

압력 순환 흡착과 막 분리공정을 이용한 다성분 기체의 분리 공정 조업 최적화 및 경제성 평가

김한솔* · 이재욱* · 이수빈* · 한지훈** · 이인범*,***,†

*포항공과대학교 화학공학과
 790-784 경북 포항시 남구 효자동 산31

**전북대학교 화학공학부
 561-756 전북 전주시 덕진구 백제대로 567

***포항공과대학교 엔지니어링대학원
 790-784 경북 포항시 남구 효자동 산31

(2014년 6월 2일 접수, 2014년 7월 22일 수정본 접수, 2014년 7월 26일 채택)

Operating Optimization and Economic Evaluation of Multicomponent Gas Separation Process using Pressure Swing Adsorption and Membrane Process

Hansol Kim*, Jaewook Lee*, Soobin Lee*, Jeehoon Han** and In-Beum Lee*,***,†

*Department of Chemical Engineering, POSTECH, San 31 Hyoja-dong, Nam-gu, Pohang, Gyeongbuk 790-784, Korea

**School of Chemical Engineering, Chonbuk National University, 567 Baekje-daero, Deokjin-gu, Jeonju-si, Jeonbuk 561-756, Korea

***Graduate School of Engineering Mastership, POSTECH, San 31 Hyoja-dong, Nam-gu, Pohang, Gyeongbuk 790-784, Korea

(Received 2 June 2014; Received in revised form 22 July 2014; accepted 26 July 2014)

요 약

현재 기후 온난화의 주요원인 이산화탄소의 배출은 전 세계적으로 문제가 되고 있다. 이에 따라, 기존에 존재하는 화력 발전소 및 철강 공장과 같은 다량의 이산화탄소를 발생시키는 공장에서는 이산화탄소의 격리와 저장 등의 기술이 필요해졌고, 현재 많은 공장에서 실제 분리가 일어나고 있다. 또한 이러한 직접적인 배출량 감소 말고도 간접적으로 이산화탄소의 배출을 줄일 수 있는 일산화탄소, 수소 등의 환원가스의 재사용에 대해서도 여러 방식으로 연구가 이루어지고 있다. 이에 따라, 대표적인 가스 분리 공정 중 하나인 Pressure swing adsorption(PSA)나, 최근 몇몇 공장에서 실 사용이 이루어지고 있는 막 분리공정을 사용하여 이산화탄소, 일산화탄소 및 수소를 분리하는 많은 연구들이 수행되어 왔다. 또한, 이 두 종류의 공정을 합친 하이브리드 공정에 대한 연구도 존재했다. 하지만 분리 목표 가스가 두 가지 이상인 다성분 기체에 대하여 연속공정 모델을 만들고, 이 모델 전체에 대해 조업 최적화 및 경제성 평가를 다룬 연구는 진행되어 오지 않았다. 본 논문에서는 이산화탄소, 일산화탄소, 수소 및 다른 기체들을 포함한 다성분 기체를 대상으로 환원가스로 사용 가능한 일산화탄소, 수소와 분리 저장이 필요한 이산화탄소를 분리하는 PSA와 막 공정을 사용한 연속공정 모델을 개발하고, 이 모델을 사용하여 가능한 시나리오들을 생성한 뒤 조업 최적화를 진행해 경제성을 평가하였다. 그 결과, 수소 가스의 조성이 초기에 14% 정도일 경우 수소를 분리하는 것보다 연료로 사용해야 하며, CO₂와 CO의 조성이 30% 정도로 유사할 경우 CO₂를 먼저 분리하는 것이 유리하다는 결과를 얻을 수 있었다. 본 연구에서 진행한 결과를 통해 분리 대상 기체의 분리 경제성을 분석하여 가스 분리 여부 결정에 도움을 줄 수 있을 것이다.

Abstract – At present, carbon dioxide (CO₂) emission, which causes global warming, is a major issue all over the world. To reduce CO₂ emission directly, commercial deployment of CO₂ separation processes has been attempted in industrial plants, such as power plant, oil refinery and steelmaking plant. Besides, several studies have been done on indirect reduction of CO₂ emission from recycle of reducing gas (carbon monoxide or hydrogen containing gas) in the plants. Unlike many competing gas separation technologies, pressure swing adsorption (PSA) and membrane filtration are commercially used together or individually to separate a single component from the gas mixture. However, there are few studies on operation of sequential separation process of multi-component gas which has more than two target gas

† To whom correspondence should be addressed.

E-mail: iblee@postech.ac.kr

‡ 이 논문은 서울대학교 김화용 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

products. In this paper, process simulation model is first developed for two available configurations: CO₂ PSA-CO PSA-H₂ PSA and CO₂ PSA-CO PSA-H₂ membrane. Operation optimization and economic evaluation of the processes are also performed. As a result, feed gas contains about 14% of H₂ should be used as fuel than separating H₂, and CO₂ separation should be separated earlier than CO separation when feed gas contains about 30% of CO₂ and CO. The simulation results can help us to find an optimal process configuration and operation condition for separation of multicomponent gas with CO₂, CO, H₂ and other gases.

Key words: Pressure Swing Adsorption, Membrane Filtration, Multi-component, Gas Separation, Operation Optimization, Economic Evaluation

1. 서 론

현재 이산화탄소는 지구 온난화의 주범으로 지목되고 있으며, 이에 따라 전 세계 다수의 나라가 교토 의정서에서 이산화탄소 배출을 줄이는 것에 동의하였다. 이산화탄소는 주로 화력 발전소 등의 화석 연료를 많이 사용하는 공장 및 공정에서 다량 발생한다[1]. 이러한 공장에서는 이산화탄소를 줄이기 위해서 이산화탄소 분리공정을 적용하는 경우가 많다[2]. 또한 이산화탄소 분리 관련해서는 연구도 활발해서, 기존에 주로 사용하던 화학 흡수법에 대한 모사 및 최적화 연구 외에도 Pressure swing adsorption(PSA)의 bed 수에 따라서 step을 scheduling 하는 연구, bed 자체에 관한 1D 및 2D 모사 연구[3], 이산화탄소 흡수율을 높이기 위한 흡착제 연구 등 PSA 공정이 활발히 연구되고 있고, 실제 공장에도 PSA를 이용한 이산화탄소 분리 공정이 적용되고 있고[4], 아예 연소 배가스 중의 이산화탄소를 탄산 화시키는 반응 등도 연구되고 있다[5].

