

메탄올을 이용한 올레핀 생산 분리공정의 기술 및 경제성 분석

박종현 · 정영민 · 한명완[†]

충남대학교 공과대학 응용화학공학과
34134 대전광역시 유성구 대학로 99

(2019년 6월 20일 접수, 2019년 10월 2일 수정본 접수, 2019년 10월 3일 채택)

Techno-Economic Analysis of Methanol to Olefins Separation Processes

Jonghyun Park, Youngmin Jeong and Myungwan Han[†]

Department of Chemical Engineering and Applied Chemistry, Chungnam National University,
99, Daehak-ro, Yuseong-gu, Daejeon, 34134, Korea

(Received 20 June 2019; Received in revised form 2 October 2019; accepted 3 October 2019)

요 약

경질 올레핀은 중요한 석유화학제품일 뿐 아니라 다양한 화학 중간체들을 위한 기본 구성체이다. 최근 에틸렌이 생산 제품의 대부분을 차지하는 Ethane Cracking Center (ECC) 공정이 크게 늘어남에 따라 프로필렌 공급이 매년 꾸준히 증가하는 프로필렌 수요를 따라잡지 못하고 있다. 이에 따라 프로필렌의 수요를 따라잡기 위하여 메탄올로부터 올레핀으로 전환하는 기술이 보다 중요하게 되었다. Methanol to olefins (MTO) 공정은 합성가스를 통해 메탄올을 생산하고 메탄올로부터 프로필렌 등 올레핀을 생산한다. 메탄올을 올레핀으로 전환하는 반응은 사용되는 촉매에 따라 다른 반응생성물 조성을 갖기 때문에 생성물에 따른 적절한 분리 방법이 고려되어야 한다. 따라서 네 가지의 대표적인 반응 생성물 구성들에 대하여 네 가지의 분리공정 대안들을 Aspen plus를 이용하여 모사하였다. 또한 모사 결과를 바탕으로 기술적 경제적 분석을 통하여 MTO 공정의 반응 생성물 구성에 대한 각 분리공정의 성능을 평가하였으며, 이를 통해 MTO 공정의 반응기에서 생산되는 생성물 구성에 따라 적합한 분리공정 선정을 위한 지침을 제시하였다.

Abstract – Light olefins are important petrochemicals as well as primary building blocks for various chemical intermediates. As the number of ethane cracking center (ECC) process, in which ethylene accounts for most of the production, has increased in recent years, propylene supply is not catching up with steadily increasing propylene demand. This trend makes the conversion of methanol to olefins to get more industrial importance. The methanol to olefins (MTO) process produces methanol through syngas and obtain olefins such as propylene through methanol. Since the reaction from methanol to olefins provides different product compositions depending on the catalyst used for the reaction, it is important to choose an appropriate separation process for the reaction product with different composition. Four different separation processes are considered for four representative cases of product compositions. The separation processes for the reaction products are evaluated by techno-economic analysis based on the simulation results using Aspen plus. Guidelines are provided for selecting a suitable separation process for each of representative case of product compositions in the MTO process.

Key words: Methanol to olefins, Techno-economics, Olefin separation, Process simulation

1. 서 론

에틸렌과 프로필렌 같은 올레핀은 폴리에틸렌, 폴리프로필렌을 비롯한 여러 화학 제품을 만드는 기초 물질이기 때문에 석유화학

산업에서 가장 중요한 물질이라고 할 수 있다[1,2]. 올레핀을 생산하는 주요 방법은 NCC (Naphtha Cracking Center), ECC (Ethane Cracking Center), CTO (Coal to Olefin) 세 가지가 존재하나, 에틸렌 외에도 프로필렌, 부타디엔, BTX 등 다양한 제품 생산이 가능하다는 장점으로 인하여 오랜 기간 NCC가 주로 선호되어왔다. 반면, ECC는 과거 천연가스의 가격이 납사보다 높았기 때문에 기피되어 왔으나, 기술 발전과 생산성 향상으로 셰일 가스의 가격이 큰 폭으로 떨어지면서 최근 ECC 공정의 가격 경쟁력과 생산량이 크게 증가되었다. 이러한 높은 가격 경쟁력에도 불구하고 ECC는 NCC에

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: mwihan@cnu.ac.kr

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.

Table 1. Typical product compositions for different olefin producing processes

	Ethylene (C2)	Propylene (C3)	Butadiene (C4)	BTX' (C6)	Etc.
NCC Process	31%	15%	11%	24%	19%
CTO Process		100%		X	X
ECC Process	75%	2%	3%	5%	15%

비해 제품의 다양성이 떨어진다는 단점을 가지고 있다. Table 1을 보면 전통적인 NCC는 약 15 wt%의 프로필렌 수율을 비롯하여 50 wt% 이상의 부타디엔, BTX 등의 수율로 제품이 다양한 반면, ECC의 제품은 75 wt% 이상 에틸렌이 차지한다. 따라서 프로필렌을 비롯한 BTX 등 화학 제품의 다양성이 떨어진다고 할 수 있다. 그 결과 ECC의 생산량이 증가함에 따라 매년 벌어지는 프로필렌 수요량과 공급량 차이를 따라잡기 위해 올레핀 복분해, 프로판 탈수소화 반응, 그리고 메탄올을 통해 프로필렌을 생산하는 공정들이 빠르게 생겨나고 있다[3].

이러한 기술 중에 가장 빠른 성장세를 보이는 것은 메탄올을 통해 올레핀을 생산하는 Methanol To Olefins(MTO) 공정이다. 그 이유는 MTO 공정은 셰일 가스 외에도 석탄, 바이오매스, 그리고 천연가스 등 매우 넓은 범위의 원료가 사용된다는 장점을 가지기 때문이다[4,5]. 이러한 다양한 원료는 가스화 공정을 통해 CO와 H₂로 구성된 합성 가스로 만들어지며, 이 합성 가스는 메탄올로 전환된다. 이 메탄올은 다양한 촉매, 혹은 반응기 종류 등 운전 조건에 따라 매우 다양한 조성의 제품으로 전환된다[6]. 즉, 이 MTO 공정은 기존 NCC와 ECC에 비해 넓은 범위의 반응기 유출물 조성을 갖는다. 따라서 이 넓은 범위의 조성을 가지는 생산물에서 우리가 원하는 올레핀을 효율적으로 회수하는 분리 공정이 고려되어야만 한다.

전통적으로 다양한 서로 다른 구성 성분의 반응기 생성물로부터 가치 있는 올레핀만을 회수하기 위한 방법은 극저온 증류(Cryogenic Distillation)를 기반으로 하였다[7]. 이 극저온 증류는 Polymer Grade (Ethylene > 99.9%, Propylene > 99.5%)의 목표 순도와 99.5% 이상의 회수율에 도달하기 위하여 130 K 이하의 극저온의 온도가 필요하다. 이 낮은 온도에 도달하기 위하여 두 개의 단단계 냉매 공정이 요구되며, 각 냉매 공정에서 냉매로서 에틸렌과 프로필렌이 사용된다[8]. 수십 년에 걸쳐 발전해온 극저온 증류는 매우 높은 수준의 기술이지만, 상당한 초기 자본 투자비용과 매년 발생하는 높은 조업 비용은 여전히 극저온 증류 공정의 문제점이다. 이를 해결하기 위하여 많은 기업들은 여러 가지 대안 기술들을 연구하고 있다. 현재 투자되고 있는 대안 기술 중 대표적인 기술이 막분리 기술을 기반으로 한 분리 공정과 흡수를 기반으로 한 분리 공정이다[9,10].

본 연구에서는 MTO 공정의 반응기 생성물의 대표적인 4가지 조성에 대하여, 4가지 분리 공정대안들을 제시하였고, 이들 생성물 조성에 따라 어떠한 분리 공정이 적합한지 제시하기 위하여 기술 및 경제적 분석을 수행하였다. Light Ends가 많은 경우와 적은 경우, 그리고 C₁-C₃ 파라핀의 조성이 높은 경우와 낮은 경우, 총 4가지 조성(Case 1: High light ends and high paraffins, Case 2: High light ends and low paraffins, Case 3: Low light ends and high paraffins, Case 4: Low light ends and low paraffins)의 동일한 양의 생성물에 대하여, 4가지 분리 공정을 적용하여 공정 모사를 진행하였다. 이를 통하여 MTO 공정의 다양한 조성의 반응기 생성물에 따라 어떠한 분리 공정이 가장 효율적이고 경제적인지 비교, 분석하여 분리 공정 선택의 기준을 제시하였다.

2. 공정 모사

2-1. 공정 모사 설정

올레핀 분리 공정에 대한 모사는 Aspen Plus V9.0 프로그램을 이용하였다. 공정 모사에 사용된 열역학 모델은 Peng-Robinson (PR) Equation of State(EOS) 모델을 사용하였다. 일반적으로 탄화수소 계열 물질을 다루는 시스템에서는 Soave-Redlich-Kwong (SRK) 모델과 Peng-Robinson 모델을 사용하나, 10 bar 이상의 고압의 조건과 극저온의 온도 범위에서 PR이 더 높은 정확도를 보이기 때문에 PR EOS 모델을 사용하였다[11].

이번 연구에서 올레핀 분리 공정 모사에 사용된 공정의 설계 용량은 세계적으로 일반적인 MTO 공정 설계 규모인 연간 948,000 톤으로 설정하였다. 공정에서 사용하는 유틸리티는 LPS (Low pressure steam)와 CW (Cooling water), ELEC (Electricity), 그리고 4개의 온도 레벨을 가지는 프로필렌 냉매, 마지막으로 3개의 온도 레벨을 가지는 에틸렌 냉매를 사용한다. LPS는 6 bar, 423 K 조건의 스팀이며 CW는 6 bar, 298-315 K으로 온도 상승이 15 K인 냉각수이다. 또한 프로필렌 냉매는 각각 280, 256, 243, 그리고 233 K의 온도 레벨을, 그리고 에틸렌 냉매는 218, 189, 그리고 173 K의 온도 레벨을 가진다. 냉각 유틸리티와 공정의 흐름간 Temperature

Table 2. The type, conditions and cost of the utilities used in the process simulation

Type		T (K)	P (bar)	Utility Cost (\$/GJ)
Low Pressure Steam	LPS	432	6.0	7.78
Cooling Water	CW	298~313	6.0	0.354
Electricity	ELEC	-	-	16.8
Propylene refrigerants 1 st level	P-1	280	7.20	-
Propylene refrigerants 2 nd level	P-2	256	3.45	-
Propylene refrigerants 3 rd level	P-3	243	2.10	-
Propylene refrigerants 4 th level	P-4	233	1.25	-
Ethylene refrigerants 1 st level	E-1	218	8.95	-
Ethylene refrigerants 2 nd level	E-2	198	4.20	-
Ethylene refrigerants 3 rd level	E-3	173	1.25	-

Approach는 모두 5 K로 설정되었으며, 냉매 중 가장 낮은 온도 레벨을 갖는 233 K의 프로필렌 냉매와 173 K의 에틸렌 냉매의 Temperature Approach는 3 K로 설정되었다. 유틸리티에 대한 정보는 Table 2에 정리하였다.

공정의 장치 설정에서 모든 플래쉬 드럼은 단열적으로 작동하는 것으로 가정하였으며, 각 열교환기는 모두 0.1 bar의 압력 강하가 발생한다고 설정하였다. 또한 펌프와 컴프레서의 효율은 각각 Aspen Plus의 기본값인 90%, 그리고 72%로 하였다. 마지막으로 증류탑의 각 단의 효율은 100%, 그리고 각 단의 압력 강하는 0.01 bar로 가정하였다. 실제로 증류탑 각 단의 효율은 80% 이하이나 각 분리공정의 모든 증류탑은 같은 효율을 가지기 때문에 상대적 비교에서 결과는 차이가 없다.

분리공정의 원료 흐름은 압축, 산 가스 제거, 건조 단계를 거치며, 온도 압력 조건은 19 bar, 318 K 조건으로 설정하였다. 이 단계들을 거치기 때문에 흐름 내에 물은 존재하지 않으며, 또한 C_{6+} 이상 성분들은 사전에 제거되어 흐름 내에 존재하지 않는다고 가정하였다.

2-2. 원료 조성

분리공정으로 유입되는 반응기 유출물의 조성은 촉매의 종류에 따라 크게 달라지기 때문에 생산 목적에 따른 촉매 선정이 매우 중요하다. 일반적으로 SAPO-34와 H-ZSM-5 촉매가 MTO 공정에서 많이 사용된다[12]. SAPO-34는 경질 올레핀 선택도가 높은 좋은 촉매이나, 코크 생성으로 인한 빠른 비활성 속도로 촉매 수명이 짧다. 반면 ZSM-5 촉매를 개선시킨 H-ZSM-5는 SAPO-34 촉매에 비해 MTO 공정에서 더 안정적인 조업을 가능하게 하며 다양한 이온을 담지하여 높은 경질 올레핀 수율을 얻을 수 있다[13]. 또한 H-ZSM-5는 첨가한 이온의 종류에 따라 폭넓은 생성물 조성을 얻을 수 있기 때문에 MTO 공정에서 널리 사용되고 있다. H-ZSM-5 촉매의 이온 종류에 따른 제품 조성은 Hadi 등 [14]의 논문을 참고하

였으며 Fig. 1에 도시하였다. 따라서 MTO 공정의 설계는 반응뿐만 아니라 생성물 조성에 따라 효율적으로 분리, 정제할 수 있는 분리 공정 설계가 수반되어야 한다.

