

기체속도가 변하는 벌크기체의 흡착공정에서 물질전달계수의 측정

민준호*·최민호·서성섭†

홍익대학교 공과대학 화학공학과, *현대중공업 산업기술연구소
(1998년 10월 24일 접수, 1998년 12월 21일 채택)

Measurement of Mass Transfer Coefficients for Adsorptive Bulk Gas Separation with Velocity Variations

Jun-Ho Min*, Min-Ho Choi, and Sung-Sup Suh†

Department of Chemical Engineering, Hongik University

*Hyundai Industrial Research Institute, Hyundai Heavy Industries

(Received October 24, 1998; accepted December 21, 1998)

요약: 공기분리 PSA 공정설계에 적용할 물질전달계수를 구하기 위하여 흡착탑을 통과하는 질소와 산소의 농도에 대한 동적과과곡선을 실험적으로 측정하였다. 그 결과를 전산모사에 의한 과과곡선과 비교하여 벌크흐름 중의 물질전달속도를 예측하였다. 전산모사에서 흡착은 coupled Langmuir isotherm을 따른다고 보았으며, 물질전달은 LDF 모델에 의해 표현된다고 가정하였다. 실험과 이론의 비교를 통해 얻은 물질전달계수는 유속에는 거의 영향을 받지 않았으나 압력 조건에 따라 민감한 변화를 보였다. 이를 통해 물질전달저항이 거대기공 확산영역에 있음을 예측할 수 있었으며, 물질전달계수를 압력 변화에 대해 지수함수의 형태로 표현하였다. 질소나 산소 단일 성분에서 얻은 물질전달계수는 질소와 산소 혼합 벌크기체의 과과곡선에 적용했을 경우에도 5% 이하의 오차로 잘 일치함을 보여주었다.

Abstract: The concentration breakthrough curves were examined to predict mass transfer coefficients of nitrogen and oxygen in adsorption column for design data of PSA process. Experimental breakthrough curves for bulk gas flow were compared with theoretical simulation results. For quantitative analysis of the adsorption, coupled Langmuir isotherm was considered and LDF model was used to describe the mass transfer effect. In the experimental and theoretical results, it was found that mass transfer coefficient was not affected by flow rate but strongly affected by pressure. As a result of this tendency, mass transfer resistance in this system was proved to belong to the macropore diffusion controlling region and the mass transfer coefficients could be expressed by exponential functions of pressure change. The mass transfer coefficients for one component, nitrogen or oxygen, were successfully applied to breakthrough curves for bulk mixed gases. The experimental curves were reasonably in consistent with the theoretical curves and the error time was less than 5 percent.

Key words: Mass Transfer, Nitrogen, Oxygen, Adsorption Column, Pressure-swing Adsorption, Bulk Flow

1. 서론

PSA (pressure swing adsorption) 공정은 흡착제의 반영구적인 사용에 의한 유지, 보수와 공정운전에 소요되는 동력 비용 등에 있어서 타 공정에 비해 경제적으로 우월한 평가를 받고 있으며, 공정 특성상 환경오염인자를 거의 배출하지 않는 환경친화적 화학공정으로 각광받고 있다. 또한, 다양한 기체 수요와 새로운 공정 적용의 필요성으로 산소, 질소, 수소 PSA 공정 등과 더불어 최근에는 메탄, 이산화탄소, 이산화황 등의 분리를 목적으로 하는 공정의 개발도 활발히 진행되고 있다. 이와 같이, PSA 공정은 향후 상업적 이용가치가 높은 기체분리공정으로서 현재 공정 설계와 운전에 대한 많은 연구가 이루어지고 있다[1].

여러 가지 단계의 조합으로 구성되는 PSA 공정의 설계를 위해서는 조성, 유량, 압력 등의 일반적인 운전변수 외에도 흡착제의 종류, 흡착탑의 개수, 공정단계의 선택과 배열, 단계별 운전 시간간

격 및 연속공정의 조합형태 등 많은 공정변수들이 중요한 설계 요소로서 고려되어야 한다. 이렇게 많은 변수들에 대한 공정 최적화를 위해서는 시행착오를 통한 데이터의 축적과 명확한 경향성 확보가 선행되어야 한다. 이러한 일련의 과정은 실험 결과의 분석만으로는 한계가 있으며, 비정상상태로 운전되는 PSA 공정을 실제 공정 규모에서 정확히 예측하는 것은 거의 불가능하다. 따라서, PSA 공정의 해석에서 전산모사는 이러한 문제점을 보완하고 해결하기 위한 방법으로 그 의미가 크다. 공정의 물리, 화학적인 현상과 특성을 상세하게 모사하기 위해서는 대상 공정에 적합한 식들을 선택하고 이들이 실제 실험값과 일치할 수 있는 정확한 파라미터를 알아내는 것이 중요하다. 이를 위해 PSA 공정 모사에서는 흡착실험을 통한 등온 흡착데이터의 측정과 흡착탑 내의 동적 흡착 형태에 대한 실험 및 과과곡선의 모델링이 필수적이다[2-4].

본 연구에서는 PSA 공정의 설계에서 중요한 인자인 물질전달계수를 구하기 위해서 흡착기체 성분이 벌크기체의 흐름으로 나타나는 조건에서 동적흡착실험을 적용하였다. 물질전달 계수를 측정하는 방법으로써 주로 사용되는 크로마토그래피법이나 회분시스템을 이용하는 실험방법은 흡착성분이 주로 정적인 흡착과정에 의존하

† 주저자 (e-mail: suhss@wow.hongik.ac.kr)

며, 얻어진 데이터가 실제 조업에서 강흡착 성분의 조성이 작은 경우에만 합리적으로 사용될 수 있다. 그러나 PSA 공정 중에서 강흡착 성분의 조성이 큰 경우에는 유체가 흘러가면서 흡착이 일어나면서 유체의 속도가 크게 변하며 흡착질의 조성은 0에 가까운 작은 값에서 1에 가까운 큰 값 사이에 걸쳐 크게 변한다. 본 연구에서 수행한 벌크기체 상태에서의 동적흡착실험을 통해서 실제 조업과 유사한 조건하에서의 물질전달 과정을 예측할 수 있다.

흡착질로는 공기분리공정의 원료인 질소와 산소를 대상으로 하였고 흡착제로는 ZMS 5A를 사용하였다. 동적모사에 필요한 등온흡착량도 직접 실험적으로 측정된 값을 사용하여 흡착데이터의 신뢰성을 높이고자 하였다[5]. 실험에 의한 파과곡선과 계산 결과와의 비교를 통한 오차 분석으로 상세하고 정확한 물질전달계수를 구하고, 유속과 압력이 물질전달계수에 미치는 영향을 조사하여 흡착과정 중의 지배적 물질전달저항의 범위를 분석하였다. 또한 질소나 산소 단일 성분에 대해서 구해진 물질전달계수가 질소와 산소의 혼합 벌크기체에 대해서도 잘 작용되는지를 실험적으로 규명하여 혼합 벌크기체를 분리하는 실제 PSA공정에서 유용한 데이터로 활용되도록 하였다.

2. 이 론

2.1. 흡착탑 내 벌크기체의 동적거동

흡착과정에서 농도를 알고 있는 흡착질이 단일 흡착제 입자 외부 표면으로부터 흡착제 내부로 흡착되는 과정에 대한 논의는 회분시스템에서 실험적으로 얻은 시간에 따른 농도변화의 분석을 통해서도 가능하다. 하지만 흡착제와 흡착질 사이의 흡착과정은 일정한 조성을 갖는 균일 혼합물인 경우보다는 일반적으로 벌크상태의 유체흐름 중에 일어나는 경우가 대부분이며, 실제 PSA와 같은 공정에 직접 응용되기 위해서는 좀 더 복잡한 예측이 필요하다. 따라서, 세부적인 공정모사를 위해서 단일입자에서의 흡착거동과 함께 유체흐름의 유동과 흡착제의 구조적 특성에 의해 해석될 수 있는 동적흡착거동에 대한 연구가 필수적으로 요구된다[2].

