

PSA 공정에 의한 이성분 및 삼성분 혼합기체로부터 수소분리

강석현 · 정병만 · 최현우 · 안의섭 · 장성철 · 김성현* · 이병권 · 최대기†

한국과학기술연구원 환경공정연구부
136-791 서울시 성북구 하월곡동 39-1

*고려대학교 화공생명공학과
136-709 서울시 성북구 안암동 5가 1
(2005년 10월 7일 접수, 2005년 11월 23일 채택)

Hydrogen Separation from Binary and Ternary Mixture Gases by Pressure Swing Adsorption

Seok-Hyun Kang, Byung-Man Jeong, Hyun-Woo Choi, Eui-Sub Ahn, Seong-Cheol Jang, Sung-Hyun Kim*,
Byung-Kwon Lee and Dae-Ki Choi†

Environment & Process Technology Division, Korea Institute of Science and Technology, 39-1, Hawolgok-dong, Sungbuk-gu, Seoul 136-791, Korea

*Department of Chemical and Biological Engineering, Korea University, 1, 5-ka, Anam-dong, Sungbuk-gu, Seoul 136-709, Korea
(Received 7 October 2005; accepted 23 November 2005)

요 약

활성탄을 흡착제로 이용한 2bed-6step PSA 공정에서 이성분 혼합기체 $H_2/Ar(80\%/20\%)$ 와 삼성분 혼합기체 $H_2/Ar/CH_4(60\%/20\%/20\%)$ 의 수소 분리를 연구하였다. 비등온-비단열 상태에서 LRC 등온식과 LDF 모델을 고려하여 공정 실험과 공정모사를 하였으며, 주기정상상태에 도달할 때까지 탑 내의 농도와 온도변화를 각각 알아보았다. 두 공정 모두에서 수소에 대한 순도 99%와 회수율 75%의 결과를 얻을 수 있었다. 이때, PSA 공정에 미치는 영향으로는 공급유량, 흡착압력 그리고 P/F ratio를 변수로 실험과 전산모사를 수행하여 결과를 비교하였다. 이 결과로부터, 다성분에서 최적의 공정조건을 결정에서 중요한 결정요인과 삼성분에서 최적의 공정조건을 알아보았다.

Abstract – An experiment and simulation were performed for hydrogen separation of mixtures by PSA (pressure swing adsorption) process on activated carbon. The binary (H_2/Ar ; 80 % / 20 %) and ternary ($H_2/Ar/CH_4$; 60 % / 20 % / 20 %) mixtures were used to study the effects of feed composition. The cyclic performances such as purity, recovery, and productivity of 2bed-6step PSA process were experimentally and theoretically compared under non-isothermal and non-adiabatic conditions. The developed process produced the hydrogen with 99 % purity and 75 % recovery from both processes. Therefore, optimal separation condition was referred multicomponent gas mixtures.

Key words: PSA, Hydrogen, Binary Mixtures, Ternary Mixtures

1. 서 론

흡착분리기술이 에너지 절약 및 고순도 분리기술로 인정받으면서 세계적으로 새로운 공정이 개발되고 있다. 분리방법 중에서 압력순환을 이용한 PSA(pressure swing adsorption)공정은 기체의 건조, 수증기 개질 가스로부터 수소의 회수, 공기로부터 산소와 질소의 분리, 암모니아 퍼지 기체로부터 아르곤의 회수, 제철소 배출기체로부터 CO회수, 매립지 기체로부터 CH_4 와 CO_2 의 회수, paraffin 이성체 분리 등의 기체분리와 정제 등의 여러 방면에서 상업적으로 널리 이용되고 있다[1]. 또한, 세계적으로 연료전지, 반도체 제조 등의

분야가 확대되고 있기 때문에 수소의 회수분야에 PSA 공정이 활발히 연구 되고 있다.

이와 같이 PSA 공정을 통한 수소의 생산기술은 지속적으로 발전하고 있다. 하지만, 공업적으로 이용 가능한 원료기체들은 복잡한 혼합기체의 형태가 많다. 이러한 원료기체로는 천연가스의 수증기 개질가스, 제철소 부생가스, 가정소다공업, SM(styrene monomer)제조 공정에서 발생되며 대부분 다성분의 혼합기체로 이루어져 있다. 다성분의 혼합기체 분리공정에서 적합한 흡착제를 선정하는 것이 중요한 문제이고 선정기준은 평형등온곡선의 특성이다[2]. 평형등온곡선을 토대로 한 분리공정설계는 조작압력과 온도변화범위에서 흡착제의 용량, 흡착제의 재생방법, 비가용 상의 길이 그리고 생산되는 제품의 순도에 따라 추정할 수 있다. Reformer gas로부터 수소

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

를 생산하는 공정은 공급기체에 포함되어 있는 수소량, 생산되는 수소의 순도 그리고 다른 불순물의 성분 등의 요소에 의해서 한 가지 활성탄만을 사용하는 공정에서부터 활성알루미나, 실리카겔, 제올라이트 5A 등의 흡착제를 각 공정에 적합하도록 같이 사용한다[3-6].

모든 흡착제는 각각의 성분들에 대해 다른 흡착능을 보이므로, 다성분의 혼합기체에 대해서 한 가지의 흡착제만으로는 원하는 생성물을 얻는데 어려움이 따른다. 그렇기 때문에 필요에 따라서 혼합기체의 분리에 두 가지 이상의 흡착제를 사용하고 있다[7]. 예를 들어, CO의 제거에는 제올라이트가 활성탄보다 더 좋은 성능을 보이는 반면에 CH₄는 활성탄에 의한 제거가 더 쉽다. 그러므로 CO와 CH₄가 포함되어 있는 혼합기체로부터 고순도의 수소를 생산하는 데에는 제올라이트와 활성탄을 동시에 사용한다[8]. 가장 대표적인 4탑 PSA 공정 중의 하나인 Fuderer와 Rudelstorfer의 공정에서는 원료가 도입되는 흡착탑 입구 쪽이 활성탄으로 충전되고, 생성물이 나오게 되는 출구 부분은 제올라이트로 충전되어 있다[9]. 또, 수증기와 CO₂는 제올라이트에 강하게 흡착해서 압력을 낮춰도 탈착이 쉽지 않고 오히려 제올라이트에 불순물이 축적되는 경향이 있다. 그래서 수증기는 실리카겔 또는 활성알루미나로 제거를 하고, CO₂는 활성탄으로 제거를 한다. 흡착뿐만 아니라 탈착도 흡착제를 선정하는 중요한 요인이 된다.

본 연구에서는 수소에 Ar이 포함된 이성분 혼합기체와 CH₄와 Ar이 포함된 삼성분 혼합기체를 공급기체로 사용한다. 수소와 CH₄의 혼합기체 분리는 많은 연구가 이루어졌으며, Yang과 Doong[10]은 수소와 CH₄의 분리능이 뛰어난 활성탄을 사용한다. 반면 Ar의 제거를 위한 흡착공정의 연구에 대해서는 미비한 상태이다. 더욱이 Jee 등[11]의 연구와 같이 대부분의 Ar을 제거하는 공정은 공기 중의 아르곤을 제올라이트와 CMS를 이용하여 탈착하는 간접적인 방법을 사용하였다. 그리고 Rege 등[12]은 아르곤을 분리하는데 흡착제로 BF-MSC(Bergbau Forschung molecular sieve carbon)을 이용하였고, Miller 등[13]은 Molecular Sieve 5A를 이용하였다. 따라서 혼합기체로부터 Ar의 제거에 사용되는 흡착제는 고정되어 있지 않고 뛰어난 성능의 흡착제를 찾기 위한 연구가 지속되어지고 있다. 본 연구에서는 수소분리에 많이 사용되는 활성탄을 단일 흡착제로 선정하여 여러 흡착제를 사용했을 때 발생할 수 있는 공정해석의 복잡성을 피하였고, 흡착평형과 동특성을 기초 자료로 고순도의 수소를 생산하는 PSA공정에 대하여 연구하였다. 조작조건은 PSA공정 변수와 동일한 공급유량, 흡착압력 그리고 P/F ratio의 변화에 따른 영향을 알아보았다.

2. 이론적 배경

흡착탑에서 유체의 흐름에 대한 해석을 위해서는 물질 수지식, 에너지 수지식, 물질전달식 그리고 흡착 평형식을 이용하여 수치해석을 해야 한다. 흡착탑의 공정모사를 위해 적용한 기본적인 가정은 다음과 같다[10, 14-15].

- ① 이상기체법칙을 따른다.
- ② 공정에 사용된 탑 내의 구조인자(단면적, 공극)는 균일하다.
- ③ 입자내의 온도는 일정하며, 흡착제와 기체상간에는 열적 평형 상태이다.
- ④ 농도와 온도에 대한 반경구배(radial gradient)는 무시한다.
- ⑤ 유체흐름은 축방향 분상흐름(axially dispersed plug flow)이며,

흡착탑 벽에서 축방향 전도는 무시한다.

⑥ 물질전달에 대한 주저항은 흡착제 내에 존재하며, 외부 경막 물질전달 저항은 무시한다.

⑦ 혼합기체의 흡착평형은 LRC isotherm으로 표시될 수 있으며, 각 매개변수들은 온도에 의존한다.

⑧ 탑 내에서 유체와 흡착제간의 마찰에 의한 압력강하는 없으며, 압력은 흡착탑의 위치에 관계없이 일정하다.

⑨ 흡착제의 물성이나 속도식의 매개변수들은 온도의 영향을 거의 받지 않는다.

