Journal of the Korea Academia-Industrial cooperation Society
Vol. 15, No. 7 pp. 4698-4706, 2014

http://dx.doi.org/10.5762/KAIS.2014.15.7.4698
ISSN 1975-4701 / eISSN 2288-4688

DME 생산공정에서 복합막을 이용한 이산화탄소 제거공정 전산모사

노상균[1*]
[1]동양대학교 생명화학공학과

A Study on Carbon Dioxide Removal Process Using Composite Membrane in DME Production Process

Sang-Gyun Noh[1*]
[1]**Department of Chemical & Biomolecular Engineering, Dong Yang University**

요 약 본 연구에서는 디메틸에테르(dimethyl ether) 생산 공정에 포함된 이산화탄소 제거공정에서 이산화탄소 제거 방법으로 복합막(composite membrane)을 사용하는 공정에 대해 공정구성과 모사를 수행하였다. 복합막은 (주)에어레인에서 제조한 PEI-PDMS(polyetherimide-polydimethyl siloxane) 복합막을 대상으로 하였으며 복합막 공정을 모델링하기 위해서 상용성 화학공정 모사기인 Invensys 사의 PRO/II with PROVISION 9.2를 사용하였다. 그리고 복합막 공정을 모사하기 위해 필요한 각 순수성분들의 투과도 상수는 (주)에어레인에서 수행한 실험 데이터를 회귀분석 하여 새롭게 결정 하였다. 결국 실험을 통해 얻은 투과도 상수와 상용성 화학공정 모사기를 활용하여 이산화탄소를 제거하기 위한 복합막 공정을 구성하고 제거에 필요한 분리막 면적과 Utility 비용을 도출하였다.

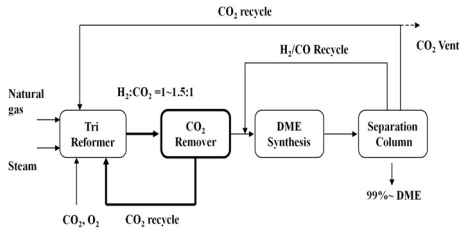
Abstract In this study, the simulation was performed for the CO removal process using a composite membrane in DME production. The composite membrane, PEI-PDMS (polyetherimide- polydimethyl siloxane) manufactured by Airrane Co. Ltd., was used in the modeling through a commercial simulation design program, PRO/II with PROVISION 9.2 by Invensys. To simulate the process, the permeability constants of each of the pure component from Airrane Co. Ltd. were determined by regression analysis from the experimental data. The required separation membrane area and utility cost in the CO removal process were obtained using a chemical process simulator and composite membrane with a compatible permeability constant.

Key Words : Carbon dioxide, Composite membrane, Dimethyl ether, Process simulation

1. 서 론

디메틸에테르(dimethyl ether, DME)는 합성가스로부터 직접합성 또는 메탄올을 탈수해서 제조하는 간접합성 방법으로 생산이 가능하다[1,2]. 그리고 DME는 물성이 액화석유가스(liquefied petroleum gas, LPG)와 유사하여 기존의 LPG 유통 인프라구조를 이용하여 저렴한 비용으로 수송용, 가정용 및 상업용으로 보급이 가능한 연료이다. Fig. 1에는 천연가스로부터 합성가스를 생산해내고 합성가스로부터 DME를 생산하는 공정의 개략도를 나타내었다. 이러한 DME 생산기술의 가장 중요한 문제 중에 하나는 공정 중에 이산화탄소의 농도를 조절하는 것이다. DME 합성 반응기로 유입되는 원료 중에 이산화탄소가 3.00 mol% 이상이 포함될 경우 DME 생산성이 급격히 떨어지는 문제가 발생된다. 그리고 8.00 mol% 이상이 포함될 경우에는 DME 생산성 저하 뿐만 아니라 미 반응된 합성가스의 유량이 증가되면서 DME 합성반응기 후단 공정인 DME 분리정제 영역에서 정상 상태를 벗어난 운전이 전개될 수 있다.

본 연구는 2013년 동양대학교 교내연구과제 연구비 지원을 통해 수행된 연구임.
*Corresponding Author : Sanggyun Noh(Dong Yang Univ.)
Tel: +82-54-630-1094 email: sgnoh@dyu.ac.kr
Received May 27, 2014 Revised (1st July 4, 2014, 2nd July 9, 2014) Accepted July 10, 2014



