

수소/메탄 혼합 기체로부터 수소 분리를 위한 두 탑 PSA 실험과 전산 모사

남기문 · 정병만 · 강석현 · 이창하* · 이병권 · 최대기†

한국과학기술연구원 청정기술연구센터

136-791 서울시 성북구 하월곡동 39-1

*연세대학교 화학공학과

120-749 서울시 서대문구 신촌동 134

(2004년 9월 22일 접수, 2005년 1월 3일 채택)

Experiment and Simulation of 2-bed PSA for Hydrogen Separation from H₂/CH₄ Gas Mixture

Gi-Moon Nam, Byung-Man Jeong, Seok-Hyun Kang, Chang-Ha Lee*, Byung-Kwon Lee and Dae-Ki Choi†

Clean & Technology Research Center, Korea Institute of Science and Technology, 39-1, Hawolgok-dong, Sungbuk-gu, Seoul 136-791, Korea

*Department of Chemical Engineering, Yonsei University, 134, Sinchon-dong, Seodaemun-gu, Seoul 120-749, Korea

(Received 22 September 2004; accepted 3 January 2005)

요 약

활성탄을 흡착제로 하여 2탑 6단계의 PSA(압력 순환식 흡착) 공정을 통하여 수소/메탄(부피비로 60%/40%)의 이성분 혼합기체에서 수소를 분리하는 연구를 수행하였다. PSA 공정에서 순도 및 회수율에 영향을 미치는 흡착압력, 공급가스 유량, P/F 비를 변수로 하여 실험과 전산모사를 수행하였다. 본 공정에서 정상 상태는 15 cycle 이후에 도달하는 것을 알 수 있었다. P/F 비와 압력이 증가하고 공급 유량이 감소할 때 수소의 순도가 증가하였고, 반면에 회수율이 감소하는 것을 알 수 있었다. PSA 공정 전산 모사와 실험을 토대로 순도와 회수율이 최대일 때 최적의 PSA 운전 조건을 정하였다. 최적의 운전 조건은 공급가스의 유량이 22 LPM이고, 흡착 압력이 11 atm이며, P/F 비는 0.10으로 나타났다. 그 결과 수소의 회수율은 75% 이상 얻어졌으며, 순도는 99% 이상의 수소를 얻을 수 있었다. 본 연구에서는 비등온 비단열 상태를 고려하였으며, LDF(linear driving force) 모델과 LRC(loading ratio correlation) 등온식을 고려하여 실험과 예상치를 비교하였다.

Abstract – A two-column six-step pressure swing adsorption(PSA) process was to study separation of hydrogen from hydrogen and methane(60_{vol}%/40_{vol}%) binary system onto activated carbon adsorbent. The effects of the feed gas pressure, the feed flowrate and the P/F(purge to feed) ratio on the process performance were evaluated. The cyclic steady-states of PSA process were reached to after 15 cycles. H₂ purity increases according as the P/F ratio and pressure increase and the feed flow rate decreases; however, H₂ recovery shows an opposite phenomena to the purity. PSA process simulation studied to find optimum operation condition. In the results, 22 LPM feed flowrate, 11 atm adsorption pressure and 0.10 P/F ratio might be optimal values to obtain more than 75% recovery and 99% purity hydrogen. In this study was non-isothermal and non-adiabatic model considering linear driving force(LDF) model and Langmuir-Freundlich adsorption isotherm considered to compare between prediction and experimental data.

Key words: PSA, Hydrogen, Activated Carbon, Recovery, Purity

1. 서 론

산업의 발달과 더불어 화석 연료의 고갈과 환경 문제가 대두되고 있는 시점에서 수소는 청정 에너지원으로 많은 분야에서 각광을 받고 있다. 수소는 모든 원소 중에서 가장 가벼우며 또한 연소시에 다른 오염물질을 배출하지 않아서 환경적으로 무해한 에너지원 중 하나이다. 이러한 수소는 수증기 개질법을 비롯한 여러 방법으로 제

조되고 있다. 또한, 제철소, 에틸렌공장, 암모니아공장 등의 배출가스로부터 수소를 회수하는 방법도 여러 분야에서 연구되고 있다[1-6]. 현재 대규모의 수소 제조에서는 천연가스를 활용하여 제조하는 방법이 대부분이다. 천연가스로부터 수소를 제조하는 방법에 대해서는 수증기 개질법을 비롯하여 그동안 많은 연구가 진행되어 왔으나, 기존의 방법들은 많은 양의 이산화탄소를 동시에 배출함으로써 최근 지구 온난화 문제로 인한 규제 움직임이 더욱 가시화되어 원천적인 한계에 봉착해 있다고 할 수 있다.

수소 분리 방법에는 막분리법, 저온 증류법, PSA 공정 등의 여러

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: dkchoi@kist.re.kr

가지 방법이 있다[1, 7-9]. 이 중에서 PSA(pressure swing adsorption; 압력 순환식 흡착) 공정은 수소를 생산하는데 있어서 사용되는 공정 중에서 흡착법을 이용한 분리 공정 중 하나이다. PSA 공정은 1950 년대에 기체 건조 등의 용도로 상용화가 된 후에 많은 성장을 거듭 하여 지금의 이르게 되었으며, 현재에는 분리 공정으로서 확고한 자리를 잡게 되었다[9]. 또한, 여러 연구자에 의해 다양한 방면에서 다량의 연구 논문들이 나오고 있는 추세이다.

PSA 공정에 일반적으로 많이 사용되는 흡착제로는 활성탄과 제올라이트가 있다. 제올라이트는 저압영역에서 많은 흡착량을 갖는 형태의 흡착 등온선을 가지는 경우가 많기 때문에 저압영역에서 고순도의 제품을 얻을 수 있는 장점이 있다. 활성탄의 경우는 한계 흡착량이 제올라이트보다 많으며 그 사용함에 있어서 제올라이트보다 더 간편하다는 장점이 있다.

PSA 공정의 원리는 고체 흡착제에 공급 가스 혼합물 중의 하나 혹은 그 이상의 성분들을 선택적으로 흡착시켜 공급 혼합물의 조성 과 다른 흡착상을 이루도록 하는 단위 조작이다. 일반적으로 PSA 공정은 고압에서의 흡착 단계와 저압에서의 탈착 단계가 반복적으로 이루어지면서 원하는 목적물을 얻는 작업이다. 1960년에 Skarstrom[10]은 공기 분리 분야에 있어 2개의 탑을 직렬로 연결하여 4단계의 PSA 공정을 개발하였고 이후에 본격적으로 PSA 공정에 대한 개발과 연구가 수행되어 왔다. Peiling과 Yang[11]은 한 개의 탑에서 탈착 단계를 두 단계로 나누어 순도 증가에 대한 연구를 하였다. Marsh 등[12]은 2탑 공정에서 압력 균등화 탑을 설치하고 압력 균등화 단계를 포함하여 5-step PSA 공정 기술을 개발하였으며, 이로 인해 공정에서 생성물의 회수율을 늘리는 성과를 나타내었다. Ann 등[7]은 수소 분리를 위한 2탑 PSA 공정에서 backfill 단계를 도입하여 생성물의 순도와 회수율을 동시에 높이는 연구를 수행하였다. 본 연구에서는 backfill 단계가 없으며 대신 순도와 회수율을 동시에 높일 수 있는 방법 중의 하나인 압력 균등화 단계를 포함하여 실험과 모사를 하였다.

천연가스를 열분해 하면 수소와 메탄이 주성분이고 그 밖에 불순물(에탄, 에틸렌, 아르곤 등)들이 포함된 가스를 얻을 수 있는데, 본 연구에서는 이 가스로부터 고순도의 수소를 분리·생산하고 높은 회수율을 얻기 위하여 2탑 PSA 공정을 수행하였다. PSA 공정에서는 흡착 시간, 압력, 공급 유량 그리고 P/F 비 등의 공정 변수가 있는데, 이러한 공정 변수의 적절한 조작으로 순도와 회수율을 높일 수 있다. 본 연구에서는 여러 PSA 공정 변수 중에서 공급 유량, 흡착 압력 그리고 P/F 비를 조작하여 공정이 주기적 정상 상태에 도달하였을 때 생성물인 수소의 순도와 회수율을 분석하여 최적의 PSA 공정 조작 조건을 찾았다. 또한, 실험 결과를 전산 모사를 통하여 예측한 값과 비교하였다. 전산 모사에서는 물질 및 에너지 수지식을 고려하였으며, LDF 모델과 LRC 흡착 평형 등온식을 이용하여 물질 전달 계수와 흡착 평형 변수를 고려하였다. 또한, 흡착열을 계산하여 온도 변화에 대한 예측도 고려하였다. 실험과 전산 모사는 비등온·비단열 상태를 고려하여 수행하였다.

