_i 는 잔류물 및 투과물의 몰분율이었다. 상기 각각의 성분의 투과는 막을 통과하는 각각의 성분의 상대적 이동 속도를 결정하는 가스 분리막에 대한 임계적 파라미터이었다.

[식 1] 내지 [식 5]는 막의 양 측면의 가스 흐름을 나타내기 위해 사용된 셀 순서에 따른 물질 수지를 나타내었다:

[식 2]

$$\frac{dx_{i,j}}{dt} = \left(\frac{F_{r,j-1}x_{i,j-1} - J_{i,j,n} - F_{r,j}x_{i,j}}{V_r/S_r} \right)$$

[0156] [식 3]

$$\frac{dy_{i,n}}{dt} = \left(\frac{F_{p,n+1}y_{i,n+1} + J_{i,j,n} - F_{p,n}y_{i,n}}{V_p/S_p} \right)$$

[0159] [식 4]

$$F_{r,j} = F_{r,j-1} - \sum_{i=1}^{C_n} J_{i,j,n}$$

[0162] [식 5]

$$F_{p,n} = F_{p,n-1} + \sum_{i=1}^{C_n} J_{i,j,n}$$

[0164] 상기 식에서 C_n 은 상기 혼합물에서 상이한 가스 성분의 수이고, 여기서 $x_{i,j}$ 및 $y_{i,j}$ 는 j 및 n 으로 라벨링된 인접한 셀에서 성분 i 의 잔류물 및 투과물의 몰분율이었다. 상기 잔류물 및 투과물의 부피는 V_r 및 V_p 로부터 주어지며, 이것은 막 S_r 및 S_p 의 각각의 면에 있는 셀의 수로 나누어졌다. J 및 n 으로 라벨링된 인접 셀 사이의 막을 가로지르는 체적 유량은 식 1에 의해 계산된 $J_{i,j,n}$ 에 의해 주어졌다. 셀 j 에서 셀 $j+1$ 로 전달되는 전체 표준 체적 유량은 $F_{r,j}$ 에 의해 주어졌다. 식 (3) 및 (5)에서 $F_{p,n}$ 은 셀 n 에서 셀 $n-1$ 로 이동하는 표준 체적 유량을 나타내었다(도 2 참조). 이것은 투과물 측면에서의 흐름 방향을 변화시킴에 따라 병류 흐름 패턴으로 전환하도록 쉽게 수정될 수 있었다.

[0165] 상기 잔류물(도 2에서 공급 가스에 연결된)의 첫번째 셀의 경우, 식 2의 $F_{r,j-1}$ 및 $x_{i,j-1}$ 은 유속 및 공급의 조성으로 나타나는 $F_{r,feed}$ 및 $x_{i,feed}$ 에 의해 대체될 수 있었다. 또한, 투과물 측면의 최종 셀(도 1에서 다이어그램의 오른쪽면)에 대하여, $F_{p,n+1}$ 및 $y_{i,n+1}$ 은 0으로 설정된다. 셀 $n=S_p$ 는 향류 흐름 패턴에 따라 막의 끝에 위치하기 때문이었다.

[0166] 중공 사막 모듈은 일반적으로 다중막 섬유(섬유의 수= N_f)를 포함하므로 총 공급 속도를 사용된 섬유의 수로 나누어야 했다. [식 2] 내지 [식 5]는 단일 섬유의 물질 수지와 관련이 있으며, 총 배출 유속은 사용된 섬유의 수를 곱하여 수득할 수 있었다.

[0167] 상기 기술한 바와 같이, 투과물 측면 압력 강하는 하기 Hagen-Poiseuille 식으로 계산되는 반면, 잔류물 측면 압력 강하는 무시할 수 있다고 가정되었다.

[0169] [식 6]

$$\Delta P_n = 128\mu_n(L/S_p)F_{p,n}(1/d^4)(1/\pi)$$

[0171] 상기 식에서 μ_n 은 n 번째 셀의 가스 점도, L 은 막의 유효 길이, 및 d 는 중공 섬유의 내부 직경이다. 상기 식 6에서 $F_{p,n}$ 은 상기 식에서 표준 부피 유량에서 실제 부피 유량으로 정확하게 변환되어야 했다.

[0172] 상기 혼합 가스 점도의 계산을 위해, Coker 등에 의해 제안된 Wilke의 혼합 규칙이 사용되었다. 이는 [식 7], [식 8]에서 하기 반-경험적 식(semi-empirical formula)에 따라 점도를 제공하였다:

[0174] [식 7]

$$\mu_{\text{mix}} = \sum_{\alpha=1}^{C_n} \frac{x_{\alpha} \mu_{\alpha}}{\sum x_{\beta} \Phi_{\alpha\beta}}$$

[0175]

[0177] [식 8]

$$\Phi_{\alpha\beta} = \frac{1}{\sqrt{8}} \left(1 + \frac{M_{\alpha}}{M_{\beta}} \right)^{-1/2} \left[1 + \left(\frac{\mu_{\alpha}}{\mu_{\beta}} \right)^{1/2} \left(\frac{M_{\beta}}{M_{\alpha}} \right)^{1/4} \right]^2$$

[0178]

[0179] 상기 식에서 C_n 은 혼합물의 기체 중의 수, x_{α} 는 성분 α 의 몰분율, μ_{α} 는 시스템 온도 및 압력에서 순수 성분 α 의 점도, 및 M_{α} 는 성분 α 의 분자량이었다(동일한 방식으로 아래 첨자 β 는 성분 β 를 의미함).

[0180] Newton-Raphson 방법은 MatLab®에서 상기 식을 풀고 가스 분리막의 성능을 예측하는데 사용되었다.

