

Compact H₂ PSA 공정을 위한 흡착탑의 설계

이 장재¹⁾, 이 상진²⁾, 문 중호³⁾, 최 대기⁴⁾, 이 창하⁵⁾

Design of adsorption bed for Compact H₂ PSA process

Jangjae Lee, Sangjin Lee, Jongho Moon, Dae-Ki Choi, Chang-Ha Lee

Key words : Hydrogen(수소), Dual adsorption bed (이중 흡착탑), breakthrough(파과), PSA(압력 순환식 흡착), activated carbon (활성탄)

Abstract : 수소 station에서 수소분리정제를 위한 compact형 PSA 공정 설계를 위하여 활성탄으로 충전된 dual bed의 흡착동특성을 연구하였다. 기존 PSA 공정의 흡착탑이 차지하는 시스템의 공간을 줄이기 위하여 하나의 흡착탑 안에 다른 흡착탑을 넣어 흡착탑이 차지하는 공간을 최소화하고, 흡착탑 간의 열교환을 효과적으로 할 수 있도록 고안하였다. 수소 혼합물에 대한 dual bed에서의 흡착, 탈착 실험 실시하였으며, 시간에 따른 농도와 온도의 변화를 측정하였다. 수소 혼합물로는 H₂/CO/CH₄/CO₂ (69:2:3:26 vol.%)를 사용하였으며, 흡착유량은 7LPM, 흡착압력은 9atm 조건에서 운전하였다. Inner bed와 outer bed의 수소 농도 파과곡선의 형태에 있어 차이를 보였으며, 이는 각 탑에서 열교환 효과로 인한 내부 온도 차이에 기인하여 발생하였다.

1. 서론

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 제조되고 있다. 또한, 제철소, 에틸렌공장, 암모니아 공장 등의 배출가스로부터 수소를 회수하는 방법도 여러 분야에서 연구되고 있다. 현재 대규모의 수소 제조에서는 천연가스를 활용하여 제조하는 방법이 대부분이다.⁽¹⁾

수소 분리방법 중에서 PSA(pressure swing adsorption; 압력 순환식 흡착) 공정은 흡착법을 이용한 분리 공정이다. 특히 최근 주목 받고 있는 수소 station에서는 생산된 수소를 분리정제하기 위하여 다양한 형태의 PSA 공정이 적용되고 있다. 현재 수소 station에 있어 분리가 차지하는 공간이 문제점으로 지적되고 있는 상황에서

성공적인 수소 station을 구축하기 위해서는 수소 PSA 공정이 compact하게 설계될 필요가 있으며, 이를 통하여 목적하는 순도의 생산물이 얻어 져야 한다. 본 연구에서는 수소 station에 활용될 PSA 공정의 compact화를 위하여 dual bed 형태의 흡착탑을 설계 하였으며, 이 흡착탑의 흡착 동특성을 연구하였다. 또한 탑 간의 열교환을 원할히 하여 흡착탑의 성능을 향상하고자 하였다.

-
- 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) 연세대학교 화학공학과
E-mail : moon_jongho@yonsei.ac.kr
Tel : (02)2123-3554(ex32) Fax : (02)312-6401
 - 4) 한국과학기술원
E-mail : dkchoi@kist.re.kr
Tel : (02)958-5872 Fax : (02)958-5809
 - 5) 연세대학교 화학공학과
E-mail : leech@yonsei.ac.kr
Tel : (02)2123-2762 Fax : (02)312-6401

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 탈리가 더 쉽고, 흡착제 재생을 위한 에너지 소요는 작다. 활성탄은 평균크기 6-16mesh의 입상 활성탄으로 150℃에서 6시간 이상 활성화 하였다. 파과실험을 위한 흡착질은 주요 수소가스 혼합물인 조성에 근거하여 용적비가 69: 2: 3: 26인 4성분계 H₂/CO/CH₄/CO₂ 혼합기체를 공급류로 이용하였다. 본 실험에 쓰인 흡착탑의 특성을 Table 1에 나타내었다

