

수소 정제를 위한 다탑 PSA공정의 해석

장동근 · 신흥수 · 김종남* · 조순행* · 서성섭†

홍익대학교 화학공학과

*한국에너지기술연구소

(1999년 3월 8일 접수, 1999년 6월 10일 채택)

An Analysis on Multibed PSA Process for Hydrogen Purification

Dong-Geun Jang, Heung-Soo Shin, Jong-Nam Kim*, Soon-Haeng Cho* and Sung-Sup Suh†

Dept. of Chem. Eng., Hongik University, Seoul 121-790, Korea

*Korea Institute of Energy Research, Taejon 305-343, Korea

(Received 8 March 1999; accepted 10 June 1999)

요 약

석유화학공장에서 나오는 배가스인 수소, 이산화탄소, 일산화탄소, 메탄의 원료혼합가스로부터 수소를 회수할 수 있는 다탑 PSA공정을 orthogonal collocation법에 의해 전산모사하였다. 고순도 수소를 생산하기 위하여 흡착능력이 다른 두 흡착제를 연속으로 충전시킨 4탑 9단계 공정을 대상으로 하였다. 제올라이트와 활성탄의 충전비율은 제품의 순도 및 회수율에 영향을 미치며 각 흡착제에 대한 최적의 충전길이는 각각 60 cm이었다. 주어진 충전비율에 대해서 최적의 흡착 압력과 원료기체 공급 속도가 각각 19 atm 및 11.0 cm/s로 결정될 수 있었다. 고압에서 저압으로 떨어지면서 세정기체를 공급하는 향류 감압단계에서 압력 변화의 크기(DP) 즉, 세정 단계로 공급되는 세정기체의 양이 제품의 회수율과 순도에 크게 영향을 미쳤다. DP가 1.3 atm 이상에서는 DP가 증가함에 따라 순도가 크게 변하지 않았지만 회수율은 계속 감소하였다. DP가 커질수록 압력균등화 병류감압단계에서의 압력이 낮아지고 세정단계 다음에 이어지는 압력균등화 향류감압단계에서의 균등 압력도 낮아졌으며, 이에 따라 생성물 가압단계에서 압력을 높이는데 필요한 기체 생성물의 양이 증가하였다.

Abstract – Numerical simulation for hydrogen-recovery multibed PSA process was performed by orthogonal collocation method for the feed mixture gas of hydrogen, carbon dioxide, carbon monoxide, and methane in petrochemical plant. A four-bed and nine-step process using a layered-bed which was consecutively packed with two different adsorbents in one bed was employed to produce high-purity hydrogen. The packing ratio of zeolite to activated carbon affected the purity and recovery of the product. The optimum length of zeolite layer and that of activated carbon layer were 60 cm each. The optimum adsorption pressure and feed velocity could be determined to be 19 atm and 11.0 cm/s, respectively, for the given packing ratio. The recovery and purity of the product were strongly affected by Difference-Pressure(DP) which was defined as the difference between the initial high pressure and the final low pressure at the cocurrent blowdown step which delivers purge gas to the low pressure bed. When the DP was larger than 1.3atm, the purity did not change much and the recovery was continuously decreased with increasing DP. As DP increased, the pressure at the pressure-equalization cocurrent depressurization step was lowered and the pressure at the pressure-equalization countercurrent pressurization step following purge step was also lowered. Therefore, the amount of the high-pressure product to pressurize the low-pressure column increased.

Key words: PSA, Hydrogen Purification, Separation, Adsorption

1. 서 론

세계적으로 화학산업뿐만 아니라 연료, 반도체 제조 등의 분야에서 수소를 많이 필요로 하고 있으며 여러 분야 산업의 발달과 더불어 수소의 수요는 계속 증가 추세를 보이고 있다. 한편 석유화학공장이나 정유공장과 같은 산업현장에서 수소를 함유하는 다양한 배가스가 방출되고 있으면서 단순한 연료로서 태워지는 경우가 많은 실정이다.

따라서 다량의 수소를 함유한 부생가스로부터 수소를 농축 및 회수하여 수소를 필요한 분야에서 사용하도록 하는 것이 에너지 절약 및 자원의 재활용 측면에서 절실히 요구되고 있다. 이를 위해서는 경제적인 수소 분리정제 기술의 개발이 필수적인데 수소의 분리 방법에는 막분리법, 저온 증류법, PSA(Pressure Swing Adsorption)공정 등이 있다. 막분리법은 원료 기체의 수소 농도가 높을 때 수소를 생산할 수 있지만 회수율이 낮고, 저온 증류법은 생산규모가 작아지게 되면 PSA공정보다 경제적이지 못하게 된다[1]. 회수율이나 경제적 측면에서 유리한 PSA공정은 여러 가지 형태가 가능하지만 그 중에서

†E-mail: suhss@wow.hongik.ac.kr

도 기존의 공정을 변형하고 발전시키는 다탑 PSA공정이 회수율과 순도를 높이는데 유리하다.

생성물의 순도와 회수율을 높이기 위해서는 흡착탑 수의 증가, 공정의 개선, 조업변수의 최적화, 흡착탑 크기의 변형, 충전되는 흡착제의 조절 등의 방법이 사용될 수 있다. 흡착탑의 크기가 증가되면서 길이가 길어질 경우에는 입자가 작은 흡착제로 충전되어 있는 흡착탑 안에서 압력 강하가 커지고, 유체의 흐름분포가 나빠지게 된다. 이러한 제한성 때문에 흡착탑의 개수만을 증가시키는 것이 아니라 공정의 개선을 통하여 보다 높은 순도와 회수율을 갖는 생성물을 얻도록 해야 한다. 하지만 흡착탑의 개수가 많아지게 됨에 따라 흡착제의 생산성이 떨어질 수가 있는데 이것은 전체 공정 주기 중 하나의 흡착탑이 흡착단계에 사용되는 분율이 작아지기 때문이다.

가장 대표적인 4탑 PSA공정 중의 하나인 Fuderer와 Rudelstorfer[2]의 공정에서는 원료가 도입되는 흡착탑 입구 쪽이 활성탄으로 충전되고, 생성물이 나오게 되는 출구 부분은 제올라이트로 충전되어 있다. 4탑 공정에서와 같이 제한된 수의 탑들에서는 오직 두 번의 압력균등화단계가 가능하다. 흡착제가 불순물로 오염되어 이를 탈착시키는 세정단계는 병류 감압단계에서 배출되어지는 기체로 탑 내부가 깨끗해진다. 최종 재가압단계는 다른 탑으로부터 나오는 순수한 고압생성물로 이루어진다. 제한된 수의 압력균등화단계와 최종 재가압에 소요되는 많은 양의 제품기체 때문에 4탑 공정에서는 99.99% 순도에서의 제품 회수율은 70-75%에 그칠 뿐이다. Wagner공정[3]은 수소정제를 위한 PSA공정으로 분리 용량이 상당히 개선되었다. 또한 이 공정은 77.1% 수소, 22.5% 이산화탄소와 미량의 불순물이 포함된 배가스 순환 기체를 순도 99.99%, 회수율 76.5%를 생산할 수 있는 4탑 PSA공정으로 흡착제로는 활성탄과 제올라이트 5A를 사용하였다. 흡착 압력은 13.4 atm이었고, 탈착과 세정 단계에서의 압력은 1 atm이었다. 네 개의 탑과 두 번의 압력균등화단계로 구성된 Batta공정[4]은 단정한 하나의 압력균등화단계를 사용한 Wagner특허의 개량 형태일 뿐만 아니라 흡착 단계로부터 얻은 고압 생성물의 일부를 재가압 단계에 사용하여 제품의 순도를 높여준다. 원료 혼합 기체가 75% 수소, 25% 질소 및 500 ppm이하의 암모니아로 이루어진 공급류로부터 수소를 회수하는데 있어서 Wagner공정은 99.99%의 순도와 74.4%의 회수율을, Batta공정은 99.999%의 순도 및 79.7%의 회수율을 얻을 수 있었다. 위의 결과에 드러나 있듯이 Batta공정은 두 번의 압력균등화단계로 인하여 Wagner공정 보다 5.3% 높은 제품을 회수하였다. 따라서 4탑 Batta공정이 Wagner공정보다 높은 회수율과 순도를 얻을 수 있음을 알 수 있다.

