

제올라이트 5A를 이용한 단일탑과 두 탑 수소 PSA공정의 비교

양재영 · 조찬휘* · 백기황** · 이창하†

연세대학교 공과대학 화학공학과

*영동공과대학 화학공학과

**선경건설(주) 연구소

(1997년 1월 29일 접수, 1997년 5월 12일 채택)

Comparison of One-bed and Two-bed H₂ PSA Using Zeolite 5A

Jaeyoung Yang, Chanhwi Cho*, Ki Hwang Baek** and Chang-Ha Lee†

Department of Chemical Engineering, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea

*Department of Chemical Engineering, Youngdong Institute of Technology, Korea

**R&D Tech. Center, Sunkyoung Engineering & Construction, Seoul, Korea

(Received 29 January 1997; accepted 12 May 1997)

요 약

제올라이트 5A를 충전한 단일탑과 두 탑 수소분리 PSA공정을 H₂/CO계(7/3 vol%)에 대해 실험과 모사를 통하여 두 공정의 분리 성능을 비교하였다. 두 공정의 성능은 에너지수지와 운동량수지를 포함한 수학적 모델의 수치모사를 통하여 해석하였다. 두 탑 PSA공정은 단일탑 PSA공정에서 얻을 수 없었던 99.9% 이상의 수소 생성물의 순도를 얻을 수 있었고 회수율도 향상되었다. 공급 유량을 늘린 조건에서 모사한 결과 두 탑 PSA공정은 회수율의 증가가 뚜렷하였고, 고순도의 영역에서는 단일탑 PSA공정의 경우 두 탑 PSA공정에 비해 순도가 약간 더 감소하였다. 낮은 순도의 수소 생성물을 목적으로 할 때는 높은 공급유량을 사용하는 것이 회수율 면에서 유리하나, 고순도 범위에서는 그 반대 현상이 나타났다. 단일탑과 두 탑 PSA공정의 회수율과 순도의 관계를 고려해 볼 때, 수소 PSA의 경우는 압력 평등화 단계의 도입으로 생성물의 순도와 함께 회수율도 동시에 높이는 효과가 있음을 확인하였다.

Abstract—An experimental and theoretical study was performed for bulk separation of H₂/CO(7/3 vol%) mixture by one-bed and two-bed H₂ PSA process with zeolite 5A. The results of two processes were analyzed by a model involving energy and momentum balances with the LDF model and Langmuir-Freundlich isotherm. H₂ product over 99.9% purity, which was not attainable using one-bed PSA, was obtained by two-bed PSA process and the recovery of the two-bed PSA process was improved from that of one-bed PSA process. Through PSA simulation, as the feed rate was increased, the increase of recovery in the two-bed PSA process was higher than that of the one-bed PSA process, while the decrease of purity in the two-bed PSA process was lower than that of the one-bed PSA process in the range of high purity. Therefore, it was found from the investigation of purity and recovery that both purity and recovery in the H₂ PSA process could be increased by the pressure equalization step.

Key words: H₂ PSA, Zeolite 5A, H₂/CO Mixture, One-bed PSA, Two-bed PSA, PSA Simulation

1. 서 론

압력순환식 흡착(PSA: Pressure Swing Adsorption)공정은 1950년대 기체진조 등의 용도로 상용화된 이후로 많은 성장을 거듭하여 왔으며, 분리공정으로서 확고한 자리를 잡게 되었다. 현재에는 수소 분리, 공기로부터의 산소 또는 질소의 생산, 매립지 배가스(CH₄/CO₂)의 분리, CO₂의 제거 또는 회수 등에 이용되고 있으며, 그 외에도 유기 용매의 제거 또는 회수, 노말파라핀의 분리 등에도 이용될 수 있고 점차 그 응용 범위가 확대되고 있을 뿐만 아니라 처리 용량도 커지고 있는 추세이다[1-4].

특히, 수소분리의 경우는 천연가스 또는 나프타의 촉매증기개질로부터의 배가스, 제철소 부생가스(COG: Coke Oven Gas) 등으로부터 많은 양의 수소를 고순도로 얻을 수 있으므로 가장 널리 상용화되었다. 여러 가지의 수소원에 따라서 주요 불순물 및 조성에 차이가 있고, PSA공정의 운전 상황이 다를 뿐 아니라 목적하고자 하는 생성물의 종류나 순도가 각각의 공정마다 다르므로, 많은 종류의 수소 PSA공정이 개발되었고, 또한 현재에도 보다 효율이 높은 공정을 개발 중에 있다. 그 중의 대표적인 것으로는 Union Carbide사의 네 탑 PSA공정과 열탑 PSA공정을 들 수 있다. Air Products사는 세 개의 흡착탑군과 여섯 개의 흡착탑군을 직렬로 연결하여 고순도의 수

소가스와 연료가스를 동시에 얻는 공정을 개발하였다. 이들 공정이 생산할 수 있는 수소의 순도는 99.999+%이고, 회수율은 85-90%에 이른다고 알려져 있다[3,4].

이와 같이 수소분리공정의 중요성으로 인하여 그동안 많은 연구가 진행되어 왔다. Yang 등은 활성탄을 충전한 단일탑 PSA공정을 이용하여 수소 혼합물의 분리 실험을 행하고, 기공확산 모형, Linear Driving Force(LDF) 모형, 표면확산 모형 등의 입자내 확산 모형을 적용하여 공정을 모사하였다[5-8]. 또한 Kumar[9]는 다탑 PSA공정의 수소분리공정을 수치적으로 계산하여 연구한 바 있다. 최근에는 Lee 등[10, 11]에 의하여 단일탑 PSA공정의 수소분리에 대한 연구가 발표되었다. 그러나, 위에서 언급한 연구뿐만 아니라 다른 분야의 PSA공정에서도, 각각의 연구는 하나의 고정된 실험 장치에 의해서 연구되어 왔기 때문에 폭넓은 비교가 불가능하다는 단점이 있었다. 즉 PSA공정에서 흡착탑의 수, 공정의 운전과정 등을 결정한 상태에서 흡착압력, P/F비 등의 조작조건만을 바꾼 후의 영향을 살펴 보았기 때문에, 공정 자체의 변화에 의한 성능의 변화는 정확하게 확인하기가 어려웠다. 하나의 예외로 최근에 수치모사를 통한 여러 PSA공정상에서의 성능 비교에 관한 연구가 Shin[12]에 의하여 수치 해석적으로 행하여졌다.