[Fig. 1] DME manufacture process

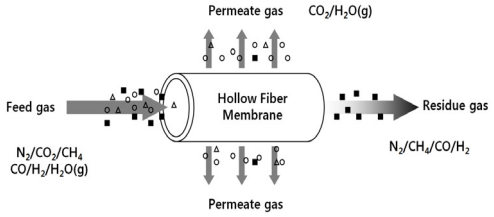
이러한 DME 생산기술의 가장 중요한 문제 중에 하나는 공정 중에 이산화탄소의 농도를 조절하는 것이다. DME 합성 반응기로 유입되는 원료 중에 이산화탄소가 3.00 mol% 이상이 포함될 경우 DME 생산성이 급격히 떨어지는 문제가 발생된다. 그리고 8.00 mol% 이상이 포함될 경우에는 DME 생산성 저하 뿐만 아니라 미 반응된 합성가스의 유량이 증가되면서 DME 합성반응기 후단 공정인 DME 분리정제 영역에서 정상 상태를 벗어난 운전이 전개될 수 있다. 따라서 삼중개질반응기(tri-reformer) 후단으로부터 나오는 생성물 중에 이산화탄소는 DME 합성 반응기로 유입되기 전에 반드시 제거되어야 한다[3,4]. 이러한 이유로 인해 삼중개질반응기(tri-reformer)에서 생성된 혼합물은 DME 합성반응기로 유입되기 전에 이산화탄소 제거공정(CO_2 removal section)에서 원료 중에 포함되어 있는 이산화탄소를 99.00% 정도 제거하게 된다.

DME 생산 공정에서 합성가스 개질 반응기를 거쳐 이산화탄소 제거 공정으로 유입되는 성분들에는 합성가스(H_2, CO)와 이산화탄소 그리고 소량의 수분과 탄화수소 성분들이 포함되어 있다. Table 1에는 일일 10 톤 DME 생산기준의 데모플랜트(demo plant)에서 이산화탄소 제거공정으로 유입되는 원료 조성 및 유량을 나타내었다. 유입되는 기체의 총 유량은 79.78 kmol/h가 되며 이 중에서 일산화탄소와 수소의 유량은 거의 1 : 1 비율로 각각 32.31 kmol/h와 35.26 kmol/h가 된다. 그리고 이산화탄소의 유량은 11.14 kmol/h로 함량은 약 13.96 mol% 가 된다. 한편, 이산화탄소 제거공정에 대한 선정은 DME 생산 플랜트 건설비용 및 운전비용에서 매우 큰 영향을 차지하며 공정의 효율성면에서도 반드시 고려해 보아야 할 문제이다. 본 연구에서는 이산화탄소 제거방법으로 복합막(composite membrane)을 사용하는 공정을 구성하고 공정모사를 통해 분리에 필요한 복합막 면적과 utility 비용을 도출하였다.

[Table 1] Feed stream information

Component	kmol/h	mol%
N_2	0.10	0.12
CH_4	0.82	1.03
CO_2	11.14	13.96
H_2	35.26	44.20
CO	32.31	40.50
H_2O	0.15	0.19
Total flow (kmol/h)	79.78	100.00
Temperature (K)	303.15	
Pressure (kPa)	6,000	

Fig. 2에는 복합막에 의한 이산화탄소가 분리되는 개념도를 나타내었다. 복합막으로 유입된 가스는 복합막을 투과하여 나가는 가스(permeate gas)와 잔류되어 나가는 가스(residue gas)로 나뉘어 분리된다. 이때 복합막에서 각 순수성분들의 투과속도는 복합막에 대한 각 순수성분들의 투과도 상수(permeation constant), 온도, 복합막의 면적 그리고 잔류가스와 투과가스에서 각성분의 부분 압력차에 의해 결정되어진다.



[Fig. 2] A schematic diagram for hollow fiber membrane

2. 이론

본 연구에서는 복합막을 사용한 이산화탄소 제거공정을 모델링하기 위해서 상용 전산모사기인 Invensys사의 PRO/II with PROVISION 9.2[5]에 내장되어 있는 분리막 모듈(membrane module)을 사용하였다. PRO/II의 분리막 모듈에서는 식 (1)과 같은 상관관계식을 통해 각 순수성분들에 대한 투과 속도를 계산한다.

$$r_i = C_i \times area \times (P_{i,res} - P_{i,perm}) \quad (1)$$

위 식(1)에서, r_i은 분리막에 대한 i성분의 투과 속도를 나타내며, C_i는 분리막에 대한 각 순수성분들의 투과 상수로써 이 값은 실험을 통해 결정되어진다. 그리고 area는 분리막의 면적을 의미하며, $P_{i,res}$와 $P_{i,perm}$는 각각 잔류가스와 투과가스에서 i성분에 대한 부분압을 의미한다. 본 연구에서는 고압에서 기상의 실제 거동을 해석하여 각 성분에 대한 정확한 부분압(P_i)을 계산하기 위하여 SRK 상태방정식[5]을 사용하였다. 식 (2)에는 SRK 상태방정식을 나타내었다.