[0182] 1.2경제성 분석

[0183] 하기 표 1에 가스 공정 비용(gas processing cost, GPC)을 계산하기 위해 사용된 경제 파라미터 및 가정을 나열하였다. GPC의 계산은 자본 관련 비용(CRC), 투과물 흐름(CH_4 LS)에서 손실된 CH_4 의 비용 및 연간 가변 운영 및 유지 비용(VOM)을 고려하였다(또한 Hao, P.A. Rice, S.A. Stern, Upgrading low-quality natural gas with H_2S - and CO_2 -selective polymer membranes. Part I. Process design and economics of membrane stages without recycle streams, J. Memb. Sci. 209 (2002) 177-206. 및 B.D. Bhide, S.A. Stern, Membrane processes for the removal of acid gases from natural gas. I. Process configurations and optimization of operating conditions, J. Memb. Sci. 81 (1993) 209-237. 가 고려됨). 본원에서 고려된 모든 막 구성에 대해 천연 가스의 유가는 US\$ 3.0/MMBTU으로 가정되었다.

[0184] 잔류물 흐름 배출구에서 CH_4 는 본원에서 주요 생성물로 고려되고 이익을 계산하는데 사용된다는 점도 또한 주목해야 하였다. 또한, 압축기 및 냉각 유틸리티 비용은 상업용 공정 비용 평가 소프트웨어인 Aspen Process Economic Analyzer(APEA)를 사용하여 측정되었다. 해양 플랜트는 일반적으로 20 년 내지 25 년의 정격 수명으로 디자인된다. 따라서, 본원에서 막 공정의 수명은 20 년으로 가정되었다.

[0185] 본원에서 경제적 성능 측면에서 다양한 구성 및 디자인 파라미터를 비교하기 위해, 투자자본수익률(Return on Investment, ROI)이 사용되었다. 상기 ROI는 순수익을 자원투자로 나눈 값($\text{ROI}(\%) = \text{순수익} / \text{투자 비용} \times 100$)이다. 이는 다양성 및 단순성으로 인하여 투자의 성공 여부를 결정하는데 가장 일반적으로 사용되는 수익성 기준 중 하나이다. 순수익은 생성물 흐름으로부터 천연 가스 수익에서 가스 공정 비용 및 총 플랜트 투자 비용을 빼서 간단히 계산되었다.

표 1

총 플랜트 투자	TPI	$TPI = TFI + SC$
막 모듈 비용	MC	\$ 10/ft ² (막 성분 포함)
고정 비용	FC	MC+CC
기본 플랜트 비용	BPC	1.12 x FC
프로젝트 비상사태	PC	0.2 x BPC
총 설비 투자	TFI	BPC+PC
스타트업 비용	SC	0.10 x VOM
연간 운영 및 유지 보수 비용	VOM	$VOM = CMC + LTI + DL + LOC + MRC + UC$
계약 및 자재 유지 보수 비용	CMC	0.05 x TFI
지방세 및 보험	LTI	0.015 x TFI
직접 노동 비용	DL	\$ 15/h
노동 간접비	LOC	1.15 x DL
막 대체 비용	MRC	막의 \$ 3/ft ²
투과물에서 연간 CH ₄ 손실 비용	CH ₄ LS	$CH_4LS = NGLS \cdot NHV \cdot NWP$
천연 가스의 발열량	NHV	1000 Btu/ft ³
원유 천연 가스의 원유 가격	NWP	\$ 3.026 / MMBTU
연간 천연 가스 손실	NGLS	$NGLS = 365 \times OSF \times FN \times y_p(CH_4) \times x_f(CH_4)$
가스 공정 비용	GPC	$GPC = (CRC + CH_4LS + VOM) / [365 \times OSF \times FN \times (1 - SCE) \times 100]$
연간 자본 관련 비용	CRC	0.2 x TPI
막 수명	t	4 년
원유 천연 가스의 유가		\$ 3.0 / MMBTU
천연 가스의 발열량		1066.8 MMBTU / MMSCF
가동 요소	OSF	96%
단계 절단 등가물	SCE	
순 공급 유속	FN	
순 투과물 유속	PN	

[0187]

[0188]

상기 표 1은 GPC 계산을 위한 경제성 파라미터 및 가정(Hao 등, 2002)이다.

[0190]

1.3반응 표면 방법론

[0191]

1950 년대에 최초로 이론화된 반응 표면 방법론(response surface methodology, RSM)(Box 및 Wilson)은 통계적 디자인 및 수치 최적화 기술의 결합으로 출력 반응과 수많은 디자인 파라미터 간의 관계를 확인하는데 사용되었다. RSM은 공정 및 생성물 디자인을 최적화하기 위해 화학 및 공정 산업에서 널리 사용되어 왔다. 예를 들어, 천연 가스 액체(natural gas liquid, NGL) 회수 및 탄화수소 분류의 개조를 목적으로 적용되어왔다.

[0192]

반응 표면 모델의 구성은 일반적으로 순차적인 공정이다. 이는 일반적으로 상이한 입력(디자인 파라미터) 값의 범위를 테스트하여 그 결과가 관찰된 결과(반응)에 영향을 주는지 여부를 결정하기 위해 고안된 스크리닝(screening) 실험을 포함할 것이다. 연속적으로 근사 수학적 모델은 이용가능한 실험 데이터를 사용하여 적합하고, 적합성이 여전히 좋은 디자인 파라미터를 사용하는 것이 좋다. 상기 모델의 정확도는 R^2 , 표준오차(root mean square error, RMSE) 및 잔차 제곱합(summed square residuals, SSE)과 같은 통계적 측정에 따라 결정된다.

[0193]

본원에서, 상기 스크리닝 단계는 상기 1.1의 엄격한 질량 수치 모델을 기반으로 막 분리 시스템의 시뮬레이션을 사용하여 상이한 디자인 파라미터에 대해 상이한 값을 사용하여 수행되었다. 이는 상기 1.2에서 정의된 경제적 수익성 기준의 계산과 결합되었다. 상기 결과 데이터는 반응 표면을 나타내기 위해 다항식을 사용하여 최적화되었다.

[0194]

상기 방법론은 각각의 장비 구성에 개별적으로 적용되어 가능한 구성에 대한 반응 표면 모델을 제공하고, 이것은 단순히 보트(bot) 수치 및 시각적 평가를 사용하여 평가하고 비교하는 것이었다.