수소분리공정에 사용되는 흡착제로는 활성탄과 제올라이트가 주로 사용되고 있다. 일반적으로 활성탄은 한계흡착량이 제올라이트보다 많으며 습한 기체의 분리를 위하여 별도로 조작이 필요하지 않다는 장점이 있다. 반면에 제올라이트는 저압영역에서 흡착량이 많은 형태의 흡착등온선을 가지는 경우가 많으므로 고순도의 생성물을 얻는데 유리하다.

본 연구에서는 수소분리에 있어서 제올라이트 5A를 충전한 하나의 흡착탑과 두 개의 흡착탑을 이용한 수소분리공정 실험을 통하여 그 성능을 비교하고 수치적인 모사를 이용하여 그 결과를 해석하였다. 두 공정의 성능 비교는 가장 중요한 공정변수인 흡착 압력과 P/F 비의 변화에 따른 영향을 살펴보았으며, 수치해석적인 결과와 비교 설명하였다. 또한 수치적인 모사를 통하여 각 step에서 흡착탑내의 거동을 살펴보고, 두 공정을 비교하였다. 또한 위의 실험과 모사를 바탕으로 실험범위 밖의 조건하에서 공정변수를 달리하였을 때 나타날 수 있는 공정 성능의 변화를 고찰하였다.

2. 이 론

PSA공정의 수학적 모델은 등온과정이라는 가정을 하지 않는 경우 물질수지와 에너지수지를 기본적으로 포함하게 되고, 압력강하를 고려하는 경우는 운동량수지를 함께 고려해야 한다. 일반적으로 벌크분리의 경우 흡착열이 큰 강흡착질을 다량 포함하게 되므로 에너지수지를 고려하는 것이 일반적이다. 그러나 운동량수지는 고려하지 않는 경우가 많은데, 이는 RPSA(Rapid Pressure Swing Adsorption)를 제외하고는 흡착탑내의 압력강하 영향이 그다지 크지 않기 때문이다. 그러나 탑 내의 유체 속도가 매우 큰 경우와 흡착탑의 길이가 흡착탑의 반경에 비하여 상대적으로 긴 경우는 흡착탑 내의 압력강하를 고려하는 것이 바람직한 것으로 알려져 있다[13-15].

본 연구에서는 위에서 언급한 세 가지 수치식을 세우는데 다음과 같은 가정을 하였다.

- (1) 흡착탑 내 기상의 흐름은 축방향 분산 plug flow 모델로 가정한다.
- (2) 기상의 유체와 흡착상과는 열적 평형 상태이다.
- (3) 흡착제 내로의 sorption 속도는 LDF 모델로 표현될 수 있다.
- (4) 기상은 이상기체 거동을 한다.

(5) 농도와 온도의 반경 방향의 구배는 없다.

이상기체 상태 방정식을 사용하면 흡착탑 내 기상의 성분수지와 총괄 물질수지는 각각 다음 식과 같이 쓸 수 있다.

$$-D_L \frac{\partial^2 y_i}{\partial z^2} + \frac{\partial y_i}{\partial t} + u \frac{\partial y_i}{\partial z} + \frac{RT}{P} \frac{1-\epsilon}{\epsilon} \rho_p \left(\frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} - y_i \sum_{j=1}^n \frac{\partial \bar{q}_j}{\partial t} \right) = 0 \quad (1)$$

$$-D_L \frac{\partial^2 P}{\partial z^2} + \frac{\partial P}{\partial t} + P \frac{\partial u}{\partial z} + u \frac{\partial P}{\partial z} - \frac{P}{T} \left(-D_L \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + \frac{\partial T}{\partial t} + u \frac{\partial T}{\partial z} \right) + \frac{1-\epsilon}{\epsilon} \rho_p RT \sum_{j=1}^n \frac{\partial \bar{q}_j}{\partial t} = 0 \quad (2)$$

기상과 흡착상의 열적 평형 상태를 고려한 에너지 수치식은 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$-K_L \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + (\alpha \rho_s C_{p,s} + \rho_b C_{p,s}) \frac{\partial T}{\partial t} + \rho_s C_{p,s} u \frac{\partial T}{\partial z} - \rho_b \sum_i Q_i \frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} + \frac{2h_i}{R_{bi}} (T - T_w) = 0 \quad (3)$$

여기서, K_L 은 에너지의 축방향 분산계수로서 물질수지의 축방향 분산계수와는 달리 기상에서의 분산과 흡착상에서의 축방향 전도에 의한 영향을 모두 고려한 계수라고 할 수 있다. 한편 흡착탑의 반지름이 상대적으로 작아서 흡착탑 벽의 두께를 무시할 수 없을 때에는 흡착탑 벽의 에너지수지를 별도로 세우는 것이 바람직한데, 축방향의 전도를 무시하면 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$\rho_w C_{pw} A_w \frac{\partial T_w}{\partial t} = 2\pi R_{bi} h_i (T - T_w) - 2\pi R_{bo} h_o (T_w - T_{amb}) \quad (4)$$

여기서 $A_w = (R_{bo}^2 - R_{bi}^2)$ 이고, T_w 는 흡착탑 벽의 온도를 나타낸다.

탑 내 압력강하를 고려하기 위해서는 비정상상태의 운동량수지식을 사용하여야 하나, 일반적으로 PSA공정에서 Ergun식과 같은 정상상태 운동량수지식이 널리 쓰이고 있으며, Sereno와 Rodrigues [16]는 그 타당성을 보여주었다.

$$-\frac{dP}{dz} = a\mu u + b\rho u^2 \quad (5)$$

$$\text{여기서 } a = \frac{150}{4R_p^2} \frac{\epsilon(1-\epsilon)^2}{\epsilon^3}, \quad b = 1.75 \frac{\epsilon^2(1-\epsilon)}{2R_p \epsilon^3}$$

흡착공정을 모사하기 위해서는 혼합물의 흡착평형을 공정 중 변화하는 온도와 압력범위에서 정확히 예측하는 등온선이 필요하다. 또한 모사 프로그램은 흡착평형의 계산시간이 전체 계산시간의 상당한 부분을 차지하므로 흡착평형의 계산이 간단해야 한다는 점도 중요하다. 이와 같은 두 가지 조건을 모두 만족하는 등온선으로서 비교적 자주 사용되는 것이 Langmuir-Freundlich isotherm과 Toth isotherm으로, 본 연구에서는 확장 Langmuir-Freundlich 흡착등온식을 사용하여 혼합물의 흡착평형을 예측하였다.