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a\alpha}{V(V+b)} \tag{2}$$

여기서, a와 b는 각각 에너지 매개변수(energy parameter)와 사이즈 매개변수(size parameter)에 해당하는데 이는 식 (3)과 (4)와 같이 임계온도(T_c)와 임계압력(P_c)의 함수로 나타낼 수 있다.

$$a_i = 0.42747\frac{R^2 T_{ci}^2}{P_{ci}} \tag{3}$$

$$b_i = 0.08664\frac{RT_{ci}}{P_{ci}} \tag{4}$$

그리고 SRK 상태방정식에서 α(alpha)는 순수성분의 온도에 따른 증기압을 잘 추산하기 위해 만든 α함수(alpha function)인데 본 공정과 같이 수소를 다량으로 함유하고 있고, 고온 공정인 경우 SRK 상태방정식의 α계산식(5)은 실제와는 다른 상 거동을 나타내며 많은 오차를 발생시킨다. 따라서 본 연구에서는 식 (6)과 같이 Twu 등이 제안한 다른 형태의 α함수를 사용하였다. Twu가 제안한 α계산식은 SRK 상태방정식의 α계산식처럼 편심인자 앞의 계수를 모든 성분에 대해 동일한 값을 적용하는 것이 아니라 모든 성분에 대해 온도에 따른 증기압 실험데이터를 회귀분석하여 α함수에 대한 계수를 성분마다 다르게 정의하는 것이다. 이렇게 함으로써 탄화수소 계열의 기-액 상평형 추산에만 주로 이용했던 상태방정식이 비이상성이 큰 성분들 간의 상평형 추산도 가능해진다.

$$\alpha = [1+(0.48508+1.55171\omega-0.15613\omega^2)(1-T_r^{0.5})]^2 \tag{5}$$

$$\alpha = T_r^{N(M-1)}\exp\left[L\left(1-T_r^{MN}\right)\right] \tag{6}$$

위의 식 (6)에서 L, M과 N은 순수성분의 온도에 따른 증기압을 잘 추산하기 위해 각 성분마다 고유한 값으로 정의된 계수들이며 T_r은 환산온도이다. Table 2에는 PRO/II version 9.2에 내장되어있는 각각의 순수성분들에 대한 L, M과 N 값들을 나타내었다.

[Table 2] Coefficients in Twu alpha function in equation(6)

Component	L	M	N
N_2	0.1523	0.8945	2.3404
CH_4	0.5144	0.9903	1.0000
CO_2	1.2341	1.3268	0.6499
H_2	1.2528	13.2690	0.0400
CO	0.2079	0.8607	1.7188
H_2O	0.3569	0.8743	2.4807

또한 혼합물에 대해서 SRK 상태방정식을 적용하기 위하여 다음의 식 (7)에서 식 (8)과 같은 혼합규칙을 적용하였다.

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij} \tag{7}$$

$$b = \sum_i x_i b_i \tag{8}$$

$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j}(1-k_{ij}) \tag{9}$$

위 식 (9)에서 k_{ij}는 순수성분 i와 j의 각각의 에너지 매개변수(energy interaction parameter)에 대한 기하평균 값으로부터 벗어나는 편차를 보정하기 위해서 도입된 이성분계 상호작용 매개변수(binary interaction parameter)이다. 이성분계 상호작용 매개변수 값인 k_{ij}는 기액 상평형 실험 데이터를 회귀 분석하여 결정할 수 있다. 본 연구에서는 PRO/II version 9.2에 내장되어 있는 이성분계 상호작용 매개변수를 사용하였다. Table 3에는 본 연구에서 사용되어진 SRK 상태방정식의 이성분계 상호작용 매개변수 k_{ij}값을 나타내었다.

[Table 3] SRK EOS binary interaction parameter

i	j	k_{ij}
N_2	CH_4	0.0300
N_2	CO_2	-0.0300
N_2	H_2	0.0233
N_2	CO	0.0400
N_2	H_2O	0.5300
CH_4	CO_2	0.0933
CH_4	H_2	-0.0200
CH_4	CO	0.0322
CH_4	H_2O	0.5200
CO_2	H_2	-0.3426
CO_2	CO	0.0500
CO_2	H_2O	0.2300
H_2	CO	0.0400
H_2	H_2O	0.4000
CO	H_2O	0.2000

3. 중공사 복합막의 순수 기체투과도

본 연구에서는 이산화탄소를 제거하기 위해 사용하는 복합막으로 폴리에테르이미드-폴리디메틸 실옥산(polyetherimide-polydimethyl siloxane, PEI-PDMS) 복합막을 사용하였다. PEI-PDMS 복합막은 (주)에어레인에서 제조한 것으로 PEI (SABIC의 Ultem®1000)를 사용하여 상전이 공법으로 제조된 중공사형 지지체 분리막에 합성가스(H_2, CO)의 투과도를 줄이고 이산화탄소의 투과도를 높이기 위하여 PDMS (Sylgard 184)를 코팅한 복합막이다[7,8].

4. 분리막을 이용한 CO_2 제거공정 전산모사

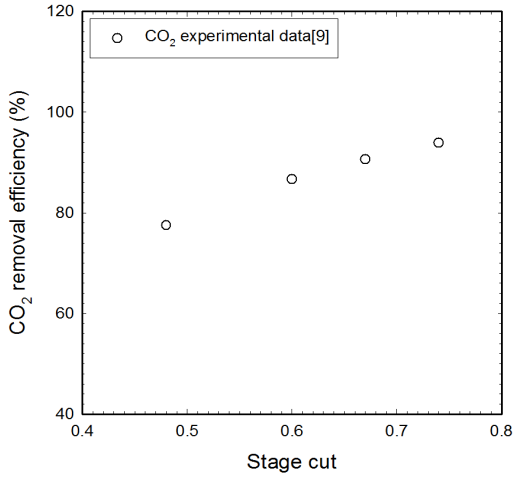
4.1 매개변수 도출 및 검증

본 연구에서는 PEI-PDMS 복합막에 대한 각 성분들의 투과도 상수(C_i)를 결정하기 위해서 문헌조사를 통해 복합막에 대한 기체 투과 실험 데이터를 확보하였다. (주)에어레인에서는 논문[9]을 통해 PEI-PDMS 복합막에 대한 각 순수 성분들의 투과도 실험 결과를 나타내었다.

