

H₂/CO 혼합기체의 단일탑 PSA 분리공정에 관한 연구

한상섭* · 양재영 · 이창하 · 이한주†

연세대학교 공과대학 화학공학과

*한국에너지기술연구소

(1995년 3월 10일 접수, 1995년 12월 29일 채택)

A Study on Separation of H₂/CO Mixture by One-column PSA Process

Sangsup Han*, Jaeyoung Yang, Chang-Ha Lee and Hanju Lee†

Dept. of Chem. Eng., College of Eng., Yonsei University, Seoul 120-749, Korea

†Korea Institute of Energy Research, 71-2, Jang-dong, Yusong-ku, Taejeon 305-343, Korea

(Received 10 March 1995; accepted 29 December 1995)

요 약

성형 zeolite 5A 흡착제를 이용하여 PSA 공정에 의한 H₂/CO 혼합기체의 분리현상 및 공정성능을 실험하였고, 공정모사를 통해 실험치와 공정성능을 예측하여 보았다. PSA 공정연구를 위하여 혼합기체의 흡착평형, 흡착속도 그리고 파과실험이 수행되었으며, 흡착평형은 LRC 모형에 의해, 또한 흡착속도항은 Glueckauf LDF 모형을 적용하였으며, 탑 내의 비등온성을 고려하기 위해 총괄전열계수개념을 적용하였다. 파과곡선실험에 의한 물질전달대(MTZ)의 이동은 비례양식행거동을 보였고, 벌크(bulk)분리의 새로운 주 물질전달대 개념에 의한 본 계의 MTZ 폭은 14.50-51.46 cm, 이동속도는 0.25-0.62 cm/s이었다. 4단계 PSA 공정에 의해 본 조작조건하에서 H₂ 기체는 94.37-99.79%, CO 기체는 48.37-52.39%의 순도를 얻을 수 있었으며, 회수율은 각각 50.81-62.66%와 96.20-97.09%이었다. 또한 5단계 PSA 공정에 의해 분리된 H₂ 및 CO 기체에 대한 순도는 각각 95.29-97.09%와 53.20-56.88%이었고, 회수율은 각각 65.35-74.72%, 그리고 83.19-94.08%의 결과를 얻을 수 있었다. PSA 공정 중 탑의 최대온도변화(ΔT)는 7.5°C이었으며, 본 흡착탑 모형에 의한 온도 상승시간과 온도 plateau의 폭을 매우 잘 예측하였다. PSA 공정 중 정화단계에서는 CO 기체의 탈착이 아주 느리게 나타났으며, 주기공정의 탈착단계에 의한 세정도를 높이기 위해서는 충분한 정화기체의 양뿐만 아니라 일정시간 이상의 탈착이 요구되었다. 그리고 4단계와 5단계로 구성된 PSA 전공정의 모사에 의해 각 단계의 탑내 농도 및 유속분포 등의 동력학적 특성을 확인할 수 있었으며, 공정성능에 관한 전반적인 경향을 예측할 수 있었다.

Abstract—The separation of H₂/CO mixture by pressure swing adsorption(PSA) process packed by 5A zeolite was studied experimentally and theoretically, and the both results were compared. To study the PSA process, adsorption equilibrium for the H₂/CO mixture, adsorption rates, and breakthrough curves were studied. Based on these results, the PSA process was analysed numerically by the model using the linear driving force(LDF) model and the overall heat transfer coefficient, and compared with experimental results. The breakthrough curves showed mostly to be almost symmetrical, and the movement of mass transfer zone(MTZ) was found to follow the proportionate pattern behavior. Lengths and rates of movement of MTZ calculated by new definition for bulk separation were 14.50-51.46 cm and 0.25-0.62 cm/s, respectively. The results of a four-step PSA process consisting of pressurization, adsorption, countercurrent depressurization and purge, were compared with those of the five-step PSA process with additional cocurrent depressurization following adsorption. The five-step PSA process showed improvement in the purity and recovery of CO, while the recovery of H₂ was decreased. The maximum temperature variation(ΔT) in the adsorption column(inside diameter of 2.2 cm) was found to be about 7.5°C, and the theoretical results based on the overall heat transfer coefficient predicted the thermal behavior of the column quite well. Since the desorption of CO in the purge step was found to be rather slow, a plenty of purge gas and long purge time was needed to regenerate the column. Finally, it was found that the numerical model provides a reasonable prediction of adsorption /desorption dynamics of the column and PSA process performances.

Key words: PSA Process, H₂/CO Mixture, Mass Transfer Zone(MTZ), Adsorption /Desorption Dynamics, Process Performance

1. 서 론

흡착분리법 중 PSA(pressure swing adsorption) 공정은 합성세올라이트와 활성탄의 개발 및 개선 그리고 공정개선에 의해 발전속도가 가속화되었으나, 공정을 구성하는 여러 현상에 대한 이론적 해석은 최근에 이르러서야 많은 연구결과가 발표되고 있다[1, 3, 7, 17, 22, 33, 37].

PSA 분리공정의 선택, 설계 그리고 모사를 위해서는 흡착평형, 흡착속도 그리고 흡착탑 내에서의 동력학에 대한 전반적인 이해가 요구되기 때문에 각각에 대한 해석이 필요하게 된다.

흡착제에서의 흡착속도에 대한 해석과 모형의 제시에 관한 연구 결과는 많이 발표되어 있으며, 이들의 대부분은 흡착제에서의 확산 기구를 고려한 복잡한 모형의 개발이 주종을 이루고 있는데, 특히 Do 등[11-14, 21]은 여러 확산기구에 대한 흡착속도 모형을 체계화하였다. 또한 Glueckauf와 Coates[19, 20]에 의해 제시된 LDF 모형(linear driving force model)과 같이 간단하면서도 효율적인 모형의 개선에도 여러 연구가 진행되었다. 그 중 흡착과 탈착이 반복되는 주기공정에 대해 적용이 가능한 Nakao와 Suzuki 모형[31]이 제시되었다. 이러한 변형된 LDF모형은 여러 가지 제약에도 불구하고 실험 결과와 비교적 잘 일치하고, 전 공정에 대한 계산시간이 타 모형에 비해 훨씬 짧아 현재에도 많이 쓰이고 있다. 이 모형이 흡착이나 탈착 초기에 나타나는 부정확한 면을 보완하기 위해 LDF모형의 개선에 최근에 많은 연구결과가 발표되고 있다[3, 5, 6, 10, 22, 29, 38].

최근에는 벌크기체 분리의 해석을 위해 온도가 일정하지 않고, 흡착등온선이 선형이 아니며, 물질전달저항을 고려한 보다 복잡한 계에 대한 수치해석적인 모사가 이루어지고 있는데, 특히 Yang과 Doong을 비롯한 많은 연구자들[6, 15, 29, 35, 37]은 흡착제 내부에서의 분자확산기구(기공확산모형, 표면확산모형, 병렬형 기공/표면확산모형, 이원분산 기공확산모형)를 고려한 보다 복잡한 모형을 제시하였다. 또한 Rodrigues 등[24-27]은 입자내 확산/대류와 운동량수지식을 고려한 모형을 발표하였으나, 이 모형들에 의한 PSA 공정 모사에는 많은 계산시간과 복잡성을 띄고 있다.

실제로 PSA 공정모사를 하기 위해서는 많은 기본물성자료와 실험이 필요하게 되고 전체 계에 대한 정확한 수학적 모델링이 우선적으로 요구된다.

본 연구에서는 H_2/CO 혼합기체의 흡착분리를 위해 이원분산형(bidisperse) zeolite 5A 성형흡착제(Grace & Davison Co.)를 이용한 단일탑 PSA 공정을 연구하였다. 이를 위하여 H_2/CO 혼합기체의 흡착탑에 대한 파과실험을 통해 공정의 적절한 기본조작변수를 결정한 후, 4단계와 5단계로 구성된 PSA 주기공정에서 여러 조작변수들의 영향에 대한 실험을 행하여 공정의 세단계에 대한 동특성 및 분리능 등을 살펴보고, 본 계를 이론적으로 해석하기 위해 적절한 흡착평형모형 및 실제공정에 적용할 수 있는 기본가정에 의한 흡착탑모형을 적용하여 공정에 대한 모사를 수행함으로써 전반적인 PSA 공정에 대해 체계적으로 해석하고자 하였다.

2. 이론적 배경

2-1. 흡착탑에서의 수지식

유체의 흐름에 대한 해석을 위해서는 물질 수지식, 에너지 수지식, 그리고 운동량 수지식이 필요한데, 본 계에서는 운동량 수지식을 고려하지 않았으며 고정층 및 PSA 공정모사를 위해 적용한 기본적인 가정은 다음과 같다.

- (1) 기체는 이상기체이다.
- (2) 공정 중 탑 내의 구조인자(단면적, 공극)는 균일하다.

(3) 혼합기체의 흡착평형은 LRC 모형으로 표시될 수 있으며, 각 매개변수들은 온도에 의존한다.

(4) 유속, 농도 그리고 온도에 대한 반경방향 구배(radial gradient)는 무시할 수 있다.

(5) 탑 내에서 유체와 흡착제간의 마찰에 의한 압력강하는 없으며, 압력은 흡착탑의 위치에 관계없이 일정하다.

(6) 물질수지식에서 축방향 분산은 무시할 수 있다.

(7) 입자 내의 온도는 균일하며, 유체와 흡착제간에는 열적 평형상태이다.

(8) 흡착제의 물성이나 속도식의 매개변수들은 온도의 영향을 거의 받지 않는다.

