

H₂/CO 혼합기체의 열효과에 의한 파과특성

서봉국[†] · 장재우 · 이창하* · 백기황 · 고석문**

선경건설(주) 연구소

*연세대학교 화학공학과

**울산대학교 토목환경공학부

(1997년 12월 5일 접수, 1998년 9월 3일 채택)

Effect of Temperature Variation on Breakthrough Curve in H₂/CO System

Bong-Kook Seo[†], Jae-Wo Jang, Chang-Ha Lee*, Ki-Hwang Baek and Suk-Mun Ko**

R&D Center, SK Engineering and Construction, Seoul, Korea

*Dept. of Chem. Eng., Yonsei University, Seoul, Korea

**School of Civil & Environ. Eng., Ulsan University, Ulsan, Korea

(Received 5 December 1997; accepted 3 September 1998)

요 약

제올라이트 5A로 충전된 흡착탑의 파과곡선에 대한 온도변화의 영향을 등온, 단열, 비등온-비단열 모델을 이용하여 이론적으로 연구하였다. 원료기체로는 coke oven gas의 대부분을 차지하는 H₂/CO(70/30 volume %) 혼합기체를 대상으로 실험실규모의 흡착탑과 Pilot Plant 규모의 흡착탑에 대해 모사를 수행하였다. 상용 프로그램인 ADSIM/SU를 사용하여 물질수지, 에너지 수지와 모멘텀 수지를 고려한 모델을 사용하였으며, LDF 모델과 Langmuir-Freundlich 모델을 적용하였다. 비등온 파과실험결과에 비등온-비단열 모델을 적용하여 모델의 유효성을 확인하였으며, 이 경우 파과 후 늘어짐 현상은 도입류에 의한 지속적인 온도 감소가 일어나는 경우 발생하였다. Pilot 규모의 모사 결과에서는 흡착탑 부피 증가에 의한 흡착제 자체의 단열효과로 인하여 흡착탑은 단열상태와 유사한 거동을 보여 주었다. 또한 벌크 분리 공정에서 흡착탑의 동특성이 흡착탑의 온도변화에 민감하게 영향을 받게 되어 등온 모델과는 많은 차이를 보여 주었다.

Abstract—The effect of temperature variation on the breakthrough curve in the bed packed by zeolite 5A was studied theoretically in the isothermal, adiabatic and nonisothermal-nonadiabatic systems. The H₂/CO(70/30 volume %) mixture which is two major components of coke oven gas was used as a feed gas. The commercial ADSIM/SU program was used for the simulation incorporating the mass, energy and momentum balances with linear driving force and Langmuir-Freundlich isotherm models. The validity of nonisothermal-nonadiabatic model used in this study was confirmed by using the nonisothermal experimental breakthrough curve obtained from the bench scale bed. The tailing of breakthrough curve in the nonisothermal-nonadiabatic condition occurred due to the decrease of temperature profile in the small scale bed by the feed gas. In the case of the pilot scale bed, the temperature profile and breakthrough curve under the nonisothermal-nonadiabatic condition showed similar behavior with those under the adiabatic condition because of the adiabatic effect of the adsorbent in the bed. Since the dynamics of adsorption bed is affected by the temperature variation in the bulk separation, the isothermal model makes large errors predict the breakthrough curve.

Key words : H₂/CO System, Temperature Variation, Zeolite 5A

1. 서 론

화학산업에 있어서 수소의 수요는 지속적으로 증가 추세에 있으며, 이에 따라 refinery fuel gas, coke oven gas(COG), reformer-off gas 등의 수소 배출원으로부터 경제적인 수소회수 공정에 대한 요구가 늘어나고 있다. 수소 분리방법에는 심냉분리법, 막분리법 그리고 흡

착분리법 등이 있으며, 이중 흡착분리법은 기존의 시스템 압력이 충분할 경우 고정투자비 및 운전비가 적기 때문에 다른 분리방법에 비해 경제적이다[1-3].

흡착분리법 중 PSA(Pressure Swing Adsorption)공정은 흡착을 위한 가압단계와 탈착을 위한 감압단계가 주기적으로 반복되는 공정으로서, Skarstrom[4]에 의해 최초로 개발된 후 많은 연구자들에 의해 개선되어 왔다[5]. 흡착제의 개발, 공정개선 등에 의해 PSA공정의 적용범위는 초기의 제습공정, 공기분리 공정에서 현재는 대량

[†]E-mail : bkseo@cosmos.skcc.co.kr

의 수소생산을 위한 혼합 가스의 분리 공정 및 기존 증류공정의 대체로까지 발전하였다[1, 2].

초기 흡착탑의 동력학이나 PSA공정의 이론적 해석은 기체정제와 같이 흡착량이 작아 상대적으로 등온공정을 가정할 수 있는 계에 대해 선형이나 비가역 모델을 이용한 해석이 주류를 이루었다[6-8]. 그러나 흡착공정은 흡착시 일어나는 흡착열로 인하여 비등온공정에 의한 해석이 보다 정확성을 가지고 있으며, 따라서 최근에 황 등[9-10]은 벌크 분리에 있어 비등온-비단열 모델을 통한 흡착탑의 동특성을 해석하였다. 또한 다성분 혼합물에 대한 수소의 벌크분리와 같이 비선형 흡착공정에 대한 모델링도 시도되고 있다[11-14]. 이러한 공정에 대한 모델의 해석은 많은 계산시간과 수학적 기법이 요구되고 있다[15-17].

상용 수소 PSA공정은 현장에서 대부분 단열공정으로 운전되고 있으나, 공정상 완전한 단열은 불가능하며, 또한 외부의 조건에 따라 공정특성에 약간의 변화가 있다. 따라서 벌크 분리에 있어 흡착열에 의한 영향 및 공정조건을 자세히 연구할 필요가 있으며, 일반적으로 비등온 조건인 실험실 규모의 공정과 scale-up 후의 열효과 특성을 비교할 필요성이 있다.

본 연구에서는 제올라이트 5A로 충전된 흡착탑에서 COG의 주요 성분인 H_2/CO 계(70/30 vol%)의 파과 특성을 조사하였다. 흡착탑에서의 열효과를 살펴보기 위하여 등온(isothermal) 모델, 단열(adiabatic) 모델과 비등온-비단열(nonisothermal-nonadiabatic) 모델을 통하여 실험실 규모의 흡착탑에서 동특성을 비교하였으며, scale-up에 의한 열효과의 특성을 연구하였다. 이러한 열효과에 따른 흡착탑의 동특성에 대한 이해는 실험실 규모의 연구를 통한 상용공정 설계에 도움을 줄 것이다.

2. 수학적 모델링

흡착탑의 동특성을 모사하기 위해서는 기본적인 흡착탑 물질수지 및 에너지수지와 흡착제내에서의 흡착속도식, 그리고 흡착등온선을 예측하는 흡착평형식 등 일련의 연립식을 풀어야 한다.

