

Molecular Sieve-5A를 충전한 Pressure Swing Adsorption 공정에서 H₂-CO 혼합물의 분리

강석호·이태진·김윤갑·안희관*

영남대학교 공과대학 화학공학과

*세명실업전문대학 환경관리과

(1988년 1월 4일 접수, 1988년 6월 15일 채택)

Separation of H₂-CO Mixture in the Pressure Swing Adsorption Process Packed with Molecular Sieve-5A

Suk Ho Kang, Tae Jin Lee, Yoon Kap Kim and Hee Kwan Ahn*

Department of Chemical Engineering, College of Engineering, Yeungnam University

*Department of Environmental Administration, Keimyung Junior College

(Received 4 January 1988; accepted 15 June 1988)

요 약

Molecular Sieve-5A를 흡착제로 충전한 Pressure Swing Adsorption(PSA) 공정에서 H₂와 CO의 혼합물(H₂/CO=75/25 vol. %)을 분리하는 실험적 연구를 수행하였다. PSA 공정 cycle은 기본적인 5가지 단계(I. 승압, II. 흡착, III. 병류감압, IV. 향류감압, V. 퍼어지)로 구성되며 한개의 흡착탑으로 각각의 농축된 재품을 얻을 수 있도록 하였다. 흡착압력(300~500 KPa), 흡착탑 온도(20~40°C)의 변화와 각 단계의 변화에 대한 분리효과를 조사하였다. 이러한 실험으로부터 높은 순도의 H₂는 II단계에서, 농축된 CO는 IV단계에서 얻었다.

Abstract—An experimental study was performed for the bulk separation of a binary mixture (H₂/CO = 75/25 vol. %) in a Pressure Swing Adsorption (PSA) process packed with molecular sieve-5A. The PSA process cycle comprised five steps; I pressurization, II adsorption, III cocurrent depressurization, IV countercurrent depressurization, V purge. The cycle was designed to recover two products from the binary mixture feed using a single column. The separation effects for the variation of adsorption pressure (300-500 KPa), bed temperature (20-40°C) and operations on each steps were investigated. From the results, high purity H₂ from step II, and CO-rich gas from steps IV were obtained.

1. 서 론

Pressure Swing Adsorption (PSA) 공정은 Skarstrom[1]이 흡착과 탈착의 2단계에서 짧은 순환 주기와 빠른 압력변화로 수행한 이래, 많은 연구가 행해져 왔으며[2] 실제로 공업화되어 공기로부터 산소를 생산하는 Lindox 공장[3, 4], Kerosene으로부터

n-paraffins을 회수하는 Union Carbide의 Isosiv 공정[5, 6], 솔벤트 회수[7, 8], 천연가스의 건조[9, 10] 등 기체혼합물의 분리 및 정제에 널리 이용되어 왔다. Thermal Swing Adsorption(TSA)은 낮은 온도에서 흡착이 일어나고 높은 온도에서 탈착이 진행되는 두 개의 등온선상에서 수행되나, PSA는 높은 압력에서 흡착이 일어나고 낮은 압력에서 탈착이 진행되는 한개

의 등온선상에서 수행된다[11]. 또한 PSA 공정은 TSA에 비하여 순환시간이 매우 짧아서 재생이 빠르고 한 순환당 적은 흡착량 때문에 흡착탑의 규모가 작으며 흡착제가 열화되는 정도가 적은 것 등 여러가지 이점을 가지고 있다[12].

PSA 공정은 기본적으로 흡착과 탈착으로 구성되며 효율을 높이기 위하여 여러 단계로 세분화하여 수행하고 있다. 고압에서 선택적으로 흡착이 진행되고 저압에서 탈착이 일어나는 단계를 열거하면 다음과 같다[13-15].

I 단계(step I) : 승압(pressurization)

II 단계(step II) : 흡착(adsorption)

III 단계(step III) : 병류감압(cocurrent depressurization)

IV 단계(step IV) : 향류 감압(countercurrent depressurization or blowdown)

V 단계(step V) : 재생(purge or regeneration)

연구목적에 따라서 위의 단계중에서 몇단계를 생략할 수 있다. 흡착이 강하지 않아 감압만으로 흡착제의 재생이 완전할 경우 V단계는 생략할 수 있고[16], 제품의 수율보다 순도에 비중을 둘 때는 III단계도 생략할 수 있다[17]. 일반적으로 승압단계는 매우 빨리 진행되므로, I, II 단계를 한단계로 하며 흡착제의 재생요구도에 따라 IV, V 단계로 하여 두단계 혹은 세단계 공정이 많이 수행되고 있다.

