

다층 흡착탑에서 H_2/CO 와 H_2/CH_4 혼합기체의 흡착 동특성

지정근 · 이재욱 · 김민배 · 조찬휘* · 이창하†

연세대학교 화학공학과

*영동대학교 화학공학과

(1999년 3월 13일 접수, 1999년 6월 1일 채택)

Dynamic Characteristics of Adsorption for H_2/CO and H_2/CH_4 Mixtures in Layered Bed

Jeong-Geun Jee, Jae-Wook Lee, Min-Bae Kim, Chan-Hwi Cho* and Chang-Ha Lee†

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

*Dept. of Chem. Eng., YoungDong University, YongDong, ChungBuk, Korea

(Received 13 March 1999; accepted 1 June 1999)

요 약

활성탄과 제올라이트 5A가 50:50비로 충전된 흡착탑에서 2성분 수소 혼합물의 파과 실험을 통하여 다층 흡착탑의 흡착 동특성을 연구하였다. 수소 혼합물로는 $H_2/CO(70:30 \text{ vol}\%)$ 와 $H_2/CH_4(70:30 \text{ vol}\%)$ 를 사용하였으며, 각 계에 대하여 흡착압력 및 공급유량의 영향을 살펴보았다. 조작압력이 높을수록 그리고 공급유속이 적을수록 파과시간이 연장되었다. 또한 흡착열로 인한 탑내 온도 영향으로 파과곡선은 두 이성분계 모두에서 tailing을 보였으며, 본 계의 흡착탑 모사에 에너지수지식이 필요하였다. 이러한 다층 흡착탑에서 각 흡착질들은 각 흡착층에서 고유의 농도분포와 온도분포를 보였으며, 따라서 흡착제의 배열과 각 흡착제 층의 길이 결정이 고순도 수소생산에 중요한 역할을 한다.

Abstract – Dynamic characteristics of adsorption using a layered bed packed with activated carbon and zeolite 5A in ratio of 50:50 were studied through the breakthrough experiments of $H_2/CO(70:30 \text{ vol}\%)$ and $H_2/CH_4(70:30 \text{ vol}\%)$ mixtures. Effects of adsorption pressure and feed flow rate on the breakthrough curves in the layered bed were observed. The higher adsorption pressure or the lower feed flow rate, the longer the breakthrough time became. Since breakthrough curves in both binary systems had tail due to temperature variance in the bed by the heat of adsorption, the energy balance should be applied to the simulation of adsorption dynamics. In the layered bed, each binary mixture showed the specific characteristics of concentration and temperature wave fronts in each layer. As a result, the configuration and ratio of adsorbents in the layered bed will play an important role in obtaining the high purity product.

Key words: Adsorption Dynamics, Layered Bed, H_2 Mixture, Activated Carbon, Zeolite 5A

1. 서 론

산업발전과 더불어 배가스의 양이 크게 증가하고 있으며, 이중 공업적으로 유용한 H_2 , CO , CH_4 등의 회수는 공정의 부가가치를 높여 공정의 경쟁력 향상과 함께 원료기체의 안정적 공급을 제공할 수 있다. 특히 수소는 연료전지 및 화학공정의 원료, 기타 대체 에너지원으로써 그 수요량이 증가하고 있다. 수소의 주요 배출원은 제철소의 부생가스, 접촉개질 배출가스, 에틸렌공장 배출가스, 암모니아공장의 정화가스 등이 있다. 따라서 수소배출원으로부터 수소의 회수 및 정제공정은 필수적이라 할 수 있다[1-3].

이러한 수소의 분리 방법 중에서 흡착분리법은 최근의 에너지 절약형 공정에 대한 요구와 환경 및 청정 기술에 대한 관심으로 인해 주목받고 있다. 특히 PSA(Pressure Swing Adsorption) 공정은 성형 제

올라이트 또는 분자체 같은 흡착제의 개발과 그 공정들의 개선으로 인하여 최근 많은 발전을 해 왔으며, 그 응용범위와 규모가 증대되고 있다[3-5].

단일 흡착제로 충전된 흡착탑의 파과 연구 및 이를 이용한 PSA 공정 연구는 기존에 많은 연구가 활발하게 이루어졌다[6, 7, 14, 15]. 그러나 공업적 규모의 흡착공정은 여러 성분의 수소원료기체로부터 고순도의 H_2 기체를 분리해야 할 필요성이 많다. 이러한 혼합 기체에 있어 흡착제가 각 성분들에 대해 각각 다른 흡착능을 보이므로, 한 가지의 흡착제만으로는 충분한 순도의 생성물을 얻는데 어려움이 따른다. 따라서 자연적으로 두 개 이상의 흡착제를 이용한 공정의 필요성이 대두되었으며, 현재 상용공정으로 이용되고 있다. 특히 99.99+%의 수소 순도를 요구하는 수소 PSA 공정에 있어서는 공급류가 다양한 성분으로 이루어져 있어 흡착탑에 대한 적절한 흡착제 배열이 중요 변수로 작용하고 있다. 이러한 다층 흡착탑의 설계나 조작은 한 개의 흡착제를 쓰는 경우보다 복잡하다. 이는 경질의 성분만이 탑 전

†E-mail : leech@bubble.yonsei.ac.kr

체를 통하여 파괴되어야 하고, 중질의 성분은 이를 위한 흡착제 층을 통하여 다음 층으로 파괴되어서는 안되기 때문이다. 또한 이러한 경향이 주기 조작(cyclic operation)에서도 만족되어야 한다. 최근 양 등 [8, 12]은 5성분의 COG(coke over gas)로부터 수소회수를 위한 PSA 연구를 통하여 고순도 수소를 얻기 위한 흡착탑의 흡착제 충전비 중요성을 밝혔다.