2. 이론적 배경

PSA 공정에서 활성탄 또는 제올라이트 등과 같은 기공성 입자로 충전된 고정상 흡착탑에서의 동력학을 이해함으로써 분리조작 결과를 제어하고 추정하기 위한 수학적인 모형이 필수적이다[6, 13-14].

본 PSA 공정에서 흡착탑을 모사하기 위해 적용한 가정은 다음과 같다.

- (1) 기체의 상태는 이상기체라 한다.
- (2) 흡착제에 대한 흡착평형은 매개변수들은 온도에 의존성 모델인 LRC(loading ratio correlation)모형으로 표시될 수 있다.
- (3) 유속, 농도 그리고 온도에 대한 반경 방향으로의 구배(radial gradient)는 무시할 수 있으며, 유체의 흐름은 축 방향 분상흐름(axially dispersed plug flow)이다.
- (4) 탑 내에서 유체와 흡착제 간의 마찰에 의한 압력강하는 없다.
- (5) 입자 내의 온도는 어느 지점에서도 일정하며, 유체와 흡착제 간에는 언제나 열적 평형상태에 있다.
- (6) 물질전달에 대한 주 저항은 흡착제 내에 존재하며, 외부 경막 물질전달 저항은 무시한다.

2-1. 물질 수지식

흡착 공정에서 사용되는 물질 수지식은 유체의 농도와 흡착탑의 내경과 길이 그리고 흡착탑 내 흡착제의 흡착량과 흡착 속도 등으로 표현될 수 있고, 이들은 아래와 같은 각 성분에 대한 물질 수지식으로 표현 될 수 있다.

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

또한, 전체적인 물질수지식은 다음과 같이 표현될 수 있다.

$$-D_L \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} + \frac{\partial u C}{\partial z} + \frac{\partial C}{\partial t} + \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \rho_p \sum_{i=1}^n \frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} = 0 \quad (2)$$

(단, $C=C_1+C_2+\dots+C_n$)

여기서 첨자 i 는 성분을 나타내며, C 는 농도, D_L 는 축방향 분산 계수(axial dispersion coefficient), ε 는 입자 간 공극률(void fraction), u 는 틈새속도(interstitial velocity)를 나타내고, z 는 탑의 길이, ρ_p 는 흡착제 밀도(particle density)를 나타낸다. 위의 식에 이상기체 방정식을 감안하여 적용하면, 다음과 같은 총괄 물질수지식과 성분 물질수지식으로 나타낼 수 있다.

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

$$-D_L \frac{\partial^2 P}{\partial z^2} + \frac{\partial P}{\partial t} + P \frac{\partial u}{\partial z} + u \frac{\partial P}{\partial z} - PT \left(-D_L \frac{\partial^2 (1/T)}{\partial z^2} + \frac{\partial (1/T)}{\partial t} + u \frac{\partial (1/T)}{\partial z} \right) + \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \rho_p RT \sum_{i=1}^n \frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} = 0 \quad (4)$$

축방향확산계수(D_L)의 계산은 흡착탑 내를 일정한 압력으로 유지시키고 그 압력에서의 공탑 속도를 이용하여 Wakao와 Funazkri[15]가 제안한 다음 식으로 계산하였다.

$$\frac{D_L}{2uR_p} = \frac{20}{\text{ReSc}} + 0.5 \quad (5)$$

2-2. 물질 전달 계수

흡착탑 내 기상의 유체흐름으로부터 흡착제로의 물질전달이나 그 반대 방향의 물질전달을 설명하기 위해 여러 가지 모델이 제시되었으며, 이러한 모델들은 대부분 흡착제 내부에서의 물질전달 현상을

물리적으로 해석하기 위해 개발되었다[4, 14, 16].

고체 확산 모형(solid diffusion model)에서는 유효 확산계수가 일정한 경우 입자내의 확산 속도식을 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \frac{D_e}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial q}{\partial r} \right) \quad (6)$$

이 식에서 흡착탑에서와 같이 입자외부의 농도가 변할 때는 다음과 같은 LDF(linear driving force)모형과 같은 근사 해를 얻었다. 이 식은 Mitchell과 Shendalman[17]에 의해 처음으로 개발되었고 Chihara와 Suzuki[18]는 에너지 수지를 고려한 비슷한 모델을 제시하였다.

$$\frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} = \frac{KD}{R_p^2} (q_i^* - \bar{q}_i) \quad (7)$$

여기서 K가 15인 경우는 Glueckauf[19]의 LDF 모형으로 $D_e t / R_p^2 > 0.1$ 인 경우, 즉 확산도가 크거나 흡착초기가 아닌 경우에 적용할 수 있으며 파과곡선과 주기적 분리공정 등을 묘사하는 데 이용되어 왔다.

2-3. 에너지 수지식

흡착탑에서 공정성능의 정확한 예측을 위하여 다음과 같은 에너지 수지식을 포함하여야 한다.

$$\begin{aligned} -K_{Li} \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + (\epsilon_r \rho_g C_{pg} + \rho_B C_{ps}) \frac{\partial T}{\partial t} + \rho_g C_{pg} \epsilon u \frac{\partial T}{\partial z} \\ - \rho_B \sum_i Q_i \frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} + \frac{2h_i}{R_{Bi}} (T - T_w) = 0 \end{aligned} \quad (8)$$

여기서 ϵ_r 는 입자 내 기공의 공극까지 포함하는 총 공극률(total void fraction, $\epsilon + (1-\epsilon)\epsilon_p$), ρ_B 는 상밀도(bed density, $(1-\epsilon)\rho_p$)이며, h_i 는 관 내부 열전달계수인데 단열 조작일 경우 마지막 항은 무시할 수 있다. 흡착탑 벽에서의 열축적이 있는 경우는 다음과 같이 벽에서의 에너지 수지식을 고려해야 한다.

$$\begin{aligned} \rho_w C_{pw} A_w \frac{\partial T_w}{\partial t} = 2\pi R_{Bi} h_i (T - T_w) - 2\pi R_{Bo} h_o (T_w - T_{atm}) \\ A_w = \pi (R_{Bo}^2 - R_{Bi}^2) \end{aligned} \quad (9)$$

축방향 열전달 계수(effective thermal conductivity), K_L 은 다음의 Kim 등[20]과 Yagi와 Kunii[21]의 경험식에 의해 구할 수 있다.

$$\frac{K_L}{k_g} = \frac{K_{L0}}{k_g} + \delta \text{PrRe} \quad (10)$$

$$\frac{K_{L0}}{k_g} = \epsilon + \frac{1-\epsilon}{\phi + \frac{2k_g}{3k_s}} \quad (11)$$

$$\phi = \phi_2 + (\phi_1 - \phi_2) \left(\frac{\epsilon - 0.26}{0.216} \right) \text{ for } 0.260 \leq \epsilon \leq 0.476$$

여기서 세 개의 파라미터(δ , ϕ_1 , ϕ_2)는 각각 0.75, 0.2, 0.1이다.

2-4. 흡착 평형

PSA공정을 묘사하기 위해서는 다성분 혼합기체의 흡착평형을 정확히 예측하는 것이 필요하다. 일반적으로 확장 Langmuir, Langmuir-Freundlich모형과 LRC(loading ratio correlation)모형이 주로 이용되

지만 이들은 엄정한 이론적 기반이 결여되어 있다[22]. 본 연구에서는 다음의 LRC모형을 사용하였다.

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

$$\text{단, } q_m = k_1 + k_2 T, B = k_3 \exp(k_4/T), 1/n = k_5 + k_6/T$$

여기서 q_i/q_{mi} 를 용량비라고 한다.

