

Compact형 수소 PSA 흡착탑의 동특성 및 공정 실험

이 장재¹⁾, 이 상진²⁾, 김 명준³⁾, 이 창하⁴⁾

Dynamic Characteristics and PSA process in Compact H₂ adsorption bed

Jang-Jae Lee, Sang-Jin Lee, Myung-Jun Kim, Chang-Ha Lee

Key words : Hydrogen(수소), Dual adsorption bed(이중 흡착탑), PSA(압력 순환식 흡착)

Abstract : 수소 스테이션에서 사용할 수 있는 Compact형 수소 PSA를 연구 하였다. 기존의 수소 PSA가 수소 스테이션에서 공간적 제약이 있기 때문에 그 부피를 줄이면서, 또한 효율을 높이기 위해 Compact형 수소 PSA를 고안 하였다. Compact형 수소 PSA는 하나의 bed안에 다른 하나의 bed를 넣음으로써 시스템이 차지하는 부피를 줄이는 한편, inner bed와 outer bed사이의 열교환 효과가 나타나기 때문에 그 효율을 높일 수가 있다. 흡착탑의 동특성을 파악하기 위하여 4성분(H₂/CO₂/CH₄/CO, 69:26:3:2 vol.%)의 가스를 Feed rate 7LPM, Adsorption Pressure 9atm의 조건으로 실험을 하였다. Inner bed와 outer bed의 흡착 동특성의 차이를 알아보고, PSA공정을 가상으로 하여 각각의 탑에서 흡착과 탈착이 동시에 일어날 때의 동특성도 알아보았다. 그리고 AD step time을 달리 하면서 PSA 공정에 알맞은 Sequence을 알아보았다.

1. 서 론

환경친화적 에너지의 사용에 따른 신 에너지 시스템의 요구와 정보화의 가속화에 따른 고밀도 에너지이용 시스템을 필요로 하고 있으며, 이는 21세기의 필수기반기술로 인식되고 있다. 이러한 인식을 바탕으로 선진국들이 최근에 많은 관심과 연구지원을 아끼지 않는 분야가 바로 신 에너지 변환 및 저장 분야의 최첨단기술인 수소(H₂)에너지 분야이다. 이러한 수소에너지는 다양한 원료로부터의 수소생산을 위한 기술 확립 및 분리정제에 의한 고순도 수소 생산, 대형화 시스템부터 소형 시스템에 이르는 공정기술의 확립은 다가오는 청정 대체에너지 체제 확립이라는 관점에서 연구가 더욱 필요하다.

수소는 제철소 부생가스 중의 COG(coke oven gas), 폐기물의 용융열분해 시 발생하는 부생가스, 에틸렌 공장 배출가스, 암모니아공장의 정화가스, 접촉개질 배출가스, 천연가스의 직접분해 시 발생하는 가스 중에 다량으로 포함되어 있다. 이러한 부생가스 중의 수소를 효율적으로 분리 및 정제하기 위한 방법으로는 심냉법(cryogenic separation), 막분리법(membrane separation), 그리고 흡착분리법

(adsorption separation) 등이 있는데, 이들 중, 흡착분리법은 에너지효율의 측면과, 환경친화적인 측면에서 많은 이점을 가지고 있으며, 많은 연구가 이루어지고 있다.

수소 분리방법 중에서 PSA(pressure swing adsorption; 압력 순환식 흡착) 공정은 흡착법을 이용한 분리 공정이다. 수소분리의 경우 천연가스 또는 나프타의 촉매증기개질로부터의 배가스, 제철소 부생가스(COG : Coke Oven Gas) 등으로부터 많은 양의 수소를 고순도로 얻을 수 있으므로 가장 널리 상용화되었다. 여러 가지의 수소에 따라서 주요 불순물 및 조성에 차이가 있고,

- 1) 연세대학교 화학공학과
E-mail : morningji@yonsei.ac.kr
Tel : (02)2123-3554(ex32) Fax : (02)312-6401
- 2) 연세대학교 화학공학과
E-mail : sangjin_lee@yonsei.ac.kr
Tel : (02)2123-3554(ex32) Fax : (02)312-6401
- 3) SK 기술원
E-mail : zephyr1@skcorp.com
Tel :
- 4) 연세대학교 화학공학과
E-mail : leech@yonsei.ac.kr
Tel : (02)2123-2762 Fax : (02)312-6401

PSA 공정의 운전 상황이 다를 뿐 아니라 목적하고자 하는 생성물의 종류나 순도가 각각의 공정마다 다르므로, 많은 종류의 수소 PSA 공정이 개발되었고, 또한 현재에도 보다 효율이 높은 공정을 개발 중에 있다.