본 연구에서는 파괴실험을 통하여 수소 PSA 공정에 있어 다층 흡착탑의 동적거동을 이해하고, 조작변수에 의한 흡착탑의 동특성을 연구하였다. 일반적으로 수소를 포함하는 배가스의 주요성분으로 이루어진 2성분계(H₂/CH₄, H₂/CO)에 대해 활성탄과 제올라이트 5A로 구성된 다층 흡착탑을 이용하여 파괴실험을 행하였다. 또한 다층 흡착탑에 대한 압력 및 유속의 영향을 살펴보았다. 이러한 실험결과 및 다층 흡착탑의 동특성은 비등온 모형을 사용하여 해석하였으며, 다층 흡착탑 및 수소 PSA 공정에 대한 예비설계에 도움을 줄 수 있다.

2. 이론적 배경

기공성 입자로 충전된 고정상 흡착탑의 동적거동을 이해함으로써 분리조작 결과를 제어하고 추정하기 위해서는 수학적인 모형이 필요하다.

흡착탑을 모사하기 위해 적용한 가정은 다음과 같다[6, 7].

- (1) 기체 흐름의 P-V-T 관계식은 이상기체 법칙에 의해 설명된다.
- (2) 농도나 온도에 대한 반경방향으로의 구배는 무시할 수 있다.
- (3) 탑내에서 압력강하는 무시할 수 있으며, 압력은 흡착탑의 위치에 관계없이 일정하다.
- (4) 입자내의 온도는 일정하며, 유체와 흡착제간에는 열적 평형상태이다.
- (5) 흡착제의 물성이나 속도식의 매개변수들은 온도의 영향을 받지 않는다.
- (6) 물질전달에 대한 주저항은 흡착제내에 존재하며, 외부경막 물질전달 저항은 무시한다.
- (7) 유체의 흐름은 축방향 분산흐름(axially dispersed plug flow)이다.

흡착탑 중의 벌크(bulk)흐름 또는 입자간 유체상에 대한 물질수지는 다음과 같다[9, 10].

$$-D_L \frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} + \frac{\partial(U C_i)}{\partial z} + \frac{\partial C_i}{\partial t} + \rho_p \left(\frac{1-\epsilon}{\epsilon} \right) \frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} = 0 \quad (1)$$

이러한 모델에서 축방향 혼합에 기여하는 모든 메카니즘은 한 개의 유효 총괄매개변수인 D_L 로 나타내어진다[11]. $D_L = 0$ 이면 축방향 분산이 없는 플러그 흐름(plug flow)을 나타내며, 이 식을 수치적으로 풀 때는 축방향 분산 항이 농도 기울기(concentration gradient)의 불연속성을 없애주는 역할을 하기 때문에 이 항을 포함시키는 것이 유리하다.

이상기체 방정식($C_i = P y_i / RT$)을 적용하여 식 (1)에 대입하면, 다음과 같은 총괄 물질수지식과 성분 물질수지식을 얻을 수 있다.

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

$$-D_L \frac{\partial^2 y_i}{\partial z^2} + U \frac{\partial y_i}{\partial z} + \frac{\partial y_i}{\partial t} + \rho_p \frac{RT}{P} \left(\frac{1-\epsilon}{\epsilon} \right) \left(\frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} - y_i \sum_{i=1}^n \frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} \right) = 0 \quad (3)$$

모사에 주로 쓰이는 경계조건과 초기조건을 아래에 나타내었으며, 경계조건은 축방향 분산흐름에 대한 Danckwerts 조건을 사용하였다[11, 12].

<Boundary condition for fluid flow>

$$D_L \frac{\partial y_i}{\partial z} \Big|_{z=0} = -u \Big|_{z=0} (y_i \Big|_{z=0} - y_i \Big|_{z=0}) ; \frac{\partial y_i}{\partial z} \Big|_{z=L} = 0 \quad (4)$$

<Velocity boundary condition>

$$u \Big|_{z=0} = u_0 ; \frac{\partial u}{\partial z} \Big|_{z=L} = 0 \quad (5)$$

<Initial condition>

$$\text{Clean bed } c_i(z, 0) = 0; \bar{q}_i(z, 0) = 0 \quad (6-1)$$

$$\text{Saturated bed } c_i(z, 0) = c_0; \bar{q}_i(z, 0) = q_i^* \quad (6-2)$$

본 연구에서는 수소를 이용해 가압한 후에 실험을 행하였으므로, 초기조건으로 식 (6-2)의 수소에 대한 saturated bed 초기조건을 사용하였다.

흡착공정의 다른 특성은 흡착열에 의한 온도변화라고 할 수 있다 [3, 12]. 흡착열이 큰 성분의 농도가 크면 흡착시 온도상승과 탈착시 온도강하 폭이 커서 전체 공정에 영향을 준다. 또한 상용의 공정은 일반적으로 단열조건하에서 운전되므로 흡착탑내 온도의 변화가 심하게 되므로 공정성능을 정확히 예측하려면 에너지 수지식을 포함하여야 한다[3].

$$-K_L \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + \epsilon \rho_p C_{pg} \left(u \frac{\partial T}{\partial z} + T \frac{\partial u}{\partial z} \right) + (\epsilon_i \rho_s C_{pR} + \rho_B C_{pR}) \frac{\partial T}{\partial t} - \rho_B (-\Delta \bar{H}_i) \sum_{i=1}^n \frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} + \frac{2h_i}{R_{Bi}} (T - T_w) = 0 \quad (7)$$

여기서, ϵ_s 는 입자내 기공의 공극까지 포함하는 총 공극률 [$\epsilon + (1-\epsilon)\epsilon_p$], ρ_B 는 상밀도 [bed density, $(1-\epsilon)\rho_p$]이며, h_i 는 관 내부 열전달계수로서 단열 조작일 경우 마지막 항을 무시할 수 있다.