이 반응기 생성물의 조성들을 대표하는 4가지 경우를 설정하여 이에 맞는 최적 분리 공정을 제시하고자 한다. 이를 위하여 P/HZSM-5 촉매의 반응기 출구 조성을 기반으로 하여, 대표적인 생성물 조성들을 다음과 같이 C_2 - C_3 파라핀의 조성이 높은 경우와 낮은 경우, 그리고 촉매 분해 반응으로 인한 저비점 물질(Light Ends)인 H_2 , CO, N_2 , CH_4 가 많이 생성될 경우와 적게 생성될 경우로 총 4가지 경우를 고려하였다. 이 때 에틸렌과 프로필렌의 수율은 75~80% 범위이며, 프로필렌/에틸렌 질량비는 1.33이다. 고려한 4가지 경우의 반응기 유출물 조성은 Table 3에 정리하였다.

2-3. 분리 공정

분리공정은 크게 탄화수소 분리 영역과 올레핀 회수 영역으로 나누어진다. 공정으로 들어간 반응기 유출물은 탄화수소 분리 영역에서 각각 C_0 - C_1 (Light Ends), C_2 , C_3 , C_{4+} 로 각각 분리된다. C_0 - C_1 흐름은 분리되어 연료 가스 흐름으로, C_{4+} 흐름은 추가적인 분리공정으로 이동한다. 이때 에틸렌을 포함하는 C_2 흐름과 프로필렌을 포함하는 C_3 흐름은 각각 올레핀 회수 영역에서 올레핀과 파라핀 사이의 분리가 이루어지며 이 곳에서 최종적으로 99.95 mol% C_2H_4 , 99.6 mol% C_3H_6 의 조건에 맞게 분리된다. 분리된 각 흐름의 온도와 압력, 조성과 회수율 설정값에 관한 정보는 Table 4에 나타내었다.

2-3-1. 탄화수소 분리 공정

탄화수소 분리 기술은 반응기 유출물 성분을 분리하는 순서에 따라 크게 달라진다. 일반적으로 C_1 , C_2 , C_3 성분이 반응기 유출물로부터 우선적으로 분리되게 되는데, 이때 반응기 유출물에서 C_1 성

Table 3. Compositions of the reactor effluent in MTO process

		Reactor Effluent Composition (wt%)			
		Case 1	Case 2	Case 3	Case 4
Nitrogen	N_2	0.40	0.40	0.16	0.16
Hydrogen	H_2	0.49	0.49	0.10	0.10
Carbon Monoxide	CO	0.49	0.49	0.10	0.10
Methane	CH_4	0.59	0.59	0.40	0.40
Acetylene	C_2H_2	0.01	0.01	0.01	0.01
Ethylene	C_2H_4	32.07	33.89	32.46	34.30
Ethane	C_2H_6	0.79	0.39	0.80	0.40
Methyl-acetylene	C_3H_4 -2	0.05	0.05	0.05	0.05
Propadiene	C_3H_4 -1	0.05	0.05	0.05	0.05
Propylene	C_3H_6 -2	42.72	45.13	43.26	45.68
Propane	C_3H_8	5.28	0.49	5.34	0.50
Butane	C_4H_{10} -1	0.95	1.01	0.96	1.02
Butene	C_4H_8 -1	8.07	8.53	8.17	8.63
Isobutane	C_4H_{10} -2	0.24	0.25	0.24	0.26
Isobutylene	C_4H_8 -5	2.15	2.27	2.18	2.30
1,3-butadiene	C_4H_6 -4	0.51	0.54	0.52	0.55
Pentane	C_5H_{12} -1	0.40	0.42	0.41	0.43
Pentene	C_5H_{10} -2	3.56	3.76	3.60	3.81
2-methyl-butane	C_5H_{12} -2	0.09	0.10	0.09	0.10
2-methyl-butene	C_5H_{10} -5	0.89	0.94	0.90	0.95
Dimethyl-ether	C_2H_6O -1	0.20	0.20	0.20	0.20

Table 4. Product stream specification in MTO process

Product	Temperature (K)	Pressure (bar)	Recovery (wt%)	Purity (mol%)
Fuel gas	303.2	6	-	-
Ethylene	303.2	21	99.50	99.95
Ethane	303.2	6	-	-
Propylene	313.2	16	99.50	99.60
Propane	313.2	16	-	-
C ₄₊	313.2	11	-	-

분부터 분리할 경우를 Front-End Demethanization, C₂ 성분부터 분리할 경우를 Front-End Deethanization, 그리고 C₃ 성분부터 분리할 경우를 Front-End Depropanization이라고 한다. 세 방법 모두 현재 상업적으로 사용되는 기술이지만, 이번 연구의 공정모사에서 극저온 분리는 Front-End Demethanization, 그리고 흡수 분리는 Front-End Depropanization이 사용되었다.

극저온 분리 기술에서 탄화수소 분리는 여러 단계의 증류탑과 약 130 K의 Cold-Box를 통해 이루어진다. 탄화수소 분리의 에너지 효율을 이유로 Front-End Demethanization 기술을 선택하였기 때문에 가장 먼저 173 K 온도 레벨의 에틸렌 냉매를 사용하는 Demethanizer에서 C₀-C₁ 성분과 C₂ 사이의 대략적인 분리가 이루어지며, 그 후 Cold-Box에서 약 130 K의 극저온에 도달해 C₀-C₁ 성분과 C₂의 거의 완전한 분리가 이루어진다. 이후 Deethanizer, Depropanizer를 거치며 C₂, C₃ 그리고 더 무거운 중질 성분까지 각각 차례대로 분리된다.

흡수 분리 기술에서 탄화수소 분리는 극저온과 마찬가지로 여러 단계의 증류탑과 Cold-Box, 그리고 흡수탑을 통해 이루어진다. 흡수 분리는 극저온 분리와 다르게 예비 냉각 과정과 Demethanizer의 에너지 효율, 그리고 C₃의 용매 사용을 위해 Front-End Depropanization 기술을 선택하였다. 따라서 먼저 대부분의 C₃ 및 C₄₊ 성분이 주 흐름에서 분리되며, 이 중 C₃ 흐름은 일부 분리되어 추후 흡수탑의 용매로 사용되어 재순환된다. C₃와 C₄₊ 성분이 분리되어 C₀-C₂가 주 성분인 흐름은 233 K 온도 레벨의 프로필렌 냉매를 사용하는 Demethanizer와 흡수탑을 통해서 대부분의 C₂가 분리되며 이 흐름

은 Cold-Box 내에서 거의 완전한 분리가 이루어진다. 이후 나머지 성분들은 극저온 분리와 동일하게 각 성분들이 차례대로 분리된다.

흡수 분리 기술과 기존 극저온 분리 기술의 가장 큰 차이점은 C₁과 C₂ 성분의 분리 방법이다. 기존 극저온 분리 기술은 173 K의 극저온 온도 레벨을 가지는 에틸렌 냉매를 사용하여 Demethanizer 내에서 C₁과 C₂의 분리를 진행하는 반면, 흡수 분리 기술은 233 K의 온도 레벨을 가지는 프로필렌 냉매를 사용하는 Demethanizer와 C₃ 흐름을 용매로 사용하는 흡수탑을 결합하여 C₁과 C₂의 분리를 진행한다. Demethanizer에서 에틸렌보다 높은 온도의 프로필렌 냉매를 사용하기 때문에 극저온 분리보다 훨씬 많은 양의 C₂가 상단 흐름으로 유출되며, 이를 회수하기 위하여 공정 내 C₃ 흐름의 일부를 흡수탑으로 순환시켜 C₂를 Light Ends와 분리한다. 또한 이 흡수 분리 기술은 예비 냉각 과정과 Demethanizer의 에너지 효율을 위해 Front-End Depropanization 기술이 선택되어 극저온 분리 기술의 Front-End Demethanization 구성과 명백한 차이점을 보여준다.

2-3-2. 올레핀 회수 공정

탄화수소 분리 공정에서 분리된 각 흐름의 조성은 우리가 원하는 제품인 올레핀과 부반응으로 생성된 파라핀이 주를 이룬다. Fig. 1에서 나타난 바와 같이 반응기 유출물 조성은 촉매의 종류에 따라 C₁-C₃ 파라핀(에탄, 프로판)의 조성은 매우 다르게 나타난다. 프로필렌과 프로판은 비슷한 분자 크기와 물성, 그리고 낮은 상대 휘발도 차를 갖기 때문에 프로필렌과 프로판의 분리는 석유화학 산업에

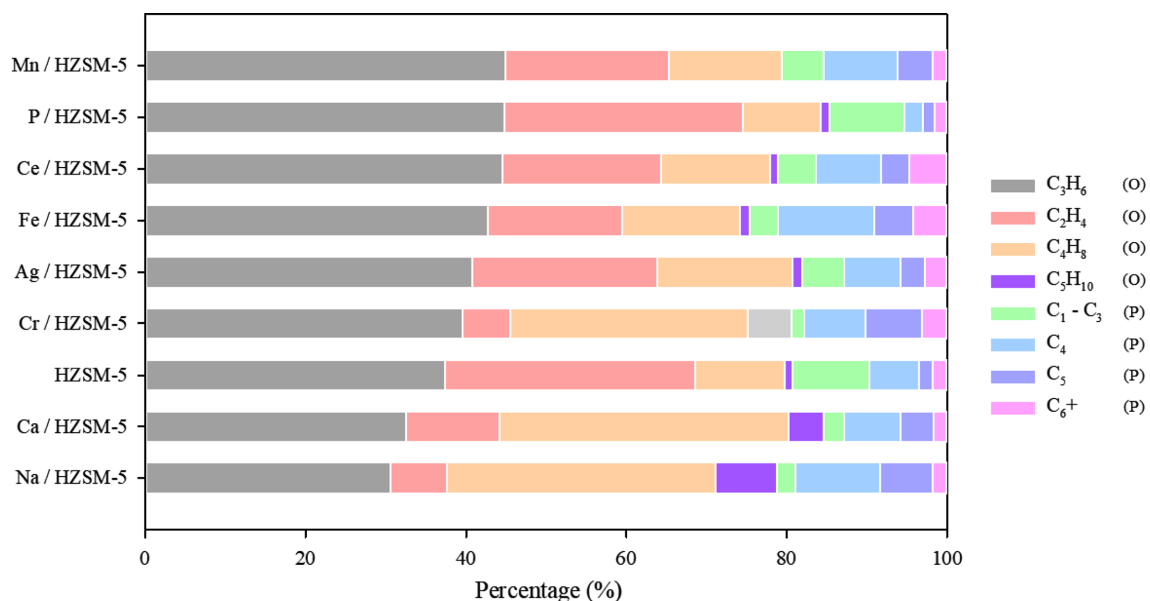


Fig. 1. Mole fraction profile of products for various modified H-ZSM-5 catalyst in the MTO reaction (O: olefin, P: paraffin).

서 가장 어려운 과제 중 하나이다. 때문에 올레핀에 포함된 파라핀의 양은 분리 공정의 장치 크기와 유틸리티 에너지 사용량에 매우 큰 영향을 미친다. 이번 연구에서는 C_2 와 C_3 성분만을 각각 에탄과 에틸렌, 그리고 프로판과 프로필렌으로 분리한다. 때문에 C_{4+} 성분의 파라핀/올레핀 분리는 고려하지 않았다.

파라핀이 포함된 탄화수소 흐름으로부터 올레핀만을 분리하는 것은 일반적으로 단순 증류를 수행하는 Splitter라는 증류탑에 의해 이루어진다. 따라서 탄화수소 분리 구역에서 나온 흐름들은 최종 제품 생산 단계인 Splitter(C_2 -Splitter, C_3 -Splitter)로 이동하여 C_2 , C_3 탄화수소 흐름 내에서 올레핀 성분의 분리가 이루어지며, 그 결과 제품 흐름은 에틸렌은 99.95 mol%, 그리고 프로필렌은 99.6 mol%의 목표 기준에 도달하게 된다. C_2 와 C_3 흐름의 분리 중에서도 특히 C_3 흐름 내에 존재하는 프로판과 프로필렌의 분리는 C_2 흐름의 에탄과 에틸렌의 분리보다 훨씬 어렵다. 프로필렌과 프로판 혼합물의 분리는 최소 100단 이상의 높은 증류탑과 12~20 정도의 높은 환류비를 필요로 하기 때문에 장치 비용과 운영 비용의 매우 큰 부분을 차지한다. 기존 Splitter 공정은 에틸렌을 회수하는 C_2 -Splitter는 120단, 그리고 프로필렌을 회수하는 C_3 -Splitter는 130단으로 설계되었다. 각 증류탑에서는 4가지 경우의 원료 조성이 변화하는 범위에서 에틸렌과 프로필렌이 각각 99.95 mol%, 그리고 99.6 mol%의 순도를 충족시키기 위해 필요한 환류비 조건이 달라지며, 그 결과 증류탑으로 유입되는 흐름 내의 파라핀의 양에 따라 Splitter의 유틸리티 사용량은 큰 차이가 있다.

증류를 통한 파라핀과 올레핀 분리의 어려움으로 인해 발생하는 기존 splitter 기술의 높은 비용 문제를 해결할 대체 기술 중 하나는 증류탑과 분리막을 결합한 분리 방법이다. 이 기술은 기존 증류만을 이용한 공정에 비해 높은 선택도와 낮은 에너지 소비, 그리고 단순한 설계, 낮은 유지 보수 비용과 같은 장점을 가진다. 기존 증류와 분리막 기술을 결합한 하이브리드 막 분리 증류 공정(Hybrid Membrane Distillation, HMD)의 목적은 기존 Splitter의 높은 환류비로 인한 높은 에너지 비용을 절감하는 것이다. 이 HMD 시스템은 분리막의 위치에 따라 다양한 하이브리드 형태가 가능하며 막의 위치에 따라 성능이 크게 달라진다. 이 HMD 시스템은 일반적으로 분리막과 증류탑 외에 낮아진 투과물의 압력을 보상해주는 컴프레서와 열교환기로 구성된다. 올레핀 회수 구역으로 이동한 흐름은 분리막에 의해 투과물과 잔류물 흐름으로 나누어지며, 이때 투과물 흐름의 조성은 올레핀이 증가하고 잔류물 흐름의 조성은 파라핀이 증가한다. 분리막을 투과하며 압력이 낮아진 투과물 흐름은 컴프레서에 의해 압력을 회복하여 증류탑의 상단으로 공급되며, 파라핀의 조성이 높아진 흐름은 증류탑의 하단으로 공급된다. 이번 연구에서 막의 성능은 선택도 α 가 16.15(C_3H_6 Permeability : 38.83 GPU, C_3H_8 Permeability : 2.40 GPU)인 분리막이 선택되었으며, 분리막은 탑의 앞쪽에 설치되어 원료 흐름이 탑으로 들어오기 전에 투과물과 잔류물 흐름으로 분리되어 각각 탑의 상단과 하단에 공급되도록 설계하였다[15]. 이때 사용된 막의 면적은 모든 경우 3,000 m^2 로 동일하게 고려되었다.