본 연구에서는 흡착탑의 동특성을 모사하기 위해 적용한 기본적인 가정은 다음과 같다: (1) 기체는 이상기체이다. (2) 유속, 농도 그리고 온도에 대한 반경방향으로의 구배 및 축방향 분산은 무시할 수 있다. (3) 흡착속도는 흡착량의 1차식으로 표현되는 linear driving force(LDF)식을 사용한다. (4) 흡착제의 물성이나 속도식의 매개변수들은 온도의 영향을 거의 받지 않는다.

흡착탑의 물질수지식은 plug flow 흐름을 가정하고, 반경 및 길이 방향의 분산효과를 무시하면 다음과 같이 표현된다.

$$\frac{\partial(v_g \rho_g)}{\partial z} + \varepsilon \frac{\partial \rho_g}{\partial t} + \rho_s \sum_i \frac{\partial w_i}{\partial t} = 0 \quad (1)$$

위 식에서 v_g 는 공탑속도, ε 은 입자간 공극률, ρ_g 과 ρ_s 는 기체 및 흡착제 밀도, w_i 는 단위 흡착제 질량당 흡착되는 성분 i 의 양인 kmol/kg을 나타낸다.

흡착탑내의 온도변화에 대한 예측을 위하여 다음의 에너지 수지식을 사용되었다.

$$\frac{\partial(uv_g)}{\partial z} + \varepsilon \frac{\partial u}{\partial t} + \rho_s c_{ps} \frac{\partial T_s}{\partial t} = \rho_s \sum_i (-\Delta H_i) \frac{\partial w_i}{\partial t} + \frac{4h_w}{D} (T_g - T_w) \quad (2)$$

우변의 마지막 항은 흡착탑내에서 외부 대기로의 열전달을 나타낸다. 단열조건인 경우 외부와의 열전달이 없으므로 생략할 수 있다. 위 식에서 C_{ps} 는 흡착제의 열용량, C_{pg} 는 기체의 열용량, h_w 는 총괄전

열계수, T_s , T_g , T_w 는 각각 흡착제, 기상, 흡착탑 벽면의 온도를 나타내며, ΔH 는 흡착에 의한 엔탈피의 변화를 의미한다.

흡착상과 기상간의 열전달은 다음 식으로 표현한다.

$$\rho_s C_{ps} \frac{\partial T_s}{\partial t} - h_a (T_g - T_s) = \rho_s \sum_i (-\Delta H_i) \frac{\partial w_i}{\partial t} \quad (3)$$

위 식에서 h 는 기상과 고상간의 열전달 계수, a 는 기상과 접하는 흡착제의 표면적을 나타낸다.

흡착탑에서의 압력강하를 고려하기 위하여 다음의 Dracy's 법칙을 적용하였다[14].

$$-\frac{dP}{dz} = \frac{150}{4R_p^2} \frac{(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^3} \mu v_g \quad (4)$$

여기서 μ 는 기체의 점도를 나타낸다.

(1) 식에서 흡착속도, $\partial w_i / \partial t$ 는 구하는 모형에 따라 여러 가지로 분류된다. 고체확산 모형(solid diffusion model)에서는 유효확산도(effective diffusivity)가 일정한 경우 입자내의 확산속도식을 다음과 같이 나타낼 수 있다[19-20].

$$\frac{\partial w_i}{\partial t} = \frac{D_{ei}}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial w_i}{\partial r} \right) \quad (5)$$

입자외부의 농도가 일정한 경우, Crank[21]에 의해 해석 해가 얻어졌으며, 흡착탑에서와 같이 입자외부의 농도가 변할 때에는 다음의 근사식이 사용된다.

$$\rho_s \frac{\partial w_i}{\partial t} = MTCs_i (w_i^* - w_i) \quad (6)$$

(6)식에서 $MTCs_i$ 는 성분 i 의 고상 물질전달계수를 나타낸다. (6)식과 같이 흡착속도를 흡착량의 1차 함수로 표현하는 모형은 LDF모형, Nakao & Suzuki 모형 등 여러 모형이 있으며, Vermeulen 모형의 경우는 흡착속도를 흡착량의 2차식으로 표현하고 있다[20, 22]. 본 연구에서는 식 (7)로 표현되는 LDF모형을 사용하여 흡착속도를 표현하였으며, 이 모형은 $D_e t / R_p^2 > 0.1$ 인 경우, 즉 확산속도가 크거나 흡착초기가 아닌 경우 정확도가 높으며, 파과곡선과 주기적 분리공정 등을 모사하는데 많이 이용되어 왔다.

$$\frac{\partial w_i}{\partial t} = \frac{15D_e}{R_p^2} (w_i^* - w_i) \quad (7)$$

위 식에서 D_e 는 유효확산계수(effective diffusivity), R_p 는 입자반경, 그리고 w_i^* 는 평형흡착량을 나타낸다. 유효확산계수는 Yang 등[11-14]의 자료를 사용하였으며, 그 값은 CO가 $8.1019 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 이고, H_2 가 $9.646 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 이다.

일반적으로 PSA공정모사에 사용되는 흡착등온선은 확장된 Langmuir 모형(Extended Langmuir Model)이 주로 이용되는데, 이는 열역학적인 기반이 부족하지만 혼합물의 흡착량을 잘 예측하고, 반복계산과정을 거치지 않으므로 모사에 많이 이용되고 있다[23-24]. 본 논문에서도 다음의 Langmuir-Freundlich 모형을 사용하여 혼합물의 평형을 예측하였다.

$$w_i^* = \frac{w_{mi} B_i P_i^{n_i}}{1 + \sum_j B_j P_j^{n_j}}$$

$$w_{mi} = k_1 + k_2 T_g$$

$$B_i = k_3 \text{EXP}(k_4 / T_g)$$

Table 1. Parameters of Langmuir-Freundlich model for components

	k_1 (mmol/g)	k_2 (mmol/gK)	k_3 (1/atm)	k_4 (K)	k_5 (-)	k_6 (K)
H ₂	4.314	-0.01060	0.002515	458.2	0.9860	43.03
CO	5.051	-0.00905	0.001137	1617.0	0.5245	256.5

Table 2. Characteristic of the adsorption bed and adsorbent

Adsorbent		
Form	spherical zeolite 5A	
Pellet size	4-8 mesh	
Average pellet size	1.57 mm	
Pellet density	1.16 g/cm ³	
Intracrystal void fraction	0.29	
Macropore void fraction	0.36	
Average macropore radius	986 Å	
Adsorption bed		
	Bench scale	Pilot scale
Bed inside radius	1.1 cm	11.0 cm
Bed outside radius	1.275 cm	12.0 cm
Bed length	100 cm	150 cm
Wall heat capacity	0.12 cal/gK	
Bulk density	0.795 g/cm ³	
Interparticle void fraction	0.315	

$$n_i = k_5 + k_6/T_g \quad (8)$$

식 (8)에서 w_i 는 혼합물에서 성분 i 의 평형흡착량을 나타내며, 각 매개변수들은 평형흡착량의 온도의존성을 포함하고 있다. 각 매개변수들의 상수값들은 순수성분의 흡착평형 실험을 통해서 그 값을 구하였으며 Table 1에 나타나 있다[14].

