

## LNG Boil-off gas로부터 고순도 메탄가스 분리

송택용, 이영철, 백영순, 김종남\*  
한국가스공사 연구개발원, 에너지기술연구원\*

### Separation of High Purity Methane from LNG Boil-off Gas

Taek-Yong Song, Young-Chul Lee, Young-Soon Baek, Jong-Nam Kim\*  
Korea Gas Corporation, Korea Institute of Energy Research\*

#### 1. 서론

한국가스공사의 LNG 생산기지의 LNG 저장탱크 내에서 LNG가 기화되어 boil-off gas가 자연적으로 발생한다. 천연가스의 조성은 메탄이 약 90%에 질소는 0.5% 미만의 작은 함량을 가지며 에탄, 프로판, 부탄 등의 탄화수소로 이루어져 있다. 질소의 끓는점은  $-196^{\circ}\text{C}$ 로 메탄의 끓는점인  $-162^{\circ}\text{C}$ 보다도 낮아 질소가 가장 잘 기화되기 때문에 boil-off gas의 함량은 질소가 약 1.7%에 이르고 나머지는 메탄이 약 98%, 그리고 에탄이 0.3% 수준의 낮은 함량을 가진다. boil-off gas 발생량은 외부로부터의 열유입량과 하역, 송출 등의 운전조건 변화에 따라 달라진다. boil-off gas는 압축하여 다시 액화시키고 있다. boil-off gas의 조성중 메탄함량이 약 98%로 천연가스에 비해 아주 높다는 점에 착안하여 고순도 메탄을 얻기 위한 연구를 수행하였다. 또한 천연가스로부터 직접 메탄을 분리하는 공정에 대한 검토도 이루어졌다.

#### 2. 이론

분자체탄소 5A (Takeda Co.), 일반 활성탄(PCB, Calgon Carbon Co.), 그리고 표면적이 아주 큰 Maxsorb activated carbon 흡착제의 경우 질소보다 메탄 성분을 더 많이 흡착하며, 두 성분이 메탄과 질소 성분에 대해서 어느 정도 선택성을 보이고 있지만 소량의 질소를 제거하는 데는 적합하지 않았다.[1,2,3]

Zeolite 4A, Zeolite 5A, Zeolite X, 그리고 ZSM-5 흡착제도 탄소 흡착제의 경우와 같이 질소보다 메탄 성분을 더 많이 흡착하며, 두 성분이 메탄과 질소 성분에 대해서 어느 정도 선택성을 보이고 있지만 역시 소량의 질소 제거에는 적합하지 않았다. [3,4,5]

그밖에 Zeolite X, Zeolite Y, Alumina, Silicalite 그리고 실리카겔 등에 대해서도 질소의 흡착량이 메탄 흡착량보다 더 적었으며, 메탄/질소 분리를 위해서는 적합하지 않은 흡착제로 조사되었다.

최근에 Engelhard Co.는 ETS-4라는 titanasilicate를 개발하였으며, 이 titanasilicate를  $\text{Sr}^{2+}$  혹은  $\text{Ba}^{2+}$  등으로 이온교환한 물질이 메탄과 질소를 분리하기 위한 신물질로 연구되고 있다[6,7]. 이러한 물질 역시 메탄과 질소의 운동직경(kinetic diameter)이 다르다는 것을 이용하는 것이다. 참고로 메탄의 운동직경은  $3.80\text{\AA}$  이며, 질소의 운동직경은  $3.64\text{\AA}$  이다[8]. 아직 상용화되지는 않았으며, 현재 기계적 강도와 흡착/탈착속도를 개선하는 연구를 진행하는 것으로 알려져 있다. 본 신물질은 조만간 질소를 포함한 천연가스로부터 메탄성분을 농축하는 흡착제 등으로 활용될 것으로 예상된다[9].