본 연구에서는 Molecular Sieve-5A를 흡착제로 하여 단일흡착탑 PSA 공정으로 H_2 와 CO를 분리하여 고순도의 H_2 를 얻고자 한다. 또한 실험실적인 기초자료를 통한 공업적인 응용을 위하여 PSA 공정에서 압력, 온도, 각 단계 변화 등에 대한 영향을 조사하고자 한다.

2. 실험

2-1. 실험재료

흡착제는 Davison사의 Molecular Sieve-5A (MS-5A)로서 8~12 mesh의 구형이며 표면적은 $380 \text{ m}^2/\text{g}$, 밀도는 2.28 g/cm^3 , 새공용적은 $0.5 \text{ cm}^3/\text{g}$, 평균세공크기는 5\AA 이었다. 원료기체는 수소자원의 큰 비중을 차지하는 수증기 개질제품의 주성분이 H_2 와 CO로 구성되고 최근에는 수증기 개질에 의한 연료전지용 H_2 의 생산에 대한 관심이 크므로 원료가스로 H_2 와 CO를 선택하였고, 편의상 bulk separation을 수행할 목적으로 H_2 /CO를 75/25 vol. %의 혼합물로 실험을

행하였다. 흡착제의 재생을 위한 H_2 와 분석을 위한 Ar은 고순도 제품을 사용하였다.

2-2. 실험장치 및 실험방법

2-2-1. 흡착등온선 측정

Pyrex로 제작한 BET 장치와 stainless steel로 제작한 고압흡착장치로 H_2 와 CO의 흡착등온선을 측정하였다. 흡착제는 400°C 의 진공에서 2시간 처리하여 완전히 건조시키고 흡착온도까지 천천히 냉각시켜 흡착량을 구하였다. H_2 와 CO의 흡착평형시간은 30분으로 하였다.

2-2-2. PSA 실험

PSA 장치 개략도를 Fig. 1에 나타내었으며 흡착탑은 내경 3 cm, 길이 50 cm의 stainless steel로 제작하였다. 흡착탑 주위에 항온수를 순환시켜 일정온도가 유지되도록 하였다. 흡착제 MS-5A를 250g 충전하고 흡착제 상하부분에 glass wool을 채워 흡착제 미세입자의 유출손실을 방지하였다. 장치의 배관은 $1/4''$, $1/8''$ 동관으로 하여 사각부피(dead volume)를 최소화하였다. Solenoid valve로 각 단계에서 원하는 시간에 자동으로 개폐되도록 하였으며 pressure transducer를 흡착탑 상부의 pressure sensor와 연결시켜 흡착탑 내부의 압력을 측정하였다. 흡탈착시 흡착탑 내부의 온

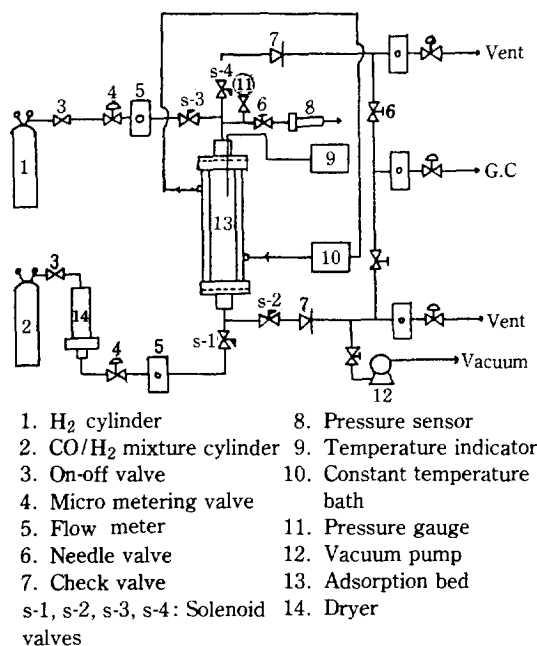


Fig. 1. Schematic diagram of PSA apparatus.