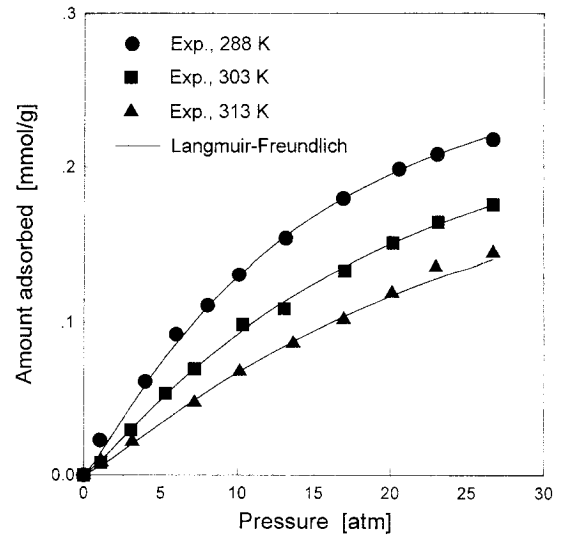
위의 모델식들은 흡착공정용 상용 프로그램인 ADSIM/SU(ASPEN Tech.)를 사용하여 모사되었으며, upwind finite difference method를 사용하였다. 또한 양 등[11-14]이 사용한 Dankwart 경계조건을 사용하였다. 본 모사에서 사용한 흡착탑 및 흡착제에 대한 물성치를 Table 2에 나타내었다. 흡착제는 제올라이트 5A를 사용하였으며, 흡착탑의 길이 및 지름은 1.0 m, 2.2 cm의 실험실 규모 시스템과 1.5 m, 22.0 cm의 pilot plant 규모 시스템을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 파과곡선의 비교

각 열전달 모델을 실험실 규모 흡착탑에 적용하여 수소의 파과곡선을 모사한 결과와 실험값을 Fig. 1에 나타내었다. 실험조건은 단열되지 않은 흡착탑에서 흡착압력이 16 atm이고, 유속이 2 LSTP/min, 온도가 298.15 K, H₂/CO(70/30 vol%)의 2성분 혼합기체를 도입원료로 사용하였다. 각 열전달 모델은 식 (2)에서 우변 항에 있는 총괄전 열계수인 h_w 값에 따라 달라지는데, 등온조건은 $h_w = \infty$ 인 경우이고, 단열조건에서 $h_w = 0$ 이며, 비등온-비단열 조건에서 $h_w = 1.0 \times 10^2 \text{ kW/m}^2/\text{K}$ [18]를 사용하였다. 또한 본 모사조건에서 설정한 등온조건은 식 (3)의 좌변 항에 있는 기-고상간 열전달 계수인 h 값을 단열조건과 비등온-비단열 조건과 같은 값인 $h = 1.0 \times 10^2 \text{ KJ/m}^2/\text{K}$ 를 사용하였다[27].

모사결과 단열조건인 경우의 수소의 파과가 제일 먼저 시작되었으며 파과 시작시간은 310초였다. 단열조건에서 파과곡선의 개형은 다른 조건에 비해 가파르며, 파과 후 흡착탑으로 도입되는 원료의 수소 물분율인 0.7에 약간 못 미치는 상태에서 거의 일정한 값을 갖

Fig. 1. Adsorption isotherm of H₂ on zeolite 5A.

는다. 단열모델을 적용한 경우 파과시간이 빠른 것은, 흡착탑의 온도 상승으로 인한 평형흡착량의 감소 때문이다.

등온모델을 적용한 경우 파과시간은 450초로서, 다른 모델에 비해 파과가 제일 늦게 시작되었으며, 파과 후 도입원료의 수소 물분율인 0.7에 도달한다. 등온모델을 적용한 경우 파과시간이 제일 긴 것은 흡착탑내의 온도분포가 도입원료의 온도값으로 일정하게 유지되어 다른 모델을 적용한 경우에 비해 낮게 예측되기 때문이다. 온도가 낮은 경우 식 (8)에 의해 평형흡착량이 커지게 된다. 본 모사와 같이 흡착탑으로 도입되는 혼합기체 중 일산화탄소와 같은 강흡착질의 농도가 큰 경우 흡착열에 의한 온도의 변화가 심화되어 흡착탑의 동특성이 큰 영향을 받게 된다. 따라서 등온모델은 기체정제와 같이 흡착되는 양이 적은 공정에서는 적용할 수 있으나, 혼합기체의 벌크분리 공정에는 적용할 수 없다.

비등온-비단열 모델을 사용하여 파과곡선을 모사한 경우 파과시간은 340초였으며, 파과 후 곧바로 수소의 도입농도인 0.7에 도달하지 않고 서서히 도달하는 늘어짐 현상(tailing effects)이 뚜렷이 나타났다. 이 늘어짐 현상은 실험값과 일치되는 결과를 보여주고 있다. 단열조건과 비등온-비단열 조건이 실험결과와 비교적 일치하는 모사 결과를 보여주었으나, 비등온-비단열 모델을 사용한 경우만이 파과 시작점과 파과 후에서의 실험결과와 일치하는 결과를 나타내었다. 파과곡선의 늘어짐 현상은 흡착열로 인한 흡착탑내의 온도분포에 기인하며 자세한 설명은 다음절에 나타나 있다.

3-2. 온도 개형의 비교

Fig. 2-3은 Fig. 1의 조건에서 비등온-비단열 모델과 단열 모델을 사용하여 흡착탑내에서 열전달대(heat transfer zone)가 시간에 따라 흡착탑 입구에서 출구까지 이동하는 개형을 나타내었다.

Fig. 2에서 비등온-비단열 모델의 열전달대는 각 시간마다 흡착탑 내 한 지점에서 온도의 최대값을 나타내며 입구에서 출구 쪽으로 이동하고, 100초일 때 318.8 K의 최대온도에 도달한 후 시간이 경과함에 따라 온도 최고점 값은 거의 일정하나 파과가 끝난 흡착탑 입구에서부터 온도가 감소하였다. 이는 흡착탑 입구에서 초기에 일어나는 흡착열로 인하여 온도가 급상승한 후 흡착탑 내부에서 열이 외부로 전달되기 때문인 것으로 사료된다. 열전달대 개형은 초기 200초 일 때 온도 분지영역(plateau region)이 형성되나, 외부로의 열 손실에 의한 영향으로 시간이 지남에 따라 온도 분지영역이 점차 소멸된

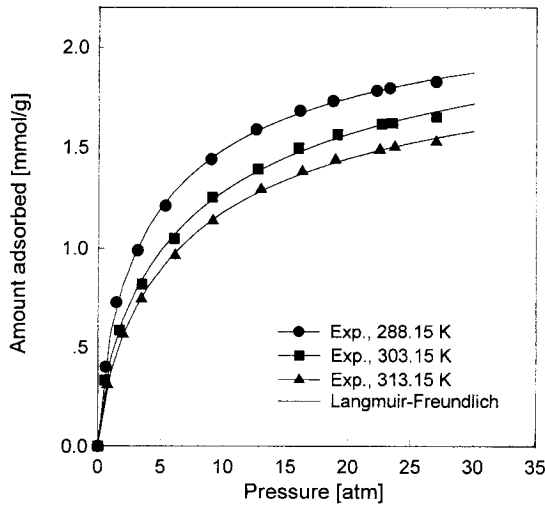


Fig. 2. Adsorption isotherm of CO on zeolite 5A.