[0196]

2. 사례 연구

[0197]

2.1막 공정 구성

- [0198] 도 3에 나타난 바와 같이 4 개의 상이한 막 구성이 분리 공정에서 제안되었다. 상기 구성은 포함한다:
- [0199] (1) M1: 단일 단계 구성 (도 3의 (a))
- [0200] (2) M1M2: 막 M2의 공급물 흐름으로 사용된 막 M1의 투과물 흐름과 직렬로 연결된 2 단계 시스템(도 3의 (b))
- [0201] (3) M1M3: 막 M3의 공급물 흐름으로 사용된 막 M1의 잔류물 흐름과 직렬로 연결된 2 단계 시스템(도 3의 (c))
- [0202] (4) M1M2M3: 막 M2의 공급원으로 사용된 막 M1의 투과물 흐름과 막 M3의 공급물로 사용된 잔류물 흐름이 있는 3 단계 시스템(도 3의 (d))
- [0204] **2.2작동 조건**
- [0205] 상기에서 고려된 케이스는 17.2 mol%의 CO₂를 포함하는 오스트레일리아 서해안에 위치한 가스전을 기반으로 하였다. 상기 구성(도 3에 나타난 바와 같이)은 자본 비용을 최소화하고 CH₄의 회수를 최대화하며 천연 가스에서 CO₂의 양을 2 mol% 이하(현재 US 파이프 라인 사양)로 감감시키기 위한 목적으로 개발 및 비교되었다. 본원에서 사용된 특정 운전 조건은 하기 표 2(즉, 천연 가스 공급 구성, 운전 조건, 및 막 모듈 특성)에 나타내었다.
- [0206] Pan은 탄화수소 혼합물로부터 CO₂ 분리를 위한 비대칭 셀룰로오스 아세테이트 중공 사막의 성능을 나타내었다. 표 3은 CO₂의 투과 및 CO₂와 다른 가스의 투과율(선택도라고도 함)을 나타낸다. 이는 상기 막이 분리 공정에 유용한 CO₂/CH₄의 분리에 대해 상대적으로 높은 선택성을 갖는다는 것을 나타내었다.
- [0207] 본원에서는 각각의 구성에 대한 디자인 파라미터 및 경제적 가치 간의 관계를 알아내기 위해 RSM을 사용하였다. 이를 위해, 생성물 흐름에서 0.5 mol%에서 3.5 mol%로 변화하는 다양한 CO₂ 함량 하에서 막 면적 비율을 변화시켜 표면에 ROI 및 CH₄ 회수 값을 나타내었다.

표 2

성분	공급 조성 (몰 분율)	운전 조건	막 특성
CO ₂	0.172	공급 흐름: 32.8 Nm ² /s	내측 반지름: 200 μm
CH ₄	0.7759	공급 압력: 80 bar	외측 반지름: 500 μm
C ₂ H ₆	0.0417	투과물 압력: 4 bar	유효 길이: 3 m

- [0209]
- [0210] 참고: 공급 구성 및 조건 데이터는 오스트레일리아의 서해안에 위치한 가스전에서 취득되었다.
- [0211] 상기 표 2는 공급 조건 및 막 특성이다.

표 3

투과 [10 ⁻⁸ mol / sm ² Pa]	선택도
CO ₂ 1.34	CO ₂ /CH ₄ 36
	C ₂ H ₆ /CH ₄ 0.27
	C ₃ H ₈ /CH ₄ 0.054

[0213]

[0214] 상기 표 3은 투과 및 선택도 (Pan, 1986)이다.

[0216] 3.결과 분석

[0217] 3.1M1 단일 단계 구성

[0218] M1 구성(도 3의 (a) 참조)은 가장 단순한 옵션이며 다른 다중-단계(multi-stage) 막 구성과 비교하여 기본 케이스로 사용되었다. 상기 첫번째 구성을 시뮬레이션한 결과는 하기와 같이 요약할 수 있었다.

[0219] - 막 면적 $58,186 \text{ m}^2$ 의 12,380,000 개의 섬유를 사용하면 CH_4 회수율은 87.1%이고 ROI는 87.3%이다.

[0220] - 상기 막 면적($58,186 \text{ m}^2$)은 잔류물 흐름 배출구에 대한 파이프라인 사양($x_{\text{CO}_2} \leq 0.02$)을 충족시키는데 요구되는 최소값이다.

[0221] - 상기 구성에서 투과물 유량은 $8.5 \text{ Nm}^3/\text{s}$ 이고 잔류물 유량은 $24.3 \text{ Nm}^3/\text{s}$ 이다.

[0223] 3.2 반응 표면 회귀(response surface regression)

[0224] 회귀 분석이 Matlab을 사용하여 계산된 데이터와 반응을 맞추기 위해 수행되었다. 각각의 구성에 따라 ROI의 적합성을 평가하기 위해 선형, 3-요소 상호작용(three-factor interaction), 2 차, 및 3 차 다항식 모델이 선택되었다.

[0225] 적합한 다항식 모델 방정식은 하기와 같다:

[0226] (a) M1M2

$$[0227] \quad Y = 9775 - 983.9A - 216B + 7.56A^2 + 12.12AB + 1.183B^2$$

[0228] (b) M1M3

$$[0229] \quad Y = 7476 - 77.55A - 182.6B - 0.6526A^2 + 2.13AB + 1.122B^2 \\ + 0.007587A^3 + 0.0007743A^2B - 0.01235AB^2$$

[0230] (c) M1M2M3 (고정된 M3/M1)

$$[0231] \quad Y = 6123 - 437.5A - 143.2B + 19.74A^2 + 5.077AB + 0.8417B^2$$

[0232] (d) M1M2M3 (고정된 M2/M1)

$$[0233] \quad Y = 2709 - 354A - 63.21B - 12.6A^2 + 4.883AB + 0.3653B^2$$

[0235] 여기서, A는 막 면적 비율, B는 메탄 회수율(%), 및 Y는 ROI(%)의 반응률(%)을 나타낸다. 그리고, 관찰된 반응 및 예측된 반응이 비교되었다.

표 4

구성	SSE	R ²	조정된 R ²	RMSE
(a) M1M2	186.5	0.993	0.9923	2.014
(b) M1M3	2915	0.9888	0.9874	6.697
(c) M1M2M3 (고정된 M3/M1)	103.6	0.9972	0.9969	1.63
(d) M1M2M3 (고정된 M2/M1)	222.8	0.9964	0.9958	2.523

[0237]

[0239]

상기 표 4는 RSM 모델에 대한 통계적 피팅 기준이다.