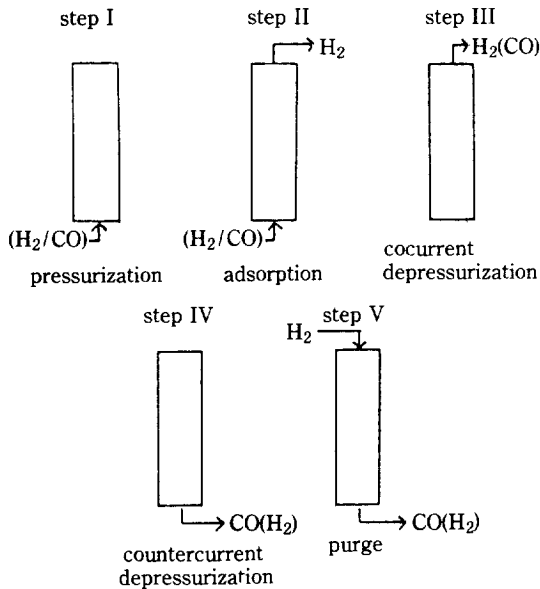


Fig. 2. Steps in single-column PSA process.

도를 측정하기 위하여 CA 열전대를 탑상부로부터 1/3 정도의 위치에 설치하였다.

본 실험에서는 PSA 과정을 Fig. 2와 같이 서론에서 언급한 다섯단계로 나누어 행하였다. I 단계는 승압단계로써 원료가스나 제품가스로 흡착압력까지 올리는 단계인데 본 실험에서는 원료가스로 승압하였다. II 단계는 흡착단계로써 원료가스를 원하는 압력하에서 선택적으로 흡착시킴과 비흡착가스를 회수하는 단계이다. III 단계는 병류감압단계로써 원료가스의 공급을 중단하고 압력을 중간 압력 정도로 감압함으로써 흡착탑내의 공극에 남아있는 비흡착가스를 흡착탑의 제품부로 빼내는 단계이다. IV단계는 압력을 더욱 낮게 하여 탈착된 가스를 원료가스의 주입방향과 반대방향으로 빼내는 향류감압단계이다. V단계의 퍼어지단계는 흡착가스를 전혀 함유하지 않는 제품가스를 흡착공정의 역방향으로 흘러 흡착제를 재생시킨다. 각 순환을 4~5회 반복하면 정상 상태에 도달하였다.

PSA 장치의 제품부와 원료주입부에서 배출되는 가스의 조성분석을 위하여 가스크로마토그래피(Hitachi 164-6201, TCD)를 이용하였고 컬럼은 내경 1/8", 길이 6ft의 stainless steel에 MS-5A 60~80 mesh를 채워 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 흡착등온선 측정

Zeolite 흡착제를 사용하여 기체혼합물을 분리하는 경우 흡착량의 차이, kinetic selectivity 차이 및 molecular sieving의 3가지 원리를 이용한다[18]. 흡착제와 흡착질의 interaction energy(ϕ)는 다음과 같이 표현된다[19].

$$\phi = \left(-\frac{1}{2} \alpha E^2\right) + (-\mu E) + \left(\frac{1}{2} Q \frac{\partial E}{\partial r}\right)$$

여기서 α 는 polarizability, E 는 electric field, μ 는 dipole moment 그리고 Q 는 quadrupole moment이다. H₂와 CO의 경우는 kinetic diameter, μ , Q , α 모두 CO가 H₂보다 크므로 CO가 흡착을 잘 하리라 생각된다.

BET 장치로부터 H₂와 CO의 선택적인 흡착실험을 행하여 흡착등온선을 Fig. 3에 나타내었다. H₂에 비하여 CO가 현저히 많이 흡착하는 것으로 보아 H₂와 CO의 흡착기체에서 H₂를 선택적으로 분리할 수 있으리라 기대된다. CO의 경우 처음 흡착시키고 나서 같은 온도에서 10⁻⁶torr의 진공으로 배기하여 재흡착시켰을 때 거의 같은 양 만큼 흡착되므로 가역흡착이라는 것을 알 수 있다.