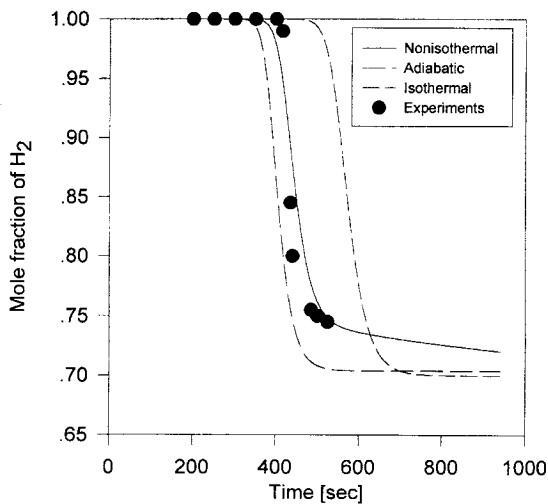


Fig. 3. Breakthrough curves at isothermal, adiabatic and nonisothermal-nonadiabatic conditions under 16 atm adsorption pressure and 2 LSTP/min feed rate.

다. 따라서 비등온-비단열 모델의 열전달대 개형을 살펴보면 흡착시간이 경과함에 따라 흡착탑 원료도입구뿐 아니라 흡착탑 전체의 온도가 외부로의 열전달에 의해서 감소하고 있음을 볼 수 있다. 그러나 시간 경과에 따른 흡착탑내 온도의 감소로 인하여 평형흡착량이 증가하며, 그에 따라 파과가 지연되어 단열 조건에 비해 파과시간이 길어진다. 또한 파과 후에도 계속적인 온도감소로 인하여 Fig. 1에서 보여준 파과 후 늘어짐 현상이 일어난다.

Fig. 3에서 단열모형의 열전달대는 명확한 온도분지영역을 형성하며, 온도분지영역의 길이가 시간에 따라 흡착탑에서 차지하는 면적이 점차 확대되고 있는 형태를 나타내었다. 온도분지영역의 확대는 흡착에 의해 발생된 흡착열의 외부 방출이 단열에 의해 차단되기 때문이다. 이러한 온도분지영역의 확대는 파과에 도달할 때까지 계속되며, 파과 후 흡착탑내 온도분포는 흡착탑 입구쪽 일부분을 제외한 전 흡착탑이 일정한 온도를 유지하게 된다. 일정한 온도에 도달한 흡착탑은 외부로의 열손실이 없기 때문에 흡착탑 입구로 도입되는 도입류에 의해서 입구부분부터 온도감소가 일어난다. 열전달대를 열전단면과 열후단면으로 나눌 경우, 열후단면의 이동속도는 $u_{T=310K}=4.0 \times 10^{-3}$ m/sec로서 열전단면 이동속도인 $u_{T=310K}=1.7 \times 10^{-3}$ m/sec에 비

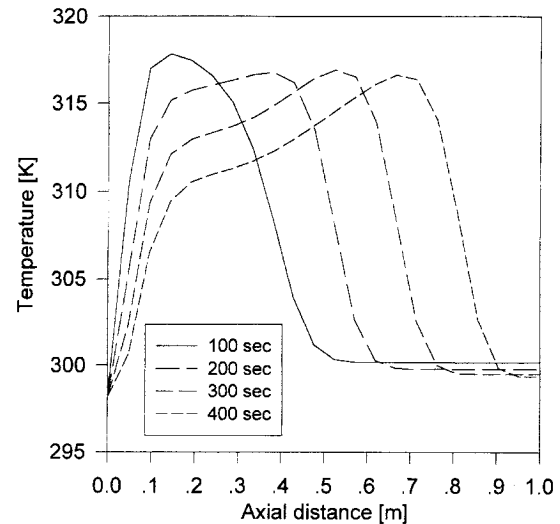


Fig. 4. Temperature profiles of H₂/CO system at nonisothermal-non-adiabatic condition under 16 atm adsorption pressure and 2 LSTP/min feed rate.

해 매우 느리다. 따라서 단열 조건에서 흡착탑의 열후단면 이동속도에 대한 예측이 느리기 때문에 Fig. 1에서 보는 것과 같이 파과 후에도 수소의 도입농도인 0.7에 도달하지 못하고 일정한 값으로 유지된다. 따라서 흡착탑은 도입되는 원료에 의해 온도가 낮아질 때까지 긴 시간 동안 그 값이 유지된다.

단열 모델과 비등온-비단열 모델의 열전달대의 속도를 비교해 보면, 단열모델인 경우가 비등온 모델보다 빠르게 파과곡선이 출구 방향으로 이동하는데, 단열 모델인 경우 열전단면의 이동속도는 $u_{T=310K}=1.7 \times 10^{-3}$ m/sec이고, 비등온-비단열 모델의 열전단면 이동속도는 $u_{T=310K}=1.42 \times 10^{-3}$ m/sec로서 단열 모델을 사용하여 예측한 열전달대 이동속도가 비등온-비단열 모델을 사용하여 구한 이동속도보다 빠르게 나타났다. 그러나 비등온-비단열 모델을 통한 흡착탑의 열후단면 이동속도는 300초 때까지는 $u_{T=310K}=4.0 \times 10^{-4}$ m/sec이고, 400초 때는 $u_{T=310K}=9.05 \times 10^{-4}$ m/sec로서 단열조건을 적용했을 때보다 빠르고, 시간에 따라 점차 증가하였다. 이러한 열전달대의 이동속도에 의해 단열조건의 파과가 비등온-비단열 조건일 때 보다 빠르고, 파과 후 늘어짐 현상은 비등온-비단열 조건일 경우 확실히 나타나고 단열 조건일 때 보다 빠르게 수소의 도입농도에 접근하게 된다.

3.3. 흡착량 비교

각 열전달 모델별 흡착탑 내부의 흡착량 변화추이를 Fig. 4-6에 나타내었다. Fig. 4에 나타나 있는 단열 조건에서 흡착량은 흡착탑 원료입구부를 제외한 흡착탑 전 부분에서 같은 값으로 수렴됨을 알 수 있었다. 단열 조건에서 흡착탑 원료입구부의 흡착량이 계속 증가추세에 있는 이유는 외부로의 열전달은 일어나지 않지만, 원료입구부로 도입되는 원료에 의해 흡착탑 입구의 온도가 낮아져서 흡착량이 증가하기 때문인 것으로 사료된다. 흡착탑내 각 지점의 흡착량은 7.0×10^{-4} kmol/kg에 수렴되고 있는 것을 알 수 있다. 따라서 단열모델은 기울기가 가파른 파과곡선개형을 보여주어 흡착공정시 흡착탑의 사용 분율이 높아지지만, 흡착탑내의 온도가 높아져 흡착탑 각 부분에서의 흡착량이 비교적 적으므로 단위 흡착제당 흡착량이 줄어 들게 된다. 결과적으로 단열 모델인 경우 파과시간이 다른 온도조건보다 빠르게 나타났다. 본 모사에서 평형흡착량과 실제 흡착량의 차이는 거의 없었다.