2-5. 수치해석

흡착탑과 같은 관형 모형을 수치적으로 해석하기 위해 세워진 수학적 식들은 여러 가지 항들의 조합으로 이루어진 편미분 방정식(partial differential equation, PDE)이다. 본 연구에서는 편미분 방정식들을 풀기 위해서 유한 차분법(finite difference method, FDE)을 사용하였다. Yang과 Doong[23]의 논문을 참고하여 편미분 방정식을 상미분 방정식(ordinary differential equation, ODE)으로 변형한 후에 행렬 중 3대각 방법을 이용하여 연립 상미분 방정식으로 만든 후 계산하였다. 흡착탑 내에서의 농도 변화 온도 변화 등에 정확한 예측을 위하여 흡착탑을 여러 개의 node로 나누어서 수치 적분을 하였다. 수치 해석에 필요한 압력과 시간과의 관계에서는 선형으로 변한다고 가정하였고, 공급 단계와 퍼지 단계에서의 원료의 속도와 압력은 항상 일정하게 유지된다고 가정하였다. 수치 해석을 위하여 각 단계에서의 초기 조건과 경계 조건을 구하였으며, 초기 문제에 대한 풀이는 IMSL의 IVPAG를 이용하였으며, LDF식의 경우 4차 Runge-Kutta 방법을 사용하였다[4].

3. 실험

3-1. 흡착제

실험에 사용한 흡착제는 활성탄으로서 Calgon Co.에서 생산된 PCB type(6-16 mesh)의 제품을 사용하였으며, 그에 대한 주요 특성은 Table 1에 나타내었다. 활성탄은 150 °C에서 24시간 이상 drying vacuum oven에서 불순물을 제거한 후 사용하였고, 또한 공급 가스는 고순도의 수소(99.99%)와 메탄(99.95%)가스를 부피비로 60%:40%로 혼합하여 사용하였다.

3-2. 흡착 평형 장치 및 방법

활성탄을 흡착제로 하여 수소와 메탄의 순수 성분에 대한 흡착 평형 실험을 정적 부피법으로 수행하였다. Fig. 1은 실험 장치를 나타낸 것인데, 장치에 대한 설명은 Choi 등[24]의 논문에 소개되어 있다.

Table 1. Characteristics of activated carbon adsorbent

Type	Granular PCB
Nominal pellet size	6-16 mesh
Average pellet size	1.15 mm
Pellet density	0.85 g/cm ³
Bulk density	0.746 g/cm ³
Heat capacity	0.25 cal/gK
Particle porosity	0.61
Bed porosity	0.357
Total void fraction	0.77

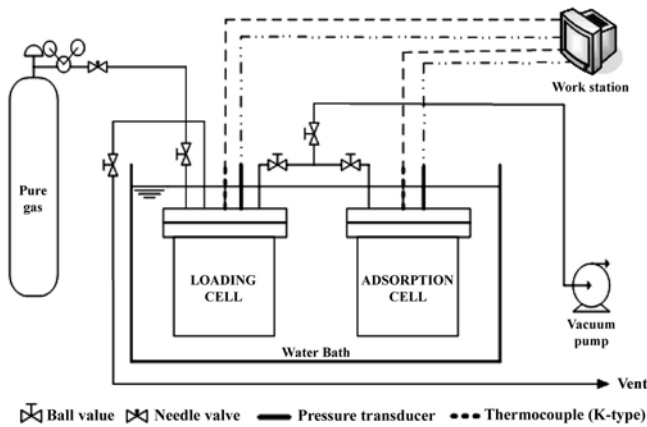


Fig. 1. Experimental apparatus of adsorption equilibrium.

실험하기 전에 활성화된 흡착제를 흡착셀에 넣은 다음 흡착셀과 로딩셀에 진공을 걸어 불순물을 제거한다. 로딩셀에 일정한 압력을 걸어 준 다음 온도와 압력이 일정하게 유지될 때까지 기다린 후 로딩셀과 흡착셀의 밸브를 열어 평형에 도달할 때까지 기다린다. 흡착 평형은 각 셀의 온도와 압력이 일정할 때를 평형에 도달하였다고 가정한다.

3-3. PSA 실험 장치 및 방법

Fig. 2는 2탑 PSA 실험 장치를 나타낸 schematic diagram이고, Table 2는 흡착탑의 주요 특성을 나타낸 것이다. 흡착탑에서 흡착제 중에 있는 미세 입자들이 탑 밖으로 유출을 막기 위하여 미세 철망과 유리솜을 탑의 상단 및 하단부분에 설치하였다. 흡착탑(A)은 길이 120 cm, 지름 4.1 cm, 재질이 stainless steel인 칼럼이며, 정화 단계(PU)를 위하여 저장 탱크를 설치하였고 정화 단계(PU)에서 유입되는 유량과 압력을 일정하게 유지하기 위하여 각각 MFC (mass flow controller)와 line regulator를 같이 설치하였다. 탑 내부의 압력

Table 2. Characteristics of adsorption bed

Length, L[cm]	120
Inside radius, R_{bi} [cm]	2.0447
Outside radius, R_{bo} [cm]	2.2073
Heat capacity of column, C_{pw} [cal/gK]	0.12
Density of column, ρ_w [g/cm ³]	7.83
Internal heat transfer coefficient, h_i [cal/cm ² ·K·s]	0.00092
External heat transfer coefficient, h_o [cal/cm ² ·K·s]	0.00034

측정을 위하여 탑의 상단 부분에 pressure transducer(2)를 설치하였고, 온도 측정을 위하여 탑 전체에 20 cm 간격으로 K-type thermocouple(3)을 설치하여 각 지점에서의 온도를 실시간으로 측정되도록 하였으며, 이들 데이터는 DAS(data acquisition system)을 통해 pc에 저장되도록 하였다. PSA는 빠른 사이클을 갖기 때문에 수동으로 조작하기 어렵다는 단점이 있다. 따라서 자동으로 구동되는 solenoid 밸브(1)를 설치하였으며, 고압을 고려하여 actuator 밸브를 각각의 solenoid 밸브와 함께 설치하였다. 생성물 라인에는 일정한 압력으로 생성물을 얻기 위해 BPR(electronic back pressure regulator, 5)를 설치하였다.

공급물 가압과 고압흡착 단계 동안 흡착탑에 공급혼합물을 공급하는 공급라인 전에 mixer가 있다. 모든 공급물은 MFC(mass flow controller)를 거쳐 원하는 조성과 유량으로 공급되며 이 공급물은 mixer(13)에서 혼합되고 mass spectrometer(10)를 이용하여 농도 분석 후에 실험을 하였다. 탑에서 나오는 유체의 흐름속도와 압력균등화 단계의 시간을 조절하기 위해 metering 밸브(11)를 압력균등화 선에 설치하였다. 퍼지 단계에서의 유체(생성물)는 저장 탱크에서 나오도록 하였으며 그 유량은 MFC(4-3)에 의해 조절된다. 회수량을 계산하기 위해 PSA계의 안팎으로 흐르는 가스의 양은 MFM (mass flow meter, 6)과 wet gas meter(8)로 측정하며, 생성물 탱크에서 얻어진 가스 샘플은 mass spectrometer(Omnistar 300, 10)를 사용하여 실시간으로 분석 확인할 수 있도록 설치하였다.