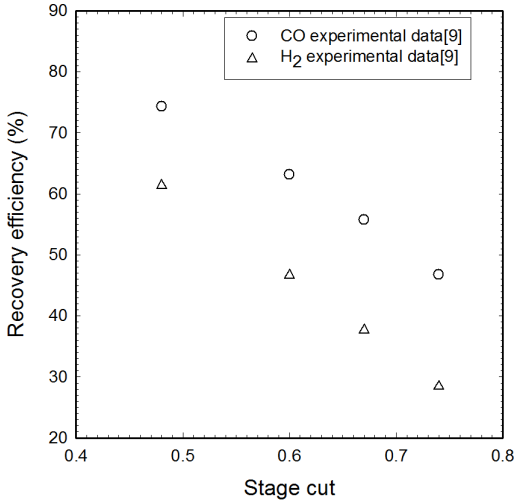
Fig. 3는 25℃, 0.5 MPa에서 stage cut에 따른 CO_2의 제거율에 대한 실험 결과를 나타내었다. 여기서 말하는 stage cut은 식 (10)와 같이 표현되는 것으로 PEI-PDMS 복합막으로 유입되는 원료가스의 유량대비 복합막을 투과하여 나가는 투과가스의 유량 비를 의미한다.

$$stage\ cut = \frac{\text{투과가스의 유량}}{\text{원료가스의 유량}} \tag{10}$$

Fig. 3을 보면 stage cut이 증가할수록 이산화탄소의 제거율이 점점 증가하는 것을 볼 수 있다. 이러한 경향을 보이는 이유는 원료의 유량이 감소할수록 원료의 유속이 낮아지고 복합막에서 이산화탄소의 체류시간은 증가하기 때문이다. 하지만 Fig. 4를 보면 체류시간이 증가함에 따라 복합막에서 투과되는 합성가스 성분들(CO, H_2)의 양도 함께 증가하기 때문에 합성가스의 회수율은 감소하는 경향을 보인다.



[Fig. 3] The effect of stage cut on CO_2 removal efficiency(0.5 MPa, 25℃, airrane co. Ltd).



[Fig. 4] The effect of stage cut on CO, H_2 recovery efficiency(0.5 MPa, 25℃, airrane co. Ltd).

본 연구에서는 식(11)과 같은 목적함수를 사용하는 회귀분석을 통해 각 순수성분들에 대한 투과도 상수를 도출하였다. 식(11)은 실험을 통해 얻은 각 성분들의 투과조성(y_j^{exp})과 계산을 통해 얻은 각 성분들의 투과조성(y_j^{cal})의 오차율이 최소가 되는 투과도 상수를 찾는 목적함수이다. 이렇게 결정된 각 성분들의 투과도 상수는 Table 4에 나타내었다.

$$F=\sum_{j=1}^{N}\left(\frac{y_j^{exp}-y_j^{cal}}{y_j^{exp}}\right)^2 \quad (11)$$

여기서, y는 permeate concentration을 나타낸다.

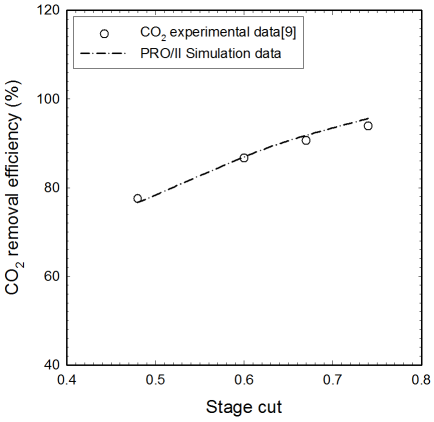
[Table 4] Gas permeation constant of PEI-PDMS composite membrane

Component	Permeation constant ($cm^3/cm^2 \cdot sec \cdot mmHg$)
C_{N_2}	2.820×10^{-6}
C_{CH_4}	9.470×10^{-6}
C_{CO_2}	3.545×10^{-5}
C_{H_2}	6.780×10^{-6}
C_{CO}	3.750×10^{-6}
C_{H_2O}	1.013×10^{-6}