흡착탑 벽에서의 열의 축적이 있는 경우에는 다음과 같은 벽에서의 에너지수지식이 적용된다.

$$\rho_w C_{pw} A_w \frac{\partial T_w}{\partial t} = 2\pi R_{Bi} h_i (T - T_w) - 2\pi R_{Bo} h_o (T_w - T_{atm}) \quad (8)$$

여기서, $A_w = \pi(R_{Bo}^2 - R_{Bi}^2)$

열흐름에 대한 경계조건 및 초기조건은 다음과 같다.

<Boundary condition for heat flow>

$$K_L \frac{\partial T}{\partial z} \Big|_{z=0} = -\rho_g (C_{pg}) u \Big|_{z=0} (T \Big|_{z=0} - T \Big|_{z=0}) ; \frac{\partial T}{\partial z} \Big|_{z=L} = 0 \quad (9)$$

<Initial condition>

$$T(z, 0) = T_{atm} \quad (10)$$

흡착탑 내 기상의 유체흐름으로부터 흡착제로의 물질전달이나 그 반대 방향의 물질전달을 설명하기 위해 여러 가지의 모델들이 제시되었으며, 주로 흡착제 내부의 물질전달 현상을 물리적으로 해석하기 위해 개발되었다. 흡착탑에 대한 수지식에서 나타나는 흡착속도는 $-\rho_B \partial \bar{q}_i / \partial t$ 또는 $-(1-\epsilon)\rho_p \partial \bar{q}_i / \partial t$ 로 나타낼 수 있으며, 여기서 $\partial \bar{q}_i / \partial t$ 를 구하는 방법에 따라 여러 가지 모형으로 분류될 수 있다[3, 5].

본 연구에서는 흡착제 내부의 농도 변화를 아래의 LDF(Linear Driving Force) 모형 근사해를 사용하였다.

$$\frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} = \frac{K D_e}{R_p^2} (q_i^* - \bar{q}_i) \quad (11)$$

Table 1. Values of LDF coefficients, w_i

	Activated carbon	Zeolite 5A
CH ₄	0.195(s ⁻¹)	0.147(s ⁻¹)
CO	0.150(s ⁻¹)	0.063(s ⁻¹)

여기서, K 가 15인 경우는 Glueckauf의 LDF 모형으로 $D_e t/R_p^2 > 0.1$ 인 경우 즉 확산도가 크거나 흡착 초기가 아닌 경우 적용할 수 있으며, 평형분리를 이용하는 파과실험과 주기적 분리공정 등을 묘사하는데 많이 이용되어 왔다[13, 14, 16]. Table 1에 각 흡착질들에 대한 CH₄와 CO의 LDF coefficients($w_i = KD_e/R_p^2$)의 값을 나타내었다.

흡착 동특성을 묘사하기 위해서는 다성분 혼합기체의 흡착평형을 정확히 예측하는 것이 필요하다. 일반적으로 흡착공정모사에는 엄정한 이론적 기반이 부족함에도 불구하고 확장 Langmuir 모형(extended Langmuir model)과 LRC>Loading Ratio Correlation) 모형이 많이 이용되고 있다. 이는 수학적으로 단순하고 흡착량에 대해 양함수 형태를 띠고 있어, 공정 묘사에 있어 계산상의 편리함과 함께 정확성이 인정되기 때문이다[12, 15, 17].

본 연구에서는 다음과 같은 LRC 모형을 사용하였다.

$$q_i = \frac{q_{mi} B_i P_i^{n_i}}{1 + \sum_{j=1}^n B_j P_j^{n_j}} \quad (12)$$

여기서, LRC 상수들의 온도의존성은 $q_m = k_1 + k_2 T$, $B = k_3 \exp(k_4/T)$, $n_i = k_5 + k_6/T$ 로 표현된다. 각 흡착질들에 대한 흡착평형 상수들을 Table 2에 나타내었다.

Zeolite 5A와 activated carbon에 대한 수소의 흡착량은 매우 적으므로 묘사에 있어서는 수소를 inert gas로 취급하고 묘사를 행하였다. 에너지수지식과 물질수지식은 유한차분법(Finite Differential Method)을 이용하여 편미분방정식을 연립 상미분방정식으로 분해하였으며, 3대각 행렬(tridiagonal matrix)을 이용하여 연립 상미분방정식을 계산하였다[8, 10, 17]. 묘사에 있어 초기값 문제를 해결하기 위해 IMSL의 IVPAG routine을 사용하였으며, LDF 모형의 경우에는 4차의 Runge-Kutta 방법을 사용하여 물질수지식과 흡착속도식간의 충분한 iteration을 통해 해를 구하였다. 또한 다층흡착탑의 묘사에 있어서 제1층의 배출농도를 제2층의 도입농도로 이용하였다.

3. 실험장치 및 방법

3-1. 흡착제 및 흡착질

본 실험에서 사용한 흡착제는 활성탄(PCB, Calgon Co.)과 성형 제올라이트 5A(Grace & Davison Co.)를 사용하였으며, 공급류가 들어오는 부분인 하층부에 활성탄을 충전하고, 그 위에 제올라이트 5A를 50:50의 길이비로 충전시켜서 사용하였다.