[0240]

회귀된 표면의 정확성을 확인하기 위해 표 4에 나타난 바와 같이 각각의 구성에 대한 RMSE가 계산되었다. 모든 케이스에서 회귀된 다항식 모델은 엄격한 모델링에서 생성된 데이터와 잘 맞는 것으로 나타났다.

[0242]

3.3 M1M2 구성

[0243]

생성물 흐름에서 CO₂ 사양이 2%로 설정되면, 상기 M1M2 구성은 단일 막 구성 M1에서 달성할 수 있는 87.1%보다 높은 87.4% 내지 97.2%의 CH₄ 회수율을 달성할 수 있었다. 상기 값 범위는 2 개의 막 간에 막 면적 비율을 수정함으로써 달성되었다. 그러나, 추가 장비 및 유틸리티 사용이 추가되기 때문에 상기 2 단계 막 구성의 ROI는 단일 막 구성 M1(87.3%)보다 더 낮은 39.8% 내지 75.4%이었다.

[0244]

상기 구성에서 RSM의 결과는 더 높은 CO₂ 사양(1.0% 내지 3.5% CO₂)을 목표로 하는 것이 동일한 막 면적 비율에서 ROI 및 CH₄를 촉진시킨다는 것을 나타내었다(도 5 참조).

[0246]

3.4 M1M3 구성

[0247]

M1M3 구성에서 M3 막은 M1 막의 잔류물 배출구에 연결되었다(도 3의 (c) 참조). 이는 막 M1 및 M3 모두 CO₂를 제거하는데 사용되고, 상기 막이 생성물 파이프 라인 사양을 충족하는데 사용되고 있음을 의미하였다($x_{CO_2} \leq 2 \text{ mol}\%$).

[0248]

상기 M1M3 구성은 파이프 라인 사양이 CO₂ 2%로 설정된 경우, 단일 막 M1보다 현저히 낮은 막 면적(43,208 m², 9,193,200 개의 섬유 사용)을 가졌다.

[0249]

사용된 총 막 면적에 따라 상기 구성은 25.0% 내지 252.5%까지의 광범위한 ROI 값이 가능하였다. 이는 또한 메탄 회수율이 상대적으로 낮으며, 최대 값이 90.2%로서 다른 다중-막 구성을 사용하여 수득된 값보다 더 낮았다.

[0250]

상기 구성에서 RSM의 결과는 더 높은 CO₂ 사양(0.5% 내지 3.5% CO₂)을 목표로 하는 것이 동일한 막 면적 비율에서 ROI 및 CH₄ 회수율을 촉진시킴을 나타내었다(도 6 참조).

[0252]

3.5 M1M3M3 구성

[0253]

고려된 M1M2M3 구성에서, 상기 M2 막은 막 M1의 투과물 배출구에 연결되고 M3막은 막 M1의 잔류물 배출구에 연결되었다(도 3의 (d) 참조). 상기 막 M2 및 M3는 상기 분리 시스템에서 CO₂ 제거와 메탄 회수를 도왔다. 3 개 막의 각각의 상기 구성 크기는 수정될 수 있었다. 예를 들어, 막 M2의 크기 증가는 더 높은 메탄 회수를 달성하고, 막 M3의 크기 증가는 CO₂ 제거를 향상시켰다.

[0254]

본원에서 M1M2M3 구성에 대한 2 개의 상이한 옵션을 고려하였다: 옵션 1은 고정된 M3/M1 비율로 M2/M1 막 면적 비율을 수정하는 방안이고, 옵션 2는 고정된 M2/M1 비율로 M3/M1 막 면적 비율을 수정하는 방안이었다. 이는

막 M1, M2, 및 M3에서 사용된 섬유 수를 변화시킴으로써 달성되었다.

[0256] **3.5.1M1M2M3 옵션 1 (고정된 M3/M1)**

[0257] 상기 옵션의 경우 M2/M1 비율은 다양했으나, M3/M1의 비율은 1.3으로 고정되었다. 참고로, 상기 1.3의 비율은 상기 경우의 시뮬레이션 수를 기반으로 합리적인 결과를 수득한 값이다.

[0258] 상기 결과는 M1M2M3(고정된 M3/M1) 구성이 M1M2 구성과 유사한 성능 경향을 제공함을 나타내었다(도 7 참조). 이는 막 M1 및 M2에서 사용된 면적의 비율을 모두 변화시키기 때문으로 예상되었다.

[0259] 생성물 흐름에서 CO₂ 사양을 2.0%로 설정하면, 상기 구성을 사용하여 수득된 CH₄ 회수율은 87.9%에서 91.7%로 변화하고, 이것은 단일 막 M1 구성을 사용한 것(87.1%) 보다 더 높았다. 또한, M1M2 구성이 더 높은 CH₄ 회수율을 달성할 수 있으나, 상기 M1M2M3(고정된 M3/M1) 구성은 M1M2 구성 보다 더 작은 막 면적으로 합리적인 분리를 달성할 수 있었다(총 투자 비용 절감). 결과적으로, M1M2M3(고정된 M3/M1) 구성은 일반적으로 M1M2 구성보다 더 높은 ROI(48.3% 내지 100.5%)를 가졌다.

[0261] **3.5.2M1M2M3 옵션 2 (고정된 M2/M1)**

[0262] 본 옵션의 경우 M3/M1 비율은 다양했으나, M2/M1의 비율은 0.5로 고정되었다. 참고로, 상기 0.5의 비율은 상기 경우의 시뮬레이션 수를 기반으로 합리적인 결과를 수득한 값이다.

[0263] 상기 구성에서 RSM의 결과는 더 높은 CO₂ 사양(1.5%에서 3.5% CO₂)을 목표로 하는 것이 동일한 막 면적 비율에서 ROI 및 CH₄ 회수율을 촉진시킴을 나타내었다(도 8 참조).

[0264] 상기 생성물 흐름에서 CO₂ 사양이 2.0%로 설정되면, 상기 M1M2M3(고정된 M2/M1) 구성은 일반적으로 더욱 큰 총 막 면적(102,365m² 내지 125,631 m²)을 사용하여 54.9%까지 ROI를 낮추었다.