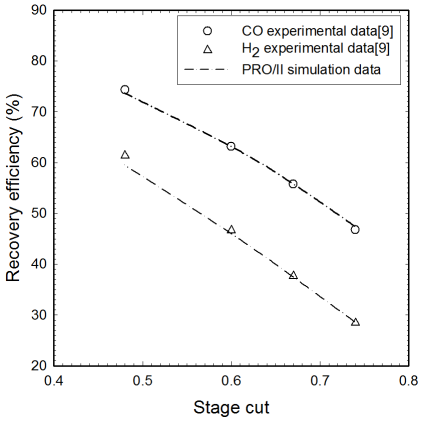
한편 Table 4에 나타낸 각 성분들의 투과도 상수는 PRO/II 분리막 모듈(membrane module)의 매개변수로 내장하였다. 그리고 PRO/II 분리막 모듈을 사용하여 추산한 값과 문헌[9]을 통해 찾은 실험값을 비교함으로써 본 연구에서 도출한 투과도 상수(C_i) 값에 대한 정확성을 확인하였다. 투과도 상수에 대한 정확성은 AAD(absolute average deviation)(%)를 통해 나타내었다. AAD(%)는 아래 식 (12)와 같이 동일한 stage cut에서 투과도(transmittance)에 대한 실험값과 추산 값 사이의 편차의 합에 대한 AAD%를 나타낸 것이다.

$$AAD(\%)=\left[\sum_{j=1}^{N}\left|\frac{t_j^{exp}-t_j^{cal}}{t_j^{exp}}\right|/N\right]\times 100 \quad (12)$$

Fig. 5를 보면 stage cut에 따른 CO_2의 제거율에 대해서 전산모사를 통해 추산한 값이 논문[9]에서 나타낸 실험값을 비교적 근사한 차이로 추산해 내는 것을 볼 수 있다. 이때 AAD(%)는 1.22%로 계산되었다. 마찬가지로 Fig. 6에는 25℃, 0.5 MPa에서 stage cut에 따른 합성가스 성분들(CO와 H_2)의 회수율에 대한 실험 결과와 전산모사 결과를 비교한 그래프를 나타내었다. 그 결과 CO_2의 경우와 마찬가지로 전산 모사를 통해 추산한 값이 실험값을 비교적 잘 추산해내는 것을 알 수 있다. 이때 ADD(%)는 CO의 경우 0.66% 이었으며 CO의 경우는 1.34%로 계산되었다. 따라서 PEI-PDMS 복합막의 기체투과 특성을 해석하기 위한 PRO/II 분리막 모듈의 매개변수가 비교적 정확한 값으로 내장되었다는 것을 알 수 있다.



[Fig. 5] Correlation between CO_2 experimental data and PRO/II simulation data through the effect of stage cut on CO_2 removal efficiency(0.5 MPa, 25℃)

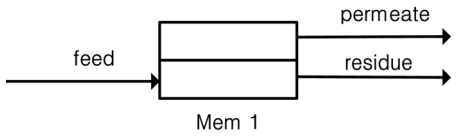


[Fig. 6] Correlation between CO, H_2 experimental data and PRO/II simulation data through the effect of stage cut on CO, H_2 recovery efficiency(0.5 MPa, 25℃)

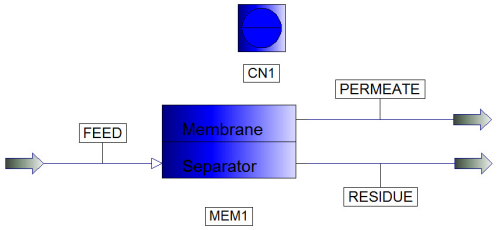
4.2 복합막 공정의 전산모사

일일 10 ton DME 생산기준의 데모플랜트(Demo Plant)에서 CO_2 제거 공정으로 유입되는 원료를 Table 1에 나타내었다.

본 연구에서는 이러한 원료 가스 중에 포함된 CO_2를 투과가스(permeate gas)를 통해 원료대비 99.00% 제거하고, 잔류가스(residue gas)로는 합성가스(CO, H_2)의 회수율이 원료대비 98.00% 이상이 되도록 하는 복합막 공정을 구성하였다. 이를 위해 우선 1단 복합막 공정을 구성하였다. Fig. 7에는 1단 복합막 공정에 대한 개략도를 나타냈으며 Fig. 8에는 1단 복합막 공정을 PRO/II로 모사한 화면을 나타내었다. 그리고 Table 5에는 PRO/II 전산모사 결과를 요약해서 나타내었다. Table 5를 보면 1단 복합막 공정을 통해 이산화탄소를 99.00%제거하기 위해 필요한 분리막 면적은 148.60 m^2이고 이때 stage cut은 0.78 이었다. 또한 잔류(residue)가스에서 이산화탄소를 원료대비 99.00% 제거할 때 일산화탄소의 회수율은 34.73%이고, 수소의 회수율은 16.46%로써 합성가스 회수효율이 매우 낮음을 알 수 있다. 이것은 복합막이 CO_2 만을 투과시키는 것이 아니라 투과 속도에 따라 일부 합성가스 성분들도 함께 투과시키기 때문이다. 그러므로 이산화탄소와 함께 투과된 합성가스를 복합막 전단으로 재순환 시켜서 다시 분리할 수 있도록 하는 다단 복합막 공정 구성이 필요하다. 따라서 2단 이상의 분리막 공정을 구성해 가면서 공정모사를 통해 DME 공정에서의 분리조건을 만족시키는 분리막 공정을 구성하였다.