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 실험장치는 Fig.1과 같다. 흡착탑은 길이 100cm, 내경은 inner bed가 3.15cm, outer bed는 4.75cm로 제작되었고, 흐름라인은 1/4in. sus tube를 사용하였으며 그 밖에 특징은 Table 2.와 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. ⁽²⁾

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

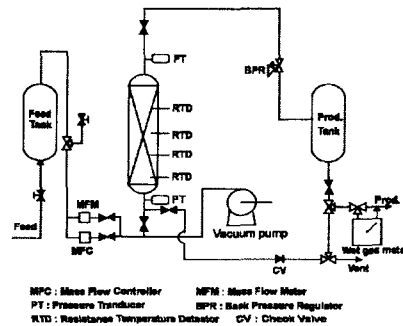


Fig.1 Schematic diagram of apparatus for breakthrough experiment

3. 결과

3.1 흡착 실험

흡착압력 9 atm, 유량 7 LPM의 조건에서 inner bed와 outer bed의 파과실험 결과를 Fig.3과 4에 나타내었다. 그리고 파과실험에 따른 온도의 변화를 Fig.5와 6에 나타내었다. Fig.3과 4에서 알 수 있듯이 수소의 순도는 가장 먼저 파과가 일어나는 CO와 그 다음으로 파과가 일어나는 CH₄의 영향으로 천천히 떨어진다. 그 후엔 CO₂의 영향으로 급격한 변화를 나타낸다. 한편 강흡착질인 CO₂의 영향으로 CO와 CH₄는 경쟁흡착에서 밀려서 roll-up 현상을 보인다. 그러므로 PSA 공정에서는 강흡착질인 CO₂의 영향을 많이 받게 된다. 그러나 가장 먼저 파과가 일어나는 CO가 PSA 공정에서 생산되는 수소의 주요 불순물로 작용할 것

을 예측할 수 있다.

또한 그림에서 볼 수 있듯이 outer bed의 경우 CO의 roll-up이 inner bed 보다 미약하며, CO₂의 경우 파파 곡선의 tailing이 상대적으로 적다. 이러한 결과로 인하여 수소 파파 곡선의 개형이 두 탑 사이에서 약간의 차이를 보여주고 있다. [3]

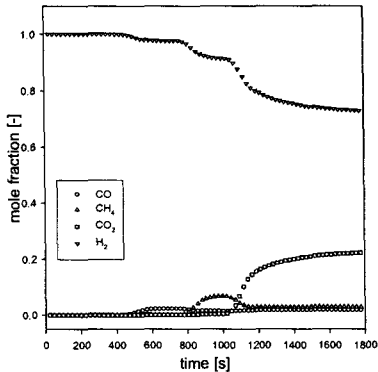


Fig.3 Breakthrough curves of inner bed under 9 atm and 7 LPM

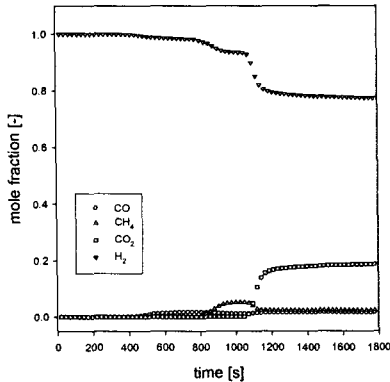


Fig.4 Breakthrough curves of outer bed under 9 atm and 7 LPM

Inner bed의 10cm, 90cm 부분과 outer bed의 10cm, 30cm, 50cm, 75cm부분에 RTD를 설치하여 온도를 측정하였다. Fig.5과 6을 보면 inner bed나 outer bed에서 파파가 일어날 때 각각 다른 탑에서도 온도가 상승되는 것을 볼 수 있다. Fig.5에서 보면 inner bed에서 흡착을 하는 경우 inner bed의 온도는 크게 상승을 하기는 하지만 outer bed의 온도 상승이 있는 것으로 보아 각 흡착탑 사이에 열교환이 있는 것을 알 수 있다. 또한 각 성분의 MTZ가 분리되어 온도의 excursion을 나타내고 있다. 그러나 inner bed 안에서는 열교환을 할 수 있는 부분이 outer bed로 한정되어 있기 때문에 outer bed에 비해 효과적인 열교환이 일어나지는 않았다. 따라서 이러한 영향이 CO₂의 tailing에 반영되고 있다. 반면 outer bed 파파의 경우 Fig.6에서 볼 수 있듯이