문헌조사를 통하여 이온교환된 Clinoptilolite의 메탄 및 질소의 흡착 특성을 살펴보면, 1990년에 Chao는 여러 산지의 천연 Clinoptilolite를 사용하여,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  그리고

이러한 혼합이온들의 교환과정을 거침으로써 질소선택성 흡착제를 개발하여 특허등록하였다 [10]. Mg-Clinoptilolite가 분자체효과에 의해서 가장 우수한 것으로 보고되었다. 하지만 어느 산지의 천연 Clinoptilolite가 가장 효과적인지가 명시되어 있지 않으며, 이온교환 절차와 온도 등과 여타 처리조건들이 구체적으로 제시되어 있지 않다. Yang 등[11]은 천연 Clinoptilolite에 대해  $Ca^{2+}$ ,  $Na^+$  그리고  $Mg^{2+}$  등으로 이온교환함으로써 Clinoptilolite의 구조와 이온의 location 차원에서 해석을 시도하였다. 그 결과에 의하면, 이온교환된  $Ca^{2+}$ 와  $Na^+$ 에 의해 eight-member ring channel을 아주 효과적으로 차단하는 반면, 이온교환된  $Mg^{2+}$ 는 ten-member ring channel을 완전히 차단하는 것으로 해석하였다. Yang 등에 의하면 메탄에 대한 질소의 평형선택도는 Ca-Clinoptilolite가 Mg-Clinoptilolite 보다 좋지만, 짧은 흡착 시간내에서의 흡착속도비(kinetic selectivity)는 Mg-Clinoptilolite가 더 좋은 결과를 보였다 (Fig. 9 참조). Aguilar-Armenta 등[12,13]은 천연 Clinoptilolite를  $Na^+$ ,  $K^+$  그리고  $Ca^{2+}$ 로 이온교환한 흡착제 대해 질소와 메탄의 흡착속도 및 평형량을 부피법으로 측정하였다. 그들 도 세 가지 흡착제중에서 Ca-Clinoptilolite가 메탄으로부터 질소를 선택적으로 흡착제거 할 경우에 가장 좋은 것으로 발표하였다. 하지만 Mg-Clinoptilolite에 대한 결과는 제시하지 않았다. Koubelos 등[14]은  $Ca^{2+}$  이 이온교환된 천연 Clinoptilolite와 합성 Clinoptilolite에 대한 결과를 발표하였다.  $Ca^{2+}$ 으로 이온교환된 Clinoptilolite가 더 좋은 질소선택성을 보이며, 속도와 평형 측면에서 볼 때 온도가 낮을수록 분리효과가 더 좋게 나타났다.(Fig. 1 참조).

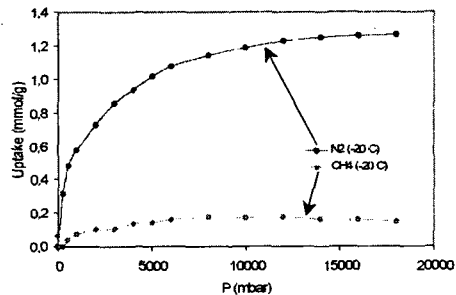


Fig. 1. Adsorption isotherms of N<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> on Ca-synthetic Clinoptilolite at 253K [14]

### 3. 실험

저온 과과 실험에 사용된 장치를 Fig. 2에 나타내었다. 흡착탑은 내경 2.46cm, 높이 100cm 인 STS 316 파이프를 사용하였고, 흡착제 층의 온도를 측정할 수 있게 T-type thermocouple을 다섯 지점에 설치하였다.

온도는 253K에서 운전할 수 있도록 설계되었다. 흡착반응기 외부와 MFC 후단의 가스라인을 냉매 재킷으로 감싸 저온을 유지할 수 있게 하였고, 단열처리 하였다. 냉매로는 50% 에틸렌글리콜을 사용하였다. 온도조절은 2개의 밸브로 유로를 변경시키고, 냉매 재킷에 열선을 설치하여 온도를 정밀하게 제어할 수 있게 하였다. 이 열선은 탈착시에 온도를 올리는 데에도 사용하였다. 원료 가스의 유량은 Mass flow controller를 이용하여 조절하였으며 내부의 압력을 조절하기 위하여 출구 쪽에 back pressure regulator를 설치하였다. 유량, 압력, 온도 등 모든 데이터는 실시간으로 컴퓨터에 저장되며, 반응기 온도 내부압력등도 컴퓨터에서 제어하였다.