(9) 물질전달에 대한 주저항은 흡착제 내에 존재하며, 외부경막 물질전달저항은 무시한다.

이러한 가정에 의해 탑 내에서 입자간 유체상의 총괄 물질수지와 n-1개의 성분 물질수지식 그리고 에너지수지식은 각각 다음과 같이 표현된다.

$$\frac{\alpha}{RT} \frac{\partial P}{\partial t} - \frac{\alpha P}{RT^2} \frac{\partial T}{\partial t} + \frac{P}{RT} \frac{\partial u}{\partial z} - \frac{uP}{RT^2} \frac{\partial T}{\partial z} - \sum_{j=1}^n S_j = 0 \quad (1)$$

$$\frac{\alpha P}{RT} \frac{\partial y_i}{\partial t} + \frac{uP}{RT} \frac{\partial y_i}{\partial z} + y_i \sum_{j=1}^n S_j - S_i = 0, \quad i = 1, 2, \dots, n-1 \quad (2)$$

$$(\alpha' \rho_g C_{pg} + \rho_b C_{ps}) \frac{\partial T}{\partial t} + \rho_g C_{pg} u \frac{\partial T}{\partial z} - \sum_i Q_i \rho_b \frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} + \frac{2U_i}{R_{bi}} (T - T_0) = 0 \quad (3)$$

식 (3)에서 α' 은 입자내 기공의 공극까지 포함하는 총공극률 $[\alpha + (1 - \alpha)\epsilon_p]$ 을 말하며, 이 때 α 와 ϵ_p 는 각각 입자간 공극률과 입자내 공극률을 의미한다. 식 (3)에서 좌변의 마지막 항은 흡착탑 내에서 외부 대기로의 열전달을 설명하기 위해서 존재하는데 U_i 는 관벽내부의 열전달계수(h_i)와 관의 열전도도(k_w), 외벽의 열전달계수(h_o) 등을 포함하는 총괄 열전달계수이다. 관벽에서의 에너지 수지식을 도입하여 모사하는 경우[7, 15, 35-37]가 있으나 이는 계산상의 시간만 늘리는 결과를 유발하기에 본 연구에서는 식 (3)과 같이 총괄열전달계수항이 포함된 식을 적용하였다[39]. 평형흡착량에 관계된 평형흡착모형은 식 (4)와 같은 LRC 모형을 사용하였다.

$$q_i = \frac{q_{mi} B_i P_i^{1/n_i}}{1 + \sum_{j=1}^n B_j P_j^{1/n_j}}, \quad \begin{aligned} q_{mi} &= k_{1i} + k_{2i} T \\ B_i &= k_{3i} \exp(k_{4i}/T) \\ n_i &= k_{5i} + k_{6i}/T \end{aligned} \quad (4)$$

흡착탑에 대한 수지식에서 나타나는 흡착속도 $[S = -(1 - \alpha)\rho_b \partial \bar{q}_i / \partial t]$ 는 $\partial \bar{q}_i / \partial t$ 항을 구하는 방법에 따라 여러 가지 모형으로 분류되는데 [32, 37], $D_i t / R_p^2 > 0.1$ 인 경우에는 Glueckauf LDF 모형을 적용할 수 있으며, 흡착제 입자에 대해 흡착과 탈착을 반복하는 공정의 흡착속도를 구하기 위해 제시된 식 (5)와 같은 모형을 적용하기도 한다[31].

$$\frac{\partial \bar{q}}{\partial t} = \frac{K D_i}{R_p^2} (q^* - \bar{q}) \quad (5)$$

Nakao와 Suzuki에 의해 일반화된 LDF 근사식은 단일입자에 대한 주기적인 흡착/탈착속도과정을 모형화한 것으로 긴 주기시간의 경우에는 $K=15$ 가 되며, 반주기시간인 θ 가 감소함에 따라 K 값은 증가하게 된다.

Alpay와 Scott[2]는 Nakao-Suzuki 모형에 대해 2가지 해석해를 유도한 바 있는데 이는 Fourier series expansion과 penetration theory의 적용에 기초하고 있다. 두 해는 구형흡착제에 대하여 주기적으로 흡착과 탈착을 반복할 때 정상상태에서 한 주기 동안에 시간에 따른 흡착량의 변화를 나타내어 준다. 이 해들은 흡착시간과 탈착시

간이 동일한 경우에 짧은 반주기시간($\theta < 0.1$)에도 서로 잘 일치함을 보였다.

그러나 본 계의 PSA 공정모사 경우는 본 공정의 주기가 상당히 긴 상태에서 흡착과 탈착이 반복되는 경우임을 고려함으로써 Glueckauf LDF 모형($K=15$)을 적용하였다.

PSA 주기공정에서 각 단계에 대한 식 (2)와 (3)의 초기조건 및 경계조건은 다음과 같다.

<초기조건>

$$y_{CO}(0, z)=0.3, y_{H_2}(0, z)=0.7, T(0, z)=293.15 \text{ K}, P(0, z)=0.1 \text{ atm}$$

<경계조건>

$$\text{가압단계: } y_A(t, 0)=y_{A,0}, T(t, 0)=T_0, P(t, 0)=P(t), u(t, L)=0$$

$$\text{흡착단계: } y_A(t, 0)=y_{A,0}, T(t, 0)=T_0, P(t, 0)=P(t, L)=P_A(\text{일정}), u(t, 0)=u_f$$

$$\text{병류감압단계: } P(t, L)=P(t), u(t, 0)=0$$

$$\text{항류감압단계: } P(t, 0)=P(t), u(t, L)=0$$

$$\text{정화단계: } u(t, L)=u_{purge}, P(t, L)=P(t)$$

PSA 공정모사에서 각 단계의 초기조건은 바로 전단계의 최종시간에서의 상태가 된다.

2.2. 수치해석법

혼합형 편미분방정식을 finite difference method로 해를 구하는 경우에는 numerical oscillation과 numerical diffusion 현상이 일어나는데, 수치적 확산현상을 줄이기 위해 3차의 upwind method를 사용하였으며, 이 방법은 수치적 진동현상을 나타내므로 수치적 진동을 보이는 부분에서는 1차의 upwind method로 대체하는 기법인 flux corrected scheme(FCS)을 사용하였다[30]. 그리고 흡착제 내에서의 Glueckauf LDF 모형에 의한 흡착속도계산은 4차의 Runge-Kutta 방법을 사용하였다.

흡착탑의 수치모사를 위해서는 식 (2)와 (3) 그리고 흡착속도식을 연립하여 풀어야 하므로, 먼저 식 (2)에서 y_i 를 구하고 식 (3)으로 온도를 구한 후 이 값을 이용하여 흡착속도를 구해 이 값을 다시 식 (2)에 대입하는 과정을 수렴조건이 만족될 때까지 반복시켰다[39].

3. 실험장치 및 방법

흡착질의 각 성분에 대한 물성과 흡착제의 특성은 Table 1과 2와 같으며, 파과 및 공정실험의 경우에 H₂/CO 혼합기체의 부피조성을 70:30으로 하였다.

3.1. 실험장치 및 조작범위

파과 및 공정실험을 위한 장치는 Fig. 1과 같다. 흡착탑은 내경 2.2 cm, 길이 100 cm의 스테인레스 관으로 제작하였고 흐름라인은 1/4" 스테인레스 관을 이용하였으며, 흡착탑으로부터 미세입자의 유출을 방지하기 위하여 탑의 상단과 하단에 유리섬유와 미세철망을 압축시켜 설치하였다. 일정한 단계시간을 갖는 주기를 연속적으로 수행하기 위해 Dot System(Digital Output Time Control System, ARTRONIX SYSTEM INC., FANTACON-F100A)에 의해 제어되는 솔레노이드 밸브를 적절한 위치에 설치하였다. 흡착단계에서 흡착탑 내의 압력을 일정하게 유지시켜 주기 위해 back pressure regulator를 생성단 부근에 설치하였다. 흐름 총량은 습식유량계(Sinagawa Co., W-NK-1B)를 이용하여 측정하였으며, 시간에 따른 생성물의 농도는 시료채취구로부터 150 μ l 기체용 주사기를 사용하여 시료를 채취한 후 G.C.(Shimadzu 8A)의 T.C.D.를 사용하여 분석하였다. 그리고 흡착탑 내의 온도를 구하기 위해 공급단에서부터 10 cm, 50 cm, 80 cm

Table 1. The properties of single gases and their mixture

Single gases	CO	H ₂
Molecular weight	28	2
Kinetic diameter[Å]	3.76	2.89
Critical properties		
T_c [K]	132.9	33.2
P_c [atm]	35.0	12.8
V_c [cm ³ /mol]	92.3	64.3
Z_c [-]	0.295	0.305
Molar volume at n.b.p., V_{nbp} [cm ³ /mol]	33.0	22.6
Normal boiling temperature, T_{nbp} [K]	81.7	20.3
*Compressibility factor, Z	0.9968	1.0006
Acentric factor, ω	0.049	0.22
Polarizability[$\times 10^{-25}$ cm ³]	19.5	7.9
Quadrupole moment[$\times 10^{-26}$ esu·cm ²]	2.50	0.66
*Heat capacity, C_{pg} [cal/g·K]	0.249	4.432
Isosteric heat of adsorption(avg.) on zeolite 5A[kcal/mol]	5.4	2.8
Mixture(H ₂ :CO=70:30) at 293.15 K, 11 atm		
**Heat capacity, C_{pg} (cal/mol·K)	6.975	
Thermal conductivity, k_g (cal/cm·s)	3.176E-4	

*at 300 K and 11 atm.