[0266] **3.6 결과 분석 요약**

[0267] 상기 케이스를 위해 고려된 4 개의 상이한 구성이 도 8에 비교되었다. 모든 케이스에서 상기 구성은 잔류물 배출구에서 2% CO₂를 공급하도록 설정되었다. 각각의 개별 막의 면적을 도 9a에 나타내었다. 추가적으로, 대응하는 ROI 및 메탄 회수율이 도 9b에 요약되었다.

[0268] 실제 적용을 위해, 각각의 구성에 대한 막 면적 비율의 제한된 범위가 고려되었다. 예를 들어, 막 M2의 잔류물 흐름이 0(흐름 없음)이 되기 때문에 1.4 보다 높은 M2/M1의 비율은 M1M2 구성에서 고려되지 않았다. M1M3 구성의 경우 M3/M1의 비율이 0.05 보다 작으면 막 M3의 투과 흐름이 0(흐름 없음)이 되었다. 또한, M3/M1 비율이 10 보다 큰 경우 상기 ROI 및 CH₄ 회수율은 도 8(b)-M1M3에 나타난 바와 같이 일정(ROI=252.0% 및 CH₄ 회수율 90.2%)할 것으로 가정될 수 있었다.

[0269] M1M2M3(고정된 M3/M1) 구성의 경우, M3/M1의 비율이 1.3으로 고정되면 M2/M1의 비율이 1.5보다 클 경우 상기 막 M2의 잔류물 흐름은 0(흐름 없음)이 되었다. M2/M1의 비율이 0.5보다 작을 경우(M3/M1 비율이 1.3으로 고정), 막 M1의 면적은 파이프라인 사양($x_{CO_2} \leq 2 \text{ mol\%}$)을 충족시키기 위해 현저히 증가하였다. 이는 대형 막 M1에 요구되는 자본 비용의 증가로 경제성에 부정적인 영향을 미쳤다.

[0270] M3/M1의 비율이 0.05(M2/M1 비율은 0.5로 고정) 미만일 경우 M1M2M3(고정된 M2/M1) 구성에서 상기 막 M3의 투과물 흐름은 0(흐름 없음)이 되었다.

[0271] 막 면적의 상이한 비율을 가진 상이한 구성을 사용하여 수득된 상기 ROI는 도 10에 나타내었다. 그래프에서, ROI 및 CH₄ 회수율 간에 역의 관계가 있음을 알 수 있었다. 이는 ROI의 높은 값이 구성 M1M3을 사용하여 더 낮은 CH₄ 회수로 달성될 수 있다는 것을 의미하였다. CH₄ 회수의 더 높은 값은 M1M2 또는 M1M2M3(고정된 M2/M1)을 사용하여 발견되는 상대적으로 낮은 ROI로 달성될 수 있었다.

[0272] 또한, 상기 M1M2M3(고정된 M2/M1) 구성은 광범위한 메탄 회수를 제조하도록 수정될 수 있었다. 상기 모든 케이스는 US 파이프라인 사양(즉, $x_{CO_2} = 2 \text{ mol\%}$)를 만족시키도록 조절되어 왔다.

[0274] 4. 논의 및 결론

[0275] 본원에서, 가스 분리막의 성능은 수학적 모델링을 기반으로 평가되었다. 상이한 구성 및 작동 조건을 비교하기 위해, 반응 표면 모델을 사용하는 것이 제안되었다. 이들은 각각의 구성에 개별적으로 적용될 수 있는 간단한 모델로서 가능한 솔루션의 표면을 제공하였다. 이러한 방식으로 상이한 구성은 비교될 수 있고, 시각적 검사가 경제성 및 분리 성능 목표/기준에 따라 최적의 구성을 식별하기 위해 사용될 수 있었다.

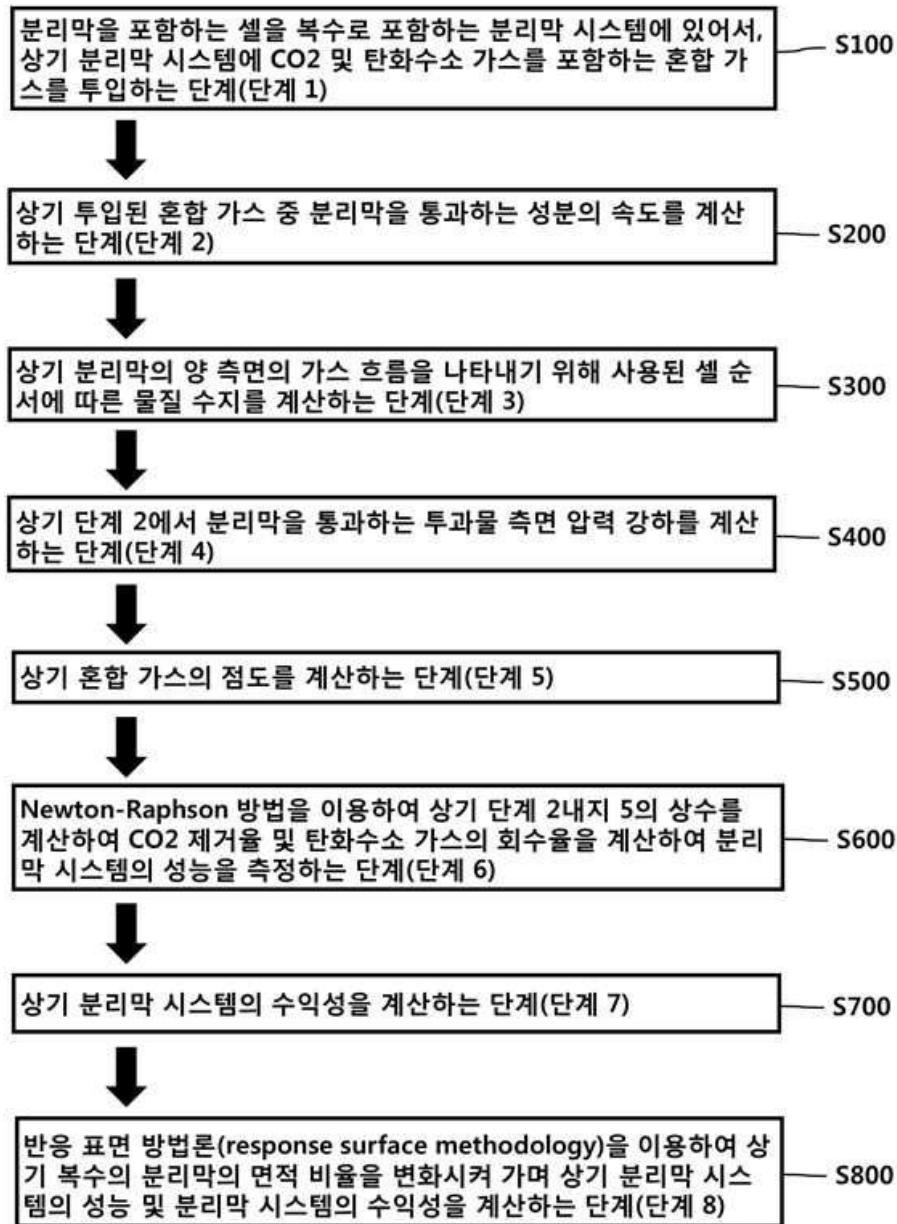
[0276] 본원에서 이 방법론은 천연 가스에서 CO_2 의 제거를 목적으로 상이한 막 구성의 ROI를 비교하는 케이스 연구에 적용되었다. 본 케이스 연구에서 4 가지 상이한 구성을 비교하여, 개별막의 면적이 수정되고 전체 구성이 US 파이프라인 CO_2 사양을 만족하도록 조정되었다. 상기 방법의 결과는 사용된 막 면적의 비율과 경제적 성능에 따른 CH_4 회수율(ROI를 이용하여 측정된)과 같은 파라미터 효과를 나타내는 3-D 그래프를 이용하여 표시될 수 있었다.