2-1. 물질 및 에너지 수지식

이들은 아래와 같은 각 성분에 대한 물질 수지식으로 표현 될 수 있다. 흡착탑에서 bulk phase에서 i성분에 대한 물질 수지식은 다음과 같고,

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

전체 물질 수지식은 다음과 같다.

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

(단, $C = C_1 + C_2 + \dots + C_n$)

흡착탑에서 공정성능의 정확한 예측을 위하여 다음과 같은 에너지 수지식을 포함하여야 한다. 총 공극률(total void fraction)은 $\varepsilon_t = \varepsilon + (1-\varepsilon)\varepsilon_p$ 이고, 상밀도 (bed density)는 $\rho_B = (1-\varepsilon)\rho_p$

$$\begin{aligned} & (\varepsilon_t \rho_g C_{pg} + \rho_B C_{ps}) \frac{\partial T}{\partial t} + \rho_g C_{ps} \varepsilon_u \frac{\partial T}{\partial z} \\ & - \rho_B \sum_i Q_i \frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} + \frac{2h_i}{R_{Bi}} (T - T_w) = 0 \end{aligned} \quad (3)$$

단열 조작이 아닐 경우는 마지막 항은 무시할 수 있지만 흡착탑 벽에서의 열 축적이 있는 경우는 다음과 같이 벽에서의 에너지 수지식을 고려해야 한다.

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

여기서, $A_w = \pi(R_{Bo}^2 - R_{Bi}^2)$

2-2. 물질 전달 계수

고체 확산 모형(solid diffusion model)에서는 유효 확산계수가 일정한 경우 입자내의 확산 속도식을 다음과 같이 나타낼 수 있다 [15-17].

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \frac{D_e}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial q}{\partial r} \right) \quad (5)$$

이 식에서 흡착탑에서와 같이 입자외부의 농도가 변할 때는 다음과 같은 LDF(linear driving force)모형과 같은 근사 해를 얻었다. 이식은 Mitchell과 Shendalman에 의해 처음으로 개발되었고, Chihara와 Suzuki는 에너지 수지를 고려한 비슷한 모델을 제시하였다[18].

$$\frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} = \frac{KD_e}{R_p^2} (q_i^* - \bar{q}_i) \quad (6)$$

여기서 K가 15인 경우는 Glueckauf의 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[19].

2-3. 흡착 평형

PSA공정을 묘사하기 위해서 평형 흡착량에 관계된 LRC(loading ratio correlation)모형을 사용하였다[20].

$$q_i = \frac{q_{mi} B_i P_i^{1/n_i}}{1 + \sum B_j P_j^{1/n_j}} \quad (7)$$

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

여기서 q_i/q_{mi} 를 용량비라고 한다.

2-4. 수치해석

실험결과에 대한 예측을 위해서 AspenTech.에서 제공하는 상용 묘사기인 Aspen ADSIM을 사용하였다. 흡착질의 여러 가지 물성은 Aspen Properties에서 지정하여 사용하였고, 기체의 운동에 관한 설명하기 위해 이상기체 상태방정식은 변형된 삼차형 상태방정식인 Peng-Robinson식을 사용하였다. Aspen ADSIM은 흡착탑을 설명하기 위해 적절한 초기-경계조건을 설정해주고 나면 편미분 방정식(partial differential equations, PDEs) 내에서의 농도, 온도 그리고 물 유량 같은 공간 미분계수의 구간은 상미분 방정식(ordinary differential equations, ODEs)과 상미분 방정식 결과를 이용하여 나누고 상미분과 대수 방정식(differential algebraic equations, DAEs)의 결과를 연결하여 같이 계산해 주었다[21].

흡착탑 내에서의 농도변화와 온도변화 등에 정확한 예측을 위하여 흡착탑을 여러 개의 단(node)으로 나누고, 각 단은 동일한 간격으로 정렬하였으며 시간에 따라 길이방향 변수들에 대한 각 단에서의 초기 조건과 경계 조건을 구하여 수치 적분을 하였다. 이것이 각 단의 시간의 경계(march in time)이고 이때, 변동변수도 결정되어진다. 공간 축방향에 수직 평행선을 따라서 각 단에 의존하는 변수의 수학적 풀이 방법이다. 공정 묘사에서 단의 수가 증가하면 정확도는 높아지지만 계산시간이 길어지므로 결과값에 크게 영향을 미치지 않는 적정 단수인 60으로, 또한 각 단은 동일한 길이로 나누었다고 가정하여 근사치를 구하였다. 본 연구에서는 공정묘사를 비등온, 비단열 조건하에서 물질 수지식, 에너지 수지식 그리고 흡착속도식을 LDF model(linear driving force model)로 해를 구하였다.

3. 실험

3-1. 흡착 평형 장치 및 방법

실험에 사용된 흡착제는 활성탄으로서 PCB type(Calgon Co.)의 제품으로, 주요 특성은 Table 1에 나타내었다. 활성탄은 150 °C로 24시간 이상 Drying vacuum oven에서 불순물을 제거한 후 사용하였다. 실험방법 및 장치는 Jeong 등[22]의 논문과 같이 흡착평형실험을 단성분에 대해서 정적 부피법으로 수행하였다.

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

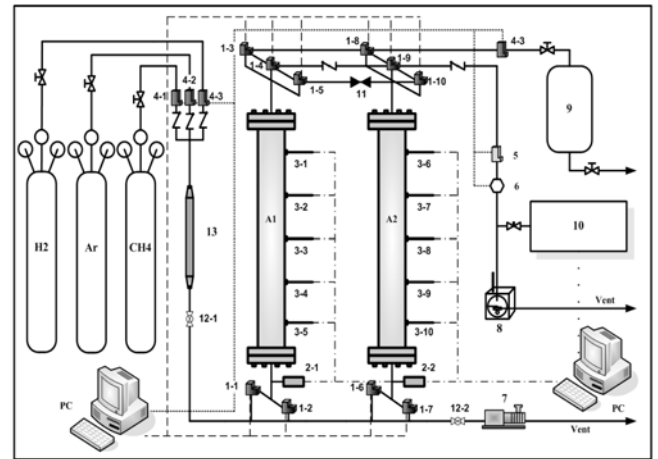


Fig. 1. Schematic diagram of 2-Bed PSA process experiment apparatus.

- | | |
|---------------------------------|-----------------------|
| 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(MFC) | 11. Metering valve |
| 5. Back pressure regulator(BPR) | 12. Ball valve |
| 6. Mass flow meter(MFM) | 13. Mixing cylinder |

3-2. 동특성과 PSA의 장치 및 방법

실험에 사용된 PSA 장치를 Fig. 1에 나타내었다. 일정한 압력을 유지하기 위해 BPR(back pressure regulator)를, 단성분기체를 원하는 유량과 조성으로 일정하게 유지하기 위하여 MFC(mass flow controller)를 설치하고 공급라인 전의 Mixer를 통과하여 혼합기체를 만들어준다. 압력 측정을 위해서 탑의 상단 부분에 pressure transducer를 설치하였고, 온도 측정을 위해서 탑에 5개의 K-type thermocouple을 설치하여 측정하였다. 또한, 생산되는 기체의 양은 MFM(mass flow meter)과 wet gas meter로 측정하며 최종적으로 생성된 생산물은 Mass Spectrometer(Omnistar 300)를 이용하여 농도 분석을 하였다[23].

진공펌프와 수소를 흘려보내서 흡착탑 내의 불순물을 제거하였으며, 솔레노이드 밸브를 작동 및 데이터 저장은 자동 진행되도록 하였다. PSA 공정에서 흡착 압력, 공급유량, P/F비를 변화하면서 공정이 주기 정상상태에 도달 하였을 때 생성물의 순도와 회수율을 비교하였다.

3-3. PSA 공정 모델링

Fig. 2는 각 단계에서의 기체흐름의 방향과 압력 Profile 변화의

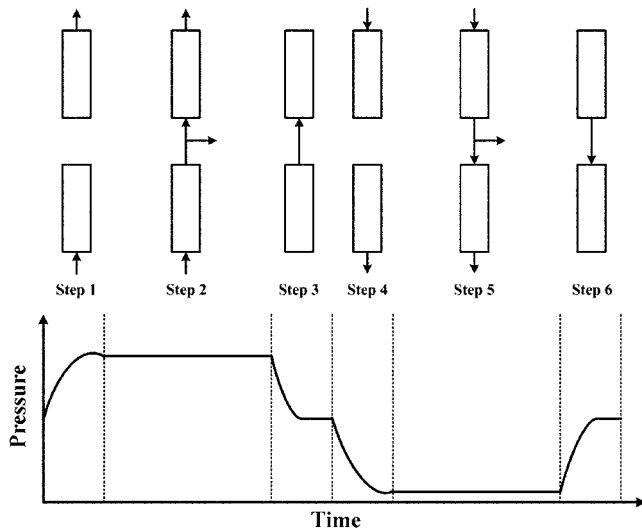


Fig. 2. Step and pressure variation in a PSA process.

전개를 나타낸 것이다. PSA 공정 설계에 있어서 유체의 흐름 방향에 따라 효율이나 운전방법 등은 달라지고 각 단계에 압력변화와 시간분배역시 중요하다. 흡착압력은 11 atm이며 탑의 정화는 상압에서 실행한다. PSA 기본 4단계 공정에 기체를 효율적으로 사용할 수 있는 압력균등화단계를 포함하여 공정의 효율성을 증가시켰다 [10, 14, 17]. 가압단계, 감압단계, 압력균등화단계 등의 각 단계는 10 sec 동안 운전하였고 흡착단계는 각각 이성분계 공정은 흡착시간을 120 sec로 하였고 삼성분계 공정은 흡착시간을 80 sec로 하였다.