비등온-비단열 조건인 경우 흡착제에 흡착되는 일산화탄소의 흡

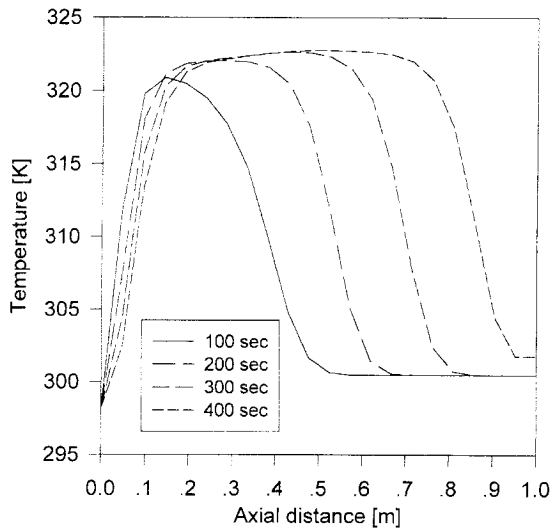


Fig. 5. Temperature profiles of H_2/CO system at adiabatic condition under 16 atm adsorption pressure and 2 LSTP/min feed rate.

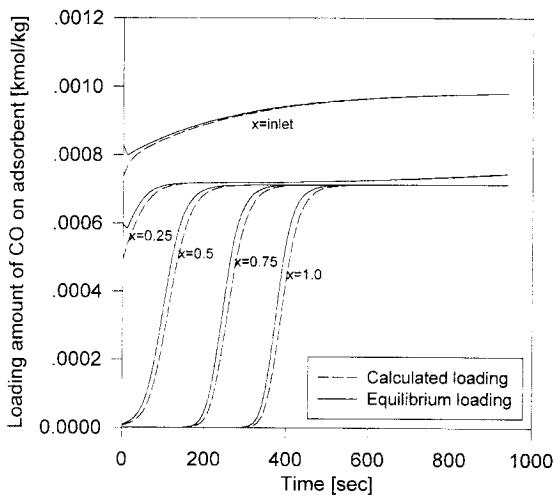


Fig. 6. Loading profiles of CO on zeolite 5A at adiabatic condition under 16 atm adsorption pressure and 2 LSTP/min feed rate.

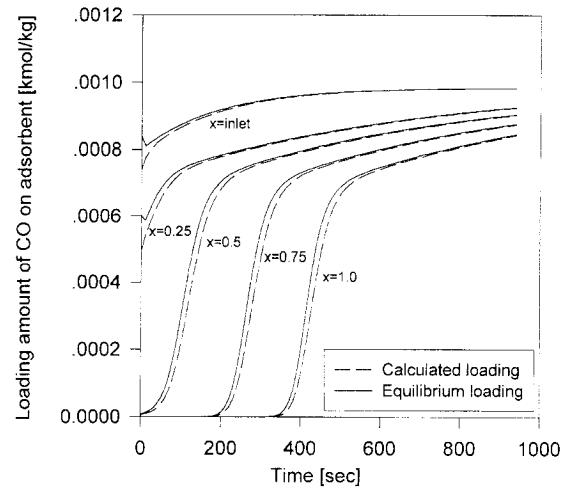


Fig. 7. Loading profiles of CO on zeolite 5A at nonisothermal-nonadiabatic condition under 16 atm adsorption pressure and 2 LSTP/min feed rate.

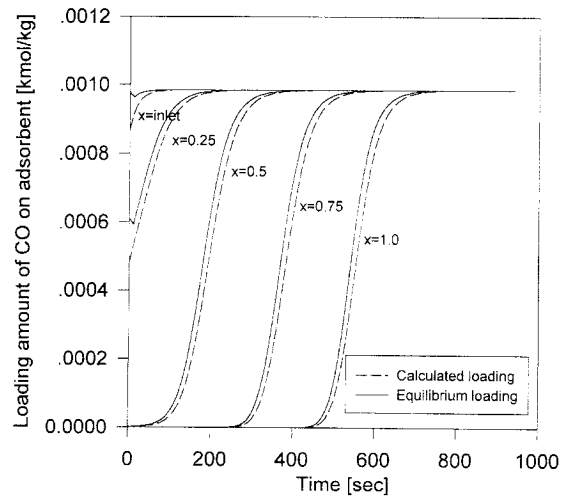


Fig. 8. Loading profiles of CO on zeolite 5A at isothermal condition under 16 atm adsorption pressure and 2 LSTP/min feed rate.

작량의 변화가 Fig. 5에 나타나 있다. 비등온-비단열 조건인 경우 흡착량은 단열조건과는 다르게 흡착탑내 각 지점에서 같은 값에 수렴하지 않고 시간에 따라 계속 증가 추세에 있다. 시간에 따른 고상에서의 일산화탄소 흡착량은 흡착탑 외부로 방출되는 열량에 따라 계속 증가하며, 증가된 양만큼 전체적인 파괴시간이 단열조건에 비해 늦어지거나 늘어짐 현상을 보이게 된다. 이 조건 또한 단열 조건하에서와 같이 실제 흡착량과 평형흡착량과의 차이는 거의 없었다.

Fig. 6에 나타나 있는, 등온조건에서 흡착량의 변화 곡선은 일정한 형태를 그리며 흡착탑내 전 지점에서 일정한 값으로 수렴됨을 볼 수 있다. 이것은 흡착탑내의 온도가 일정하기 때문이며, 본 모사에서는 CO의 흡착량이 9.84×10^{-4} kmol/kg으로 수렴되었다.

3-4. 흡착탑의 농도 개형

각 온도조건별 흡착탑내 일산화탄소의 농도 개형은 Fig. 7-9에 나타내었다. 단열 조건의 가장 하에서 흡착탑의 농도 개형인 Fig. 7에서 볼 수 있듯이 농도 개형은 흡착탑입구에서 출구까지 일정한 모양을 나타내었다(constant pattern profile). 농도전단면의 이동속도는 $u_{CO=0.25}$

$=1.59 \times 10^{-3}$ m/s로서, 열전단면의 이동속도인 $u_{T=310K}=1.70 \times 10^{-3}$ m/s보다 늦은 속도로 열전단면 뒤에서 이동하였다.

비등온-비단열 조건에서 모사한 흡착탑내 농도 개형은 Fig. 8에 나타나 있다. 비등온-비단열 조건의 농도 개형은 흡착시간이 경과할수록 흡착탑내 각 지점에서 최대 일산화탄소 농도가 감소하였다. 감소하는 이유는 Fig. 5에서 설명하였듯이 흡착으로 인하여 발생한 흡착열이 흡착탑 외부로의 열전달에 의해 소모됨에 따라 원료입구부의 흡착량이 증가하기 때문이다. 비등온-비단열 조건에서 농도전단면의 이동속도는 $u_{CO=0.25}=1.40 \times 10^{-3}$ m/s로서 열전단면의 이동속도인 $u_{T=310K}=1.42 \times 10^{-3}$ m/s보다 느리며, 열전단면의 이동궤적을 따라 이동하였다. 그러나 단열조건에 비하여 그 차이가 적으며, 이는 외부로의 열전달에 의해 두 개의 전단면이 비슷하게 이동하고 있음을 나타내고 있다. 또한 비등온-비단열 조건의 농도전단면 이동속도는 단열조건에 비해 느리게 움직이며 결과적으로 파괴시간이 늦어진다. 비단열-비등온 조건의 농도전면은 입구부만 제외하고 전 흡착탑에서 비교적 일정한 모양을 유지하며 입구부에서 출구부로 이동하였다.