[0277] 본원에서 케이스 분석을 위해, 상기 M1M2 및 M1M2M3(고정된 M2/M1) 구성은 다른 구성보다 더 큰 막 면적($98,100 \text{ m}^2$ 내지 $130,360 \text{ m}^2$)을 요구하지만, M1M3 구성에서는 파이프라인 사양을 충족시키기 위해 더 작은 막 면적($43,208 \text{ m}^2$ 내지 $69,218 \text{ m}^2$)을 요구하였다. 또한, 도 9는 M1M3 구성이 본원에서 고려된 가장 수익성있는 구성임을 나타내었다. 상기 그래프 및 반응 표면 모델은 요구되는 CH_4 회수를 기반으로 가장 적합한 구성을 선택하는데 사용될 수 있고, 동시에 요구되는 ROI의 측정치를 제공하였다.

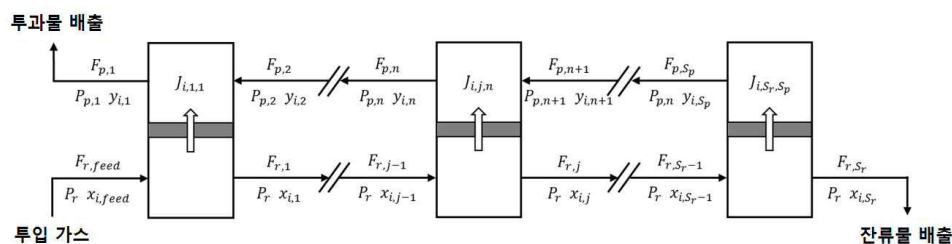
[0278] 상기 방법론은 상이한 구성을 비교하기 위한 모든 공정에 적용될 수 있었고, 각각에 대한 간단한 모델을 제공하며, 이것은 디자인 파라미터를 수정하면서 경제적 성능을 평가하는데 사용될 수 있었다.