또한 화력 발전소 외의 철강 공정이나 compressed natural gas (CNG) 관련 공정 등의 경우, 직접적인 이산화탄소의 격리 이외에도 간접적으로 이산화탄소의 배출을 줄일 수 있는 일산화탄소, 수소 등의 환원가스의 재사용에 대해서도 여러 방식으로 연구가 이루어지고 있다. 예전에는 일산화탄소나 수소 등에 대해서는 그냥 보일러 등에 연료로 공급하여 에너지원으로 사용했으나, 철강공정에서의 환원반응이나 solid oxide fuel cell (SOFC) 등의 연료전지에서 이러한 가스들을 활용할 수 있게 되고, 에너지 자체에 대한 비용이 증가하게 되면서 일산화탄소와 수소를 따로 분리하여 활용하는 것의 이점이 늘어나게 되었다. 일산화탄소는 주로 철강공정 등에서 Linz-Donawitz converter gas (LDG)를 분리한 결과로 얻어지고 있고[6], 수소는 많은 곳에서 분리 대상 가스로 막 분리, PSA 등의 여러 공정이 연구되고 있다[7-9]. 기체 분리 과정에서 PSA와 막 분리를 둘 다 사용하는 하이브리드 공정에 대해서도 연구된 바 있으며, 관련한 분리성능 최적화 연구도 존재한다[10].

이와 같이 이산화탄소와 일산화탄소 및 수소 분리에 관해서는 기존에 많은 연구가 되어 있으나, 이 세 가지 기체를 전부 분리하는 연속공정에 대한 모델링은 찾아보기 힘들다. 여기에 더해, 이 연속공정 전체의 비용 최소화를 목적함수로 하여 한 번에 조업 최적화하는 논문은 찾아볼 수 없었다. 이러한 연구는 실제 공장에서 기체 분리를 고려할 때 주요한 참고자료로 사용할 수 있고, 이러한 연구를 바탕으로 다른 조성의 기체에 대해서도 유사하게 적용해볼 수 있다는 점에서 응용 범위가 넓다고 할 수 있다. 따라서, 이 논문에서는 이산화탄소와 일산화탄소, 수소에 더해 질소와 소량의 메탄 가스까지 포함한 가스의 기체를 대상으로 하여 기체 분리 연속공정을 모델링하고, 비용 계산 및 조업 최적화를 통한 비용 최소화를 진행하고, 민감도 분석을 진행하여 분리 대상 기체의 경제성을 분석해 분리 여부를 결정하는 것을 목표로 하여 연구를 진행하였다.

2. 이론적 배경

2-1. 가스 조성 및 분리 공정 결정

먼저 본 논문에서 분리할 대상 가스의 조성은 아래와 같다(Table 1). 이러한 조성의 가스를 선택한 이유는 주요 분리대상 기체인 CO₂, CO, H₂의 농도가 적당히 높고, 이 세 기체 외에도 분리대상이 아닌 N₂와 CH₄가 포함되어 있기 때문이다.

기체 분리 공정에는 저온공정과 화학 흡수법, PSA와 막 분리법 등이 있다. 분리 공정 결정에 앞서 CO₂, CO, H₂에 대해 각각 분리공정을 조사해 본 결과 아래와 같이 나타났다(Table 2).

먼저 저온공정의 경우, 연속된 분리공정 전부에 대해 저온을 유지하지 않으면 타 분리공정과 운전온도가 현격한 차이를 보이므로 경제성이 없고, CO와 N₂의 끓는점이 유사하므로 분리가 곤란하여 대상 공정에서 제외하였다. 또한 화학 흡수 공정의 경우는 CO₂ 분리에 주로 이용되는데[11], 현재 대상 가스에서 CO₂의 농도가 33%로, 보통 화학 흡수법을 하는 대상인 3~13% 정도[11]의 농도보다 높아서 적절치 않다고 보아 제외하였다. 따라서 이 논문에서는 PSA와 막 분리의 두 가지 공정을 이용하여 기체 분리 모사를 수행하였다.

2-1-1. PSA

PSA는 특정 기체를 흡착하는 흡착제를 이용하여 압력 차이에 따른 흡착량의 차이를 이용해 가스를 분리해 내는 기술이다. 흡착이 더 잘 되는 물질을 extract, 흡착이 덜 되는 물질을 raffinate라고 한다. 이 논문에서의 PSA 공정은 [12]를 기반으로 하였다. 대상 가스에 NOx, SOx 등의 불순물이 포함되어 있지 않고, 수분 또한 존재하지 않기 때문에 전처리 공정, 탈수공정 등의 공정을 생략하여 나타내었다(Fig. 1).

분리 대상 가스가 압축기를 통해 압축되어 흡착탑으로 보내지고, 고압에서 extract가 흡착되면서 raffinate가 먼저 배출되고, 그 뒤 압력이 낮아지면서 extract가 다시 나오게 된다. 분리 대상 가스는 스트리지로 이동한다.

이 논문에서는 PSA short-cut modeling[12]을 사용하여 gPROMS를

Table 1. Input gas data

Description	Values	Units
Flowrate	177000	Nm ³ /h
Temperature	25	°C
Pressure	1	Bar
Composition		
H ₂	17.3	mol %
CH ₄	1.2	mol %
CO	33	mol %
CO ₂	33.5	mol %
N ₂	15	mol %

Table 2. Existing gas separation processes

Sep. process	size(Nm ³ /hr)	CO ₂ separation	CO separation	H ₂ separation
Absorption	5000~800000	MEA, etc	-	-
Adsorption	2000~300000	zeolite 13X, etc	Cu+ doped zeolite	zeolite 5A, etc.
Membrane	30~150000	cellulose acetate, etc	-	Polyamide, etc
Cryogenic	800000~		-	

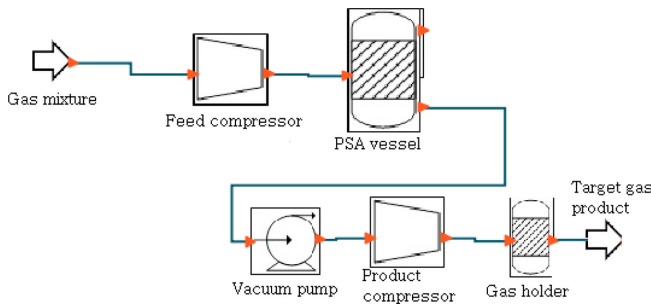


Fig. 1. Process flowsheet of pressure swing adsorption.