분리막의 공정모사는 Aspen Plus V9.0과 Excel을 연동하여 수행되었으며 Excel을 통해 분리막의 물질수지 모델이 구축되었다. Aspen Plus를 통해 얻어진 공급물 흐름의 온도, 압력, 조성, 유량 등의 정보는 Excel로 전달되고, 이 정보는 Excel의 물질수지 모델을 통해 계산되어 투과물과 잔류물 흐름의 조성, 유량 등의 결과값

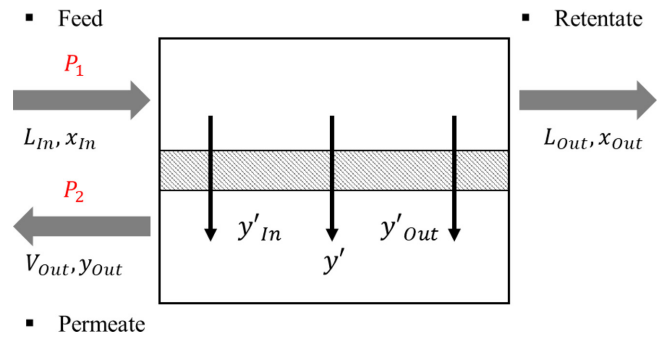


Fig. 2. Membrane process flow diagram for gas separation in hybrid membrane/distillation system.

을 산출한다. 이 결과값은 다시 Aspen Plus로 전달되어 다음 증류탑으로 들어가는 흐름의 입력값으로 사용된다. Excel을 이용한 분리막 공정모사 모델식은 다음 식들을 사용하였으며 Fig. 2에 나타내었다.

$$(\alpha - 1)(y')^2 + \left[1 - \alpha - \frac{1}{R} - \frac{x(\alpha - 1)}{R} \right] y' + \frac{\alpha x}{R} = 0 \quad (1)$$

$$y_{out} = \frac{y'_{in} + y'_{out}}{2} \quad (2)$$

$$V_{out} = \frac{L_{in}}{x_{in} - x_{out}} \times (y_{out} - x_{out}) \quad (3)$$

$$A \approx \frac{V_{out} y_{out}}{Q_A (P_1 x - P_2)_{ave}} \quad (4)$$

식 (1)에서 α 는 $Q_A/Q_B = \alpha$ 로 두 물질의 투과도 비를 나타내며, R 은 $P_{Permeate}/P_{Feed}$ 로 투과물과 공급물의 압력비를, 그리고 y' 는 투과물의 국부 조성을 의미한다. 따라서 식 (1)을 통해 입구에서 투과물 국부 조성 y'_{in} 과 출구에서 투과물의 국부 조성 y'_{out} 을 구할 수 있으며, 만약 공급물의 조성 변화가 크지 않다면 투과물의 입구와 출구의 국부 조성을 평균하여 투과물의 조성 y_{out} 을 계산할 수 있다. 분리막에 대하여, 총괄 물질수지를 정리하면 식 (3)과 같다. 식 (3)에서 V_{out} 은 투과물의 출구 유량, L_{in} 은 공급물의 입구 유량, 그리고 x_{in} 과 x_{out} 은 각각 공급물의 입구 조성, 잔류물의 출구 조성을 의미한다. 따라서 식 (3)을 통하여 잔류물의 출구 조성 및 압력이 결정되었을 때 투과물의 출구 조성 및 유량이 계산되며, 이 결과는 식 (4)를 통해 막의 면적이 도출되어 Aspen으로 출력된다.

2-4. 냉매 공정

올레핀을 분리 및 정제하는 분리 공정은 각 성분을 거의 완전하게 분리하기 위해 냉각수 외에도 다양한 온도의 냉매가 필요하다. 이를 위해 냉매 공정 내에서는 올레핀 회수 공정에서 필요한 에틸렌과 프로필렌 냉매가 생산된다. 각 에틸렌과 프로필렌 냉매는 단 한계 사이클 내에서 등엔트로피 팽창을 통해 회수 공정의 극저온 온도 범위까지 도달하게 된다. 올레핀 회수 공정에서 도달하는 극저온 냉매의 온도 범위는 173~280 K이며, 총 7개의 레벨(280, 256, 243, 233, 218, 198, 173 K)로 구성되어 있다. 각 온도 레벨의 냉매 구역은 압력 조정 밸브와 플래쉬 드럼, 유량 컨트롤러, 그리고 열교환기와 압축기로 구성된다. 압력 조정 밸브는 단열적으로 액체를 팽창시켜 온도를 낮추어 더 낮은 온도 레벨의 냉매를 만드는 역할

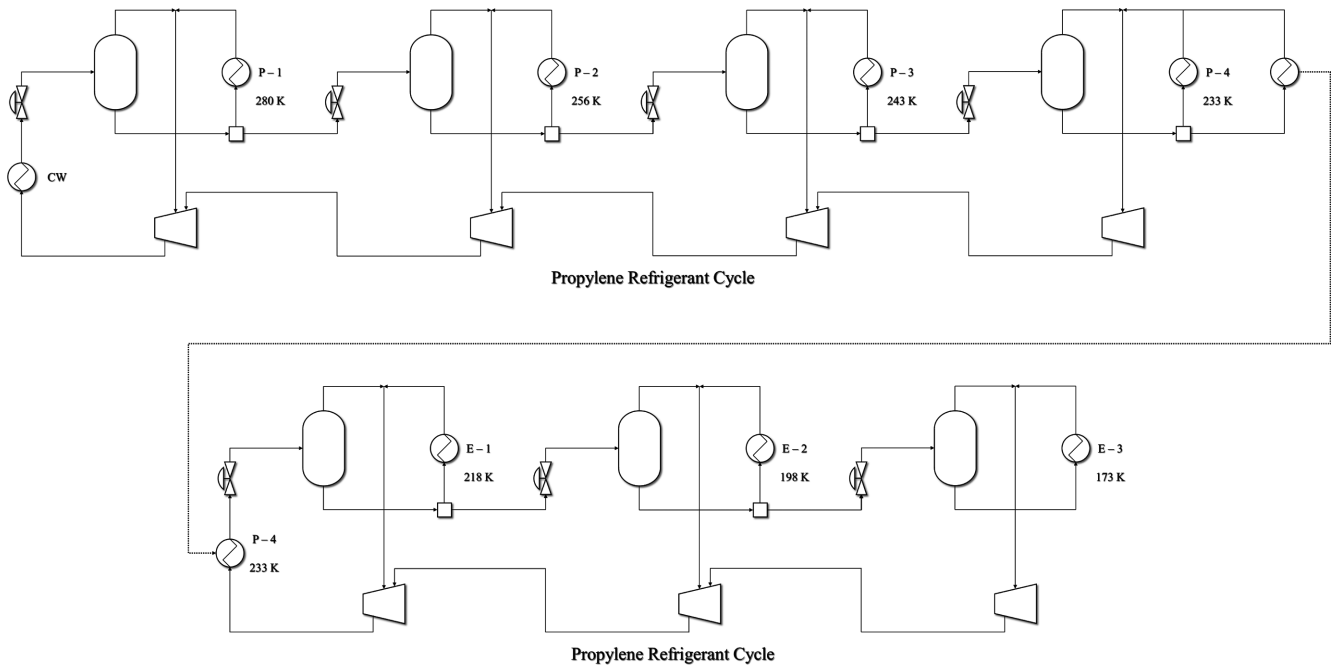


Fig. 3. Process flow diagram of propylene and ethylene refrigeration.

을 하며, 플래쉬 드럼은 팽창으로 인해 온도가 낮아진 흐름에서 발생한 기상을 액체 냉매와 분리하는 역할을 한다. 기체인 냉매는 잠열을 이용하는 액체 냉매와 다르게 현열 만을 이용할 수 있기 때문에 액체 냉매에 비해 이용 가치가 떨어지므로 압축 단계로 바로 재순환된다. 기상과 분리된 액체 냉매는 유량 제어기에 의해 회수 공정에 필요한 양만큼 분리되어 각 장치로 공급되어 올레핀 회수 공정과 열교환 후 증발되어 기상 냉매가 된다. 이 기상 냉매는 다시 다단 압축기에서 재압축된다. 유량 제어기에서 분리되고 남은 액체 냉매는 다시 팽창을 통해 더 낮은 레벨로 이동한다. 각 단계에서 이와 같은 작업이 반복되며 냉매는 점점 더 낮은 레벨로 이동하게 된다. 결과적으로 올레핀 분리 공정과 냉매 공정 전체에서 유틸리티는 오직 스팀과 냉각수, 그리고 전기만이 사용된다. 냉매 공정의 흐름도는 Fig. 3에 도시하였다.

2.3.1에서 설명한 것과 같이 극저온 분리에서는 233, 243, 256, 280 K의 프로필렌 냉매 뿐만 아니라 173, 198, 218 K의 에틸렌 냉매도 함께 사용한다. 때문에 냉매 공정 역시 프로필렌과 에틸렌 냉

매 공정 두 가지가 필요하다. 에틸렌 냉매 공정은 재압축으로 인해 높아진 온도를 냉각수로 낮추는 프로필렌 공정과 달리 프로필렌 냉매를 통해 냉각된다. 따라서 프로필렌 냉매 공정 뿐만 아니라 에틸렌 냉매 공정의 비용 역시 함께 고려되어야 한다. 반면 흡수 분리에서는 극저온 분리처럼 에틸렌 냉매를 사용하지 않으며, 모든 냉각열량은 오직 프로필렌 냉매 공정에 의해서만 공급된다. 에틸렌 냉매 공정 자체가 존재하지 않기 때문에 결과적으로 냉매 공정의 투자 비용과 운영 비용이 극저온 분리에 비해 상대적으로 낮다.

2-5. 분리 공정 조합

2-5-1. 극저온 분리 및 Splitter 공정

프로필렌 냉매와 극저온인 에틸렌 냉매를 모두 이용한 극저온 분리 기술과 Splitter 공정을 결합한 일반적인 올레핀 분리 공정의 흐름도는 Fig. 4에 나타내었다. 반응기에서 나온 유출물 흐름은 탄화수소 분리 공정의 원료 흐름으로 유입되게 된다. 이 원료 흐름은 차후 분리되어 재순환되는 흐름과 합쳐져 고압으로 압축되며, 그 후

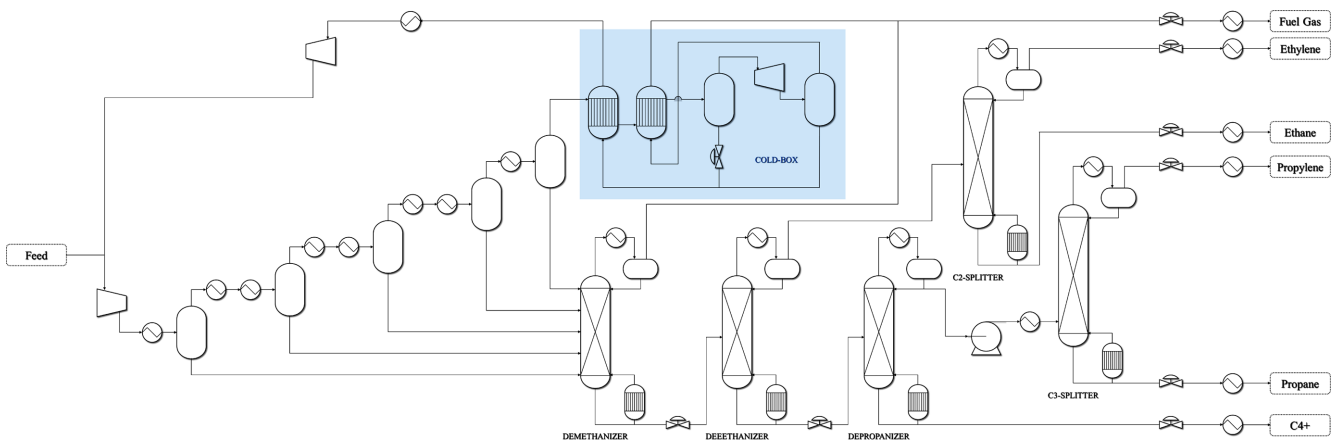


Fig. 4. Process flow diagram of cryogenic separation combined with conventional splitter process.