PSA공정을 적용하기 위해서는 수소와 다른 배출가스와의 선택도의 차이가 중요하며, 이는 흡착등온선을 통해서 알 수 있다. 또한, 흡착속도, 흡탈착 동특성, 온도변화 등도 중요한 척도가 된다.^{(1),(2)}

2. 실험

2.1 흡착제 및 흡착질

본 실험에서는 활성탄(PCB, Calgon co.)을 흡착제로 사용하였다. 활성탄은 일반적으로 흡착열 또는 결합세기가 다른 흡착제보다 작아 흡착분자들의 탈착이 더 쉽고, 흡착제 재생을 위한 에너지 소요는 작다. 활성탄은 평균크기 6-16mesh의 입상 활성탄으로 150℃에서 6시간 이상 활성화 하였다. 파과실험을 위한 흡착질은 주요 수소 가스 혼합물원의 조성에 근거하여 용적비가 69:2:3:26인 4성분계 H₂/CO/CH₄/CO₂ 혼합기체를 공급원으로 이용하였다. 본 실험에 쓰인 흡착탑의 특성을 Table 1에 나타내었다.⁽³⁾

Table 1. Characteristics of adsorbent

	Activated carbon
type	Granular
pellet size	10-12 mesh
pellet density	0.85 g/cm ³
bulk density	0.482 g/cm ³
External void fraction	0.433
Heat capacity	0.25 cal/g K

2.2 파과 및 재생 실험장치

파과 실험 및 재생실험을 위한 dual bed 실험 장치는 Fig.1과 같다. 흡착탑의 길이 100cm, 내경은 inner bed가 3.15cm, outer bed는 4.75cm로 제작되었고, 흐름라인은 1/4in. sus tube를 사용하였으며 그 밖에 특징은 Table 2와 같다. 실험 중 흡착탑으로부터 미세입자의 유출을 방지하기 위해 탑의 상단과 하단에 glass wool과 미세철망을 압축시켜 설치하였다. 기체흐름을 조절하기 위한 솔레노이드 밸브를 적절한 위치에 설치하였고, 탑 내부의 온도변화와 압력을 측정하기 위해 공급단에서 부터 inner bed의 10cm, 90cm, outer bed의 10cm, 30cm, 50cm와 75cm 지점에 RTD(residence temperature detector, Pt 100Ω)를 설치하여 탑 중앙부의 온도를 측정하였고, 탑의 상단에 pressure gauge를 그리고 상단과 하단에 pressure transducer를 설치하였다. 파과 중에 일정한 유량으로 혼합기체를 공급하기 위해 MFC (mass flow controller, Bronkhorst High-tech)를 공급단 (feed end) 부근에, 그리고 탑내 압력을 일정하게 유지시키기 위해 BPR (electrical back pressure regulator)을 생성단 (product end) 부근에 설치하였는데 이들

압력, 온도, 유량 등은 interface를 통해 시간에 따라 컴퓨터에 저장되게 하였다. MFC는 H₂/CO/CH₄/CO₂ (69: 2: 3: 26 vol.%) 혼합가스에 맞도록 wet gas meter를 이용하여 적절한 보정 factor를 적용하였다. 배출부 끝단의 기체조성은 시료채취구로부터 mass spectrometer (Balzers Quadstar 421)를 사용하여 일정시간 간격으로 분석하였다.⁽³⁾

본 연구에서 사용된 Dual bed 모양을 Fig.2에 나타내었다.