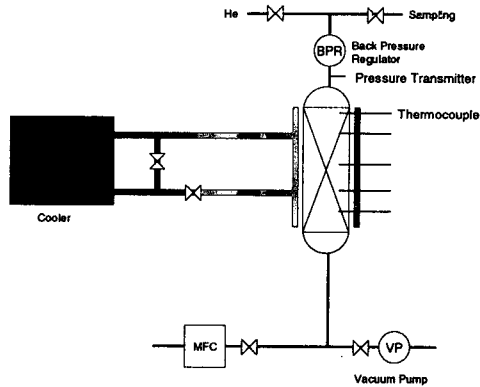


Fig. 2. 저온 파과 실험장치

#### 4. 결과 및 고찰

Fig. 3에는 Ca 이온교환한 Clinoptilolite 흡착제로 파과실험한 결과를 나타내었다. 자료조사 결과 Ca-Clinoptilolite가 저온(253K)에서의 분리효율이 높은 것으로 나타났기 때문에 온도에 따른 파과실험을 수행하였다.

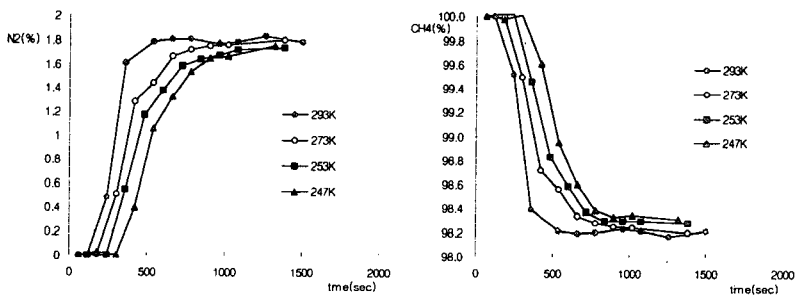


Fig. 3. 온도 변화에 따른 메탄/질소 가스 파과곡선  
(흡착제 : Ca-Clinoptilolite, 압력 : 333kPa, boil-off gas유량 : 670ml/min)

상온에 비해 저온에서 흡착용량이 증가하여 파과곡선이 오른쪽으로 이동하는 것을 알 수 있었다. 저온에서 어느 정도 흡착용량이 증가하는 하였지만 Ca-Clinoptilolite 역시 질소-메탄을 분리하기에는 낮은 분리효율을 보였다.

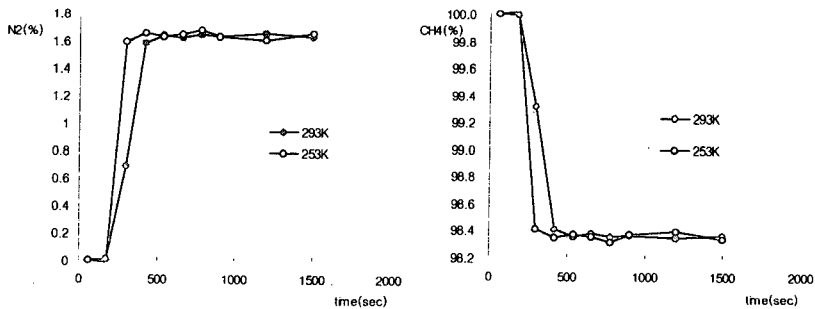


Fig. 4. 메탄/질소 가스 파과곡선 (흡착제 : Zeolite 4A, boil-off gas유량 : 333ml/min)

Fig. 4의 Zeolite 4A 파과실험 결과와 비교하면 Zeolite 4A의 경우에는 저온과 상온에서 파과곡선이 크게 차이가 나지 않는 것을 볼 수 있다. 이는 흡착반응은 일반적으로 발열반응이기 때문에 흡착평형만을 고려할 때에는 저온일수록 흡착평형상수가 커져서 흡착이 잘 일어나게 되겠지만, 가스의 온도가 낮아지게 되면 분자의 운동에너지가 낮아져 상대적으로 흡착제와 반응할 확률이 낮아지게 되므로, 이 두가지 효과가 상쇄되기 때문일 것으로 판단된다.

Clinoptilolite의 경우에는 흡착으로 인한 효과가 더 우세하여 저온에서 상대적으로 좋은 분리효율을 보이는 것으로 보인다.