PSA 공정에서 흡착단계는 고압(300 KPa 이상)이므로 stainless steel로 제작한 고압흡착장치로 흡착등온선을 측정하여 Fig. 4에 나타내었다. 평형압력 100 KPa 미만에서 BET 장치로 측정한 흡착량과 일치함을

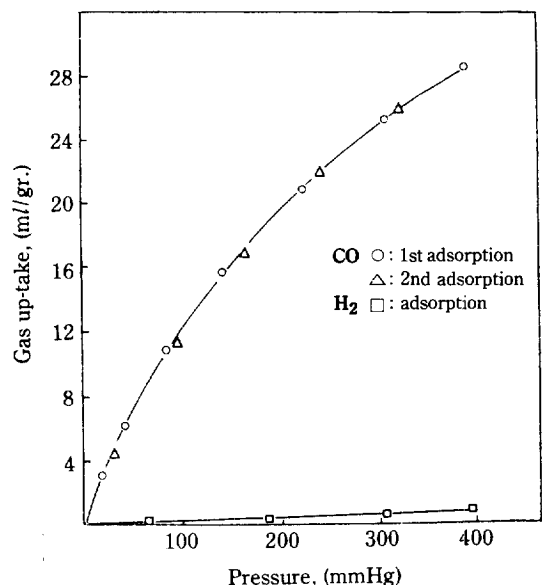


Fig. 3. Adsorption isotherms of H₂ and CO on molecular sieve-5A (Davison 522-08-08-237).

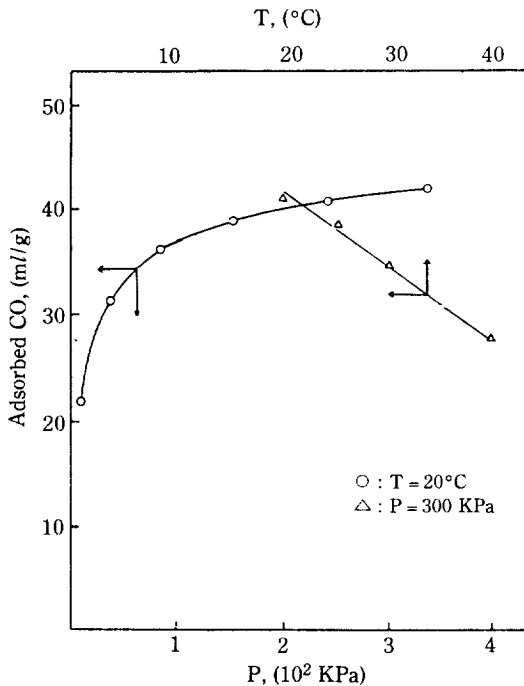


Fig. 4. Adsorption amount vs. pressure and temperature on molecular sieve-5A.

알 수 있고 200 KPa 이상에서 흡착량이 거의 포화상태를 알 수 있다. 또한 흡착등온선도 Fig. 4에 함께 나타내었는데 흡착온도가 증가할수록 CO의 흡착량은 감소하였다. 이로부터 흡착된 CO의 탈착은 온도를 상승시키거나 압력을 감소시키면 가능하다는 일반적인 흡착제의 특성과 일치함을 알 수 있다.

3-2. PSA 실험

원료가스를 흘리면서 출구 농도가 원료조성과 일치할 때의 포화흡착과 포화흡착이 진행된 후 대기압까지 감압시키고 순수한 H₂로 purge하여 흡착제를 재생하는 한 순환 동안의 CO의 유출농도 변화를 대표적으로 Fig. 5에 나타내었다. CO의 파과곡선이 12분 정도에서 시작되나 PSA 공정에서는 순환이 반복되므로 흡착탑 내의 흡착성분인 CO가 축적되어 순환이 거듭될수록 흡착성분의 조성이 일찍 나타나게 되고[12], 흡착시간이 길면 흡착제의 재생에 필요한 H₂ purge량이 많아진다. 따라서 본 연구에서는 완전히 재생된 MS-5A로 시작하여 정상상태에 도달할 때까지의 표준순환을 I 단계 (0.5분), II 단계 (300~500 KPa, 3분), III 단계 (200 KPa, 3.5분), IV 단계 (20 KPa, 3.5분) 및 V 단계 (200 KPa, 3.5분)로 하였다. 이러한 전형적인 한 순

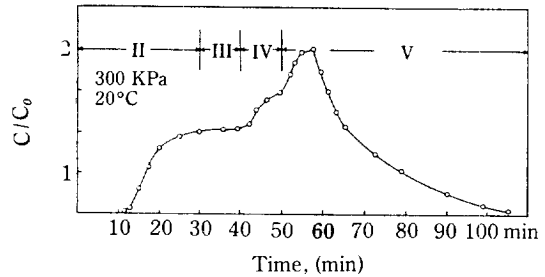


Fig. 5. CO effluent concentration curve in a H₂ purging cycle.