$$q_i = \frac{q_{mi} B_i P_i^{n_i}}{1 + \sum_{j=1}^n B_j P_j^{n_j}} \quad (6)$$

$$q_m = k_1 + k_2 T, \quad B = k_3 e^{k_4/T}, \quad n = k_5 + k_6/T \quad (7)$$

또한 기상으로부터 흡착상으로의 흡착속도를 나타내기 위해 평형분리(equilibrium separation)의 경우 주로 사용하고 있는 LDF 모델을 사용하였다.

$$\frac{\partial q_i}{\partial t} = \Omega_i (q_i^* - \bar{q}_i) \quad (8)$$

수학적 모델식의 수치모사를 위해서 다음과 같은 경계조건을 사용하였다.

step I(가압: FP), step II(흡착: AD), step V(정화: PG)과 step VI(가압압력균등화: PPE):

$$-D_L \left(\frac{\partial y_i}{\partial z} \right)_\alpha = u_a (y_{i,in} - y_{i,\alpha}); \quad \left(\frac{\partial y_i}{\partial z} \right)_\beta = 0 \quad (9)$$

$$-K_L \left(\frac{\partial T}{\partial z} \right)_\alpha = \rho_g C_{pg} u_a (T_{in} - T_a); \quad \left(\frac{\partial T}{\partial z} \right)_\beta = 0 \quad (10)$$

여기서

step I과 II의 경우: $\alpha: z=0, \beta: z=L, y_{i,in}=y_{feed}$

step V의 경우: $\alpha: z=L, \beta: z=0, y_{i,in}$ =step II의 배출류의 시간평균치

step VI의 경우: $\alpha: z=L, \beta: z=0, y_{i,in}$ =step III동안 배출되는 기체의 시간에 따른 조성

Step III(가압압력균등화: DPE)과 step IV(가압: DP):

$$\left(\frac{\partial y_i}{\partial z} \right)_{z=0} = \left(\frac{\partial T}{\partial z} \right)_{z=0} = 0; \quad \left(\frac{\partial y_i}{\partial z} \right)_{z=L} = \left(\frac{\partial T}{\partial z} \right)_{z=L} = 0 \quad (11)$$

운동량수지의 해를 위한 압력의 경계조건은 흡착탑의 생성단(product end)에서 측정된 압력을 사용하였으며, 초기조건으로는 흡착질이 없는 상태의 탑을 가정하였다.

위에서 세운 수치식은 모사의 안정성을 높이기 위해서 Backward 유한차분법을 이용하여 수치모사를 하였다. 대부분의 공정은 공정 주기 초기에 빠르게 동적 정상상태에 접근하였으며, 약 10 cycle 후에는 수렴하는 경향을 보였다. 두 개의 흡착탑을 가지는 두 탑 PSA 공정의 모사는 각각의 탑에 대해 별도의 수치식을 세우지 않고 단일 탑의 경우와 마찬가지로 하나의 탑에 대한 수치식만으로 두 탑 공정을 모사하였다. 압력평등화 단계의 모사를 위해서는 가압압력평등화 단계시의 흡착탑 출구에서 나오는 기체의 데이터(농도, 온도, 압력, 유속)를 임시로 저장하고, 이 데이터를 가압압력평등화 단계시 도입되는 유체에 관한 정보로 이용하였다.

한편, 공정모사를 위해 필요한 흡착평형 데이터는 독립적인 흡착 평형실험(부피법)을 통하여 구하였으며, 실험을 통하여 얻은 흡착

Table 1. Equilibrium parameters of Langmuir-Freundlich isotherm

	k_1	k_2	k_3	k_4	k_5	k_6
H ₂	4.31	-0.01060	0.002515	458.2	0.9860	43.03
CO	5.06	-0.00905	0.001137	1617.0	0.5245	256.5

Table 2. Characteristics of adsorption bed and adsorbent

Adsorption bed	
Bed length	L=100 cm
Bed inside radius	$R_{hi}=2.2$ cm
Bed outside radius	$R_{ho}=2.55$ cm
Wall heat capacity	$C_{pw}=0.12$ cal/g·K
Bulk(bed) density	$\rho_b=0.795$ g/cm ³
External void fraction	$\epsilon=0.315$
Total void fraction	$\alpha=0.76$
Adsorbent	
Pellet size	4-8 mesh(spherical)
Average pellet size	$R_p=1.57$ mm
Pellet density	$\rho_p=1.16$ g/cm ³
Heat capacity	$C_{pu}=0.22$ cal/g·K

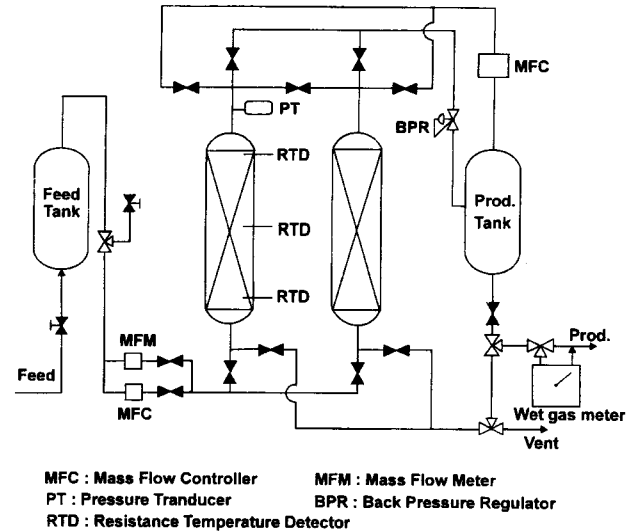


Fig. 1. Schematic diagram of a two-bed PSA system.

등온선의 매개변수를 Table 1에 나타내었다.

LDF 모델의 속도상수는 순수한 기체의 uptake curve를 통하여 얻은 값을 사용하였으며, 수소와 일산화탄소에 대하여 각각의 값은 0.5 cm²/s와 0.049 cm²/s이다. 물질의 축방향 분산과 열의 축방향 분산계수는 각각 6.13 cm²/s와 4.52×10⁻³ J/K·cm·s를 사용하였다[17].

3. 실험

3-1. 실험장치 및 흡착제

공정의 중요한 물리적 변수이자 공정모사에 필요한 매개변수인 흡착탑과 흡착제의 특성을 Table 2에 나타냈다. 흡착제로는 Davison Chemical Division of W. R. Grace Co.의 구형의 제올라이트 5A (4-8 mesh)를 사용하였으며, 공급기체로 사용한 혼합기체는 수분이 제거된 기체를 사용하였다.