여러 가지의 생성물이 동시에 요구되지 않고 수소 PSA공정의 경우와 같이 고순도의 1차 생성물만을 목적으로 하는 경우에는 특정 흡착제가 특정 성분에 대해서만 좋은 흡착특성을 가지므로 두 개의 흡착탑을 통합되도록 하여 두 종류의 흡착제가 층을 이루게 되는 다층 흡착탑 공정을 구성하여 조업하는 것이 장치비 면에서 유리할 수 있다. 이러한 경우는, 비록 두 가지 이상의 생성물을 동시에 얻을 수는 없지만, 적어도 1차 생성물은 고순도로 얻을 수 있다. Yang과 Lee[5]는 공급 원료 기체가 H_2 (56.4%), CH_4 (26.6%), CO (8.4%), N_2 (5.5%) 및 CO_2 (3.1%)로 이루어진 코크스로 기체(coke oven gas)로부터 고순도의 수소를 얻기 위하여 2탑 7단계 공정을 사용하였다. 흡착제로는 활성탄과 제올라이트 5A를 사용하였으며 활성탄과 제올라이트 5A로만 충전된 탑과 하나의 흡착탑에 서로 다른 흡착제를 연속으로 충전시킨 흡착탑에 대한 결과들이 비교되어졌다. Farooq와 Malek[6]은 흡착제로 실리카겔과 활성탄을 사용하여 메탄, 에탄, 프로판, 부탄 및 수소로 이루어진 공급 원료 기체로부터 고순도의 수소를 분리 및 정제하였다. 네 가지 종류의 탄화수소와 수소로 이루어진 혼합기체 중 가장 강하게 흡착을 하는 성분은 부탄이었고 이의 흡착능은 실리카겔

보다 활성탄에서 훨씬 강하기 때문에 단순히 압력을 낮추는 것에 의해 활성탄에서의 탈착이 쉽게 이루어지지 않는다. 따라서 원료 주입이 되는 흡착탑의 첫 번째 층은 실리카겔로 충전시켜 실험과 모사를 실시하였다. 이들의 공정은 이전의 Farooq와 Malek[7]을 참고로 하여 흡착단계, 가압 압력균등화단계, 세정단계, 감압 압력균등화단계, 감압단계 및 재가압 단계로 이루어져 있으며, 실리카겔의 활성탄에 대한 충전비율은 0.25였다. 그리고 활성탄으로만 충전된 흡착탑과 활성탄과 실리카겔이 연속으로 충전된 탑에 대하여 감압단계시 탈착되는 불순물의 성분을 비교하였다. 또한 Hwang 등[8]은 PSA공정의 설계와 운전기반을 마련하기 위하여 H_2 와 CO 의 혼합기체를 분리 공정 대상으로 하여 동적 모사를 수행하였다. 이들은 탑내부에서의 압력강하를 고려하기 위하여 Ergun 식을, 탑 양끝의 압력과 유속의 변화를 계산하기 위하여 밸브 모델식을 이용하였다. 수치해석에서 연속/이산 혼합변수를 동시에 고려하여 급속한 유속, 압력, 농도 및 온도 등의 변화를 용이하게 계산하면서 주기적 정상 상태에서 H_2 의 순도와 회수율을 구하였다.

본 연구에서는 정유공장이나 석유화학공정에서 배출되는 배가스인 수소, 이산화탄소, 일산화탄소, 메탄의 혼합기체를 원료로 하여 수소를 분리 및 정제하기 위한 다탑 PSA공정에 대하여 전산모사를 수행하였다. 흡착탑에는 활성탄과 제올라이트가 연속으로 충전되어 있고 Batta 사이클이 적용되는 4탑 PSA공정을 연구대상으로 하였다. 각 흡착제의 최적 충전 길이에 대하여 조사하였고 이러한 충전 길이에 대한 흡착 압력, 원료 공급 속도 그리고 세정기체의 양에 대하여 연구하였다.

2. 공정의 구성

본 연구에서 대상으로 하는 다탑 PSA공정은 Batta 사이클을 기본으로 하면서 조업이 이루어지며 한 사이클은 고압원료 공급단계로부터 생성물 가압단계에 이르기까지 9개의 단계로 구성되어진다. 한 사이클 동안에 각 탑에서 진행되는 기본적인 단계들에 대한 압력의 변화와 탑 내부에서의 유체 흐름을 Fig. 1과 Table 1에 각각 나타내었다. Table 1에 사용된 기호는 다음과 같다.

- 단계 I. FD: 고압원료 공급단계
- 단계 II. EQI-BD: 1차 압력균등화 병류 감압단계
- 단계 III. PP: 세정기체 공급단계
- 단계 IV. EQII-BD: 2차 압력균등화 병류 감압단계
- 단계 V. BD: 향류 감압단계
- 단계 VI. PU: 퍼지단계, 세정단계

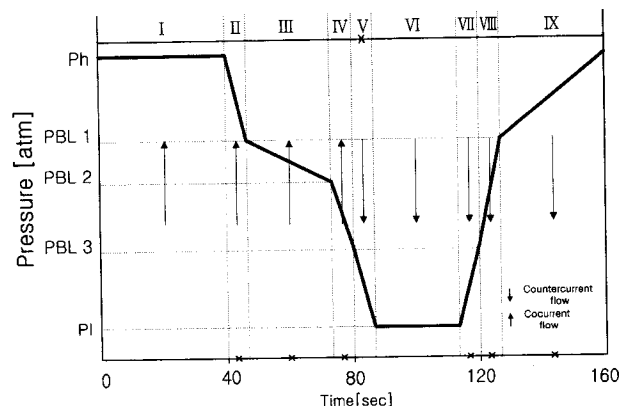


Fig. 1. Pressure history in the each bed for the four bed PSA process.