기상 흡착질과 흡착제 사이의 물질전달과정은 흡착제 표면까지의 물질전달과 흡착제 내부로의 물질전달로 나누어 구분할 수 있다. 전자의 경우는 다시 유체의 유동특성에 의하여 흡착제 주위에 형성된 기체막까지의 전달과 흡착제 외부 기체막을 통과하는 과정의 경막 물질전달저항 (external film resistance)으로 나눌 수 있다. 이렇게 하여 흡착제 입자 표면까지 전달된 흡착질은 흡착제 표면에 직접 흡착되거나 다공성 흡착제의 세공 내에 흡착된다. 이때, 기체분자의 물리적 특성 및 기공의 구조적 형태에 따라 기공 내 확산속도가 결정되는데, 크게 macropore diffusion과 micropore diffusion으로 분류한다. 두 영역에서 기체는 각각 molecular diffusion과 Knudsen diffusion에 의한 분자운동으로 설명할 수 있다. 일반적인 PSA 공정에서는 빠른 유속으로 경막 물질전달저항에 비해 기공확산이 흡착속도에 지배적으로 영향을 미치는 경우가 많다[2,6-7]. 물질전달은 위와 같은 경로로 순차적으로 진행되며, 흡착제의 총괄 유효흡착속도는 각 단계의 물질전달저항을 모두 포함한 속도를 의미한다.

물질전달저항이 전혀 없는 플러그 흐름의 경우라면 출구에서 농도응답은 탑 내부에서 지체되는 체류시간만이 반영된 파과 형태로 나타난다. 그러나, 실제 시스템에서 파과곡선은 물질전달저항의 영향으로 분산된 형태의 응답이 얻어지게 된다. 물질전달의 영향을 반영하지 않은 국부평형모델 (local equilibrium model)은 물질전달이 흡착량과 주변농도의 차이에 선형적으로 비례한다고 보는 LDF 모델 (linear driving force model)에 의한 농도파과곡선과 속도파

Table 1. Parameters in Adsorption Isotherms for N₂ and O₂ on ZMS 5A

Component	$K_i^0 \times 10^4$	$b_i^0 \times 10^4$	$E_i \times 10^{-3}$
Nitrogen	1.393	1.626	4.80
Oxygen	4.975	11.500	3.34

과곡선의 예측에 일차적인 예측결과를 제공해 준다. 혼합기체의 평형모델에 의한 해석하는 Suh와 Wankat에 의해 연구되었다[8]. 물질전달저항이 커짐에 따라 파과곡선에 넓은 물질전달 구간이 나타나며 파과시간에도 큰 영향을 미치게 된다. 여기서, 파과시간에 의해서는 흡착평형에 관련된 정보를 얻을 수 있고, 분산정도로는 흡착과정 중의 지배적 물질전달의 영향을 예측할 수 있다.

2.2. 혼합기체의 등온흡착 특성과 물질전달모델

이론을 토대로 해석된 등온흡착곡선 식들은 단일성분의 흡착질에 대해서는 비교적 실험결과를 잘 표현하지만, 다성분 혼합 흡착질의 경우 기체들간에 고려되지 않은 상호작용으로 각 성분에 대한 흡착평형을 정확히 나타내는 데는 한계가 있다. 따라서 실제 PSA 공정에서 기본적으로 필요한 설계자료는 혼합기체 각각의 등온흡착곡선이다. 그러나, 혼합기체의 흡착특성을 실험적으로 측정하는 데는 여러 실험변수들로 인한 실험상의 오차를 감수하여야 하고 반복작업을 해야 하는 어려움이 있어서 혼합기체의 흡착특성 계수들을 직접 추산하는 경우는 드문 편이고, 주로 순수기체의 등온흡착식으로 얻은 각 계수들만으로 혼합기체의 흡착특성을 예측할 수 있는 모델들을 주로 사용하고 있다. 그러나 본 연구에서는 혼합기체의 물질전달계수 측정에 좀더 정확성을 기하도록 하기 위해서 대상이 되는 성분들의 등온흡착특성을 혼합기체 상태에서 실험적으로 정밀하게 구한 데이터를 사용하였다[5].

본 연구에서 사용한 것은 많은 계산이 필요한 공정모사에서 평형흡착량을 구하기 위해 반복계산이 필요 없는 등온흡착식 형태이면서도 혼합물의 흡착평형을 잘 예측해 줄 수 있는 coupled Langmuir isotherm로서 질소와 산소의 등온흡착 상수들이 Arrhenius 식에 의해 온도와외의 상관관계로 나타나 있다. 문헌으로부터 얻어진 등온흡착 상수를 Table 1에 요약 정리하였다[5].

$$q_i^* = \frac{K_i P y_i}{1 + \sum_j b_j P y_j} \quad (2)$$

$$K_i = K_i^0 \exp(E_i / RT) \quad (3)$$

$$b_i = b_i^0 \exp(E_i / RT) \quad (4)$$

물질전달저항을 무시하면 국부평형모델에서 등온흡착식만을 고려하여 탑 내부의 농도 분포에 대한 해석해를 얻을 수 있다. 이 경우에는 지배식이 비선형 파동식으로 표현되어, 탑 내부의 농도 곡선은 충격파 (shock-wave) 형태가 된다. 특성화 방법 (method of characteristic)을 이용하여, 이 파동의 위치를 알아내면 탑 내부의 농도 분포를 시간과 위치의 함수로 표현할 수 있다[8].

물질전달저항이 있거나 비등온인 경우에 국부평형모델은 정확성 측면에서는 유용하지 않다. 물질전달저항이 있는 경우에도, 유속이 일정하고 등온이면 비슷한 파동방정식을 얻을 수 있지만, 이러한 가정은 대부분의 PSA 공정에서는 적합하지 않다. 따라서, 상세한 물질수지에 대한 지배 방정식을 수치 모사해야만 정량적인 결과를 얻을 수 있다. 본 연구에서는 일반적으로 널리 사용되는 LDF 모델을 바탕으로 전산 모사를 수행하였다. LDF 모델은 물질전달속

도를 유체상의 농도에 대한 평형흡착량과 흡착된 흡착질의 실제 흡착량과의 차이에 비례한다고 가정한다. 이 모델은 간단함에도 불구하고, 흡착 공정에서 전체적인 형태를 정성적 뿐만 아니라 정량적으로도 잘 예측한다고 알려져 있다[1-3]. 흡착속도가 LDF 식을 따른다고 하면, 시간에 따른 흡착량 변화는 다음과 같다.

$$\frac{\partial q_i}{\partial t} = k_i (q_i^* - q_i) \tag{1}$$

LDF 모델에서는 물질전달계수를 적절히 선택하여 공정해석결과와 실제조업결과를 잘 맞출 수 있다. 유효 물질전달계수는 공정주기의 시간과 기공 내 확산속도의 합수로 정해지는데 보통 동적흡착실험을 통하여 구할 수 있다. 기공확산모델 (pore diffusion model)에서는 흡착제 안의 위치에 따라 농도가 변하기 때문에 독립변수로 구형 흡착제 반경 방향으로의 길이가 필요하다. 그러나, LDF 모델에서는 흡착량의 평균값만을 고려한다. 또한, 일반적으로 고체흡착제 내부로 확산이 일어날 때에 기공확산모델 대신에 LDF 식을 사용하여도 시간에 따른 흡착량 변화가 거의 비슷한 결과로 얻을 수 있음이 잘 알려져 있다[9].