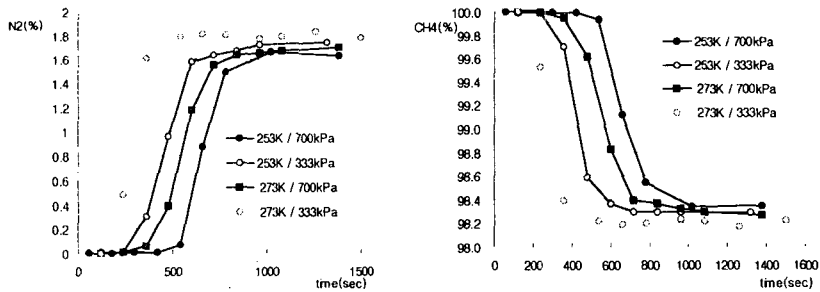


Fig. 5. 압력 변화에 따른 메탄/질소 가스 파과곡선 (흡착제 : Ca-Clinoptilolite, boil-off gas유량 : 670ml/min)

Fig. 5는 7기압까지 압력을 올려서 테스트한 결과이며 압력을 높일수록 곡선이 전체적으로 오른쪽으로 이동하는 것을 볼 수 있었다. 그리고 333kPa에서 700kPa일때보다 곡선의 기울기가 큰 것으로 더 분리효율이 좋은 것으로 판단된다. 또한 333kPa에서의 질소흡착량을 계산해 보면 약 0.045mmol/g이다. Koubelos 등[14]에 의하면 253K에서 Ca 이온교환된 Clinoptilolite로 실험한 결과에서는 질소흡착량이 333kPa일 때 약 0.9mmol/g 정도로 약 20배 정도 높은 값이다(Fig. 1). Clinoptilolite가 합성을 통해 제조하는 것이 아니고 자연에서 채취된 것을 사용하기 때문에 산지별로 물성의 차이가 나며, Fig. 10에 사용된 Clinoptilolite의 BET값은 146m<sup>2</sup>/g으로 본실험에 사용한 BET값 40m<sup>2</sup>/g 보다 높은 값을 가졌다. 따라서 Clinoptilolite 자체의 물성이 동일하지 않았으며, Fig. 1에서와 같이 질소의 흡착량이 크고 메탄과의 흡착량이 차이가 나는 우수한 효율을 보이면 분리공정의 상용화도 가능하리라 판단된다.

Fig. 6은 유량을 증가시켜 파과곡선의 변화를 본 것으로 높은 1340ml/min에서의 파과곡선이 670ml/min에서의 곡선보다 기울기가 높은 것으로부터 더 분리효율이 좋은 조건임을 알 수 있으며 분리에 최적인 유속은 보충실험이나 공정모사를 통해 그 값을 결정할 수 있다.

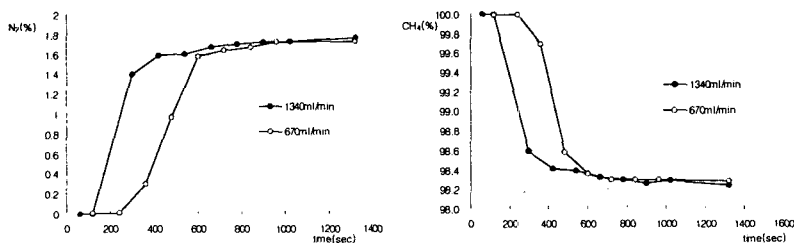


Fig. 6. 유량 변화에 따른 메탄/질소 가스 파과곡선 (흡착제 : Ca-Clinoptilolite, 온도 : 253K)

앞서 살펴본 바와 같이 boil-off gas 중의 메탄 농도가 98% 정도로 높기는 하지만 메탄과 질소를 흡착제를 사용하여 분리할 경우 분리효율이 높지 않음을 알 수 있었다. 천연가스중에는 메탄의 농도가 90% 수준으로 boil-off gas에 비해 상대적으로 낮지만 질소의 농도가 아주 낮아서 오히려 고순도 메탄을 분리해 내기 쉬운 것이라는 생각으로 천연가스에서 직접 메탄을 분리해 내는 방법을 시도해 보았다.

실험은 앞서 boil-off gas 파과실험과 동일한 장치에서 동일한 방법으로 수행하였다. 흡착제는 CALGON사의 C30 가스분리용 활성탄을 사용하였다. clinoptilolite보다 흡착용량이 커서 높은 유량으로 실험을 수행하였다.