Table 1. Cycle sequence chart for the four-bed nine-step process

Bed	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
A	↑	↑	↑	↑	↓	↓	↓	↓	↓
B	VIII ↓	IX ↓	I ↑	II ↑	III ↑	IV ↑	V ↓	VI ↓	VII ↓
C	V ↓	VI ↓	VII ↓	VIII ↓	IX ↓	I ↑	II ↑	III ↑	IV ↑
D	II ↑	III ↑	IV ↑	V ↓	VI ↓	VII ↓	VIII ↓	IX ↓	I ↑

단계 VII. EQII-PR: 2차 압력균등화 향류 가압단계

단계 VIII. EQ I -PR: 1차 압력균등화 향류 가압단계

단계 IX. PR: 생성물 가압단계

↑: cocurrent flow ↓: countercurrent flow

다탑의 공정이지만 각 탑은 동일한 사이클로 작동하고 위상만 다르기 때문에 순환정상상태에서 도달하면 동일한 성능을 나타내게 된다 [9]. 혼합기체의 압력과 기체흐름 방향을 Fig. 1을 통해 고압원료 공급단계(I)부터 순차적으로 살펴보면, 일정한 압력을 유지하는 고압원료 공급단계로 원료기체가 공급되어지면서 약흡착질의 생성물이 얻어진다. 그리고 이 단계에서 유출되어 나온 생성물의 양과 조성은 향류 생성물 재가압단계(IX)에서 사용된다. 고압원료 공급단계(I) 다음에 세 번의 감압단계가 이어지는데 이는 각각 그 목적에 따라 압력균등화 병류 감압단계(II), 세정용 감압단계(III), 다시 압력균등화 병류 감압단계(IV)로 나누어지고 연속적으로 압력이 떨어지게 된다. 다음으로 는 대기압까지 압력이 떨어지게 되는 향류 감압단계(V)와 세정용 감압단계로부터 나온 가스에 의한 탑 내부의 강흡착질을 세정하는 퍼지단계(VI)가 이어진다. 퍼지단계 뒤의 2회 압력균등화 향류 가압단계(VII, VIII)에서는 전 단계의 2회 감압 압력과 일치하는 압력까지 가압되어진다. 향류 가압단계를 마친 후에는 생성물에 의한 가압단계(IX)를 거쳐 고압원료 공급단계의 압력까지 올라가면 한 사이클을 마치고 다시 고압원료 공급단계로 이어진다.

3. 수학적 모델링

실제 공정을 자세하게 묘사해 주는 식을 세우기 위해서는 아주 복잡하고 풀기 힘든 여러 가지의 식들이 있을 것이다. 따라서 적당한 가정을 도입하여 실제 공정에는 크게 영향을 미치지 않는 조건들은 생략을 하고 조업결과에 중요한 영향을 미치는 물질 수지식이나 에너지 수지식을 푸는 것이 일반적이다.

본 연구에서 사용한 수학적 모델은 다음과 같은 가정 하에 전개하였다.

- (1) 가스는 이상기체처럼 행동한다.
- (2) 탑내의 압력은 시간에 따라 변하지만 축방향으로의 압력은 균일하다.
- (3) 탑내의 유체는 축방향으로 물질분산을 고려한 plug 흐름 모델로 표현된다.
- (4) 가스상에서 흡착제상으로 물질전달은 LDF(Linear Driving Force)모델로 표시된다.
- (5) 고체 흡착제와 가스상은 언제나 열적 평형상태에 있다.
- (6) 탑의 반경과 축방향으로의 열전달은 무시한다.
- (7) 온도와 조성에 따른 기체와 고체 흡착제의 비열 변화는 무시한다.

위의 가정 하에 물질 수지를 세우면 다음과 같다.

$$\frac{\partial C_i^I}{\partial t} - D_L \frac{\partial^2 C_i^I}{\partial z^2} + v^I \frac{\partial C_i^I}{\partial z^I} + C_i^I \frac{\partial v^I}{\partial z^I} + \frac{\rho_b^I}{\epsilon_e^I} \frac{\partial q_i^I}{\partial t} = 0 \quad (1)$$

여기서, 흡착제로 채워져 있는 층의 위치를 l 로 나타내었다. 전체 물질수지는 다음과 같다.

$$\frac{\partial C^I}{\partial t} + \frac{\partial (v^I C^I)}{\partial z^I} + \frac{\rho_b^I}{\epsilon_e^I} \sum_j \frac{\partial q_j^I}{\partial t} = 0 \quad (2)$$

위의 (2)식에 이상기체 상태 방정식을 적용하고 정리하여 다시 쓰면 (3)식을 얻는다.

$$\frac{\partial v^I}{\partial z^I} = -\frac{1}{P} \frac{dP}{dt} - \frac{\rho_b^I R T^I}{\epsilon_e^I P} \sum_j \frac{\partial q_j^I}{\partial t} \quad (3)$$

위의 (3)식을 (1)식에 대입하여 정리하면 (4)식을 얻는다.

$$\frac{\partial C_i^I}{\partial t} - D_L \frac{\partial^2 C_i^I}{\partial z^2} + v^I \frac{\partial C_i^I}{\partial z^I} - C_i^I \left[\frac{1}{P} \frac{dP}{dt} + \frac{\rho_b^I R T^I}{\epsilon_e^I P} \sum_j \frac{\partial q_j^I}{\partial t} \right] + \frac{\rho_b^I}{\epsilon_e^I} \frac{\partial q_i^I}{\partial t} = 0 \quad (4)$$

에너지 수지식을 세우면,

$$\begin{aligned} \left(c_{pg}^I C^I + \frac{\rho_b^I c_{ps}^I}{\epsilon_e^I} \right) \frac{\partial T^I}{\partial t} = & -c_{pg}^I (T^I - T_{ref}) \frac{\partial C^I}{\partial t} \\ & - C^I c_{pg}^I (T^I - T_{ref}) \frac{\partial v^I}{\partial z^I} - v^I C^I c_{pg}^I \frac{\partial T^I}{\partial z^I} - \frac{\pi d}{A \epsilon_e^I} h (T^I - T_a) \\ & + \sum_j (-\Delta H_j^I) \frac{\rho_b^I}{\epsilon_e^I} \frac{\partial q_j^I}{\partial t} \end{aligned} \quad (5)$$

위의 식에서 탑의 외부표면과 외기 사이의 열전달은 우변의 네 번째 항에 열전달 계수로 표현된다고 보았다.

흡착제 내부로의 i 성분의 물질전달속도식은 LDF의 모델인 (5)식으로 표현된다.

$$\frac{\partial q_i^I}{\partial t} = k_i^I (q_i^{*I} - q_i^I) \quad (6)$$

q_i^{*I} 는 i 성분 가스상과 평형상태에 있는 흡착량이다.

동적 평형과 성분간의 경쟁흡착을 고려할 경우의 다성분계 흡착은 extended Langmuir 등온식은 다음과 같다.

$$q_i^* = \frac{q_{is} b_i P_i}{1 + \sum_{j=1}^N b_j P_j} \quad (7)$$

이 식을 본 연구의 흡착 등온식으로 사용하였다. 여기에서 포화흡착량(q_{is})과 흡착상수(b_i)는 온도에 따라 다음과 같이 변한다고 보았다.

$$q_{is} = a_{i,1} + a_{i,2}/T \quad (8)$$

$$b_i = b_{i,0} \exp(b_{i,1}/T) \quad (9)$$

각 흡착제층에서 각 단계에 적절한 경계 조건은 운전조건에 따라 Dankwerts식을 적용하였다.