**Calculated from the mixing rule and $C_{pg} = C_{pg}^o + (\Delta C_{pg})^{(0)} + \omega(\Delta C_{pg})^{(1)}$

Table 2. Characteristics of adsorbent and adsorption bed

Adsorbent	
Form	zeolite 5A(sphere, C-521)
Nominal pellet size	4-8 mesh
Average pellet size	$R_p=1.57$ [mm]
Pellet density	$\rho_p=1.16$ [g/cm ³]
Intracrystal void fraction	$\epsilon_c=0.29$ [-]
*Macropore void fraction	$\epsilon_a=0.36$ [-]
*Average macropore radius	$R_a=986$ [Å]
Heat capacity	$C_{ps}=0.22$ [cal/g·K]
Weight fraction of crystals	$\omega=0.83$ [-]
Adsorption bed	
**Internal heat transfer coefficient	$h_i=6.198E-4$ [cal/cm ² ·k·s]
Thermal conductivity	$k_w=0.03824$ [cal/cm·k·s]
***External heat transfer coefficient	$h_o=1.663E-4$ [cal/cm ² ·k·s]
Inside radius	$R_{bi}=1.1$ [cm]
Outside radius	$R_{bo}=1.275$ [cm]
Wall thickness	$x_w=0.175$ [cm]
Bed length	$L=100$ [cm]
Wall heat capacity	$C_{pw}=0.12$ [cal/g·k]
Bulk(bed) density	$\rho_B=0.795$ [g/cm ³]
External(interpellet) void fraction	$\alpha=0.315$ [-]
Total void fraction	$\alpha'=0.76$ [-]

*These values were obtained from mercury porosimetry

$$** \frac{1}{h_i} = \frac{1}{h_{bed}} + \frac{1}{h_w}$$

$$\text{where, } h_{bed} = \frac{4k_e}{R_B}, \frac{k_e}{k_g} \approx 5 + 0.1Re_p, Pr$$

$$Nu_w = \frac{h_w D_p}{k_g} = 1.6Re_p^{0.51} Pr^{1/3}$$

***Griffiths & Davis Eq.: $h_o = 0.5(\Delta T_s/Do)^{0.25}$, ΔT_s [°F] Do [in.] = $2R_{bo}$

지점에 열전쌍(thermocouple)을 삽입하여 기록계에 의해 연속적으로 기록되도록 하였으며, 흡착탑위에 압력전송기(pressure transducer)를 설치하여 압력의 변화를 시간에 따라 기록하도록 하였다. 파과 및 공정실험에 대한 조작범위는 상온($20 \pm 0.5^\circ\text{C}$)에서 흡착압력은 6-16

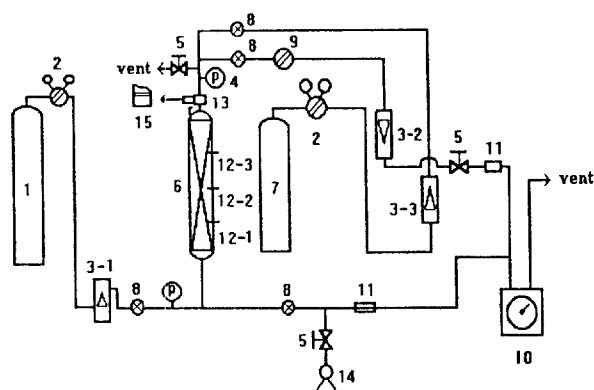


Fig. 1. Schematic diagram of apparatus for pressure swing adsorption process.

- | | |
|-----------------------|-------------------------|
| 1. Feed gas cylinder | 9. B.P.R. |
| 2. Pressure regulator | 10. Wet gas meter |
| 3. Flowmeter | 11. Sampling port |
| 4. Pressure gauge | 12. Thermocouple |
| 5. Needle valve | 13. Pressure transducer |
| 6. Adsorption bed | 14. Vacuum pump |
| 7. Purge gas cylinder | 15. Recorder |
| 8. Solenoid valve | |

atm, 그리고 유량은 2.0-4.0 LSTP/min으로 하였다.

3-2. 실험방법

3-2-1. 과과실험

공급유량을 맞추기 위해 완전포화된 흡착탑에 조작 압력의 기체를 흘려 보내면서 유량계와 back pressure regulator를 조절하였으며, 그후 진공펌프를 사용하여 흡착탑 내의 벌크유체와 흡착상의 물질을 제거하였다. 가압단계에서는 원료탱크와 연결된 솔레노이드 밸브를 열어줌으로써 일정시간 동안 조작압력까지 가압시키고 이 때 흡착탑 내의 온도와 압력의 변화를 지속적으로 측정하여 기록하였다. 흡착단계에서는 흡착탑 내의 압력을 일정하게 유지시키면서 입구와 출구쪽 솔레노이드 밸브를 열어 주어 생성물 흐름 중에서 분석시료(150 μ l)를 기체용 주사기로 채취하였으며, 이 때 온도와 압력의 변화는 또한 측정되어 기록되도록 하였다.

3-2-2. PSA 공정실험

흡착압력 및 유속에 대한 과과실험을 통하여 흡착단계에서의 흡착압력과 도입유속을 결정한 후, 원료도입부의 밸브를 닫은 상태에서 생성단의 back pressure regulator를 조절하여 병류감압단계의 최종압력을 변화시키면서 실험을 행하였다. 향류감압단계에서는 원료도입부의 밸브와 상단의 생성라인밸브를 닫는 동시에 하단의 2차배출구 밸브를 열어 준다. 흡착탑의 압력이 상압에 도달하면 생성단에서 순수성분의 수소를 일정유속으로 흘려주면서 2차배출구의 농도를 측정하여 정화단계의 영향을 살핀다. 이러한 절차에 의해 유속과 압력 그리고 각 단계의 시간을 변수로 하여 동적 정상상태에 도달할 때까지 공정주기가 반복 수행되도록 하였다. 본 실험에서 5단계로 구성된 PSA 공정의 압력경로와 유체의 흐름방향을 Fig. 2에 나타내었다.

4. 실험결과 및 고찰

4-1. 흡착등온선 및 유효흡산계수

H₂와 CO 순수기체에 대한 실험결과 및 여러 모형에 의한 예측형태를 Fig. 3-4에 나타내었다.

혼합기체의 흡착량예측에서 단순확장형인 extended Langmuir 모

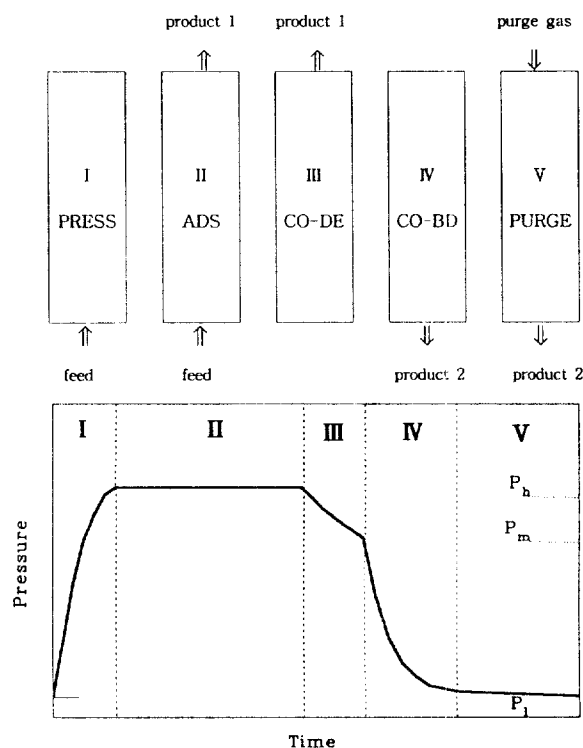


Fig. 2. Cyclic flow directions and pressure history of typical five steps for PSA process.

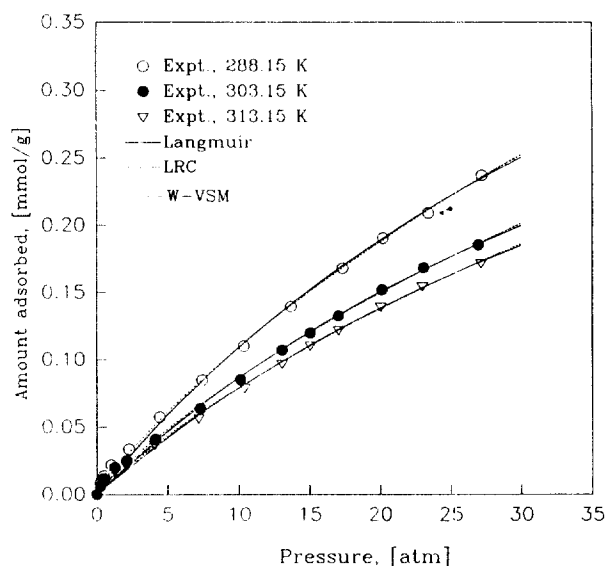


Fig. 3. Equilibrium adsorption for pure H₂ gas on zeolite 5A.