Table 2. Characteristics of Dual bed

	Dual bed	
	Inner bed	Outer bed
length	100 cm	100 cm
inside diameter	3.160 cm	4.745 cm
outside diameter	3.540 cm	6.800 cm
materials of wall	Brass	stainless steel
heat capacity of wall	0.0898 cal/g K	0.1200 cal/g K
density of wall	8.47 g/cm ³	7.83 g/cm ³

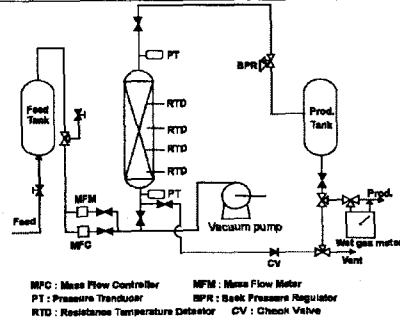


Fig.1 Schematic diagram of apparatus for breakthrough experiment

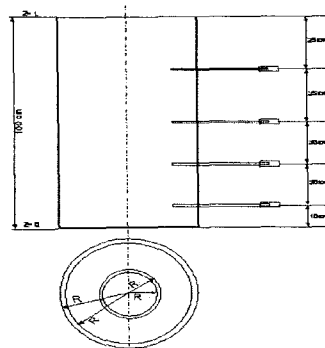


Fig.2 Schematic diagram and spatial coordinate the dual beds

2.3 PSA 공정 실험 방법

Dual bed의 PSA 공정 실험은 inner bed를 bed1, outer bed를 bed2로 정해서 공급 유량 7 LPM, 흡착 압력 9atm, 정화 유량 0.81 LPM 조건에서 실험을 하였다. PSA 공정은 가압(FP), 흡착(AD), 감압 압력 평등화(DPE), 감압(BD), 가압 압력 평등화(PPE)의 6단계의 과정을 거친다. 각 단계의 step time 은 기본적으로 15, 180, 20, 15, 180, 20이고, Dual bed의 특성상 AD step time을 바꿔가면서 실험을 하였다. Dual bed의 특성을 살리기 위해서 inner bed와 outer bed의 AD step time을 다르게 변화를 주면서 적합한 조건을 찾아 나갔다.

3. 결과

3.1 흡탈착 동시 실험

Dual bed의 흡착 동특성을 알아 보기 위하여 흡착실험을 하였다. 두 탑 PSA 공정은 하나의 탑이 흡착 단계에 있을 때, 다른 하나의 탑은 정화 단계에 있게 된다. 이러한 공정이 연속적으로 나타나는 PSA 공정이지만 두 개의 Single bed로 공정을 할 때에는 각각 서로의 탑이 영향을 주지 않는다. 그러나 하나의 탑 안에 다른 탑이 들어 있는 Dual bed의 경우에는, 열교환 효과로 인하여 각각의 탑이 서로에게 영향을 미치게 된다. 그러므로 PSA공정에서 Dual bed의 효율을 보이기 위해서는 하나의 탑이 흡착이 일어날 때, 다른 탑에서 탈착이 일어나는 실험을 해야한다.

Fig.4와 Fig.5는 각각 inner bed에서 흡착을 하면서 outer bed에서는 탈착이 일어날 때, outer bed에서 흡착을 하면서 inner bed에서는 탈착이 일어날 때의 시간에 따른 농도변화를 나타낸 그래프이다. 이 때 흡착이 일어나는 탑은 초기조건 9atm의 수소로 채워져 있고 7LPM, 9atm 조건으로 Feed Gas가 공급 된다. 그리고 탈착이 일어나는 탑은 Feed Gas와 같은 성분 (H₂/CO₂/CH₄/CO, 69:26:3:2 vol.%)이 9atm으로 충전되어 있고, 3.5LPM의 유량으로 수소로 정화해 주었다.

Fig.4와 5에서 알 수 있듯이 수소의 순도는 가장 먼저 파파가 일어나는 CO와 CH₄의 영향으로 천천히 떨어진다. 그리고 CO₂의 영향으로 인하여 급격하게 떨어지게 되는 것을 볼 수 있다. CO와 CH₄에 비하여 강흡착질인 CO₂의 영향으로 인하여 CO과 CH₄의 농도에는 roll-up 현상이 일어나는 것을 볼 수 있다. PSA공정에서는 강흡착질인 CO₂의 영향을 많이 받게 될 것으로 보이며, 또한 가장 먼저 파파가 일어나는 CO의 제거가 PSA 공정에서는 중요한 문제가 될 것이다.