2.3. 흡착탑 전산모사

흡착탑 안으로 혼합기체가 들어가면 각 흡착성분들은 흡착제 표면에 흡착되거나 기공 사이를 그대로 통과한다. 흡착제의 선택도에 의해 성분마다 탑을 통과하는 속도가 달라지고 흡착능력이 작은 성분부터 흡착탑을 빠져나간다. 또한, 흡착이 진행되면서 이에 의한 열이 발생하며, 온도 상승은 흡착량 감소로 이어진다. 이와 같이 흡착현상은 평형 흡착량, 물질전달, 유체 속도, 온도 등이 탑의 위치와 시간에 따라 연속적으로 변화하는 복잡한 관계로 이루어져 있다. 이러한 현상을 정량적으로 나타내기 위하여 많은 등온흡착식과 물질전달모델이 연구되어 알려져 있으며, 이를 적절히 선택하여 사용하는 것이 매우 중요하다. 또한, 여러 가지 가정의 도입으로 실제 공정에는 크게 영향을 미치지 않는 조건들을 생략하여 단순화된 물질수지식이나 에너지수지식을 얻어야 한다.

본 연구에 사용된 가정을 살펴보면 다음과 같다.

1. 흡착탑 지름방향의 속도나 농도구배는 없다.
2. 압력강하는 무시한다.
3. 흡착제, 흡착질 및 기공 안의 기체온도는 모두 같다.
4. 등온공정이다.
5. 기체는 이상기체의 법칙을 따른다.

탑 내부에서 흡착제 입자가 거의 임의적으로 분포하므로, 가정 1은 큰 오차를 유발하지 않는다. 유속이 상당히 빠른 경우라도 입자의 크기가 수 밀리미터 정도이면서, 탑 출구와 입구의 압력 차이는 0.1 기압 이하인 것으로 실제 실험에서 관찰되었다. 같은 부피인 경우, 기체의 열용량은 고체에 비해 매우 작으며, 질소와 산소는 흡착열이 크지 않은 편이므로 가정 3과 4에 이를 반영하였다. 실제 실험에서 흡착탑 안의 온도를 측정할 결과에서도 이러한 가정이 무리가 없음을 알 수 있었다. 가정 5는 고압에서 응축성 기체처럼 비이상성을 보이는 경우에는 적용이 곤란하나 질소와 산소의 경우에 본 연구의 실험 조건 범위 안에서 이러한 영향은 무시할 만하다. 여러 가지 성분이 혼합되어 있는 다성분계에서 각 성분과 혼합기체에 대한 흡착탑 내의 물질수지식은 각각 아래와 같이 표현된다.

$$\epsilon \frac{\partial c_i}{\partial t} + \epsilon \frac{\partial (uc_i)}{\partial z} + (1-\epsilon) \frac{\partial n_i}{\partial t} = 0 \tag{5}$$

$$\epsilon \frac{\partial c}{\partial t} + \epsilon \frac{\partial (uc)}{\partial z} + (1-\epsilon) \sum_j \frac{\partial n_j}{\partial t} = 0 \tag{6}$$

기체상이 이상기체일 때, 농도, 압력, 몰수 사이의 관계는 다음과 같다.

$$p_i = c_i R_g T \tag{7}$$

$$n_i = \rho_p q_i \tag{8}$$

위의 관계를 이용하면, 식 (5)과 (6)은 다음과 같이 변형된다.

$$\frac{\partial (py_i)}{\partial t} + \frac{\partial (upy_i)}{\partial z} + \rho_p R_g T \left(\frac{1-\epsilon}{\epsilon} \right) \frac{\partial q_i}{\partial t} = 0 \tag{9}$$

$$\frac{\partial p}{\partial t} + \frac{\partial (up)}{\partial z} + \rho_p R_g T \left(\frac{1-\epsilon}{\epsilon} \right) \sum_j \frac{\partial q_j}{\partial t} = 0 \tag{10}$$

위에서 언급한 가정과 같이 탑의 길이 방향 압력강하를 무시하고, 발열에 의한 비등은 효과를 고려하지 않았다. 또한, 등온흡착식이 coupled Langmuir isotherm의 형태를 따르고, 물질전달 구동력이 농도 차이에 선형적으로 비례한다고 하면, 식 (1), (2), (9), (10)은 다음과 같이 무차원화된다.

$$\frac{\partial (Py_i)}{\partial \tau} + P \frac{\partial (Uy_i)}{\partial Z} + \frac{\partial Q_i}{\partial \tau} = 0 \tag{11}$$

$$\frac{\partial P}{\partial \tau} + P \frac{\partial U}{\partial Z} + \sum_j \frac{\partial Q_j}{\partial \tau} = 0 \tag{12}$$

$$\frac{\partial Q_i}{\partial \tau} = x_i (Q_i^* - Q_i) \tag{13}$$

$$Q_i^* = \frac{\psi_i P y_i}{1 + \sum_j \xi_j P y_j} \tag{14}$$

여기에 사용된 무차원 계수들은 다음과 같이 정의된다.

$$P = p/p_0, \quad Z = z/L, \quad \tau = t/t_0 \tag{15}$$

$$U = u/u_0, \quad u_0 = L/t_0 \tag{16}$$

$$Q = q/q_0, \quad q_0 = \frac{\epsilon}{1-\epsilon} \frac{p_0}{\rho_p R_g T} \tag{17}$$

$$x_i = k_i t_0, \quad \psi_i = K_i \left(\frac{1-\epsilon}{\epsilon} \right) \rho_p R_g T, \quad \xi_i = b_i p_0 \tag{18}$$

이러한 무차원식들을 이용하여 공기분리 PSA 공정에서 분리대상이 되는 물질인 질소와 산소에 대해 흡착탑 안의 동적거동에 대한 전산모사를 수행하였다.

3. 실험

3.1. 실험재료, 장치 및 분석

실제 PSA장치 운전 중의 흡착과정과 유사한 조건하에서 물질전달 영향을 측정하기 위하여 본 실험에서는 흡착성분들이 벌크기체 흐름으로 유지되는 동적과과실험을 수행하였다. 이는 흡착제가 채워진 흡착탑으로 고농도의 벌크기체를 흘려 보내어 탑출구로부터 물질전달저항의 영향이 반영된 파과곡선을 측정하고, 이를 바탕으로 시간에 따른 탑 내 흡착질의 동적거동을 예측하는 방법이다.

본 실험에서 흡착제는 1/16 inch pellet 형태의 분자체 제올라이트 (ZMS 5A)를 사용하였고, 흡착제 물리적 특성치의 일부를 Table 2에 나타내었다. 흡착대상 기체는 수분 등의 불순물이 포함

Table 2. Physical Properties of Adsorbent

Adsorbent	Zeolite molecular sieve 5A
Form	Cylindrical pellet with binder
Particle diameter	1/16 inch
Average particle length	3.29 mm
Void fraction	0.459 (± 2.2%)
Particle density	1.1 g/cc
Bulk density	0.712 g/cc
Surface area	439 m ² /g

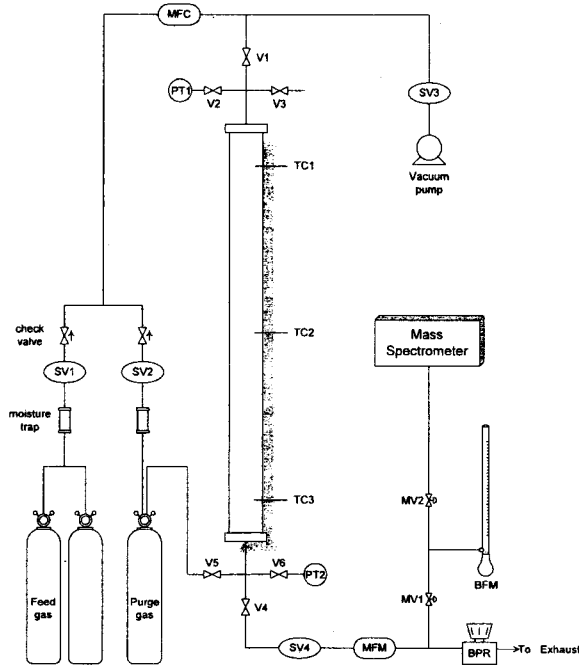


Figure 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

되지 않은 질소와 산소이며, 혼합기체 실험에는 질소 79%, 산소 21%의 제조가스를 사용하였다. 세정기체로는 ZMS에 거의 흡착하지 않는 불활성 기체인 헬륨이 사용되었다.