등온모형을 적용한 경우 흡착탑내에서 농도전단면이 이동하는 모양을 Fig. 9에 나타내었다. 흡착탑 전체가 등온일 경우 Fig. 6에서도

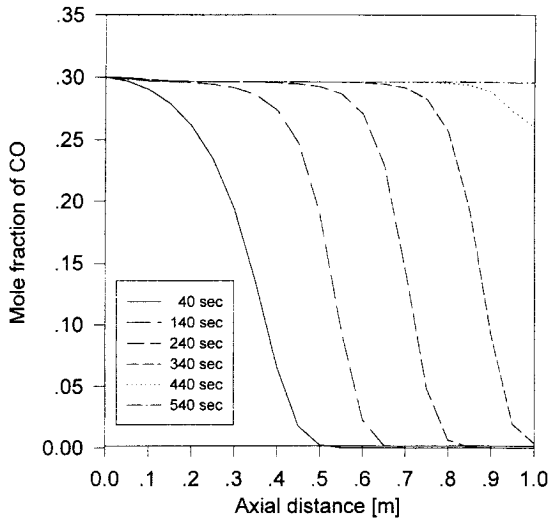


Fig. 9. Concentration profiles of CO at adiabatic condition under 16 atm adsorption pressure and 2 LSTP/min feed rate.

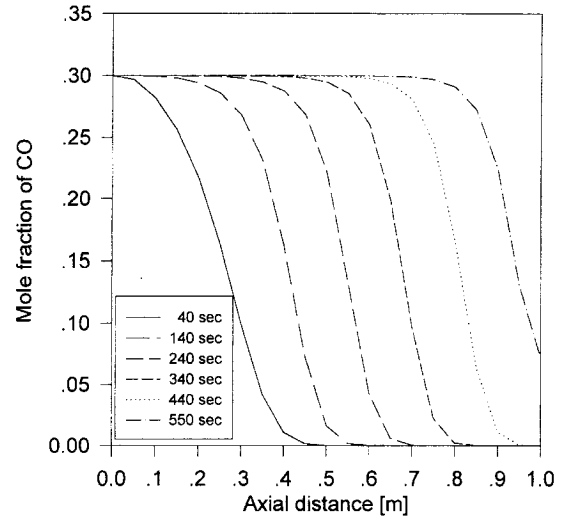


Fig. 11. Concentration profiles of CO at isothermal condition under 16 atm adsorption pressure and 2 LSTP/min feed rate.

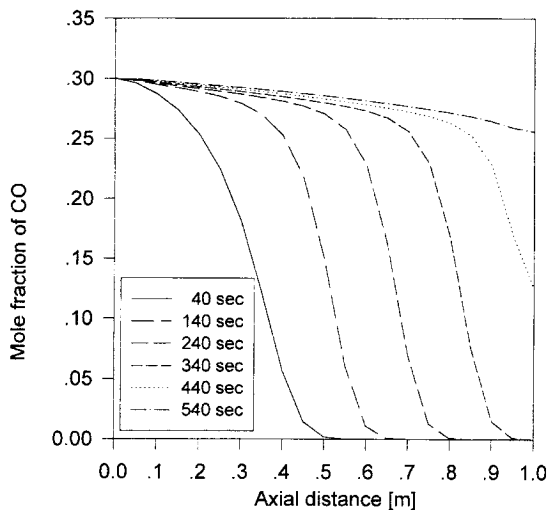


Fig. 10. Concentration profiles of CO at nonisothermal-nonadiabatic condition under 16 atm adsorption pressure and 2 LSTP/min feed rate.

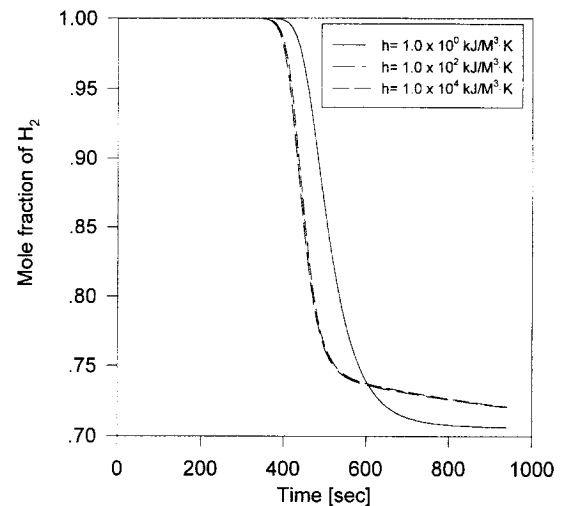


Fig. 12. Breakthrough curves at nonisothermal-nonadiabatic condition under 16 atm adsorption pressure and 2 LSTP/min feed rate.

볼 수 있듯이 흡착탑내 흡착량은 최대가 된다. 따라서 농도전단면의 이동속도가 $u_{CO=0.25}=1.24 \times 10^{-3}$ m/s로 다른 두 모델에 비해 가장 느리게 나타나며, 또한 일정한 온도로 인하여 농도전단면의 개형이 입구 부에서 출구부까지 일정한 모양을 나타내었다.

3-5. 기-고상간 열전달 계수의 영향

기상과 흡착상간의 열전달 계수가 파과곡선에 미치는 영향을 조사하기 위하여 기-고상간 열전달 계수를 변화시키며 파과곡선의 개형을 살펴보았다. 식 (3)에서 기-고상간 열전달계수 h 에 따라 기상과 흡착상간의 온도변화가 달라지게 되며, 따라서 파과곡선에도 영향을 미치게 된다.

Fig. 10은 (1) h 값이 기존의 값보다 100배 작을 경우, $h=1.0 \times 10^0$ KJ/m³ · K, (2)기존의 경우, $h=1.0 \times 10^2$ KJ/m³ · K, 그리고 (3) 기존의 값보다 100배 클 경우, $h=1.0 \times 10^4$ KJ/m³ · K일 때 파과곡선을 나타낸 그림이다. 파과시간을 비교해 보면 (1) 경우 370초, (2) 경우 340초 그리고 (3) 경우도 340초로서 (2), (3) 경우 같은 파과시간을 나타냈으며, 파과곡선도 (2), (3) 경우는 거의 일치하였다. 파과 후 늘어짐

현상은 (2)와 (3) 경우 명확한 늘어짐 현상이 나타났는데, (1)의 경우는 (2)와 (3) 경우에 비해 파과곡선의 경사는 완만해졌지만, 파과 후 늘어짐 현상이 현저히 감소되어 있는 것을 볼 수 있다.