활성탄은 평균 크기 6-16 mesh의 입상 활성탄으로 150 °C에서 3시간 이상 활성화하였다. 또한 성형 제올라이트 5A의 경우는 4-8 mesh의 구형을 사용하였으며, 340 °C에서 12시간 동안 활성화한 후 사용하였다.

Table 2. Isotherm parameters for activated carbon and zeolite 5A

	k_1	k_2	k_3	k_4	k_5	k_6
Activated carbon						
CH ₄	23.86	-0.05621	3.478E-3	1159	1.618	-248.9
CO	33.85	-0.09072	2.311E-4	1751	3.053	-654.4
Zeolite 5A						
CH ₄	5.833	-0.01192	6.507E-4	1731	0.8197	53.15
CO	11.8454	-0.0313	0.0202	763	3.8235	-931.3

Table 3. Characteristics of adsorbents and adsorption bed

Adsorbent	Activated carbon	Zeolite 5A
Type	Granular	Sphere
Normal pellet size[mesh]	6-16	4-8
Average pellet size, R_p [cm]	0.115	0.157
Pellet density, ρ_p [g/cm ³]	0.85	1.16
Heat capacity, C_{ps} [cal/g · K]	0.25	0.22
Particle porosity, α [-]	0.61	0.65
Voidage of adsorption bed, ϵ [-]	0.433	0.357
Total void fraction, ϵ_t [-]	0.78	0.77
Bed density, ρ_B [g/cm ³]	0.482	0.746

Adsorption bed	
Length, L [cm]	100
Inside radius, R_{Bi} [cm]	1.855
Outside radius, R_{Bo} [cm]	2.123
Cross sectional area of column, A_c [cm ²]	3.343
Heat capacity of column, C_{pw} [cal/g · K]	0.12
Density of column, w [g/cm ³]	7.83
Internal heat transfer coefficient, h_i [cal/cm ² Ksec]	9.2×10^{-4}
External heat transfer coefficient, h_o [cal/cm ² Ksec]	3.4×10^{-4}

파과실험을 위한 흡착질은 주요 수소가스 혼합물원의 조성에 근거하여 용적비가 약 70 : 30인 2성분계(H₂/CH₄와 H₂/CO) 혼합기체를 공급류로 이용하였다. 본 실험에 쓰인 흡착탑과 흡착제의 특성을 Table 3에 나타내었다.

3-2. 실험장치 및 방법

파과실험을 위한 실험장치를 Fig. 1에 나타내었다. 흡착탑은 길이 100 cm, 내경 3.71 cm의 stainless관을 사용하였다. 흡착탑으로부터 미세입자의 유출을 방지하기 위하여 탑의 상단과 하단에 glass wool과 미세철망을 압축시켜 설치하였고, 활성탄과 제올라이트층 사이에도 미세철망을 설치하였다.

흡착탑내의 온도와 탑의 압력을 측정하기 위해 공급단(feed end)에

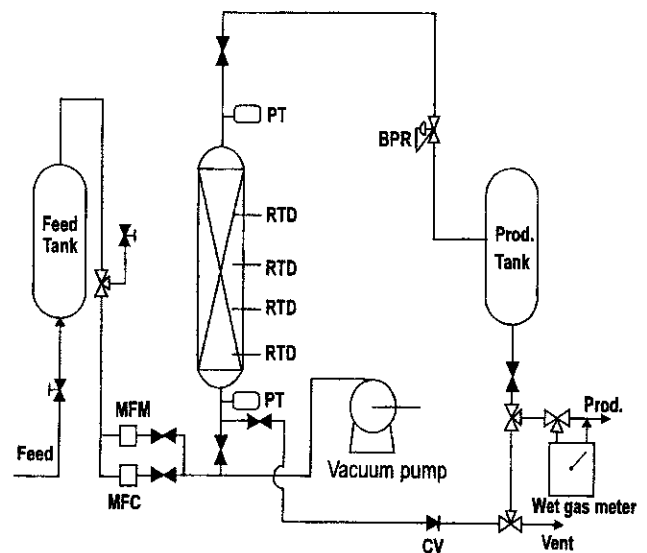


Fig. 1. Schematic diagram of apparatus for breakthrough experiment.

MFC : Mass flow controller MFM : Mass flow meter
 PT : Pressure transducer BPR : Back pressure regulator
 RTD : Resistance temperature detector
 CV : Check valve

서부터 10 cm, 30 cm, 50 cm, 75 cm 지점에 RTD(Pt 100 Ω)를 설치하여 탑 내의 온도를 측정하였고, 탑의 상단에 pressure gauge를, 그리고 상단과 하단에 pressure transducer를 설치하였다. 파과 중에 일정한 유량으로 혼합기체를 공급하기 위해 MFC(mass flow controller)를 공급단 부근에 설치하였으며, 탑내 압력을 일정하게 유지시키기 위해 electric back pressure regulator를 생성단(product end) 부근에 설치하였다. 또한 wet gas meter(Sinagawa Co.)로 흐름의 총량을 확인하였다. 장치의 구동과 온도, 압력, 유량 등의 데이터는 시간에 따라 컴퓨터에 제어 및 저장되도록 하였다.

배출부 끝단의 기체 조성은 시료채취구로부터 mass spectrometer(Balzers QuadstarTM 421)를 사용하여 일정시간 간격으로 분석하였다.