실험장치는 흡착이 진행되는 흡착탑과 시스템 전체를 컨트롤하는 제어부, 그리고 장치 내 온도, 압력, 유속 등의 수치와 결과가스의 조성을 저장하고 출력하는 data acquisition system 등으로 구성되어 있다. 실험장치의 개략적인 구조를 Figure 1에 나타내었다. 흡착탑은 지름 15.7 mm, 높이 80 cm의 stainless steel로 된 원통형 관모양이며, 흡착탑 내의 온도변화를 측정하기 위하여 3개의 열전대를 사용하였다. 흡착제를 채운 후 기체의 흐름에 의해 흡착제의 일부가 흡착탑 밖으로 빠져 나오는 것을 방지하기 위하여 200 mesh의 망을 흡착탑 상하단의 연결부위에 삽입하였다. 그리고, 가열세정을 할 수 있도록 흡착탑 외부에 가열필름 (max.: 300 °C)을 감았다.

흡착탑의 상부에는 니들밸브 (v1, v2, v3)를 설치했다. v1은 둘로 나누어 하나는 진공퍼징을 할 때 사용하도록 진공펌프 (Hitachi社, minivac PD-52)를 solenoid valve (SV3)로 연결했고, 다른 하나는 기체의 유량을 자동으로 조절하는 mass flow controller

(MFC, Oval Co. max.: 15 L/min at 25 °C, 1 atm)를 설치하고 그 뒤로 가스실린더를 SV1, SV2로 각각 연결하여 실험시에 세정기체가 SV2를 통해 흐르다가 원료기체와 연결된 SV1과 순간적으로 전환되어서 step input의 형태로 원료기체가 흡착탑 내로 들어갈 수 있도록 했다. 순간적인 밸브의 전환시에 높은 압력으로 기체가 역류하는 것을 방지하기 위해 check valve를 설치하고, 실린더 앞에는 미량의 수분을 제거하기 위하여 moisture trap을 사용하였다. v2는 흡착탑 상부의 압력을 측정하는 pressure transducer (PT1, Data Instruments社, max.: 200 psi)를 연결하였다.

흡착탑의 하부에도 니들밸브(v4, v5, v6)를 설치하였다. v4로는 흡착탑을 통과한 결과가스가 흘러나가며, SV4와 기체유량을 측정하기 위한 mass flow meter (MFM, Oval Co. max.:15 L/min at 25 °C, 1 atm)가 설치되어 있다. 그 뒤로 시스템의 압력이 일정하게 유지되도록 배기 유량을 조절하는 back pressure regulator (BPR, Tescom Co. 44-2300 max.: 250 psi)를 설치하여 대기 중으로 통하도록 했다. MFM과 BPR사이에 정량분석을 위해 탑을 통과한 기체가 M.S. (mass spectrometer)를 통과하도록 연결했는데, M.S.로 유입되는 기체는 1기압, 1 mL/sec 이하의 상태로 들어가야 하므로 정밀한 유량 조절 및 대기압 상태의 압력유지를 위해 미터링밸브를 설치하고 그 사이에 bubble flow meter (BFM)를 달았다. 이렇게 해서 극소량의 기체가 M.S.로 유입되면 분석된 기체의 성분과 조성이 그래프와 데이터로 출력, 저장된다. v6에는 흡착탑 하부의 압력을 측정하기 위한 PT2를 연결하였다.

M.S.를 이용하여 높은 농도의 벌크기체의 시간변화에 따른 연속적이고 정확한 농도측정이 on-line 상태로 가능하였으며, 이로써 흡착탑 내의 기체에 대한 동적특성 및 농도과과에 대한 많은 데이터를 손쉽게 얻을 수 있었다. M.S.의 작동은 우선 측정하고자 하는 특정기체의 물성치를 소프트웨어 상에 입력하여 파라미터파일을 만들고, 이를 토대로 조성이 일정한 샘플기체를 주입하여 gas specific sensitivity를 측정한다. 특정기체에 대한 센서의 intensity가 측정파일로 작성된 후 파일을 실행시키면 시간에 따른 기체의 조성이 전용 인터페이스를 통해 PC에 데이터 파일로 저장된다.

3.2. 실험방법

실험에 쓰이는 각 측정장치들은 실험 전에 보정을 행하였으며 흡착탑을 깨끗이 세척 건조한 후 빈 공간이 생기지 않도록 내부에 조밀하게 흡착제를 채웠다. 흡착탑 상하단의 연결부에는 흡착제가 밖으로 빠져나가지 않도록 200 mesh의 망을 삽입한 후 고무 가스킷을 끼우고 볼트로 가스가 새지 않는 가를 확인하면서 연결했다. 장치 전체의 셋팅이 완료된 후 시스템 내를 10기압 이상의 고압으로 유지하고 장치의 연결부위에서 가스가 새어나오는지 세밀히 확인하였다.

본 실험에 앞서서 흡착탑과 흡착제 내의 수분 및 이 물질을 제거하기 위하여 칼럼을 300 °C 정도로 가열하면서 진공펌프로 3시간 동안 진공퍼징하였다. 그리고 가열 및 진공퍼징 후 세정기체를 이용하여 다시 3시간 동안 퍼징을 하였다. 실험이 진행될 때 원료기체로 오염된 칼럼을 다시 세정기체로 세정하는데 있어서의 최적 조건을 찾기 위해 진공퍼징과 기체퍼징을 여러 시간대별로 실험해 M.S.로 완전한 세정여부를 확인했다. 이 때 실험에서 일어나는 흡착은 강한 흡착반응이 아니므로 흡착탑의 가열은 생각하기로 했다. 본 실험의 진행은 초기설정단계, 세정단계, 흡착실험단계의 순서로 행해졌다. 초기설정단계에서는 흡착실험단계에서 사용될 원료기체의 유량과 흡착탑 내부의 압력을 결정하여 시스템 각 부분의 상태를 조절하면서 고정시켰다. 흡착실험단계와 동일한 조건을 만들기 위해 SV1과 SV4를 열어 원료기체가 시스템 내로 흐르도록 한 뒤 MFC의 채널을 조절하여 기체의 유량을 맞추었다. 시스템의 압력

은 BPR의 밸브를 조절하여 일정하게 유지시켰다. M.S.로 유입되는 유량의 흐름을 일정하게 유지시키기 위해 미터링밸브의 개폐 정도를 조절하고 BFM를 이용하여 유량이 1 mL/sec 정도가 되는지 확인하였다. 미터링밸브의 조절에 의한 시스템의 압력변화를 확인하고 BPR로 다시 압력을 조절하였다.

세정단계에서는 초기설정단계에서 정한 상태를 유지하며 흡착제를 재생하고 흡착탑 내부를 세정기체로 채운다. SV3을 열고 진공 펌프를 작동시켜 30분간 진공을 걸어준 뒤 SV2와 SV4를 열어 세정기체를 흡착탑으로 흘려 보낸다. M.S.를 이용하여 탑 출구로 100% 세정기체가 빠져나오는지 확인하였다.