도면

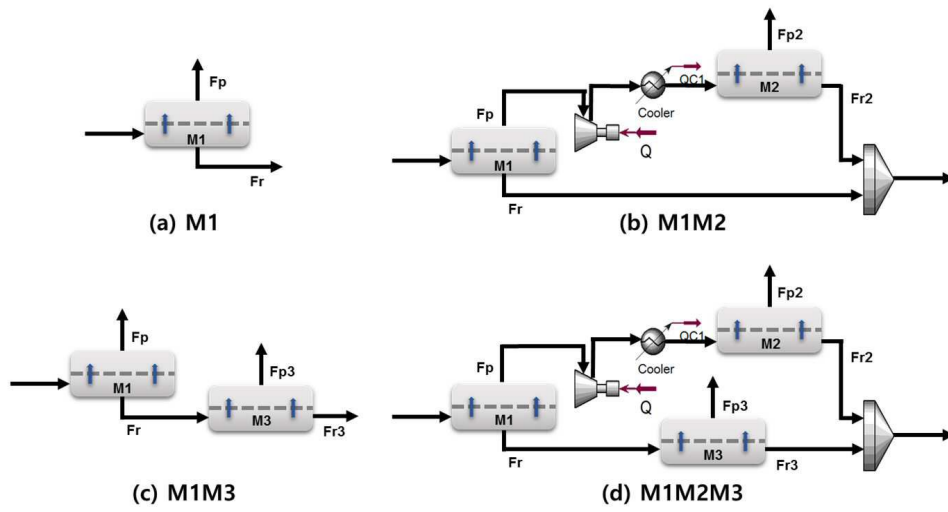
도면1



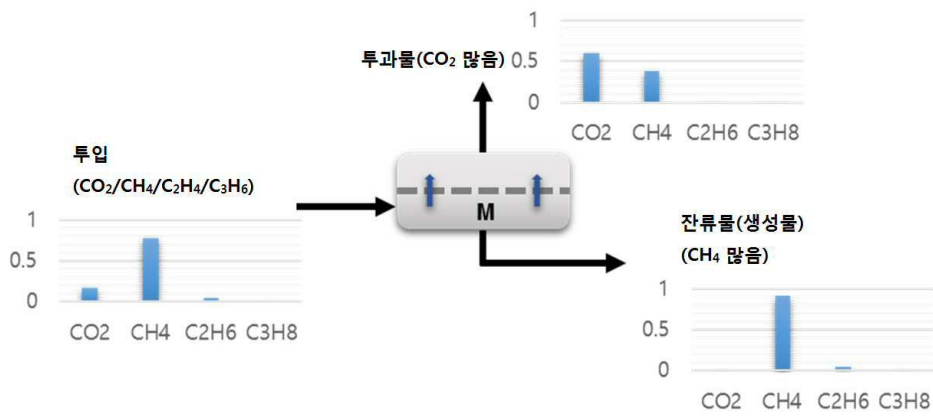
도면2



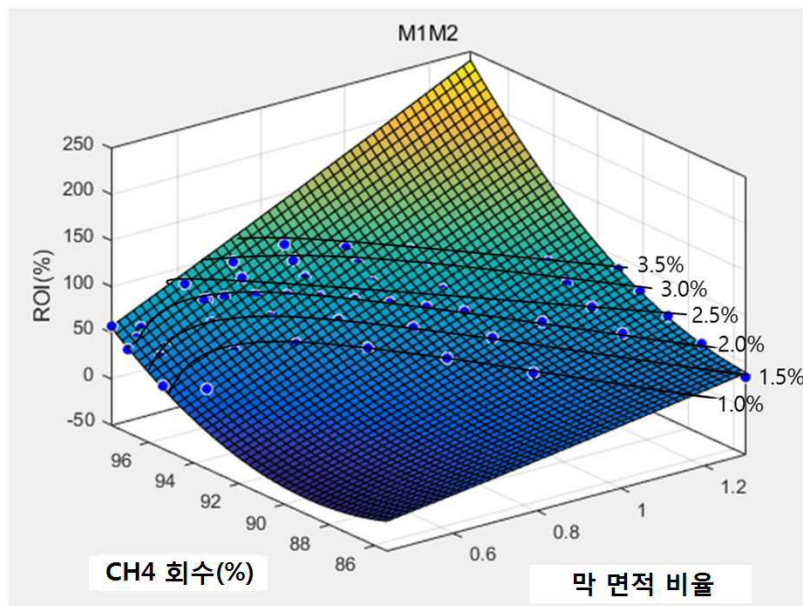
도면3



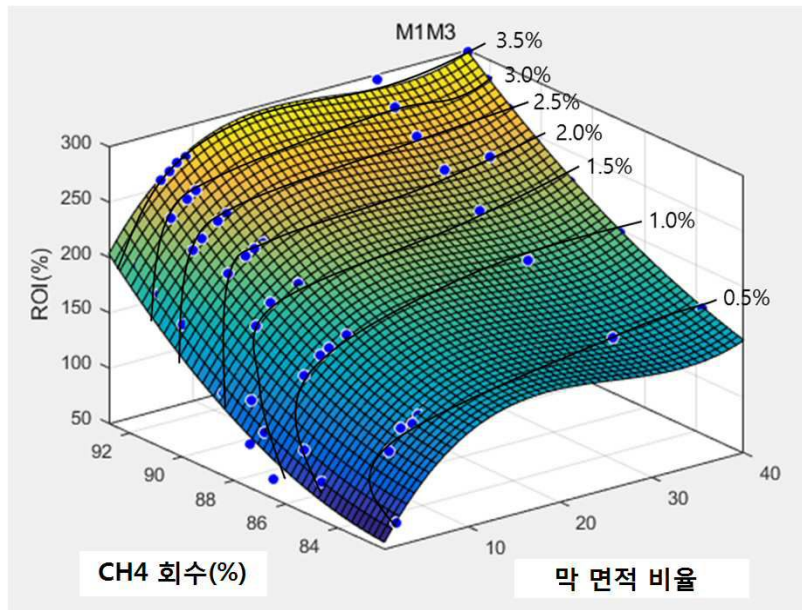
도면4