환 동안의 압력변화를 Fig. 6에 나타내었고 각 단계의 영향을 조사할 경우에는 표준순환에서 변화시켜 수행하였다.

3-2-1. 흡착단계의 영향

Fig. 6에 흡착온도 20°C에서 흡착압력에 대한 각 단계의 CO조성 변화를 나타내었으며 H₂ 조성은 H₂/CO 이성분 혼합물이므로 CO농도를 뺀 나머지 값으로 알 수 있다. II, III단계에서 유출되는 기체중 CO는 1% 이하였고 H₂는 99% 이상의 농도조성이었다. 즉, II, III단계에서 고순도 H₂를 얻을 수 있었다. IV단계에서 CO조성은 IV단계 후반부에서 40~50%의 최대농도치가 되었으며 IV단계에서 유출되는 CO의 평균농도치는 약 28% 정도였다. 이 평균농도는 원료혼합기체의 CO조성과 비슷하므로 H₂/CO 분리에는 IV단계가 적절하지 못하지만 IV단계 후반부에서 약 50%로 농축된 CO를 얻을 수 있었다. 이러한 CO의 최대농축조성은

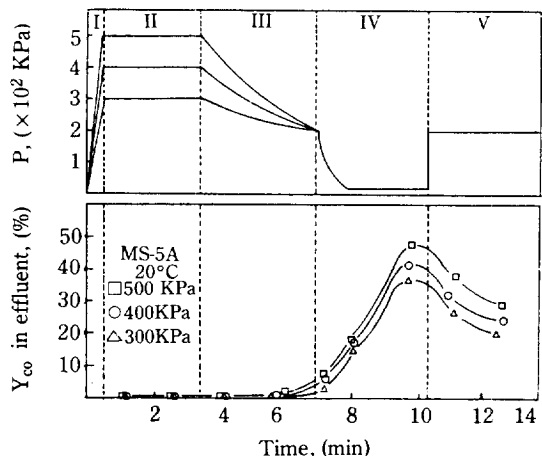


Fig. 6. Effects of adsorption pressure on molecular sieve-5A in a steady state PSA cycle (feed flow rate; 1.2 l/min, purge flow rate; 0.6 l/min).

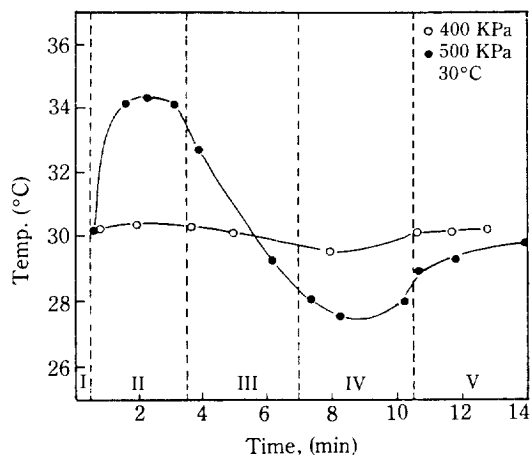


Fig. 7. Temperature histograms in a steady state PSA cycle (feed flow rate; ●: 1.6 l/min, ○: 1.2 l/min).

흡착압력이 높을수록 증가하였다. 이는 압력이 증가할수록 흡착용량이 증가하고 감압시에 더 큰 압력차에 의한 흡착성분인 CO의 많은 탈착에 기인한다. 원료유입량을 작게 할 경우에는 흡착온도변화에 대한 영향은 거의 나타나지 않았으나, 원료유입량과 흡착압력을 크게 할 경우 Fig. 7에서와 같이 온도변화가 뚜렷하게 나타났다. 또한 흡착온도의 증가에 따라 III단계에서 CO의 조성이 다소 증가하였다. 흡착온도가 증가하면 흡착제의 equilibrium capacity가 감소하고 탈착속도를 증가시키므로 III단계에서부터 CO의 조성이 증가하리라 생각된다.

Table 1에는 같은 조건에서 원료기체의 유입량을 변화시킨 경우와 II단계(흡착)의 시간을 변화시킨 결과를

Table 1. Effects of feed rate(A,B) and adsorption time(C,D) on outlet CO concentration in a steady state PSA cycle.