흡착실험단계에서는 초기에 설정한 압력과 유량조건을 확인하며 흡착실험을 진행하고, data acquisition system을 통해 들어오는 데이터를 저장하여 실제 파과시간 및 파과곡선을 얻었다. 순간적인 원료기체의 유입으로 인한 실험 초기 데이터의 불안정성을 방지하고, 일정한 압력을 유지하다가 step input의 형태로 원료기체를 주입하기 위해 30초 동안 SV2와 SV4를 열어 세정기체를 흘려 보내며 이때까지 M.S.를 작동시키지 않는다. 약 30초 후 SV2를 닫는 동시에 SV1을 열어 switching 시키고 원료기체를 흡착탑 내로 흘려 보낸다. 이 때 M.S.를 가동시킨다. 실험의 진행과 동시에 각 계측장치로부터의 데이터가 저장되고, M.S.로부터는 조성의 데이터와 파과곡선을 얻는다.

위의 3단계 실험을 순수기체와 혼합기체의 경우로 나누어 각각 행하였다. 순수기체의 경우 먼저 흡착탑 안을 헬륨으로 세정시킨 후 순수한 질소와 산소를 공급해 주면서 유량과 압력을 변화시켜 가며 실시하였다. 압력은 2, 4, 6, 8, 9기압인 경우에 대해 표준상태에서 약 1~3 L/min 범위 안의 유량에서 실험하였다. 혼합기체 실험은 산소를 세정기체로 하였으며, 순수기체와 동일한 압력 조건에서 유량이 약 0.5~6 L/min의 범위에서 이루어졌다. 혼합기체의 파과실험은 순수기체 실험에 의해 구해진 물질전달계수의 유효성을 알아보기 위한 것이다.

4. 결 과

물질전달계수(k)는 PSA공정 설계에서 중요한 파라미터로서 공정주기 시간을 결정하는데 반드시 요구되어지는 파과시간에 영향을 주게되며 농도파의 분산이 달라짐에 따라 제품의 순도에 큰 영향을 나타낸다. 특히 질소와 산소는 제올라이트에 모두 흡착하여 흡착량의 차이가 약 1.5배 정도로 작은 편이기 때문에 상대적인 물질전달계수 값은 매우 중요한 의미를 가진다. 즉, 전산모사의 오차를 최소화하고 상세한 동적모사를 구현하기 위해서는 정확한 물질전달계수의 측정이 반드시 선행되어야 한다. 그러나, 지금까지의 많은 연구는 물질전달계수의 대략적인 범위만을 추산하는 경우가 대부분으로 조업변수에 따른 정밀화 작업은 많이 이루어진 편이 아니다. 본 연구에서 수행된 순수기체 실험을 통하여 조업변수에 따른 물질전달계수를 측정하고, 이를 통해 물질전달계수의 변화를 정량화하고자 하였다. 또한 순수기체 실험으로 구한 물질전달계수가 실제 공정과 흡사한 혼합기체의 경우에도 유효하게 적용될 수 있는지를 알아보기 위하여 혼합기체 파과실험의 결과를 전산모사의 결과와 비교하였다.

4.1. 순수기체 실험결과

농도파과곡선을 얻기 위하여 헬륨으로 세정한 흡착탑에 순수한 질소와 산소를 흘려 보낼 때 나타나는 출구에서의 농도 변화를 측정하면서 흡착탑 안에서 흡착이 진행될 때 관찰되는 온도, 압력 및 유량의 변화를 Figure 2에 나타내었다. Figure 2 (a)에 흡착의 진행에 의한 발열로 탑 안의 온도가 흡착탑 입구에서 출구 쪽을 향

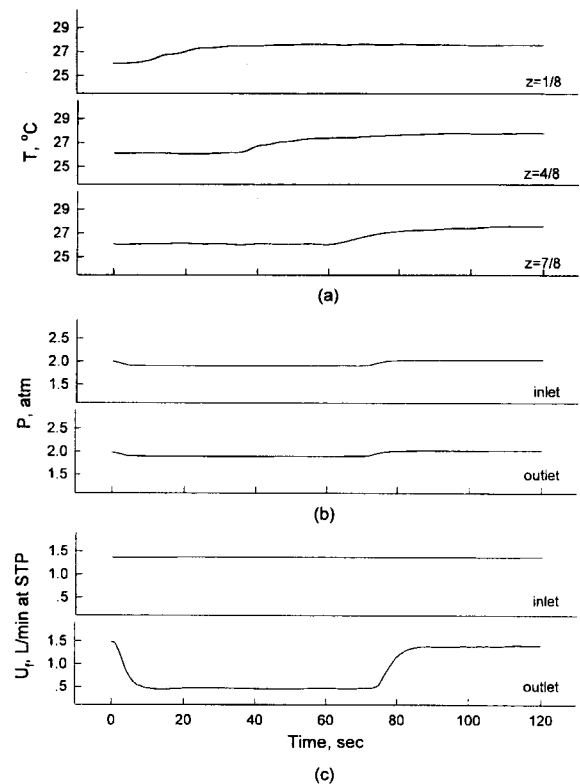


Figure 2. Changes of temperature, pressure, and flow rates in adsorption bed for nitrogen at $P=2$ atm and $U_f=1.36$.

하여 시간에 따라 순차적으로 증가하는 것이 나타난다. 그러나, 질소와 산소의 ZMS에 대한 흡착열은 매우 작아서 가장 낮은 온도와 가장 높은 온도의 차이는 대부분의 실험에서 약 1.5~3.0 °C 정도였으며, 이는 활성탄에 대한 CO₂의 흡착과 같이 더욱 강한 흡착질의 흡착이 일어날 때의 온도변화에 비하면 지극히 작아서 무시할 만 하다. Figure 2 (b)에는 탑 입구와 출구에서의 압력변화를 나타내었다. 흡착제의 저항과 흡착에 의한 유량 감소로 약 0.1기압 이하의 압력강하가 일어나지만, 본 실험결과와 해석에서는 이러한 압력강하를 무시하기로 하였다.

Figure 2 (c)에서 보여지듯이 탑 출구에서 유량파과가 현저하게 나타났다. 이러한 유량파과는 벌크기체 혼합물의 흡착에서만 관찰되는 것이다. 탑 입구로는 일정한 유속으로 기체가 들어오지만 흡착탑 안에서 흡착이 진행되면서 기체상의 물수가 줄어들어 따라 일정한 압력 하에서는 기체의 유속이 떨어지게 되므로 탑 출구에서는 시간에 따라 유량이 크게 떨어졌다가 다시 탑 입구 기체의 유속으로 증가하는 형태의 유량파과가 나타나는 것이다. 즉 탑 입구에서는 초기에 설정값으로 일정한 유량이 유입되는데 반해 탑 출구에서는 유량 변화가 매우 크게 나타나는 것이 물질전달 영향 하에서 흡착이 진행되면서 흡착된 기체의 양만큼 출구의 유량이 감소하는 것이므로 농도 파과곡선과 마찬가지로 유속의 파과에도 물질전달 영향이 반영됨을 알 수 있다.