고압 원료와 유출가스(이웃 흡착제층으로부터) 공급단계:

$$D_L \frac{\partial C_i^I}{\partial z} \Big|_{z=0} = v(C_{i|z=0}^I - C_{i|z=0}^I) \quad (10)$$

$$\frac{\partial C_i^I}{\partial z} \Big|_{z=L} = 0 \quad (11)$$

$$v_{z=0} = v_{in} (\text{in=원료 또는 이웃 흡착제층으로부터 유출가스}) \quad (12)$$

Table 2. Langmuir isotherm parameters, mass transfer coefficient of LDF model and average heats of adsorption[10]

Adsorbents	Components	$a_{i,1} \times 10^3 (\text{mol/g})$	$a_{i,2} (\text{mol K/g})$	$b_{i,0} \times 10^7 (1/\text{mmHg})$	$b_{i,1} (\text{K})$	$-\Delta H (\text{cal/mol})$	$k (1/\text{s})$
AC	Hydrogen	4.32	0.0	6.72	850	1880	1.0
	Carbon monoxide	0.92	0.52	7.86	1730	3990	0.3
	Methane	-1.78	1.98	26.6	1446	4480	0.4
	Carbon dioxide	-14.2	6.63	33.03	1496	6110	0.1
ZMS-5A	Hydrogen	1.24	0.36	2.2	1159	1490	1.0
	Carbon monoxide	-0.58	0.83	2.53	2616	6950	0.15
	Methane	-0.29	1.04	6.44	1862	4640	0.2
	Carbon dioxide	2.09	0.63	0.67	3994	12120	0.05

$$T|_{z=0} = T_m (\text{in=원료 또는 이웃 흡착제층으로부터 유출가스}) \quad (13)$$

$$\left. \frac{\partial T}{\partial z} \right|_{z=L} = 0 \quad (14)$$

병류 또는 향류감압단계:

$$\left. \frac{\partial C_i}{\partial z} \right|_{z=0} = 0 \quad (15)$$

$$\left. \frac{\partial C_i}{\partial z} \right|_{z=L} = 0 \quad (16)$$

$$v|_{z=0} = 0 (\text{병류감압단계}) \quad (17)$$

$$v|_{z=L} = 0 (\text{향류감압단계}) \quad (18)$$

$$\left. \frac{\partial T}{\partial z} \right|_{z=0} = 0 \quad (19)$$

$$\left. \frac{\partial T}{\partial z} \right|_{z=L} = 0 \quad (20)$$

저압생성물 또는 유출가스(이웃하는 흡착제층이나 다른 탑으로부터)

퍼지 단계:

$$\left. \frac{\partial C_i}{\partial z} \right|_{z=0} = 0 \quad (21)$$

$$D_L \left. \frac{\partial C_i}{\partial z} \right|_{z=L} = v(C_i|_{z=L} - C_i|_{z=L'}) \quad (22)$$

$$v|_{z=L} = v_m (\text{in=생성물 또는 이웃하는 흡착제층이나 다른 탑으로부터의 유출가스}) \quad (23)$$

$$\left. \frac{\partial T}{\partial z} \right|_{z=0} = 0 \quad (24)$$

$$T|_{z=L} = T_m (\text{in=생성물 또는 이웃하는 흡착제층이나 다른 탑으로부터의 유출가스}) \quad (25)$$

향류 생성물 또는 유출가스(이웃하는 흡착제층으로부터) 가압 단계:

$$\left. \frac{\partial C_i}{\partial z} \right|_{z=0} = 0 \quad (26)$$

$$D_L \left. \frac{\partial C_i}{\partial z} \right|_{z=L} = v(C_i|_{z=L} - C_i|_{z=L'}) \quad (27)$$

$$v|_{z=0} = 0 \quad (28)$$

$$\left. \frac{\partial T}{\partial z} \right|_{z=0} = 0 \quad (29)$$

$$T|_{z=L} = T_m (\text{in=생성물 또는 이웃하는 흡착제층으로부터 유출가스}) \quad (30)$$

흡착제층 사이의 계면에서는 물질과 에너지 보존 조건으로부터 다음 식들이 얻어진다.

Table 3. Properties of adsorbent and adsorption bed[10]

	AC layer	ZMS-5A layer
Bed length(cm)		120
Bed inner diameter(cm)		2.46
Bed outer diameter(cm)		3.4
Bed density(g/cm ³), ρ_b	0.544	0.691
Bed porosity(-), ϵ_p	0.36	0.36
Particle density(g/cm ³), ρ_p	0.85	1.08
Heat transfer coefficient(cal/cm ² ·K·sec)		5.6486
Heat capacity of gas(cal/g·K)		2.5106×10^5
Heat capacity of adsorbent(cal·g·K)	6590	6904

$$v^l \epsilon^l|_{z=L'} = v^{l+1} \epsilon^{l+1}|_{z=0^{l+1}} \quad (31)$$

$$C_i|_{z=L'} = C_i|_{z=0^{l+1}} \quad (32)$$

$$T|_{z=L'} = T|_{z=0^{l+1}} \quad (33)$$

위의 식들을 이용하여 풀면 탑 내부에서 기체들의 유속 및 농도를 구할 수 있다. 수치해석에 필요한 압력과 시간과의 관계는 선형으로 변한다고 가정하였고, 고압원료 공급단계와 저압생성물 퍼지단계에서는 각각 고압과 저압으로 일정하게 유지된다고 보았다. 생성물가압과 감압단계에서 나오는 유출가스가 다른 탑으로 유입시 유출가스는 완전히 혼합되어 균일한 조성의 가스로 유입된다고 보았다. 편미분 방정식을 풀기 위하여, 경계 조건을 적절한 수 개의 기저 함수로 분할하고 이 기저 함수내에 존재하는 근사값의 함을 영역에 각 점들의 특정 차수로 적용하는 방법인 orthogonal collocation법을 적용하여 선형 방정식과 상미분 방정식으로 변형시켰다[11]. 선형 방정식과 상미분 방정식은 LU분해와 Gear 적분법을 이용해 해를 구하였다[12].

원료기체로는 정유공장이나 석유화학공장에서 나오는 배가스의 조성에 해당할 수 있는 H₂(59.4%), CO₂(15.0%), CO(23.2%) 및 CH₄(2.4%)로 이루어진 혼합기체를 대상으로 하여 전산모사를 수행하였으며 물성치 데이터로 사용한 흡착제 및 흡착탑의 특성치를 Table 2와 3에 나타내었다.

4. Multibed의 전산모사 결과

4.1. CPN의 영향

모델식을 푸는 전산모사에 있어서 탑 내부의 상태가 계산되어지는 위치의 개수인 CPN(collocation point number)이 증가하면 정확도는 높아지지만 계산시간이 증가되므로 효율적인 계산을 수행하기 위하여 만족할만한 정확도를 얻는데 최소의 CPN을 결정하는 것이 필요하다. 따라서, CPN의 수에 따라서 공정의 분리 성능을 결정하는 순도와 회수율 그리고 탑 내부에서의 각 농도의 분포곡선이 어떻게 나타나는가를 알아보았다.