이용해 모델을 구성했다[13]. 이 모델의 특징은 시뮬레이션 시간이 매우 짧으며, 이에 따라 최적화에도 오랜 시간이 들지 않는다는 장점이 있다. 이 모델은 기본적인 4-step Skarstrom cycle[12]을 가정하는데, 이 cycle은 가압, 흡착, 감압과 퍼지의 4-step으로 구성된다. Short-cut modeling에서는 이 4-step을 크게 ‘흡착’과 ‘탈착’의 두 부분으로 나누는데, 가압과 흡착 step을 묶어서 ‘흡착’으로, 감압과 퍼지 step을 묶어서 ‘탈착’으로 보게 된다. 모델링에서 가정하는 사항들은 다음과 같다[12].

1. 모든 step은 batch process로 가정한다.
2. batch process는 fixed volume을 가진 vessel에서 일어난다.
3. bulk gas와 adsorbed gas는 서로 평형을 이룬다.
4. 탈착 뒤에는 흡착탑에 residual gas가 남아 있지 않다.
5. 흡착은 adiabatic하게 일어난다.
6. 모든 gas가 흡착되는 것이 가능하다.

기존의 short-cut modeling을 사용한 논문과는 다르게, 본 논문에서는 multicomponent gas를 사용하여 분리 모델을 구성하였다. 이에 따라, bicomponent인 [12]와는 다르게, 새로운 가정 6을 추가하여 모델의 안정성을 높이고, 흡착제량의 조절 범위를 넓혔다. 모델링 식 (1)-(6)은 실제 short-cut modeling의 mass balance 식과 Extended Langmuir isotherm 식이다. Short-cut modeling에서 흡착량 계산을 위해서는 여러 isotherm을 사용할 수 있는데, 본 논문에서는 CO₂, CO, H₂ PSA 등을 한꺼번에 모사하므로 가장 널리 쓰이고, 잘 알려져 있는 Extended Langmuir isotherm[14]을 사용하였다. 식 (1)-(4)는 short-cut modeling에서의 물질 수지 식이고, 식 (5)와 (6)은 흡착, 탈착시의 흡착제에 흡착된 기체량을 계산하는 식이다.

$$f_{in,n}^{vessel} = m_n + q_n + s_n \quad (1)$$

$$m_n + q_n = u_n + r_n + t_n \quad (2)$$

$$f_{Exhaust,n}^{vessel} = s_n + t_n \quad (3)$$

$$f_{Product,n}^{vessel} = u_n + r_n \quad (4)$$

$$q_n = \frac{a_n b_n P_n^{hp} W_{ads}^{vessel}}{1 + \sum_n b_n P_n^{hp}} \quad (5)$$

$$r_n = \frac{a_n b_n P_n^{lp} W_{ads}^{vessel}}{1 + \sum_n b_n P_n^{lp}} \quad (6)$$

이 논문에서 PSA는 CO₂, CO, H₂ 세 기체에 모두 사용되었다. CO₂ PSA는 널리 알려진 흡착제인 zeolite 13X를 사용했으며[12], CO PSA는 Cu doped zeolite 13X를 사용하였다[6]. H₂ PSA는 zeolite 5A를 사용하였다[15].

2-1-2. 막 분리

기체 막 분리는 들어오는 가스의 막 투과도 차이에 따라서 기체가 분리되는 기술이다. 막을 투과하여 분리되는 기체를 permeate라 하고, 막을 투과하지 못하고 그대로 나가는 기체를 reject라 한다. 이 논문에서의 막 분리 공정은 [16]를 기반으로 하였다. 하지만 이 논문 대상 가스의 압력이 낮고, 막 분리를 사용하여 분리할 대상 가스가 초기 농도가 낮은 H₂이기 때문에 높은 회수율과 순도를 얻기 위해서는 넓은 면적의 막을 필요로 하며, 이를 단일 모듈을 사용하여 분리하려면 요구되는 비용이 매우 높아지게 된다. 따라서 본 논문에서는 3개의 막 분리 모듈을 사용하여 순도와 수율을 높이는 방법을 사용하였다(Fig. 2). PSA와 유사하게 압축기를 지나 압축된 기체는 세 개의 막 분리공정 모듈을 지나게 되고, 이 과정에서 H₂ 기체가 막을 투과하여 회수된다(Fig. 2).

막 분리 모델링에 사용된 식은 Graham에 의해 제안된 기체 분자의 막 투과에 관한 식을 바탕으로 유도된 이성분계 기체 막 분리 지배 방정식을 다성분계로 확장시킨 것이다. 막 분리 모듈 전후의 물질 수지를 전체와 각 성분 별로 따져보았을 때

$$f_{n,i} = x_{n,i} \sum_i f_{n,i} \quad (7)$$

$$f_{n,i}^{feed} = f_{n,i}^{resi} + f_{n,i}^{perm} \quad (8)$$

가 됨을 알 수 있다. 또한 각 기체 흐름에서의 성분비 합은 1이므로

$$\sum_n x_{n,i} = 1 \quad (9)$$

이 된다.

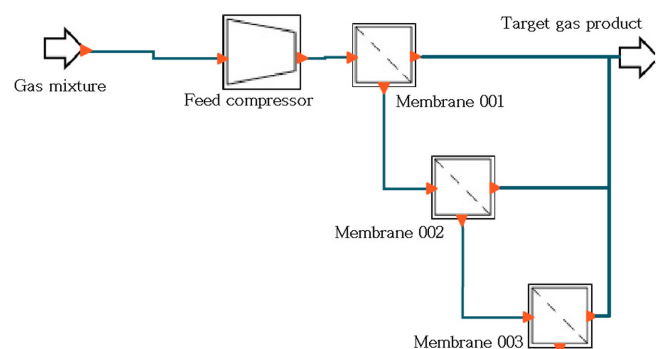


Fig. 2. Process flowsheet of membrane separation.