3-4. PSA 공정 모델링

본 연구에서는 압력 균등화 단계를 포함하는 2탑 공정을 수행하였다. PSA 공정에서 압력 균등화 단계를 포함함으로써 감압 때 버려지는 기체의 양을 줄이고 정화 단계에 들어가기 전에 압력 강하를 줄임으로써 생성물의 회수율과 순도를 증가시키기 때문에 이 단계의 포함으로 PSA 공정에서 효율을 상승시키는 효과가 있다[6, 12-13, 16]. PSA 공정에서 성능은 압력 profile이 어떻게 전개되고 어떤 방향을 갖느냐에 따라 그 효율이나 운전 방법 등이 달라진다. 따라서 PSA 공정 설계에서 각 단계에 설정과 단계에서의 시간 분배는 중요하다고 할 수 있다. 본 공정에서는 6단계를 한 주기로 하여 모델링을 하였다. Fig. 3은 각 단계별 시간과 유체의 방향을 나타낸 것이다. PSA 공정이 수동으로 조작하기에 어렵다는 단점으로 인하여 본 실험에서는 자동으로 운전 되도록 하였으며, 일정한 단계와 시간으로 운전 되도록 C 언어를 사용하여 프로그램화하였다. 또한, 다음과 같은 단계와 시간으로 정상 상태에 도달하기까지 연속적으로 PSA 운전을 하였다.

step 1: pressurization step (20 sec), PR

step 2: adsorption step at a constant pressure (100 sec), AD

step 3: depressurizing Equalization step (20 sec), DPE

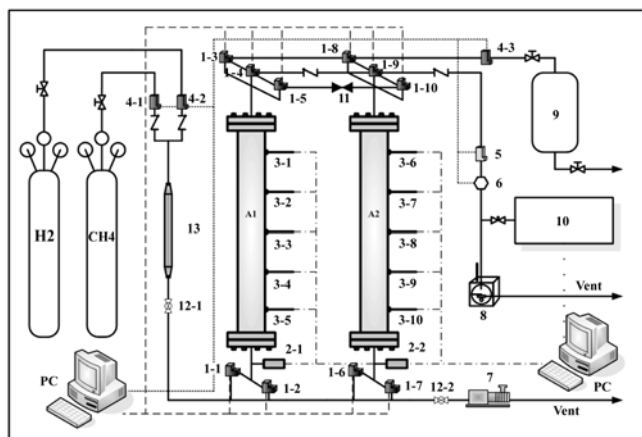


Fig. 2. Schematic diagram of 2-bed PSA process experiment apparatus.

- | | |
|---------------------------------|-----------------------|
| A. Adsorption bed | 7. Vacuum pump |
| 1. Solenoid valve | 8. Wet gas meter |
| 2. Pressure transducer | 9. Product tank |
| 3. Thermocouple | 10. Mass spectrometer |
| 4. Mass flow controller(MFM) | 11. Metering valve |
| 5. Back pressure regulator(BPR) | 12. Ball valve |
| 6. Mass flow meter(MFM) | 13. Mixing cylinder |

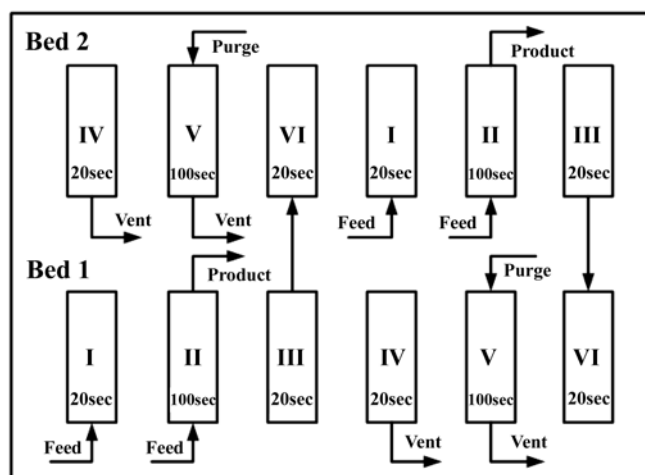


Fig. 3. 2-column 6-step PSA process step time sequence.

Table 3. Condition of PSA process experiment

No.	Flowrate	Pressure	P/F ratio
run 1	22 LPM	11 atm	0.08
run 2	22 LPM	11 atm	0.10
run 3	22 LPM	11 atm	0.12
run 4	20 LPM	11 atm	0.10
run 5	24 LPM	11 atm	0.10
run 6	22 LPM	9 atm	0.10
run 7	22 LPM	7 atm	0.10
run 8	22 LPM	6 atm	0.10
run 9	22 LPM	10 atm	0.10

step 4: blowdown step (20 sec), BD

step 5: purge step at a constant pressure (100 sec), PU

step 6: pressurizing Equalization (20 sec), PPE

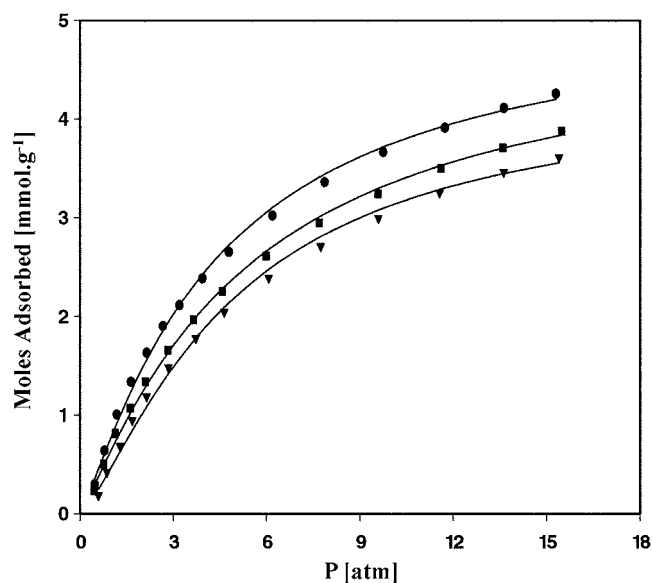
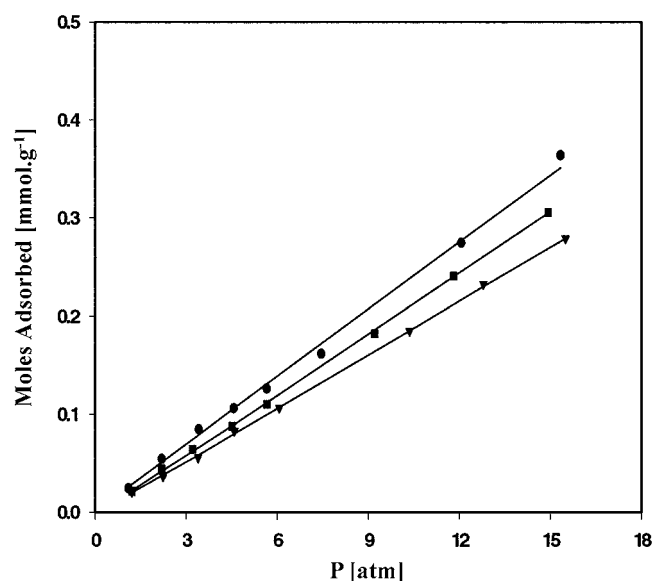
3-5. 실험 조건

PSA 공정 변수 중에서 흡착 압력, 공급유량, P/F비를 변화하면서 공정이 정상 상태에 도달하였을 때 생성물의 순도와 회수율을 비교하였다. 공급 유량은 20 LPM-24 LPM의 범위에서 실시하였으며, 흡착 압력은 6 atm-11 atm의 범위에서 그리고 P/F 비는 0.08-0.12의 범위에서 각각 실험을 수행하였다. 실험에 들어가기 전에 각 유량에 맞게 순수한 수소와 메탄을 MFC(4-1, 4-2)를 이용하여 맞춘 다음 mass spectrometer(10)를 이용하여 그때의 조성을 확인하였다. 실험은 정상 상태에 도달할 때까지 충분히 수행하였다. 본 연구에서는 실험과 모사를 비등온, 비단열 하에서 수행하였으며 실험 조건은 Table 3에 나타내었다.

4. 결과 및 고찰

4-1. 흡착 평형 및 흡착열

활성탄을 흡착제로 하여 순수 성분이 수소와 메탄의 평형 실험은 압력 범위는 0-20 atm의 범위에서 그리고 온도는 293.15 K, 303.15 K, 313.15 K의 3개의 값에서 실시하였다. 활성탄에 대한 수소와 메탄의 흡착 평형 데이터는 Brunauer 등[25]이 분류한 5가지 Type 중에

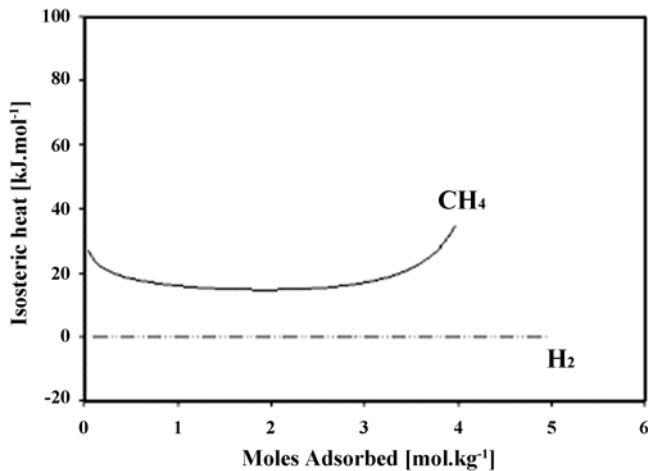
Fig. 4. Adsorption equilibrium curve of CH₄; ▼, 293.15 K; ■, 303.15 K; ◆, 313.15 K; —, LRC model.Fig. 5. Adsorption equilibrium curve of H₂; ▼, 293.15 K; ■, 303.15 K; ◆, 313.15 K; —, LRC model.