실험에 사용된 PSA 장치를 Fig. 1에 나타내었다. 단일탑 PSA공정의 경우는 두 개의 흡착탑 중 하나의 탑만을 사용함으로써 실험이 가능하며 밸브의 개폐는 컴퓨터에 의해서 조절하였다. 흡착탑 내에서의 온도 변화를 측정하기 위하여 공급단(feed end)으로부터 각각 10 cm, 50 cm, 80 cm인 지점에 RTD를 설치하였으며, 공급량과 정화량은 MFC(Mass Flow Controller, Hastings)에 의하여 조절하였다. 공급기체를 사용하여 최종 가압을 하는 경우 회수율의 계산을 위하여 가압시 들어가는 공급기체의 양과 생성물의 양을 측정할 필요가 있는데, 이는 각각 MFM(Mass Flow Meter, Hastings)과 wet gas meter(Shinagawa, W-NK-1B)를 이용하여 측정하였다. PSA공정으로 부터 배출되는 기체의 조성은 GC(HP GC 5890 II)를 사용하여 측정하였다.

3-2. PSA 공정 실험방법

PSA공정 실험은 흡착탑이 하나인 공정과 흡착탑이 두 개인 공정을 별도로 실험하였으며, 조작 조건의 일관성을 유지하기 위하여 두 공정 모두 공급 유량은 2 l/min, 흡착 시간은 180 초로 고정하였다. 공급기체는 30 vol% CO 기체가 혼합된 수소 혼합물을 사용하였으며, 흡착탑에 사용된 제올라이트는 5A로서 공정 실험 전에 350 °C로 충분히 활성화시켜서 수분을 포함하는 불순물을 제거하였다. 단일탑 PSA공정은 공급기체로 가압, 흡착, 병류 가압, 향류 가압, 정화의 순으로 5단계의 과정으로 이루어지며, 각각의 step time은 60초,

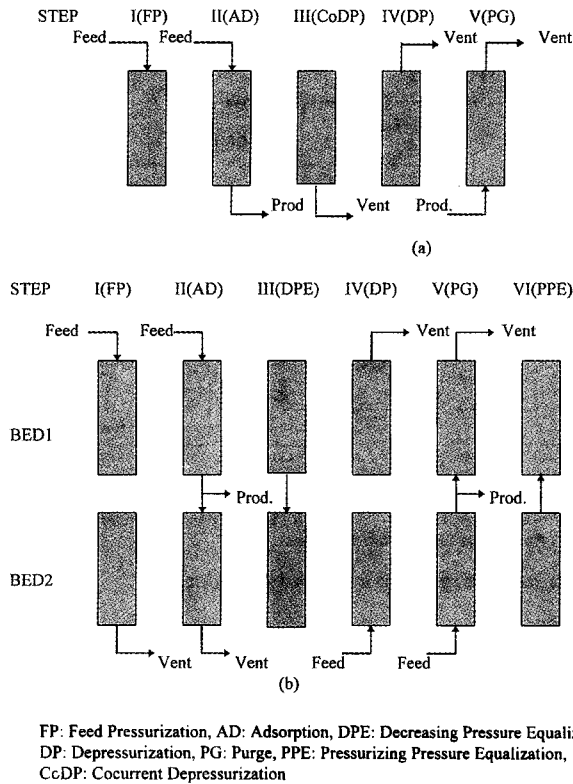


Fig. 2. Cycle sequence of (a) one-bed and (b) two-bed PSA processes.

180초, 60초, 90초, 120초이다. 이때 병류감압단계를 마친 후의 압력은 두 탑 PSA공정과 관련된 일관성을 위해서 흡착압력과 정화압력의 중간압력으로 하였다. 두 탑 PSA공정의 경우 다음과 같은 과정을 거치는 6단계의 과정을 거친다: (I) 전단계에서 부분 가압된 흡착탑의 공급기체 가압(FP), (II) 흡착(AD), (III) 감압 압력 평등화(DPE), (IV) 향류감압(CoDP), (V) 정화(PG), 그리고 (VI) 가압 압력 평등화(PPE). 각 단계의 step time은 30, 180, 40, 30, 180, 40초이다. 위에서 설명한 두 공정의 간단한 공정 흐름도를 Fig. 2에 나타내었다. 이 두 가지 공정은 별도의 실험을 통하여 그 성능의 비교를 하고자 하였으며, 이를 위해서 PSA의 공정변수 중 가장 중요한 것이라 할 수 있는

흡착 압력과 P/F 비를 변화시키면서 공정 성능의 지표라고 할 수 있는 생성물의 순도와 회수율의 변화를 살펴보았다.

4. 결과 및 고찰

4.1. 흡착 압력의 영향

흡착 압력이 공정성능에 미치는 영향을 살펴보기 위하여 0.22 l/min로 정화유량을 고정된 상태에서 흡착 압력을 달리하여 얻은 실험 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 여기서 선은 이론에서 설명한 수학적 모델을 이용하여 수치 모사한 결과이다. 흡착 평형량의 차이를 이용하는 평형분리의 경우에는 흡착 압력이 높을수록 생성물의 순도가 높은 것으로 알려져 있다. 그러나 공정압력은 공정의 에너지 소모와 연관이 있으므로 최적의 공정압력을 구하는 것이 중요하다. 또한 압력증가에 따른 순도의 증가 경향이 시스템에 따라서 다르기 때문에 적합한 흡착 압력을 찾기 위해서는 본 실험과 같은 기본적인 실험을 해야 한다. 특히, 그 증가하는 경향이 점근적으로 접근하는 형태를 취하기 때문에 어느 정도의 압력에서 갑자기 순도의 증가 정도가 떨어지는지를 확인하는 것이 바람직하다. 실험결과에서도 알 수 있듯이 단일탑 PSA공정의 경우에는 실험범위 내에서 압력이 증가함에 따라 다소 완만한 증가 형태를 보이고 있으나, 두 탑 PSA공정의 경우에는 저압에서 상대적으로 빠르게 순도가 증가하고 약 10 atm 이상이 되면 최종 순도와 비슷한 값을 나타낸다. 반면에 단일탑 PSA공정의 경우는 보다 높은 압력, 즉 대략 14 atm 이상에서 그러한 결과가 나타날 것으로 보인다. 한편, 공정의 모사결과도 비슷한 경향을 보이고 있으며 전반적으로 단일탑 PSA공정의 순도는 두 탑 PSA공정의 순도에 비하여 낮음을 알 수 있다. 이는 단일탑 PSA공정의 정화시간이 짧은 것도 한 원인이 될 수 있지만, 주로 두 탑 PSA공정의 경우 압력 평등화 단계의 도입으로 인하여 높은 순도의 기체로 부분 가압을 해주기 때문으로 사료된다. 이에 관해서는 다음절에 다시 고찰될 것이다.