- step 1: Pressurization step, PR
- step 2: Adsorption step at a constant pressure, AD
- step 3: Depressurizing Equalization step, DPE
- step 4: Blowdown step, BD
- step 5: Purge step at a constant pressure, PU
- step 6: Pressurizing Equalization, PPE

4. 결과 및 고찰

4.1. 흡착 평형 및 흡착열

Fig. 3~5는 활성탄에 대한 메탄, 아르곤 그리고 수소의 단성분 흡착평형실험을 나타낸 것이다. 평형 실험은 293.15 K, 303.15 K, 313.15 K의 3개 온도 영역에서 20 atm까지 압력을 상승시키면서 실험하였다. Fig. 3은 메탄의 평형 결과로 압력이 증가할수록 흡착량이 증가하는 Langmuir 등온곡선을 나타낸다. Langmuir 등온곡선은 저압 범위에서는 선형으로 증가하다가 일정 압력 이상에는 용량비와 BP가 같아지도록 증가하고, 압력이 높아지면 용량비는 1에 접근한다. 메탄의 경우에 압력에 따른 증가곡선이 4 atm를 지나면서 선형으로 증가하던 것이 곡선을 그리면서 증가하였다. 또한, 온도에 대한 의존성은 언제나 발열성이기 때문에 온도가 증가하면 흡착량이 급속히 감소하는 것을 알 수 있다. 아르곤의 흡착 평형 결과도 메탄과 마찬가지로 Langmuir 등온곡선을 나타낸다. 하지만, Fig. 4에서 보듯이 흡착량이 모든 압력범위와 온도영역에서 아르곤이 메탄에 보다 적게 흡착되는 것을 알 수 있다. 앞에 두 경우, 메

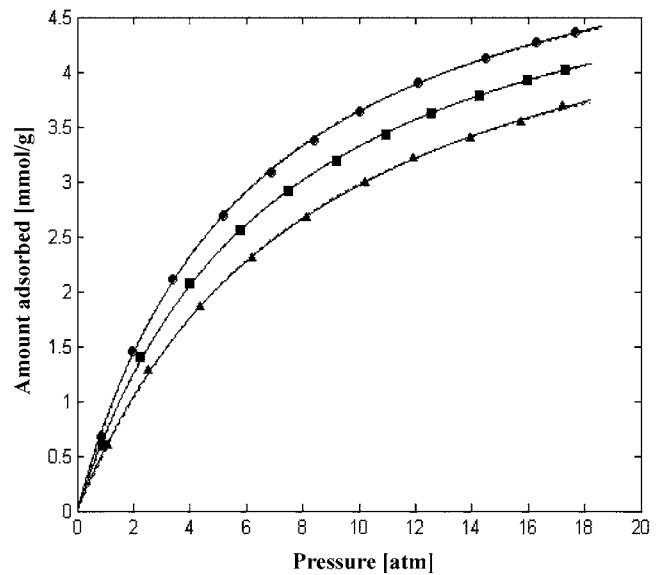


Fig. 3. Adsorption equilibrium curve of CH_4 onto Activated carbon: ●, 293.15 K; ■, 303.15 K; ▲, 313.15 K; —, LRC model.

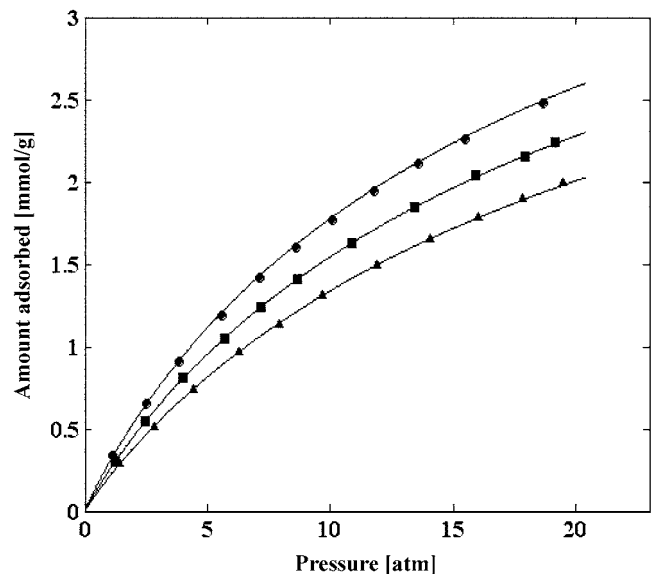


Fig. 4. Adsorption equilibrium curve of Ar onto Activated carbon: ●, 293.15 K; ■, 303.15 K; ▲, 313.15 K; —, LRC model.

탄과 아르곤의 등온곡선과 다르게 수소는 Fig. 5와 같이 linear한 등온곡선을 나타낸다. 또한, 흡착량에서도 메탄과 아르곤에 비교해서 상당히 적은 양이 흡착되었다. 이것은 압력이 증가함에 따라 흡착량이 증가하는 것으로 활성탄에 수소의 흡착 특성은 없다고 볼 수 있다.

흡착열은 고체 표면에서의 에너지 불균일성에 대한 측정을 위하여 사용된다. Ross와 Oliver[24]은 흡착량이 증가함에 따라 에너지의 불균일성은 흡착열을 감소시키고 흡착질 분자간의 상호인력은 흡착열을 증가시킨다고 하였다. Langmuir-Freundlich 식의 값을 토대로 Clausius-Clapeyron[25]식을 이용하여 계산하였다.

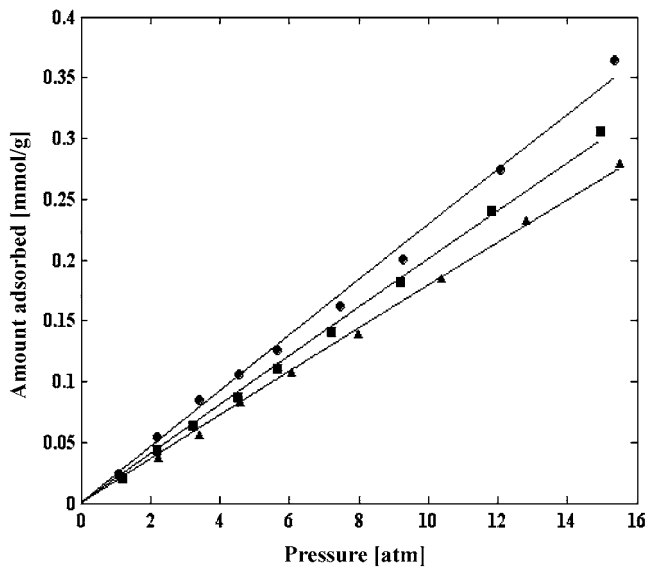


Fig. 5. Adsorption equilibrium curve of H_2 onto Activated carbon: ●, 293.15 K; ■, 303.15 K; ▲, 313.15 K; —, LRC model.

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, R_{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

$$\left[\frac{d \ln P}{d \left(\frac{1}{T} \right)} \right] = - \frac{Q}{R} \quad (8)$$

Table 3은 평형실험을 통해서 구한 결과값에 Langmuir-Freundlich 식을 다성분 예측 모델인 LRC isotherm을 이용하여 메탄, 아르곤 그리고 수소의 매개변수 값인 k_1 - k_6 과 흡착열 값을 구한 것이다.

4.2. 동특성

Fig. 6과 7은 이성분계, Fig. 8과 9는 삼성분계 동특성 실험을 LRC 파라미터와 LDF 모형에 의해 예측한 값과 비교하였다.

일정 압력조건에서 공급기체의 유속을 달리한 과과실험을 Fig. 6에 나타내었다. 11 atm의 압력에서 공급기체의 유속을 변화시키면 탑 내에서 분리하고자 하는 유체와 각 흡착질 간의 접촉시간과 밀

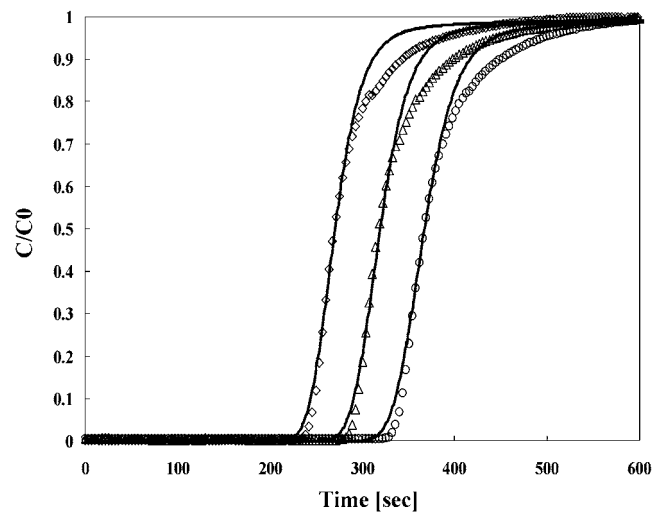


Fig. 6. Ar composition breakthrough curve for binary system at 11 atm adsorption pressure(◇; 13 LPM, △; 15 LPM, ○; 17 LPM, —; simulation).