냉각수를 이용하여 냉각되게 된다. 이 흐름은 에너지 효율을 위해 Demethanizer로 들어가기 전 예비 냉각 과정을 거치면서 대략적인 분리가 이루어진다. 예비 냉각 과정에 의해 분리된 액상 흐름은 각각 Demethanizer로 들어가게 되며, 이 Demethanizer 내에서 Light Ends (H_2 , N_2 , CO , CH_4)와 C_2 이상의 성분 사이에 분리가 이루어진다. Demethanizer의 응축기는 가장 낮은 온도 레벨의 173 K의 에틸렌 냉매를 사용하여 176 K의 온도까지 냉각된다. 예비 냉각 과정에서 분리된 기상 흐름 내에는 가치 있는 생산물인 에틸렌이 적지 않게 포함되어 있다. 그러나 Light Ends와 C_2 를 분리하기 위해서는 130 K 이하의 온도가 필요하기 때문에 Cold Box에 추가적인 냉각이 이루어진다. 그러나 가장 낮은 레벨의 냉매는 176 K으로 냉매만으로는 이 극저온의 온도 레벨을 달성할 수 없다. 따라서 130 K 이하의 온도 달성을 위한 냉각 열량은 기상 흐름의 등엔트로피 팽창에 의해 생산되며, 이를 통해 C_2 를 포함한 Light Ends 흐름은 Cold Box 내에서 130 K 이하의 온도가 달성된다. Light Ends 흐름에서 회수된 C_2 흐름은 재압축 후 재순환되어 Feed 흐름과 혼합된다. 동시에 분리된 Light Ends 흐름은 냉각 열량을 회수한 후 연료 (Fuel Gas)로써 사용된다. Demethanizer 하단으로 나가는 흐름은 C_2 성분을 C_3 이상 성분과 분리하기 위해 Deethanizer로 보내진다. Deethanizer 내에서 C_2 흐름은 C_3 이상의 흐름과 분리되어 상단으로 나가며, 이 C_2 흐름은 C_2 -Splitter로 들어가 에틸렌과 에탄의 분리가 이루어진다. C_2 -Splitter의 상단으로는 규격을 충족하는 에틸렌 제품이 나오며, 하단으로는 불순물이 섞인 에탄이 나와 다시 반응기로 재순환 된다. Deethanizer 하단 흐름은 연속적으로 Depropanizer로 보내지며, Depropanizer에서는 C_3 성분과 C_4 이상 성분 사이의 분리가 이루어진다. Depropanizer 상단 흐름은 C_3 -Splitter로 이동하여 프로필렌과 프로판의 분리가 이루어진다. C_3 -Splitter 상단 흐름은 규격을 충족하는 프로필렌 제품이 나오며, 하단으로는 불순물이 섞인 프로판이 나와 다시 반응기로 보내진다. Depropanizer 하단의 C_4 이상의 흐름은 추가적인 분리 공정에 이동해 처리가 이루어진다.

2-5-2. 흡수 분리 및 Splitter 공정

프로필렌 냉매와 C_3 용매를 이용한 흡수 분리 기술과 기존 Splitter 공정을 결합한 분리 공정의 흐름도는 Fig. 5에 나타내었다. 분리 공정의 원료로 공급되는 반응기 유출물은 재순환되는 흐름과 합쳐져 고압의 HP-Depropanizer로 보내진다. HP-Depropanizer에서는 Light Ends부터 C_4 이상의 흐름의 대략적인 분리가 이루어진다. 이때 Light Ends를 비롯한 C_2 , 그리고 일부 C_3 흐름은 탑의 상단으로 빠져나가며, 일부 C_3 흐름과 모든 C_4 이상의 흐름은 탑의 하단으로 유출된다. 이 하단 흐름은 저압의 LP-Depropanizer로 이동하며, 여기서 C_3 와 C_4 이상 성분의 분리가 이루어진다. 상단의 C_3 흐름은 최종 제품을 생산하는 C_3 -Splitter로 이동하며, C_4 이상의 성분은 하단으로 분리되어 추가적인 분리 공정으로 이동한다. HP-Depropanizer의 상단 흐름은 압축과 예비 냉각 과정을 거쳐 Demethanizer로 들어간다. 이 Demethanizer는 233 K의 상대적으로 높은 온도 레벨의 프로필렌 냉매를 사용하기 때문에 극저온 분리의 Demethanizer처럼 거의 완전한 분리는 이루어지지 않는다. 응축기 온도가 236 K으로 제한되어있기 때문에 Demethanizer 상단 흐름은 light ends 외에 상당한 양의 C_2 성분이 포함되어 있다. 이 C_2 를 포함하는 Light Ends 기상 흐름은 그 후 흡수탑으로 이동한다. Demethanizer의 하단 흐름은 C_2 와 C_3 성분을 포함하며, 이 흐름은 Deethanizer로 이동한다. Deethanizer에서는 상단으로 C_2 성분이 분리되며, 하단으로는 C_3 성분이 분리된다. 상단의 C_2 흐름은 C_2 -Splitter로 이동하여 탑의 상단으로는 제품 규격을 충족시키는 에틸렌 흐름이, 하단으로는 불순물이 포함된 에탄 흐름이 분리되어 나온다. Deethanizer의 하단으로 나오는 C_3 흐름은 규격을 충족시키는 최종 제품을 생산하는 C_3 -Splitter로 보내지게 되는데, 이때 C_3 의 일부는 냉각된 후 용매로써 흡수탑으로 순환된다. 이 때 흡수탑으로 순환되는 C_3 용매의 양은 흡수탑으로 들어오는 기체 흐름 내의 Light Ends양에 따라 조절된다. Light Ends의 양이 많을 경우 용매는 약 21t/hr까지 증가하며 Light Ends의 양이 적을 경우 용매는 약 5t/hr까지 크게 감소한다. 이 용매는 흡수탑 상단으로 공급되어 Light Ends 흐름에 포함된 대부분의 C_2 를 탑 하부 흐름으로 분리하는 역할을 하며, 분리된 C_2 와

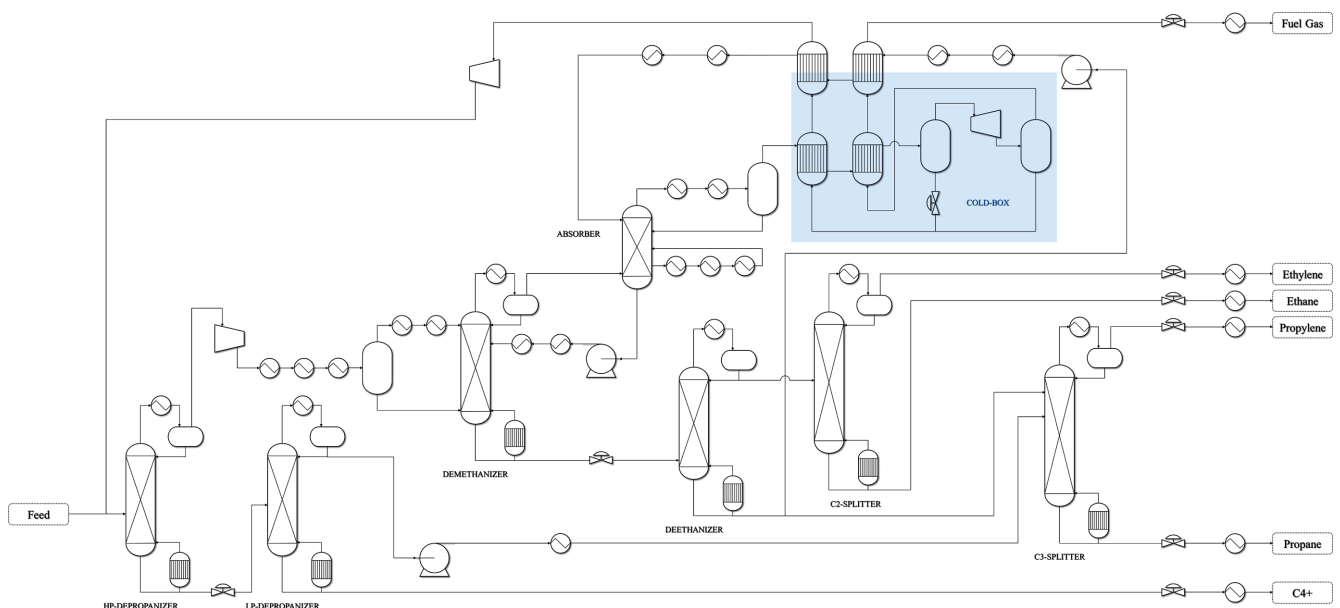


Fig. 5. Process flow diagram of adsorption separation combined with conventional splitter process.

용매로 사용된 C_3 흐름은 다시 Demethanizer로 이동한다. 상단의 Light Ends 기상 흐름은 극저온 분리와 마찬가지로 추가적인 분리를 위해 Cold-Box로 이동한다. 그러나 대부분의 C_2 가 흡수탑을 통해 분리되었기 때문에 Light Ends 흐름 내에는 소량의 C_2 와 C_3 만이 존재한다. Cold-Box에서는 이 가치 있는 C_2 와 C_3 성분을 회수하기 위하여 추가적인 냉각이 이루어지며, 이 냉각 열량은 기상 흐름의 등엔트로피 팽창에 의해 공급된다. 흡수 방법이 기존 방법과 다른 큰 차이점은 극저온 방법은 여전히 Light Ends 내에 많은 양의 C_2 를 포함하는 반면, 흡수 분리는 적은 양의 C_2 와 C_3 만을 포함하기 때문에 130 K 이하의 극저온이 필요하지 않다는 것이다. 따라서 극저온 분리 공정이 173 K의 에틸렌 냉매를 통해 냉각한 후 Cold-Box 내에서 팽창을 통해 130 K 이하의 온도 레벨을 달성한 것과는 다르게 흡수 분리 공정은 233 K의 프로필렌 냉매를 통해 기상 흐름을 냉각 후 이 흐름을 팽창시켜 달성한 176 K 정도의 온도만으로 완벽한 분리가 가능하다. 분리된 C_2 와 C_3 는 다시 재순환되어 반응기 유출물 흐름과 혼합되며, Light Ends는 냉각 열량을 회수한 후 연료로써 사용된다.

2-5-3. 극저온 분리 및 하이브리드 막 분리 증류 공정

극저온 분리와 HMD가 결합된 분리 공정의 흐름도는 Fig. 6에 나타내었다. 앞서 극저온 분리와 Splitter 공정을 결합한 것과 마찬가지로 분리 공정의 초반부인 탄화수소 분리 구역은 모두 동일하다. 그러나 Splitter 공정과는 다르게 분리 구역이 극저온 구성일 경우는 Depropanizer의 상부에서 나온 흐름이 C_3 -Splitter로 유입되기 전에 분리막을 이용한 분리가 이루어진다. 투과물 흐름은 분리막을 통과하며 압력은 5 bar까지 낮아지며, 공급물 흐름보다 높은 프로필렌 분율을 가진다. 이 흐름은 컴프레서에 의해 다시 압력이 회복되며, 압축에 의해 높아진 온도는 열교환기에서 냉각 과정을 거친 후 C_3 -splitter의 상부로 들어간다. 투과물로 많은 양의 프로필렌이 분리된 잔류물 흐름은 공급물 흐름보다 프로필렌 분율이 낮아지며, 열교환기에서 온도가 높아진 후 C_3 -Splitter의 하부로 공급된다.

2-5-4. 흡수 분리 및 하이브리드 막 분리 증류 공정

흡수 분리와 HMD가 결합된 분리 공정의 흐름도는 Fig. 7에 나타내었다. 2.5.3의 흡수분리와 Splitter 공정을 결합한 경우와 마찬가지로 탄화수소 분리 구역의 물질 흐름은 모두 동일하며 극저온과

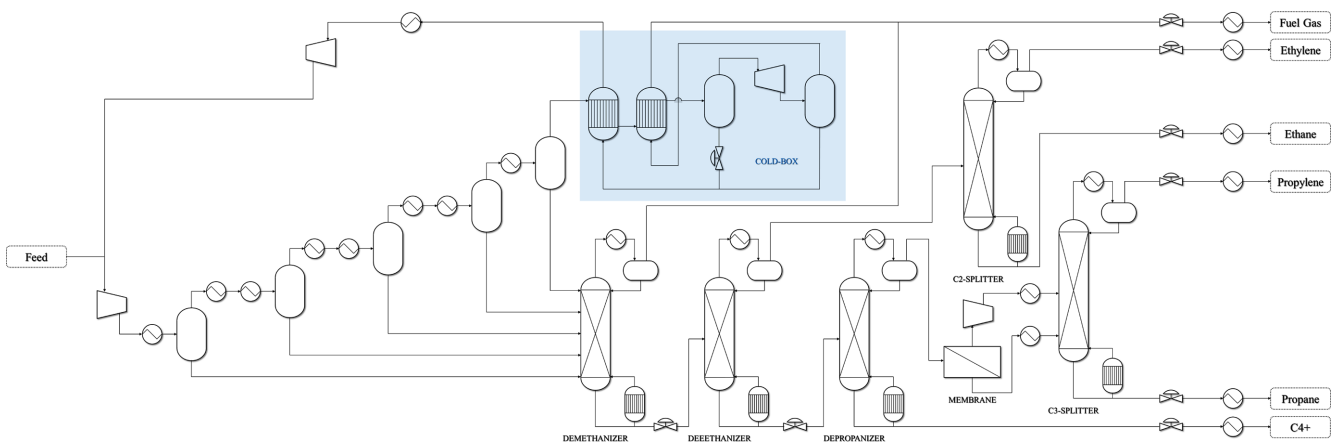


Fig. 6. Process flow diagram of cryogenic separation combined with hybrid membrane/distillation process.