반면에, 회수율의 경우는 압력이 증가함에 따라 감압단계에서 버려지는 기체가 많아지므로 회수율이 급격히 떨어지게 된다. Fig. 3에서 볼 수 있듯이 두 공정에 있어 차이가 순도에 비하여 보다 현격하였다. 또한 두 탑 PSA공정은 단일탑 PSA공정에 비하여 회수율이 높는데, 이 현상도 역시 압력평등화 단계의 도입으로 향류 감압시 버려지는 기체가 단일탑에 비하여 적기 때문이다. 그리고 흡착 압력이 증가함에 따라 압력평등화의 효과는 더 두드러지게 나타남을 알 수 있다.

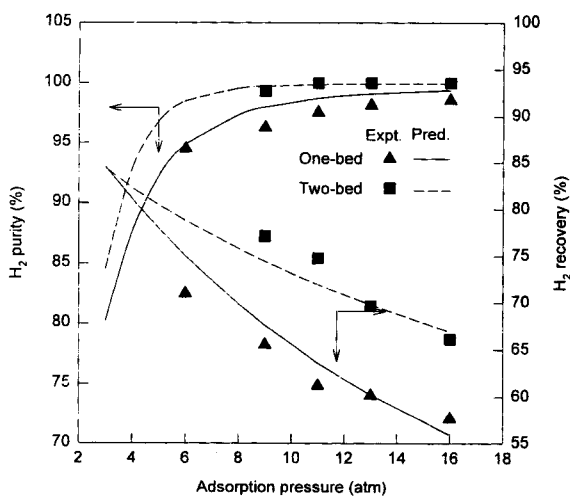


Fig. 3. Effects of adsorption pressure on H_2 purity and recovery for one- and two-bed PSA processes.

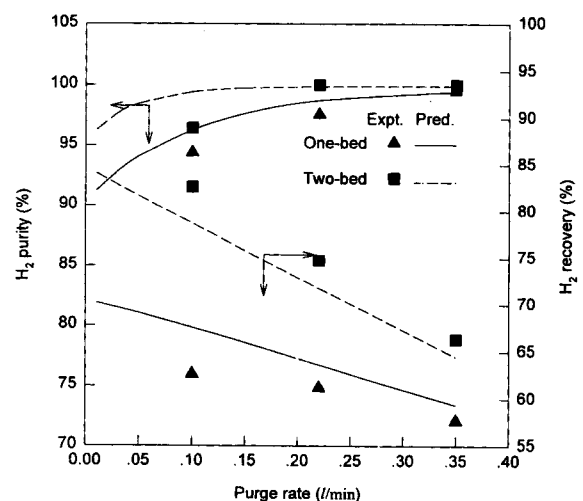


Fig. 4. Effects of purge rate on H_2 purity and recovery at 11 atm adsorption pressure for one- and two-bed PSA processes.

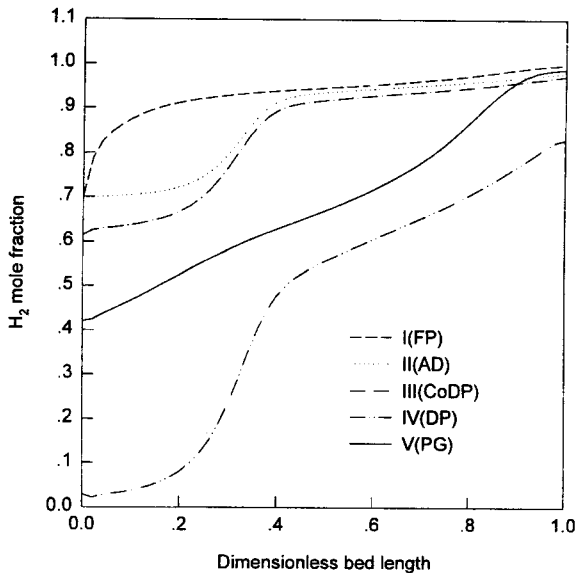


Fig. 5. Axial profiles of H_2 in gas phase at the end of each step for one-bed PSA process.

4-2. 정화 유량의 영향

일반적으로 P/F비는 공급 유량, 정화 유량에 따라서 달라지며, 정화단계시 사용되는 생성물의 양을 흡착단계시 유입되는 생성물의 양으로 나눈 값이다[6-8]. 그러나 같은 P/F비라 할지라도 실제적인 조건은 서로 다른 경우가 많다. 흡착 압력을 밝히지 않은 상태에서 P/F비의 영향은 많은 오해를 불러일으킬 수 있는데, 이는 흡착 압력에 따라 같은 P/F비를 사용하더라도 많은 공정 성능의 차이를 보일 수 있기 때문이다. 따라서 위와 같이 적정 흡착 압력을 정한 상태에서는 흡착 압력을 고정하고 공급 기체의 양이나 정화 유량을 달리하여 P/F비를 바꿀 수가 있다. 본 실험의 경우에는 공급기체의 유량을 일정하게 고정하고 정화 유량을 바꿈으로써 P/F비를 변화시키고자 하였다. Fig. 4는 흡착 압력 11 atm, 공급유량 2 l/min의 조건하에서 정화 유량을 달리하였을 때 수소 생성물의 순도와 회수율의 변화를 알아본 것이다. 전반적으로 흡착 압력의 경우에 비하여 정화 유량을 감소시켰을 때도 압력의 경우에서 보인 것과 같은 급격한 순도의 감소는 보이지 않았다. 순도는 점진적으로 접근하는 경향을 보이고 있으며 두 탑 PSA의 경우는 약 0.15 l/min이상의 정화 유량에서 수렴 값과 비슷한 값을 보이나, 단일탑 PSA의 경우에는 0.35 l/min이상의 높은 유량에서도 순도가 계속적으로 상승하고 있음을 모사 결과를 통하여 알 수 있다. 흡착 압력의 경우와 마찬가지로 단일탑 PSA의 경우가 순도가 낮게 나타났다. 그러나 회수율의 경우에는 정화 유량이 작을 때는 두 PSA공정간의 차가 크다가 정화 유량이 클수록 그 차이가 감소하는 경향을 보였다. 이는 고정된 흡착 압력하에서 회수율에 큰 영향을 미치는 것이 향류감압단계에서 버려지는 기체와 정화 단계에서 쓰여지는 기체의 양이기 때문이다. 즉, 두 탑 PSA공정의 경우 감압단계에서 버려지는 기체의 양에 비하여 정화 유량의 변화가 상대적으로 커서 정화 유량의 변화는 회수율의 변화에 큰 영향을 미친다. 그러나 단일탑 PSA공정의 경우에는 많은 양의 기체가 향류감압단계에서 버려지기 때문에 상대적으로 비중이 작은 정화 유량의 변화는 두 탑 PSA공정에 비하여 회수율에 큰 영향을 미치지 못한다.