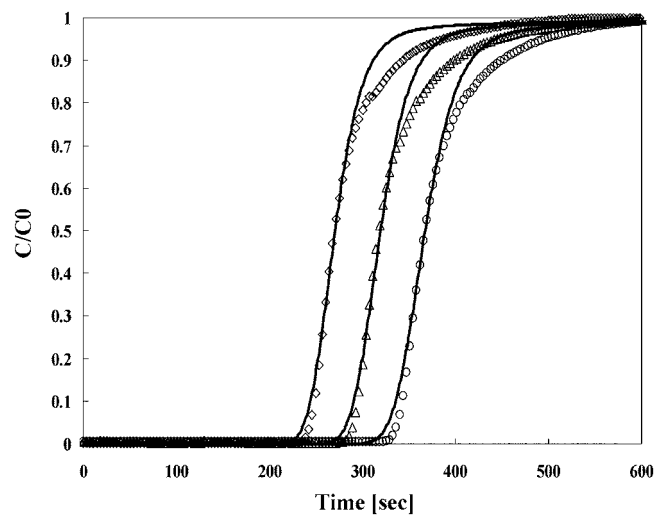


Fig. 7. Ar composition breakthrough curves for binary system at 15 LPM feed flowrate(◇; 8 atm, △; 9.5 atm, ○; 11 atm, —; simulation).

접한 관계가 있으므로 틈새유속이 작을수록 과과시간이 늦어지며, 농도파전면(concentration wave front)의 경사가 더 커졌다. 공급기체의 선형적인 유속증가에 대해 과과시간은 비례적으로 감소하지 않았는데, 이는 흡착제 내의 물질전달 저항에 의한 최소한의 접촉시간이 필요함을 암시하고 있다. Fig. 7은 15 LPM의 일정 유속 조건에서 흡착압력의 변화에 따른 과과개형을 도시한 것으로서, 압력이 높을수록 흡착제 흡착용량이 증가하여 과과시간이 길어짐을 보

Table 3. LRC isotherm parameter of H_2 /Ar/ CH_4 , 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
Ar	7.176	-0.039	0.14	1698.197	-0.13873	371.7675	3281.74
H_2	7.34345	-0.013	0.932	506.306	0.586972	154.455	2880

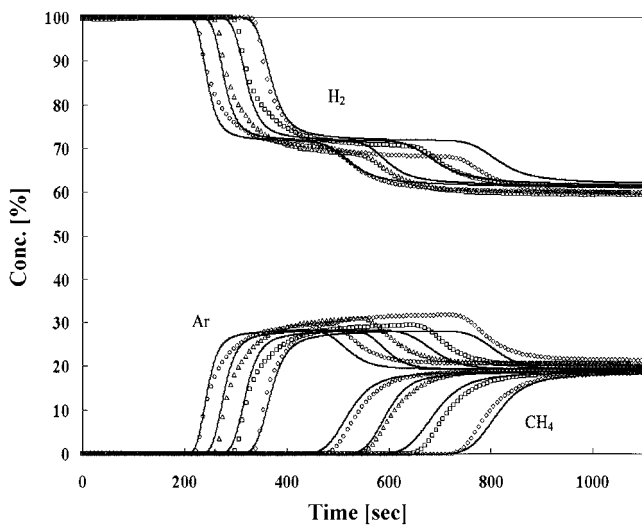


Fig. 8. Feed flowrate effect of breakthrough curves for ternary system at 11 atm adsorption pressure(○; 17 LPM, △; 15 LPM, □; 13 LPM, ◇; 11 LPM, —; simulation).

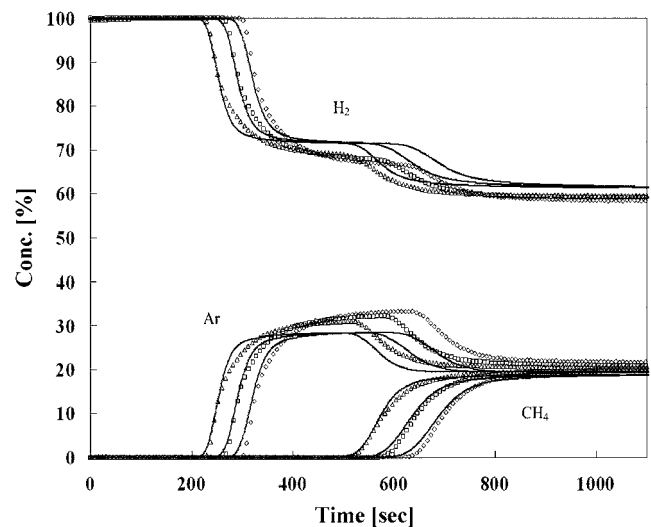


Fig. 9. Adsorption pressure of breakthrough curves for ternary system at 15 LPM adsorption pressure(△; 8 atm, □; 9.5 atm, ◇; 11 atm, —; simulation).

여주고 있다. 같은 활성탄을 흡착제로 사용한 Choi 등[26]의 H_2/CH_4 계 동특성 실험과 비교했을 때 아르곤의 과과시간이 현저히 줄어들었다. 위의 동특성에서 모사보다 실험에서 과과곡선의 tailing 현상이 더 심하게 나타나는 것은 흡착열로 인한 흡착탑 내의 온도분포에 기인하는데, 흡착 시에 발생하는 열은 물질전달대보다 흡착탑의 상단으로 먼저 이동하게 되고 흡착질의 흡착을 방해하게 된다. 시간이 경과에 따라 흡착탑 내의 온도 감소로 인하여 평형흡착량이 증가하며, 그에 따라 과과가 지연되게 된다[27]. 따라서 본 연구의 공정에서 tailing 현상으로 모사와 실험의 흡착열, 외부온도, 열전도도, 열용량 등에서 차이가 있음을 나타내고 있다. 하지만, 공정효율을 비교지표인 순도와 회수율에 직접적으로 영향을 미치는 과과시간과 과과곡선은 잘 맞는 것으로 보아 공정에측에는 문제가 없을 것으로 사료된다.

Fig. 8에서 아르곤의 과과가 메탄보다 먼저 되었고 두 기체의 과과시간에 있어서도 상당히 많은 시간이 흐른 후에 과과가 끝나는 것을 알 수 있었다. Fig. 3과 4에서 얻어진 결과로 확인할 수 있듯이 아르곤이 메탄보다 약흡착질이기 때문이다. 흡착제에 메탄이 아르곤보다 강하게 흡착되어 상대적으로 메탄의 물질 전달 층의 이동속도가 아르곤의 물질 전달 층의 이동속도보다 느리게 된다. 일정한 11 atm의 압력 조건에서 공급유량을 11~17 LPM로 변화시키면서 그 결과를 알아본 것이고, Fig. 9는 일정한 유량 15 LPM에서 흡착압력을 8~11 atm으로 변화시켜 그 경향성을 알아보았다. Fig. 8과 9에서 보듯이 아르곤의 과과된 후에 농도가 약간 상승하는 것을 확인할 수 있다. 흡착질이 탑 내에서 경쟁 흡착을 하기 때문에 활성탄에 흡착되어 있는 아르곤을 강흡착질인 메탄이 흡착되면서 탈착시키게 된다. 동특성 실험을 통해서 알 수 있듯이 삼성분계의 경우 과과 시간은 제일 먼저 과과에 도달하는 아르곤이 기준이 되며, PSA 공정에서 아르곤의 과과 시간을 기준으로 흡착 시간을 정한다. 또한, 메탄의 과과 시간은 아르곤보다 현저히 차이가 나기 때문에 공정에서 메탄이 생산 제품의 순도에는 거의 영향을 미치지 않을 것으로 보인다.

4-3. 공정해석

PSA공정의 연구에 있어서 공정 변수나 물리적인 변수 또는 공정 상에서 기체의 흐름 과정에 달리하였을 때 흡착탑 내 기상의 조성이나 흡착상에서의 흡착량 그리고 온도의 변화를 정확히 알아내는 것은 공정의 연구에 매우 중요하다. 그러나 온도를 제외하고는 흡착탑 내부에서 그 변화를 알아내는 것이 매우 어려운 것이 사실이다. 하지만, 수치모사를 추적할 수 있기 때문에 수치모사는 공정의 연구에 많은 도움을 준다[28]. 공정 해석은 주기정상상태(cyclic steady-states, CSS)에 도달하기 전까지의 각 주기에서 농도와 온도 Profile로 설명될 수 있고, 탑의 초기 농도와 흡착 압력 등에 의해서 주기정상상태의 주기수가 결정된다[29]. 공정에서 일정한 주기에 도달하기 전에는 탑 내의 농도와 온도의 Profile이 변하고 일정 주기 이상이 되면 더 이상 변하지 않고 같은 Profile이 반복하게 된다. 주기정상상태를 기준으로 그 이후 주기부터는 생성물의 평균 순도는 일정하게 유지된다. Doong과 Yang[10]은 $H_2/CH_4/CO_2$ 의 혼합기체를 활성탄을 이용하여 수소를 분리하는 공정에서 주기정상상태에 도달하는데 10 cycles가 걸린다고 하였고, Jee[11]은 아르곤이 불순물로 포함된 공정에서 20 cycles가 지난 후에 정상 상태에 도달하였다. 본 연구에서는 아르곤을 포함한 이성분계와 삼성분계에서 탑 내의 농도와 온도의 Profile이 어떻게 변하여 정상 상태에 도달하는지를 확인하기 위해서 $H_2/Ar(80\%/20\%)$ 의 혼합기체에서는 Run 1의 실험조건에서, $H_2/Ar/CH_4(60\%/20\%/20\%)$ 의 혼합기체에서는 Run 2의 실험조건에서 각각 어떤 경향을 보이는지 알아보았다.