Fig. 11은 (1)의 경우 흡착탑내의 온도분포를 나타낸 그림이다. Fig. 2와는 달리 시간에 따라 온도 최대값이 지속적으로 상승하였으며, 열전달대의 개형도 변화가 심하였다. 기상과 흡착상간의 열전달저항이 클 경우 흡착상에서 흡착에 의해 발생한 흡착열이 즉시 기상으로 전달되지 못하고 지연되므로 파과가 진행될수록 각 시간마다 흡착탑내 온도 최대값이 상승하게 된다. 그러나 지속적인 온도상승에도 불구하고 최대온도 상승은 Fig. 2보다 낮으며, 축 방향에 따른 온도 개형도 낮은 온도영역이 상당부분 차지하고 있다. 따라서 파과 후 늘어짐 현상은 감소되고, 평형흡착량은 증가하여 파과가 지연되었다.

따라서 흡착의 동적 모사시 기-고상간의 열전달 계수(h)는 일정한 값 이상에서는 공정에 영향을 미치지 않음을 알 수 있으며, 흡착탑 벽에서의 열전달 저항이 총괄 열전달 계수를 지배하게 된다[9]. 그러나 실제보다 큰 열전달 계수를 고려하였을 경우는 모사에 있어 오차를 보일 수 있다. 이러한 기-고상간의 큰 열전달 계수는 물리적으로는 가능하지 않으나 공정개발에 있어 유사한 개념을 도입하여 흡착

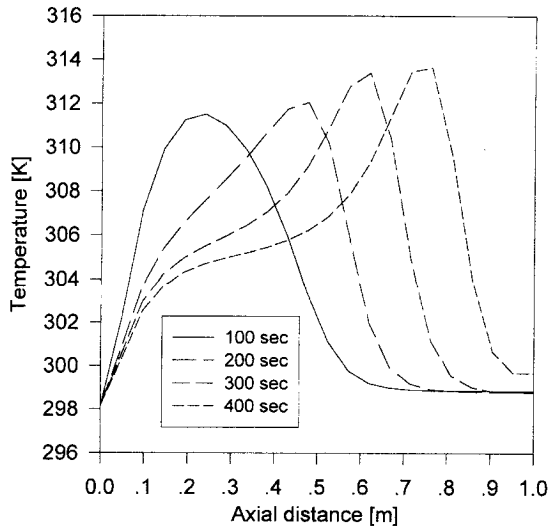


Fig. 13. Temperature profiles at nonisothermal-nonadiabatic condition ($h=1.0 \text{ kJ/m}^3 \cdot \text{K}$).

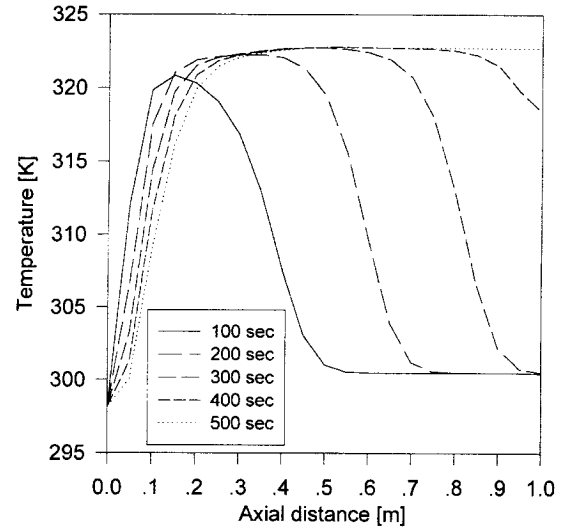


Fig. 15. Temperature profiles at adiabatic condition of pilot plant under 200 LSTP/min feed rate and 16 atm adsorption pressure.

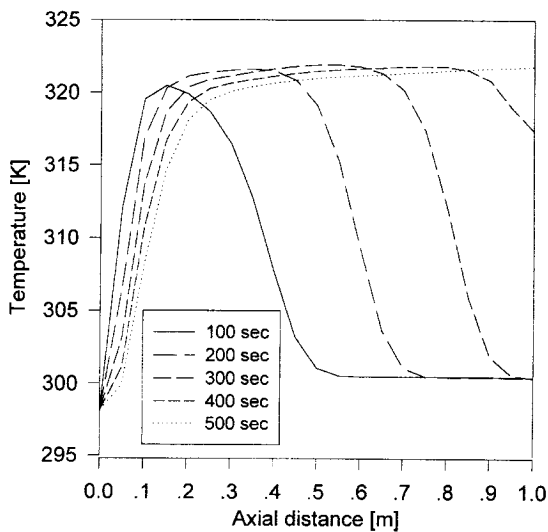


Fig. 14. Temperature profiles at nonisothermal-nonadiabatic condition of pilot plant under 200 LSTP/min feed rate and 16 atm adsorption pressure.

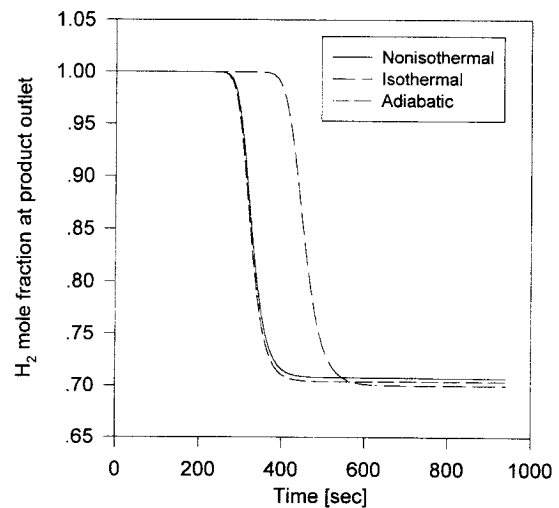


Fig. 16. Breakthrough curves at isothermal, adiabatic and nonisothermal-nonadiabatic conditions in pilot plant under 200 LSTP/min feed rate and 16 atm adsorption pressure.

탑내에 흡착열을 흡수할 수 있는 물질을 내장함으로서 공정효율을 증가시킬 수 있음을 알 수 있다.

3-6. Scale-up 영향

Fig. 12-14에 흡착탑의 크기를 pilot plant 크기로 늘렸을 경우 비등온-비단열 조건과 단열 조건에서 흡착탑내의 온도 분포를 나타내었다. 흡착탑의 크기는 지름이 22 cm, 높이가 150 cm이며, 흡착압력은 16 atm, 도입유속은 200 LSTP/min의 조건을 이용하였다.

Fig. 12-13에서 Pilot Plant 규모의 흡착탑내 온도분포는 비등온-비단열 모델을 사용한 경우도 온도분포영역이 명확히 나타나는 단열 모델을 사용한 경우와 같은 거동을 보인다. 최대 온도는 비등온-비단열 모델을 사용한 경우 321.8 K, 단열 모델을 사용한 경우 322.7 K로서 거의 차이가 없으며, 흡착시간이 지날수록 흡착탑 입구부에서 출구부까지 비등온-비단열 모델을 사용한 경우도 흡착탑 전체가 일정한 온도에 접근하게 된다.