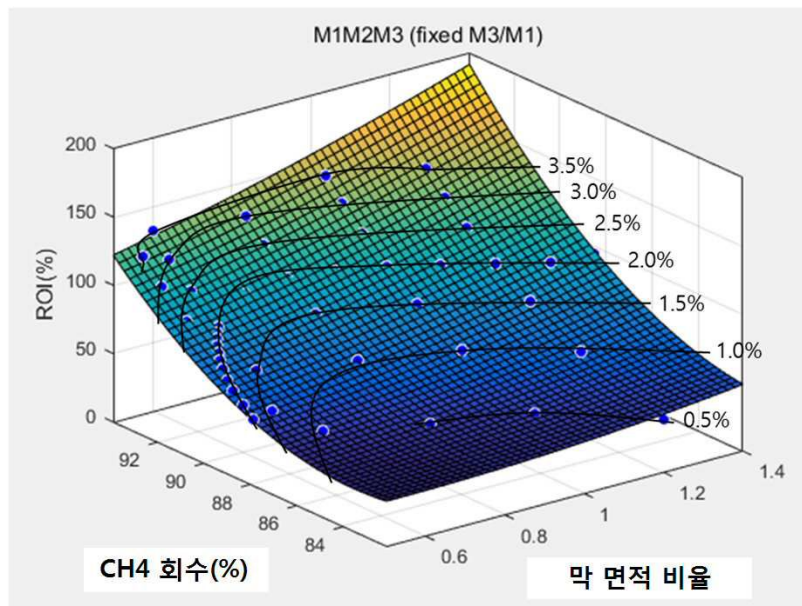
도면5



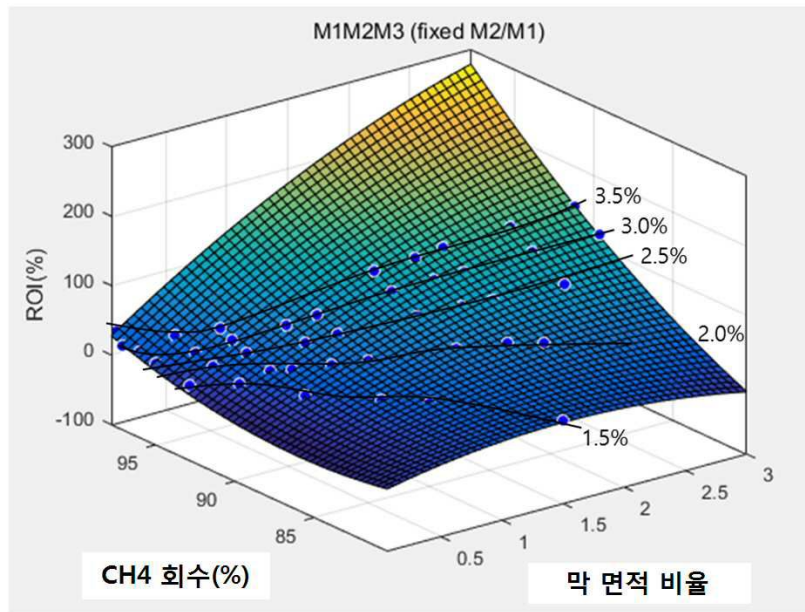
도면6



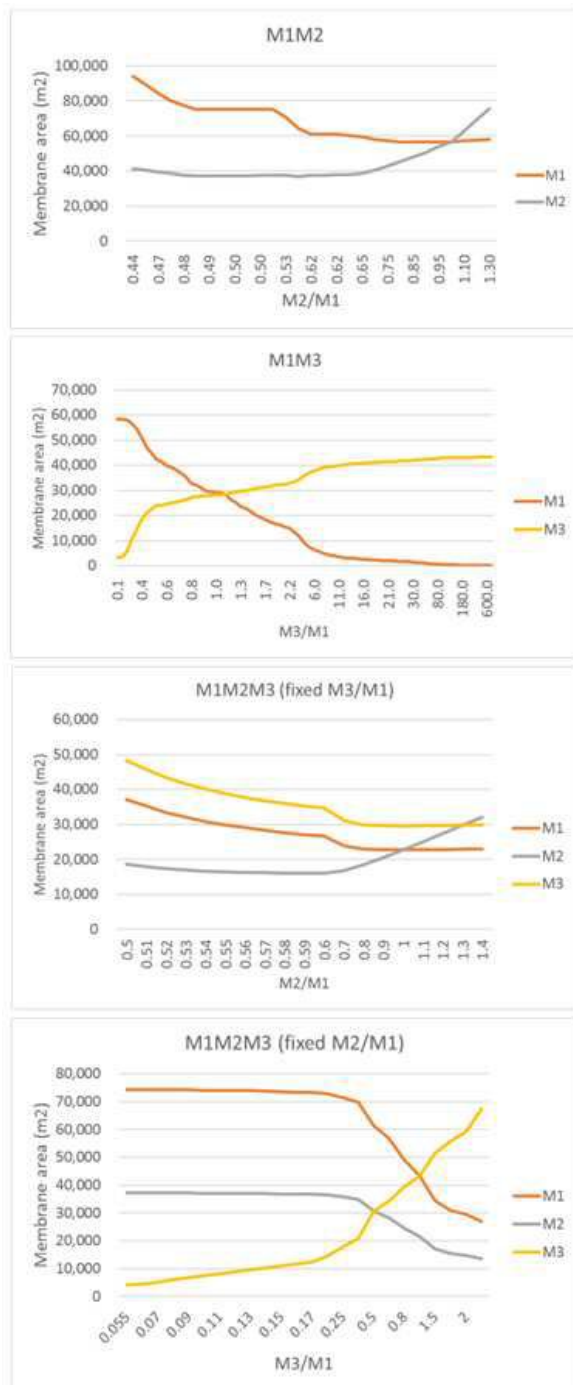
도면7



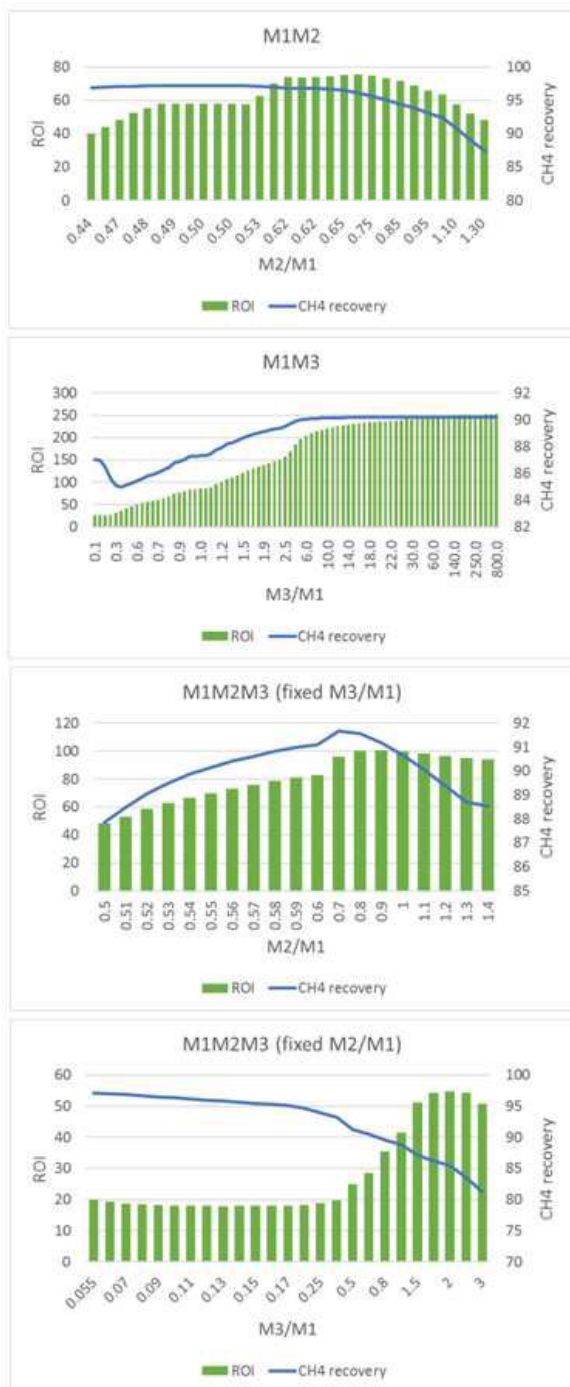
도면8



도면9a



도면9b



도면10

