

배기스로부터 에틸렌 회수를 위한 활성탄과 CMS 흡착탑의 흡착거동 특성

윤기용* · 전필립* · 우은지* · HyungwoongAhn** · 이창하*†

*연세대학교 화공생명공학과
120-749 서울시 서대문구 연세로 50
**Institute for Materials and Processes

University of Edinburgh, UK
(2011년 10월 11일 접수, 2011년 12월 11일 채택)

Adsorption Dynamics of Activated Carbon and Carbon Molecular Sieve Beds for Ethylene Recovery

Ki-Yong Yoon*, Phillip Jun*, En-ji Woo*, HyungwoongAhn** and Chang-Ha Lee*†

*Department of Chemical and Biomolecular Engineering, Yonsei University, 50 Yonsei-ro, Seodaemun-gu, Seoul 120-749, Korea

**Institute for Materials and Processes, University of Edinburgh, UK

(Received 11 October 2011; accepted 11 December 2011)

요 약

FCC 연료가스로부터 에틸렌 회수를 위한 흡착공정을 개발을 위하여 활성탄(AC)과 탄소분자체(CMS)로 충전된 흡착탑의 흡착 동특성을 비교하였다. FCC 연료가스로는 6성분(CH₄/C₂H₄/C₂H₆/C₃H₆/N₂/H₂, 32:15:14:2:12:25 vol.%) 혼합가스를 이용하였으며, 흡착탑의 흡착 및 탈착과 실험을 실시하였다. 활성탄 흡착탑의 경우 파과는 H₂<N₂<CH₄<C₂H₄<C₂H₆ 순서로 나왔으며, CMS 흡착탑의 경우는 H₂<CH₄<N₂<C₂H₆<C₂H₄ 순서를 보였다. CMS 흡착탑은 활성탄 흡착탑보다 성능이 나쁘나, 속도분리의 특성으로 CH₄와 N₂뿐만 아니라 활성탄에서 제거하기 어려운 C₂H₆ 이상의 성분들을 흡착단계에서 제거할 수 있다. 흡착탑의 재생은 감압과정만으로는 두 흡착제 충전탑에서 충분히 재생되기 어려우며, 진공재생이 필요하다. 따라서 CMS를 이용하는 흡착공정은 전처리 공정으로 설계하고, 활성탄을 이용하는 흡착공정을 주요 분리기로 설계하는 압력진공순환식 흡착공정(PVSA)이 에틸렌 회수에 제안될 수 있다.

Abstract – The adsorption dynamics of activated carbon (AC) and carbon molecular sieve (CMS) beds were studied to recover ethylene from FCC fuel gas. In this study, the FCC fuel gas used consisted of six-component mixture (CH₄/C₂H₄/C₂H₆/C₃H₆/N₂/H₂, 32:15:14:2:12:25 vol.%). And the breakthrough experiments of adsorption and desorption were carried out. The breakthrough sequence in the AC bed was H₂<N₂<CH₄<C₂H₄<C₂H₆ while the sequence in the CMS bed was H₂<CH₄<N₂<C₂H₆<C₂H₄. The separation performance of the CMS bed during the adsorption step was lower than that of the AC bed. However, due to the characteristics of kinetic separation, the CMS bed could remove CH₄/N₂ as well as the molecules that are larger than C₂H₆, which was not easy to be done by the AC bed. Since it was hard to regenerate the adsorption bed by simple depressurization, vacuum regeneration should be adopted. As a result, the pressure vacuum swing adsorption (PVSA) process, consisting of CMS pretreatment process and AC main process, was suggested to recover ethylene efficiently.

Key words: Ethylene Recovery, Activated Carbon, Carbon Molecular Sieve, Pressure Vacuum Swing Adsorption

1. 서 론

에틸렌은 석유화학공업의 가장 기본적인 물질로서 주로 많은 유용한 물질, 즉 합성섬유·합성수지·합성도료 등의 생산을 위한 중간체 제조에 사용된다. 따라서 석유화학공업의 기간을 이루기 때문에 합성유기화학공업에서 극히 중요한 물질이다[1]. 석유화학산업에서 공

정을 통해 대량으로 생산되는 에틸렌뿐만 아니라 공정에서 부가적으로 발생하는 에틸렌 함유 배기스로부터 에틸렌을 효율적으로 회수할 수 있다면 전체 공정의 효율 향상뿐만 아니라 공정 탄소배출도 감소시킬 수 있다.

FCC는 석유 정제에서 가장 중요한 공정중 하나로 부산물인 FCC 연료가스(fuel gas)에 많은 양의 저분자올레핀(light olefin)이 함유되어 있어 그 올레핀의 효율적인 회수에 대한 수요가 높다. FCC 연료가스에는 약 13~20mol%의 에틸렌뿐만 아니라 단순기체(H₂, N₂, CO)가 약 30~35mol%와 CH₄도 30mol% 이상이 포함되어 있다[1]. 이러

† To whom correspondence should be addressed.
E-mail: leech@yonsei.ac.kr

*이 논문은 한국에너지기술연구원 조순행 박사의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

한 기체 혼합물로부터 저분자 올레핀을 회수하기 위해서 기존에는 심냉증류법(cryogenic distillation)을 이용해 단순기체를 제거한 뒤 저분자올레핀을 분획하기 위하여 demethanizer 및 deethanizer를 적용하는 공정을 운전해왔다[2]. 그러나 심냉증류와 demethanizer 공정은 가혹 온도 조건(일반적으로 -130°C 이하)과 함께 압력을 30 atm 이상 적용하고 있고[3], deethanizer의 경우 저온 및 고압을 적용하여 splitter를 통해 에틸렌을 회수한다[4]. 따라서 FCC 연료가스에 함유되어 있는 에틸렌을 회수하는 공정은 다단계로 구성되어 초기 투자비가 많을 뿐만 아니라 냉동 과정에 많은 에너지를 필요로 한다. 특히 단순기체의 비율이 높을 경우 이를 제거하기 위한 액화공정심냉증류에 많은 에너지가 필요해 공정 단가가 매우 높다[2,3].

또한, Naphtha cracker 배가스와 달리 FCC 또는 Coker의 배가스에는 다량의 NO가 함유되어 있는데 Light gas 분리용 심냉공정의 운전조건인 -100°C 이하에서는 이 NO가 불포화 H/C 또는 암모니아와 반응하여 심냉기 내에 NOx gum가 축적된다. 이러한 NOx gum은 세척을 위해 심냉기를 개봉할 때 상온에서 폭발할 수 있기 때문에 안전성에 대한 고려가 필요하다[5]. 따라서 여러 제약조건에 따라 에너지 소모가 적고, NOx gum 발생 위험이 없으며, 에틸렌 회수 효율까지 높일 수 있는 대체 공정의 개발이 필요하다.

Demethanizing 흡수기술이 그 대안으로 제안되고 있으나, 흡수공정은 흡수제 손실, 고압 운전조건, 흡수제 재생 공정의 필요성 등의 이유로 단가가 낮지 않고 에틸렌 농축의 한계의 단점이 있어 이 또한 적절하지 않다.