Membrane rate 수지 식을 통해

$$\sum_n f_{n,i}^{perm} x_{n,i}^{perm} = p_n (P_{n,i}^{resi, resi} - P_{n,i}^{perm, perm}) A_i^{memb} \quad (10)$$

의 관계를 구할 수 있으며, 위의 식을 합쳐 최종적으로 각 성분의 permeate 부 분을

$$x_{n,i}^{perm} = \frac{A_i^{memb} P_i^{feed} p_n x_{n,i}^{resi}}{A_n^{memb} p_n + \sum_n f_{n,i}^{perm}} \quad (11)$$

을 얻을 수 있다. 위의 식을 물질 수지 식과 합쳐 단일 막의 feed, permeate, reject 부 기체 분리 결과를 얻을 수 있다. 최종적으로 1, 2 단의 경우 다음 단계의 분리막으로 넘어가기 위해 다음의 식이 사용된다.

$$f_{n,i+1}^{feed} = f_{n,i}^{resi} \quad (12)$$

모델을 세울 때 주어진 가정은 다음과 같다.

우선 막 분리 모듈 내에서 feed와 permeate / reject로 분리된 후의 기체는 모두 완전 혼합이 된다고 본다. 기체 성분간에 투과에 있어 상호작용이 없으며, 이로 인해 경쟁 투과로 인한 분리능 저하는 고려되지 않았다. 에너지 수지의 경우 막 분리능에 큰 영향을 주지 않아 생략되었으며, 이에 따라 막 분리 모듈에서의 온도는 일정하다. 이상기체로 가정하여 기체의 compressibility를 무시하였으며 이는 해당 조업 범위에서 허용되는 수준이다.

2-2. 최적화 문제 구성

상기의 모델을 사용하여 CO₂ PSA-CO PSA-H₂ PSA로 이어지는 연속 PSA공정 case와 CO₂ PSA-CO PSA-H₂ 막 분리로 이어지는 하이브리드 공정 case에 대해서 gPROMS를 사용해 모델을 구축하였다[17-19]. 이 모델을 사용하여 gPROMS에 내장된 최적화 도구를 사용해 조업 최적화를 진행하였다. 사용된 가정은 PSA와 막 분리에 대한 이론적 배경에서 설명하였다.

2-1-1. 주어진 조건

- 처음에 들어오는 분리 대상 기체의 조성 및 유량
- 각 분리공정에서의 분리능(Langmuir parameter, permeability 등)
- 모터, 압축기 등의 효율
- 기타 비용 계산 관련 상수

2-1-2. 결정인자

- 각 분리공정의 운전압력
- PSA에서 각 흡착탑 당 흡착제 무게
- 막 분리에서 각 모듈의 막 면적

2-3. 최적화 문제 개발

2-3-1. 목적함수

최적화의 목적함수는 총 비용 최소화로 정하였다. 즉, 일정한 수율과 순도를 달성하면서 분리공정 전체 비용이 최소가 되는 조업 조건을 찾게 된다.

$$\min Totalcost = (1 + C_{site}^{ind} + C_{pbuild}^{ind} + C_{npb}^{ind} + C_{offsite}^{ind}) \sum_j C_{cap} + \sum_j C_{op} \quad (13)$$

이 때 전체 비용은 전체 모델의 장치 비용과 운전 비용을 더한 뒤, 장치 비용에 site cost, building cost, offsite cost, 인건비 등을 장치비에 대한 일정 비율로 계산하여[17] 연간 비용으로 계산한 것이다. 장치 비용과 운전 비용은 각 장치별로 계산하여 더하였다. 압축기에서의 장치 비용과 운전 비용에 대한 계산식을 (14)~(15)에 나타내었다.

$$C_{op}^{comp} = C_{elec} \cdot E_{kW}^{comp} \quad (14)$$

$$C_{cap}^{comp} = F_{cap}^{comp} F_D^{comp} F_M^{comp} \exp\left(7.2223 + 0.8 \ln\left(\frac{E_{kW}^{comp}}{0.746}\right)\right) \quad (15)$$

2-2-2. 제약조건

공통적으로 수율과 순도에 대한 제약 조건이 들어간다. 순도와 수율의 경우 각 분리 대상 기체에 따라 다른 조건을 적용하였다. 이외에는 분리 공정에 따라 추가적인 제약 조건이 추가된다.

2-2-2-1. PSA

PSA의 경우 CO₂, CO, H₂의 세 기체를 분리하게 되고, 각각에 대한 순도와 수율 기준을 다르게 적용하였다. Short-cut method에서 분리시의 순도와 수율 식을 계산하여 0.7~0.8 이상이 되는 것을 조건으로 하였다. 식 (16)과 (17)은 CO₂ PSA에서의 순도와 수율 계산식이며, 흡착탑 모델에 의해 cost 관련 식으로 변환된다. CO와 H₂에서도 같은 제한 조건을 적용하였으나, H₂의 경우 수율 제한을 0.7로 약간 완화하였다.

$$\text{recovery}_{CO_2} = \frac{u_{CO_2} + r_{CO_2}}{f_{in, CO_2}} \geq 0.8 \quad (16)$$

$$\text{purity}_{CO_2} = \frac{u_{CO_2} + r_{CO_2}}{\sum_n (u_n^{CO_2} + r_n^{CO_2})} \geq 0.7 \quad (17)$$

추가적으로, PSA의 경우 vessel의 기체 선속이 10~50 cm/s 사이가 되어야 한다[20]. 이에 따라 기체 선속을 추가적인 제약 조건으로 추가하였고 (18), 이 제약조건을 만족하기 위해 vessel의 diameter와 length 비율이 기형적으로 변하는 것을 막기 위해 L/D 비율 제약조건도 설정하였다 (19). 또한 PSA는 경우에 따라 진공 펌프를 사용하는데, 이 때의 압력은 0.666보다는 크도록 설정하였다[20].

$$10 \leq v_{gas} \leq 50 \quad (18)$$

$$\text{rate of vessel} = \frac{L_{meter}}{D_{meter}} \geq 2.0 \quad (19)$$

$$P_{out}^{vessel} \geq 0.6660 \quad (20)$$

2-3-2-2. 막 분리

막 분리의 경우 공정 모델링과 sizing 및 비용 계산에서 막 면적을 제외하고는 특별한 제약조건을 고려하지 않았다.