두 가지 서로 다른 유량에서 순수한 질소의 농도 파과곡선이 압력에 따라서 실험적으로 어떻게 다르게 측정되는지를 Figure 3에 나타내었다. 초기에 헬륨으로 채워진 탑 안으로 흡착질이 주입되면서 연속적인 흡착평형에 의한 흡착량의 증가로 흡착제가 점차 포화되고, 탑 전체가 평형흡착량에 도달하게 되면 출구에서 농도파과가 일어난다. 따라서, Figure 3 (a)와 (b)로부터 같은 유량에서는

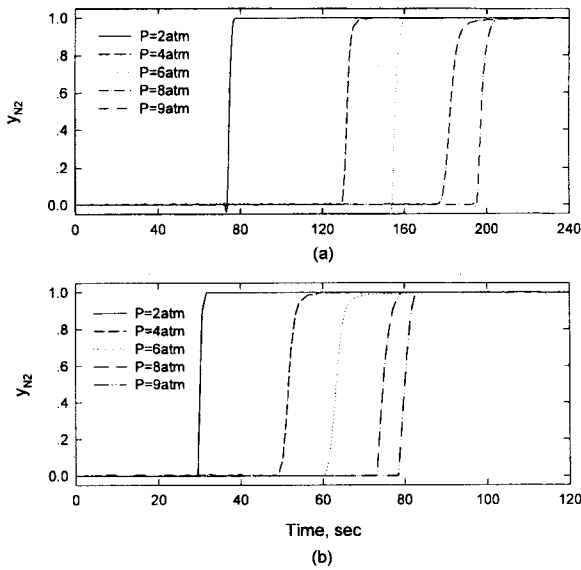


Figure 3. Nitrogen breakthrough curves with various pressures at (a) $U_f = 1.36$ and (b) $U_f = 3.03$.

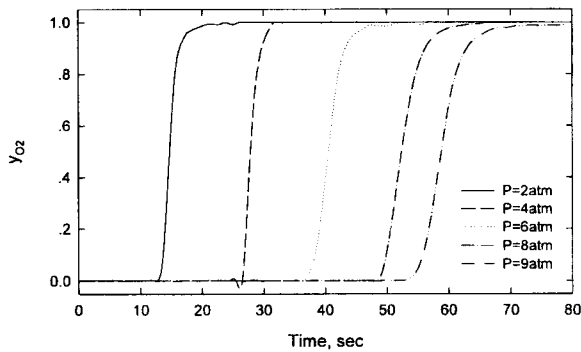


Figure 4. Oxygen breakthrough curves with various pressures at $U_f = 2.80$.

압력이 높아짐에 따라 흡착탑 안에서 흡착제에 대한 흡착량이 증가하면서 통과시간이 늦어짐을 알 수 있다. Figure 4에는 산소의 농도 통과곡선을 나타내었는데, 질소와 산소의 평형흡착량의 차이에 의해서 비슷한 유량의 질소보다 통과시간이 훨씬 빠른 것을 알 수 있다.

질소와 산소의 실험적으로 구해진 통과시간을 국부평형모델에 의해 구한 통과시간과 비교해 보았다. 여기서 통과시간은 흡착탑 밖으로 빠져 나온 기체의 물분율이 0.05가 되는 시간으로 하였다. 모든 경우에 있어서 실험에 의한 통과시간이 국부평형모델에 의한 것보다 빨랐는데, 이는 국부평형모델에 의한 흡착량 및 통과시간은 물질전달속도가 무한대인 이상적인 상태에서 최대 평형흡착량으로 통과가 일어나기 때문이다. 물질전달계수에 따라 통과곡선이 변화되는 경향을 전산모사에 의해 조사한 것을 Figure 5에서 살펴보았다. Figure 5에서와 같이 물질전달 영향하에서 농도과파곡선은 k 값이 증가함에 따라 통과시간이 국부평형모델에 의한 통과시간에 다가가면서 물질전달구간 (MTZ, mass transfer zone)이 점차 좁아지는 형태로 나타났다. 물질전달속도가 무한대로 빨라진다는 것은 개념적으로도 국부평형에 다가가는 것과 일치한다. k 값이 작을수록 국부평형모델에 의한 통과시간과의 차가 커지는 것으로 나타난 것

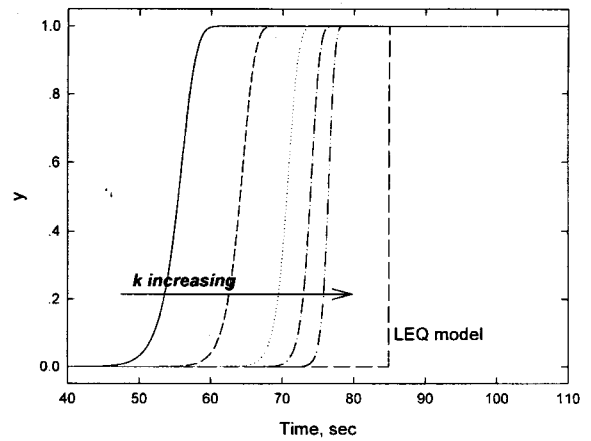


Figure 5. Changes of theoretical breakthrough curves according to mass transfer coefficients.

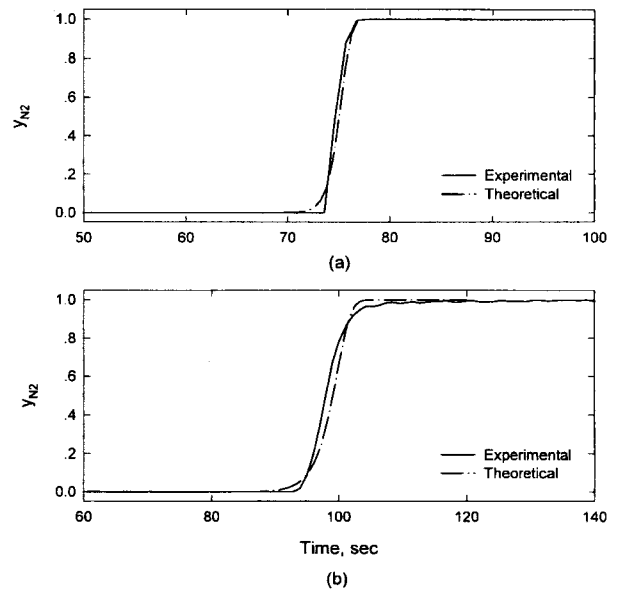


Figure 6. Comparison of experimental curves with theoretical ones for nitrogen at (a) $P=2$ atm, $U_f=1.36$ and (b) $P=9$ atm, $U_f=2.45$.

은 물질전달 속도가 느려서 흡착량이 평형흡착량에 다다르지 못한 채로 통과가 일어나기 때문이다. 이처럼 물질전달계수의 차이에 의해 흡착 탑 안에서 실제로 흡착하는 양이 차이를 나타나게 되며, 이로 인해 통과시간과 물질전달구간의 크기가 결정된다. 이러한 변화의 경향을 이용하여 실험과 계산에 의한 통과시간의 비교로 흡착탑 내의 총괄 물질전달계수를 효과적으로 측정할 수 있다.

k 값을 변화시켜 가며 실험결과와 가장 잘 일치하는 이론적인 모사결과를 찾아 두 가지 예를 Figure 6에 나타내었다. 통과시간과 물질전달구간의 크기가 실험결과와 이론적 모사결과에서 모두 비교적 잘 일치하고 있는 것을 알 수 있다. 실험과 이론의 통과곡선을 비교하면서 최적의 물질전달계수를 찾는 데 객관적인 기준을 정하기 위하여 error time을 계산하였다. Figure 7에 표현한 것처럼 error time은 출구의 조성이 0.05와 0.95 사이에서 19개의 포인트에서 두 곡선의 시간차에 대한 표준편차를 구하고, 이에 대한 통과시간과의 상대 오차를 구하는 방법으로 하였다. 이 방법을 이용하여