반면 흡착은 상의 전이 없이 상온에서 선택적 흡착에 의해 분리되는 공정으로 FCC 연료가스의 NO를 포함한 단순기체들을 제거한다면, NOx gum 축적에 의한 폭발위험 없이 에너지 소모가 현저히 적게 에틸렌을 회수할 수 있을 것으로 기대된다. 이러한 CH_4 를 포함한 단순기체가 FCC 연료가스에서 제거되는 경우 저분자올레핀의 농도를 현재의 2.5배 이상으로 농축할 수 있으며, 처리된 기체에는 약 50 mol% 이상의 고순도 에틸렌을 얻게 될 수 있다.

이러한 흡착분리법을 이용한 공정 중에 압력순환식 흡착공정(PSA)은 다단계의 주기적 운전을 통해 혼합물을 분리하여 연속적으로 생산할 수 있으며, 흡착제의 개발과 그 공정들의 개선으로 인해 최근에 각광받고 있는 공정이다[6-9]. 이 PSA의 적절한 설계를 위해서는 흡착탑의 효과와 실험을 통해 활용하고 있는 흡착제 및 흡착탑의 성능평가가 필요하다[10-12]. 이를 통해 다단의 흡착탑을 사용하는 PSA 공정에 대한 운전조건을 설계할 수 있다.

본 논문에서는 FCC 연료가스로부터 에틸렌 회수를 위하여 활성탄(AC)과 탄소분자체(CMS)로 충전된 흡착탑의 성능을 비교하였다. FCC 연료가스로는 6성분($\text{CH}_4/\text{C}_2\text{H}_4/\text{C}_2\text{H}_6/\text{C}_3\text{H}_6/\text{N}_2/\text{H}_2$, 32:15:14:2:12:25 vol.%) 혼합가스를 이용하였으며, 흡착탑의 흡착 및 탈착과 실험을 실시하였다.

2. 실험장치 및 방법

2.1. 흡착제 및 흡착질

본 연구에서는 활성탄(AC)과 탄소분자체(CMS)를 사용하였다. 활성탄은 표면에 흡착 선택도를 통한 분리에 많이 활용되어 평형분리의 개념의 공정에 사용되고 있으며, CMS의 경우는 기공이 3-5Å 정도로 조절되어 있어 흡착질의 기공 통과 속도차이에 의한 속도분리 개념으로 공정에 활용되고 있다[13-15]. 본 연구에서 사용된 AC는

Table 1. Characteristics of adsorbents

Adsorbent	AC	CMS
Type	Granular	Pellet
Pellet density [g/cm^3]	0.85	0.9
Bed density [g/cm^3]	0.482	0.633
External void fraction [-]	0.433	0.502
Total void fraction [-]	0.78	0.651
Average pellet size [mm]	1.57	0.2~0.3
Heat capacity [$\text{cal}/\text{g}\cdot\text{K}$]	0.25	0.25
Pore size [Å]	8.71	3~4
Pore volume [cm^3/g]	0.4598	-
Surface area [m^2/g]	1025.17	-

무정형 입자로 평균 입자 크기는 0.157 cm이었으며, CMS는 pellet 형태로 평균 크기는 0.2~0.3 cm이다. 두가지 흡착제 모두 150°C 의 진공오븐에서 12시간 이상 활성화시킨 후 사용하였다. 두 흡착제의 상세한 특성은 Table 1에 나타내었다.

2-2. 실험장치

본 연구의 과과실험 장치의 개요도는 Fig. 1에 나타내었다. 과과실험을 위해 흡착탑은 길이 100 cm, 내경 3.50 cm의 stainless관으로 제작하였고, 흐름라인은 1/4in. stainless관을 사용하였다. 실험중 흡착탑으로부터 미세입자의 유출을 방지하기 위하여 탑의 상단과 하단에 glass wool과 미세철망을 압축시켜 설치하였다. 기체흐름을 조절하기 위한 솔레노이드 밸브를 적절한 위치에 설치하였으며, 컴퓨터를 통한 자동제어가 이루어지도록 하였다.

흡착탑내의 온도를 측정하기 위해 흡착탑의 공급단에서부터 10, 50, 80 cm 지점에 RTD(residence thermal detector, Pt 100 Ω)를 설치하였으며, 탑의 상단과 하단에 압력계를 설치하였다. 과과 중에 일정한 유량으로 혼합기체를 공급하기 위해 유량조절계(MFC: mass flow controller)를 공급단 부근에, 그리고 탑내 압력을 일정하게 유지시키기 위해 전기적 압력 조절계(electric back pressure regulator)를 탑의 생성단에 설치하였다. 이상의 모든 온도, 압력, 유량 등은 컴퓨터를 통해 시간에 따라 저장되도록 하였다. 유량계의 배출부에 check valve를 설치하여 흐름의 역류를 막았으며, wet gas meter를 통해 흡

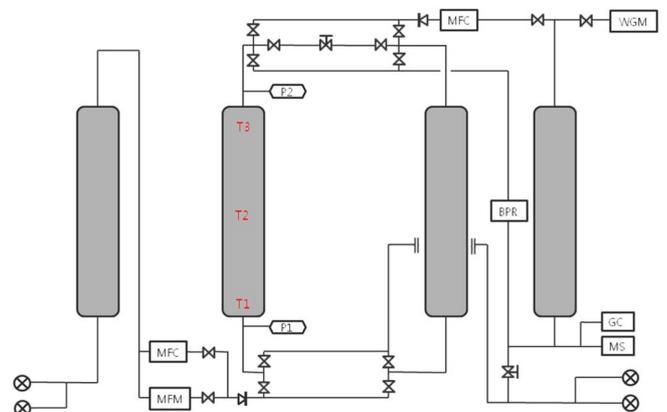


Fig. 1. Schematic diagram for breakthrough experiments (MFC: Mass Flow Controller MFM: Mass Flow Meter PT (P1, P2): Pressure Transducer BPR: Back Pressure Regulator RTD (T1, T2, T3): Resistance Temperature Detector GC: Gas Chromatography WGM: Wet Gas Meter MS: Mass Spectrometer).

착탑을 통과하는 흐름의 총량을 확인하였다.

배출부 끝단의 기체 조성은 시료채취구로부터 mass spectrometer (Balzers Quadstar™ 421)를 사용하여 일정시간 간격으로 분석하였다. 조작조건은 상온(26±1 °C)에서 흡착압력을 4 atm, 공급유량을 4LSTP(Literat standard temperature and pressure)/min로 설정하였다.

2-3. 실험방법

활성화된 흡착제를 흡착탑에 충전한 후 원하는 실험 압력에서 수소(99.9999%)를 흘려 보내면서 실험 유속과 압력을 조절하였다. 그 후 진공펌프를 사용하여 흡착탑 내의 수소와 함께 불순물을 제거하였다. 연료가스인 6성분(CH₄/C₂H₄/C₂H₆/C₃H₆/N₂/H₂,32:15:14:2:12:25 vol.%) 혼합가스를 공급하여 원하는 압력까지 가압한 후 압력이 도달하면 밸브를 열어 파과실험을 실시하였다.