$$\text{recovery}_{H_2} \geq 0.7 \quad (21)$$

$$\text{purity}_{H_2} \geq 0.7 \quad (22)$$

3. 결과 및 고찰

3-1. 모델링 결과

최적화 결과에 앞서, 기존 문헌에서의 운전 조건을 사용하여 모델

Table 3. Operation conditions for process modeling

Process	Operation cond.	all-PSA	PSA-memb hybrid	unit
CO ₂ PSA	Pressure	6-1		bar
	Adsorbent weight	850		kg/vessel
CO PSA	Pressure	7-1		bar
	Adsorbent weight	500 kg/vessel		kg/vessel
H ₂ separation	Pressure	7-1	50-1	bar
	Adsorbent weight	300		kg/vessel
	Membrane area	1 st	800000000	cm ²
		2 nd	800000000	cm ²
		3 rd	800000000	cm ²

Table 4. Simulation result of process modeling

Process		all-PSA	PSA-memb hybrid	unit
CO ₂ PSA	Purity	74.2		%
	Recovery	80.8		%
	Capital cost	74		M\$
	Operation cost	19.6		M\$/yr
	Unit sep. cost	42.9		\$/ton
CO PSA	Purity	83.7		%
	Recovery	75.1		%
	Capital cost	30.1		M\$
	Operation cost	2.7		M\$/yr
	Unit sep. cost	17.8		\$/ton
H ₂ PSA	Purity	49.3	82.6	%
	Recovery	88.5	33.0	%
	Capital cost	4.5	59.9	M\$
	Operation cost	0	6.6	M\$/yr
	Unit sep. cost	34.1	2771.2	\$/ton

링한 공정의 비용을 추산하였다. 이 때의 운전 조건을 추산하였다 (Table 3).

이 때의 운전 조건은 본 논문에서 사용한 주입 가스와 다른 조성을 가진 가스를 대상으로 하였으며, 따라서 최적 분리조건이 아닐 것으로 추정할 수 있다. 하지만 기본적으로 PSA와 막 분리를 사용한 문헌들이므로, 최적화를 하기 전의 초기조건으로 사용하기 위하여 위와 같이 추산하였다. 이 운전 조건에 따라 gPROMS로 모델링한 결과는 아래와 같았다(Table 4).

CO₂와 CO PSA의 경우에는 순도와 수율에서 제한 조건은 만족시켰으나, 비용이 많이 나왔다. 또한 H₂ 분리의 경우에는 PSA와 막 분리공정 모두 비용 이전에 순도와 수율에서 문제가 있는데, PSA의 경우 수율이 기준보다 매우 낮게 나왔고, 막 분리의 경우 수율이 매우 낮게 나왔다.

3-2. 최적화 결과

3-2-1. PSA 연속공정

기존 모델링 결과와 비교하여 조업 압력과 흡착제량이 변화하면서 비용이 많이 감소하였다. 조업 압력의 경우 흡착시의 압력이 6~7 bar에서 1.44~1.732 bar로 감소하며 압축에 드는 비용이 대폭 감소하였고, 그 대신 탈착시 압력이 1 bar보다 낮아지며 진공 펌프를 사용하게 되었다. 또한 CO₂ PSA의 흡착제량이 대폭 늘어났는데, 이는 CO₂ 수율을 높여 이후 분리공정에서의 유량을 줄여 총 비용을 감소시키기 위해서인 것으로 보인다. 전반적으로 단위 분리 비용은 줄어

Table 5. Operation optimization result of all-PSA case

Process		Modeling result	Optimized result	Unit
CO ₂ PSA	Pressure	1-6	0.8-1.4	Bar
	Adsorbent weight	850	1414.7	kg/vessel
	Purity	74.2	70.0	%
	Recovery	80.8	90.6	%
	Capital cost	74.0	55.7	\$
	Operation cost	19.6	6.2	\$/yr
	Unit sep. cost	42.9	16.5	\$/ton
CO PSA	Pressure	1-7	0.9-1.7	Bar
	Adsorbent weight	500	461	kg/vessel
	Purity	83.7	87.0	%
	Recovery	75.1	80.0	%
	Capital cost	30.1	29.5	\$
	Operation cost	2.7	2.7	\$/yr
	Unit sep. cost	17.8	17.8	\$/ton
H ₂ PSA	Pressure	1.0-7.0	1.1-1.7	Bar
	Adsorbent weight	300.0	173.1	kg/vessel
	Purity	49.3	51.1	%
	Recovery	88.5	93.1	%
	Capital cost	4.5	3.3	\$
	Operation cost	0	0	\$/yr
	Unit sep. cost	34.1	24.1	\$/ton

들었으나, 순도와 수율에서 큰 변화는 없었다. 하지만 최적화 이후에도 H₂ PSA의 순도는 최소조건에 미치지 못하였다(Table 5).

3-2-2. 막 분리공정

막 분리공정 최적화의 경우도 CO₂와 CO 분리공정의 총 투자비용은 줄어들었다. H₂ 분리의 경우 수율 제한조건을 달성하였고 이로 인해 막 면적이 늘어나서 총 투자비용이 증가했으나, 결과적으로 기체 분리 단위비용은 줄어들었다. 그 외의 결과들은 3-2-1에서의 결

Table 6. Operation optimization result of PSA-Membrane hybrid case

Process		Modeling result	Optimized result	Unit
CO ₂ PSA	Pressure	1.0-6.0	0.7-1.3	Bar
	Adsorbent weight	850	1676	kg/vessel
	Purity	74.2	70.0	%
	Recovery	80.8	91.4	%
	Capital cost	74.0	58.47	\$
	Operation cost	19.6	6.2	\$/yr
	Unit sep. cost	42.9	16.7	\$/ton
CO PSA	Pressure	1-7	1-1.5	Bar
	Adsorbent weight	500	1081	Bar
	Purity	83.7	70.0	%
	Recovery	75.1	95.7	%
	Capital cost	30.1	41.4	\$
	Operation cost	2.7	3.6	\$/yr
	Unit sep. cost	17.8	20.2	\$/ton
H ₂ PSA	Pressure	1-50	1-44.2	Bar
	Membrane area	800000000	1286445500	cm ²
	Purity	82.6	88.7	%
	Recovery	33	70	%
	Capital cost	59.9	81.5	\$
	Operation cost	6.6	5.9	\$/yr
	Unit sep. cost	2771.2	2123.6	\$/ton

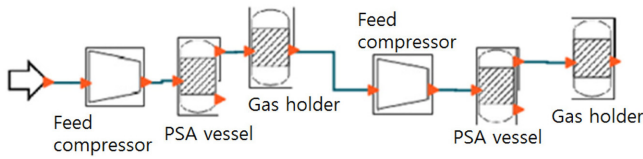


Fig. 3. Separation of H₂ using two-stage PSA.