형과 LRC 모형 그리고 포텐셜이론과 W-VSM은 일반문헌[37]에 보고된 바에 의하면 혼합물에 대한 예측결과가 일반적으로 15% 이상의 오차를 나타내는 것으로 보고되어 있다. 위의 모형들에 의한 본 계의 예측결과는 전 범위에서 실험치를 잘 추적하고 있으며, 특히 LRC 모형과 포텐셜이론은 낮은 CO 조성에서도 잘 예측하였다[40]. 흡착압력이 증가할수록 두 성분에 대한 예측오차가 적었으며 모든 모형의 온도에 의한 예측오차는 뚜렷한 경향을 보이지 않았다. 이를 토대로 하여 PSA 공정모사에 LRC 흡착평형모형을 적용하였으며, 이 모형에 대한 매개변수를 가장 적절한 온도의 함수로 나타낸 것을

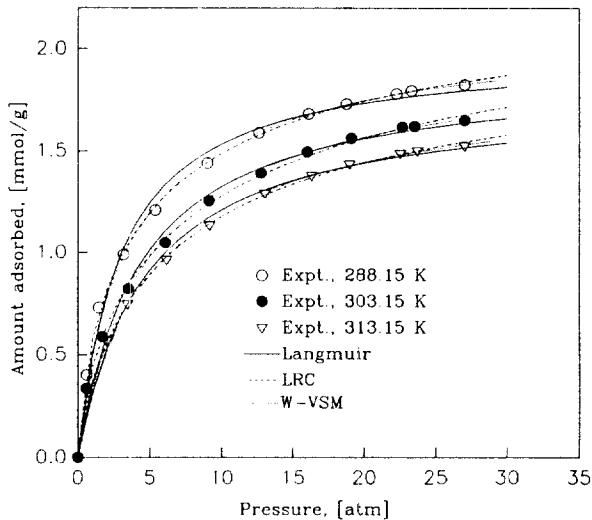


Fig. 4. Equilibrium adsorption for pure CO gas on zeolite 5A.

Table 3에 수록하였다. 또한 순수성분 데이터로부터 구한 산술평균 등용흡착열은 CO 및 H₂ 기체에 대해 각각 5.4와 2.8 kcal/mol이었다 [40].

T.G.A. 방법에 의한 입자내 흡착속도의 실험자료와 모형을 fitting 하여 얻은 유효확산계수(D_e)는 H₂와 CO 순수기체에 대해 각각 $9.646 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$ 와 $8.109 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ 로 이미 공개된 문헌치를 이용하였다 [39].

4.2. 파과곡선

흡착공정을 설계하기 위해서는 흡착제와 흡착질의 열역학적 그리고 속도론적 특성을 이해하는 것이 무엇보다 중요하다. 농도 및 온도 파과곡선을 확인하는 것이 궁극적인 목적일 수도 있으며, 주기공정(예, PSA 공정)을 위한 기본이 되기도 한다. 파과곡선은 흡착탑의 기하학적 형태, 조작조건(공급류의 조성, 압력, 온도), 물질전달 특성, 열효과, 그리고 흡착평형 등온선 형태 등 여러 인자들에 의해 영향을 받게 된다. 공급류의 유속, 압력 그리고 흡착탑의 비등온성(nonisothermality)에 의한 영향은 이미 발표된 바 있다 [39].

흡착평형 등온선은 분리하고자 하는 흡착질의 적용흡착제에 대한 흡착량을 통해 평형분리의 가능성에 관한 정보를 제공해 주지만, 실제 공정에서 접촉시간의 산정 혹은 제거하고자 하는 흡착질의 배출 허용 한계치 내에 처리하기 위한 흡착제 양에 관한 정보는 제공해 주지 못한다. 이러한 정보를 제공해 주는 것이 물질전달대(MTZ) 개념이며, 이는 파과점과 포화점사이의 영역으로서 흡착현상은 이 영역에서 일어난다. 흡착속도가 빠를수록 농도파전면(concentration wave front)은 계단파(step wave)를 형성하지만 실제계에서는 물질전달저항이 존재하므로 계단파에서 분산된 형태를 띄게 된다. 농도와 파전면이 정형거동(constant pattern behavior)을 이루면 MTZ의 폭은 일정하게 되지만 비례양식거동(proportionate pattern behavior)을 이루면 폭의 크기는 시간의 함수가 된다.

정형거동을 형성할 때 MTZ 내에서의 유리흡착(favorable adsorption)의 비선형성에 의한 예리화경향(sharpness)과 비평형흡착 및 분산의 영향에 의한 퍼짐경향(spreading tendency)이 균형을 이루게 되는데 등온조작이 아닌 외부로의 일정한 열손실이 있는 본 계의 경우에는 정형거동이 일어나지 않았고, 모사결과에 의해 확인된 MTZ는 비례양식형거동을 형성하였다. 등온조건보다 단일조건에 가까울수록 열에 의한 기체 팽창으로 MTZ의 이동속도가 빠르게 되어 결과적으로 파과를 빠르게 유도한다. 파과곡선의 전반적 개형에 가장 중

Table 3. LRC parameter values correlated with temperature

CO		H ₂	
$q_m = k_1 + k_2 T$	$k_1 = 5.051, k_2 = -9.054 \times 10^{-3}$	$k_1 = 4.314, k_2 = -1.060 \times 10^{-2}$	
$B_i = k_3 \exp(k_4/T)$	$k_3 = 1.137 \times 10^{-3}, k_4 = 1.617 \times 10^3$	$k_3 = 2.515 \times 10^{-3}, k_4 = 4.582 \times 10^2$	
$n_i = k_5 + k_6/T$	$k_5 = 0.5245, k_6 = 2.565 \times 10^2$	$k_5 = 0.9860, k_6 = 4.303 \times 10^1$	
$q_m \equiv [\text{mmol/g}], B \equiv [1/\text{atm}], n_i \equiv [-], k_1 \equiv [\text{mmol/g}], k_2 \equiv [\text{mmol/g} \cdot \text{K}], k_3 \equiv [1/\text{atm}], k_4 \equiv [\text{K}], k_5 \equiv [-], k_6 \equiv [\text{K}]$			

Table 4. Rate of movement and length of main mass transfer zone (MTZ) by breakthrough experiment

	6 atm, 2 LSTP/ min	11 atm, 2 LSTP/ min	16 atm, 2 LSTP/ min	16 atm, 3 LSTP/ min	16 atm, 4 LSTP/ min
Superficial feed velocity (cm/s)	1.57	0.86	0.59	0.88	1.18
Rate of movement of MTZ(cm/s)	0.36	0.27	0.25	0.41	0.62
Length of MTZ(cm)	29.88	17.01	14.50	29.11	51.46

요하게 영향을 주는 것이 열과 흡착평형모형이므로 흡착평형모형에 관계된 매개변수를 온도에 대해 보정하지 않는다면 상당한 오차를 유발할 것으로 사료된다.

파과실험에 의한 MTZ의 폭과 이동속도를 Table 4에 요약정리하였다.

본 계는 단일조건에 가까워 꼬리가 길기 때문에 새로운 정의의 주(主) MTZ 개념을 적용하였는데, 이는 CO 기체 농도가 1.00% 검출되는 점(M₁) 그리고 농도파과곡선상에서 기울기의 절대값이 가장 큰 점에서의 접선과 $t \rightarrow \infty$ 때의 접선이 만나는 점(M₂)을 구하여 M₁과 M₂가 이루는 영역을 일컫는다. 또한 MTZ의 이동속도를 구하기 위한 시간(θ)은 $(\theta_s + \theta_e)/2$ 로 하였다. 여기서 θ_s는 파과시간(break time, M₁ point) 그리고 θ_e는 포화점(혹은 고갈점, exhaustion time, M₂ point)을 말한다. 계산결과에 의하면 MTZ는 0.25-0.62 cm/s로 이동하였으며, 주 MTZ의 폭은 14.50-51.46 cm이었다.

주 MTZ가 유속의 증가에 따라 거의 선형적으로 길어지는 이유는 공급유체의 접촉시간이 짧아짐으로써 흡착제내 물질전달저항에 의해 흡착평형에 도달하는 시간이 더 많이 요구되는 것이 주된 영향으로 사료되며, 유속이 일정하고 압력이 증가할 경우에 주 MTZ가 짧아지는데 이러한 결과는 공탐속도가 작아짐으로써 흡착제 표면과의 접촉시간을 길게 하여 물질전달대에서 단위길이당 흡착량을 증가시키기 때문이다.

4.3. PSA 공정해석 및 성능

PSA 공정의 구성은 pressurization, adsorption, 그리고 depressurization 단계를 필수적으로 수용하며, 공정향상을 위해 purge 단계와 pressure equalization 단계를 도입하기도 한다 [4, 28, 34]. 본 공정에서는 단일탑에 대해 가압단계(step I, 60 s), 흡착단계(step II, 180 s), 향류감압단계(step IV, 90 s) 그리고 정화단계(step V, 120 s)로 구성된 4단계 공정(1 cycle 소요시간=450 s)과 가압단계(60 s), 흡착단계(180 s), 병류감압단계(step III, 60 s), 향류감압단계(90 s), 그리고 정화단계(120 s)로 구성된 5단계 공정실험(1 cycle 소요시간=510 s)을 하였다. 가압단계에서는 분리하고자 하는 공급물(feed)로 가압하였으며, 정화단계에서는 순수 H₂기체를 이용하였다.