또한 Fig.4와 5를 비교해보면 outer bed가 inner bed보다 CO, CH₄, CO₂의 파파시간이 길게 나타나는 것을 알 수 있으며, 이것을 통해 outer bed가 PSA공정에서 상대적으로 inner bed보다 효율적임을 알 수 있다. 또한 outer bed의 경우 roll-up 현상과 tailing이 inner bed보다 적게 나타나는 파파 곡선의 개형을 보여준다.

이러한 파파의 차이는 같은 부피를 같은 흡착탑으로 dual bed를 설계하였어도, 각 흡착탑이 열교환 효과 정도에 따라 다른 흡착 동특성을 나

타내기 때문이다.

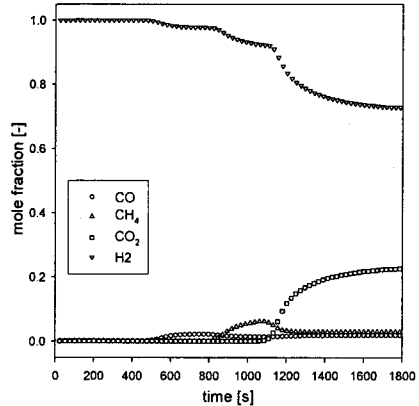


Fig.4 Breakthrough curves of adsorption in inner bed under 9 atm and 7 LPM during desorption in outer bed 3.5LPM

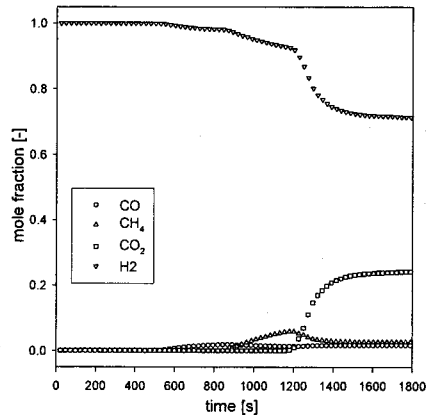


Fig.5 Breakthrough curves of adsorption in outer bed under 9 atm and 7 LPM during desorption in inner bed 3.5LPM

Fig.6과 7에는 흡탈착 동시 실험을 할 때의 온도 profile을 나타낸 것이다. Fig.6을 보면 inner bed에서 흡착이 일어날 때는 온도가 60℃까지 상승하는 것을 볼 수 있다. Inner bed의 하단 10cm에서는 흡착에 의해 온도가 올라가는 것만 보이지만 90cm 지점의 온도를 보면 온도가 하강했다가 올라가는 것을 볼 수 있다. 이것은 outer bed에서 탈착이 일어나면서 그 온도의 하강이 열교환에 의해 inner bed로 전달되어 나타나는 현상이다.

그리고 Fig.7은 outer bed에서 흡착이 일어나고 inner bed에서 탈착이 일어나는 실험에서의 온도곡선을 나타낸다. 그림을 보면 outer bed에서 흡착이 일어남에도 불구하고 outer bed의 온도는 약간 하강했다가 올라가기는 하지만 온도의 변화가 거의 없음을 알 수 있다. 흡착이 일어나는 중에도 온도의 상승폭이 적다는 것은 그만큼 탑에서 열교환이 잘 나타남을 의미하고 이것은 Dual bed의 효율이 좋음을 보여주는 것이다.⁽⁴⁾

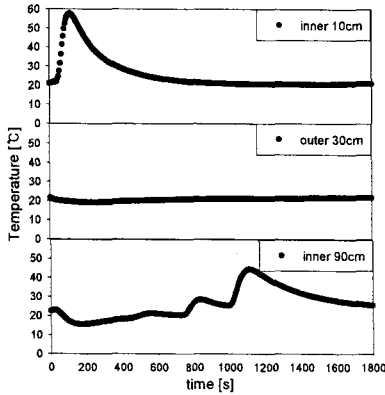


Fig.6 Temperature profile of adsorption in inner bed under 9 atm and 7 LPM during desorption in outer bed 3.5LPM