과와 유사하였다(Table 6).

3-3. 결과 고찰

3-3-1. H₂ 분리 여부 결정

최적화 결과, CO₂와 CO 분리공정의 경우 흡착제량이 증가하고 조업 압력이 기존보다 낮아져 순도와 수율에 큰 문제점 없이 총 비용이 감소되었다. 하지만 H₂ 기체의 경우 PSA로 분리할 때는 순도가 매우 낮고, 막 분리공정을 사용할 때는 순도와 수율은 준수하나 분리비용이 매우 높게 나왔다. 막 분리공정을 사용한 경우는 비용이 너무 비싸므로 부적절하고, PSA의 순도를 높이기 위해 H₂ PSA 2단 직렬 공정을 가정해 비용을 계산해 보았다(Fig. 3). 그 결과, PSA를 2차로 지날 경우 순도와 수율 70% 이상을 달성하였으나, 그 결과 분리 단위비용이 130\$를 초과하게 되어 비용적으로 비효율적이었다(Table 7).

따라서, 현재 기체를 대상으로 할 때 H₂ 기체를 분리하는 것은 막 분리와 PSA 모두 비효율적이며, CO₂와 CO 분리만 하는 것이 좋다는 결론을 얻을 수 있었다.

3-3-2. 기체 분리 순서 결정

앞선 결과에서는 기체 조성이 가장 많은 순대로 CO₂-CO-H₂ 순서로 전체 기체 분리공정을 세웠다. 하지만 CO₂와 CO의 농도 차이는 크지 않으며, 앞에서 H₂ 분리가 비효율적이라는 것을 검증하였으므로 CO₂-CO 순서로 분리하는 경우와 CO-CO₂ 순서로 분리하는 경우 중 어느 쪽이 더 좋은지를 알아볼 필요성이 있다.

두 case를 비교한 결과, 아래와 같은 결과가 나타났다(Table 8). CO₂를 먼저 분리하는 경우는 앞에서의 결과와 큰 차이를 보이지 않았으나, CO를 먼저 분리하는 경우 CO PSA의 최적 조업압력이 CO₂의 경우보다 높으므로 CO₂ PSA에서 추가적인 압축 없이 분리가 가능하므로 CO₂의 단위 분리비용은 기존 결과보다 더 적어진다. 하지만 처음부터 CO PSA의 높은 조업 압력까지 전체 기체를 압축해야 하므로 CO의 단위 분리비용이 거의 2배 가까이 비싸지고, CO의 순도가 낮아짐에 따라 뒤쪽 CO₂ PSA의 수율이 낮아져 두 기체를 분리한 뒤의 H₂, N₂, CH₄를 포함한 분리후 가스의 발열량이 더 낮은 것이 문제가 된다.

3-3-3. 민감도 분석

지금까지의 결과 고찰을 통하여 H₂ 분리는 부적합하며, 분리 순서

Table 7. Optimization result of two-stage H₂ PSA

	1 st PSA	2 nd PSA	Total
Pressure (bar)	1.9-1	3.0-1	
Adsorbent weight (kg/vessel)	410.9	141.2	
	64.4	74.9	74.9
	80.0	90.0	72.0
Result	2.5	1.0	3.48
	83.3	47.1	130.4
			130.407

Table 8. Optimization result of alternative cases

		CO ₂ -CO sep.	CO-CO ₂ sep.	Unit
CO ₂ PSA	Pressure	0.8-1.5	0.7-1.8	Bar
	Adsorbent weight	1417.3	569.0	Kg/vessel
	Purity	70.0	89.0	%
	Recovery	90.6	80.0	%
	Unit sep. cost	16.5	11.1	\$/ton
CO PSA	Pressure	0.9-1.7	0.7-1.8	Bar
	Adsorbent weight	464.7	1034.9	Kg/vessel
	Purity	87.2	78.0	%
	Recovery	80.0	85.0	%
	Unit sep. cost	17.9	30.9	\$/ton
Total annual cost		19.1	19.1	17.8
Gas heating value after separation		147.8	147.8	130.0

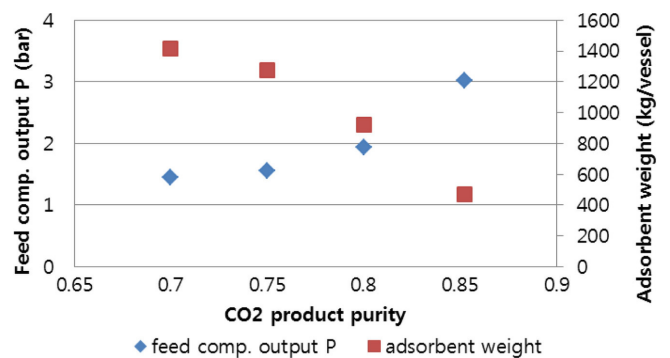


Fig. 4. Sensitivity analysis of feed compressor output pressure and adsorbent weight with respect to CO₂ product purity.

는 CO₂-CO 순서가 적합하다는 것을 알게 되었으나, 현재 제약조건에서는 CO₂와 CO의 순도가 낮은 편이다. 이에 따라 CO₂-CO 순서로 분리할 경우를 상정하여 기체 분리시 순도 제약조건을 바꿔 가며 조업조건 및 분리비용 변화를 분석하였다. 먼저 CO₂의 순도를 지금보다 증가시킬 경우, 조업 압력이 증가하면서 압축기 압력이 증가하고, 흡착제량이 줄어들게 된다(Fig. 4). 압축기 압력 증가는 압축기 비용을 상승시키고 흡착제량 감소는 흡착탑 부피를 감소시켜 흡착탑 비용을 낮추므로 서로 상쇄될 것으로 예상할 수 있다. 하지만 순도 상승에 따른 분리비용 변화를 나타내 보면(Fig. 5), 압축기 비용 상승이 비용 변화를 주도함을 알 수 있다. 또한 순도를 85%로 증가시켰을

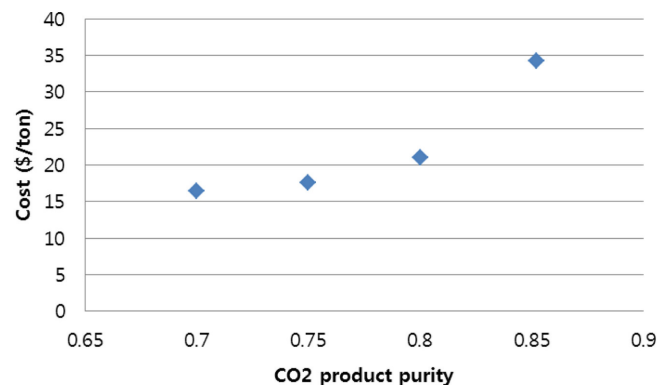


Fig. 5. Sensitivity analysis of cost with respect to CO₂ product purity.