파과실험결과를 고려하여 H₂/CO 혼합기체 분리를 위한 PSA 공정

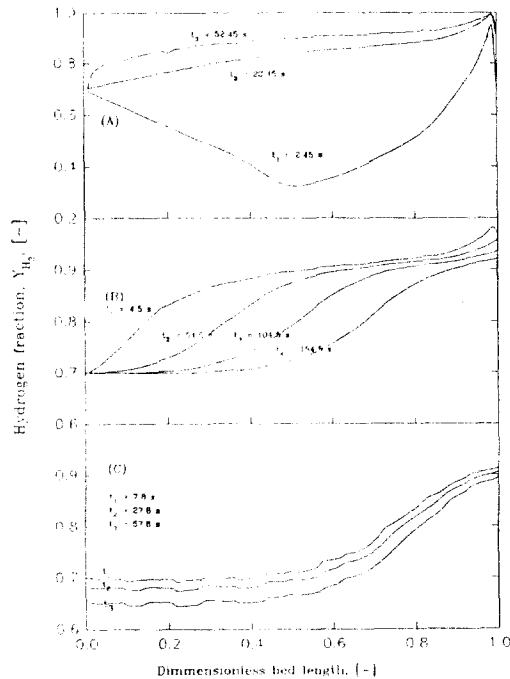


Fig. 5. Bulk gas phase H_2 concentration predicted by Glueckauf LDF model at the end of different steps of run F in a steady state[(A) pressurization step, (B) adsorption step, (C) co-current depressurization step].

에서의 조작조건 중 흡착압력은 11 atm, 흡착단계에서의 공급유속은 2 LSTP/min, 그리고 5단계 공정에서 병류감압단계의 최종압력은 8.5 atm으로 하였다. 경계조건 중 시간에 따른 압력은 6차 다항식으로 표현하여 대입하였고, 탈착단계(병류감압단계, 향류감압단계, 정화단계)에서의 유효확산계수는 흡착단계의 1/2값을 적용하였다. PSA 공정모사에 필요한 물성치들은 Table 1-3에 나타내었다. 공정성능에 관계된 순도(purity)는 부피평균으로 산출하였고, H_2 기체에 대한 목적 생성물(product)은 흡착단계와 병류감압단계의 배출류로 취하였으며, CO 기체에 대해서는 향류감압단계와 정화단계의 배출류를 목적 생성물로 취하였다.

또한 H_2 및 CO 기체에 대한 회수율(recovery)은 다음과 같이 정의하였다.

$$H_2 \text{ recovery}(\%) = \frac{H_2 \text{ eluted step II and step III} - H_2 \text{ used in step V}}{H_2 \text{ used in feed(step I and step II)}} \times 100$$

$$CO \text{ recovery}(\%) = \frac{CO \text{ eluted from step IV and step V}}{CO \text{ used in step I and step II}} \times 100$$

그리고 정화류/공급류(P/F)비는 일반적으로 사용되는 관계식을 이용하였다.

$$P/F \text{ ratio} = \frac{\text{Amount } H_2 \text{ used in step V}}{\text{Amount } H_2 \text{ fed in step I and step II}}$$

본 공정의 모사를 위해 486 DX2를 사용하였으며, 5단계로 구성된 공정모사의 경우 한 cycle에 소요되는 시간은 약 30분이었다.

4.3-1. 각 단계의 탑내 농도 분포

Fig. 5-6은 run F에 대한 정상상태에서 각 단계에 대해 시간에 따른 농도분포를 나타낸 것이다. 가압단계[Fig. 5-(A)]의 경우 가압초기에는 압력증가에 의한 H_2 성분의 농도변화가 큰 curvature를 보이고

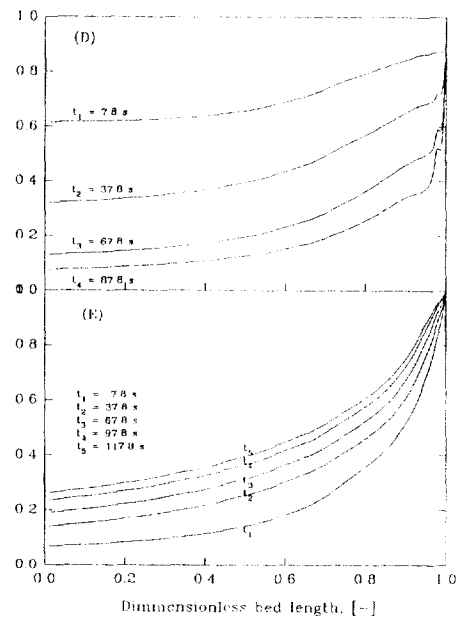


Fig. 6. Bulk gas phase H_2 concentration predicted by Glueckauf LDF model at the end of different steps of run F in a steady state[(D) countercurrent blowdown step, (E) purge step].

있는데, 흡착탑의 중간영역에서 CO 농도가 가장 높다가 시간경과에 따라 수소에 의한 농도분포가 지배적으로 형성되고 있다. 또한 $t = 2.45$ s일 때 downstream 부분은 전 cycle 정화단계의 정화기체(H_2)에 의한 영향이며, upstream 부분은 분리하고자 하는 공급기체의 유입과 흡착에 의한 농도분포가 형성된 결과를 보이고 있다. 그리고 본 결과를 통해 공급류에 의한 양론침투길이(stoichiometric penetration length)의 추적이 가능하게 하였다. 흡착단계(B)의 결과로 보아 zeolite 5A에 의한 H_2 /CO 혼합기체 분리는 파과곡선에서 확인한 바와 같이 비례양식형 농도파전면을 형성하여 전진하고 있음을 확인하였다. 병류감압단계(C)에서는 탈착체에 걸쳐 시간에 따라 H_2 기체분율이 떨어지고 있으며 병류감압에 의한 기상에서의 약흡착질의 농도상승이 나타나지 않았다. 이는 강흡착질성분인 CO 기체의 생성물순도를 향상시키고, 약흡착질성분의 회수율을 증가시키기 위한 병류감압단계의 필요성을 보여주고 있다.

향류감압단계(D)에서는 병류감압단계에서와 같이 기상이 배출됨에 따라 탑 내의 CO분율이 점차적으로 증가하고 있음을 나타내고 있으며, 초기상태에서 압력차가 크기 때문에 배출흐름이 상대적으로 많아지게 되어 기상의 H_2 기체가 빨리 제거된다. 시간이 경과함에 따라 배출흐름량이 감소하고 흡착상에서 탈착되는 CO기체량도 적어지므로 기상의 CO기체조성변화율도 점차 감소하고 있다.

정화단계(E)에서는 탑의 정화가 이루어지는 단계로써 Fig. 6-(E)에서 정화정도를 추적해 하며 각 위치에서 점차 수소분율이 높아지고 있다. 특히 초기에 상대적으로 수소분율의 향상을 확인할 수 있으며, 시간이 지남에 따라 그 증가율은 둔화된다. 이를 통하여 알 수 있듯이 지나친 정화단계의 적용은 회수율을 감소시키므로써 탑의 정화능 향상을 크게 기대할 수 없다.

4.3-2. 각 단계의 탑내 유속분포

공정 run F의 정상상태에서 탑 내의 틈새유속 분포를 Fig. 7, 8에 나타내었다. 탑내 압력이 크게 변하는 단계에서는 압력강하(ΔP)에 의한 유속 혹은 flux의 영향을 무시할 수 없게 되는데, 이에 대한 고려를 위해 운동량 수지식이 필요하게 된다. 본 결과는 압력강하를 고려하지 않은 흡착탑 모형에 의해 모사된 결과이므로 실제값과 차

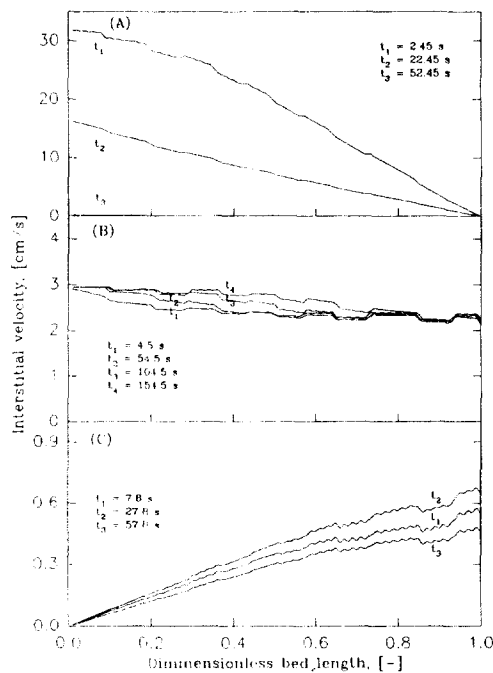


Fig. 7. Interstitial velocity distribution predicted by Glueckauf LDF model for each step of run F in a steady state[(A) pressurization step, (B) adsorption step, (C) cocurrent depressurization step].

이를 보일 수 있다. 그러나 향류감압단계를 제외하고는 전반적인 개형면에서 흡착탑 내의 유속분포 경향을 이해하는데 도움을 줄 수 있을 것으로 사료된다.

일정위치에서 flux의 개형을 알아보기 위해서는 유속개형과 함께 압력개형을 함께 고려해야 하는데, Fig. 7-(A)는 가압단계에서의 결과로서 압력개형에 의해 쉽게 예견해 볼 수 있으며, 흡착단계는 시간이 지남에 따라 포화영역이 넓어지게 되므로 유속이 상승함을 보여 준다. 그리고 병류감압단계(C)에서는 유속이 증가한 후 감소하는 경향은 압력이 낮아짐에 의한 틈새유속변화와 흡착상에서 기상으로의 탈착에 의한 양의 변화가 동시에 영향을 주어 극대점이 형성된 것으로 사료된다. 향류감압단계(D)의 결과는 압력강하에 의한 유속의 영향이 고려되지 않았기 때문에 시간에 따라 유속이 증가하는 정반대의 경향을 보이고 있다. 그러므로 그림에 나타난 결과는 단순히 압력강하를 무시한 기체상 흐름과 탈착에 의한 유속변화만을 고려한 경향만을 보여주고 있다. 정화단계(E)에서도 유속의 변화가 확인되는데 이는 CO기체가 계속해 탈착하기 때문이며, 일반적으로 문헌에서 보이는 정화단계에서 유속이 일정하다는 가정은 부적합함을 알 수 있다. 이와 같이 시간에 따른 유속의 감소를 본 연구에서도 실험적으로 확인하였다.