(%)

Step	II		III		IV		V	
Min Run	1	3	1	3	1	3	1	3
A	0.2	0.1	0.2	0.2	8.3	52.0	46.0	31.2
B	7.3	8.0	9.3	13.5	16.5	56.0	51.2	35.5
C	1.3	1.3	1.3	1.8	10.2	40.3	34.0	28.2
D	1.5	1.5	1.5	3.0	12.0	48.5	45.0	35.2

A: 500 KPa, 30°C, 3 min, 1.2 l/min.

B: 500 KPa, 30°C, 3 min, 1.6 l/min.

C: 400 KPa, 20°C, 3 min, 1.2 l/min.

D: 400 KPa, 20°C, 4 min, 1.2 l/min.

비교하여 함께 나타내었다. 흡착시간을 길게 하거나 원료기체의 유입량을 증가시킬 경우 CO조성이 증가하였다. 이것은 흡착시간이 길어지거나 원료유입량이 증가하여 흡착탑의 bed coverage가 커지면 adsorption front가 제품부의 가까운 부근까지 이동하므로 breakthrough가 일찍 나타나며 결과적으로 CO의 농축조성이 증가하는 현상이다. 특히, 원료유입량이 증가하면 접촉시간이 짧아져서 mass transfer zone이 넓어지게 된다. 따라서 III단계에서 재흡착할 수 있는 부분이 적어지고 재생이 잘 안되므로 모든 단계에서 CO의 조성이 증가한다.

3-2-2. 병류감압의 영향

III단계의 마지막 압력을 제외하고 같은 조작조건으로 수행한 결과를 Fig. 8에 나타내었다. 마지막 압력이 낮아지면 IV단계에서 CO의 농축조성이 증가하는 반면 III단계에서도 CO의 조성이 증가하여 H₂의 순도를 낮게 한다. 이러한 이유는 병류감압시 마지막 압력을 낮게 하면 adsorption front 윗부분의 공극에 남아있는 비흡착성분인 H₂만 유출되는 것이 아니고, 아랫부분에 흡착되어 있던 CO가 탈착하여 상부로 이동하면서 재흡착이 일어나 mass transfer zone이 넓게 퍼짐으로써 breakthrough가 일찍 나타나게 되어 분리에 좋지 못한 영향을 주기 때문이다[13, 15]. 문헌[16]에 의하면 흡착압력/병류감압의 압력비가 2~3일 경우 adsorption front의 이동은 별로 없으나 3 이상일 때는 이동이 심하다고 보고하였다. 또한 병류감압을 생략하고 흡착단계후 바로 향류감압을 행할 경우, CO의 농축조성이 최소가 되었다. 이는 CO의 탈착을 허용하는 시간이 생략되었을 뿐만 아니라 공극에 남아있는 H₂가 CO를 회식하기 때문에 CO의 조성이 낮아지는 경우이다.

이와같이 병류감압단계는 흡착성분의 탈착시간을 부여해줌으로써 흡착성분을 회수하고자 할 때는 매우 중요한 단계이다. 특히 Zeolite와 같이 pore diffusion

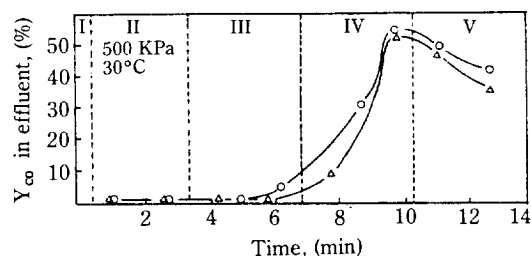


Fig. 8. End pressure effects of cocurrent step in a steady state PSA cycle (step III end press.; ○ = 50 KPa, △ = 200 KPa).

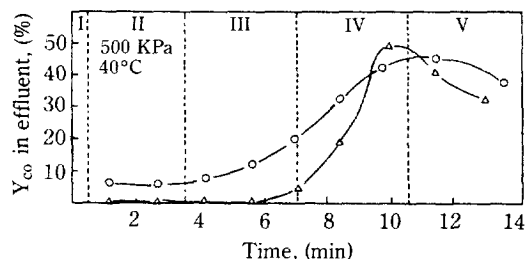


Fig. 9. End pressure effects of countercurrent step in a steady state PSA cycle (step IV end press.; ○ = 100 KPa, △ = 20 KPa).

이 작은 흡착제의 경우는 그 효과가 크다[15].