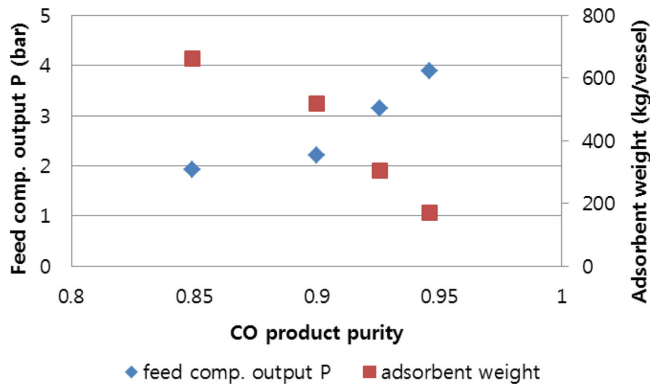


Fig. 6. Sensitivity analysis of feed compressor output pressure and adsorbent weight with respect to CO product purity.

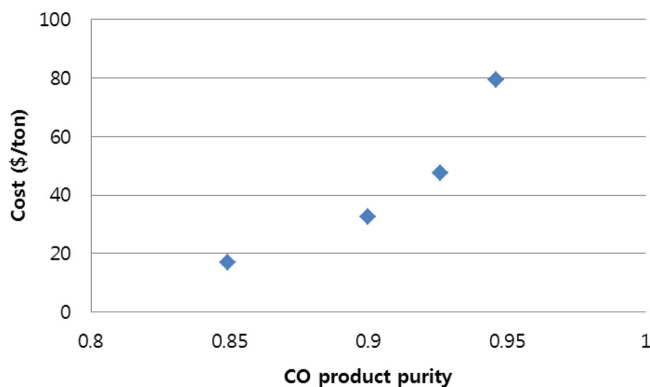


Fig. 7. Sensitivity analysis of cost with respect to CO product purity.

때, 분리비용이 34\$/ton 이상으로 급격히 상승하여, 이 이상의 순도로 분리하는 것은 경제적으로 좋지 않을 것이 예상된다.

CO의 순도에 대해서도 유사한 결과가 나타났다(Fig. 6). CO의 경우 95%의 순도에서 급격한 비용 증가가 관찰되었다(Fig. 7).

3-3-4. 주입가스 조성 변화에 따른 분리단위비용 변화

현재 주입가스 조성에서는 수소 분리는 부적합하고, CO₂와 CO의 분리만 하는 것이 경제적이며, 분리순서는 CO₂를 CO보다 먼저 하

는 것이 유리하다는 결론이 도출되었다. 하지만 이러한 결론은 주입 가스의 조성이 변환에 따라 얼마든지 변할 수 있으며, CO₂와 CO의 분리순서의 경우도 조성이 변화함에 따라 CO를 먼저 분리하는 것이 최적일 수 있다. 이에 따라 주입가스 조성에서 CO의 농도를 10% 늘리고, CO₂의 농도를 10% 낮추어 CO가 43 mol%, CO₂가 23.5 mol%인 case에서의 비용 최적화 결과를 계산해 보았다(Table 9).

그 결과, 43%의 CO가 포함된 주입 가스의 경우 CO-CO₂ 순서로 분리하는 것이 비용도 더 적게 나타났다. CO₂ 분리의 경우 12.5\$/ton, CO 분리의 경우 21.6\$/ton만큼 CO-CO₂ 순서 분리가 더 싼데, 이는 CO-CO₂ 순서로 분리할 때의 수율이 더 높기 때문이다. 이는 일반적으로 여러 종류의 기체를 분리할 때 조성이 가장 큰 기체부터 분리한다는 rule-of-thumb에도 일치하는 결과이다.

4. 결 론

이 논문에서는 CO₂, CO, H₂ 및 기타 기체들이 포함된 가스를 대상으로 하여 PSA와 막 분리공정을 사용한 CO₂, CO, H₂ 기체의 연속 분리공정을 모사하고, 조업 최적화를 통해 경제성을 평가한 뒤 가스 분리 여부, 가스 분리 순서 결정 및 민감도 분석을 시행하였다. 그 결과 CO₂와 CO PSA는 충분히 경제성이 있었으나, H₂ 분리의 경우 PSA와 막 분리 두 경우 모두 경제성이 없어 H₂가 40% 정도의 농도일 경우 H₂ 분리를 하지 않는 것이 좋다는 결과가 나왔다. 또한 CO₂와 CO의 농도가 약 30% 정도로 비슷할 경우, CO₂를 먼저 분리하는 것이 경제적으로 유리하다는 결과도 얻을 수 있었다. 마지막으로, CO₂와 CO PSA의 순도에 대한 조업압력, 흡착제량 및 비용의 민감도를 분석하였고, 주입 가스의 조성이 변했을 때의 경우도 최적화 결과를 계산하였다.