흡착과정은 발열반응이므로 PSA 공정 중 온도변화가 일어나게 되며, 이는 흡착 및 탈착현상에 지대한 영향을 미치게 된다. Fig. 9에 run F의 조작조건에 의해 정상상태에 도달했을 때 공급단(feed end)으로부터 10 cm, 50 cm 그리고 80 cm 지점의 탑내 온도변화 및 모사에 의한 결과를 나타내었다. PSA 공정 중 실험에 의한 탑내 최대 온도변화는 7.5°C를 나타내었고, 모사에 의한 결과는 온도상승시간과 온도 plateau zone을 거의 정확하게 예측하였으며 중간지점(=50 cm)에서 가장 큰 온도변화를 보였다.

다른 연구결과에 의하면 H₂/CO-AC와 H₂/CO/CO₂/CH₄/H₂S-AC계[7,9]는 5 cycle, CO/CO₂-AC, H₂/CH₄/H₂S-AC, H₂/CH₄/CO₂-AC계[3,

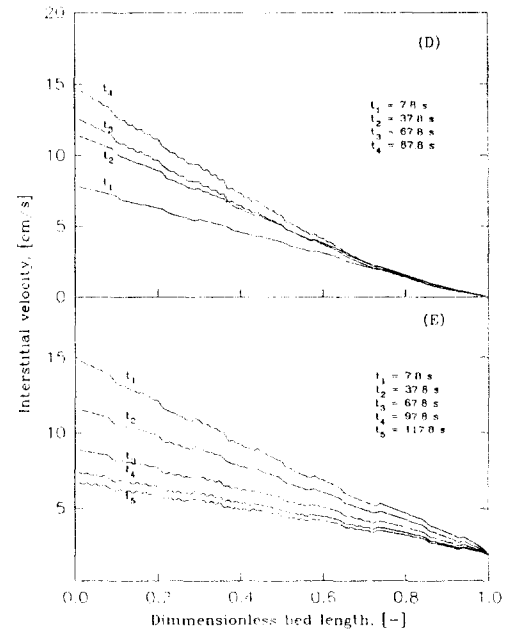


Fig. 8. Interstitial velocity distribution predicted by Glueckauf LDF model for each step of run F in a steady state[(D) countercurrent blowdown step, (E) purge step].

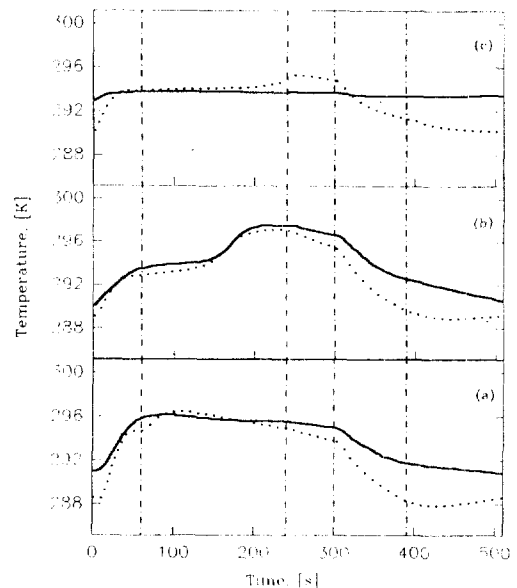


Fig. 9. Steady state temperature excursions for run F at three points (a=10 cm, b=50 cm, c=80 cm) from the bottom of the bed(—; experimental, ...; simulated).

8,15]는 10 cycle, N₂/CH₄-CMS계[1]는 10-15 cycle, 그리고 N₂-O₂-CMS계[16,17]는 15-30 cycle이 정상상태에 도달하기 위해 필요하였는데, Fig. 10은 5단계로 구성된 공정에서 모사를 통해 각 cycle에 따라 출구농도를 추적해 본 결과로서 모사에 의한 정상상태는 7 cycle만에 도달하였으며, 실험에 의한 정상상태는 5 cycle이 소요되었다. 정상상태에 도달하기 위해서는 분리계에 따라 상당한 차이를 보이며 이는 흡착 및 탈착 mechanism과 조작조건에 의해 달라지게 된다. 본 연구의 경우, 7 cycle이상에서 정상상태에 도달하였다고 가정하여 출구에서의 농도 및 유량 그리고 탑내 일정위치에서 온도를 구하였다.

4-3-3. 공정성능

PSA 공정에서 P/F비는 가장 중요한 공정변수의 하나로 지적되고 있다. 본 연구에서는 흡착압력과 공급유속은 파과실험결과에서 도출된 11 atm과 2 LSTP/min으로 고정하였으며, P/F비의 영향을 4단계 및 5단계 PSA 공정을 통해 살펴보았다.

H₂/CO(70:30 vol%) 혼합기체 분리를 위한 4단계로 구성된 PSA 공정 결과를 Fig. 11과 Table 5에 나타내었다. 모든 실험에 대한 공정 성능을 각 단계의 순도, 각 생성물의 총 순도 그리고 회수율로 나타내었다. 각 실험, 즉 run A(P/F=0.020), B(P/F=0.051), C(P/F=0.099) 그리고 D(P/F=0.000)에 대해, H₂ 생성물의 순도는 각각 94.37%, 97.00%, 99.79%, 그리고 86.21%이었으며, CO생성물의 순도는 각각 52.39%, 49.59%, 48.37%, 그리고 61.86%이었다. 이와 같이 P/F비가 커짐에 따라 1차 생성물인 H₂순도가 커졌으며, 순도가 높아짐으로써 회수율은 상대적으로 저하되었다. 반면, CO기체에 대한 순도가 낮아지는 대신, 회수율은 증가하였다. Run D를 제외하고는 94% 이상의 H₂순도를 유지할 수 있었으며, 농도전면이 예리하기 때문에 CO기체의 회수율이 95% 이상이였다. Run D의 결과에 의하면 정화 단계는 PSA 공정에서 약흡착질에 대한 생성물의 순도유지를 위해 필수적임을 확인해 주는 결과이다.

Glueckauf LDF 모형에 의한 모사결과를 Fig. 11과 Table 5에 나타내었으며, 전반적인 출구농도 개형을 어느 정도 추측하는 결과를 보

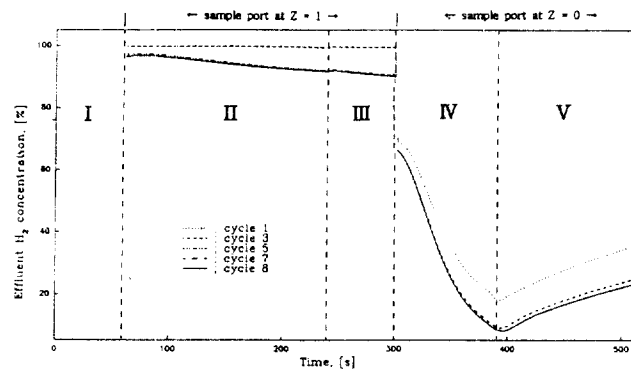


Fig. 10. Transient cyclic behavior of five-step PSA process showing the effluent concentration on the condition of run F by Glueckauf LDF model.

였다.

모사결과를 흡착단계와 탈착단계에서 낮게 예측하고 있는데 이는 탈착에 의한 영향이 누적되어 나타나는 결과로 사료된다.

Kikkinides와 Yang[23]에 의하면 압력강하가 있을 경우에는 없는 경우보다 틈새유속이 커지게 되어 파과가 빨리 일어남을 확인하였는데, 이러한 영향이 작용했을 것으로 사료된다. 그러므로 파과곡선에서 잘 일치하였던 것을 고려할 때 탈착에 대한 Glueckauf LDF 모형의 적용에 보정이 요구됨을 알았다. 만일 탈착과정에 대한 수정을 가한다면 보다 향상된 예측이 가능할 것으로 사료된다.

본 계에 대한 4단계 PSA 공정의 실험결과와 공정모사를 통해 향류감압단계에서 극소점이 존재하였으며, 이는 흡착단계가 종료된 후에도 상당량의 H₂ 기체가 농축되어 존재하고 있음을 의미한다. 그리고 CO기체의 탈착속도가 벌크상의 유체이동속도보다 느리기 때문에 향류감압단계 내에서 극소량이 존재하는 이유도 간과할 수 없다.

5단계로 구성된 PSA 공정결과를 Fig. 12와 Table 6에 나타내었다. 5단계 공정이 4단계 공정과 다른 점은 H₂ 기체성분의 회수율을 높이고, 일부 탈착시간을 제공하는 병류감압단계가 추가된다는 것이다.