4. 실험결과 및 고찰

4-1. 유속에 의한 영향

10 atm의 일정 압력조건에서 2성분계 공급기체의 유속을 달리한 파과실험의 결과를 Fig. 2와 3에 나타내었다. 탑 내에서의 유속은 분리

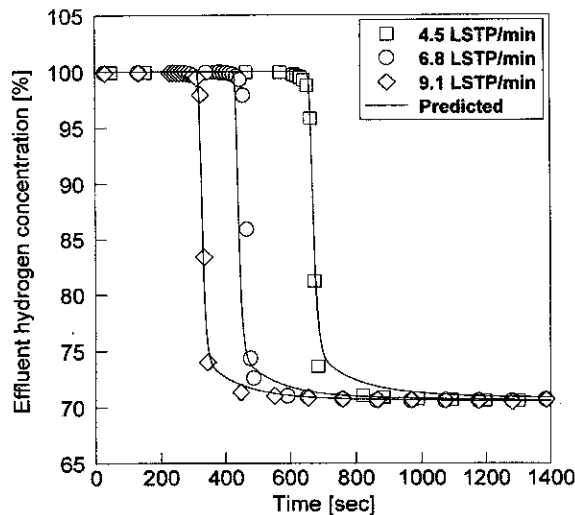


Fig. 2. Effect of feed flow rate on breakthrough curves for H_2/CO system at 10 atm.

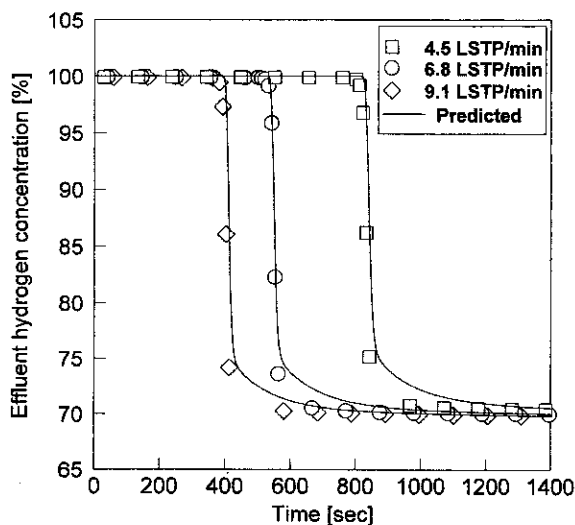


Fig. 3. Effect of feed flow rate on breakthrough curves for H_2/CH_4 system at 10 atm.

하고자 하는 유체와 각 흡착질 간의 접촉시간과 밀접한 관계가 있으므로 틸새유속이 작을수록 파과시간이 늦어지며, 농도파전면(concentration wave front)의 경사가 더 커졌다.

공급기체의 선형적인 유속증가에 대해 파과시간은 비례적으로 감소하지 않았으며, 4.5-6.8 LSTP/min 사이의 파과시간차가 6.8-9.1 LSTP/min 사이의 파과시간차 보다 더 커짐을 보여주고 있다. 이는 흡착제 내의 물질전달 저항에 의한 최소한의 접촉시간이 필요함을 암시하며, 9.1 LSTP/min의 공급유속보다 4.5 LSTP/min의 공급유속하에서 조작함이 흡착탑 사용에 있어 유리함을 말해준다.

파과시간에 도달하기 전의 출구농도는 99.9% 이상의 순도를 유지하였으나, 파과 후 일정한 시간(1,600 sec)이 지나도 출구에서의 온도가 입구온도(299.15 K) 수준으로 떨어지지 않았으며, 이로 인한 tailing 현상이 일어나고 있음을 보여준다. 그러나 H_2/CO 계에 있어 제올라이트 5A만을 사용하는 단일 흡착탑의 결과[16]와 비교할 때 유속에 따른 파과 결과에 있어 tailing은 다중 흡착탑에서 적었다. 또한 Fig. 2와 3에서 볼 수 있듯이 같은 조건에서 H_2/CH_4 의 파과시간이 H_2/CO 계 보다 길었으며, 이는 사용된 두 흡착제의 CH_4 에 대한 흡착량이 CO 보다 크기 때문이다[8]. 이러한 흡착량의 차이는 유속에 의한 파과시간의 elongation 영향에도 차이를 주어 H_2/CH_4 계의 경우 4.5 LSTP/min로 유속 감소시 파과시간의 연장이 H_2/CO 계 보다 큼을 보여주고 있다.

4-2. 압력에 의한 영향

Fig. 4와 5는 6.8 LSTP/min의 일정 유속 조건에서 흡착압력의 변화에 따른 2성분계의 파과개형을 도시한 것으로서, 압력이 높을수록 흡착제 흡착용량이 증가하여 파과시간이 길어짐을 보여주고 있다.

틸새유속이 감소할 때 나타나는 경향과 유사하게 압력이 증가할 경우에도 농도파전면의 예리함이 나타났다. 그러나 유속의 영향에 비해 흡착압력에 따른 H_2/CO 와 H_2/CH_4 계의 파과시간 변화의 차이는 적었으나, 유속 변수의 영향과 같이 흡착평형량의 차이로 인하여 H_2/CH_4 계가 H_2/CO 계 보다 흡착압력의 영향을 많이 받았다. 또한 연구범위의 압력조건하에서도 유속의 영향과 같이 H_2/CH_4 와 H_2/CO 계가 tailing을 보여 주었다.