4-3-1. Concentration Profile

Fig. 10은 흡착탑 내 변화를 알아보기 위하여 공정모사에 의해 나타난 결과이다. 이성분계에서 흡착단계가 끝나기 직전의 아르곤 농도 Profile을 나타내었다. 일반적인 다른 시스템은 탑의 하단부에서 강하게 흡착이 일어나 급격하게 감소하여 중간부부터는 기울기가 서서히 감소하게 된다[30]. 하지만, 활성탄에 대한 아르곤의 흡착력이 강하지 못하므로 아르곤의 분포가 탑의 중간까지 높은 농도비율을 보이고 있다. 공정이 진행될수록 탑의 흡착성능은 떨어져 주기정상

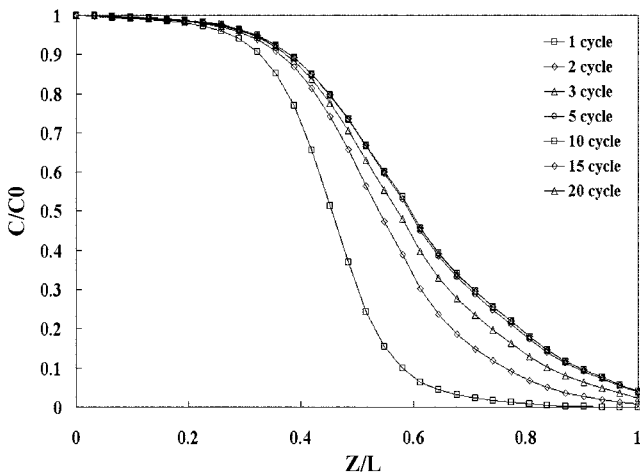


Fig. 10. Concentration profile of Ar at the end of adsorption step for binary system.

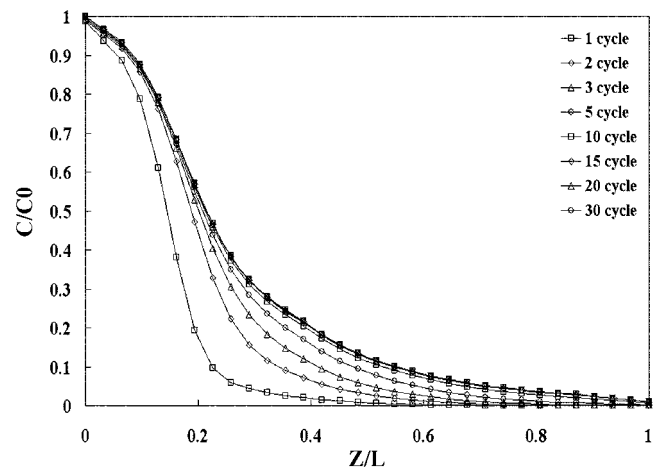


Fig. 12. Concentration profile of CH₄ at the end of adsorption step for ternary system.

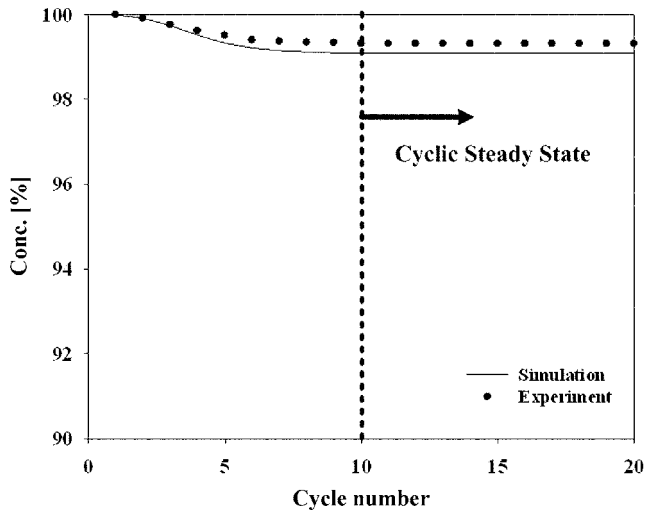


Fig. 11. Concentration profile of Ar at the end of adsorption step for binary system.

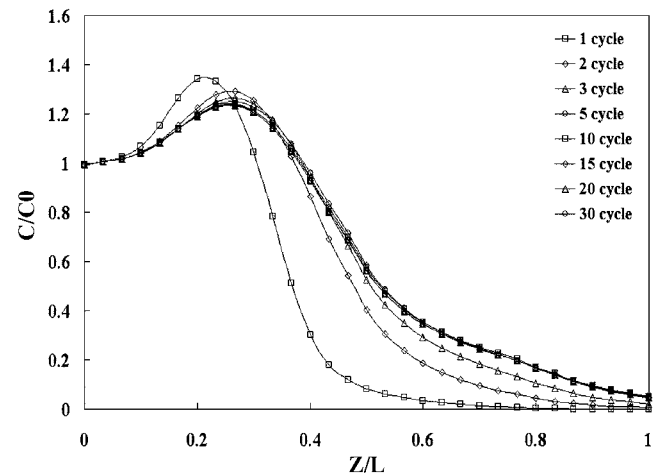


Fig. 13. Concentration profile of Ar at the end of adsorption step for ternary system.

상태가 된 후에는 거의 완전한 기울기를 보이고 있다. 탑에서의 농도분포와 기울기의 영향에 의해서 고순도의 수소를 얻기 위해서는 흡착시간을 단축시킬 수밖에 없다. 하지만, 흡착시간의 단축은 퍼지 단계에서 정화시키는 정도에도 영향을 주어 탑의 성능을 떨어지게 하므로 적절한 값을 찾아 주어야 한다. 이성분계는 10 cycle 이후에 15, 20 cycle과 비교했을 때 탑의 상단부터 하단까지 일정한 농도 Profile을 나타내어 정상 상태에 도달한 것을 알 수 있었다. 삼성분계에서는 강흡착질인 메탄과 약흡착질인 아르곤에 대해서 각각의 농도 Profile을 알아보았다. Fig. 12는 메탄의 농도 Profile을 나타낸 것으로 일반적인 그래프를 그리고 있다. 메탄의 흡착은 아르곤에 의해서 방해받기 때문에 원래의 흡착량보다는 적게 흡착하게 된다. 하지만, 여러 가지 성분이 포함된 혼합기체에서는 강흡착질은 다른 성분의 영향을 거의 받지 않는다. 공정 초기서부터 15 cycle까지는 계속적으로 변하지만 20, 30 cycle에서는 같은 Profile을 나타내므로 주기정상상태에 도달하는 것을 알 수 있었다. 약흡착질인 아르곤의

농도 Profile은 Fig. 13에 나타내었다. 탑의 들어간 아르곤은 메탄에 의해서 흡착하지 못하고 상단부로 밀려 올라가 원래 농도보다 상대적으로 서서히 증가하게 된다. 메탄의 농도가 급격하게 줄어드는 부분에서 아르곤의 최고농도를 보인 후에 감소하는 것을 볼 수 있다. 공정이 진행되면서 메탄이 탑에 축적이 되면서 아르곤도 상단부로 밀려나게 되고 15 cycle이 지난 다음부터 일정한 농도 Profile을 나타내게 된다. Fig. 11과 Fig. 14는 각각 이성분계와 삼성분계에서 실험과 모사의 생성물 순도를 나타낸 것이다. 생성되는 수소의 순도는 10 cycle과 15 cycle이 지나면서 두 경우에서 일정하게 유지되는 것을 확인하였다. 따라서 메탄은 고유한 흡착 특성을 보이는 반면 아르곤은 탑 상단부터 하단까지의 범위에 걸쳐 농도 Profile을 나타내기 때문에 생성물의 농도에 영향을 미친다.

4-3-2. Temperature Profile

Fig. 15와 16은 이성분계와 삼성분계의 온도 Profile을 나타낸 것이다. Doong과 Yang[10]은 삼성분계에 대해서 수학적 모델식을 이용하여 온도 Profile을 해석하였다. 주기정상상태에 도달하였을 때의 온도 변화를 각 탑의 20 cm, 60 cm 그리고 100 cm 지점을 나타

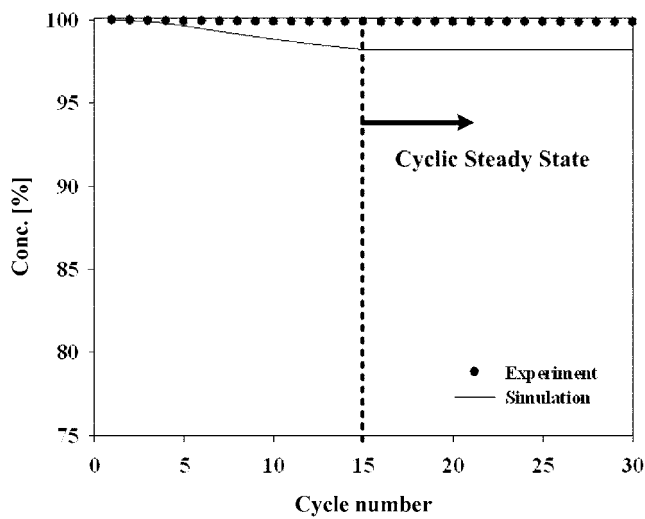


Fig. 14. Concentration profile of Ar at the end of adsorption step for ternary system.