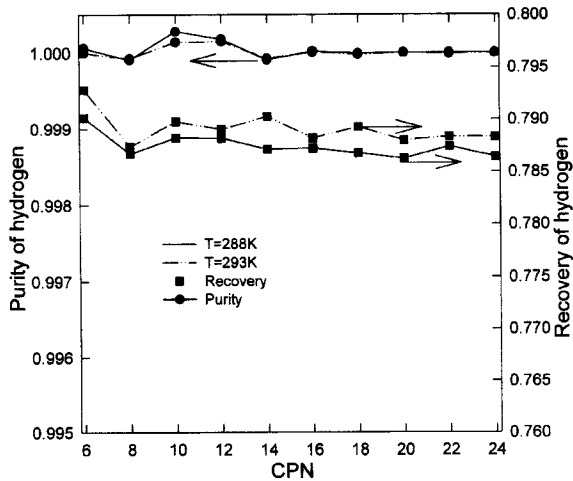


Fig. 2. Effect of CPN on the purity and recovery of hydrogen at steady-state.
(ACL=60 cm, T=288 K, 293 K and Ph=17 atm)

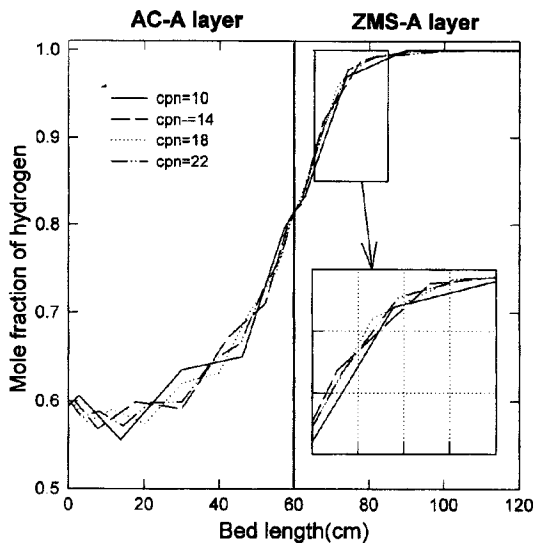


Fig. 3. Mole fraction of hydrogen in gas phase along the bed at steady-state according to CPN.
(T=288 K, Ph=17 atm, and feed rate=10.5 cm/s)

Fig. 2는 CPN의 수에 따라 온도 293 K, 288 K 그리고 수소의 회수 및 순도의 변화에 대한 그림이다. CPN의 수가 증가함에 따라 수소의 회수율은 감소하고 순도는 감소하다가 CPN이 14이상부터는 증가하고 있다. CPN의 수가 14보다 작은 경우에는 순도나 회수율 모두 collocation의 특성인 진동현상을 보이고 있지만, 14 이상이 되면 순도나 회수율의 진동현상이 줄어들고 일정한 값의 범위내에 수렴을 하려고 하는 특성을 나타낸다. Fig. 3에는 압력이 17 atm, 온도가 288 K, 그리고 원료의 속도가 10.5 cm/s일 때 고압원료 공급단계에서 CPN에 따른 탑 안에서의 수소 농도 분포 곡선을 나타내었다. CPN이 10에서 24까지 증가되는 동안 각 CPN에 대한 탑 내부에서의 수소 농도 분포의 차이가 그리 크지 않음을 알 수 있다. 따라서, 프로 그래프의 전체적인 안정성과 계산 시간을 고려한다면 순도나 회수율의 진동현상이 줄어들어 일정한 범위내에서만 진동현상을 보이기 시작하는 CPN을 전산모사에 가장 적합한 CPN으로 정하였다. 이때의 CPN은 Fig. 2를 참고로 하여 14로 정하고 대부분의 계산은 이 값에서 수행하였다.

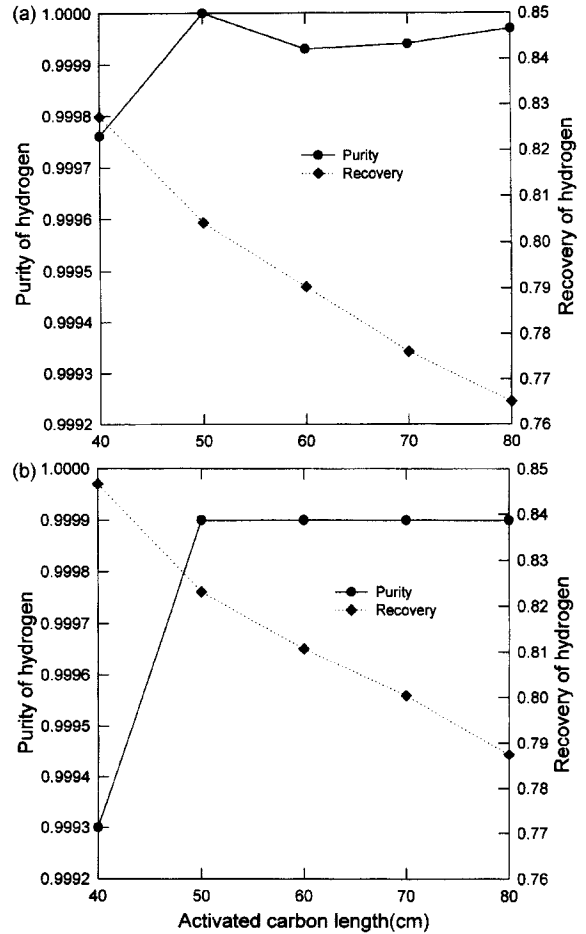


Fig. 4. Effect of the activated carbon length(ACL) on the purity and recovery of hydrogen.

(a) T=293 K, feed rate=10.5 cm/s, Ph=17 atm, (b) T=288 K, feed rate=11 cm/s, Ph=17 atm

4-2. 활성탄층 길이의 영향

서로 다른 흡착제인 활성탄과 제올라이트가 연속적으로 충전된 흡착탑에서 수소를 함유한 네 가지 성분의 혼합기체를 원료로 하여 수소를 분리하는 본 연구에서는 흡착제의 충전 비율에 따라 수소의 순도가 크게 영향을 받게 된다. Fig. 4에서 보듯이 활성탄의 충전길이(Activated Carbon Length: ACL)가 증가함에 따라 회수율은 점진적으로 줄어드는 한편, 순도는 활성탄층의 충전길이가 50 cm 이상부터는 수소의 순도가 99.99% 이상으로 일정하게 유지되지만 Fig. 4(a)의 경우 충전길이가 50 cm에서 큰 진동 현상을 나타내고 60 cm 이상에서는 진동의 폭이 줄어드는 것을 볼 수 있다. 따라서, 계산의 안정성을 고려하여 최적의 충전길이를 60 cm라 할 수 있다. 그리고 활성탄층의 충전길이가 길어질수록 고순도를 유지하는데 이러한 이유는 Fig. 5에서 다음과 같이 살펴볼 수 있다. 원료 입구에서 흡착되어 있던 약흡착성분(CO)이 뒤따라 들어오는 강흡착성분(CO₂)에 의해 탈착되는 rolling up 현상이 일어나고 일산화탄소의 탑 출구로의 전진속도가 빨라지고 농도가 증가하게 된다. 그리고 활성탄층의 충전길이가 짧은 (a)에서는 일산화탄소의 흡착능력이 훨씬 큰 제올라이트층까지 전진을 해 일산화탄소를 탈착을 시켜 일산화탄소를 더 제품출구쪽으로 밀어낸다. 하지만 활성탄층의 길이가 긴 (b) 및 (c)에서는 일산화탄소가 제올라이트까지 전진을 하지 못하여 일산화탄소의 탈착 현상이 일어나지 않는다. 따라서 주요 불순물인 일산화탄소가 탑 밖으로 유출되지 못한다.