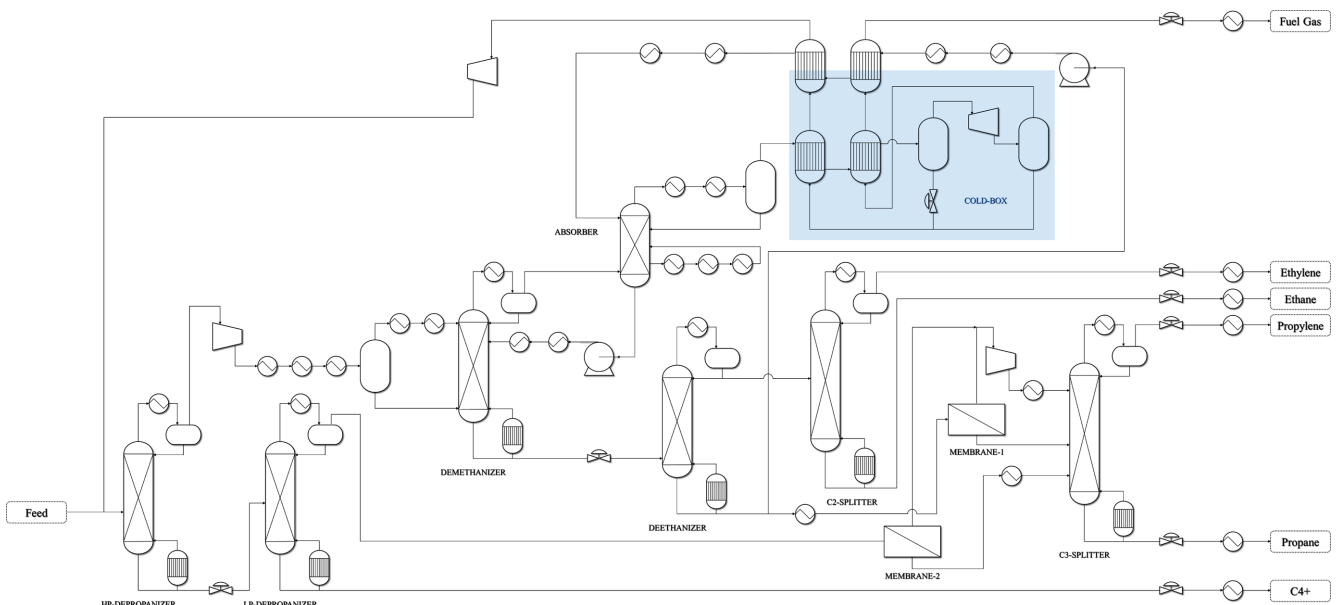


Fig. 7. Process flow diagram of absorption separation combined with hybrid membrane/distillation process.

HMD를 결합한 경우와 동일하게 물질 흐름은 분리막을 통과한 뒤 투과물 흐름은 증류탑의 상단에, 그리고 잔류물 흐름은 하단에 공급된다. 차이점은 탄화수소 분리 구역이 흡수 분리로 구성될 경우는 C_3 흐름이 Deethanizer 하단 흐름, 그리고 LP-Depropanizer 상단 흐름 두 곳이 존재한다는 점이다. Deethanizer 하단 C_3 액상 흐름은 증발기에서 기화되어 $2,000\text{ m}^2$ 의 막으로 공급되며, LP-Depropanizer 상단의 기상 흐름은 $1,000\text{ m}^2$ 의 면적을 가지는 막으로 공급된다. 막을 통과한 후 조성이 비슷해진 두 투과물 흐름은 혼합되어 컴프레서에 의해 압축 후 냉각되어 C_3 -Splitter의 상단으로 공급되며, 막을 통과한 두 잔류물 흐름은 열교환기에서 온도가 높아진 뒤 프로필렌 분율이 낮은 흐름은 C_3 -Splitter의 하단에, 그리고 상대적으로 높은 프로필렌 분율을 가지는 흐름은 C_3 -Splitter 중간 단에 공급되게 된다. 흡수 분리의 경우 두 개의 분리막이 사용되지만 극저온 구성과 동일하게 막의 총면적은 $3,000\text{ m}^2$ 으로 동일하게 설계되었다.

3. 결과 및 토론

반응기 유출물에서 Light Ends와 Paraffins의 조성이 서로 다른 경우에 각 공정의 성능을 비교하기 위하여 연간 948,000 톤의 설계 용량을 가지는 MTO 분리 공정의 모사를 진행하였으며, 각 분리 공정의 기술적 분석과 경제적 분석을 수행하였다. 기술적 분석에서는 극저온과 흡수, 그리고 Splitter와 HMD 공정에서 조성이 서로 다른 반응기 유출물을 분리할 때 분리 및 냉매 공정의 주요 변수들의 변화와 그에 따른 유틸리티 사용량 변화를 살펴보았으며, 경제성 분석에서는 각 반응기 유출물 조성에 따른 4가지 분리 공정 조합의 경제성을 TAC 분석을 통해 평가하였다.

3-1. 기술적 분석

기술적 분석에서는 탄화수소 분리 구역의 극저온 분리와 흡수 분리, 그리고 올레핀 회수 구역에서 Splitter와 HMD 4가지의 결합되지 않은 각 기술이 서로 다른 반응기 유출물의 조성에서의 주요 변수가 변화하는 경향을 살펴보았으며, 이를 통해 각 기술별 유리한 반응기 유출물 조성을 조사하였다.

3-1-1. 극저온 분리

기존 극저온 공정의 흡수 공정과 가장 큰 차이점은 에틸렌 냉매를 사용한다는 것이기 때문에 모든 장치 크기 및 유틸리티 사용량의 차이는 에틸렌 냉매의 사용 유무와 사용량의 차이에서 발생한다. 에틸렌 냉매는 E-1부터 E-3까지 총 3개의 서로 다른 온도 레벨을 갖는다. 가장 낮은 온도 레벨의 E-3 에틸렌 냉매(173.2 K)는 예비 냉각 과정의 마지막 열교환기와 Demethanizer에서 사용된다. E-3 에틸렌 냉매를 활용하여 예비 냉각 구역의 최종 열교환기와 Demethanizer 응축기 온도 레벨은 176.2 K 에 도달한다. E-3 에틸렌 냉매의 사용은 P-1부터 E-3까지 모든 레벨의 냉매 순환 공정의 크기를 증가시키고 재압축 유량을 증가시켜 전기 에너지 소모의 상승으로 이어진다.

Fig. 8을 보면 E-3 에틸렌 냉매 사용 열량은 반응기 유출물 조성이 Case 3일 때 Case 1에 비해 약 2배정도 높았으며, Case 4는 Case 2에 비해 약 1.9배 높았다. Light Ends 양이 적은 Case 3과 Case 4에서 Demethanizer의 환류비는 Case 1, 2에 비해 각각 5배, 4.6배 높아 Demethanizer 응축기에서 E-3 냉매 사용량이 높기 때문이다. Case

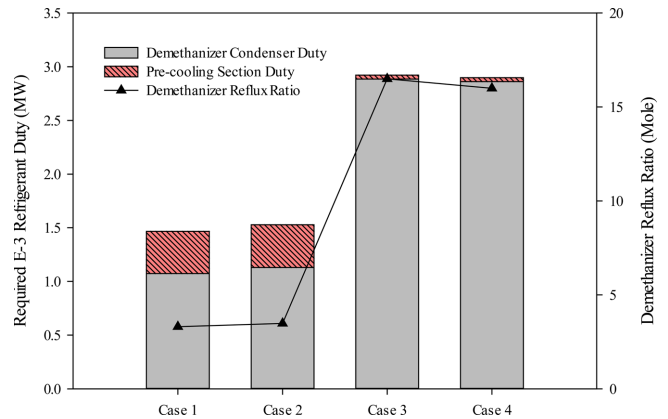


Fig. 8. E-3 ethylene refrigerants duty for different reactor effluent compositions.

1, 2와 Case 3, 4 사이에서 Demethanizer의 환류비가 크게 차이나는 이유는 Light Ends가 많은 Case 1, 2의 경우 Demethanizer의 환류비가 증가함에 따라 탑의 하단으로 회수되는 에틸렌의 양이 증가하여 응축기의 온도가 급격하게 낮아지며, 그에 따라 회수되지 못하고 상단으로 빠져나가는 에틸렌의 양이 급격하게 감소한다. Case 3, 4의 경우 Light Ends의 양이 Case 1, 2에 비해 상대적으로 적기 때문에 환류비가 증가함에 따라 낮아지는 응축기의 온도 감소폭이 훨씬 작으며, 그에 따라 탑의 상단으로 유출되는 에틸렌의 양도 천천히 감소한다. 결과적으로 Fig. 9를 보면 Case 1, 2의 경우 Demethanizer의 환류비가 약 3.3일 때 99.5% 이상의 에틸렌 회수율에 도달하는 반면 Case 3, 4의 경우 환류비가 약 16.5일 때 99.5% 이상의 에틸렌 회수율에 도달 가능했다.

E-3 냉매를 사용하는 예비 냉각 구역의 마지막 단계의 열교환기에서 냉매 사용량은 Case 1, Case 2의 경우가 기상인 Light Ends의

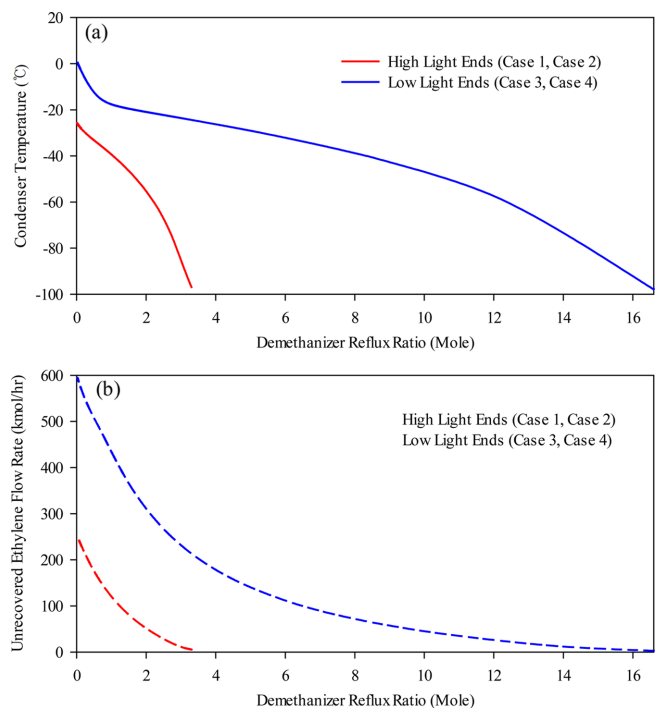


Fig. 9. Variation of (a) condenser temperature and (b) ethylene flow rate in distillate stream with reflux ratio in demethanizer.

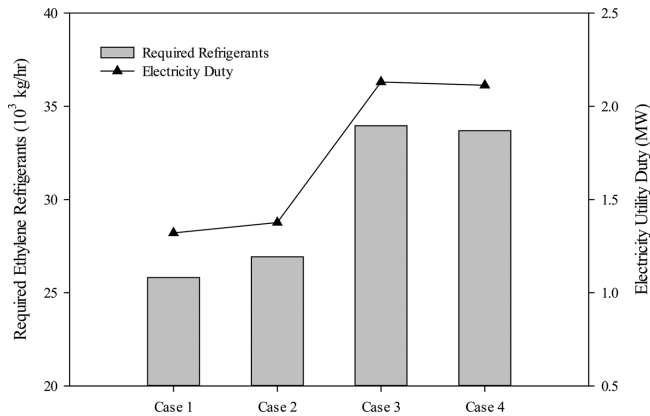


Fig. 10. The refrigerants flow rate and required electricity utility duty of ethylene refrigeration process for different reactor effluent compositions.

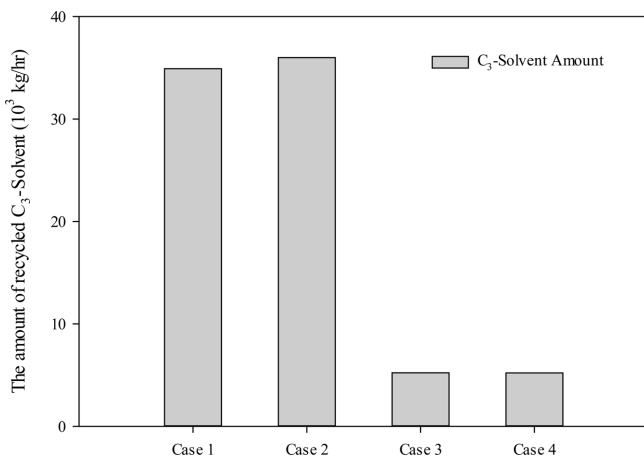


Fig. 11. The required C₃-solvent flow rate in absorption process for different reactor effluent compositions.

양이 많기 때문에 Case 3과 Case 4에 비해 높게 나타났다. 그러나 예비 냉각 구역의 E-3 유틸리티 에너지는 전체 E-3 냉매 에너지 중 차지하는 비중이 Demethanizer 응축기에서의 사용량에 비해 크게 낮기 때문에 결과적으로 총 E-3 냉매 사용에너지량은 Light Ends가 적은 Case 3, 4가 Light Ends가 많은 Case 1, 2에 비해 약 2배 많은 결과를 보였다.

반응기 유출물 조성에 따른 냉매 공정의 에틸렌 냉매 요구량과 전기 에너지 사용량은 Fig. 10에 나타내었다. 결과적으로 Case 3, 4는 Light Ends의 양이 적음에도 불구하고 가장 낮은 온도 레벨의 E-3 냉매 사용량이 증가하여 냉매 공정 내에서 재압축을 위한 전기 에너지 사용량이 Case 1, 2와 비교하여 높게 나타났다. Case 3은 Case 1에 비해 냉매 공정의 에틸렌 냉매 양이 약 32%, 전기 에너지 사용량은 약 61% 높았으며, Case 4는 Case 2에 비해 냉매 공정의 에틸렌 냉매 양이 약 25%, 전기 에너지 사용량은 약 54% 높은 것으로 나타났다.