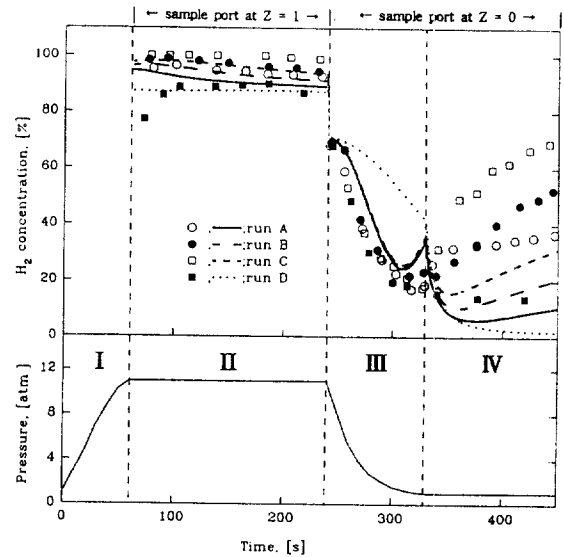


Fig. 11. Steady state results of four-step PSA separation with different P/F ratio(experimental; symbols, simulated; lines).

Table 5. Experimental and simulated results for four-step PSA processes

	adsorption pressure=11 atm,	feed/cycle=10.13 LSTP,	feed rate=2 LSTP/min	
Run no.	A	B	C	D
Purge rate(mLSTP/min)	100	256	504	-
P/F ratio	0.020	0.051	0.099	0.000
Step purity(H ₂ %)	step II=94.37(90.4) step IV=50.64(51.77) step V=33.03(11.74)	step II=97.00(93.69) step IV=54.14(52.06) step V=37.83(15.86)	step II=99.79(96.19) step IV=50.40(52.43) step V=54.59(21.97)	step II=86.21(87.35) step IV=38.14(47.25) step V= - (-)
Overall performance	H ₂ =94.37(90.94) CO=52.39(64.15)	H ₂ =97.00(93.69) CO=49.59(64.10)	H ₂ =99.79(96.19) CO=48.37(62.68)	H ₂ =86.21(87.35) CO=61.86(52.75)
*H ₂ purity for step II only	H ₂ =62.66(65.32) CO=96.20(92.68)	H ₂ =57.49(67.44) CO=95.46(97.80)	H ₂ =50.81(70.71) CO=97.09(99.95)	H ₂ =61.64(63.82) CO=82.11(79.41)
*CO purity for step IV & V	primary=492 secondary=5.58	primary=4.73 secondary=5.85	primary=4.62 secondary=6.10	primary=5.07 secondary=4.82

() ; simulated results

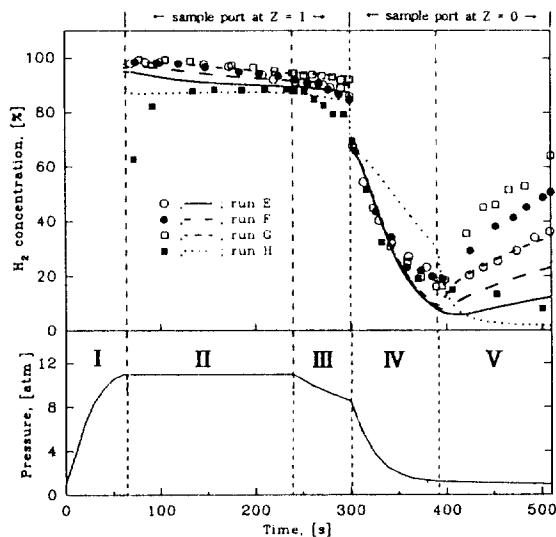


Fig. 12. Steady state results of five-step PSA separation with different P/F ratio(experimental; symbols, simulated; lines).

5단계 PSA 공정결과인 run E(P/F=0.020), F(P/F=0.051), G(P/F=0.099), H(P/F=0.000)에 대한 H₂ 순도는 각각 95.29%, 95.53%, 97.09%, 83.91%이었으며, CO 순도는 각각 56.88%, 54.34%, 53.20%, 63.32%이었다. 4단계 공정에서와 같이 P/F가 증가함에 따라 H₂ 순도와 CO 기체의 회수율이 증가하였다.

5단계 공정을 4단계 공정과 비교할 때, 병류감압단계의 도입에 의해 수소의 회수율이 10% 이상 증가하였고, CO기체의 생성물순도 또한 증가하는 경향을 보였다. 한편 정화단계를 도입하지 않은 경우에 4단계 공정과 같이 H₂ 순도가 상당히 낮았으며, 5단계 공정의 잇점을 보여주지 못했다.

흡착/병류 감압단계에서 점차적인 H₂ 기체농도 감소는 공정주기가 반복되면서 정화단계에서 완전정화되지 않은 CO 기체가 탑 내에 상당량 존재해 흡착제의 흡착능을 저하시켰기 때문으로 사료된다.

5단계 공정에서는 4단계 공정과는 달리 정화단계에서 극소점이 존재하였는데 이러한 결과는 병류감압단계의 도입에 의한 생성단 부근의 상당히 많은 양의 농축된 H₂ 기체가 제거되었기 때문이다.

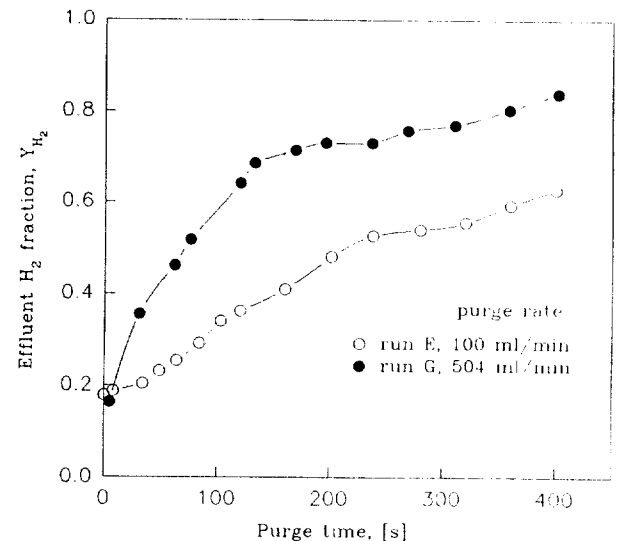


Fig. 13. Effect of extended purge time on the effluent H₂ concentration in a steady state.

또한 어느 단계에서 극소점이 나타나는가 하는 문제는 향류감압단계의 초기압력에 작용한 것으로 사료된다.

이제까지 언급한 바와 같이 H₂/CO 계의 흡착분리공정은 부분분리가 중요하고, 각각의 공정변수들이 복잡하게 연관되어 있기 때문에 본 계의 최적 조작조건은 생성물의 최소 허용순도를 결정한 후에 다른 조건들이 결정될 수 있다. 결과적으로 5단계 공정모사의 결과는 전 단계에 대해 4단계 공정결과보다 더 잘 예측하고 있고, 전 반적으로 수소의 순도만을 고려한다면 4단계 공정이 유리하였으며, 회수율까지 포함하여 고려할 경우 5단계 공정이 더 좋은 결과를 보이고 있다.

4-3-4. 정화단계의 해석

일반적으로 PSA 공정에서 일정시간의 정화 단계에 대해 정화기체의 양을 늘림으로써 세정도(purge extent)를 높이고 있다. 그러나 정화 단계의 주입량 증가에 의해 약흡착질의 순도가 어느정도 상승하나, 반대로 회수율은 급격히 감소하는 것이 일반적인 경향이다.

Fig. 13은 일부 공정운전(run E와 run G)에 대해 정상상태에서 정

Table 6. Experimental and simulated results for five-step PSA processes

	adsorption pressure=11 atm,		feed/cycle=10.13 LSTP,		feed rate=2 LSTP/min	
Run no.	E	F	G	H		
Purge rate(mlLSTP/min)	100	256	504	-		
P/F ratio	0.020	0.051	0.099	0.000		
Step purity(H ₂ %)	step II=96.20(91.49)	step II=96.40(94.28)	step II=97.74(96.73)	step II=84.19(87.24)		
	step III=89.96(88.64)	step III=89.93(91.06)	step III=93.47(94.02)	step III=82.27(85.96)		
	step IV=48.83(40.72)	step IV=41.26(41.29)	step IV=48.67(41.95)	step IV=36.68(41.04)		
	step V=25.78(8.10)	step V=35.82(41.29)	step V=43.57(23.47)	step V= - (-)		
Purity(%)						
Overall performance	H ₂ =95.29(91.28)	H ₂ =95.53(94.05)	H ₂ =97.09(96.54)	H ₂ =83.91(87.15)		
	CO=56.88(68.33)	CO=54.34(67.96)	CO=53.20(65.91)	CO=63.32(58.96)		
Recovery(%)						
*H ₂ purity for step II & III	H ₂ =74.72(69.99)	H ₂ =67.56(72.03)	H ₂ =65.35(75.23)	H ₂ =70.29(68.61)		
	CO=83.19(80.57)	CO=88.34(88.23)	CO=94.08(94.98)	CO=77.09(77.40)		
Product amount(LSTP)						
*CO purity for step IV & V	primary=5.77	primary=5.55	primary=5.81	primary=5.94		
	secondary=4.72	secondary=5.19	secondary=5.66	secondary=3.70		

() ; simulated results

화시간을 늘림으로써 탑의 정화정도를 확인한 결과이다. 초기에는 상당히 빠른 속도로 정화되고 있으나, 시간이 흐를수록 정화속도가 느려지고 있다. 실제로 1차 생성물(H_2)의 양만큼 정화기체로 이용해 약 95% 이상으로 탑을 정화할 수 있었다. 이는 정화단계에서 불순물로 작용하는 CO 기체의 탈착속도가 상당히 느리기 때문이며, 이와 같은 결과는 PSA 전체 공정단계에 과급되어 공정성능에 영향을 미치게 된다. Knaebel 등[33]이 N_2/O_2 -zeolite 4A계에서 확인한 것처럼 본 계에서도 일정수준 이상으로 흡착탑을 세정하기 위해서는 P/F비를 증가시키는 것 이외에 충분한 정화시간이 요구되었다.