서 Type-I형이며 이는 Langmuir형 흡착 등온선에 해당된다. Fig. 4는 메탄의 흡착 평형 실험 결과를 나타낸 것이다. 압력이 증가할수록 흡착량이 증가하며 전형적인 Langmuir형 흡착 등온선 형태를 보이는 것을 알 수 있다. 일정 이상의 압력에서는 흡착량의 증가폭이 낮음을 알 수 있다. 또한, 온도가 낮을수록 흡착량이 증가하는 것을 알 수 있다. Fig. 5는 수소의 흡착 평형 실험 결과를 나타낸 것인데, 메탄과 달리 선형으로 증가하는 것을 관찰할 수 있는데, 흡착량에서도 메탄의 흡착량의 약 10% 정도의 값을 가짐을 알 수 있다. Table 4는 Langmuir-Freundlich 식을 다성분 예측 모델인 LRC 모델을 이용하여 k_1 - k_6 의 매개변수 값을 구한 것이다. LRC 모델은 실험결과와 잘 맞는 것으로 Fig. 4와 Fig. 5에 나타났다.

흡착에서 흡착열은 고체 표면에서의 에너지 불균일성에 대한 측

Table 4. LRC isotherm parameter of H₂/CH₄, Q-heat of adsorption

	$k_1(*10^{-3})$	$k_2(*10^{-3})$	$k_3(*10^{-3})$	k_4	k_5	k_6	Q[cal/mol]
CH ₄	23.86	-0.0562	2.81093	1220	1.628	-248.9	5625.18
H ₂	7.34345	-0.013	0.932	506.306	0.586972	154.455	2880

Fig. 6. Heat of adsorption of H₂/CH₄.

정을 위하여 사용된다. Ross와 Oliver[26]는 흡착량이 증가함에 따라 에너지의 불균일성은 흡착열을 감소시키고 흡착질 분자 간의 상호 인력은 흡착열을 증가시킨다고 하였다. Fig. 6은 수소와 메탄의 등량 흡착열을 나타낸 것인데, 이 값은 Langmuir-Freundlich 식의 값을 토대로 Clausius-Clapeyron 식[27]을 이용하여 계산하였다. 수소의 흡착열은 거의 없는 것에 반해 메탄의 흡착열이 높음을 알 수 있었고, 흡착량이 증가할 때 흡착열은 감소하다 증가하는 방향으로 나타남을 알 수 있었다. Table 4에 수소와 메탄의 흡착열 값을 각각 나타내었다.

4.2. PSA 공정에서 주기적 정상 상태

PSA 공정에서 정상 상태(cyclic steady-states, CSSs)의 도달은 생성물의 순도와 회수율이 일정 주기가 지나면 주기에 따라서 더 이상 변하지 않고 일정하게 유지될 때를 말한다[11]. 두 개의 탑을 이

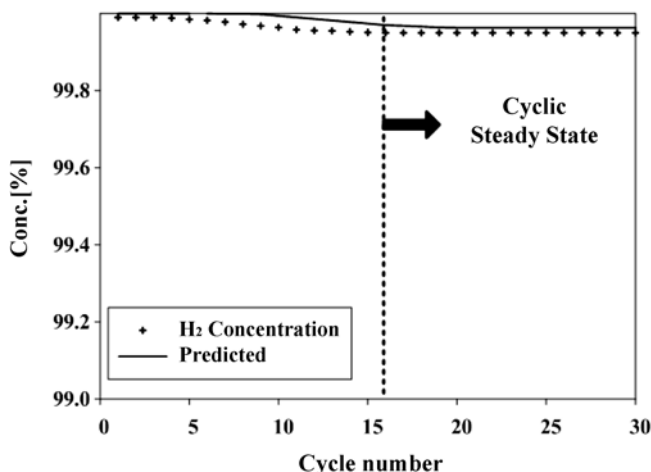
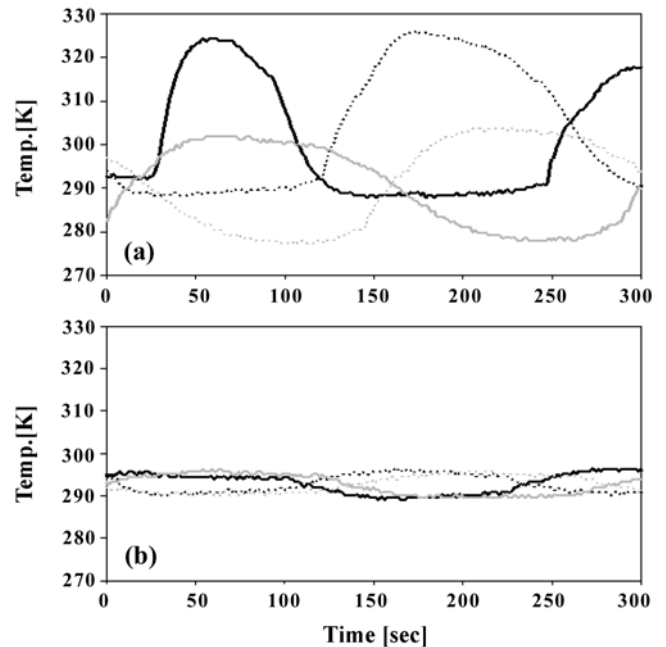
Fig. 7. H₂ Concentration to cyclic steady state.

Fig. 8. Temperature profile of a Cycle at 11 atm, 22 LPM, — ; Bed 1, ...; Bed2, Black; 20 cm, Gray; 100 cm, (a); 1 Cycle, (b); Steady State.

용한 공정이지만 각 탑은 서로 같은 단계를 반복적으로 수행하기 때문에 일정 주기가 지나게 되면 정상 상태에 도달하게 되고 이때에 생성물의 순도와 회수율은 일정하게 유지되게 된다.

Chihara와 Suzuki[18]는 산소와 질소의 경우 정상 상태의 도달이 약 40 cycle에서 이루어진다고 하였고 Lee 등[28]은 수소 혼합물의 경우 10 cycle 이후로 정상 상태에 도달한다고 하였다. 또한, Yang과 Doong[23]은 수소와 메탄(50%/50%)의 경우 9-10 cycle 정도에 정상 상태에 도달하였다고 하였다. Fig. 7은 각 주기별 수소의 농도를 나타낸 것인데, 그림에서 보면 15 cycle 이전에는 농도가 조금씩 변하는 것을 관찰할 수 있었지만 15 cycle이 지나면서 순도의 변화가 없이 일정한 생성물을 얻을 수 있었다. 따라서 15 cycle을 이후로 하여 본 공정은 정상 상태에 도달하였다고 할 수 있다. 정상 상태의 도달이 빠를수록 생성물의 최종 순도와 회수율을 알 수 있기 때문에 정상 상태에 대한 분석은 공정 성능 평가에 중요한 요소이다.