3-1-2. 흡수 분리

흡수 분리 공정은 극저온 분리 공정과 다르게 에틸렌 냉매를 사용하지 않기 때문에 에틸렌 냉매 공정 역시 존재하지 않는다. 대신 흡수 공정은 Light Ends 성분(주로 CH₄)과 C₂ 성분을 분리하기 위

하여 C₃ 흐름의 일부를 용매로 사용하기 때문에 흡수 분리 공정과의 비교/분석에서 발생하는 모든 차이는 에틸렌 냉매 공정의 유무와 C₂ 분리를 위한 C₃ 용매 흐름으로 인해 발생한다. 흡수탑 내에서 C₂ 기상 성분의 대부분은 C₃ 액상 흐름과 향류로 접촉하여 분리된다. 따라서 용매로 사용되는 C₃ 흐름의 양은 Light Ends의 양과 직접적으로 관계된다. Fig. 11에서 볼 수 있듯이 Light Ends가 많은 반응기 유출물 조성(Case 1, Case 2)에서는 Light Ends와 C₂의 분리를 위해 흡수탑에 필요한 C₃ 흐름 유량이 약 35 t/hr로 매우 높은 반면 Light Ends 성분이 적은 반응기 유출물 조성(Case 3, Case 4)에서는 5 t/hr로 약 86% 적다. 흡수탑에 용매로 공급되는 C₃ 흐름의 양이 적기 때문에 흡수탑 하부로 내려가는 액상 흐름의 양이 적으며, 이는 후속 분리 공정인 Demethanizer, Deethanizer의 부하 감소로 이어진다. 따라서 공정 전체 냉매 사용량이 적으며, 그 결과 냉매 공정에서 사용하는 전기와 냉각수, 그리고 분리 공정 내 스팀까지 모든 유틸리티 사용량이 적다. 동일한 비교를 위하여 Paraffins이 많은 두 조성(Case 1, Case 3)의 비교 결과를 Fig. 12에 정리하였다.

Light Ends의 양이 적을수록 분리를 위해 흡수탑으로 공급되는 C₃ 용매량 적기 때문에 이후 전체 물질 흐름이 적어 P-1, P-2, P-3, 그리고 P-4 냉매 사용량은 모두 적게 나타난다. 그 결과 Case 3은 Case 1과 비교하여 LPS는 약 9% 감소하였으며, 냉각수는 약 13%, 그리고 전기 에너지는 약 19% 낮게 나타났다.

3-1-3. Splitter

탄화수소 분리 공정에서 Depropanizer 상단으로 분리된 C₃의 물질 흐름은 최종적으로 우리가 원하는 올레핀만을 분리하여 회수하는 Splitter로 이동한다. 극저온 분리의 경우 이 C₃ 흐름은 Case 1 (High Paraffins)에서 약 89 mol%의 C₃H₆, 약 10 mol%의 C₃H₈, 그

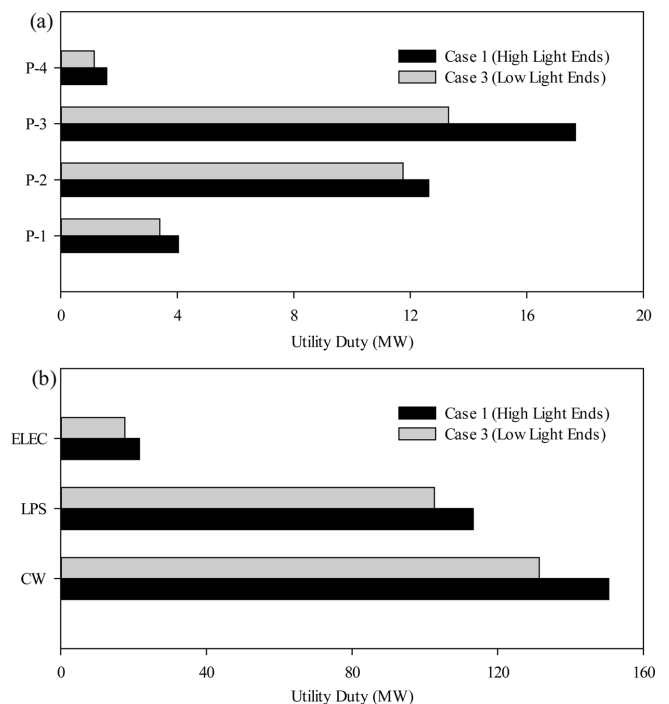


Fig. 12. The utility energy duties in absorption process for different light ends compositions: (a) propylene refrigerants duty; (b) utility duty.

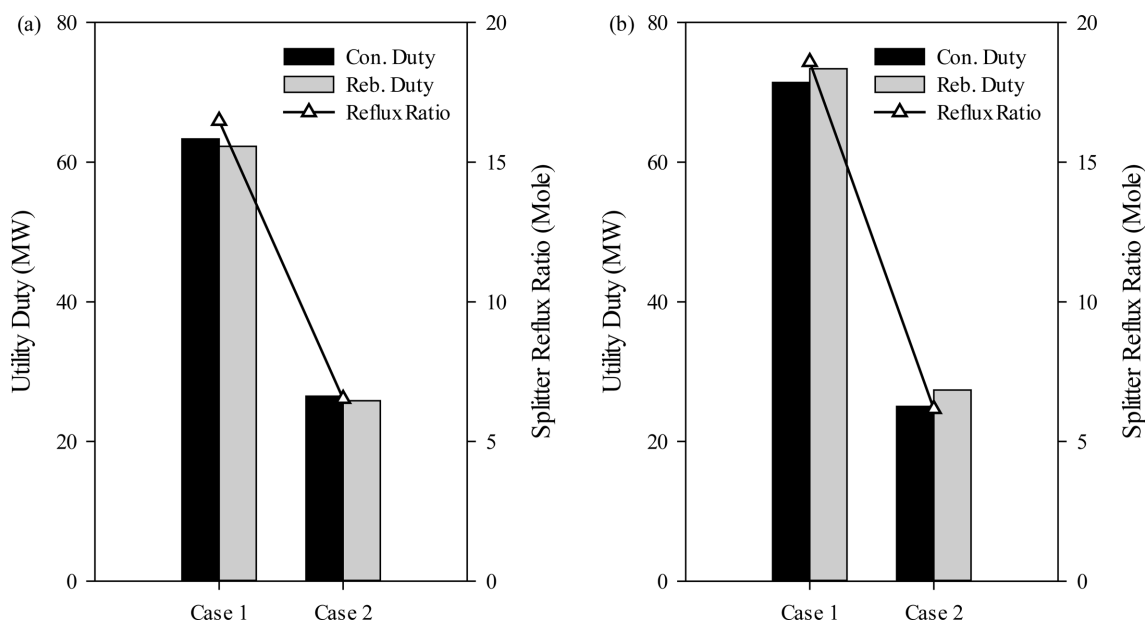


Fig. 13. Condenser and reboiler duties in the splitter for different paraffins compositions: (a) cryogenic separation combined with splitter; (b) absorption separation combined with splitter.

리고 1 mol% 이하의 다른 C_3 로 구성되어 있으며, Case 2 (Low Paraffins)의 C_3 흐름 조성은 약 98 mol%의 C_3H_6 , 약 1 mol%의 C_3H_8 , 그리고 1 mol% 이하의 다른 C_3 로 구성되어 있다. 흡수 분리의 경우에는 Case 1에서 LP-Depropanizer 상부 C_3 흐름은 약 85 mol%의 C_3H_6 , 약 14 mol%의 C_3H_8 , 그리고 Deethanizer 하부 흐름의 경우 약 91 mol%의 C_3H_6 , 약 9 mol%의 C_3H_8 의 조성을 가지며, Case 2에서는 LP-Depropanizer 상부 흐름은 약 97 mol%의 C_3H_6 , 약 3 mol%의 C_3H_8 , 그리고 Deethanizer 하부 흐름은 약 99 mol%의 C_3H_6 , 약 1 mol%의 C_3H_8 의 조성을 가진다.

Fig. 13를 보면 C_3H_6 와 C_3H_8 을 분리하기 위한 기존 Splitter 구조의 경우 Paraffins의 조성이 Case 2에 비해 상대적으로 높은 Case 1에서 극저온과 흡수 분리 방법 모두 Condenser와 Reboiler Duty가 각각 35 MW 이상 높은 것을 볼 수 있다. 이것은 Paraffins의 양이 증가함에 따라 C_3H_6 와 C_3H_8 의 분리가 어려워져 99.5 wt%의 프로필렌 회수율과 목표 프로필렌 순도인 99.6 mol%를 달성하기 위한 환류비 증가 때문이다. C_3 -Splitter의 환류비는 극저온 분리에서 Case 1이 Case 2에 비해 2.5 배 높으며, 흡수 분리에서는 3.0 배 높다. 그 결과 C_3 -Splitter의 Condenser와 Reboiler의 Duty는 극저온 분리에서 Case 1이 Case 2에 비해 약 240%, 흡수 분리에서는 약 270% 높았다.

3-1-4. HMD

각 반응기 유출물 조성에 따른 HMD 공정모사는 면적이 3,000 m^2 (흡수 분리 공정의 경우 2개의 막 면적은 각각 2,000 m^2 , 1,000 m^2)로 동일한 크기의 막 면적을 갖는 분리막과 하이브리드로 결합된 C_3 -Splitter가 모사되었다. 분리막으로 유입되는 물질 흐름의 조성은 3.1.3의 기존 Splitter 공정과 동일하다.

C_3 분리를 위한 HMD 구조의 비교 분석에서 서로 다른 분리 공정의 경우(Cryogenic+HMD, Absorption+HMD)에도 사용되는 분리막의 면적은 동일하기 때문에 모든 차이점은 막으로 공급되는 공급물의 Paraffins의 양과 그 결과로 발생하는 투과물과 잔류물의 조

성과 양의 차이로부터 발생한다. Paraffins이 많은 Case 1의 경우 89 mol% C_3H_6 , 10 mol% C_3H_8 의 Feed 흐름은 분리막을 통과 후 투과물은 프로필렌 조성이 크게 증가하여 99 mol% C_3H_6 , 1 mol%의 C_3H_8 의 조성을 가지며, 잔류물은 78 mol% C_3H_6 , 21 mol% C_3H_8 로 프로필렌의 조성이 감소하고 프로판의 분율이 증가한다. 따라서 투과물 흐름은 기존 Splitter 구조의 Feed Stage보다 탑의 상단으로 들어가며, 잔류물 흐름은 기존 Splitter 구조보다 하단으로 유입된다. Paraffins의 조성이 높은 Case 2의 경우 이미 충분히 프로필렌의 분율이 높기 때문에 분리막을 통한 분리 효과가 매우 작다. Fig. 14를 통해 Case 1과 Case 2의 반응기 유출물 조건에서 Splitter에 분리막이 결합된 HMD 구조가 기존 Splitter 구조에 비해 환류비와 유틸리티 에너지 사용량이 얼마나 차이 나는지를 확인할 수 있다. Paraffins이 높은 Case 1의 경우 기존 Splitter와 HMD를 비교하였을 때 HMD 구조의 Condenser와 Reboiler 유틸리티 에너지가 Splitter에 비해 20 MW 이상 낮은 것을 확인할 수 있다. 이것은 막을 통과한 뒤 최종적으로 C_3H_6 와 C_3H_8 의 분리를 위해 필요한 증류탑의 환류비가 약 36% 감소하였기 때문이다. 이 HMD 구조는 극저온 분리 외에도 흡수 분리와 결합하였을 때도 비슷한 경향이 나타난다. 그러나 그래프 오른쪽의 Case 2의 경우 이미 분리막으로 들어가는 Feed의 조성은 프로필렌의 분율이 충분히 높기 때문에 분리막이 큰 역할을 하지 못하여 HMD 구조를 적용하였을 때 Splitter에 비해 감소하는 환류비가 10% 이하였다. 따라서 Case 1에 비해 유틸리티 에너지 사용량 감소가 상대적으로 작으며 흡수 분리와 결합하였을 때도 비슷한 경향의 결과를 보였다.

3-2. 경제성 분석

공정의 경제성 평가를 위해 Total Annual Cost (TAC) 경제성 평가가 수행되었다. 경제성 평가를 위해 Aspen Process Economic Analyzer V9.0을 사용하였으며, 이를 통해 각 공정의 모든 Total Purchased Equipment Cost (TPEC)와 Utility Cost가 산정된다. 이 값을 Peters와 Timmerhaus에 의해 개발된 추산 방법을 통해 공정의

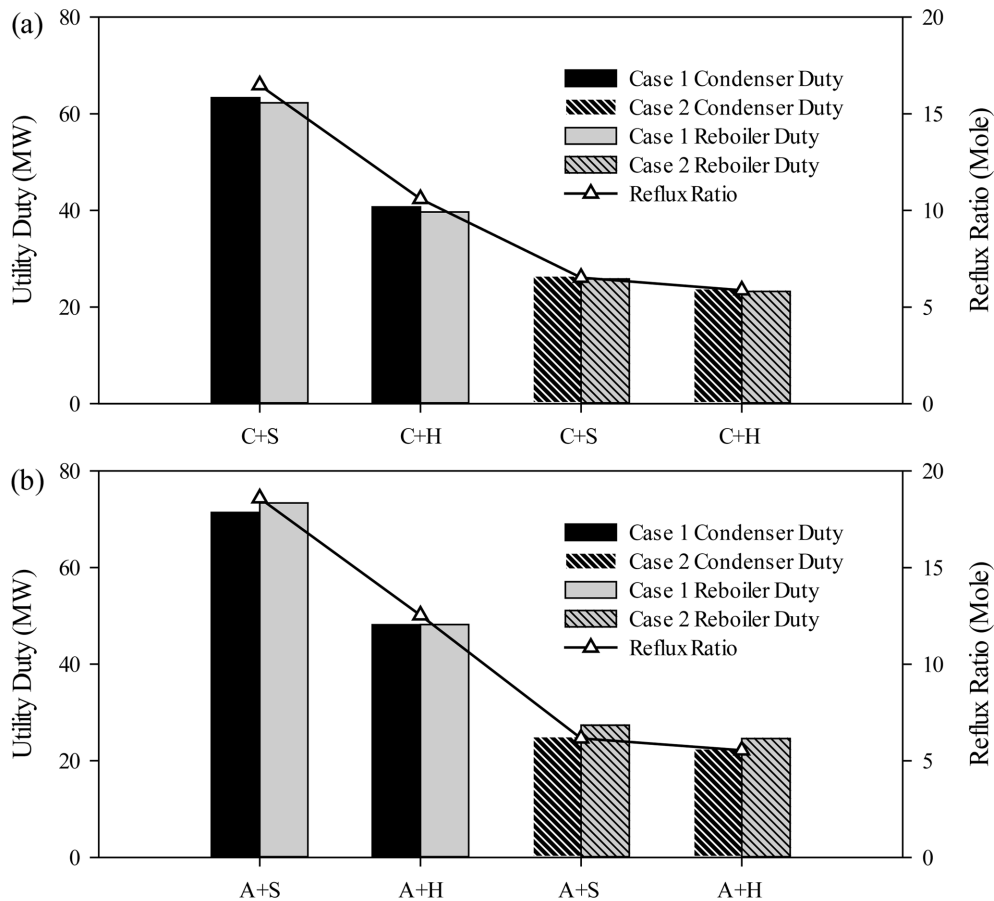


Fig. 14. Condenser and reboiler duties in the splitter and HMD for different paraffins compositions: (a) cryogenic separation combined with splitter and HMD; (b) absorption separation combined with splitter and HMD.