Fig. 6은 활성탄층의 길이가 40 cm, 50 cm, 60 cm, 80 cm인 경우에

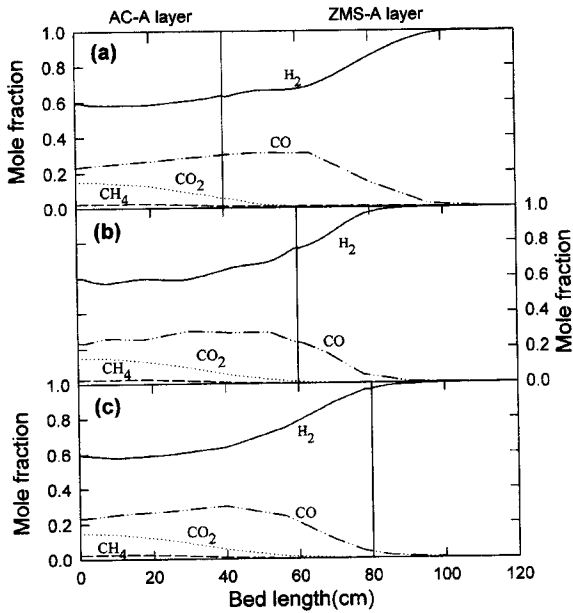


Fig. 5. Concentration profiles in the gas phase at the end of the adsorption step.

(a) AC-A: ZMS-A=40 : 80, (b) 60 : 60, (c) 80 : 40 (feed rate=10.5 cm/s, T=288 K and Ph=17 atm)

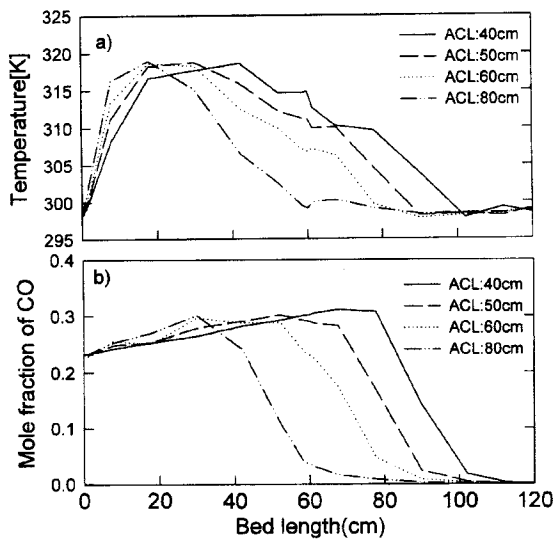


Fig. 6. (a) Bed temperature profiles and (b) composition profiles of carbon monoxide at the end of the adsorption step with ACL.

(T=298.15 K, feed rate=11.0 cm/s and Ph=17 atm)

순환정상상태에 도달했을 때 고압원료 공급단계의 끝에서 탑 내부의 온도 분포와 일산화탄소에 대한 농도 분포를 나타낸 것이다. Fig. 6의 (a)에서 활성탄층의 길이가 짧을수록 온도 분포가 탑 출구 쪽으로 이동하는 것을 볼 수 있는데 이것은 Fig. 6의 (b)에서 보듯이 일산화탄소의 농도 분포가 탑 출구 쪽으로 이동하면서 흡착으로 인한 흡착열이 발생하여 온도가 상승함을 알 수 있다. 따라서 최적의 활성탄층의 길이보다 짧을수록 흡착탑 출구 쪽으로 불순물이 이동하여 순도가 떨어지고 최적의 활성탄층의 길이가 존재한다.

4-3. 고압원료 공급단계에서의 흡착압력 및 원료 공급속도

PSA공정에 의한 혼합기체의 분리시 보다 높은 순도 및 회수율을 얻기 위해서 탑의 개수 증가, 감압단계에서의 흐름 방향 조절, 정화

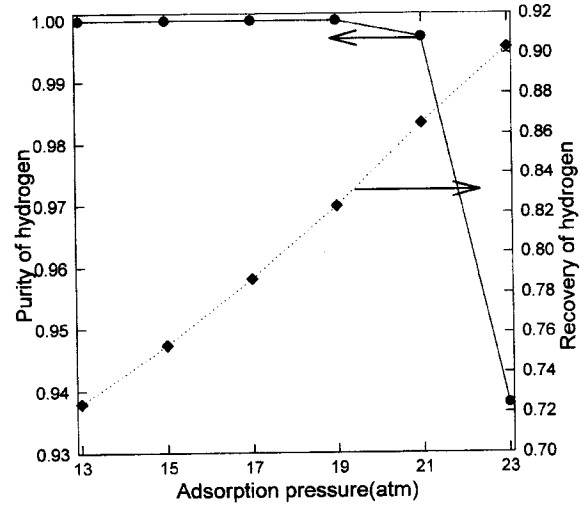


Fig. 7. Effect of adsorption pressure on the purity and recovery of hydrogen.

(feed rate=10.5 cm/s, T=288 K and ACL=60 cm)

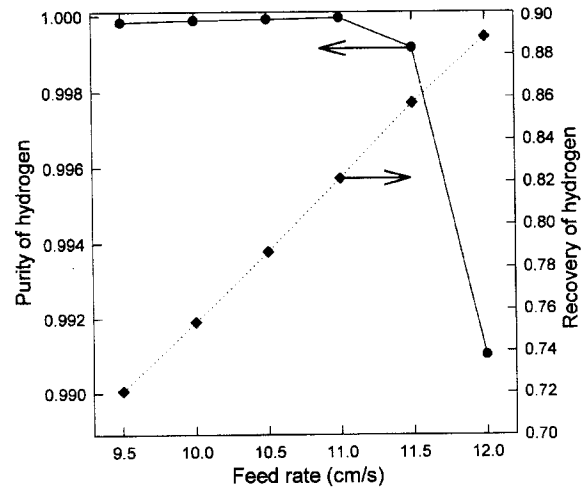


Fig. 8. Effect of the different feed rate on the purity and recovery of hydrogen.

(Ph=17 atm, T=288 K, and ACL=60 cm)

기체 공급속도의 조절, 그리고 고압원료 공급단계 다음에 강흡착제로 가압을 하는 rinse 단계의 도입과 같이 공정이나 조업조건의 개선이 이루어져 왔다. 그 중에서도 고압원료 공급단계에서의 흡착압력이나 원료 공급속도는 순도와 회수율에 크게 영향을 미친다. Fig. 7과 8에 흡착압력 및 원료 공급속도가 순도와 회수율에 미치는 영향을 나타내었다. Fig. 7을 보면 압력이 13 atm에서 19 atm까지는 순도가 조금씩 증가함을 알 수 있는데 이는 압력이 높아질수록 불순물들의 흡착량이 증가하게 되어 이동속도가 감소하기 때문이다. 하지만 19 atm 이상이 되면 순도가 급격하게 감소하는데 이는 19 atm을 지나서는 강한 흡착능을 보이는 불순물들의 평형 흡착등온선은 비선형 특성에 의하여 한계 흡착량에 가까워지지만, 수소의 평형 흡착등온선은 선형에 가깝게 흡착량이 증가하면서 불순물들과의 흡착량의 차이가 낮은 압력에서보다 줄어 들게 되기 때문이다. 따라서 수소의 이동속도가 상대적으로 감소하면서 순도의 감소현상을 나타낸다.