3-2-3. 향류감압의 영향

병류감압시 탈착한 CO의 이동에 의하여 흡착탑 높이에 따라 조성의 차이가 나타난다. 향류감압단계는 압력을 더욱 낮게 하여 제품부의 역방향으로 농축된 CO를 빼내는 단계인데 이 단계의 후반에 CO의 최대농축이 나타난다. Fig. 9에 향류감압단계의 마지막 압력만 달리하고 같은 조작조건으로 수행한 결과를 나타내었다. 마지막 압력이 낮은 경우 분리와 재생이 용이하였다. 압력이 낮으면 흡착성분의 더 많은 탈착에 의하여 CO의 최대농축조성이 증가하고 재생이 잘 되어서 흡착단계에서 H₂의 순도도 높아지게 된다.

이상과 같은 실험결과를 바탕으로 Fig. 2에 도시한 바와 같이 비흡착 성분인 H₂는 II, III단계에서 흡착성분인 CO는 IV, V단계에서 농축됨을 알 수 있다. 이러한 사실은 Yang과 Doong[15]이 H₂/CH₄(50/50 vol.%)의 혼합물에서 H₂를 분리한 실험적 결과 및 그들의 pore diffusion model을 사용하여 예측한 결과와 부합된다. 또한 흡착탑 내부의 온도변화를 조사하면 흡착단계에서 발열에 의해 최대온도가 되고 향류감압단계에서 탈착에 의한 흡열로 최소온도가 되는 결과와도 잘 일치한다.

4. 결 론

Molecular Sieve-5A를 흡착제로 하여 H₂/CO(75/25 vol.%)의 혼합물에서 PSA를 수행하여 99% 이상의 H₂와 최대농도치 40~50%의 농축된 CO를 얻었다. 흡착압력이 높고 흡착시간이 길수록 CO의 농축조성이 증가하였다. 병류감압단계의 변화가 H₂와 CO를

분리하는데 중요한 변수임을 알았다. 흡착탑 내부온도가 흡착단계에서 최대이고 향류감압단계에서 최소가 되는 것은 비흡착성분인 H₂가 흡착단계에서 농축되고 흡착성분인 CO가 향류감압단계에서 최대로 농축되는 결과와 잘 부합된다.

감 사

본 연구는 한국과학재단 연구비에 의하여 이루어진 것입니다. 연구를 지원하여 주신 한국과학재단에 감사드립니다.

REFERENCES

- Skarstrom, C.W.: *Ann. NY Acad. Sci.*, **72**, 751 (1959).
- Ray, M.S.: *Sep. Sci. and Tech.*, **21**(1), 1 (1986).
- U. S. Patent #3,564,816 (1968).
- U. S. Patent #3,636,679 (1972).
- Laplante, L.J.: *Oil Gas J.*, **68**, 55 (1970).
- Sterba, M.J.: *Hydrocarbon Process Petrol. Refiner*, **44**, 151 (1965).
- Cassidy, R.T. and Holmers, E.S.: *AIChE Symp. Ser.*, **80**(233), 68 (1984).
- Keller, G.E.: "Industrial Gas Separations", *ACS Symp. Ser.*, **233**, 145 (1983).
- Clark, E.L.: *Oil Gas J.*, **57**, 120 (1959).
- Fris, J.P. and Kessock, A.: *Hydrocarbon Process Petrol. Refiner*, **44**, 123 (1965).
- Stewart, H.A. and Heck, J.L.: *Chem. Eng. Prog.*, **65**, 78 (1969).
- Lee, H.J. and Stahl, D.E.: "Gas Purification by Adsorption", *AIChE Symp. Ser.*, **69**, 1 (1973).
- Doong, S.J. and Yang, R.T.: *AIChE J.*, **32**, 397 (1986).
- Cen, P.L. and Yang, R.T.: *Sep. Sci. and Tech.*, **20**, 729 (1985).
- Yang, R.T. and Doong, S.J.: *AIChE J.*, **31**, 1829 (1985).
- U.S. Patent #4,381,189 (1983).
- Takeuchi, M., Tsubata, R. and Nishida, S.: *燃料協會誌*, **62**, 989 (1983).
- Breck, D.W.: "Zeolite Molecular Sieves", Wiley, New York, (1974).
- Inaoka, W. and Igawa, K.: "The 1st Korean-Japan Symposium on Sep. Tech." Korea, 421 (1987).