Capital Expenditures (CAPEX)와 Operating Expenditures (OPEX)를 계산하였다[16]. CAPEX의 경우 TPEC의 7.14 배 값을 사용하였으며, OPEX의 경우 유틸리티 비용 외에 유지보수 비용, 인건비, 세금 등의 항목이 추산을 통해 포함되었다. 모든 경우의 Feed 조성 및 양은 모든 공정에 동일하게 적용되며 나오는 제품의 조성 및 양 역시 그 차이를 무시할 만하다. 따라서 각 공정에서 발생하는 경제성의 차이는 공정에서 발생하는 지출에 의해 생기기 때문에 지출만을 고려하는 TAC 분석은 타당하다고 할 수 있다. TAC 계산을 위한 초기 자본 투자비용 회수기간(Payback Period)은 3년으로 가정되었으며, 그 식은 다음과 같다.

$$TAC(M\$/year) = \frac{CAPEX(M\$)}{\text{Payback Period (year)}} + OPEX(M\$/year)$$

CAPEX를 구성하는 모든 항목은 TPEC를 통해 추산된다. Feed 조성에 따른 TPEC 변화의 첫 번째 경향은 High Light Ends (Case 1, Case 2)와 Low Light Ends (Case 3, Case 4)에서 극저온 공정과 흡수 공정의 장치비 변화 차이이다. 흡수 공정은 Case 3, 4의 경우 Case 1, 2에 비해 TPEC가 훨씬 낮은 반면, 극저온 공정은 Case 3, 4의 경우 Case 1, 2에 비해 TPEC가 소폭 높아진 경향을 보였다. 이러한 경향은 극저온 분리에서 Light Ends의 양이 상대적으로 적은 Case 3, 4의 경우 Case 1, 2에 비해 Demethanizer의 높은 환류비로 인한 비싼 Demethanizer 장치비, 그리고 높은 E-3 냉매 사용량으로 인하여 비싼 냉매 공정의 장치비로 인해 발생한다. 또한 흡수 분리의 경우

Case 3, 4에서는 C_2 의 분리를 위해 흡수탑으로 매우 적은 용매만이 순환되기 때문에 분리 공정의 전체적인 물질 흐름의 양이 Case 1, 2에 비해 적으며, 이로 인해 공정의 장치 크기가 Case 1, 2에 비해 작아지므로 TPEC 역시 낮다.

두 번째 경향은 High Paraffins (Case 1, Case 3)와 Low Paraffins (Case 2, Case 4)에서 단순 증류인 Splitter 설계와 분리막과 증류탑을 결합한 HMD 설계의 TPEC 변화이다. 반응기 유출물에서 Paraffins의 양이 많은 Case 1과 Case 3의 경우 분리막을 결합한 HMD 구조의 TPEC는 기존 Splitter 구조에 비해 훨씬 낮으나, Paraffins의 양이 적은 Case 2와 Case 4의 경우에는 분리막을 결합했음에도 TPEC가 불구하고 더 높다. 그 이유는 HMD 구조의 경우 증류탑 외에 분리막과 추가적인 컴프레서, 그리고 열교환기를 필요로 하기 때문에 추가적인 장치들로 인한 성능 상승이 증류탑의 비용 감소 폭보다 작다면 오히려 비용이 상승하기 때문이다.

총 투자비용인 Capital Expenditures (CAPEX)는 TPEC에 의해서 추산되며 Fig. 15에 나타내었다. 결과적으로 이 TPEC를 통해 추산된 CAPEX 역시 비슷한 결과를 보여준다. 따라서 Light Ends와 Paraffins의 조성이 모두 높은 Case 1의 경우 극저온 분리와 HMD를 결합한 분리 공정의 CAPEX가 약 221 M\$로 가장 낮았으며, Light Ends의 조성은 높으나 Paraffins의 조성은 낮은 Case 2의 경우 극저온 분리와 Splitter를 결합한 분리 공정이 약 194 M\$로 가장 낮았다. 또한 Light Ends의 조성은 낮으나 Paraffins의 조성은 높은 Case 3에서는 흡수 분리와 HMD를 결합한 공정의 CAPEX가 약 208 M\$

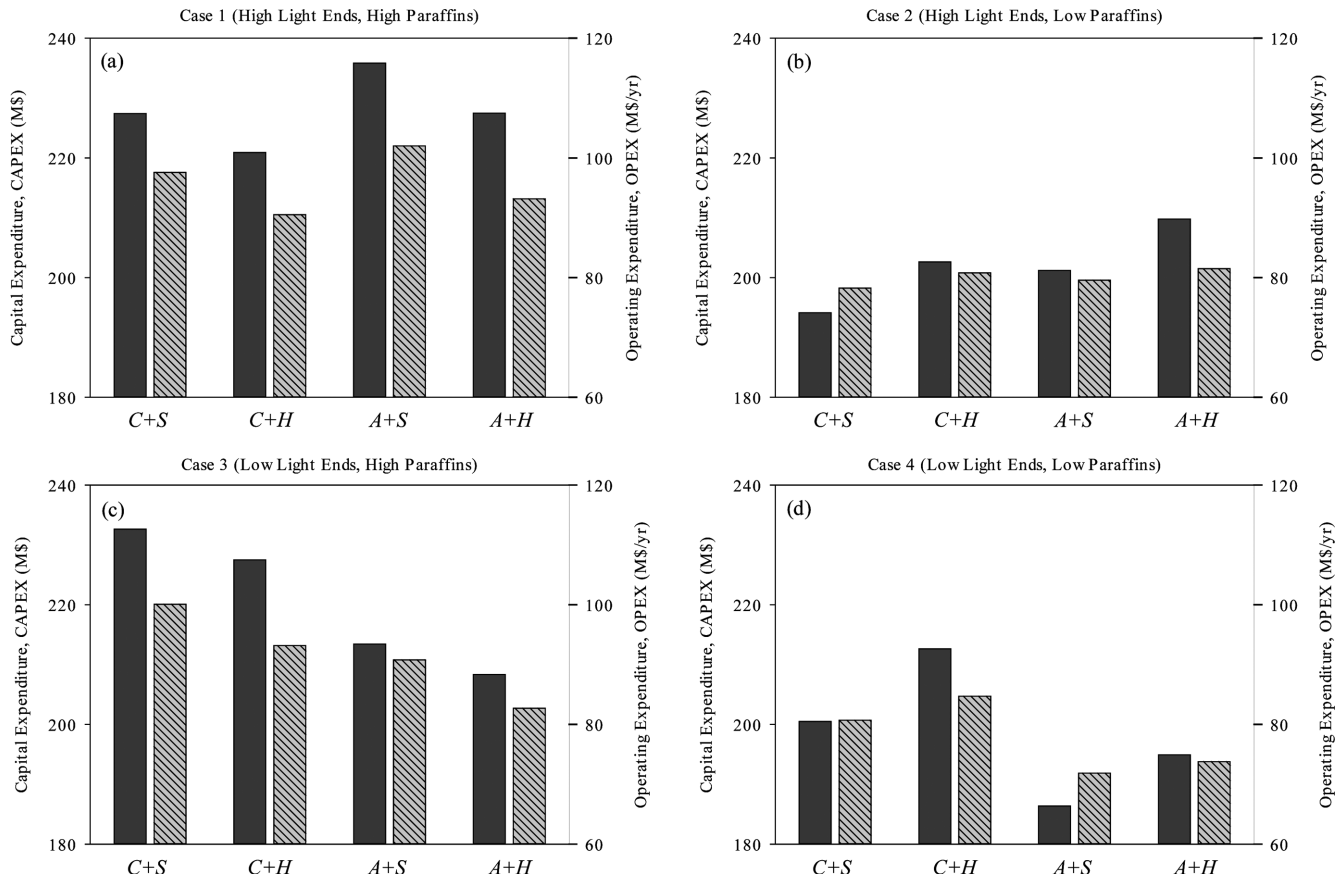


Fig. 15. Capital expenditures and operating expenditures of the separation processes for different reactor effluent compositions: (a) case 1; (b) case 2; (c) case 3; (d) case 4.

로 가장 낮았으며, Light Ends와 Paraffins의 조성이 모두 낮은 Case 4에서는 흡수 분리와 Splitter를 결합한 분리 공정이 약 186 M\$로 가장 낮았다.

OPEX를 구성하는 항목 중 가장 큰 비중을 차지하는 것은 유틸리티 비용과 유지보수 비용이다. 그 중 유지보수 비용은 CAPEX의 장치비용으로 추산되기 때문에 그 경향성이 동일하나, 유틸리티 비용은 분리 및 냉매 공정의 유틸리티 에너지 사용량과 연관된다. 유틸리티 비용 변화 경향 중 하나는 Light Ends의 조성이 낮은 Case 3, 4의 경우 Case 1, 2에 비해 에냉 구역과 Demethanizer에서 사용되는 E-3 냉매 사용량이 많기 때문에 재압축에 필요한 전기에너지 사용량이 많아 유틸리티 비용이 높다. 반대로 흡수 분리의 경우 Case 3, 4는 Case 1, 2에 비해 재순환되는 C_3 용매량이 적기 때문에 재순환 용매 냉각 및 후속 분리 공정에 사용되는 대부분의 유틸리티 [CW, LPS, P-1, P-2, P-3, P-4]의 사용량이 모두 낮아 유틸리티 비용이 낮다.

유틸리티 비용 변화의 또다른 경향은 Paraffins의 조성이 높은 Case 1, 3의 경우 Splitter 대신 HMD 구조로 대체할 경우 추가적인 장치인 컴프레서와 열교환기에서 사용되는 유틸리티 비용의 증가보다 분리막으로 인한 증류탑의 환류비 감소로 인한 유틸리티 비용 감소가 더 크기 때문에 궁극적인 유틸리티 비용은 더 낮다. 그러나 Paraffins의 조성이 낮은 Case 2, 4의 경우 HMD 구조를 결합함으로써 증류탑에서 감소되는 유틸리티 비용보다 추가적인 컴프레서와 열교환기의 유틸리티 비용 증가가 더 크기 때문에 최종 유틸리티 비용은 소폭 높다.

유틸리티 비용과 유지보수 비용으로부터 추산되는 OPEX의 결과는 Fig. 15에 정리하였다. Light Ends와 Paraffins의 조성이 모두 높은 Case 1의 경우 극저온 분리와 HMD를 결합한 구조의 OPEX가 90.52 M\$/yr로 가장 낮았으며, Case 2의 경우 Case 1과 마찬가지로 Light Ends가 많기 때문에 탄화수소 분리 구역은 극저온 분리를 사용하면서 Paraffins이 적기 때문에 올레핀 회수 구역은 Splitter를 사용하는 구조가 78.26 M\$/yr로 가장 비용이 낮았다. Light Ends의 조성이 낮은 Case 3에서는 탄화수소 분리 구역에 극저온보다 흡수 분리를 사용하는 것이 훨씬 비용이 저렴했으며, Paraffins의 조성이 높기 때문에 올레핀 회수 구역에 HMD를 사용하는 것이 가장 경제적이었다. Case 4에서는 Light Ends와 Paraffins이 모두 낮으므로, Case 3과 마찬가지로 탄화수소 분리 구역은 흡수 분리를, 그리고 올레핀 회수 구역은 Splitter 구조를 선택하는 것이 OPEX가 가장 낮은 결과를 보였다.

공정의 전체적인 경제성은 CAPEX와 OPEX가 모두 고려된 TAC를 통해 분석되며, 이 TAC 분석 결과는 Fig. 16에 정리하였다. 그림은 Light Ends와 Paraffins의 양에 따라 달라지는 서로 다른 4가지 반응기 유출물 조성에서 분리 방법에 따라 달라지는 경제성을 보여준다. Fig. 16을 통해 각 분리 공정의 경제성이 반응기 유출물의 조성에 크게 의존함을 알 수 있다.