Nomenclatures

Indices

n	: components
ind	: indirect costs
i	: membrane stage
j	: equipments
comp	: compressor
vessel	: vessel
feed	: feed for membrane process
perm	: permeate for membrane process
resi	: reject for membrane process

parameter

a_n	: Langmuir parameter [kmol/ton]
b_n	: Langmuir parameter [bar ⁻¹]
C_{site}^{ind}	: site cost
C_{pbuild}^{ind}	: process building cost
C_{npb}^{ind}	: non-process building cost
$C_{offsite}^{ind}$: offsite cost
F_D^{comp}	: compressor drive
F_M^{comp}	: compressor material parameter
F_{cap}^{comp}	: compressor total capital cost calculation factor
p_n	: permeability of component n

Table 9. Optimization result of different feed gas composition case

	CO ₂ -CO sep.	CO-CO ₂ sep.	Unit
CO ₂ PSA	Pressure	0.7-1.7	Bar
	Adsorbent weight	684.311	Kg/vessel
	Purity	75.5	%
	Recovery	76.7	%
	Unit sep. cost	25.1	\$/ton
CO PSA	Pressure	0.7-4.3	Bar
	Adsorbent weight	333.2	Kg/vessel
	Purity	93.6	%
	Recovery	49.7	%
	Unit sep. cost	43.2	\$/ton
Total unit sep. cost		68.3	\$/ton
Total annual cost		24.2	M\$/yr
Gas heating value after separation		174.0	KJ/mol

variable

$f_{in,n}^{vessel}$: input gas flow of component n [kmol]
m_n	: unadsorbed flow of comp. n on adsorption step [kmol]
u_n	: unadsorbed flow of comp. n on desorption step [kmol]
q_n	: adsorbed flow of comp. n on adsorption step [kmol]
r_n	: adsorbed flow of comp. n on desorption step [kmol]
s_n	: outlet flow of comp. n on adsorption step [kmol]
t_n	: outlet flow of comp. n on desorption step [kmol]
P_n^{hp}	: partial pressure of each component n at adsorption step [bar]
P_n^{lp}	: partial pressure of each component n at desorption step [bar]
W_{ads}^{vessel}	: weight of theoretical needed adsorbent [ton]
$f_{Product,n}^{vessel}$: product gas flowrate of component n [kmol]
$f_{Exhaust,n}^{vessel}$: flue gas flowrate of component n [kmol]
C_{cap}	: capital cost [\$/yr]
C_{op}	: operation cost [\$/yr]
C_{elec}	: electrical cost [\$/kW]
E_{kW}^{comp}	: compressor power of compressor [kW]
v_{gas}	: gas speed in vessel [cm/s]
L_{meter}^{vessel}	: length of vessel [m]
D_{meter}^{vessel}	: diameter of vessel [m]
P_{out}^{vessel}	: vessel output pressure [bar]
$f_{n,i}$: flow of component n, membrane i [kmol/hr]
$x_{n,i}$: fraction of component n, membrane i
A_i^{memb}	: area of membrane i [cm ²]

References

- Jeon, H., "Technology Development of Capture and Recycling of Carbon Dioxide in Steelmaking Process," in *The Korean Institute of Metals and Materials Steel Science forum*, Gyung-Ju, Korea, 2010.
- Abu-Zahra, M. R., Schneiders, L. H., Niederer, J. P., Feron, P. H. and Versteeg, G. F., "CO₂ Capture from Power Plants: Part I. A Parametric Study of the Technical Performance Based on Monoethanolamine," *International Journal of Greenhouse Gas Control*, **1**, 37-46(2007).
- Jang, S.-C., Yang, S.-I., Oh, S.-G. and Choi, D.-K., "Adsorption Dynamics and Effects of Carbon to Zeolite Ratio of Layered Beds for Multicomponent Gas Adsorption," *Korean J. Chem. Eng.*, **28**, 583-590(2011).
- Ritter, J. and Ebner, A., "Carbon Dioxide Separation Technology: R&D Needs For the Chemical and Petrochemical Industries," Technical Report 2004.
- Lee, J. H., Lee, D. W., Gyu, J. S., Kwak, N. S., Lee, I. Y., Jang, K. R. *et al.*, "Economic Evaluations for the Carbon Dioxide-involved Production of High-value Chemicals," *Korean Chem. Eng. Res.*, **52**, 347-354(2014).
- Kasuya, F. and Tsuji, T., "High Purity CO Gas Separation by Pressure Swing Adsorption," *Gas Sep. Purif.*, **5**, 242-246(1991).
- Park, J. H., Kim, J. N., Cho, S. H., Kim, J. D. and Yang, R. T., "Adsorber Dynamics and Optimal Design of Layered Beds for Multicomponent Gas Adsorption," *Chem. Eng. Sci.*, **53**, 3951-3963 (1998).
- Jee, J. G., Kim, M. B. and Lee, C. H., "Adsorption Characteristics of Hydrogen Mixtures in a Layered Bed: Binary, Ternary, and Five-component Mixtures," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **40**, 868-878(2001).
- Adhikari, S. and Fernando, S., "Hydrogen Membrane Separation Techniques," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **45**, 875-881(2006).
- Akinlabi, C. O., Gerogiorgis, D. I., Georgiadis, M. C. and Pistikopoulos, E. N., "Modelling, Design and Optimisation of a Hybrid PSA-membrane Gas Separation Process," *Computer Aided Chemical Engineering*, **24**, 363-370(2007).
- Chapel, D. G., Mariz, C. L. and Ernest, J., "Recovery of CO₂ from Flue Gases: Commercial Trends," *Aliso Viejo*, 1999.
- Ho, M. T., Allinson, G. W. and Wiley, D. E., "Reducing the Cost of CO₂ Capture from Flue Gases Using Pressure Swing Adsorption," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **47**, 4883-4890(2008).
- Ko, D., Siriwardane, R. and Biegler, L. T., "Optimization of a Pressure-swing Adsorption Process Using Zeolite 13X for CO₂ Sequestration," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **42**, 339-348(2003).
- Kapoor, A., Ritter, J. and Yang, R. T., "An Extended Langmuir Model for Adsorption of Gas Mixtures on Heterogeneous Surfaces," *Langmuir*, **6**, 660-664(1990).
- Yang, J., Lee, C.-H. and Chang, J.-W., "Separation of Hydrogen Mixtures by a Two-bed Pressure Swing Adsorption Process Using Zeolite 5A," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, 2789-2798(1997).
- Hoffman, E. J., *Membrane Separations Technology: Single-stage, Multistage, and Differential Permeation*: Gulf Professional Publishing, 2003.
- Seider, W. D., Seader, J. D. and Lewin, D. R., *Product & Process Design Principles: Synthesis, Analysis and Evaluation, (With CD)*: Wiley. com, 2009.
- Turton, R., Bailie, R. C., Whiting, W. B. and Shaeiwitz, J. A., *Analysis, Synthesis and Design of Chemical Processes*: Pearson Education, 2008.
- Couper, J. R., Penney, W. R. and Fair, J. R., *Chemical Process Equipment revised 2E: Selection and Design*: Access Online via Elsevier, 2009.
- Richards, J., *Control of Gaseous Emissions: Student Manual, APTI Course 415*: North Carolina State University, 1995.