흡착질이 흡착제에 흡착시에는 흡착질에 따라서 열을 방출하게 되고 이 때문에 전체적인 온도가 상승하게 된다. PSA 공정도 마찬가지로 흡착 단계(AD)에서 흡착질이 흡착할 때 방출하는 열로 인하여 흡착탑 내에 온도가 상승하게 된다. 흡착 평형에서 흡착량은 압력에 비례하고 온도에는 반비례한다. 따라서 온도가 증가하면 흡착량이 감소하게 되고 이는 공정에서 좋지 않은 영향을 주게 된다. 정상 상태의 도달은 생성물의 농도 profile뿐만 아니라 탑 내에서의 온도 profile에서도 나타난다. Fig. 8은 공정 초기의 온도 변화와 정상 상태에 도달하였을 때의 온도 변화를 각 탑의 처음 20 cm 지점과 마지막 100 cm 지점을 나타낸 것이다. 두 지점에서의 온도 변화

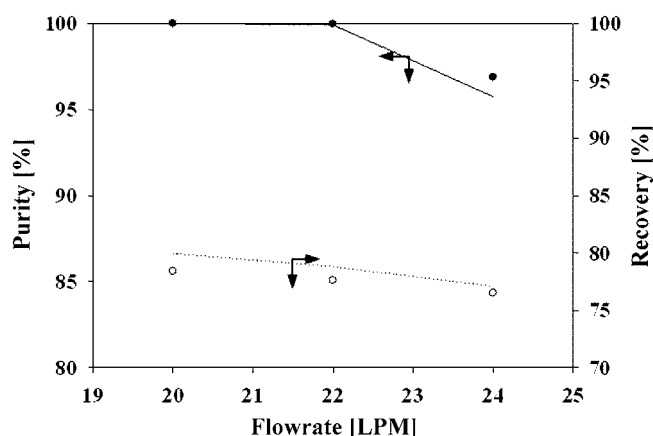


Fig. 9. Effect of feed flowrate at 11 atm pressure and 0.10 P/F ratio, ●; experiment, —; simulation.

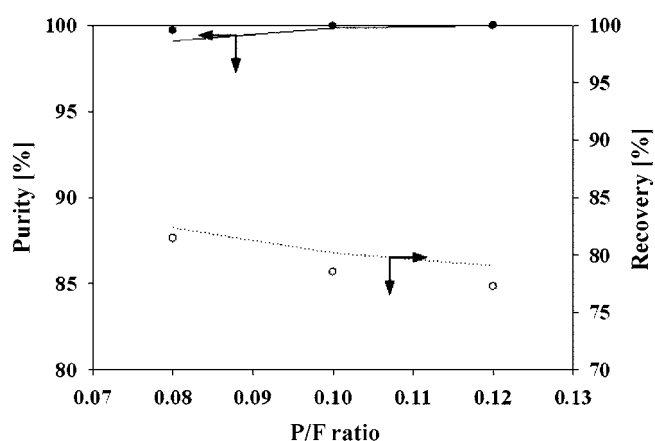


Fig. 10. Effect of P/F ratio at 22 LPM flowrate and 11 atm pressure, ●; experiment, —; simulation.

가 초기에 비해 정상 상태의 온도 변화가 완만한 것을 알 수 있고, 각 지점에서 온도 변화와 각 탑에서의 온도 변화가 비슷한 경향을 보이는 것을 알 수 있었다. 메탄은 흡착시에 많은 흡착열을 방출하고 이 때문에 공정 초기에는 탑 내의 온도가 20 °C 이상 급격히 증가하게 되고 이후 서서히 온도가 낮아지는 것을 볼 수 있었다. 하지만, 정상 상태에서는 메탄의 흡착이 탑 내에서 고르게 이루어지기 때문에 초기보다 온도 profile 형태가 완만한 것을 알 수 있었다.

4.3. 공정 변수에 대한 순도와 회수율

PSA 공정에서 순도와 회수율의 중요성은 여러 논문에서 언급하고 있다[1, 8, 13, 25]. 상업용으로 전환할 경우에는 에너지 효율과 더불어 제품의 생산성 측면에서 순도와 회수율은 중요시 된다. 본 연구에서의 회수율은 다음과 같은 식에 의해서 계산하였다.

$$\text{Recovery}[\%] = \frac{\text{H}_2 \text{ amount of step 2} - \text{H}_2 \text{ amount of step 5}}{\text{H}_2 \text{ amount of step 1,2}} \times 100$$

4.3-1. 공급 유량의 영향

Fig. 9를 보면 일정 압력에서 공급 가스의 유량이 20 LPM일 때까지는 99% 이상의 수소가 생산되다 22 LPM 이상의 유량에서는 급격히 순도가 떨어지는 것을 볼 수 있다. 흡착 탑 내의 활성탄은 일정한 압력에서 평형 흡착량을 가지고 그 양에 도달하면 메탄이 탑 내에서 흡착하지 않고 통과하기 때문에 순도가 급격히 떨어지는 것을 볼 수 있었다. 따라서 공급 유량의 결정은 20-22 LPM 사이에서 이루어지는 것이 순도의 변화를 최소화할 것이다. 회수율은 공급 유량이 증가하는 방향으로 증가하는 것을 알 수 있는데, 이는 일정한 압력과 P/F 비에서는 버려지는 기체의 양은 일정하고 생산되는 수소의 양만 증가하기 때문이다. 공급 유량은 생성물의 순도에 큰 영향을 미치기 때문에 일정 이상의 공급 유량의 증가는 공정에 도움이 되지 않았다. 따라서 22 LPM일 때 순도와 회수율이 극대화 되는 것을 알 수 있었다.

4.3-2. P/F 비의 영향

P/F 비는 공급물 중의 수소의 유량과 정화 단계(PU)에서의 퍼지 가스의 유량을 비로 나타낸 것이다. 본 연구에서는 P/F 비를 다음 같이 정의하고 이 식을 이용하여 계산하였다.

$$\text{P/F Ratio} = \frac{\text{Flowrate of H}_2 \text{ at Purge step}}{\text{Flowrate of H}_2 \text{ at Adsorption step}}$$

Yang과 Doong[23]은 논문에서 수소와 메탄이 50/50일 때 PSA 공정에서 최적의 P/F 비는 0.06-0.08에서 이루어진다고 하였다. 하지만, 본 연구에서는 0.08-0.10의 영역 사이에서 최적의 P/F 비를 갖는 것을 확인할 수 있었는데, 공급물의 조성과 공급 유량의 증가 그리고 흡착 압력 등의 여러 가지 변수의 차이로 인하여 보다 높은 값을 가졌다. 또한, 본 연구에 사용한 P/F 비의 정의는 한 cycle에서의 수소의 총 양이 아닌 계산상의 편의를 위하여 흡착 단계(AD)와 정화 단계(PU)에서의 유량의 비로 정의하여 P/F 비가 높게 나왔다. Fig. 10을 보면 P/F 비가 커짐에 따라 순도가 좋아지는 것을 볼 수 있는데, P/F 비가 커진다는 의미는 정화 단계에서 많은 양의 수소로 탑을 정화한다는 것인데, 이때 메탄의 탈착은 더 잘 이루어지고 이 때문에 흡착탑의 재생 능력이 증가하게 된다. 하지만, P/F 비가 너무 크게 되면 순도의 상승폭에 비해 회수율의 감소폭이 커지는 것을 알 수 있다. P/F 비의 증가는 순도를 높일 수 있지만 회수율의 감소를 일으키는 원인이 되기도 한다. PSA 공정 변수 중에서 흡착 압력이나 공급 가스의 유량에 비해 P/F 비는 회수율에 가장 큰 영향을 미치는 요소로 알려져 있다. 이는 회수율 계산 시에 정화 단계(PU)에서의 수소의 양을 고려하기 때문이다.

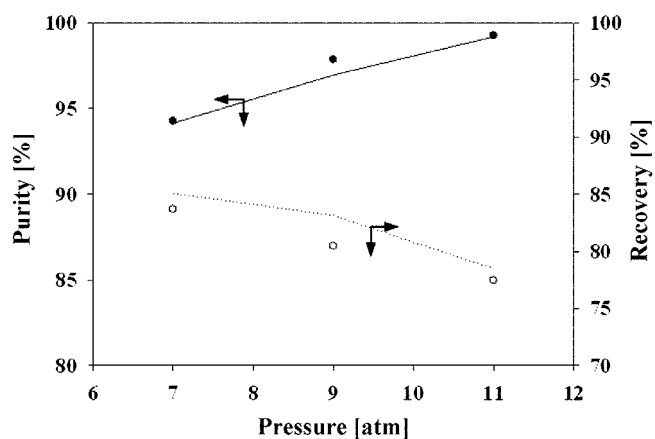


Fig. 11. Effect of adsorption pressure at 22 LPM flowrate and 0.10 P/F ratio, ●; experiment, —; simulation.