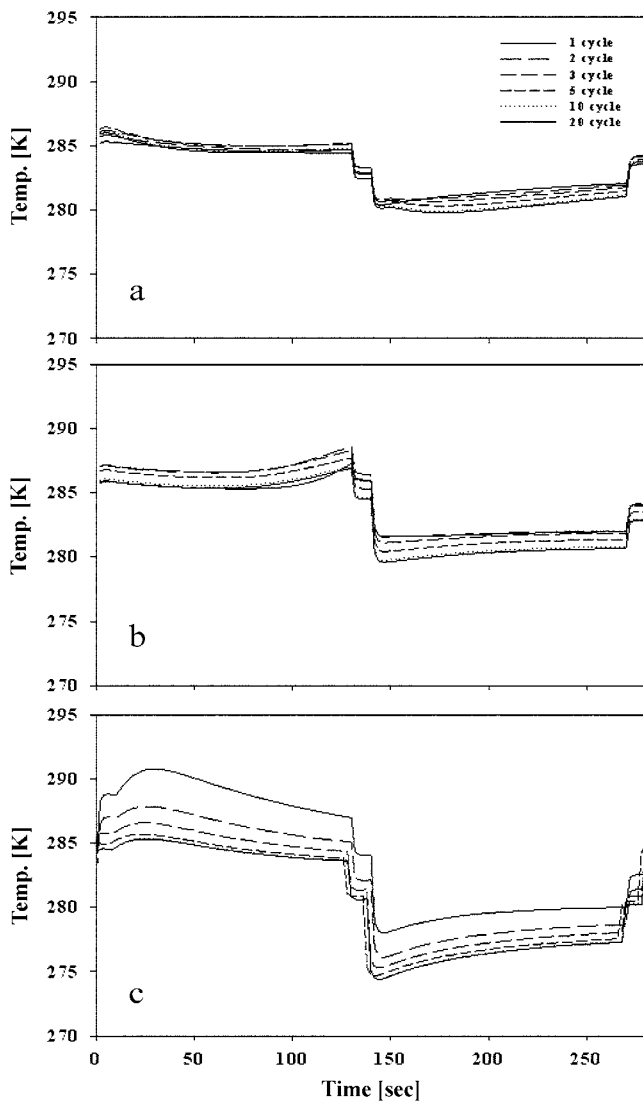


Fig. 15. Temperature profile at binary system at 20 (a), 60 (b) and 100 cm (c) from the top of the bed.

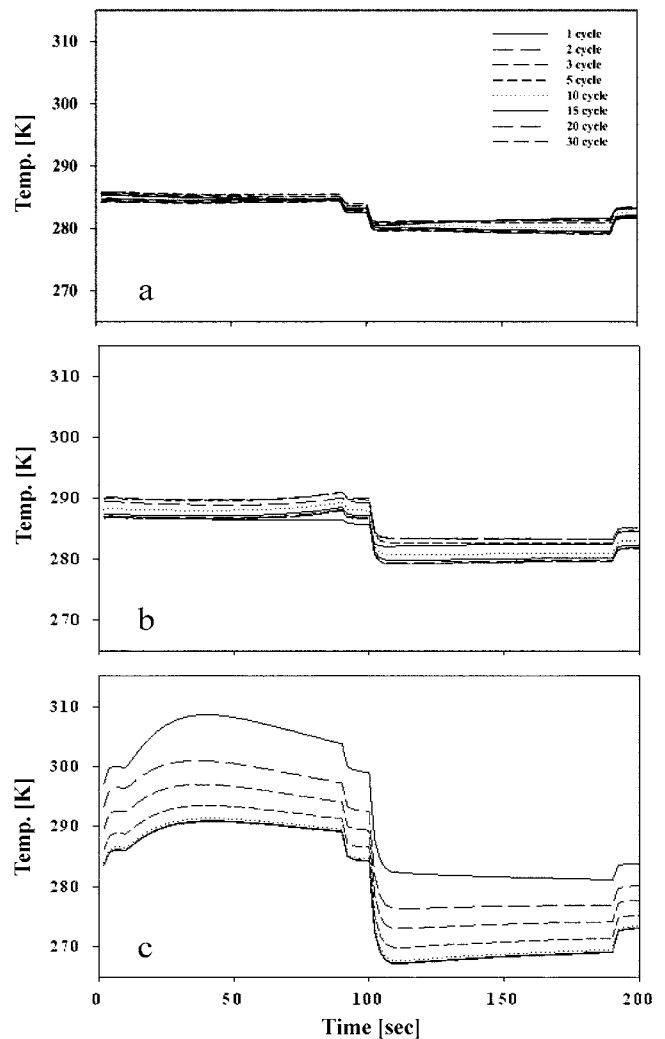


Fig. 16. Temperature profile at ternary system at 20 (a), 60 (b) and 100 cm (c) from the top of the bed.

낸 것이다. 탑의 상단부보다는 공급기체가 주입되는 하단부에서 온도가 심하게 변하였고 공정이 진행되어 주기정상상태에 도달할수록 온도 변화는 감소하는 것을 알 수 있었다. 삼성분계의 온도 변화가 이성분계보다 더 큰 폭으로 변화하였는데 공급기체에 두 시스템 모두 아르곤은 동일하지만 삼성분계에 메탄이 20% 더 포함되어 있기 때문에 흡착단계에서 온도가 더 높게 올라갔다. 공정초기에 이성분계에서는 온도변화가 20 °C이고, 삼성분계에서는 50 °C의 온도변화를 나타냈다. 메탄의 흡착열이 아르곤보다 크므로 온도변화는 더 커질 수밖에 없다[23]. 또한, 아르곤의 조성은 동일하기 때문에 삼성분계에서 증가하는 폭은 메탄이 흡착에 의한 영향으로 봐야 할 것이다. 이성분계보다 삼성분계에서의 온도 변화 폭이 훨씬 크므로 메탄이 흡착 시에 아르곤보다 많은 흡착열을 방출한다는 것을 알 수 있다. 주기정상상태에 도달하게 되면 10 °C이내의 일정한 온도 Profile을 나타낸다.

4.4. 순도와 회수율

PSA 공정의 성능비교에는 순도, 회수율, 생산성의 3가지를 기준으로 한다. 순도는 흡착단계에서 생산되는 생산물의 평균농도를 측

Table 4. Condition of PSA process experiment

No.	$H_2/Ar(80\%/20\%)$			$H_2/Ar/CH_4(60\%/20\%/20\%)$		
	Flowrate	Pressure	P/F ratio	Flowrate	Pressure	P/F ratio
Run 1	13 LPM	11 atm	0.10	13 LPM	11 atm	0.10
Run 2	15 LPM	11 atm	0.10	15 LPM	11 atm	0.10
Run 3	17 LPM	11 atm	0.10	17 LPM	11 atm	0.10
Run 4	13 LPM	8 atm	0.10	15 LPM	8 atm	0.10
Run 5	13 LPM	9.5 atm	0.10	15 LPM	9.5 atm	0.10
Run 6	13 LPM	11 atm	0.10	15 LPM	11 atm	0.10
Run 7	13 LPM	11 atm	0.10	15 LPM	11 atm	0.08
Run 8	13 LPM	11 atm	0.125	15 LPM	11 atm	0.10
Run 9	13 LPM	11 atm	0.15	15 LPM	11 atm	0.12

정하고, 회수율은 정화에 사용된 양을 제외한 탑에 공급과 생산에 사용된 생산물을 기준으로 하였다. 생산성은 단위흡착제에 흡착되는 흡착량으로 비교하거나 또는, 단위시간에 생산된 생산물의 양으로 표현한다. 본 연구에서는 생산성은 단위시간에 $1 \text{ Nm}^3/\text{hr}$ 을 기준으로 실험하였으며 이성분계와 삼성분계의 실험조건은 Table 4에 나타내었다.

4-4-1. 공급유량의 영향

일반적으로 약흡착성분의 분리를 목적으로 할 경우에는 유량, 흡착시간을 줄이고 흡착압력, 정화량을 높임으로써 순도를 높일 수 있는 반면, 강흡착성분의 분리가 목적인 경우에는 흡착탑을 충분히 포화시킬수록 높은 순도를 얻을 수 있다. 수소는 약흡착성분이기 때문에 유량을 줄이는 것이 순도를 높이는데 유리하다. 하지만, 생산성을 늘리기 위해서는 유량의 증가가 불가피하므로 순도와 생산성을 고려하여 적절한 선속도를 정해주어야 한다. Jee 등[11]은 공급유량을 6 LPM으로 정해주었는데 이를 선속도로 환산해주었을 경우에 본 연구의 실험조건과 비슷하였다. 그리고 Nam 등[23]는 동일한 공정에서 성분의 차이로 인해서 최적의 공급 유량 조건을 22 LPM으로 하였다. Fig. 17과 18은 Run 1~3의 실험조건에서 순도와 회수율의 결과를 나타내었다. 이성분계에서 공급유량 13 LPM에서 수소의 순도는 99% 이상이었고 공급유량이 증가할수록 순도는 감소하였다. 공급유량 15 LPM까지는 완만하게 감소하던 순도가

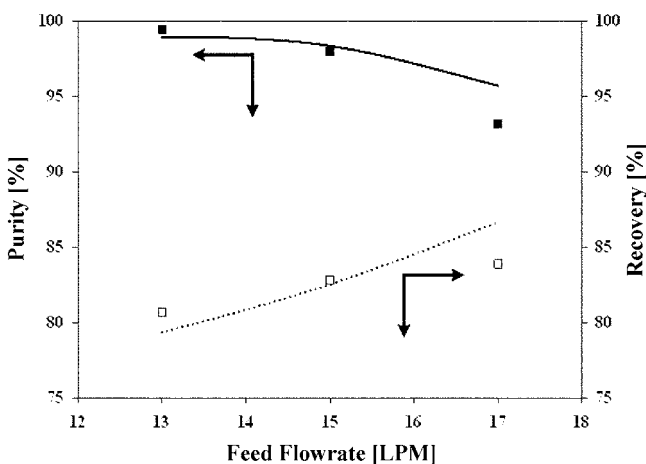


Fig. 17. Effect of feed flowrate on PSA process at 11 atm pressure and 0.1 P/F ratio, binary system; ■ experiment; — simulation.