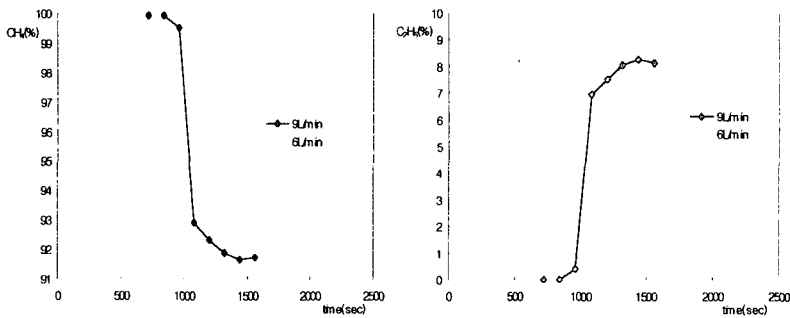


Fig. 7. 천연가스 파과곡선(II) (압력 : 333kPa, 온도 : 293K)

Fig. 7에 6l/min, 9l/min 조건에서 파과실험한 결과를 나타내었다. 실험에 사용한 흡착제는 420g으로 적은 양이었지만, 활성탄계열의 흡착제이기 때문에 흡착용량이 매우 커서 6l/min의 높은 유량에도 22분까지 99.9% 이상의 메탄만이 검출되었으며 22분 후부터 에탄가스가 나오기 시작하였다. 6l/min 유속조건에서 80분후부터는 프로판도 검출되었다. 3시간까지 흘려도 에탄, 프로판까지만 검출되었다. 12l/min에서는 유속이 너무 높아 바로 메탄과 질소가스가 흡착되지 않고 나오기 시작하였다.

위의 결과로 보아 boil-off gas의 질소를 제거하는 것 보다 훨씬 더 좋은 효율을 보이는 것으로 판단된다. 또한 6l/min 유속에서 파과곡선의 기울기가 더 완만해지는 것으로부터 9l/min에서의 분리효율이 더 좋은 것으로 판단된다.

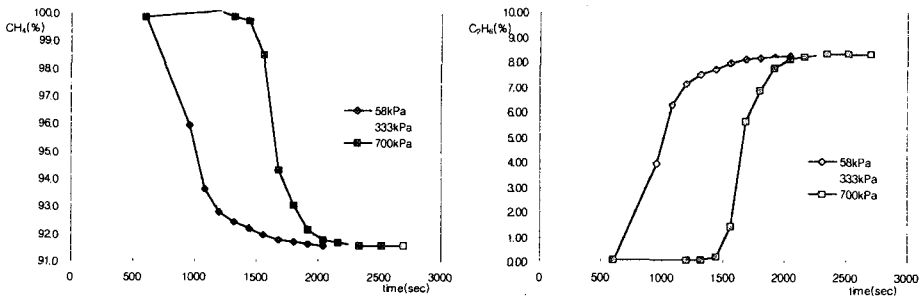


Fig. 8. 천연가스 파과곡선(III) (유량 : 6 l/min, 온도 : 293K)

Fig. 8에서는 압력별 파과실험한 결과를 나타내었다. 예상대로 상압에서는 에탄이 검출되는 시간이 빨라지는 것을 알 수 있으며 파과곡선의 기울기도 작아져 분리효율이 상대적으로 낮음을 알 수 있다.

## 5. 결론

메탄/질소 분리는 고순도 메탄을 얻기 위해서만이 아니라 가스전에서 바로 배관으로 공급하는 경우에 질소함량이 높은 경우 천연가스의 품질향상을 위해서도 필요한 연구이다. 액화공정을 거치지 않고 직접 사용할 경우에는 질소제거가 필수적인 경우가 많다.

현재 국내외에서 아직까지 성능이 입증된 메탄/질소 분리 흡착제가 상용화되지 않았으므로 이에 관한 연구를 통하여 흡착제를 개발하는 것도 유망한 연구로 판단된다. 현재 외국에서도 이러한 흡착제들을 개발하기 위한 연구를 진행중에 있다. 흡착제를 개발하지 않더라도 외부에서 우수한 성능의 흡착제가 개발되면 이를 이용하여 메탄 분리공정을 상용화시킬 수 있을 것으로 보인다.