4-3-3. 흡착 압력의 영향

Ruthven 등[14]은 4탑 PSA 공정에서 흡착 압력이 18 atm 일 때 가장 적절하다고 하였다. 하지만, 본 시스템은 2탑이고 압력 균등화 단계(PE)의 수가 1회 있는데 반해 4탑 공정에서는 3-5회 정도의 압력 균등화 단계(PE)를 갖기 때문에 2탑 공정에서 흡착 압력이 18 atm 일 때는 순도는 좋아지지만 회수율이 많이 낮아진다. 따라서 본 공정에서는 18 atm 이하에서 운전 조건을 찾았다. Fig. 11은 압력 변화에 따라 순도와 회수율의 변화를 나타낸 것이다. 압력이 높아지면 메탄의 포화 흡착량이 증가하는 것은 Fig. 5에서 알 수 있다. 따라서 탑 내에 압력이 증가하면 메탄의 흡착량이 증가하므로 생산되는 수소의 농도는 높아지게 된다. 하지만, 압력이 높아지면 갑갑시에 버려지는 기체의 양이 증가하게 되어 수소의 회수율은 떨어지게 된다. 따라서 많은 흡착탑이 있는 경우 압력 균등화 단계(PE)를 많이 포함하여 버려지는 기체의 양을 줄임으로써 회수율을 높일 수 있다. 일반적으로 흡착량은 압력에 비례하지만 고압으로 갈수록 증가하는 폭은 줄어들게 된다. 그 이유는 흡착제가 가지고 있는 한계 흡착량으로 인해 일정 이상의 압력에서는 더 이상의 흡착이 일어나지 않는다.

4-4. 최적의 운전 조건

PSA 공정에서 순도와 회수율은 제품의 생산성에 많은 영향을 미치기 때문에 중요시되고 있다. Yang[6]은 분리 공정의 최적 운전 조건은 제품의 순도와 회수율 그리고 단위 흡착제당 생산성 등의 3가지 특성에 의해 결정된다고 하였다. Waldron 와 Sircar[29]는 4탑 PSA 공정의 최적의 운전조건에서 흡착제 단위당 생산성을 계산하여 순도와 회수율을 비교하였고 또한, 압력 균등화 단계의 포함에 따른 공정의 성능 평가도 하였다. 압력 균등화의 포함은 제품의 회수율과 순도를 높여주는 반면 흡착제의 생산성은 떨어진다는 결과를 보였다. 본 연구에서는 2탑 공정에서 압력 균등화가 한번 포함했을 때의 순도와 회수율의 관계를 알아보기 위하여 공정 변수(흡착 압력, 공급 유량, P/F 비 등)에 대한 영향을 실험을 통해 확인하였다. 순도는 공급 유량에 대한 영향이 가장 큰 것으로 나타났으며, 회수율은 P/F 비에 대한 영향이 가장 큰 것으로 나타났다. 한편, 흡착 압력은 회수율과 순도에 거의 같은 영향을 미치는 것으로 나타났다. 최적의 운전 조건을 정하기 위해서는 각 공정 변수의 설정이 순도와 회수율에 어떤 영향을 미치는지를 알아야 한다.

Table 5는 Table 3의 조건에 대하여 실험과 모사를 한 결과를 나

타낸 것이다. 본 연구의 목적은 99% 이상의 순도를 지닌 수소를 75% 이상의 회수율을 얻기 위한 운전 모드의 결정이다. Table 5를 보면 run 1과 run 5-9는 순도에서 99% 이상을 얻을 수 없었기 때문에 좋은 운전 조건이라 할 수 없었다. 따라서 run 2-4의 실험 결과를 비교 대상으로 선정을 하였다. 먼저, run 2와 3에서 run 2가 순도에서 run 3보다 작게 나왔지만 그 차가 0.4% 정도로 작고 run 3에 비해 회수율이 2.2% 정도 높은 것을 알 수 있다. 또한, run 2와 4에서 run 4가 순도와 회수율 면에서 run 2보다 각각 0.41%와 0.97% 정도 높게 나왔지만 run 4는 공급 유량이 run 2보다 2 LPM 작았다. 따라서 공급 유량의 증가가 약 10% 증가하여 생성물의 양이 증가하였으므로 run 2가 좋다고 할 수 있다. run 2의 공급 유량은 Fig. 9에서 22LPM보다 크지 않은 영역에 있으며, P/F 비는 Fig. 10에서 0.08-0.10 사이에 해당되며, 흡착 압력은 Fig. 11에서 최고의 순도를 갖는 11 atm 이상의 영역에 해당되는 것을 알 수 있다. 결과적으로 본 연구에서의 최적 운전 조건은 run 2 혹은 그와 비슷한 조건에 결정될 것이고 실제 이 조건에서 운전할 경우 99.57%의 고순도 수소와 77.62%의 수소를 회수할 수 있다.

4-5. 수치해석 결과

수소와 메탄의 이성분계로부터 주기적 정상 상태의 도달과 높은 회수율과 고순도의 수소를 생산하기 위한 최적의 운전 조건을 찾기 위해 전산 모사를 실시하였다. 전산 모사에서 공정 변수로는 흡착 압력, 공급 유량, P/F 비였으며, 결과는 실험과 비교하였다. Fig. 7에서 주기적 정상 상태에는 실험으로부터 약 15 cycle 정도에 도달하였으며 전산 모사로부터 15-17 cycle 사이에 도달하였고, 이때 생성물인 수소의 순도와 회수율은 일정하게 나오는 것을 알 수 있었다. Fig. 9-11에서 PSA 공정 변수에 대한 실험 결과와 전산 모사 결과를 비교하였다. 공급 유량, 압력, P/F 비에 대한 전산 모사는 실험 결과와 비교하여 잘 예측하는 것을 알 수 있었다. 전산 모사를 통해 최적의 운전 조건을 구하면, 공급 유량이 22 LPM이고, 흡착 압력은 11 atm 그리고 P/F 비는 0.10임을 알 수 있었다. 따라서 실험 결과의 비교를 통하여 얻은 최적의 운전 조건인 run 2와 같음을 알 수 있었다.

5. 결 론

본 연구에서는 실험 결과를 전산 모사로 예측한 결과와 비교하였다. 실험과 전산 모사는 비등온-비단열 상태를 고려하여 실시하였다. 실험과 전산 모사 결과로부터 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

(1) 수소와 메탄에 대한 흡착 평형 실험을 통하여 온도 변화에 대한 흡착 등온선의 형태와 압력 변화에 의한 흡착량을 구하였다. 또한, 실험 결과는 LRC 모델을 이용하여 예측한 값과 잘 맞는 것을 알 수 있었다.

(2) PSA 공정에서 주기적 정상 상태에는 실험으로부터 약 15 cycle 정도에 도달하였으며 전산 모사로부터 15-17 cycle 사이에 도달하였고, 이때 생성물인 수소의 순도와 회수율은 일정하게 나오는 것을 알 수 있었다.

(3) 공정 변수에 대한 영향에서 수소의 순도는 공급 가스의 유량에 대한 영향이 가장 컸으며, 회수율은 흡착 압력과 P/F 비에 대한 영향이 크게 나타났다. 흡착 압력과 P/F 비의 증가는 버려지는 수

Table 5. Experiment and simulation results of purity and recovery

No.	Experiment		Simulation	
	Purity [%]	Recovery [%]	Purity [%]	Recovery [%]
run 1	98.85	81.07	98.21	83.15
run 2	99.57	77.62	99.34	79.86
run 3	99.94	75.41	99.89	77.79
run 4	99.98	78.65	99.96	79.66
run 5	97.14	76.18	93.84	77.17
run 6	97.82	79.15	96.88	82.93
run 7	94.95	82.45	94.42	84.27
run 8	92.43	85.07	91.97	87.16
run 9	98.51	78.01	97.74	80.49

소 기체의 양을 증가시키므로 회수율에 크게 영향을 미치는 것으로 나타났다.

(4) 실험을 통하여 얻은 최적의 운전 조건과 전산 모사로 예측한 최적의 운전 조건은 일치하였다. 본 연구에서 고순도의 수소와 높은 회수율을 얻기 위한 최적의 운전 조건은 흡착시간이 100 second 일 때, 흡착 압력은 11 atm, 공급 유량은 22 LPM 그리고 P/F 비는 0.10임을 알 수 있었다.

감 사

본 연구에 아낌없이 지원해 준 산업자원부 산하 에너지관리공단과 한국가스공사의 LNG 기술연구소에 진심으로 감사드립니다.