Light Ends와 Paraffins의 조성이 모두 높은 Case 1의 경우 탄화수소 분리 구역에 극저온 분리 기술을, 그리고 올레핀 회수 구역에 HMD 기술을 적용한 분리 공정의 TAC가 약 164 M\$/yr로 가장 낮았다. 이 때 극저온 분리 기술 대신 흡수 분리를 사용한 극저온

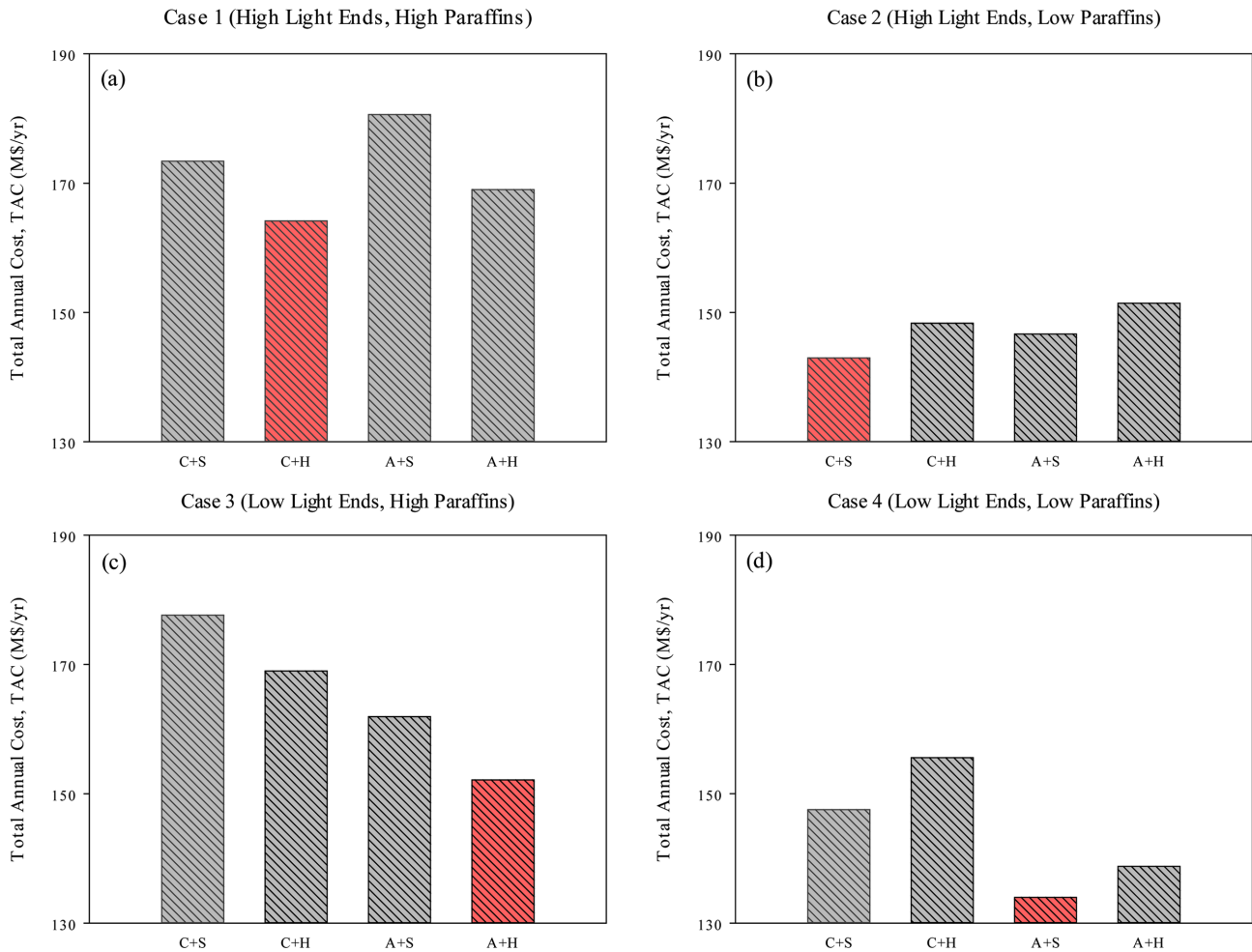


Fig. 16. Total annual costs of separation processes for different reactor effluent compositions: (a) case 1; (b) case 2; (c) case 3; (d) case 4.

+HMD 분리 공정의 경우 TAC는 오히려 약 169 M\$/yr로 약 3% 높으며, 올레핀 회수 구역을 Splitter로 대체하게 되면 TAC는 173 M\$/yr로 약 5% 높아진다. 또한 흡수 분리와 Splitter를 결합한 공정의 TAC는 약 181 M\$/yr로 가장 높으며 극저온과 HMD를 결합한 분리 공정에 비해 TAC는 약 10% 높다.

Case 2는 Case 1과 마찬가지로 Light Ends의 조성은 높기 때문에 탄화수소 분리 구역에 극저온 분리를 이용하고, Paraffins의 조성은 낮기 때문에 Splitter를 결합한 분리 공정의 TAC가 약 143 M\$/yr로 가장 낮은 결과를 보였다. 이 때 Splitter를 HMD로 대체한 경우 TAC는 약 148 M\$/yr로 오히려 3% 높다. Case 1의 경향과 동일하게 탄화수소 분리 구역의 극저온 분리를 흡수로 대체할 경우 비용은 오히려 높아지며, 때문에 흡수+Splitter, 그리고 흡수+HMD 분리 공정의 TAC는 147 M\$/yr, 151 M\$/yr로 극저온+Splitter 분리 공정에 비해 각각 3%, 6% 높다.

Case 3는 Light Ends의 조성은 낮으나 Paraffins의 조성은 높다. 이 경우에는 탄화수소 분리 구역에 흡수 분리를 이용하고 올레핀 회수 구역에 HMD를 사용한 분리 공정의 TAC가 약 152 M\$/yr로 가장 낮았다. 이 경우와 비교하여 탄화수소 분리 구역을 극저온 분리로 대체한 극저온+HMD 분리 공정의 경우 TAC는 169 M\$/yr로 흡수+HMD 분리 공정에 비하여 약 11% 높으며, 흡수+Splitter 공정과 극저온+Splitter 공정의 경우 TAC는 약 162, 178 M\$/yr로

각각 7%, 17% 높았다.

Light Ends와 Paraffins의 조성이 모두 낮은 Case 4의 경우 Light Ends의 양이 적기 때문에 탄화수소 분리 구역에 흡수 분리를 이용하고, 올레핀 회수 구역에는 Splitter를 결합한 구조의 TAC가 약 134 M\$/yr로 가장 좋은 결과를 보였다. Paraffins이 적기 때문에 Splitter를 HMD로 대체한 흡수+HMD 분리 공정의 경우 TAC는 약 139 M\$/yr로 4% 높다. 탄화수소 분리 구역을 극저온으로 대체한 극저온+Splitter, 극저온+HMD 분리 공정의 경우 TAC는 흡수+Splitter 분리 공정과 비교하여 각각 148, 156 M\$/yr로 10, 16% 높다.

4. 결 론

MTO 공정의 반응기 유출물의 조성에 따른 공정의 주요 변수의 변화와 이로 인한 경제성의 변화를 비교 분석하였다. 분리 공정은 탄화수소 분리 구역의 극저온과 흡수 공정, 그리고 올레핀 회수 구역의 Splitter와 HMD 공정을 조합하여 4가지의 분리 공정을 설정하였으며, 분리 공정으로 유입되는 반응기 유출물 역시 서로 다른 4가지 조성을 고려하였다. Light Ends가 많은 경우와 적은 경우, 그리고 C₁-C₃ 파라핀의 조성이 높은 경우와 낮은 경우, 총 4가지 조성 (Case 1 : High light ends and high paraffins, Case 2 : High light ends and low paraffins, Case 3 : Low light ends and high paraffins, Case 4

: Low light ends and low paraffins)의 동일한 양의 생성물에 대하여, 4가지 분리 공정을 적용하여 공정 모사를 진행하였다. 본 공정은 연간 생산량이 948,000 톤인 올레핀 분리 공정이 고려되었다.

반응기 유출물의 조성이 Light Ends와 파라핀의 조성이 상대적으로 높은 Case 1에서는 탄화수소 분리 공정의 경우 기존 극저온 분리 방법을 고수하되, 올레핀 회수 공정을 기존 Splitter 공정에서 분리막을 결합한 HMD로 대체하는 것이 가장 좋은 결과를 보였다.

Case 2의 경우 Light Ends의 조성이 Case 1과 마찬가지로 높기 때문에 극저온 분리 방법을 선택하는 것이 좋으나 파라핀의 양이 적기 때문에 기존 Splitter를 HMD로 대체할 경우 절감되는 유틸리티 비용보다 분리막과 컴프레서 등 추가적인 장치비와 유지보수 비용 증가한다. 따라서 기존 극저온 분리와 Splitter 구조를 결합한 분리 공정을 유지하는 것이 추천된다.

Light Ends의 조성이 Case 1, 2에 비해 낮은 Case 3은 기존 극저온 분리와 Splitter를 사용하는 방법 대신 흡수 분리와 Splitter를 선택할 경우 용매의 양이 대폭 감소하여 경제성이 매우 높아진다. 또한 파라핀의 양이 많기 때문에 Case 1과 마찬가지로 Splitter를 HMD로 대체할 경우 경제성이 크기 좋아진다. 따라서 Case 3의 경우 탄화수소 분리 구역을 흡수 분리로, 올레핀 회수 공정을 HMD로 설계하는 것이 바람직하다.

마지막으로 Light Ends와 파라핀이 모두 적은 Case 4의 경우 Case 3와 마찬가지로 흡수 분리를 선택하였을 경우 기존 극저온 분리보다 경제성이 크게 개선되었다. 그러나 파라핀의 조성이 상대적으로 낮기 때문에 HMD를 결합할 경우 HMD의 장치 비용 및 유지보수 비용 증가로 총 비용이 오히려 증가하는 결과를 보인다. 따라서 Case 4의 경우 탄화수소 분리 구역을 흡수 분리, 그리고 올레핀 회수 공정을 Splitter로 설계하는 것이 가장 좋은 결과를 보였다.

감 사

이 연구는 충남대학교 학술지원연구비에 의해 지원되었습니다.

사용기호

α	: Membrane selectivity
A	: Membrane area [m^2]
R	: Ratio of absolute pressures P_1 and P_2
L_{in}	: Inlet flow rate of feed to the membrane [kmol/s]
L_{out}	: Outlet flow rate of retentate [kmol/s]
V_{out}	: Outlet flow rate of permeate [kmol/s]
P_1	: Feed pressure [Pa]
P_2	: Permeate pressure [Pa]
Q_i	: Permeance of component i [$\text{mol/hr m}^2 \text{ bar}$]
x	: Mole fraction in feed or residue
y'	: Local composition of the permeate
GPU	: Gas Permeation Unit
TPEC	: Total Purchased Equipment Cost [M\$]
CAPEX	: Capital Expenditures [M\$]
OPEX	: Operating Expenditures [M\$/yr]
TAC	: Total Annual Cost [M\$/yr]

References

1. Fernelius, C. W., Wittcoff, H. and Varnerin, R. E., "Ethylene: The Organic Chemical Industry's Most Important Building Block," *Journal of Chemical Education*, **56**(6), 385(1979).
2. Maddah, H. A., "Polypropylene as a Promising Plastic: A Review," *American Journal of Polymer Science*, **6**(1), 1-11(2016).
3. Aitani, A. M., "Advances in Propylene Production Routes," *Oil Gas European Magazine*, **30**(1), 36-39(2004).
4. Tian, P., Wei, Y., Ye, M., & Liu, Z., "Methanol to Olefins (MTO): from Fundamentals to Commercialization," *Acs Catalysis*, **5**(3), 1922-1938(2015).
5. Johansson, E., "Process Integration Study of Biomass-to-methanol (via gasification) and Methanol-to-olefins (MTO) Processes in an Existing Steam Cracker Plant," Master's thesis, Chalmers University of Technology, Gothenburg, Sweden (2013).
6. Stöcker, M., "Methanol-to-hydrocarbons: Catalytic Materials and Their Behavior," *Microporous and Mesoporous Materials*, **29**(1-2), 3-48(1999).
7. Safarik, D. J. and Eldridge, R. B., "Olefin/paraffin Separations by Reactive Absorption: a Review," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **37**(7), 2571-2581(1998).
8. Zimmerman, H. and Walzl, R., "Ethylene," *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*(2009).
9. Orga, A. C., Anusi, M. O., Obibuonyi, J. I. and Njoku, C. N., "Saving Energy and Tray Numbers in Ethylene-Ethane Distillation Towers by Vapor Permeation Membrane Load Sharing," *Chemical and Process Engineering Research*, **42**, 2225-0913(2016).
10. Reine, T. A. and Eldridge, R. B., "Absorption Equilibrium and Kinetics for Ethylene-ethane Separation with a Novel Solvent," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **44**(19), 7505-7510(2005).
11. Edwards, J. E., "Process Modelling Selection of Thermodynamic Methods," ChemCAD Seminar, May, Thornaby(2000).
12. Chae, H. J., Song, Y. H., Jeong, K. E., Kim, C. U. and Jeong, S. Y., "Physicochemical Characteristics of ZSM-5/SAPO-34 Composite Catalyst for MTO Reaction," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **71**(4), 600-603(2010).
13. Vu, D. V., "High Propylene Selectivity in Methanol-to-olefin Reaction Over H-ZSM-5 Catalyst Treated with Phosphoric Acid," *Journal of the Japan Petroleum Institute*, **53**(4), 232-238(2010).
14. Hadi, N., Niaei, A., Nabavi, S. R., Farzi, A. and Navaei Shirazi, M., "Development of a New Kinetic Model for Methanol to Propylene Process on Mn/H-ZSM-5 Catalyst," *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly*, **28**(1), 53-63(2014).
15. Park, J., Kim, K., Shin, J. W., Tak, K., & Park, Y. K., "Performance Study of Multistage Membrane and Hybrid Distillation Processes for Propylene/propane Separation," *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, **95**(12), 2390-2397(2017).
16. Peters, M. S., Timmerhaus, K. D., West, R. E., Timmerhaus, K., and West, R., Plant design and economics for chemical engineers, 3rd ed., McGraw-Hill, New York, (1968).