그림에서 볼 수 있듯이 흡착압력의 선형 증가에 따른 파과시간의 증가폭이 줄어들고 있으며, 이러한 결과는 한계 평형흡착량에 접근하고 있음을 의미한다[8]. 그러나 제올라이트 5A만을 사용하는 H_2/CO 계의 단일 흡착탑 결과[16]와 비교할 때 흡착압력에 따른 파과곡선의

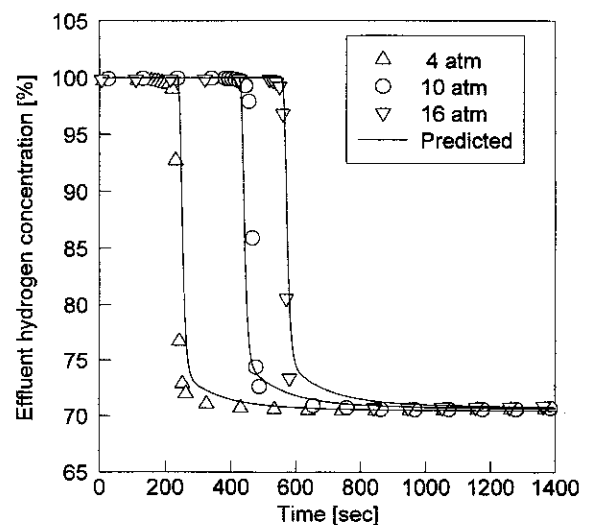


Fig. 4. Effect of adsorption pressure on breakthrough curves for H_2/CO system at 6.8 LSTP/min.

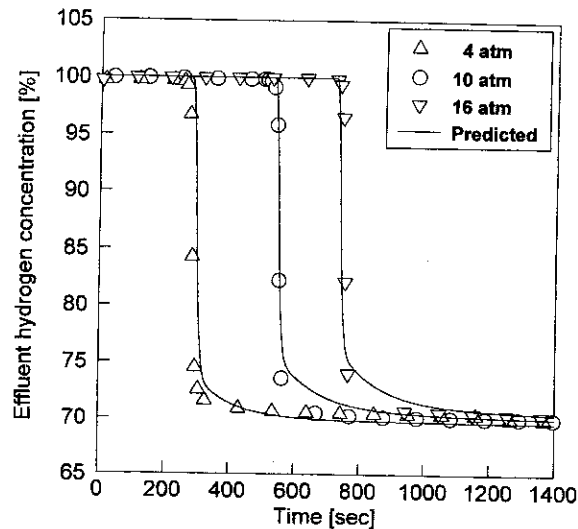


Fig. 5. Effect of adsorption pressure on breakthrough curves for H_2/CH_4 system at 6.8 LSTP/min.

차이는 다층 흡착탑에서 더 컸다. 이는 제올라이트 5A에 있어 CO의 흡착량이 10 atm 이상에서는 한계 평형흡착량에 접근하는 반면, 활성탄에 있어서는 압력증가에 따른 흡착량의 계속적인 증가를 보여주고 있기 때문이다[8]. 따라서 활성탄 층에서 압력 증가에 따른 파과시간의 증가폭이 제올라이트 층에서 감소되어도 제올라이트 단일 흡착탑보다는 흡착압력의 영향을 더 받는 결과를 나타낸 것으로 사료된다.

4.3. 흡착탑의 동적거동

Fig. 6에 H_2/CO 와 H_2/CH_4 계의 농도 및 온도 파과곡선을 나타내었다. 유속과 압력의 영향에서 언급하였듯이 같은 조작조건에서 H_2/CO 계의 파과시간이 H_2/CH_4 계의 파과시간보다 빠름을 알 수 있다. 또한 출구의 온도파과곡선을 통하여 흡착시 일어나는 열효과의 중요성을 알 수 있으며, 출구의 온도는 H_2/CO 가 H_2/CH_4 보다 약간 높음을 보여주고 있다. 이는 동일한 공급유량과 흡착압력에서 비교할 때 CO의 흡착열이 CH_4 보다 크기 때문에 온도파과곡선에 있어서 더 긴 tail을 가지기 때문으로 생각된다. 흡착시 온도의 급격한 상승과 그 이후 외계(관벽과 대기)로의 열전달과 유체 흐름에 의한 온도의 점진적인 하강으로 인하여 농도파과곡선이 tail을 형성하게 된다.

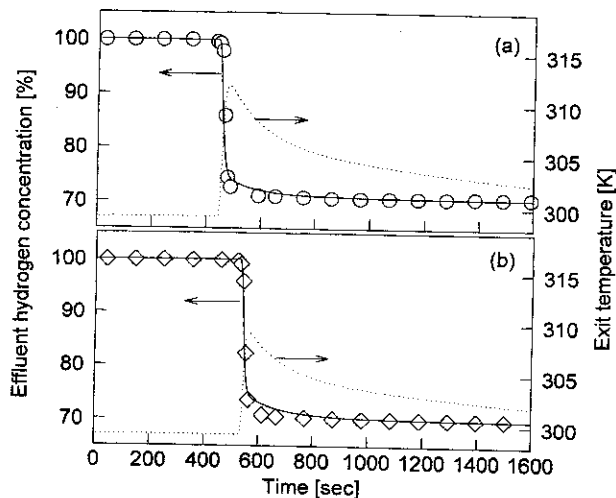


Fig. 6. Composition and temperature breakthrough curves for (a) H_2/CO and (b) H_2/CH_4 system at 10 atm and 6.8 LSTP/min.

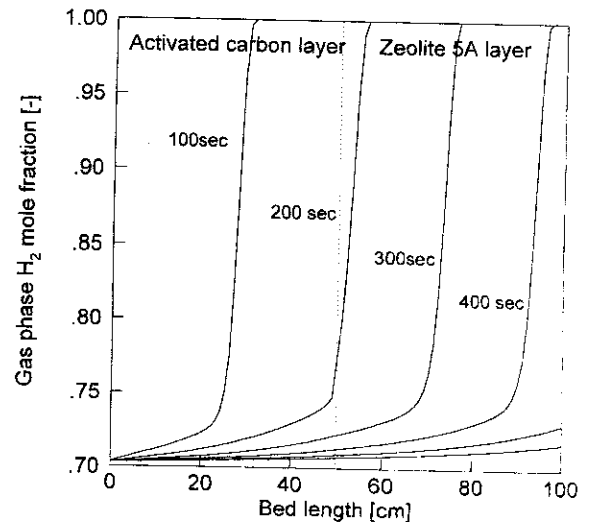


Fig. 7. Concentration profile in the bed for H_2/CO system at 10 atm and 6.8 LSTP/min.