사용기호

A_w : cross sectional area [cm²]
 B : Langmuir's constant
 C : concentration of adsorbate [mol/g]
 C_{pg} : gas heat capacity [cal/gK]
 C_{ps} : particle heat capacity [cal/gK]
 C_{pw} : bed wall heat capacity [cal/gK]
 D_L : mass axial dispersion coefficient [cm²/s]
 D_e : molecular diffusivity [cm²/s]
 h : heat transfer coefficient [cal/cm²·s·K]
 i : component
 k_{1-6} : loading ratio correlation isotherm model parameter
 k_g : thermal conductivity of fluid [cal/cm²·s·K]
 k_s : thermal conductivity of particle [cal/cm²·s·K]
 K : equilibrium constant, q^*/C_0 Henry's law adsorption equilibrium constant
 K_L : effective axial thermal conductivity [cal/cm²·s·K]
 K_{L0} : initial effective axial thermal conductivity [cal/cm²·s·K]
 n : loading ratio correlation parameter
 P : pressure, atm
 Pr : Prandtl number [$C_{pg}t/k_g$]
 q : equilibrium moles adsorbed [mol/g]
 q_m : maximum equilibrium moles adsorbed [mol/g]
 \bar{q} : volume-averaged adsorbed phase concentration [mol/g]
 q^* : equilibrium adsorbed phase concentration [mol/g]
 Q : average isosteric heat of adsorption, cal/mol or volumetric flowrate [cm³/s]
 r : single particle radius [cm]
 R : gas constant [cal/molK]
 R_B : bed radius [cm]
 R_p : particle radius [cm]
 Re : Reynolds number [$\rho_g v(2R_p)/\mu$]
 Sc : Schmidt number [$\mu\rho_g/D_m$]
 t : time [s]
 T : temperature [K]
 T_{atm} : ambient temperature [K]
 T_w : wall temperature [K]

u : interstitial velocity [cm/s]
 y : mole fraction in gas phase
 z : axial position in a adsorption bed [cm]

그리스 문자

ε : interparticle void fraction
 ε_p : intraparticle void fraction
 ε_t : total void fraction
 ρ_B : bulk density [cm³/g]
 ρ_g : gas density [cm³/g]
 ρ_p : particle density [cm³/g]
 ρ_w : bed density [cm³/g]
 δ : parameter
 φ : parameters

참고문헌

1. Jang, D. G., Shin, H. S., Kim, J. N., Cho, S. H. and Suh, S. S., "An Analysis on Multibed Process for Hydrogen Purification," *HWAHAK KONGHAK*, **37**(6), 882-889(1999).
2. Park, J. H., Kim, J. N. and Cho, S. H., "Performance Analysis of Four-Bed H₂ PSA Process using Layered Beds," *AIChE J.*, **46**(4), 790-802(2000).
3. Sircar, S. and Kurma, R., "Adiabatic Adsorption of Bulk Binary Gas Mixtures: Analysis by Constant Pattern Model," *Ind. Eng. Chem. Process Des.*, **22**(2), 271-280(1983).
4. Yang, J. Y., Han, S. S., Cho, C. H. and Lee, H. J., "Numerical Simulation of Adsorption Bed and Bed Dynamics for H₂/CO Gas Mixture," *HWAHAK KONGHAK*, **33**(1), 56-68(1995).
5. Yang, J. Y., Cho, C. H., Baek, K. H. and Lee, H. J., "Comparison of One-bed and Two-bed H₂ PSA using Zeolite 5A," *HWAHAK KONGHAK*, **35**(4), 545-551(1997).
6. Yang, R. T., *Gas Separation by Adsorption Processes*, Butterworth, Boston, MA(1987).
7. Ahn, H., Lee, C. H., Seo, B., Yang, J. Y. and Baek, K., "Backfill Cycle of a Layered Bed H₂ PSA Process," *Adsorption*, **5**(4), 419-433(1999).
8. Han, S. S. and Lee, H. J., "A Study on Adsorption Equilibrium of H₂/CO Mixture at Elevated Pressure," *HWAHAK KONGHAK*, **33**(6), 720-733(1995).
9. Kunii, D. and Smith, J. M., "Heat Transfer Characteristics of Porous Rocks," *AIChE J.*, **6**(1), 71-78(1960).
10. Skarstrom, C. W., "Method and Apparatus for Fractionating Gaseous Mixtures by Adsorption," U. S. Patent No. 2,944,627(1960).
11. Peiling, C. and Yang, R. T., "Bulk Gas Separation by Pressure Swing Adsorption," *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **25**(4), 758-767(1986).
12. Marsh, W. D., Hoke, R. C., Pramuk, F. S. and Skarstrom, C. W., "Pressure Equalization Depressuring in Heatless Adsorption," U.S. Patent No. 3,142,547(1964).
13. Doong, S. J. and Yang, R. T., "Bulk Separation of Multicomponent Gas Mixtures by Pressure Swing Adsorption: Pore/Surface Diffusion and Equilibrium Models," *AIChE J.*, **32**(3), 397-410(1986).
14. Ruthven, D. M., Farooq, S. and Knaebel, K. S., *Pressure Swing Adsorption*, VCH publishers, New York(1994).

15. Wakao, N. and Funazkri, T., "Effect of Fluid Dispersion Coefficients on Particle-to-Fluid Mass Transfer Coefficients in Packed Beds," *Chem. Eng. Sci.*, **33**(10), 1375-1384(1978).
16. Ruthven, D. M., *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*, John Wiley & Sons, New York(1984).
17. Mitchell, J. E. and Shendalman, L. H., "A Study of Heatless Adsorption in the Model System CO₂ in He II," *AICHE Symp. Ser.*, **69**(134), 25-32(1973).
18. Chihara, K. and Suzuki, M., "Simulation of Nonisothermal Pressure Swing Adsorption," *J. Chem. Eng. Jpn.*, **16**(1), 53-61(1983).
19. Glueckauf, E., "Theory of Chromatography, Part 10. Formulas for Diffusion into Sphere and Their Application to Chromatography," *Trans. Faraday Soc.*, **51**, 1540-1551(1955).
20. Kim, W. G., Yang, J. Y., Han, S. S., Cho, C. H., Lee, C. H. and Lee, H. J., "Experimental and Theoretical Study on H₂/CO₂ Separation by a Five-Step One-Column PSA Process," *Korean J. Chem. Eng.*, **12**(5), 503-511(1995).
21. Yagi, S. and Kunii, D., "Studies on Heat Transfer Near Wall Surface in Packed Beds," *AICHE J.*, **6**(1), 97-104(1964).
22. Malek, A. and Farooq, S. J., "Determination of Equilibrium Isotherms using Dynamic Column Breakthrough and Constant Flow Equilibrium Desorption," *Chem. Eng. Data.*, **41**(1), 25-32(1996).
23. Yang, R. T. and Doong, S. J., "Gas Separation by Pressure Swing Adsorption: A Pore-Diffusion Model for Bulk Separation," *AICHE J.*, **31**(11), 1829-1985(1985).
24. Choi, B. Y., Lee, Y. W., Lee, B. K. and Choi, D. K., "Adsorption Equilibria of Methane, Ethane, Ethylene, Nitrogen, and Hydrogen onto Activated Carbon," *J. Chem. Eng. Data*, **48**(3), 603-607(2003).
25. Brunauer, S., Deming, L. S., Deming, W. E. and Teller, E. J., "On Theory of The Van der Waals Adsorption Gases," *J. Am. Chem. Soc.*, **62**(7), 1723-1732(1940).
26. Ross, S. and Olivier, J. P., *On Physical Adsorption*, Wiley, New York(1964).
27. Yang, J. Y., Han, S. S., Cho, C. H., Lee, C. H. and Lee, H. J., "Bulk Separation of Hydrogen Mixtures by a One-column PSA Process," *Sep. Tech.*, **5**(4), 239-249(1995).
28. Lee, C. H., Yang, J. Y. and Ahn, H. W., "Effects of Carbon-to-Zeolite Ratio on Layered Bed H₂ PSA for Coke Oven Gas," *AICHE J.*, **45**(3), 535-545(1999).
29. Waldron, W. E. and Sircar, S., "Parametric Study of a Pressure Swing Adsorption Process," *Adsorption*, **6**(2), 179-188(2000).