3. 결 과

3-1. 활성탄 흡착탑의파과 특성

3-1-1. 활성탄 흡착탑의농도 파과 특성

Fig. 2에 활성탄충진탑에 대한 6성분(CH₄/C₂H₄/C₂H₆/C₃H₆/N₂/H₂, 32:15:14:2:12:25 vol.%)의 흡착파과 농도그래프를 나타내었다. C₂H₄와 N₂의 경우에는 분자량이 동일하기 때문에 mass spectrometer가 두 물질에 대하여 결합된 결과를 주고 있으며, 특히 이러한 경우 mass spectrometer 결과의 정확도는 조금 떨어지게 된다. 본 연구에서는 C₂H₄의 농도를 확인하기 위하여 파과기체를 GC로 따로 분석하였으며 mass spectrometer의 결과와의 차이 값을 이용하여 C₂H₄와 N₂의 농도 그래프를 나타내었다.

본 실험에서는 6성분 가스로 압력을 가한 후 파과 실험을 실시하였기 때문에 초기에 순수한 수소가 생산되기보다는 H₂의 파과 농도 곡선 형태를 보여주고 있다. 또한 활성탄에 약 흡착질인 N₂도 초기에 불순물로 나오고 있는 것을 볼 수 있다. N₂는 강흡착질에 의해 두 번의 roll-up을 보여 주고 있다. 약 500초 일어나는 첫번째 N₂의 파과로 인하여 H₂의 파과 농도는 급격히 감소하며, 약 800초에 일어나는 두번째 N₂의 roll-up은 CH₄의 파과와 동시에 일어나 H₂의 파과 농도는 공급기체 수준으로 감소하게 된다. 따라서 H₂ 생산의 관점에

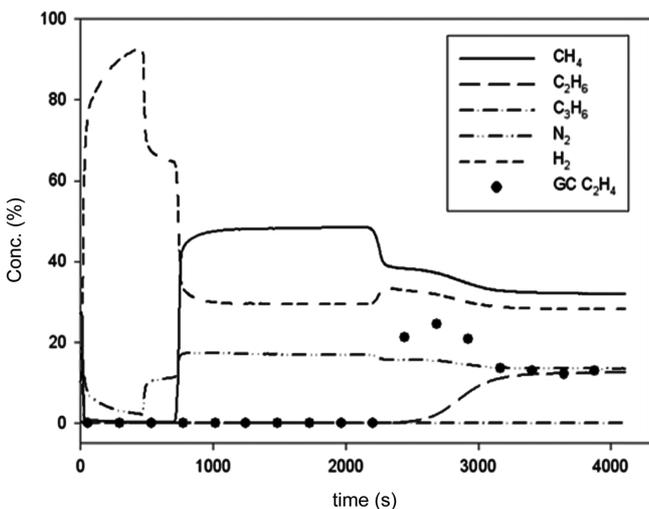


Fig. 2. Breakthrough curves of FCC fuel gas in activated carbon bed under 4 atm and 4 LSTP/min feed flow rate.

서는 약 흡착질인 N₂가 PSA 공정의 주요 불순물로 작용할 것을 예상할 수 있다. 또한 CH₄의 경우는 roll-up 현상이 C₂-C₃ 파과에 의하여 일어나게 된다. 특히 C₂H₄의 파과가 일어나는 약 2,200초에서 약한 roll-up 현상을 볼 수 있으며, 이 시간대에 H₂와 N₂는 흡착량이 미약함에도 불구하고, 강흡착질에 의한 미세한 roll-up을 보여주고 있다. C₂H₄의 경우는 C₂H₆의 파과에 의하여 roll-up 현상을 보여주고 있으며, C₂H₆의 파과가 종료되는 시점에 다른 성분들의 농도도 공급 가스 농도 수준에 도달하게 된다. 반면 C₃H₆의 경우 강흡착질로 작용되며 농도도 2 vol.%의 수준이기 때문에 4,000초까지도 파과가 일어나고 있지 않다. 따라서 활성탄 흡착탑에 C₃H₆가 포화되기까지는 매우 긴 시간이 필요함을 알 수 있다.

Fig. 3는 흡착탑의 유속조절을 통해 압력강하(blowdown) 단계에 의한탈착 현상을 나타내고 있다. 탑 내에 남아 있는 수소는 매우 빨리 배출되어 N₂와 CH₄은 탈착하는 동안 유사한 농도를 유지하면서 배출되고 있다. 반면 C₂H₄는 초기 탈착이 지연되다가 압력이 낮아지면서 농도가 증가함을 볼 수 있다. 또한 최종적으로는 C₂H₆의 최종 탈착농도가 유사한 약 35% 수준에 도달함을 알 수 있다. 반면 C₂H₆는 농도가 낮아 흡착량이 작았으며 동시에 흡착된 경우도 압력 강하만으로는 충분히 탈착되지 않음을 보여주고 있다.

3-1-2. 활성탄 흡착탑의 온도 파과 특성

상기에서 볼 수 있듯이 공급가스 혼합물에 같은 분자량의 성분이 섞여 있어 mass spectrometer 분석의 간섭 영향으로 농도파과곡선의 정확도가 조금 떨어지는 것을 볼 수 있다. 흡착탑의 흡착 특성은 농도 파과 특성만이 아니라 흡착탑 내부의 온도 특성을 통해서도 파악할 수 있다[16,17]. 이는 흡착은 발열반응이며, 탈착은 흡열반응이기 때문이다. 따라서 본 연구에서는 활성탄 흡착탑의 흡탈착동 특성을 흡착탑 내부에 설치한 3개의 RTD를 통하여 분석하였다.

Fig. 4는 탑의 하단부분으로부터 10, 50, 80 cm에 위치해 있는 RTD로부터 시간에 따른 흡착탑 내부의 온도의 변화 나타내고 있다. 초기 강흡착질로 인하여 급격한 온도 상승을 보이고 있으며, 최대 53 °C까지 흡착열로 인하여 온도가 올라가고 있다. 또한 열전달로 인해 탑 내 온도가 서서히 감소하는 tailing 현상을 보여주고 있다. 흡착이 진행되면서 각 흡착질간에 MTZ(mass transfer zone)가 분리되면서 3개의 온도 상승 곡선을 볼 수 있으며, 그 간격이 흡착의 진행에

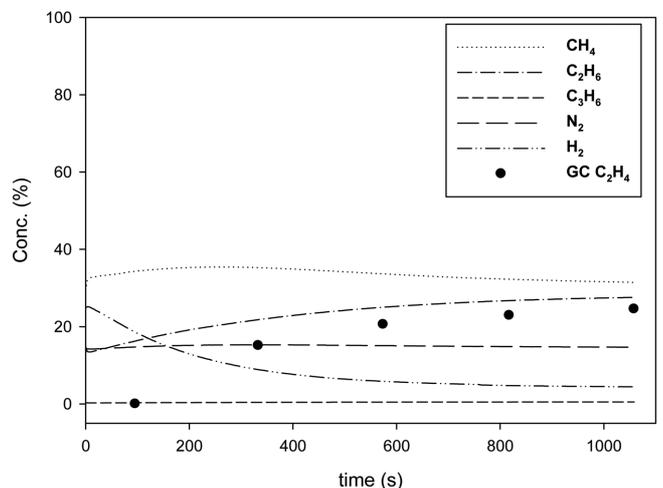


Fig. 3. Concentration profiles during blow-down step (depressurization) in activated carbon bed.