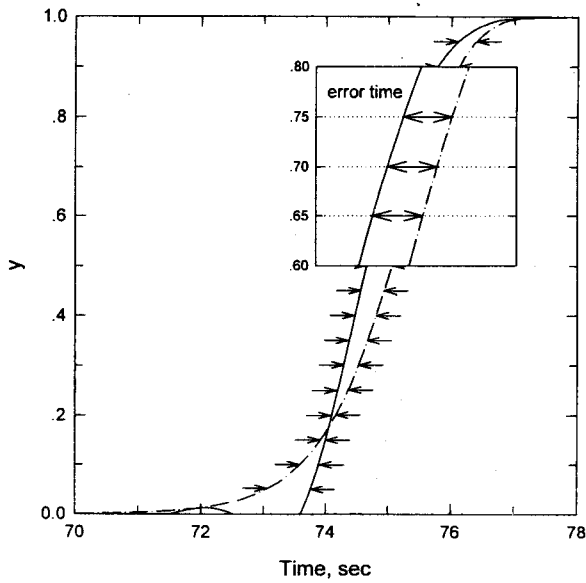


Figure 7. Calculations of error time.

error time이 1% 이하에서 일치하는 물질전달계수를 찾았다.

$$\text{error time (\%)} = \frac{\sqrt{\sum(\Delta t)^2/n}}{\text{breakthrough time}} \times 100 \quad (19)$$

여러 압력과 유량 조건에서 이러한 방법으로 k 값을 구하여 Fig. 8에 나타내었다. 그림에서 보이는 것처럼 k 값의 변화는 유량에 비해 압력 변화에 훨씬 민감한 것을 알 수 있다. 이것은 실험 범위에서 흡착탑 안의 기체유속이 경막 물질전달저항의 영향권에서 벗어날 정도의 큰 값 ($Re \approx 300$)을 가지기 때문인 것으로 생각한다. k 값이 압력에 비해 유량 변화에 거의 독립적이므로 여러 압력에 대해서 물질전달계수의 평균값을 구한 것을 Table 3에 나타내었다. 전체적으로 질소보다 산소의 k 값이 더 크며, 그 값들은 압력에 따라 상대적으로 변화하였다. 산소가 질소에 비해 평형흡착량은 상대적으로 작으나 흡착속도는 더 빠른 것을 알 수 있다. 또한, 실험 범위 안에서 압력이 커질수록 k 값이 점차 접근해 가는 형태로 감소함을 보여 주었다. 따라서, 압력에 반비례하는 관계를 가지는 분자확산 (molecular diffusion)이 흡착속도에 큰 영향을 미치고 있으며, 이로부터 지배적 물질전달이 macropore diffusion에 의해 결정되는 것으로 예측된다.

실험과 전산모사의 비교로부터 얻어진 데이터를 이용하여 물질전달계수 k 와 압력 P 와의 관계를 식 (20)과 같이 지수함수 형태로

Table 3. Average Mass Transfer Coefficients on Pressure Variations

p, atm	k, 1/sec	
	Nitrogen	Oxygen
2	0.303	0.402
4	0.213	0.340
6	0.164	0.311
8	0.151	0.295
9	0.142	0.289

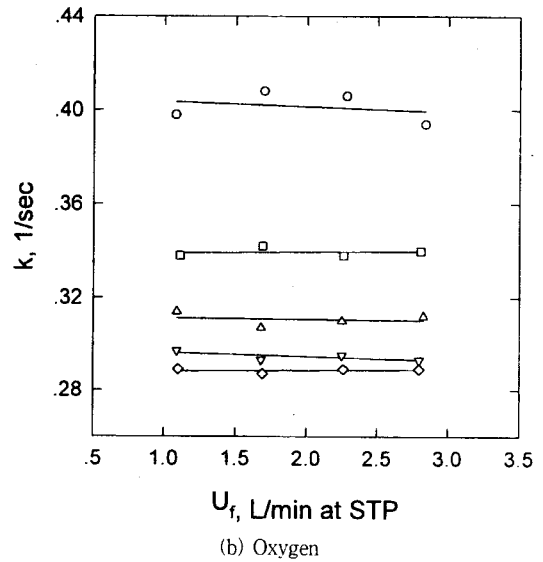
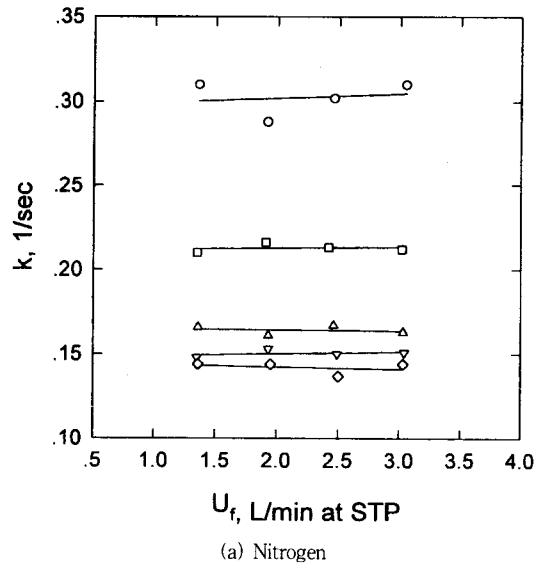


Figure 8. Effects of gas velocity on mass transfer coefficient.

Table 4. Parameters for Nitrogen and Oxygen

Component	a	b
Nitrogen	0.43	0.515
Oxygen	0.47	0.224

정량화하였다. 본 실험으로부터 구한 질소와 산소의 파라미터 a 와 b 값은 Table 4와 같으며 Figure 9에 물질전달계수와 압력 사이 관계를 그림으로 나타내었다.

$$k = ap^{-b} \quad (20)$$

4.2. 혼합기체 실험결과

실제 PSA공정에서는 혼합 벌크기체가 통과하는 것이므로 순수 벌크기체의 실험으로부터 구한 질소와 산소의 물질전달계수를 혼합기체에 적용시켜 그 유효성을 입증하고자 하였다. 실험은 두 가

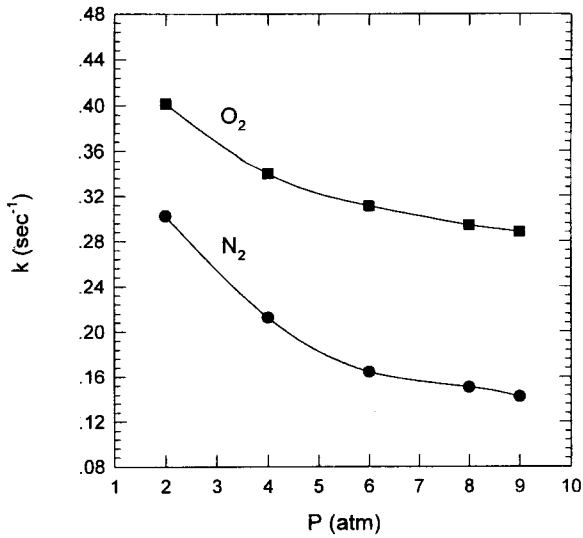


Figure 9. Effects of pressure on mass transfer coefficient.

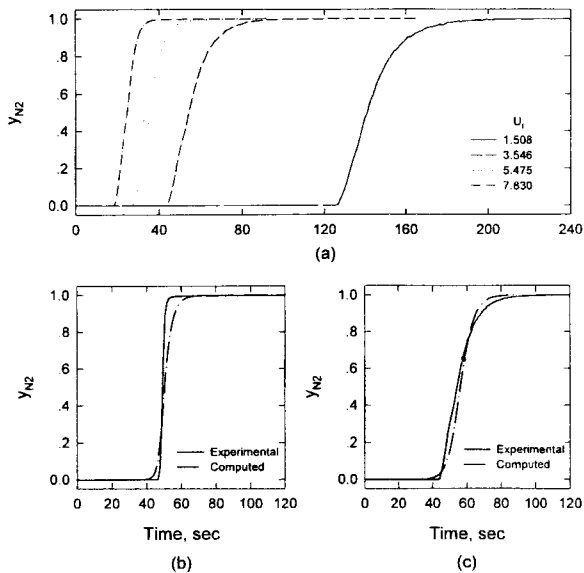


Figure 10. Comparison of experimental results and computed ones: (a) Experimental breakthrough curves at 6 atm; (b) $P=2$ atm, $U_f=1.986$; (c) $P=6$ atm, $U_f=3.546$ (Purge gas: O_2 , feed gas: N_2).