4-3. 단일탑과 두 탑 PSA공정의 공정성능 비교

PSA공정의 연구에 있어서 공정 변수나 물리적인 변수 또는 공정 상에서 기체의 흐름 과정을 달리하였을 때 흡착탑 내 기상의 조성이

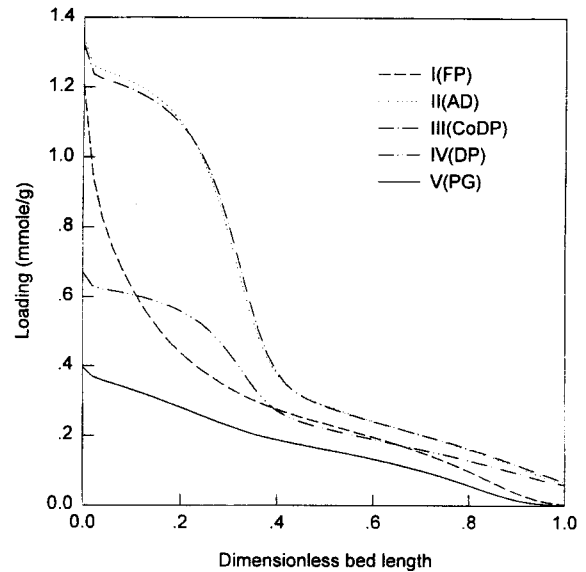


Fig. 6. Axial profiles of adsorbed amount of CO at the end of each step for one-bed PSA process.

나 흡착상에서의 흡착량 그리고 온도의 변화를 정확히 알아내는 것은 공정의 연구에 매우 중요하다. 그러나 온도를 제외하고는 흡착탑 내부에서 그 변화를 알아내는 것이 매우 어려운 것이 사실이다. 그러나 수치모사를 통하여 흡착탑 내에서 각 종속변수의 시간에 따른 변화를 추적할 수 있기 때문에 수치모사는 공정의 연구에 많은 도움을 준다. 본 연구에서도 두 가지 종류의 공정으로 실험을 하였을 경우 나타나는 흡착탑 내 변화를 알아보기 위하여 수치모사에 의해 나타낸 결과를 Fig. 5-8에 나타내었다.

흡착탑은 정상상태에 도달한 후에도 한 주기 동안 연속적으로 변하기 때문에 시간에 따른 변화를 모두 추적하여 쉽게 나타내기가 어려우나, 각 step이 끝난 후의 기상의 조성과 흡착량의 변화를 살펴보면 전반적인 공정의 변화를 쉽게 알 수 있다. Fig. 5와 6은 11 atm의 흡착 압력과 0.22 l/min의 정화 유량이라는 조건하에서 단일탑 PSA공정의 모사 결과를 나타낸 그림으로 각 단계에서의 기상과 흡착상

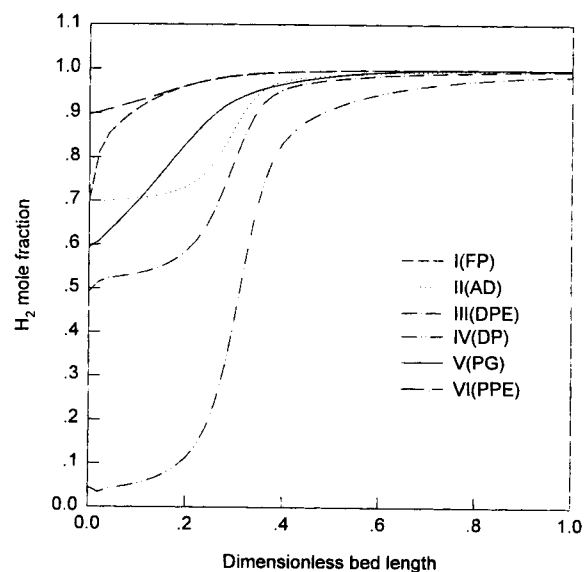


Fig. 7. Axial profiles of H_2 in gas phase at the end of each step for two-bed PSA process.

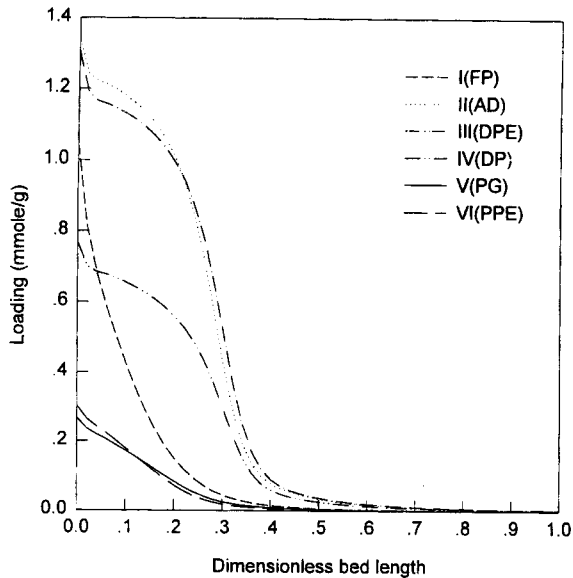


Fig. 8. Axial profiles of adsorbed amount of CO at the end of each step for two-bed PSA process.

의 변화를 뚜렷이 관찰할 수 있다. 가압 단계에서는 공급단쪽은 가압되는 기체에 의해서 흡착량이 급격히 증가하고 기상에서 수소의 순도는 증가한다. 흡착 단계에서 점차 물질전달대를 형성하고 이 물질전달대가 생성단쪽으로 이동함을 알 수가 있다. 병류 감압시 감압에 의한 탈착은 주로 생성단에서 일어나, 탈착된 CO에 의해 기상에서 수소의 순도는 전반적으로 저하되고 있으며, 물질전달대도 생성단으로 이동하고 있다. 또한 향류감압단계에서 흡착량은 감압에 의한 탈착으로 인하여 급격히 감소하고, 탈착된 CO에 의하여 기상의 수소 순도도 많이 감소함을 알 수 있다. 최종단계인 정화단계의 영향으로 흡착상의 흡착량은 더욱더 떨어지고 기상의 수소의 조성은 전 단계에 비하여 전반적으로 증가함을 그림에서 보여주고 있다. 특히 정화단계에서는 흡착상과 기상에서 농도의 차이가 탭의 전영역에 걸쳐 거의 선형으로 변화했음을 알 수 있다. 전체적으로 단일탑 PSA에서 흡착탑의 생성단보다는 공급단에서의 기상의 조성뿐만 아니라 흡착량의 변화가 심하게 나타남을 알 수 있다. 즉, 흡착탑에서 흡착제에 의한 분리효과는 주로 공급단 쪽에서 일어나며 나머지 부분은 생성물의 정화에 주로 사용됨을 알 수가 있다. 이와 유사한 결과를 Hartzog 등[18]이 PSA공정의 모사에 관한 연구에서 밝힌 바 있다.