Farooq과 Ruthven[25-26]은 선형 흡착평형 조건하에서 1차원과

2차원 모형을 이용하여 과과현상을 해석하였으며, 흡착탑의 지름이 커짐에 따라 과과현상은 단열 조건에 접근해 간다고 지적하였다. 특히 비선형 흡착평형계의 경우는 열전달대의 과과에 대한 영향이 상대적으로 선형흡착평형계보다 적어 반경방향의 열전달 효과를 고려하지 않는 모형과의 차이가 미미한 것으로 지적하였다. 따라서 본 연구에서와 같이 비선형 흡착평형의 벌크 분리 시스템에서는 총괄 열전달 계수로 과과 예측이 가능하며, 문헌의 결과와 같이 흡착탑의 지름이 커지면서 흡착제 자체가 단열효과를 나타내어 외부로의 열전달을 방해한 것으로 사료된다. 또한 pilot plant 규모의 조건에서 과과곡선을 각 모델별로 나타낸 Fig. 14에서 볼 수 있듯이 단열 조건과 비등온-비단열 조건의 과과곡선은 거의 일치하였으며, 등온조건인 경우는 실험실 규모의 탑 모사에서의 마찬가지로 과과가 늦게 시작되었다.

따라서 실험실 규모와 같이 흡착탑의 지름이 작은 시스템인 경우 비등온-비단열 모델을 사용하여 외부와의 열전달 효과를 고려해야 하나, pilot plant 규모의 흡착탑에서는 흡착제 자체의 열전달 차단

효과로 인하여 단일 모델과 비등온-비단열 모델이 유사한 결과를 보여주었다. 또한 등온 모델은 온도변화가 적은 정제공정에는 적용이 가능하나, 본 모사에서 채택한 벌크분리공정은 흡착열에 의한 온도변화가 심화되어 적용하기에 부적합함을 알 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 상용화 흡착분리공정 모사기인 ADSIM/SU를 사용하여 H_2/CO 2성분계에 대해서 흡착탑의 동적거동에 미치는 온도변화의 영향을 살펴보았다. 본 연구에서 설정한 비등온-비단열 모델을 적용했을 경우 실험실 규모의 탑에서 과과실험결과와 일치하는 모사결과를 나타냈다. 또한 모사로부터 과과 후 늘어짐 현상은 등온 모델이나 기상-흡착상간의 열전달 저항이 큰 경우처럼 흡착탑내의 온도변화가 없거나, 온도가 시간에 따라 지속적으로 상승하는 시스템에서는 나타나지 않으나, 단일조건이나 비등온-비단열 조건과 같이 지속적인 흡착탑내 온도감소가 일어나는 경우 발생하는 것으로 나타났다. 이러한 결과는 흡착탑내의 동적거동이 온도변화에 매우 민감하게 반응하고 있음을 알려주는 결과이다. 그러나 scale-up된 경우에는 지름 및 부피의 증가에 의한 흡착제 자체의 단열효과로 인하여 흡착탑은 단열상태와 같은 거동을 보여 주게 됨을 모사 결과로부터 알 수 있었다. 또한 벌크분리 공정에서는 흡착탑의 동특성이 흡착탑의 온도변화에 민감하게 영향을 받으므로 등온 모델은 부적합하였다.

감 사

본 연구는 에너지자원기술지원센터의 연구지원으로 수행된 것으로 이에 감사드립니다.

사용기호

a	: surface area of adsorbent [m^2]
C_p	: specific heat, gas phase [kJ/kmol/K], solid phase [kJ/kg/K]
D_e	: effective diffusivity [m^2/sec]
h	: solid-gas heat transfer coefficient [kW/ m^2/K]
H_i	: heat of adsorption i [kJ/kmol]
h_w	: overall heat transfer coefficient [kW/ m^2/K]
MTCs	: mass transfer coefficient (solid) [kg/ m^3/s]
P	: pressure [atm]
R_p	: particle radius [m]
t	: time [sec]
T	: temperature [K]
v_s	: superficial velocity [m/sec]
w	: solid phase loading [kmol/kg]
x	: bed axial distance [m]
z	: axial distance [m]

그리스 문자

ρ	: density [kg/ m^3], gas phase [kmol/ m^3]
ϵ	: void fraction
μ	: viscosity [cm/g · s]

상첨자

* : equilibrium state

하첨자

g : gas phase
s : solid phase
w : wall

참고문헌

1. Yang, R. T.: "Gas Separation by Adsorption Processes", Butterworths(1987).
2. Suzuki, M.: "Adsorption Engineering", Kosansha(1990).
3. Ruthven, D. M.: "Principles of Adsorption & Adsorption Processes", Wiley-Interscience(1984).
4. Skarstrom, C. W.: *Ann. NY Acad. Sci.*, **72**, 751(1959).
5. Wankat, P. C.: "Rate-Controlled Separations", Elsevier Applied Science(1991).
6. Sircar, S. and Kumar, R.: *Sep. Sci. Technol.*, **21**, 919(1983).
7. Nagel, G., Kluge, G. and Flock, W.: *Chem. Eng. Sci.*, **42**, 143(1987).
8. Kluge, G., Flock, W. and Nagel, G.: *Chem. Eng. Sci.*, **42**, 155(1987).
9. Hwang, K. S., Jun, J. H. and Lee, W. K.: *Chem. Eng. Sci.*, **50**, 813(1995).
10. Hwang, K. S., Choi, D.-K. and Gong, S.-Y.: *HWAHAK KONGHAK*, **36**, 159(1998).
11. Yang, J. and Lee, C.-H.: *AIChE J.*, **44**, 1325(1998).
12. Yang, J., Chang, J.-W. and Lee, C. H.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, 2789(1997).
13. Yang, J., Cho, C., Baek, K. H. and Lee, C.-H.: *HWAHAK KONGHAK*, **35**, 545(1997).
14. Yang, J., Park, M.-W., Chang, J.-W., Ko, S.-M. and Lee, C.-H. and Lee, H.: *Korean J. Chem. Eng.*, **15**, 211(1998).
15. Buzanowski, M. A. and Yang, R. T.: *Chem. Eng. Sci.*, **46**, 2589(1991).
16. Doong, S. J. and Yang, R. T.: *AIChE J.*, **32**, 397(1986).
17. Doong, S. J. and Yang, R. T.: *AIChE J.*, **31**, 1829(1986).
18. ADSIM User Manual: Aspen Technology Inc.(1996).
19. Do, D. D. and Mayfield, P. L. J.: *AIChE J.*, **33**, 1392(1987).
20. Do, D. D. and Rice, R. G.: *AIChE J.*, **32**, 149(1986).
21. Crank, J.: "The Mathematics of Diffusion", 2nd Ed., Clarendon Press(1975).
22. Alpay, E. and Scott, D. M.: *Chem. Eng. Sci.*, **47**, 499(1992).
23. Cen, P. and Yang R. T.: *Sep. Sci. and Tech.*, **20**, 725(1985).
24. Sun, L. M. and Meunier, F.: *AIChE J.*, **37**, 244(1991).
25. Farooq, S. and Ruthven, D. M.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **29**, 1076(1990).
26. Farooq, S. and Ruthven, D. M.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **29**, 1084(1990).
27. Han, S., Yang, J., Lee, C.-H. and Lee, H.: *HWAHAK KONGHAK*, **34**, 277(1996).