지 경우로 하였는데, 산소를 세정기체로 한 뒤에 산소로 포화된 흡착탑에 혼합공기 (N_2 : 79%, O_2 : 21%)와 질소를 각각 공급해 주면서 파과 실험을 하였다.

Figure 10에는 질소를 원료기체로 사용하였을 때의 농도파과곡선을 나타내었다. Figure 10 (a)로부터 파과되는 형태를 살펴보면 비슷한 조건의 순수기체의 경우보다 파과시간이 현저히 늦음을 알 수 있다. 이것은 흡착 초기에 흡착체에 포화되어 있던 흡착력을 가진 산소가 질소가 들어오면서 상대적으로 탈착하는 과정에서 물질전달저항을 보이는데 기인한다. 물질전달구간 역시 넓은 시간에 걸쳐 나타나고 있다. Figure 10 (b)와 (c)는 실험으로 얻은 파과곡선을 순수기체 실험으로 구한 k 값을 이용하여 계산한 곡선과 비교한

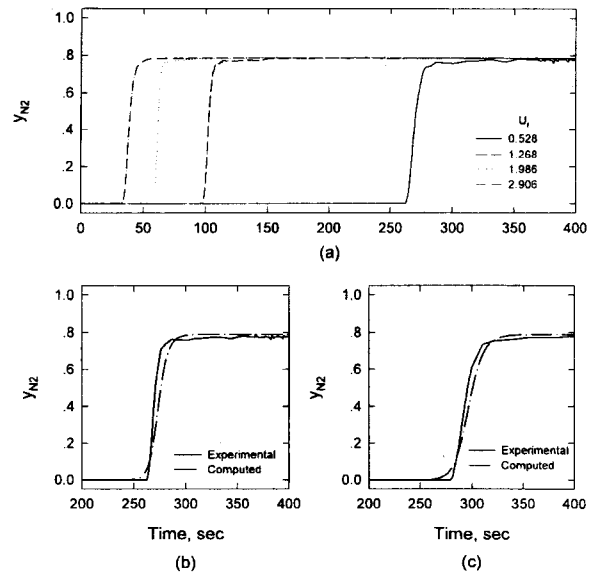


Figure 11. Comparison of experimental results and computed ones: (a) Experimental breakthrough curves at 2 atm; (b) $P=2$ atm, $U_f=0.528$; (c) $P=9$ atm, $U_f=1.141$ (Purge gas: O_2 , feed gas: air).

결과이다. 순수 벌크기체로부터 얻은 물질전달계수들을 사용하여 혼합 벌크기체의 흐름에 대해 계산한 결과가 실험결과와 매우 잘 일치하는 것을 알 수 있다. 마찬가지로 혼합공기를 공급기체로 사용한 실험결과를 Figure 11에 나타내었다. 파과가 완료된 후 흡착탑 출구 기체의 질소조성이 원료기체의 조성인 0.79로 회복되는 것이 관찰된다. 이 실험에서도 역시 계산에 의한 결과가 실험값을 잘 모사하고 있음을 알 수 있다. 혼합 벌크기체의 두 가지 실험 모두에서 실험값과 이론값의 비교에 의한 error time의 범위도 대략 5%를 넘지 않았다.

5. 결 론

공기분리 PSA 공정모사에 사용하기 위한 질소와 산소의 물질전달계수를 실험적으로 측정하였다. 흡착제로는 분자체 제올라이트를 사용하였고, 실제 공정과 유사한 조건하에서 동적파과실험을 수행하였다. 전산모사를 위해 흡착량은 coupled Langmuir isotherm을 따른다고 보았으며, LDF 모델로 물질전달 영향을 표현하였다. 실험과 이론의 비교를 통해 k 값을 추산하였는데, 이 때 error time을 1% 미만으로 하여 신뢰도를 높이고자 했다. 이렇게 하여 구한 물질전달계수는 유체의 속도에는 거의 영향이 없었으며 압력에 대한 의존성만을 보여서 물질전달 저항이 macropore diffusion 영역에 지배적임을 예측할 수 있었다. k 값은 산소가 질소보다 더 크게 나타났다. 두 성분 모두 압력이 증가함에 따라 물질전달계수가 감소하면서 점근해 가는 지수함수의 형태로 표현할 수 있었다. 순수 벌크기체 실험으로부터 구한 k 값을 혼합 벌크기체에 적용하여 계산한 결과가 실험값과의 차이가 error time이 5%로 우수하게 일치함을 보였다. 결과적으로 본 연구에서 순수 벌크기체 실험으로부터 구한 물질전달계수는 실제 혼합기체인 공기분리 PSA 공정 모사에 직접 적용이 가능한 실용적 데이터로서 가치가 있음을 알 수 있다.

감 사

이 논문은 1997년 한국학술진흥재단의 공모과제 연구비에 의하여 연구되었음.

사 용 기 호

b	: hindrance constant in Langmuir equation, 1/atm
c	: gas phase concentration, mol/cm ³
E	: isosteric heat of adsorption, cal/mol
k	: mass transfer coefficient, 1/sec
K	: capacity constant in Langmuir equation, mmol/g · atm
n	: adsorbed amount per unit volume, mol/cm ³
p	: pressure, atm
P	: dimensionless pressure
q	: adsorbed amount, mol/g
Q	: dimensionless adsorbed amount
R	: gas constant, cal/mol · K
R_g	: gas constant, atm · cm ³ /mol · K
t	: dimensional time, sec
T	: temperature, K
u	: interstitial gas velocity, cm/sec
U_f	: feed volumetric flow rate, L/min at STP
z	: dimensional axial coordinate, cm
Z	: dimensionless axial coordinate

Greek letters

ϵ	: void fraction
κ	: defined by Eq. (18)
ξ	: defined by Eq. (18)

ρ_p	: particle density, g/cm ³
τ	: dimensionless time
ψ	: defined by Eq. (18)

Superscripts and subscripts

i, j	: component
0	: reference value
*	: equilibrium state

참 고 문 헌

1. D. M. Ruthven, S. Farooq, and K. S. Knaebel, "Pressure Swing Adsorption," VCH, New York (1994).
2. D. M. Ruthven, "Principles of Adsorption and Adsorption Processes," John Wiley & Sons, New York (1984).
3. R. T. Yang, "Gas Separation by Adsorption Processes," Butterworths, Boston (1987).
4. M. Suzuki, "Adsorption Engineering," Elsevier, Tokyo (1989).
5. 박경찬, 서성섭, *J. of Korean Ind. & Eng. Chemistry*, **6**, 1054(1995).
6. R. B. Bird, W. E. Stewart, and E. N. Lightfoot, "Transport Phenomena," John Wiley & Sons, New York (1960).
7. 황계순, "PSA 공정을 이용한 H₂/CO₂, H₂/CO 혼합가스의 분리 및 고정층 흡착탑에서의 동특성에 관한 연구," PhD Thesis, 한국과학기술원 (1994).
8. S. S. Suh and P. C. Wankat, *Chem. Eng. Sci.*, **44**, 2407 (1989).
9. S. Farooq and D. M. Ruthven, *Chem. Eng. Sci.*, **45**, 107 (1990).