메탄/질소 분리에 비하여 메탄/탄화수소(C2 이상) 분리는 용이하므로 질소 조성이 아주 낮은 천연가스로부터 직접 고순도 메탄을 분리해 내는 것도 좋은 방법이다. 메탄/질소 분리공정의 효율이 너무 낮아 메탄의 함량이 90%로 낮아도 천연가스에서 직접 분리하는 것이 상용화시키기에 더 쉬운 방법으로 판단된다. 메탄과 에탄이상의 탄화수소는 효과적으로 분리가 되는 것으로 나타났으나 산지별로 질소의 함량이 높은 경우가 있어 고순도 메탄을 얻는 데는 어려움이 예상된다.

고효율 질소/메탄 분리용 흡착제가 개발된다면 이를 이용한 boil-off gas로부터 고순도 메탄을 분리하는 공정이 가능성이 있어 보이며, 질소함량이 낮은 천연가스에서 에탄 이상의 탄화수소를 제거하고 다시 질소를 제거하는 복합공정도 생각할 수 있다. 어느 경우이던지 메탄/질소 분리 흡착제 개발이 선행되어야 할 것으로 보인다.

## 참고문헌

1. Warmuzinski, K. and Sodzawiczny, W.: "Effect of Adsorption Pressure on Methane purity during PSA Separations of CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> Mixtures", Chemical Engineering and Processing, **38**, 55 ~ 60 (1999)
2. Sheikh, M.A., Hassan, M.M. and Loughlin, K.F.: "Adsorption Equilibria and Rate Parameters for Nitrogen and Methane on Maxsorb Activated Carbon", Gas separation and Purification, **10**(3), 161 ~ 168 (1996)
3. 양재영, "Adsorption Dynamics of a Layered Bed PSA Process for the Recovery of Hydrogen from Pseudo-COG", 박사학위논문, 60 ~ 61 (1997)
4. Ruthven, D.M., Farooq, S. and Knaebel, K.S.: "Pressure Swing Adsorption", VCH Publishers, Inc., 24 (1994)
5. Harlick, P.J.E. and Tezel, F.H.: "Adsorption of Carbon Dioxide, Methane, and Nitrogen: Pure and Binary Mixture Adsorption for ZSM-5 with SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Ratio of 280", Separation and Purification Technology, **33**, 199-210 (2003)
6. Kuzicki, S.M., Bell, V.A., Nair, S., Hillhouse, H.W., Jacobinas, R.M., Braunbarth, C.M., Toby, B.H. and Tsapatsis, M.: "A Titanosilicate Molecular Sieve with Adjustable Pores for Size-Selective Adsorption of Molecules", Nature, **412**, 720 ~ 724 (2001)
7. Tsapatsis, M.: "Molecular Sieves in the Nanotechnology Era", AIChE J., **48**(4), 654 ~ 660 (2002)
8. Breck, D.W.: "Zeolite Molecular Sieve - Structure, Chemistry, and Use", John Wiley & Sons, 636 (1974)
9. Mitariten, M., Dolan, W. and Maglio, A.: "Innovative Molecular Gate™ Systems for Nitrogen Rejection, Carbon Dioxide Removal and NGL Recovery", Engelhard Corp., 1 ~ 18 (2001)
10. Chao, C.: "Selective Adsorption on Magnesium-Containing Clinoptilolites", US Patent No. 4,964,889 (1990)
11. Ackley, M.K. and Yang, R.T.: "Diffusion in Ion-Exchanged Clinoptilolite", AIChE J., **37**, 11, 1645 ~ 1656 (1991)
12. Hernandez-Huesca, R., Diaz, L. and Aquilar-Armenta, G.: "Adsorption Equilibria and Kinetics of CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> and N<sub>2</sub> in Natural Zeolites", Separation and Purification Technology, **15**, 163 ~ 173 (1999)
13. Aquilar-Armenta, G., Hernandez-Ramirez, G., Flores-Loyola, E., Ugarte-Castaneda, A., Silva-Gonzalez, R., Tabares-Munoz, C., Jimenez-Lopez, A. and Rodriguez-Castellon, E.: "Adsorption Kinetics of CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, and CH<sub>4</sub> in Cation-Exchanged Clinoptilolite", J. Physical Chemistry B, **105**, 1313 ~ 1319 (2001)
14. Koubelos, E., Steriotes, T., Kanellopoulos, N., Kikkinides, E., Gregoropoulou, E., Characteristics of Clinoptilolite for Use at Experiments of Enrichment of Natural gas, <http://psxm.chemeng.upatras.gr/uploads/PT/PT024.pdf>