Fig. 8은 압력이 17 atm, 온도가 288 K일 때, 원료 공급속도가 순도와 회수율의 변화를 살펴본 것이다. 원료 공급속도가 11.0 cm/s 이하에서는 순도가 일정한 값을 나타내지만 그 이상에서는 급격히 떨어지

고 회수율은 계속 증가함을 보인다. 이는 원료 공급속도 11.0 cm/s보다 큰 경우에는 불순물들의 이동 속도가 빨라져 탑 밖으로 빠져 나가기 때문이다.

4-4. 세정기체량의 영향

세정기체량은 Fig. 1에 나타난 것처럼 세정기체 공급단계(III)의 시작 압력인 PBL1과 세정기체의 공급이 끝난 후의 압력 PBL2의 차이를 말하고 이는 PBL1과 PBL2의 압력 차이인 DP에 비례한다. Fig. 9는 DP에 따른 순도와 회수율의 관계를 나타낸 것으로 DP가 1이상에서 99.99%이상의 순도를 유지하며, 1이하에서는 순도가 급격히 줄어들고 있으며 회수율은 DP가 증가함에 따라 감소함을 나타낸다. 그리고 Fig. 9의 각각의 온도에서는 회수율이 같을 때에, DP가 1이하에서는 온도가 높은 경우에 순도가 낮아짐을 볼 수 있는데 이는 온도가 높을수록 불순물의 흡착량이 감소하기 때문이다. 세정기체의 양이 증가함은 DP가 커지는 것이므로 세정기체 공급단계가 끝나는 압력인 PBL2가 낮아지게 된다. 이에 따라 2차 압력균등화 병류 감압단계(IV)의 균압인 PBL3이 고정되어 있다면, 2차 압력균등화 병류 감압단계에서 탈착되어 나오는 기체의 양이 2차 압력균등화 향류 가압단계(VII)로 들어가는 기체의 양보다 작아져 압력균등화 단계의 균압에 도달하지 못하게 된다. 따라서 균압에 도달하기 위해서는 압력균등화 단계의 압력인 PBL3도 함께 낮아져야 한다. 이와 같은 이유로 PBL3이 낮아지게 되면 1차 압력균등화 향류 가압단계(VIII)로 들어오는 기체의 양이 1차 압력균등화 병류 감압단계(II)에서 나오는 기체의 양보다

커지게 된다. 따라서, PBL3이 감소함과 동시에 균압인 PBL1도 떨어져 1차 압력균등화 병류 감압단계(II)의 균압과 조정이 이루어져야 한다. 그러므로 1차 압력균등화 병류 감압단계의 균압이 떨어지게 되어 생성물 가압단계(IX)에서 가압해 주어야 할 생성물의 양이 증가하게 되므로 세정기체의 양이 증가하게 되면 회수율은 감소하게 된다. 제품의 순도는 DP가 증가함에 따라 증가하다가 DP가 약 1.3보다 커지면 99.99%이상의 고순도의 수소제품을 유지하게 된다.

Fig. 10의 (a)와 (b)는 DP가 다른 경우에 대하여 세정기체 공급 단계가 시작과 끝에서의 탑 내부의 온도 분포와 일산화탄소의 농도 분포를 나타낸 것이다. Fig. 10(a)를 보면 활성탄층에서는 불순물들의 탈착이 일어나 세정기체 공급단계 초기 보다 온도가 떨어지지만, 제올

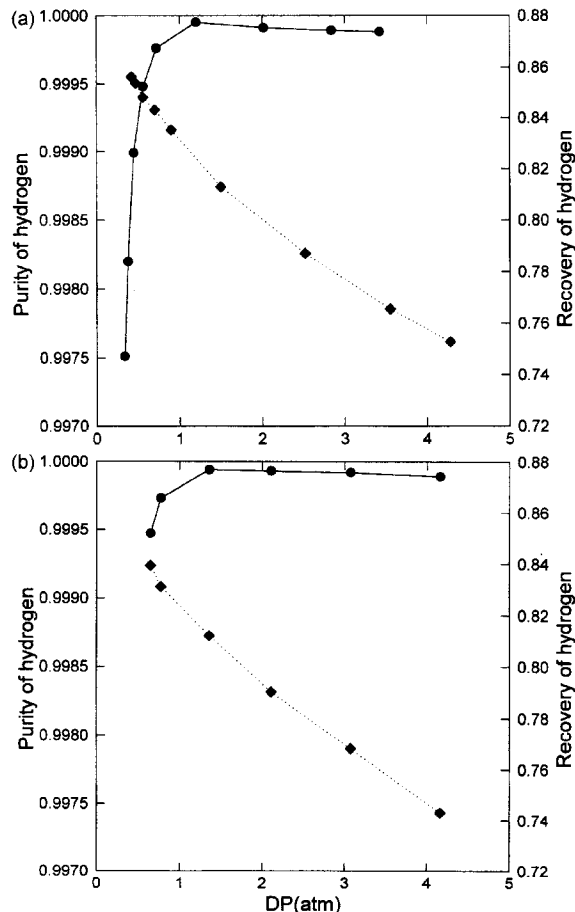


Fig. 9. Effect of DP on the purity and recovery at Ph=17 atm and feed rate=10.5 cm/s.

(a) T=288 K, (b) T=293 K

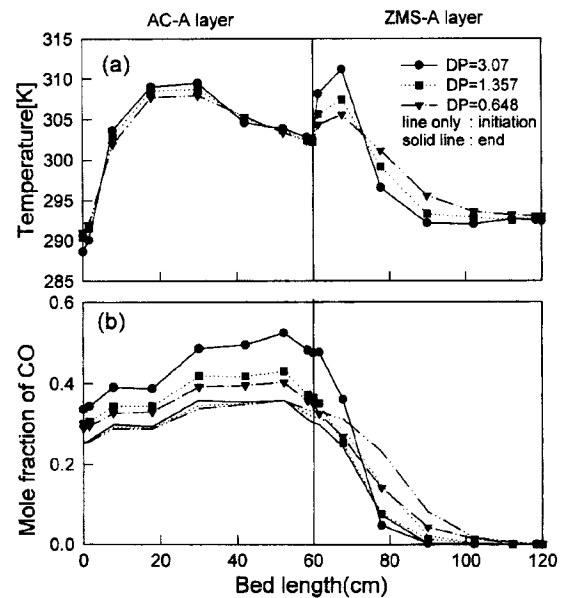


Fig. 10. (a) Bed temperature and (b) mole fraction of carbon monoxide at the initiation and end of PP step for the different DP. (Ph=17 atm, T=293 K and feed rate=10.5 cm/s)