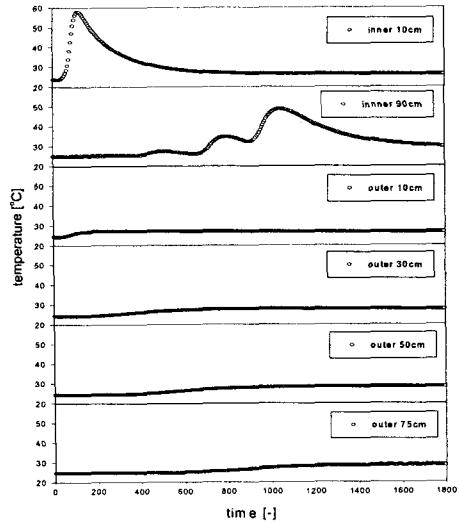


Fig.5 Temperature history from feed inlet at 9 atm and 7 LPM in inner bed

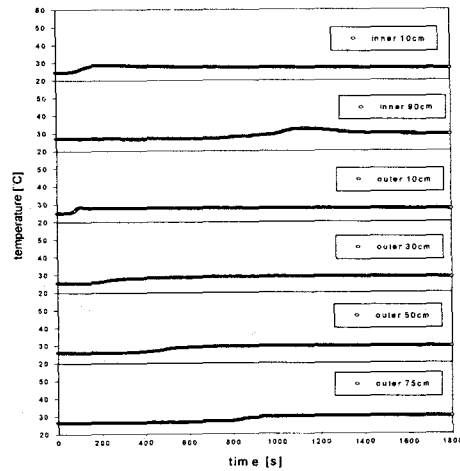


Fig.6 Temperature history from feed inlet at 9 atm and 7 LPM in outer bed

온도의 상승이 inner bed에서의 흡착에 비해 적은 것을 알 수 있다. Outer bed 파파의 경우에는 탑의 중앙이 비어져있는 상태가 되기 때문에 탑의 안쪽과 바깥쪽에서 이중으로 열교환이 일어나서 보다 효과적인 열교환 효과를 보인다. 따라서 CO₂의 파파곡선은 보다 급격한 형태를 보이고 있다.

이러한 inner bed와 outer bed의 열교환에 따른 온도 상승 관계는 흡착탑의 파파 곡선에 영향을 주고 있다. 비록 outer bed에서 파파는 inner bed와의 열교환 효과로 인하여 온도의 상승이 미세하게 일어나지만, inner bed에서 파파실험을 할 때에는 흡착이 일어나는 inner bed안에서 온도의 상승이 큰 편이다. 이러한 온도의 영향에

인하여 outer bed와 inner bed에서 각 성분의 파과 곡선의 차이로 나타나며, 설계된 흡착탑이 열교환 기능을 가진 것을 알 수 있다.

4. 결 론

Compact 형 수소 PSA를 설계하기 위하여 dual bed를 설계하였다. Dual bed는 흡착탑의 부피를 크게 줄일 뿐만 아니라 흡착탑 간의 열교환을 효과적으로 할 수 있게 한다. PSA 공정에서 온도가 높아지면 흡착제의 흡착능이 떨어질 뿐 아니라 순도와 회수율에도 영향을 미치게 된다. 따라서 이러한 문제점을 개선하는데 활용될 수 있다.

실험을 통해서 dual bed에서는 각각의 탑 사이에서 열교환이 일어남을 확인 하였고, 특히 outer bed의 파과 실험에서는 그 열교환 효과가 더 크게 나타났다. 그 결과 outer bed에서는 CO₂의 tailing이 적게 일어남을 알 수 있으며, 고순도 수소를 생산하는데 보다 효과적으로 활용될 수 있을 것으로 기대된다.

후 기

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] 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.
- [3] Yang, j., Lee, C-H., "Adsorption Dynamics of a Layered bed PSA for H₂ Recovery from Coke Oven Gas", *AIChE journal*, Vol.44, No.6, pp. 1325-1334.