[Fig. 7] A schematic diagram for one stage-membrane process

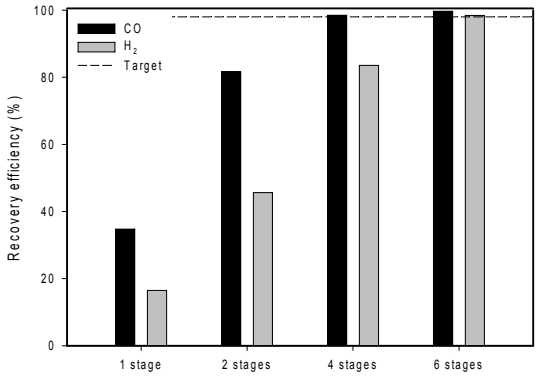


[Fig. 8] Flow sheet for one stage-membrane process using PRO/II

[Table 5] Components recovery efficiency in one stage-membrane

Item	Result
CO_2 removal efficiency(%)	99.00
CO recovery efficiency (%)	34.73
H_2 recovery efficiency(%)	16.46
Stage cut (permeate flow rate/feed flow rate)	0.78
Membrane area(m^2)	148.60

Fig. 9에는 1단, 2단, 4단 그리고 6단 복합막 공정에 대해서 CO_2를 원료대비 99.00%제거 했을 때, 합성가스(CO, H_2)의 회수율 결과를 비교하여 나타내었다. Fig. 9를 보면 복합막을 6단 공정으로 구성하였을 때 수소의 회수율은 98.42%이고 일산화탄소 회수율은 99.68%로 원하는 합성가스의 회수율을 얻을 수 있는 것으로 나타났다. 따라서 본 연구에서는 6단 복합막 공정으로 구성하였다.



[Fig. 9] Recovery efficiency for syngas(CO, H_2) various stage of membrane process(at CO_2 removal efficiency is 99.00%)

그리고 각 복합막을 거치면서 대기압으로 낮아진 가스압력을 다시 승압시키기 위해서 필요한 압축공정을 설계하였다. 이때 압축기의 소요 동력을 줄이기 위해서 중간 압력을 최적화시키면서 3단으로 압축공정으로 설계하였다. 압축비는 Himmelbrua[7]식(13)을 통해 결정하였다. Himmelbrua식에 의하면 첫 번째 압축비와 두 번째 압축비가 같을 때 총 소요 동력이 최소가 된다는 것을 알 수 있다.

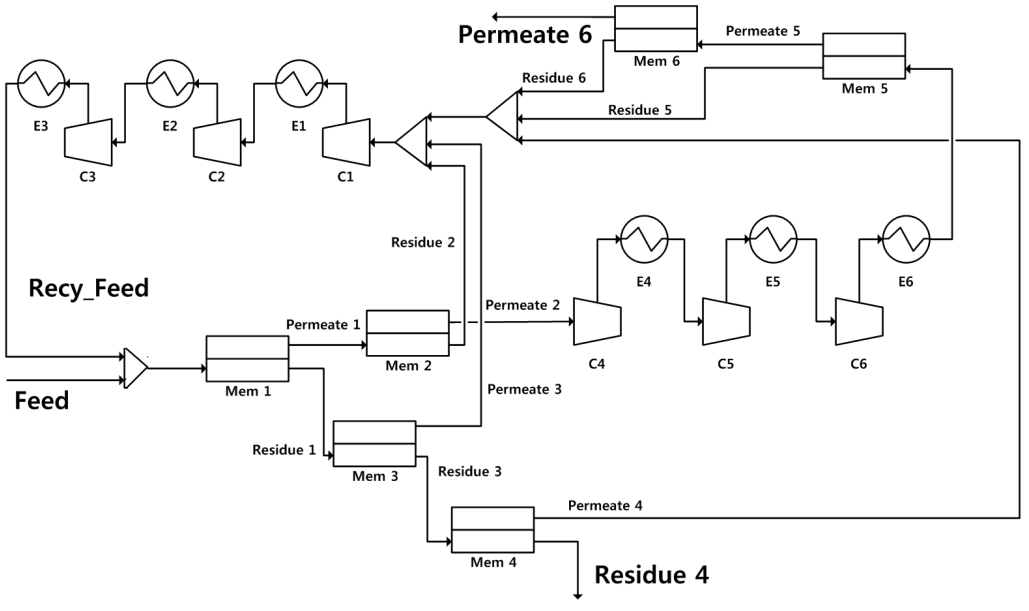
$$\left(\frac{P_d}{P_s}\right)^{1/n} = \text{compression ratio} \quad (13)$$

여기서 P_d은 discharge pressure, P_s은 suction pressure 이고 n은 stage의 개수를 나타낸다.