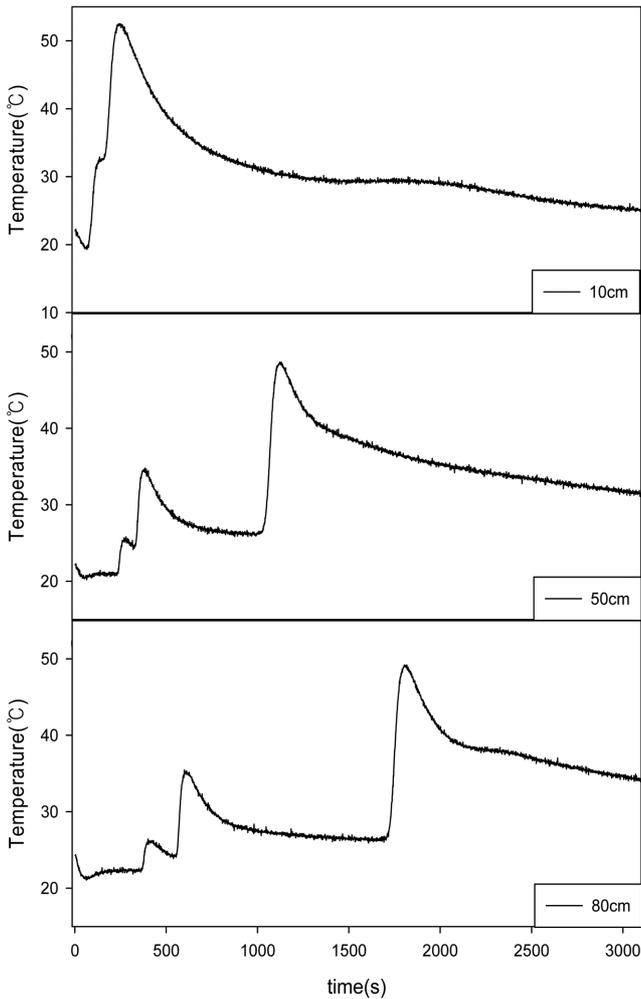


Fig. 4. Temperature profiles in an activated carbon bed during adsorption step under 4 atm and 4 LSTP/min feed flow rate.

따라 길어지고 있음을 알 수 있다. Fig. 3에서 알 수 있듯이 초기 급격한 두개의 온도 상승 곡선은 N_2 와 CH_4 에 의한 것이고 후반의 높은 온도 상승 곡선은 C_2 - C_3 의 강흡착에 의한 것임을 알 수 있다.

Fig. 2에 나타낸 감압에 의한 탈착에서 온도 곡선은 Fig. 5에 나타내었다. 감압 흐름 방향은 파과와 반대로 이루어지기 때문에 탑의 80 cm 부근에서의 온도 강하가 가장 컸다. 그러나 탑의 공급부에 가까워질수록 온도의 변화는 미약함을 알 수 있다. 최종적으로는 탑 전체의 온도 변화는 $10^\circ C$ 이하로 Fig. 4의 흡착온도 변화보다 미약함을 알 수 있다. 이는 흡착된 강흡착질들이 감압만으로는 탈착이 완전히 일어나지 않는 것을 의미하며, 또한 탑 생산부에서 탈착된 강흡착질이 탑의 하단으로 이동하면서 재흡착되어 흡착열과 탈착열이 서로 상쇄되어 일어나는 현상이다. 따라서 감압에 의한 흡착탑의 재생은 어려움을 알 수 있다.

본 연구에서는 흡착 공정 구성시활성탄 흡착탑의 재생온전조건을 파악하기 위하여 다양한 재생법을 적용하였다. 진공재생(2 hr), 감압 재생, 생산물 세정재생을 적용한 후 재생된 흡착탑에 대한 흡착과파를 실시함으로써 흡착성능의 회복 정도를 온도 파과곡선으로 Fig. 6~9에 나타내었다.

Fig. 6은 감압과정을 실시한 흡착탑에서 재과파 실험을 통한 파과 곡선을 보여주고 있다. 그림에서 볼 수 있듯이 감압단계에서 탑의 공

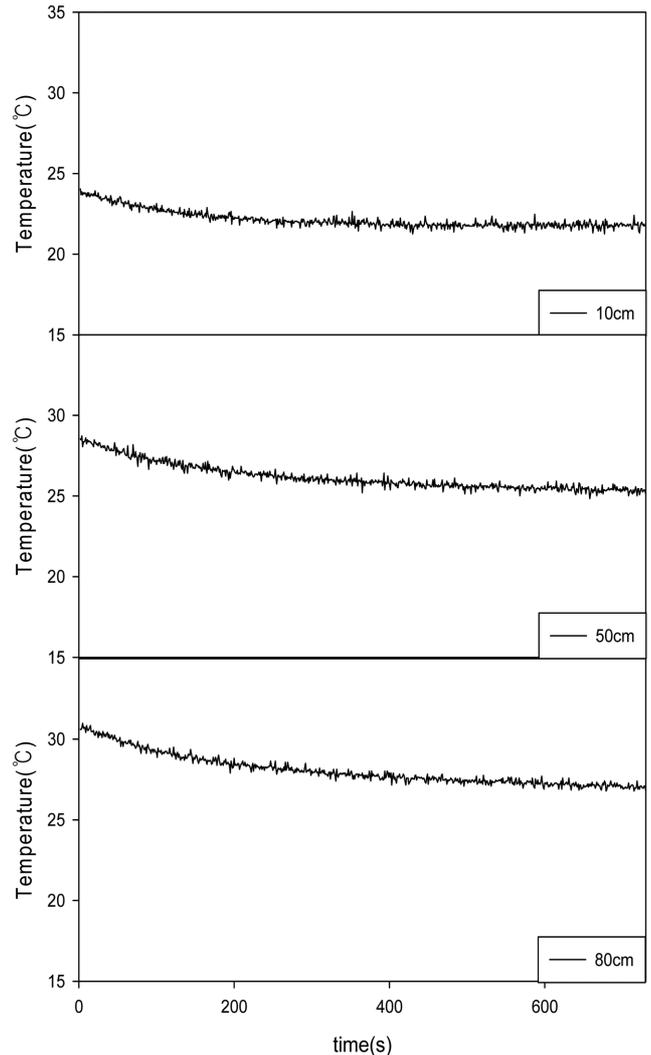


Fig. 5. Temperature profiles in an activated carbon bed during blow-down step.

급부에 재흡착된 흡착질들이 새로 공급되는 연료가스로 인해 탈착이 일어나고 이로 인해 온도 저하가 일어나고 있다. 그후 시간이 지남에 따라 흡착에 의해 온도가 상승함을 알 수 있다. 반면 흡착탑의 중간 부분과 생산부의 온도 파과곡선은 기존에 흡착되어 있는 흡착질과 새로 공급되는 흡착질들간의 흡탈착이 반복되어 온도의 증감이 반복되고 있다. Fig. 4의 새 활성탄 흡착탑과 달리 온도의 파과가 일찍 일어나고 온도 peak의 간격이 매우 짧으며, 특히 두개의 온도 peak만이 보이고 있다. 이를 통해, 감압을 통한 재생의 경우 재생율이 매우 낮아 재흡착시 분리 성능이 감소할 것을 예상할 수 있다.