한편 두 탑 PSA공정의 모사 결과는 Fig. 7과 8에 나타나 있다. 각 step에서 기상 및 흡착상에서의 변화는 전반적으로 단일탑 PSA공정과 비슷한 과정을 거치게 됨을 알 수 있다. 그러나 전체적으로 두 공정을 비교해 볼 때 공급단에서의 거동은 비슷하나 생성단에서의 기상 및 흡착상의 거동은 상당한 차이를 보이고 있으며, 단일탑 PSA에 비해 물질전달대가 보다 급격함을 알 수 있다. 이는 압력평등화 단계시 흡착탑의 출구로 도입되는 기체가 물질전달대를 좁히는 역할을 하기 때문이다. 두 탑 PSA공정에서 두드러진 특징은 압력평등화단계의 도입으로 인하여 가압 후의 수소 순도가 공급단에서 상당히 높으며, 생성단에서는 거의 순수한 수소로 이루어졌다는 점이다. 따라서 정화단계가 끝난 후의 흡착량도 상대적으로 작으며, 생성단은 항상 깨끗한 상태에서 공정을 조작할 수 있다. 또한 단일탑 PSA의 경우에는 생성단의 기상조성이 감압단계시 상당히 떨어졌으나, 두 탑 PSA공정의 경우는 그다지 큰 변화를 보이고 있지 않다. 즉 전체적으로 두 탑 PSA공정의 경우 항상 수소의 순도가 높은 상태를 유지하고 있다.

그러나 이와 같이 너무 많은 부분의 흡착제가 충분히 사용되지 못하는 경우는 흡착제의 생산성을 떨어뜨리는 결정적 요인이 된다. 그러므로 이러한 상황에서 흡착시간을 늘리거나 공급 유량을 늘리는 방향으로의 운전 조건을 변경하는 것이 타당성을 가진다고 할 수 있다. 그러나 단일탑 PSA공정의 경우에서 나타난 바와 같이 PSA공정시 수소 순도에 있어 약간의 감소는 수소 제품의 질에 치명적일 뿐만 아니라 공정 자체의 목적을 상실할 수가 있다. 수소 PSA의 경우와 같이 수소의 순도가 매우 중요한 경우에는 물질전달대가 흡착탑의 끝부분까지 도달하는 것은 바람직하지 않다.

순도의 감소에도 불구하고 더 많은 공급유량을 줄 경우에 나타나는 순도와 회수율의 변화는 공정의 모사를 통해 알아 볼 수 있다. 본 연구에서는 두 공정이 같은 step time하에서 흡착 압력을 11 atm으로 고정하고 공급 유량을 2 l/min에서 3 l/min으로 증가시켜 흡착제의 생산성을 늘리는 조작조건하에서 운전하였을 때, 이것이 단일탑 및 두 탑 PSA공정 성능에 미치는 영향을 수치 모사를 통하여 알아 보았으며, 그 결과를 Fig. 9에 나타내었다. 그러나 PSA공정은 각 step의 시간에 따라 그 결과가 달라질 수 있으므로, 비교의 정확성을 유지하기 위하여 흡착 및 정화 시간은 180초, 병류감압 또는 압력평등화 단계는 40초, 향류 감압단계는 30초로 일정하게 유지시키고, 두 탑 PSA공정에서 흡착탑을 가압하는 단계인 가압 압력평등화단계(40초)와 공급기체에 의한 가압단계(30초)를 합한 시간인 70초를 단일탑 PSA공정의 가압 시간으로 하였다. 이 그림은 흡착 압력을 11 atm으로 고정하고 정화유량(P/F 비)을 달리하였을 때 공정성능의 변화를 공급유량을 매개변수로 하여 얻은 결과를 도시한 것이다.

그림에서도 알 수 있듯이 전체적으로 볼 때 공급유량의 증가에 의한 회수율의 증가는 단일탑 PSA공정에 비해 두 탑 PSA공정의 경우 두드러지게 나타났으며, 고순도 영역에서는 단일탑 PSA공정이 유량의 증가에 따른 순도의 감소가 두 탑 PSA공정보다 약간 큼을 알 수 있다. 그리고 두 탑 PSA공정의 결과를 살펴볼 때 수소 생성물의 순도가 낮은 범위에서는 공급유량이 3 l/min일 때 같은 순도에서 더 높은 회수율을 보인다. 또한 유량이 크므로 흡착제의 생산성 또한 당연히 더 높다. 그러나 수소 순도가 높은 범위에서는 그 반대의 현상이 나타났다. 즉, 3 l/min의 유량으로는 99.9% 이상 순도의 수소 생성물을 아주 낮은 회수율의 조건하에서도 얻기 어렵다는 것을 알 수가 있다.

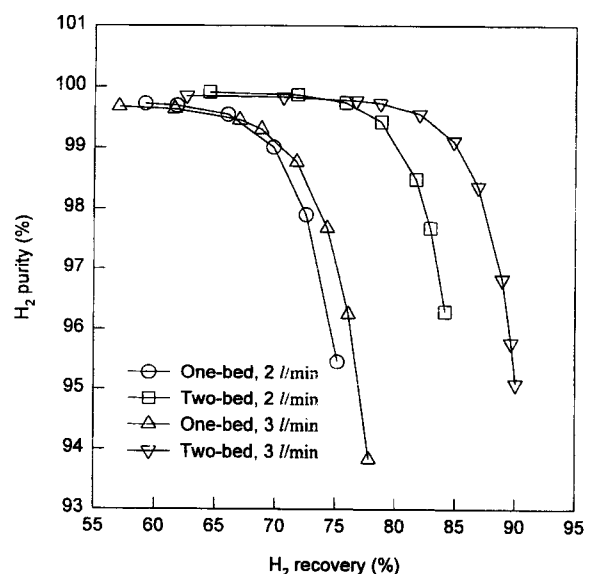


Fig. 9. Effects of feed rate on the performance of one-bed and two-bed PSA processes.