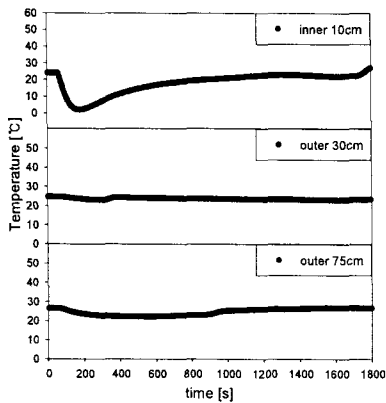


Fig.7 Temperature profile of adsorption in outer bed under 9 atm and 7 LPM during desorption in inner bed 3.5LPM

3.2 PSA 공정 실험

Step time에 따라 PSA 공정 실험을 하였다. 두 흡착탑의 효율이 다를 것을 고려하여 AD step time을 정하였다. 공급유량 7LPM, 흡착압력 9atm, 정화유량 0.81LPM으로 실험을 하였다. Fig.8은 AD step time을 inner bed에서 180초, outer bed에서 220초로 하여 공정을 한 것이다. 그림에서와 같이 99.98%이상의 수소 순도를 보이고 있고 cycle이 증가하면서 점점 순도가 높아지는 것을 알 수 있다. 그리고 AD step time을 200/240, 220/260으로 바꿔도 99.98%이상의 수소 순도가 나오는 것을 확인 하였다. 아직 확실한 공정 운전 변수가 확립되지는 않았지만 흡착시간의 증가에도 순도를 유지하는 것으로 보아 기존의 탑과 비교하여 생산성과 회수율에서 효율적인 공정을 할 수 있음을 확인하였다.

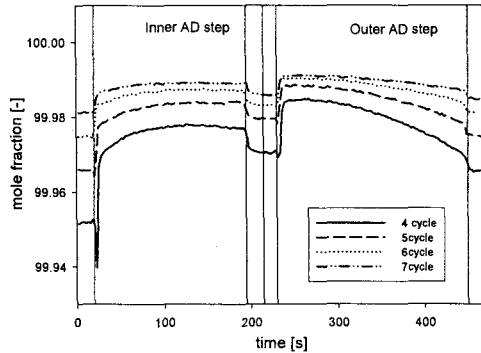


Fig.8 Concentration during PSA process at AD step time 180/220s

4. 결론

Compact 형 수소 PSA를 설계하기 위하여 Dual bed를 고안하였다. Dual bed는 두 개의 탑을 하나에 넣어서 부피를 크게 줄일 뿐만 아니라 열교환 효과로 흡착탑의 효율이 높아지는 것을 확인하였다. 특히 PSA공정에서 AD step time의 증가에도 수소의 순도가 높게 유지되는 것은 PSA의 생산성과 회수율을 증가 시킬 수 있어 기존의 Single bed에 비하여 효율적인 PSA공정을 할 수 있음을 알 수 있다.

후기

본 연구는 수소연료전지 사업의 일환으로 수행되었으며, 연구를 지원해준 에너지관리공단/(주)SK에 감사드립니다.

References

- [1] Serban, M., Lewis, M. A. and Marshall, C, L., 2003, "Hydrogen Production by Direct Contact Pyrolysis of Natural Gas," Energy & Fuels, Vol.17, No.3, pp.705-713.
- [2] Ruthven, D.M, Farooq, S. and Knaevel, K.s. 1994, "Concentration of a trace component by pressure swing adsorption", Chemical Engineering Science. Vol.49, No.1, pp.51-60
- [3] Jee, J.G., Lee, J.W., Kim, M.B., Cho, C.H., Lee, C.H., 1999, "Dynamic Characteristics of Adsorption for H₂/CO and H₂/CH₄ Mixtures in Layered Bed", HWAHAK KONGHAK, Vol.37, No.5, pp.706-712.
- [4] Yang, J-Y. and Lee, C-H., "Adsorption Dynamics of a Layered bed PSA for H₂ Recovery from Coke Oven Gas", AIChE J., Vol.44, No.6, pp. 1325-1334.