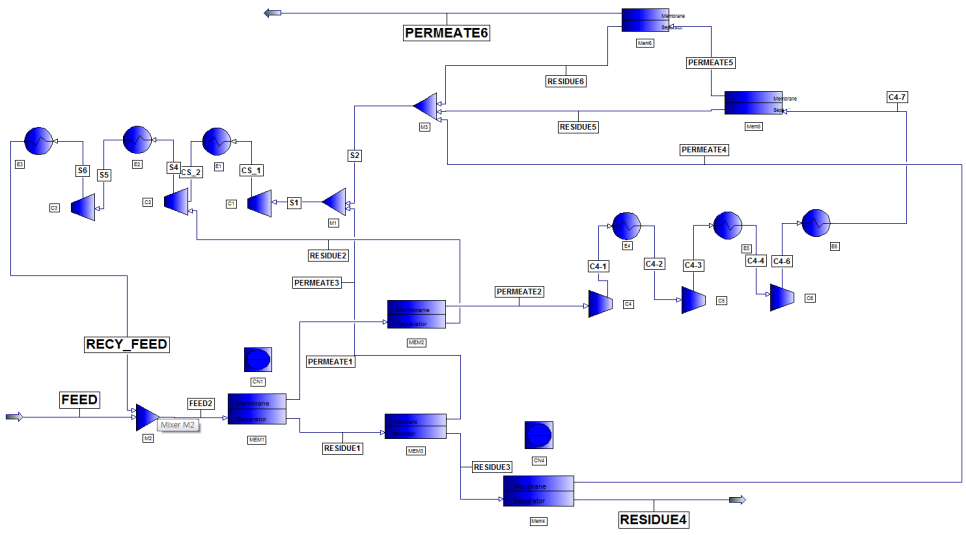
Fig. 10에는 본 연구를 통해 개발되어진 6단 복합막 공정의 개략도를 나타내었으며 Fig. 11에는 이 공정을 PRO/II로 모사한 화면을 나타내었다. 그리고 Table 6 에는 주요 스트림에 대한 물질수지 결과를 나타내었다. Table 6를 살펴보면 6번 복합막(Mem 6)의 투과가스(PERMEATE 6)를 통해 CO_2가 원료대비 99.00% 제거되어 나가고 5번 분리막(Mem 5)의 잔류가스(RESIDUE 4)에서는 수소가 원료대비 98.42%, 일산화탄소는 99.68%로 회수되는 것을 알 수 있다.

5. 결론

본 연구에서는 PEI-PDMS 복합막을 사용하여 일일 10톤 DME생산 공정 중에 합성가스 개질반응기 후단에서 나오는 이산화탄소를 원료대비 99.00% 제거하는 공정을 모델링 하였다. 공정 모델링을 위해 Invensys 사의 PRO/II with PROVISION 9.2에 내장된 분리막 모듈(membrane module)을 사용하였으며, 각 순수성분들의 투과도 상수는 (주)에어레인에서 수행한 실험 데이터[9]를 회귀분석하여 PRO/II 분리막 모듈에 필요한 매개변수를 결정하였다. 그리고 결정한 투과도상수의 정확성은 실험 데이터와의 비교를 통해 검증하였다. 그리고 검증된 투과도 상수와 공정모사를 통해 DME 공정에서의 분리조건을 만족시키는 분리막 공정을 구성하였다. 그 결과 6단 복합막 공정으로 구성되었으며 이때 잔류가스(residue gas)에서 이산화탄소의 제거율은 99.00% 이고, CO의 회수율은 99.98%, H_2의 회수율은 98.42%이었다. 그리고 이때 필요한 복합막 공정의 유틸리티 소모량과 분리막의 면적에 대한 결과는 Table 7에 나타내었다. Table 7을 보면 분리를 위해 필요한 전체 복합막의 면적은 1,714.94 m^2 이었으며 압축기에서 소요되는 소요동력은 2,945.59 kW가 되었다. 그리고 이때 사용되는 냉각수의 유량은 약 269.63 ton/hr로 계산되었다. 이러한 결과는 DME 생산 공정에서 이산화탄소 제거공정으로 가장 적절한 공정을 선택하는데 있어 멤브레인 선정에 대한 검토 자료가 될 수 있을 것으로 사료된다.



[Fig. 10] Flow sheet for six stage-membrane process



[Fig. 11] Flow sheet for six stage-membrane process using PRO/II

[Table 6] Heat and material balance for main streams of six stage-membrane process

Stream name Stream description	FEED feed gas		RECY_FEED recycle feed		PERMEATE6 permeate gas		RESIDUE4 residue gas	
Phase	Mixed		Mixed		Vapor		Vapor	
Temperature (℃)	30.00		50.00		50.00		47.57	
Pressure (kPa)	6,000.00		6,000.00		10.00		6,000.00	
Total flow rate (kmol/hr)	79.78		621.12		11.89		67.89	
Comp. rates (kmol/hr)	kmol/hr	mol%	kmol/hr	mol%	kmol/hr	mol%	kmol/hr	mol%
N_2	0.10	0.12	0.11	0.02	0.00	0.00	0.10	0.14
CH_4	0.82	1.03	9.46	1.52	0.05	0.40	0.77	1.14
CO_2	11.14	13.96	360.13	57.98	11.03	92.76	0.11	0.16
H_2	35.26	44.20	189.40	30.49	0.56	4.71	34.70	51.11
CO	32.31	40.50	59.10	9.51	0.10	0.86	32.21	47.44
H_2O	0.15	0.19	2.92	0.47	0.15	1.27	0.00	0.00
Total	**79.78**	**100.00**	**621.12**	**100.00**	**11.89**	**100.00**	**67.89**	**100.00**