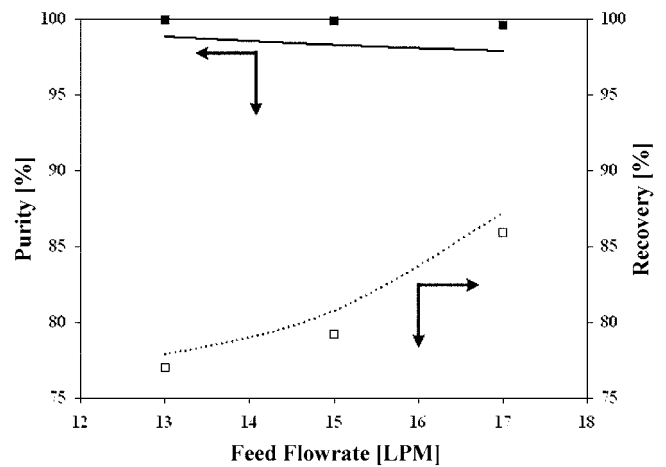


Fig. 18. Effect of feed flowrate on PSA process at 11 atm pressure and 0.1 P/F ratio, ternary system; ■ experiment; — simulation.

17 LPM에서는 급격하게 감소하였다. 그러나 공급유량이 증가하면 반대로 회수율은 증가하였다. 회수율은 모든 유량범위에서 순도에 비해 완만하게 증가하는 것을 볼 수 있다. 그리고 삼성분계에서는 순도의 변화는 완만한 기울기로 감소하였지만 회수율은 큰 유량 범위에서는 급격하게 상승하는 것을 알 수 있었다. 회수율은 공급유량이 클수록 좋은 성능을 나타내었다. 따라서 약흡착질인 아르곤만 포함된 이성분계는 공급유량의 변화에 의한 순도의 영향을 많이 받았다. 반면 아르곤의 혼합기체에 메탄이 추가되면서 공급유량의 변화는 순도보다는 회수율과 밀접한 관계를 가지게 되었다.

4-4-2. 흡착 압력의 영향

흡착 평형량의 차이를 이용하는 평형분리의 경우에는 흡착압력은 공정의 에너지 소모와 연관이 있으므로 경제성의 측면에서 볼 때 최적의 공정압력을 구하는 것이 중요하다. Ruthven 등[15]은 4탑 PSA 공정에서 흡착압력이 18 atm 일 때 가장 적절하다고 하였다. 하지만, 압력균등화단계가 여러 번 있는 4탑 공정에 비해 2탑 PSA 공정에서는 압력균등화단계가 1회이므로 18 atm 이하의 운전조건을 찾았다[23]. 회수율은 압력이 증가함에 따라 감압단계에서 버려지는 기체가 많아지므로 필요 이상의 압력에서는 회수율이 급격히 떨어지게 된다. 회수율을 높이기 위해서는 압력균등화 단계를 많이 포함하면 순도에는 악영향을 미치기 때문에 압력균등화를 최소한으로 축소시켰다. 압력 변화에 따라 공정성능이 어떤 영향을 미치는

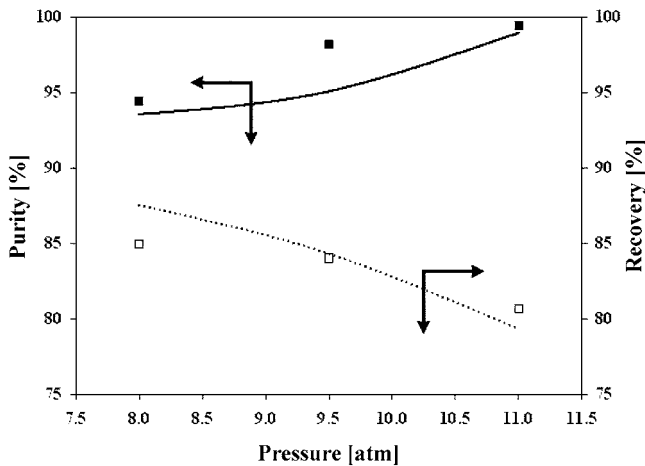


Fig. 19. Effect of adsorption pressure on PSA process at 15 LPM flowrate and 0.1 P/F ratio, binary system; ■ experiment; — simulation.

지를 Fig. 19와 20에 나타내었으며 공정 조건은 Run 4~6으로 하였다. 일반적으로 단위 흡착제에 흡착되는 흡착질의 양이 증가하기 때문에 높은 압력에서 순도는 증가하고 회수율은 감소한다. 하지만, 순도와 회수율 중에서 특징적인 변화를 보이는 것은 없었다. 이것은 약흡착질인 아르곤이 압력에 따른 영향이 적은 것을 알 수 있었다. 삼성분계에서 강흡착질인 메탄의 영향에 의해서 순도보다 회수율이 급격하게 변화하는 것을 확인할 수 있었다. 모든 흡착 압력 범위에서 순도 상승폭이 비슷하지만 회수율은 압력이 증가할수록 큰 기울기로 감소하였다. 이러한 이성분계와 삼성분계의 경향성 차이는 공급유량과 같이 흡착특성이 다른 성분에 따른 차이로 파악된다.

4-4-3. P/F ratio의 영향

실험조건은 Run 7~9와 같이 공급유량과 흡착 압력을 동일하게 해주고 P/F ratio를 변화시켰다. 이성분계와 삼성분계의 경향성 차이는 Fig. 20과 21에서도 발견할 수 있었다. Fig. 21에서 공정 변수의 폭은 전 구간에서 순도와 회수율의 변화는 거의 비슷하였다. 그

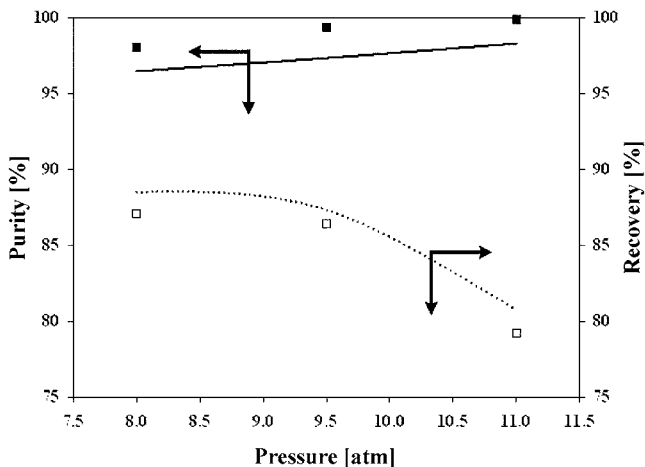


Fig. 20. Effect of adsorption pressure on PSA process at 15 LPM flowrate and 0.1 P/F ratio, ternary system; ■ experiment; — simulation.

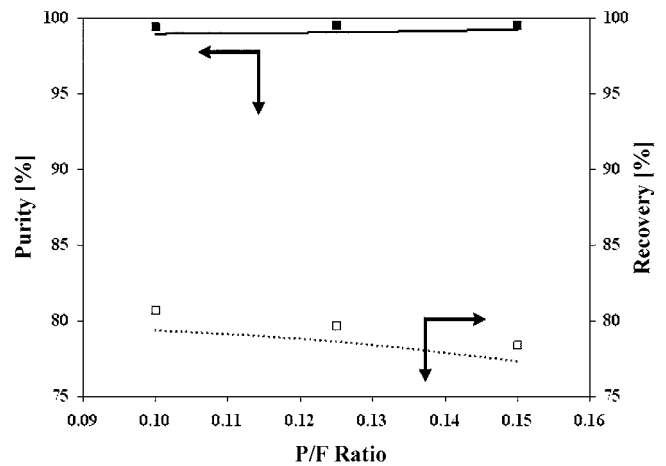


Fig. 21. Effect of P/F ratio on PSA process at 15 LPM flowrate and 11 atm pressure, binary system; ■ experiment; — simulation.

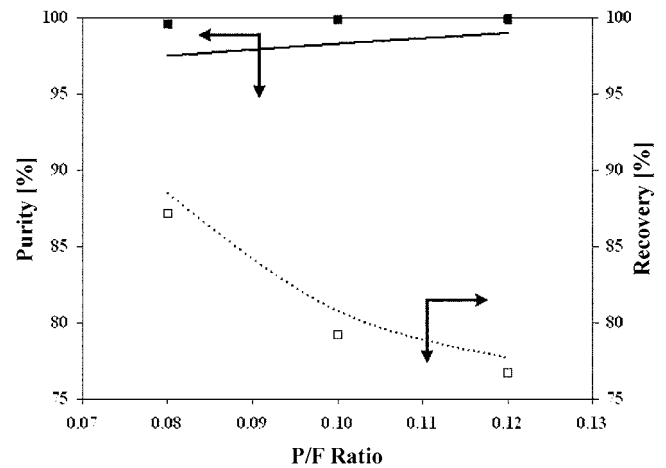


Fig. 22. Effect of P/F ratio on PSA process at 15 LPM flowrate and 11 atm pressure, ternary system; ■ experiment; — simulation.