반면 진공재생(2hr)을 적용한 후의 흡착과파 실험에 있어서 온도 파과 곡선은 Fig. 7에서 볼 수 있듯이 Fig. 4의 새 활성탄 흡착탑과 거의 유사한 형태를 보여주고 있다. 이 경우에도 온도 파과는 상대적으로 일찍 일어나고 있으며, 온도의 상승 폭을 고려할 때 상대적으로 적은 양의 흡착이 일어나고 있음을 알 수 있다. 반면 감압재생을 적용한 경우보다는 진공을 통한 탈착은 상당히 재생효율을 보여 감압 재생에 비해서는 흡착탑의 성능 회복이 매우 높았다.

상기의 진공재생 후 흡착과파를 실시한 흡착탑에 감압 재생을 다시 적용한 후 흡착과파를 재 실시하였다. Fig. 8에 나타내었듯이 온

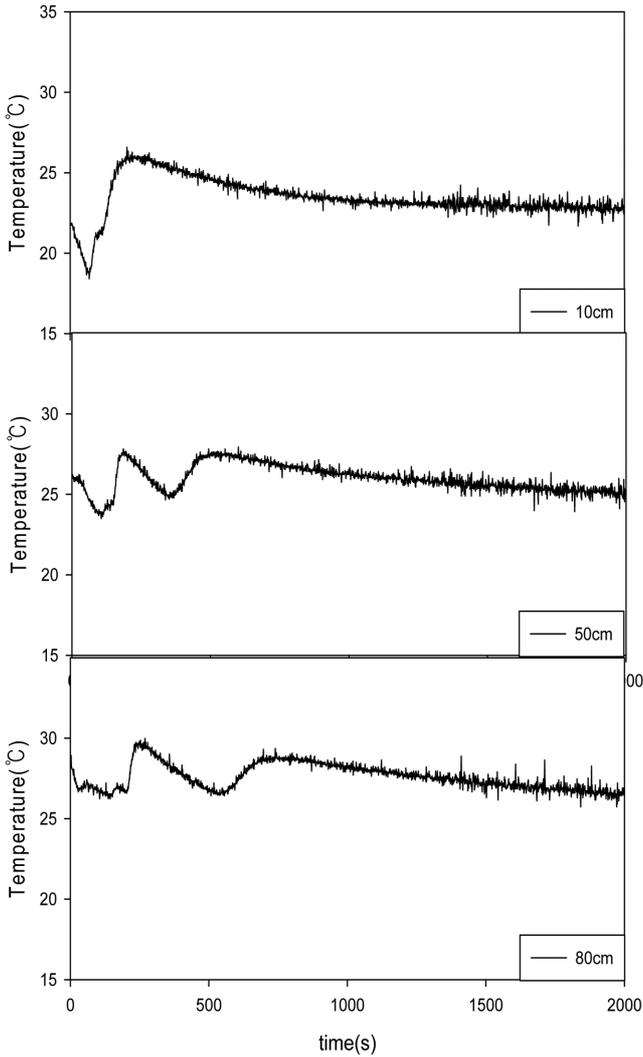


Fig. 6. Temperature profiles in an activated carbon bed during adsorption step under 4 atmand 4 LSTP/min feed flow rate after blow-down step.

도 파과곡선의 결과는 첫 감압재생 후 파과를 실시한 Fig. 6 유사한 형태를 보여주고 있다. 그러나 온도 파과곡선의 온도 증감율을 고려할 때 감압재생만으로는 강흡착질들이 흡착탑에 누적되어 흡착능이 보다 감소하기 때문이다. 또한 흡착탑을 C₂H₄로 세정한 후 흡착을 실시한 흡착탑의 온도 파과곡선을 Fig. 9에 나타내었다. 세정 단계로 인하여 흡착탑과 흡착제간의 공간에 남아 있던 다른 흡착질들은 탈착으로 제거될 수 있다. 공급부의 경우 감압재생된 탑과 유사한 온도 파과곡선을 보여준다. 이는 감압재생에서는 감압에 따라 강흡착질들이 탑의 공급부로 이동한 상태이기 때문이다. 반면 흡착탑의 중반 이후의 초기 온도 파과곡선은 감압재생탑의 온도 파과곡선과 유사한 형태를 보이고 있으나, 후반 시간대에는 완만한 온도 감소 이후 다시 완만한 온도 상승을 보인다. 이는 세정단계에서 공급된 C₂H₄이 흡착탑 전체에 흡착되어 있어 보다 강흡착질의(C₂H₆와 C₃H₆) 흡착에 따른 탈착현상 때문이며, 그후에는 이러한 강흡착질들의 흡착을 따라서 완만한 온도 증가를 보이고 있다.

3-2. 탄소분자체 흡착탑의 파과 특성

3-2-1. 탄소분자체 흡착탑의 농도 파과 특성

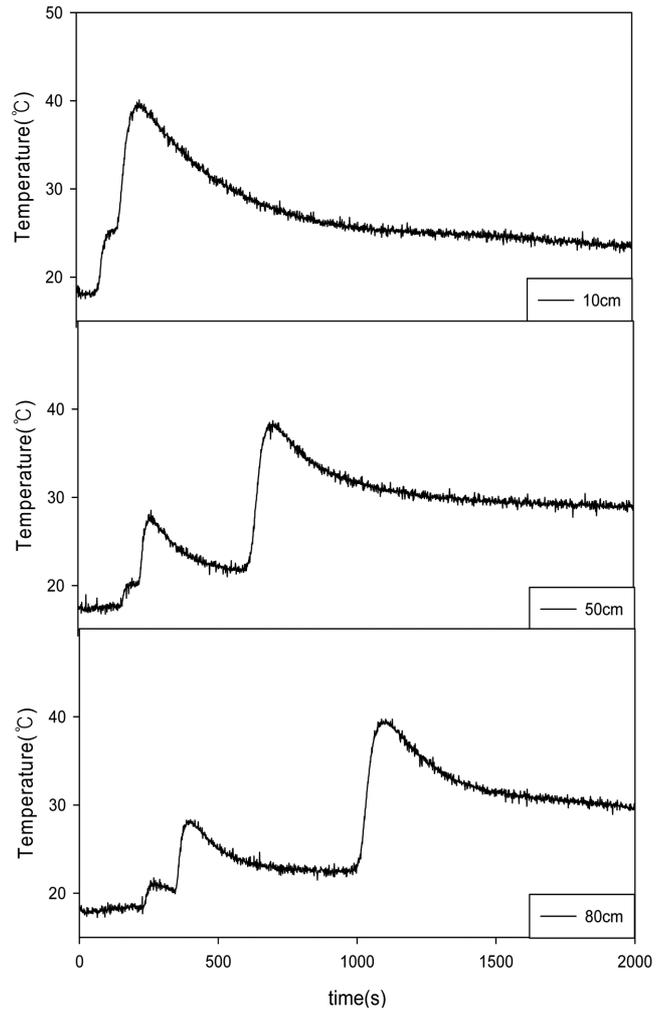


Fig. 7. Temperature profiles in an activated carbon bed during adsorption step under 4 atm and 4 LSTP/min feed flow rate after vacuum regeneration for 2 hr.

활성탄 흡착탑과 마찬가지로 CMS로 충전된 흡착탑에 대한 FCC 6성분 연료가스의 흡착파과를 실시하였다. 이에 대한 농도 파과곡선을 Fig. 10에 나타내었다. 그림에서 볼 수 있듯이 100초 이내에 거의 모든 구성성분의 파과가 진행되었으며, 활성탄 흡착탑과 달리 구성성분의 roll-up 현상이 보이지 않았다.