5. 결 론

성형 zeolite 5A 흡착제에 의한 H_2/CO 혼합기체(70:30 vol%)를 분리하기 위한 흡착탑에서의 과과실험, PSA 공정실험, 그리고 LDF 모형에 의한 모사연구로부터 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 물질전달대(MTZ)의 이동은 비례양식형거동을 보였고, 벌크분리의 새로운 주(主) 물질전달대 개념에 의한 본 계의 조작조건하에서 MTZ폭과 이동속도는 각각 14.50-51.46 cm와 0.25-0.62 cm/s이었다.

(2) 4단계 및 5단계 PSA 공정에서 P/F비가 증가함에 따라 H_2 기체의 순도와 CO기체의 회수율은 증가하였다. 또한 병류감압단계를 도입한 5단계 공정은 4단계 공정에 비해 수소의 회수율은 10% 이상 증가하였으며, CO기체의 생성물순도 역시 증가하는 결과를 나타내었다.

(3) 총괄전열계수를 도입한 공정모사는 PSA 공정단계에서 온도개형을 거의 유사하게 예측하였고, 정화단계에서 CO기체의 탈착을 위해서는 충분한 정화기체의 양뿐만 아니라 일정이상의 정화시간도 중요변수로 작용하였다.

(4) 4단계와 5단계로 구성된 PSA 전 공정모사를 통해 각 단계의 탑내 농도 및 유속분포 등의 동력학적인 경향을 확인할 수 있었으며, 공정성능에 관한 전반적인 경향을 예측할 수 있었다.

사용기호

B	: Langmuir constant [1/atm]
C_{pg} , C_{ps} , C_{pw}	: gas, pellet, and wall heat capacity, respectively [cal/g·K]
D_e	: effective diffusivity in zeolite pellet defined by solid diffusion model [cm ² /s]
D_i , D_o , D_L	: inside, outside, and logarithmic mean diameter of the bed, respectively [cm]
h_i , h_o	: heat transfer coefficient for inside and outside of bed, respectively [cal/cm ² ·K·s]
k_g , k_w	: thermal conductivity of gas mixture and wall, respectively [cal/cm·K·s]
K	: proportionality parameter [-]
L	: bed length [cm]
N_s	: no. of experimental points
P	: total pressure [atm]
P_c	: critical pressure [atm]
q, q^*	: amount adsorbed and equilibrium amount adsorbed, respectively [mol/g]
Q	: isosteric heat of adsorption [kcal/mol]
r	: radial distant in zeolite pellet [cm]
R	: gas constant [cal/mol·K]
R_a	: average macropore diameter [Å]

R_p	: radius of pellet [cm]
R_{bi} , R_{bo}	: inside and outside radius of the bed, respectively [cm]
S_i	: overall rate of sorption per unit volume of the bed [mole/cm ³ ·s]
t	: time [s] or [min]
T	: pellet or bed temperature [K]
T_c	: critical temperature [K]
T_o	: ambient temperature [K]
T_w	: wall temperature [K]
u	: superficial velocity [cm/s]
U_i	: overall heat transfer coefficient based on inside area of the bed [cal/cm ² ·K·s]
v	: amount adsorbed in volume(STP) [cm ³ /g]
V_c	: critical molar volume [cm ³ /mol]
X_i	: mole fraction of component i in adsorbed phase [-]
x_w	: thickness of the wall [cm]
y_i	: mole fraction of species i [-]
z	: axial distance in bed from the inlet [cm]
Z	: compressibility factor or dimensionless bed length [-]

그리스 문자

α , α'	: interpellet and total void fraction, respectively [-]
ϵ_a , ϵ_p	: macropore and pellet void fraction, respectively [-]
θ_b , θ_e	: time to breakthrough and bed exhaustion [s]
θ_c	: half cycle time [-]
ρ_g , ρ_p , ρ_b	: gas density, pellet density and bulk density, respectively [g/cm ³]
ω	: acentric factor [-]

하첨자

i, j, k	: component i, j, k
m	: mixture
0	: inlet or external position

약자

ADS	: Adsorption Step
CO-BD	: Countercurrent Blowdown Step
CO-DE	: Cocurrent Depressurization Step
FCS	: Flux Corrected Scheme
G.C.	: Gas Chromatography
LDF	: Linear Driving Force
LRC	: Loading Ratio Correlation
LSTP	: Liter at Standard Temperature(273.15 K) and Pressure(1 atm)
MTZ	: Mass Transfer Zone
P/F	: Purge amount/Feed amount
PRESS	: Pressurization Step
PSA	: Pressure Swing Adsorption
PURGE	: Purge Step
T.C.D.	: Thermal Conductivity Detector
T.G.A.	: Thermal Gravimetric Analyzer
W-VSM	: Wilson-Vacancy Solution Model

참고문헌

1. Ackley, M. W. and Yang, R. T.: *AIChE J.*, **36**, 129(1990).

2. Alpay, E. and Scott, D. M.: *Chem. Eng. Sci.*, **47**, 499(1992).
3. Battrum, M. J. and Thomas, W. J.: *Trans. Inst. Chem. Engrs.*, **69**, part A, 119(1991).
4. Berlin, N. H.: U.S. Patent 3280536(1966).
5. Buzanowski, M. A. and Yang, R. T.: *Chem. Eng. Sci.*, **44**, 2683 (1989).
6. Buzanowski, M. A. and Yang, R. T.: *Chem. Eng. Sci.*, **46**, 2589 (1991).
7. Cen, P. and Yang, R. T.: *Chem. Eng. Commun.*, **78**, 139(1989).
8. Cen, P. and Yang, R. T.: *Sep. Sci. and Tech.*, **20**, 725(1985).
9. Cen, P., Chen, W. and Yang, R. T.: *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*, **24**, 1201(1985).
10. Chihara, K. and Suzuki, M.: *J. of Chem. Eng. Japan*, **16**, 53 (1983).
11. Do, D. D.: *Chem. Eng. Sci.*, **45**, 1373(1990).
12. Do, D. D. and Mayfield, P. L. J.: *AIChE J.*, **33**, 1392(1987).
13. Do, D. D. and Rice, R. G.: *AIChE J.*, **32**, 149(1986).
14. Do, D. D. and Rice, R. G.: *Chem. Eng. Sci.*, **42**, 2269(1987).
15. Doong, S. J. and Yang, R. T.: *AIChE J.*, **32**, 397(1986).
16. Farooq, S. and Ruthven, D. M.: *Chem. Eng. Sci.*, **45**, 107(1990).
17. Farooq, S. and Ruthven, D. M.: *Chem. Eng. Sci.*, **46**, 2213(1991).
18. Farooq, S. and Ruthven, D. M.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **29**, 1076 (1990).
19. Glueckauf, E.: *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **51**, 1540(1955).
20. Glueckauf, E. and Coates, J. I.: *J. Chem Soc.*, 1308(1947).
21. Jordi, R. G. and Do, D. D.: *Chem. Eng. Sci.*, **48**, 1103(1993).
22. Kikkinides, E. S. and Yang, R. T.: *Chem. Eng. Sci.*, **48**, 1169 (1993).
23. Kikkinides, E. S. and Yang, R. T.: *Chem. Eng. Sci.*, **48**, 1545 (1993).
24. Lu, Z. P., Loureiro, J. M., LeVan, M. D. and Rodrigues, A. E.: *Chem. Eng. Sci.*, **48**, 1699(1993).
25. Lu, Z. P., Loureiro, J. M., Rodrigues, A. E. and LeVan, M. D.: "Fundamentals of Adsorption", Tokyo, Kodansha, 537(1992).
26. Lu, Z. P., Loureiro, J. M., Rodrigues, A. E. and LeVan, M. D.: *AIChE J.*, **38**, 857(1992).
27. Lu, Z. P., Loureiro, J. M., Rodrigues, A. E. and LeVan, M. D.: *AIChE J.*, **39**, 1483(1993).
28. Marsh, W. D., Pramuk, F. S., Hoke, R. C. and Skarstrom, C. W.: U.S. Patent 3142547(1964).
29. Mutasim, Z. Z. and Bowen, J. H.: *Trans. Inst. Chem. Engrs.*, **69**, part A, 108(1991).
30. Nakamura, S.: "Applied Numerical Methods in C", Prentice-Hall (1993).
31. Nakao, S. I. and Suzuki, M.: *J. of Chem. Eng. Japan*, **16**, 114(1983).
32. Ruthven, D. M.: "Principles of Adsorption & Adsorption Processes", Wiley-Interscience(1984).
33. Shin, H. S. and Knaebel, K. S.: *AIChE J.*, **33**, 654(1987).
34. Wagner, J. L.: U.S. Patent 3430418(1969).
35. Yang, R. T. and Doong, S. J.: *AIChE J.*, **31**, 1829(1985).
36. Yang, R. T., Doong, S. J. and Cen, P.: *AIChE. Sym. Ser.*, **81**, 84(1985).
37. Yang, R. T.: "Gas Separation by Adsorption Processes", Butterworths(1987).
38. Yao, C. and Tien, C.: *Chem. Eng. Sci.*, **47**, 457(1992).
39. 양재영, 한상섭, 조찬휘, 이한주: 화학공학, **33**, 56(1995).
40. 한상섭, 이한주: 화학공학, **33**(6), 720(1995).