리나 Fig. 22에서는 비슷한 변화 범위를 공정 변수로 정해주었지만 순도보다 회수율이 급격한 경향성을 나타내었다. P/F ratio가 0.08~0.1로 변화하면 회수율은 10% 가까이 떨어지다가 0.1~0.12의 범위에서는 안정화되어 5% 이내로 변화하였다. 이러한 이유로 인해서 이성분계에서 공정 변수를 공급유량과 흡착압력으로 변화시켜 비교하면, 순도와 회수율 모두 선형적으로 매우 적은 변화폭을 보였다. 그러나 이성분계에서 삼성분계로 성분이 늘어나면서 순도는 비슷한 변화를 보였지만 회수율은 상당한 변화의 폭을 나타내었다. 흡착질의 성분에 의해서 정화되는 정도가 다르기 때문에 회수율의 차이를 보인다. 따라서 흡착질의 성질은 P/F ratio의 결정에 가장 크게 영향을 주게 된다. 2-bed PSA 공정의 경우 감압단계에서 버려지는 기체의 양에 비하여 정화유량의 변화가 상대적으로 커서 정화유량의 변화는 회수율의 변화에 큰 영향을 미친다. 고순도의 수소를 생산하는 대부분의 공정에서 P/F ratio는 0.2이하 범위에서 결정되어진다[8, 25, 31]. 하지만 Rege 등[12]가 실험한 아르곤이 포함된 혼합기체에서 순도를 99% 이상의 생성물을 얻기 위해서 P/F ratio는 0.35이상의 범위가 되어야 했다.

5. 결 론

본 연구에서는 아르곤이 포함된 혼합기체로부터 수소를 분리하기 위해 활성탄을 단일 흡착제로 증진 되어있는 PSA 공정을 이용하였다. 단성분 수소, 메탄 그리고 아르곤의 흡착평형실험을 통한 구한 LRC isotherm 파라미터와 흡착속도식의 LDF model을 이용하여 동특성과 공정실험 결과를 예측하였다. 본 연구에서 사용된 공정은 최소한으로 단순화시켜 고려해줄 변수가 줄어들었고 그만큼 발생할 수 있는 오차를 감소시켰다. 공정해석을 통한 흡착탑 내부의 거동을 살펴본 결과, H₂/Ar에서는 10 cycle 이후에 주기정상상태에 도달하였고 H₂/Ar/CH₄에서는 30 cycle 이후에 주기정상상태에 도달하였다. 주기정상상태에 도달하기까지 탑 내의 농도와 온도 Profile은 공정해석에 주요하게 사용되고, 주기정상상태에 도달하였을 때 생산되는 생성물의 농도는 일정하게 유지된다. 공정 변수를 변화에 따라 공급유량이 감소하거나, 흡착압력 또는 P/F ratio가 증가하면 순도는 증가하지만 반대로 회수율은 감소한다. 적절한 흡착압력 하에서 수소의 순도는 공급기체의 유량에 대한 영향이 가장 컸으며, P/F ratio는 회수율에 영향을 주었다. 삼성분 혼합기체의 동특성과 공정실험에서 메탄보다 아르곤의 흡착특성이 공정조건을 결정하는데 중요한 것을 확인할 수 있었고, 이를 통해서 다성분계에서 생산물의 순도에 영향을 미치는 것은 강흡착질의 흡착성보다는 약흡착질의 흡착성이 더 큰 것으로 사료된다.

그러므로 아르곤이 포함된 혼합기체의 경우는 단일흡착제인 활성탄만으로 수소의 분리가 가능하였고, 아르곤의 흡착성에 의해서 최적의 공정조건이 결정되었다. 또한, 삼성분계는 이성분계에 비해서 공정변수를 변화시켰을 때 순도보다 회수율이 보다 심하게 변화하기 때문에 흡착시간을 120 sec에서 80 sec로 줄여 흡착공정을 안정화시켰다. H₂/Ar/CH₄으로부터 고순도의 수소를 얻기 위해서는 공급유량이 15 LPM, 흡착압력은 11 atm 그리고 P/F ratio는 0.1에서 최적의 공정 조건을 가졌다.

감 사

본 연구는 산업자원부 에너지관리공단과 한국가스공사의 LNG 기술연구소의 지원으로 수행되었습니다.

사용기호

A_w	: cross sectional area [cm ²]
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 [cm ² /s]
D_e	: molecular diffusivity [cm ² /s]
h	: heat transfer coefficient [cal/cm ² ·s·K]
i	: component
k_{1-6}	: loading ratio correlation isotherm model parameter
K	: equilibrium constant, q^*/C_0 Henry's law adsorption equilibrium constant

n	: loading ratio correlation parameter
P	: pressure [atm]
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 [cm ³ /s]
r	: single particle radius [cm]
R	: gas constant [cal/molK]
R_B	: bed radius [cm]
R_p	: particle radius, [cm]
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]

그리스이스 문자

ε	: interparticle void fraction
ε_p	: intraparticle void fraction
ε_t	: total void fraction
ρ_B	: bulk density [cm ³ /g]
ρ_g	: gas density [cm ³ /g]
ρ_p	: particle density [cm ³ /g]
ρ_w	: bed density [cm ³ /g]

참고문헌

- Shin, H. S. and Sub, S. S., "Performance Analysis of a Multi-Bed PSA Process to Simulate a Countercurrent Flow of Adsorbent," *HWAHAK KONGHAK*, **36**(6), 930-936(1998).
- Serbezov, A. and Sotirchos, S. V., "Semianalytical Solution for Multicomponent PSA: Application to PSA Process Design," *Separation and Purification Technology*, **31**(2), 203-223(2003).
- Skarstrom, C. W., "Recovery of Hydrogen from Hydrocarbon Gas Streams," U.S. Patent No. 3,101,261(1963).
- Hoke, R. C., Marsh, W. D., Jerome, B. and Pramuk, F. S. "Hydrogen Purification Process," U.S. Patent No. 3,141,748(1964).
- Stark, T. M., "Gas Separation by Adsorption Process," U.S. Patent No. 3,252,268(1966).
- Batta, L. B., "Selective Adsorption Process," U.S. Patent No. 3,564,816(1971).
- Jee, J. G., Lee, J. W., Kim, M. B., Cho, C. H. and Lee, C. H., "Dynamic Characteristics of Adsorption for H₂/CO and H₂/CH₄ Mixtures in Layer Bed," *HWAHAK KONGHAK*, **37**(5), 706-712 (1999).
- Doong, S. J. and Yang, R. T., "Hydrogen Purification by the Multi-bed Pressure Swing Adsorption Process," *Reactive Polymers, Ion Exchangers, Sorbents*, **6**(1), 7-13(1987).
- Fuderer, A. and Rudelstorfer, E., "Selective Adsorption Process," U.S. Patent No. 3,986,849(1982).

10. 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).
11. Jee, J. G., Kim, M. B. and Lee, C. H., "Pressure Swing Adsorption Processes to Purify Oxygen Using a Carbon Molecular Sieve," *Chemical Engineering Science*, **60**(3), 869-882(2005).
12. Rege, S. U. and Yang, R. T., "Kinetic Separation of Oxygen and Argon Using Molecular Sieve Carbon," *Adsorption*, **6**(1), 15-22 (2000).
13. Miller, G. W., Knaebel, K. S. and Ikels, K. G., "Equilibria of Nitrogen, Oxygen, Argon, and Air in Molecular Sieve 5A," *AICHE J.*, **33**(2), 194-201(1987).
14. Yang, R. T., *Gas Separation by Adsorption Processes*, Butterworth, Boston, MA(1987).
15. Ruthven, D. M., Farooq, S. and Knaebel, K. S., *Pressure Swing Adsorption*, VCH publishers, New York(1994).
16. 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).
17. Ruthven, D. M., *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*, John Wiley & Sons, New York(1984).
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. 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).
21. *Aspen Custom Modeler : Modeling Language Reference Guide*, Aspen Technology Inc., Cambridge(2003).
22. Jeong, B. M., Kang, S. H., Choi, H. W., Lee, C. H., Lee, B. K. and Choi, D. K., "Pure and Binary Mixture Gases Adsorption Equilibria of Hydrogen/Methane/Ethylene on Activated Carbon," *Korean Chem. Eng. Res.*, **43**(3), 371-379(2005).
23. Nam, G. M., Jeong, B. M., Kang, S. H., Lee, C. H., Lee, B. K. and Choi, D. K., "Experiment and Simulation of 2-bed PSA for Hydrogen Separation from H₂/CH₄ Gas Mixture," *Korean Chem. Eng. Res.*, **43**(2), 249-258(2005).
24. Ross, S. and Olivier, J. P., *On Physical Adsorption*, Wiley, New York(1964).
25. Yang, J. Y., Han, S. S., Cho, C. H., Lee, C. H. and Lee, H. J., "Bulk Separation of Hydrogen Mixture by a One-Column PSA Process," *Separations Technology*, **5**(4), 239-249(1995).
26. Choi, B. U., Hong, S. C., Choi, D. K., Lee, B. G., Beak, Y. S. and Lee, C. H., "Experimental and Theoretical study of H₂ Separation Using PSA Process," *Trans. of the Korean Hydrogen Energy Society*, **14**(1), 81-95(2003).
27. 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).
28. Yang, J. Y., Cho, C. H., Baek, K. H. and Lee, C. H., "Comparison of One-bed and Two-bed H₂ PSA Using Zeolite 5A," *HWAHAK KONGHAK*, **35**(4), 545-551(1997).
29. Kvamsdal, H. M. and Hertzberg, T., "Optimization of PSA Systems - Studies on Cyclic Steady State Convergence," *Computers Chem. Engng.*, **21**(8), 819-832(1997).
30. 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).
31. 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).