가장 먼저 파과되어 나온 것은 CH₄이며, 그 뒤를 이어 N₂, C₂H₆, C₂H₄가 파과되어 나오고 있다. CMS의 경우 흡착제와 흡착질간의 친화도도 중요한 역할을 하지만, 분자가 기공을 통과하는 속도도 매우 중요한 역할을 하는 것으로 알려져 있다. 특히 tetrahedral 구조를 가지고 있는 CH₄는 CMS와 흡착 친화도는 있으나, 기공을 통과하는데 어려움이 있어 흡착이 거의 되지 않는 파과개형을 보인다[15]. 또한 N₂의 경우는 분자의 크기가 크고, 또한 흡착 친화도가 탄소계열에 비해 낮아 일찍 파과된다. C₂H₆의 경우 CH₄과 유사한 이유로 인해 C₂H₄보다 CMS의 기공을 통과하기 어렵기 때문에 보다 일찍 파과되는 결과를 보인다. 따라서 CMS의 경우 C₂H₄ 회수 관점에서 보면 다른 성분들을 흡착단계에서 흡착속도 차이로 제거할 수 있는 가능성을 보여주고 있다. 반면 roll-up 현상을 보이지 못하는 것은 흡착속도 차이로 인하여 흡착력 차이에 의한 흡착질들의 탈착 현상이 상대적으로 미비하다는 것을 나타낸다.

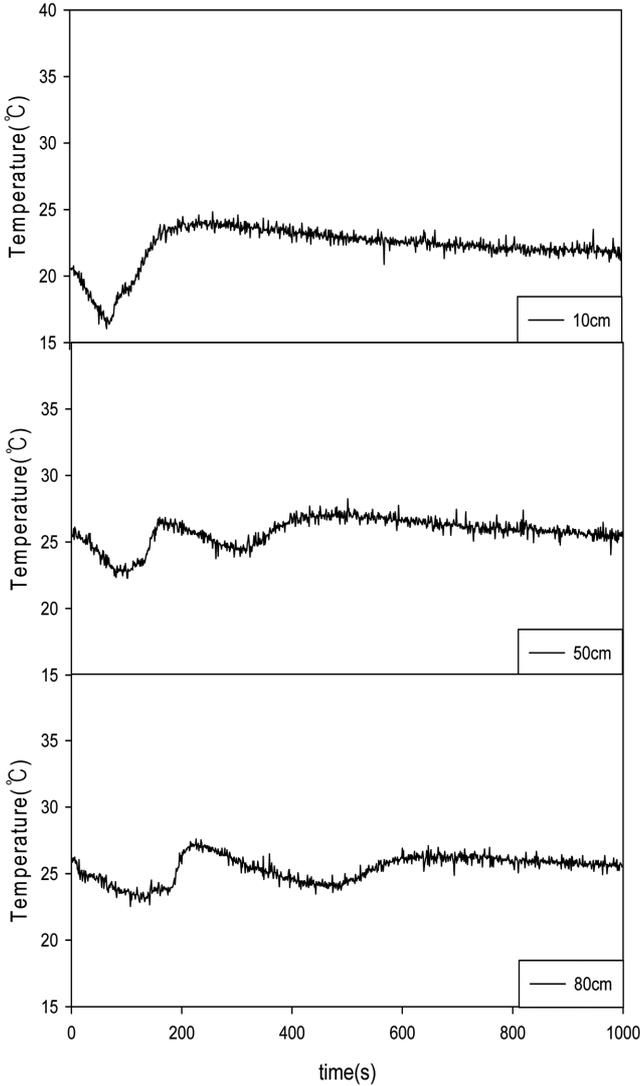


Fig. 8. Temperature profiles in an activated carbon bed during adsorption step under 4 atm and 4 LSTP/min feed flow rate after re-blow-down step.

Fig. 11은 감압단계의 농도 파과 곡선을 보여주고 있다. 다른 성분들과 달리 C₂H₄는 탈착이 늦게 이루어지고 있으며, 시간이 지남에 따라 농도가 증가함을 보인다. 이는 기공 속으로 흡착된 C₂H₄이 기공을 통해 탈착되는데 시간이 필요하기 때문이다. 반면 Fig. 3의 활성탄 흡착탑의 감압탈착과 비교할 때, 적은 흡착량으로 인해 C₂H₄의 감압 탈착농도는 16% 정도로 공급가스보다 농축이 잘되지 않음을 알 수 있었다.

3-2-2. 탄소분자체흡착탑의 온도 파과 특성

Fig. 12는 CMS 흡착탑에서의 흡착과파시 발생하는 흡착탑의 온도 파과곡선을 보여주고 있다. Fig. 4에서 보여준 활성탄 흡착탑의 온도 변화와 달리 C₂H₄가 흡착되기 시작하는 100초 전후로 온도가 증가하기 시작하고 있으며, 이는 C₂H₄이 기공을 통과하면서 흡착되는 현상이 주를 이루고 있다는 것을 알 수 있다. 반면 활성탄과 달리 온도 peak가 보이지 않으며, 흡착탑 후단이 경우 온도 변화가 매우 완만하게 변화하는 것을 알 수 있다. 이는 전체적으로 CMS에서는 흡착질 간의 흡착 차이가 크지 않으며, 흡착 또한 매우 느리게 일어나고 있기 때문이다.

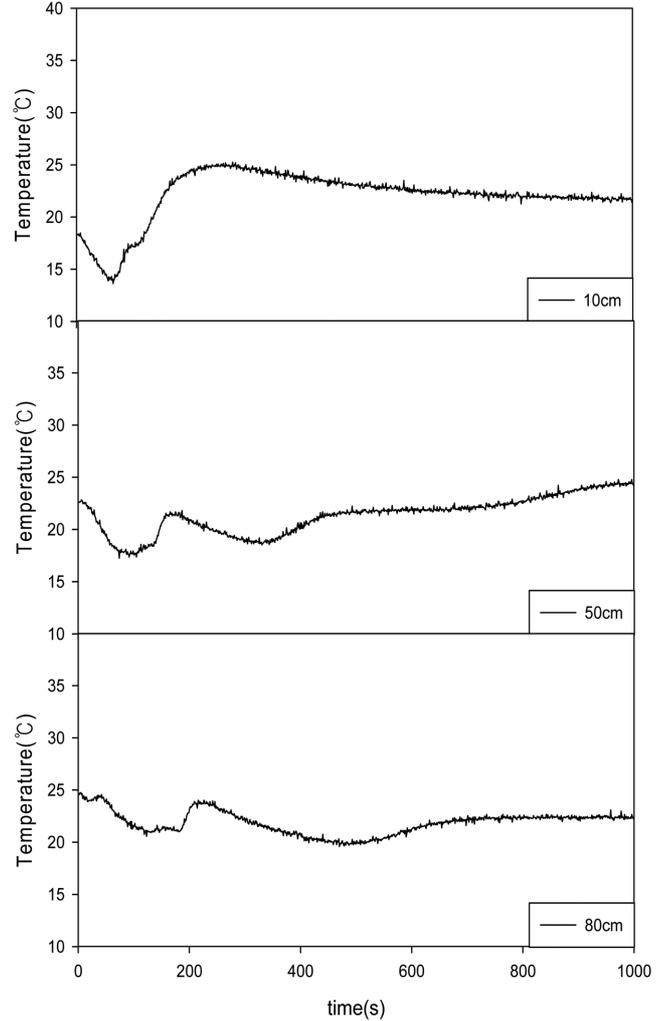


Fig. 9. Temperature profiles in an activated carbon bed during adsorption step under 4 atm and 4 LSTP/min feed flow rate after product purge.