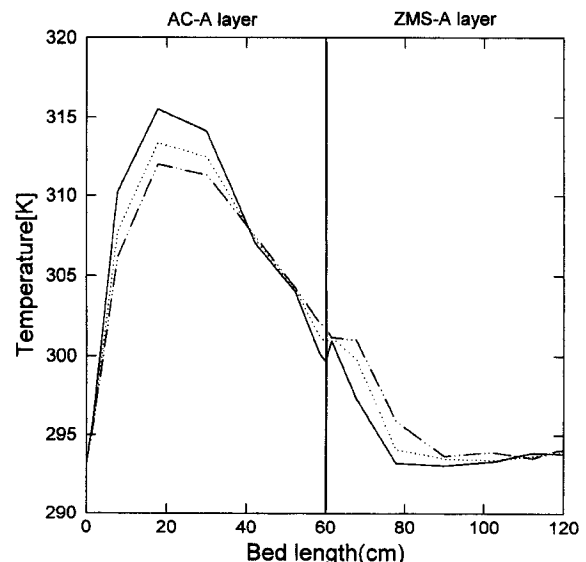


Fig. 11. Bed temperature profiles at the end of adsorption step for the different DP.

(Ph=17 atm, T=293 K and feed rate=10.5 cm/s)

라이트층에서는 온도가 굉장히 많이 올라간다. 이것은 Fig. 10(b)의 온도 분포에서 알 수 있듯이 압력이 떨어지면서 원료 입구 쪽에 흡착되어 있던 불순물들이 탈착되어 농도가 증가하고 탑 출구 쪽으로 전진하다 제올라이트층에서 다시 흡착되면서 온도가 상승되어진다. DP가 작을수록 불순물의 농도가 제올라이트층에서 길게 늘어지는 현상을 보여 순도의 감소 결과를 초래한다.

Fig. 11은 원료가공 공급 단계가 끝났을 때의 다른 DP에 대한 탑 내부의 온도 분포를 나타낸 것이다. 세정기체의 양이 적으면 흡착제의 재생이 충분히 일어나지 않으므로 흡착 단계에서 많은 양의 불순물이 제올라이트층으로 도입되어 세정기체의 양이 많을 때보다 온도가 더 높아짐을 알 수 있다.

5. 결 론

석유화학공장에서 배출되어지는 배가스로서 H_2 , CO_2 , CO 및 CH_4 의 조성이 각각 59.4%, 15.0%, 23.2% 및 2.4%로 이루어진 경우의 혼합가스를 이용하여 고순도의 수소를 분리 및 정제하는 PSA(Pressure Swing Adsorption)공정에 대하여 연구하였다. 본 연구에서는 흡착제로 활성탄과 제올라이트를 하나의 흡착탑에 연속적으로 충전시켜 4탑 9단계의 PSA공정을 전산모사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 공정을 전산모사할 때 계산되어지는 위치의 수에 의해 나타나는 생성물의 순도와 회수율에 대한 진동 현상의 안정성을 구현하며 계산시간을 최소화하기 위한 CPN으로는 14가 적절하였다.

(2) 흡착능력이 다른 두 흡착제인 활성탄과 제올라이트를 연속으로 충전시켰을 때 각 흡착제의 충전비율의 조절은 순도 및 회수율에 영향을 미치는 아주 중요한 인자로 작용하였다. 이산화탄소에 의해 나타나는 rolling up현상에 의한 일산화탄소의 탑 출구로의 농도 분포가 제품의 순도 및 회수율에 미치는 영향으로부터 충전길이를 각각 60 cm로 결정하였다.

(3) 흡착공정에서 순도 및 회수율에 중요하게 영향을 미치는 인자들인 흡착단계에서의 흡착압력과 원료 공급속도가 증가함에 따라서 회수율은 꾸준히 증가하는 반면 수소의 순도는 고순도로부터 급격히 떨어지는 지점이 나타남을 알 수 있었다. 본 연구대상에서 나타난 이러한 지점에서의 흡착압력과 원료 공급속도는 각각 19 atm, 11.0 cm/s로 나타났다.

(4) 세정기체 공급단계에서는 압력변화의 차이(DP=PBL1-PBL2) 즉, 세정기체의 양이 제품의 회수율과 순도에 크게 영향을 미친다. DP 값이 증가할수록 회수율은 지속적으로 감소함을 보여주었다. 반면에 DP가 증가함에 따라 순도는 증가하다가 DP가 1.3 atm 이상에서는 더 이상 순도의 증가를 가져오지 않아서 최적의 압력변화 값이 존재함을 알 수 있었다.

감 사

이 논문은 홍익대학교 교수연구기간(1999. 3. 1-2000. 2. 28)중 연구되었음.

사용기호

a_1, a_2 : parameter in Eq. (8) [mol/g] [mol K/g]
 b_0, b_1 : parameter in Eq. (9) [mmHg⁻¹] [K]

b : Langmuir isotherm parameter [mmHg⁻¹]
 C : concentration of adsorbate in gas phase [mol/cm³]
 c_{pg} : heat capacity of gas [cal/g·K]
 c_{ps} : heat capacity of adsorbent [cal/g·K]
 D_L : dispersion coefficient [cm²/s]
 d : diameter of bed [cm]
 ΔH : heat of adsorption [cal/mol]
 h : heat transfer coefficient [cal/cm² s K]
 k : mass transfer coefficient [1/sec]
 P : pressure [atm]
 q^* : equilibrium adsorbed-phase concentration [mol/g]
 q : concentration of adsorbate in solid phase [mol/g]
 q_s : saturation concentration of adsorbate in solid phase [mol/g]
 R : gas constant [cm³ mmHg/gmol K]
 T : gas phase temperature [K]
 T_{ref} : reference temperature [K]
 T_a : ambient temperature [K]
 t : time [sec]
 v : interstitial velocity [cm/s]
 z : axial distance [cm]

그리스 문자

ϵ : bed porosity
 ρ : bed density [g/cm³]

상첨자

l : layer of adsorbent

하첨자

i : i component
 j : j component

참고문헌

1. Yang, R. T.: "Gas Separation by Adsorption Process," Butterworths, Boston(1987).
2. Fuderer, A. and Rudelstorfer, E.: U.S. Patent 3,986,849(1976).
3. Wagner, J. L.: U.S. Patent 3,430,418(1969).
4. Batta, L. B.: U.S. Patent 3,564,816(1971).
5. Yang, J. Y. and Lee, C. H.: *AIChE J.*, **44**, 1325(1998).
6. Malek, A. and Farooq, S.: *AIChE J.*, **44**, 1985(1998).
7. Malek, A. and Farooq, S.: *AIChE J.*, **43**, 3509(1997).
8. Hwang, D. J., Oh, M. and Moon, I.: *HWAHAK KONGHAK*, **36**, 151 (1998).
9. Shin, H.: "Fundamentals of Adsorption," Kluwer Academic Publishers, 829(1996).
10. Park, J. H., Kim J.-N., Cho, S.-H., Kim, J.-D. and Yang, R. T.: *Chem. Eng. Sci.*, **53**, 3951(1998).
11. Villadsen, V. and Michelsen, M.: "Solution of Differential Equation Models by Polynomial Approximation," Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ(1978).
12. IMSL Library User's Manual, IMSL Inc. Houston Texas(1984).