흡착제의 생산성을 증가시키기 위한 공급유량의 변화는 이미 위에서 지적했듯이 고순도 수소회수에 상당한 영향을 주고 있다. 그러나 이러한 문제점은, 위에서 살펴보았듯이(Fig. 9), 흡착탑의 수를 늘려 압력 평등화 단계의 수를 늘림으로써 어느정도 해결할 수 있음을 알 수 있다.

5. 결 론

수소 혼합물을 분리하기 위하여 하나의 흡착탑과 두 개의 흡착탑을 제올라이트 5A로 충전하고 PSA공정 실험을 하여 그 결과를 비교하였다. 단일탑 PSA공정에서는 얻기 어려웠던 순도 99.9+%의 수소를 두 탑 PSA공정을 통하여 얻을 수 있었으며 회수율은 압력평등화 단계의 도입으로 인하여 단일탑 PSA공정보다 약 5-15% 향상되었다. 두 탑 PSA공정은 순도면에서 단일탑 PSA공정보다 낮은 압력과 낮은 정화량에도 높은 순도의 수소를 얻을 수 있었으나, 단일탑 PSA공정의 경우 수소 순도의 증가는 완만한 경향을 보였으며, 99.9%이상의 순도를 얻기 어려웠다. 회수율 면에서도 흡착 압력이 고압으로 갈수록, 그리고 정화량이 작아질수록 회수율의 차는 커지는 경향을 나타내었다.

수치 모사를 통한 흡착탑 내부의 거동을 살펴본 결과 흡착탑의 기상과 흡착상의 변화는 주로 공급단에서 이루어지며 압력 평등화 단계의 도입으로 인한 수소 순도의 증가를 확인할 수 있었다.

수치 모사를 통한 두 공정의 성능 비교를 한 결과, 공급유량의 증가에 의한 단일탑 PSA공정 순도의 감소가 두 탑 PSA공정의 경우보다 약간 컸다. 그리고 두 탑 PSA공정의 결과를 살펴볼 때 수소 생성물의 순도가 낮은 범위에서는 같은 순도에서 공급유량이 3 l/min일 때 더 높은 회수율을 보인다. 그러나 고순도의 수소를 요할 때는, 비록 흡착제의 생산성이 떨어지더라도, 낮은 공급유량을 사용하는 조건에서 같은 회수율에 대하여 순도가 더 높았다.

그러므로, 수소 PSA경우는 압력평등화 단계의 도입으로 수소의 순도뿐만 아니라 회수율도 동시에 높일 수 있다. 탑의 수가 증가할수록 더 많은 유량을 사용하는 조건 하에서도 고순도의 수소를 얻을 수 있고, 결과적으로 흡착제의 생산성을 늘릴 수 있기 때문이다.

감 사

본 연구를 지원해 주신 (주)선경건설과 에너지자원기술개발 지원센터에 감사드립니다.

사용기호

A	: cross sectional area [cm ²]
B	: Langmuir-Freundlich isotherm parameter [atm ⁻¹]
C _p	: heat capacity [cal/g·K]
D _L	: mass axial dispersion coefficient [cm ² /s]
K _L	: thermal axial dispersion coefficient [cal/K·cm·s]
n	: Langmuir-Freundlich isotherm parameter [-]
P	: pressure [atm]
q	: adsorbed amount [mol/g]
q _m	: Langmuir-Freundlich isotherm parameter [mol/g]
\bar{q}	: volume-averaged amount adsorbed in an adsorbent [mol/g]
Q	: average isosteric heat of adsorption [cal/mol]
R	: radius [cm]
t	: time [s]

T _{amb}	: ambient temperature [K]
T	: pellet or gas temperature [K]
u	: interstitial velocity [cm/s]
h	: heat transfer coefficient [cal/cm ² ·K·s]
y	: mole fraction in bulk gas phase [-]
z	: axial position in the bed [cm]

그리스 문자

α	: total void fraction [-]
ϵ	: interparticle void fraction [-]
ρ	: density [cm ³ /g]
μ	: viscosity [cm/g·s]
Ω_i	: mass transfer coefficient for LDF model [s ⁻¹]

상첨자

*	: equilibrium
---	---------------

하첨자

B	: bed
i	: species i
p	: adsorbent pellet
g	: gas phase
s	: solid phase
w	: wall

참고문헌

1. Yang, R. T.: "Gas Separation by Adsorption Processes", Butterworths, Boston(1987).
2. Ruthven, D. M.: "Principles of Adsorption and Adsorption Processes", John Wiley & Sons, New York(1984).
3. Rodrigues, A. E., LeVan, M. D. and Tondeur, D.: "Adsorption: Science and Technology", Kluwer Academic Publishers, Dordrecht(1989).
4. Ruthven, D. M., Farooq, S. and Knaebel, K. S.: "Pressure Swing Adsorption", VCH Publishers, New York(1994).
5. Cen, P. and Yang, R. T.: *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **25**, 758(1986).
6. Yang, R. T. and Doong, S. J.: *AIChE J.*, **31**, 1829(1985).
7. Doong, S. J. and Yang, R. T.: *AIChE J.*, **32**, 397(1986).
8. Doong, S. J. and Yang, R. T.: *AIChE J.*, **33**, 1045(1987).
9. Kumar, R.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **33**, 1600(1994).
10. Yang, J., Han, S., Cho, C., Lee, C.-H. and Lee, H.: *Separations Technology*, **5**, 239(1995).
11. Kim, W.-G., Yang, J., Han, S., Cho, C., Lee, C.-H. and Lee, H.: *Korean J. of Chem. Eng.*, **12**, 503(1995).
12. Shin, H.: *Adsorption*, **1**, 321(1995).
13. Yang, J., Lee, J.-H., Lee, C.-H. and Lee, H.: 11th IZC, Seoul (1996).
14. Yang, J. and Lee, C.-H.: AIChE Annual Meeting, Chicago(1996).
15. Lu, Z. P., Loureiro, J. M. and Rodrigues, A. E.: *Chem. Eng. Sci.*, **48**, 1699(1993).
16. Sereno, C. and Rodrigues, A.: *Gas Sep. Purif.*, **7**, 167(1993).
17. Suzuki, M.: "Adsorption Engineering", Kodansha, Tokyo(1990).
18. Hartzog, D. G. and Sircar, S.: *Adsorption*, **1**, 133(1995).