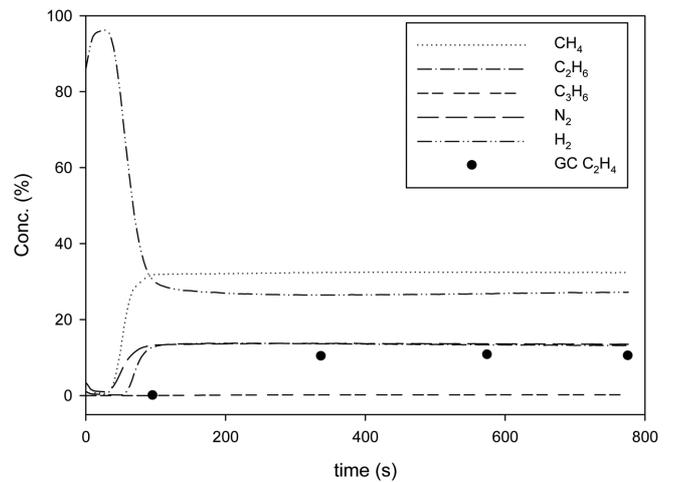


Fig. 10. Breakthrough curves of FCC fule gas inn CMS bed under 4 atm and 4 LSTP/min feed flow rate.

이러한 현상은 감압탈착 단계의 온도변화로도 확인할 수 있다. Fig. 13에서 볼 수 있듯이 감압과정의 온도 변화는 흡착단계에서 온도 변화를 가장 잘 보여준 흡착탑 공급부에서 나타나고 있다. 이는

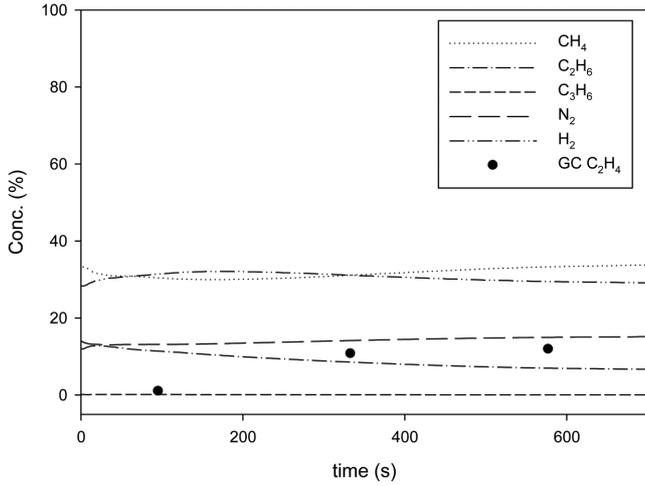


Fig. 11. Concentration profile during blow-down step in CMS bed.

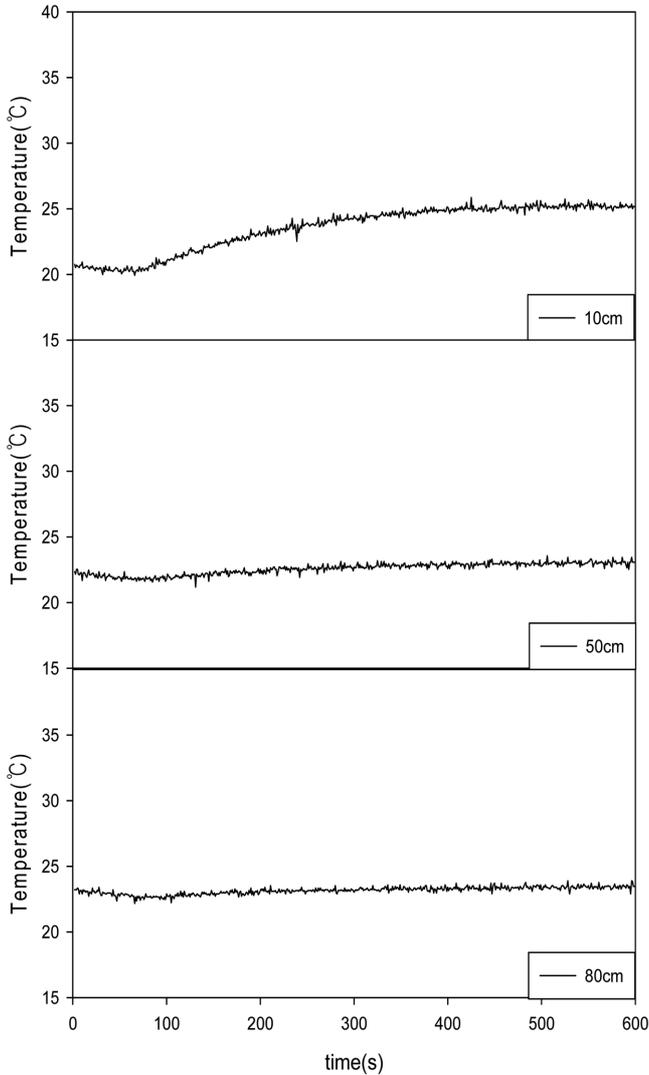


Fig. 12. Temperature profile in a CMS bed during adsorption step under 4 atm and 4 LSTP/min feed flow rate.

흡착탑 전체적으로 흡착된 분자들의 탈착이 어렵다는 것을 나타내며, 흡착탑의 공급부에서도 탈착된 분자들의 재흡착으로 온도 변화가

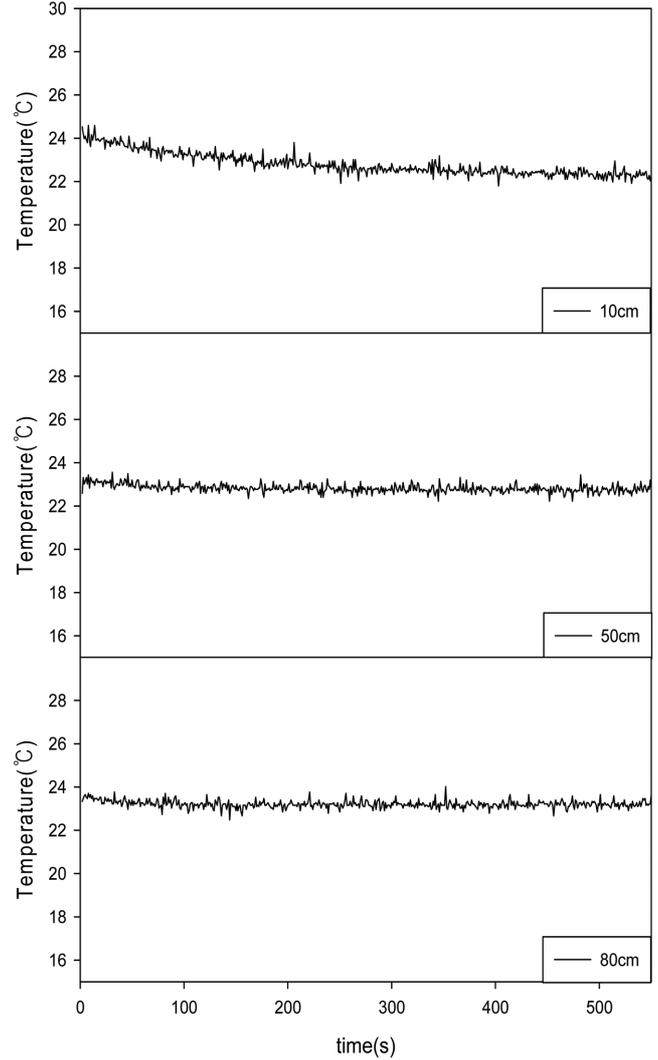


Fig. 13. Temperature profiles in a CMS bed during blow-down step.