[Table 7] Simulation results summary for six stage-membrane process

Column	Result
CO_2 removal efficiency[a] (%)	99.00
CO recovery efficiency[b] (%)	99.68
H_2 recovery efficiency[c] (%)	98.42
Stage cut	0.10
Membrane total area (m^2)	1,714.94
Total compressor power consumption, (η=0.7) (kW)	2,945.59
Total heat duty of side cooler ($\times 10^6$ kcal/hr)	2.6963
Cooling water supply (K)	303.15
Cooling water return (K)	313.15
Cooling water consumption (kg/hr)	269,626.4

a: (amounts of CO_2 in permeate gas/amounts of CO_2 in feed) × 100%
b: (amounts of CO in residue gas/amounts of CO_2 in feed gas) × 100%
c: (amounts of H_2 in residue gas/amounts of CO_2 in feed gas) × 100%

사용기호

T : absolute temperature
P : pressure
R : gas constant
V : total volume
u : molar volume
a : energy parameter
b : size parameter
T_c : critical temperature
P_c : critical pressure
T_r : reduced temperature
Z : compressibility factor
K_{ij} : binary interaction parameter
N, M, and L : coefficients in alpha function
C_i : permeation constant for component i
x_i, y_i : mole fraction of component i for liquid and vapor phase, respectively
a_{ij} : energy parameter for component i and j
b_i : size parameter for component i
f : fugacity
P_s : compressor suction pressure
P_d : compressor discharge pressure

그리스 문자

α : alpha function
ω : acentric factor
ϕ : fugacity coefficient
η : compressor efficiency

References

[1] Semelsberger, T. A., Borup, R. L., and Greene, H. L., "Dimethyl Ether (DME) as an Alternative Fuel," *Journal of Power Sources*, **156**(2), 497-511 (2006).
DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.05.082

[2] Arcoumanis, C., Bae, C., Crookes, R., and Kinoshita, E., "The Potential of Dimethylether (DME) as an Alternative Fuel for Compression-ignition Engines: A Review," *Fuel*, **87**(7), 1014-1030 (2008).
DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2007.06.007

[3] Choi, C. W., Cho, W. I., Baek, Y. S., and Row K. H., "Experimental Study on the Synthesis of Dimethyl Ether," *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **17**(2), 125-131, (2006).

[4] Mo, Y. G., Cho, W. I., and Baek, Y. S., "Development of Direct DME Synthesis Process," *J. Korean Institute of Gas.*, **14**(3), 41-45, (2010).

[5] Soave, G., "Equilibrium Constants from a Modified Redlich-Kwong Equation of State," *Chem. Eng. Sci.*, **27**(6), 1197-1203, (1972).
DOI: http://dx.doi.org/10.1016/0009-2509(72)80096-4

[6] Twu, C. H., Bluck, D., Cunningham, J. R., and Coon, J. E., "A Cubic Equation of State with a New Alpha Function and New Mixing Rule," *Fluid Phase Equil.*, **69**(10), 33-50, (1991).
DOI: http://dx.doi.org/10.1016/0378-3812(91)90024-2

[7] Kim, S. J., Lee, C. S., Koh, H. C., Ha, S. Y., Nam, S. Y., Rhim, J. W., and Choi, W. M., "Solvent Resistance and Gas Permeation Property of PEI-PDMS Hollow Fiber Composite Membrane for Separation and Recovery of VOCs," *Membrane Journal*, **22**(1), 54-61 (2012).

[8] J. Phattaranawik, R. Jiraratananon, and A. G. Fane, "Effect of pore size distribution and air flux on mass transport in direct contact membrane distillation", *J. Membr. Sci.*, **215**, 75 (2003).
DOI: http://dx.doi.org/10.1016/S0376-7388(02)00603-8

[9] J. T. Chung, C. H. Lee, H. C. Joh, S. Y. Ha, S. Y. Nam, W. J. Jo, and Y. S. Baek, "Polymeric Membrane Modules for Substituting the CO2 Absorption Column in the DME Plant Process" Membrane Journal, 22(2), 142-154 (2012).

노 상 균(Sanggyun Noh) **[정회원]**

- 1984년 2월 : 경북대학교 자연과학대학 화학과 (이학사)
- 1986년 2월 : 경북대학교 대학원 화학과 (이학석사)
- 1995년 2월 : 경북대학교 대학원 화학과 (이학박사)
- 1998년 8월 ~ 1999년 2월 : 미국 University of California, Berkeley 화학과 교환교수
- 1995년 9월 ~ 현재 : 동양대학교 생명화학공학과 교수

<관심분야>
정밀화학, 유기합성