Fig. 7에 H_2/CO 계에 대한 탑내 기상의 시간에 따른 농도단면을 나타내었다. 그림에서 볼 수 있듯이 파과에서 tailing은 시간이 경과함에 따라 탑내에서 형성되고 있는 tail의 결과임을 보여주고 있다. 또한 동시간 간격의 물질전달대(mass transfer zone: MTZ)의 위치를 고려할 때 제올라이트층보다 활성탄층에서 MTZ의 이동속도가 더 느림을 보이고 있으며, 이는 주로 각 흡착제에 대한 상대적인 흡착량과 흡착제의 특성에 기인한다[8].

Fig. 8과 9에 각 계에 대한 탑내 위치별 온도 개형을 도시하였다. 그림에서 층의 경계 영역인 50 cm 부근에서는 실험과 모사 결과 사이에 약간의 차이를 보이고 있으며, 이는 흡착제 층의 경계면에 설치한 금속망의 열흡수 영향으로 사료된다. 그러나 실험값과 모사결과는 정성적으로 흡착현상을 잘 표현하고 있다. H_2/CO 계의 경우 활성탄 층에서 층의 경계면까지 유사한 온도 전단면을 보이고 있으며, 제올라이트 층에서 보다 높은 온도의 증가를 보여주고 있다. 따라서 이 계에 있어 tailing은 제올라이트 층에 상당한 영향을 미치고 있음을 알 수 있다. 이는 유속 및 압력의 영향에서도 언급했듯이 제올라이트만을 사용하는 단층 흡착탑에서 CO의 흡착열로 인해 tailing이 다층 흡착탑보다

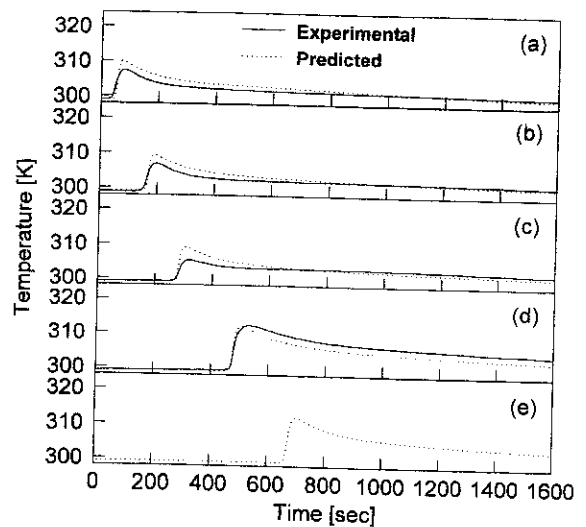


Fig. 8. Temperature histograms for H_2/CO system at 10 atm and 4.5 LSTP/min.

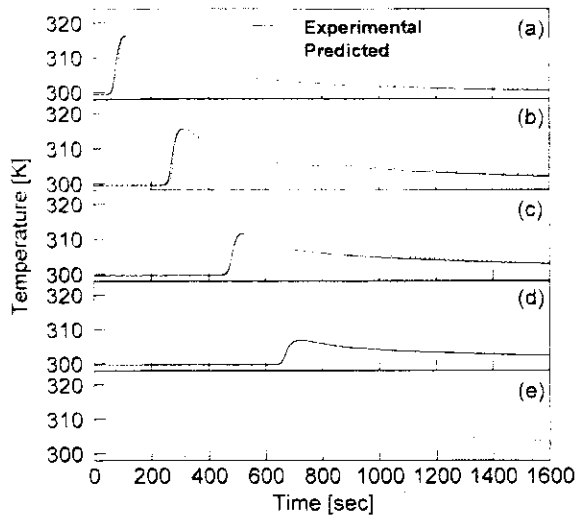


Fig. 9. Temperature histograms for H_2/CH_4 system at 10 atm and 4.5 LSTP/min.

더 큰 이유를 설명해주고 있다. 반면 Fig. 9에서 볼 수 있듯이 H_2/CH_4 계의 경우는 활성탄 층에서 급격한 온도 상승을 볼 수 있으며, 상승 정도가 H_2/CO 계 보다 훨씬 높았다. 이러한 탑내의 온도 상승은 활성탄 층을 지나면서 상당히 감소하고 있으며, 활성탄 층이 H_2/CH_4 과과의 tailing에 영향을 상대적으로 많이 주고 있음을 알 수 있다. 따라서 다층 흡착탑을 사용함으로써 활성탄을 사용하는 단일 흡착탑에서 흡착열로 인해 일어날 수 있는 tailing 영향을 효과적으로 조절할 수 있음을 나타내고 있다. 또한 과과실험의 결과에서도 언급되었듯이, 활성탄에 있어 CH_4 의 흡착량이 CO 보다 크기 때문에[8] 온도와 전면의 진행이 H_2/CH_4 에 있어 H_2/CO 보다 늦음을 보여주고 있다.

따라서 $H_2/CH_4/CO$ 계를 분리하고자 하는 경우에는 활성탄 층에서 CH_4 를 흡착하고 제올라이트 층에서 CO 를 정제할 수 있는 다층 흡착탑의 사용이 제시될 수 있으며, 이때 이를 위한 흡착제의 최적 충전비를 구할 필요성이 있다.