1 °C 미만으로 적게 일어나고 있는 것이다.

따라서 전체적으로 CMS 흡착탑에서 FCC 연료가스의 분리능은 활성탄보다 떨어지는 것을 알 수 있다. 그러나 연료가스로부터 선택적으로 C₂H₄를 농축하고자 하는 경우 활성탄과 달리 C₂H₆ 이상의 분자도 속도분리를 통해 제거할 수 있는 가능성을 보여주고 있다.

4. 결 론

FCC 연료가스로부터 에틸렌 회수를 위한 흡착공정 개발을 위하여 활성탄 및 CMS 흡착탑의 흡착 및 재생 동적 거동을 비교하였다. 활성탄 흡착탑의 경우과과는 H₂, N₂, CH₄, C₂H₄, C₂H₆ 순서로 나왔으며, CMS 흡착탑의 경우는 H₂, CH₄, N₂, C₂H₆, C₂H₄ 순서를 보였다. 반면 C₃H₆의 경우에는 미량이고 흡착시간이 오래 걸려 정확한 과과 시간을 판단할 수 없었다.

활성탄 흡착탑에서는 흡착질 간의 흡착 강도로 인하여 명확하게 roll-up 현상을 보여주고 있으며, 평형분리에 의해 지배 받고 있다. 반면 CMS 흡착탑에서는 상대적인 흡착량이 적으며, 또한 흡착속도도 매우 늦어 모든 흡착질들이 일찍 과과되는 현상을 보였다.

흡착탑의 재생은 감압과정만으로는 두 흡착제 충전탑에서 충분히 재생되기 어려우며, 이는 에틸렌 회수의 어려움을 나타낸다. 따라서 진공재생이 적용되는 압력진공순환식 흡착공정(PVSA) 공정을 개발하는 것이 바람직하다. 또한 생산물의 순도를 높이기 위해서는 생산물 공급단계(back-fill step)이나, 생산물 세정(product purge step) 단계를 추가적으로 적용하는 공정 설계가 필요하다. CMS 흡착탑의 경우 모든 면에서 활성탄 흡착탑보다 성능이 나쁘나, 속도분리의 특성으로 CH₄와 N₂뿐만 아니라 활성탄에서 제거하기 어려운 C₂H₆ 이상의 성분들을 흡착단계에서 제거할 수 있다.

따라서 CMS를 이용하는 흡착공정은 전처리 공정으로 설계하고, 활성탄을 이용하는 흡착공정은 주요 분리기로 설계하는 PVSA 공정이 에틸렌 회수에 제안될 수 있다.

감 사

본 연구는 교육과학기술부 21C 프론티어사업(CDRS)과 SK Innovation의 연구비 지원으로 진행되었습니다.

참고문헌

1. Woo, E. J., Kim, M. K., Ahn, H. W. and Lee, C. H., "Study on the Adsorption Separation Process for Recovery of Ethylene from FCC flue gas," The2008 Spring Conference on Theories and Applications of Chemical Engineering, April, Jeju(2008).
2. Vijender Kumar Verma, US Patent Application Publication No. US 2008/0141713 A1.
3. James, S. D., "Ethylene Separation Process," U.S. Patent No. 4, 167, 402(1979).
4. Behzad Nazar, "Rectified Reflux Deethanizer," U.S. Patent No. 5,678,424(1997).
5. William, R. H., "Investigation of NO_x Related Cold Box Incident," The 2009 Spring National Meeting, Tampa, FL.
6. Rodrigues, A. E. and LeVan, M. D., Adsorption: Science and Technology, Kluwer Academic Publisher, 285(1989).
7. Lee, J. J., Kim, M. K., Lee, D. G., Kim, M. J., Ahn, H., Lee, C. H., "Heat-Exchange Pressure Swing Adsorption Process for Hydrogen Separation," *AIChE Journal*, **54**(8), 2054-2064(2008).
8. Kim, M. B., Bae, Y. S., Choi, D. K. and Lee, C. H., "Kinetic Separation of Landfill Gas by a Two-Bed Pressure Swing Adsorption Process Packed with Carbon Molecular Sieve: Nonisothermal Operation," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **45**, 5050-5058(2006).
9. Kim, J. H., Lee, S. J., Kim, M. B., Lee, J. J. and Lee, C. H., "Sorption Equilibrium and Thermal Regeneration of Acetone and Toluene Vapor on an Activated Carbon," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **46**, 4584-4594(2007).
10. Garcia, S., Gil, M. V., Martin, C. F., Pis, J. J., Rubiera, F. and Pevida, C., "Breakthrough Adsorption Study of a Commercial Activated Carbon For pre-combustion CO₂ Capture," *Chem. Eng. J.*, **171**, 549-556(2011).
11. Ling, L., Li, K., Liu, L., Miyamoto, S., Korai, Y., Kawano, S. and Moch, I., "Removal of SO₂ over Ethylene Tar Pitch and Cellulose Based Activated Carbon Fibers," *Carbon*, **37**, 499-504(1999).
12. Lee, D. G., Kim, J. H. and Lee, C. H., "Adsorption and Thermal Regeneration of Acetone and Toluene Vapors in Dealuminated Y-Zeolite Bed," *Sep. Purif. Technol.*, **77**, 312-324(2011).
13. Jung, B. M., Kang, S. H., Choi, H. W., Lee, C. H., Lee, B. K., and Choi, D. K., "Adsorption Equilibrium of Pure and Binary Mixture of H₂/CH₄/C₂H₄ on Activated Carbon," *Korean Chem. Eng. Res. (HWAHAK KONGHAK)*, **43**(3), 371-379(2005).
14. Bae, Y. S., Moon, J. H., Ahn, H. W. and Lee, C. H., "Effect of Adsorbate Properties on Adsorption Mechanism in a Carbon Molecular Sieve," *Korean J. Chem. Eng.*, **21**(3), 712-720(2004).
15. Bae, Y. S. and Lee, C. H., "Sorption Kinetics of Eight Pure Gases on a Carbon Molecular Sieve at Elevated Pressure," *Carbon*, **43**(1), 95-107(2004).
16. Jee, J. G., Kim, M. B. and Lee, C. H., "Pressure Swing Adsorption Processes to Purify Oxygen Using a Carbonmolecular Sieve," *Chem. Eng. Sci.*, **60**, 869-882(2005).
17. 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 Journal*, Vol. 45, No. 3(1999).