5. 결 론

활성탄과 성형 제올라이트가 50:50으로 충전된 다층 흡착탑에서 2 성분(H_2/CO , H_2/CH_4) 혼합기체에 대한 동특성 연구로부터 다음과 같은 결론을 얻었다.

조작 압력이 높을수록 그리고 공급유량이 적을수록 과과시간이 증가하였으며, 흡착열에 의한 탑내의 온도 상승효과로 과과곡선이 tailing을 형성하였다. 또한 각 흡착제에 대한 흡착량 차이로 인하여 각 조작조건에서 H_2/CH_4 의 과과시간이 H_2/CO 보다 길었다. 이는 다층 흡착탑에서 각 흡착제층에 따른 흡착질의 MTZ가 흡착제와 흡착질 또는 흡착질간의 관계에 따라 고유의 속도분포를 갖기 때문이다. 따라서 단일 흡착탑에 비해 다층 흡착탑에서는 흡착층의 배열과 흡착제 충전길이에 따라 흡착질의 MTZ를 조절할 수 있으며, 이를 통하여 흡착공정 효율을 향상시킬 수 있는 것으로 나타났다.

본 연구에서 사용된 수소 혼합물의 경우 에너지 수지식이 흡착탑 모사에 필수적이었으며, 수학적 모형을 통하여 과과 및 탑내 온도개형을 예측할 수 있었다.

사용기호

A_w : cross sectional area of the wall [cm^2]

- B : equilibrium parameter for Langmuir-Freundlich model [atm^{-1}]
 c_i : I component concentration in bulk phase [mol/cm^3]
 C_{pg} , C_{ps} , C_{pw} : gas, pellet, and wall heat capacity, respectively [$cal/g K$]
 D_e : effective diffusivity defined by solid diffusion model [cm^2/sec]
 D_L : axial dispersion coefficient [cm^2/sec]
 $-\Delta H$: average heat of adsorption [$cal/mole$]
 k : parameter for LRC model
 K : proportionality parameter for LDF model [-]
 K_L : axial thermal conductivity [$cal/cm sec K$]
 L : bed length [cm]
 P : total pressure [atm]
 P_A , P_D : final adsorption and desorption partial pressure, respectively [atm]
 P_c : critical pressure [atm]
 q , q^* , \bar{q} : amount adsorbed, equilibrium amount adsorbed and average amount adsorbed, respectively [mol/g]
 q_m : equilibrium parameter for Langmuir-Freundlich model [mol/g]
 r : radial distance in pellet [cm]
 R : gas constant [$cal/mol K$]
 R_p : radius of pellet [cm]
 R_{Bi} , R_{Bo} : inside and outside radius of the bed, respectively [cm]
 t , t_{st} : time and stoichiometric breakthrough time, respectively [sec]
 T_A , T_D : final adsorption and desorption temperature, respectively [K]
 T_{atm} : temperature of atmosphere [K]
 T_c : critical temperature [K]
 T , T_w : pellet or bed temperature and wall temperature, respectively [K]
 u : interstitial velocity [cm/sec]
 w_c : wave velocity for concentration front [cm/sec]
 y_i : mole fraction of species i
 z : axial distance in bed from the inlet [cm]

그리스 문자

- ϵ , ϵ_t : voidage of adsorbent bed and total void fraction, respectively [-]
 ρ_g , ρ_p , ρ_B , ρ_w : gas density, pellet density, bulk density and bed wall density, respectively [g/cm^3]

참고문헌

- Huang, C. C. and Fair, J. R.: *AIChE J.*, **34**(11), 1861(1988).
- Ruthven, D. M., Farooq, S. and Knaebel, K. S.: "Pressure Swing Adsorption", VCH(1994).
- Yang, R. T.: "Gas Separation by Adsorption Process", Butterworths (1987).
- Rice, R. G. and Do, D. D.: "Applied Mathematics and Modeling for Chemical Engineers", John Wiley & Sons(1994).
- Rodrigues, A. E. and LeVan, M. D.: "Adsorption: Science and Technology", Kluwer Academic Publisher, 285(1989).
- Kim, W.-G., Yang, J., Han, S., Cho, C., Lee, C.-H. and Lee, H.: *Korean J. Chem. Eng.*, **12**, 503(1995).
- Yang, J., Seo, B. K., Baek, K. H. and Lee, C.-H.: *Korean J. Chem. Eng.*, **15**, 211(1998).
- Yang, J. and Lee, C.-H.: *AIChE J.*, **44**(6), 1325(1998).
- Sun, L. M. and Meunier, F.: *AIChE J.*, **37**(2), 244(1991).

10. Tien, C.: "Adsorption Calculations and Modeling," Butterworth-Heinemann(1994).
11. Ruthven, D. M.: "Principles of Adsorption and Adsorption Technology," John Wiley & Sons(1984).
12. Lee, C.-H., Yang, J. and Ahn, H.: *AIChE J.*, **45**(3), 535(1999).
13. Kikkinides, E. S. and Yang, R. T.: *Chem. Eng. Sci.*, **48**(6), 1169(1993).
14. Yang, J., Chang, J.-W. and Lee, C.-H.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**(7), 2789(1997).
15. Seo, B.-K., Jang, J.-W., Lee, C.-H., Baek, K.-H. and Ko, S.-M.: *HWAHAK KONGHAK*, **36**, 661(1998).
16. Yang, J., Han, S., Cho, C., Lee, C.-H. and Lee, H.: *Separations Technology*, **5**, 239(1995).
17. Wu, J. C., Fan, L. T. and Erickson, L. E.: *Computers & Chem. Eng.*, **14**(6), 676(1990).