

Li-X 제올라이트 흡착탑에서 H₂/CO₂, H₂/CO, H₂/CH₄ 혼합기체의 흡착 동특성

박주용 · 양세일 · 최도영 · 장성철 · 이창하* · 최대기†

한국과학기술연구원 에너지 환경 연구부

136-791 서울시 성북구 하월곡동 39-1

*연세대학교 화학생명공학과

120-749 서울시 서대문구 신촌동 134

(2008년 4월 17일 접수, 2008년 5월 29일 채택)

Adsorption Dynamics of H₂/CO₂, H₂/CO and H₂/CH₄ Mixtures in Li-X Zeolite Bed

Ju-Yong Park, Se-II Yang, Do-Young Choi, Seong-Cheol Jang, Chang-Ha Lee* and Dae-Ki Choi†

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

*Department of Chemical and Biomolecular Engineering, Yonsei University, 134, Sinchon-dong, Seodaemun-gu, Seoul 120-749, Korea

(Received 17 April 2008; accepted 29 May 2008)

요 약

Li-X 제올라이트 흡착탑에서의 H₂/CO₂(80:20 vol%), H₂/CO(90:10 vol%), H₂/CH₄(90:10 vol%)의 이성분계 기체의 흡착 동특성을 연구하였다. 각 계에서 공급유속(6.24~10.24 LPM), 흡착압력(6.1~10.1 bar)에 대한 영향을 살펴 보았다. 동특성 실험 결과 파과시간은 공급유속이 적을수록, 흡착압력이 높을수록 증가하였으며 탑 내부 온도의 영향으로 tailing 현상이 발생하였다. Li-X 제올라이트 흡착탑에서 공급 유량과 압력의 확산계수에 의한 LDF식을 사용하여 예측하였다. 본 연구에서는 비등온과 비단열상태, Dual-site langmuir 등온식과 고려하여 해석하였으며 실험 데이터와 비교하였다.

Abstract – The dynamic characteristics of adsorption using an adsorption bed packed with Li-X zeolite (UOP) were studied through the breakthrough experiments of H₂/CH₄ (90:10 vol%), H₂/CO (90:10 vol%) and H₂/CO₂ (80:20 vol%) mixtures. Effects of feed flow rate (6.24~10.24 LPM) and adsorption pressure (6.1 bar~10.1 bar) in the Li-X zeolite bed with 2.7 cm of inside diameter and 80 cm of bed length were observed. The smaller feed rate or the higher operating pressure, resulted in the longer of the breakthrough time and the breakthrough curve have tailing due to temperature variance in the bed. The adsorption dynamics of the Li-X zeolite bed were predicted by using LDF model with feed flow and pressure dependent diffusivity. The prediction and experimental data were analyzed with a nonisothermal, nonadiabatic model, dual-site langmuir (DSL) isotherm

Key words: Adsorption Dynamic, Hydrogen Mixture Li-X Zeolite, Dual-Site Langmuir

1. 서 론

산업의 발달에 따른 화석에너지 자원의 고갈과 화석에너지 연소 시에 발생하는 물질로 인한 공해 문제의 대안으로 청정에너지 수소의 중요성은 더욱 부각되고 있다. 또한 여러 산업 분야의 발달과 더불어 수소는 연료와 반도체 제조 등의 분야에서 수요가 더욱 증가하고 있어 미래의 화석 연료의 대체 에너지로 주목받고 있다. 이러한 수소는 메탄이나 천연가스의 수증기 개질법이나 나프타의 개질과 물의 전기분해 방법 등으로 생산이 가능하며 석유화학공정, 정유공장, 제철소 등의 산업현장에서도 수소를 함유한 다량의 부생가

스가 발생되고 있다. 그러나 개질법으로 생산한 수소와 부생가스에는 수소를 포함한 다양한 불순물이 함유되어 있고, 고순도 수소를 얻는 공정의 상업화를 위해서는 분리기술의 개발이 중요한 부분을 차지하고 있다[1, 2].

이러한 혼합기체로부터 수소를 분리정제하는 방법에는 막 분리법, 저온 증류법, 흡착법 등 여러 가지가 있다. 이 중에서 고체 기체의 흡착특성을 이용한 PSA 공정은 다른 분리공정에 비해 에너지 절약 및 효율적인 단위조작으로서 수소의 기체 분리와 정제 등 상업적으로 널리 이용되고 있다[3-5]. 이러한 흡착분리 공정을 설계하고 최적화하기 위해서는 흡착제와 흡착질의 상호작용 특성을 이해하여야 하며, 이를 위해 흡착 평형과 흡착 동특성에 대한 실험이 수행되어야 한다. 대부분의 PSA 공정에서 다성분의 혼합기체를 분리정제하기 위해서는 각 성분의 흡착량의 차이를 이용하고, 적합한

† To whom correspondence should be addressed.

E-mail: dkchoi@kist.re.kr

‡ 이 논문은 인하대학교 정성택 교수의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

흡착제를 선정하는 것이 중요한 문제이다. 그 흡착평형 특성을 토대로 흡착제의 크기 분포, 조작 압력을 통해 흡착분리 공정의 설계를 할 수 있다고 하였다[6-8]. Waldron과 Siarcar[9]는 이성분 혼합기체의 선택적 흡착을 위해 흡착제를 선택하였고, 온도를 고려한 흡착등온식을 이용하여 흡착분리 공정모사를 하였다. 또한 분리공정 설계는 온도변화 범위에서 흡착제의 용량, 흡착제의 재생방법, 비가용 상의 길이, 생산된 제품의 순도에 따라 추정할 수 있다[7]. 흡착탑의 동적 거동에 영향을 주는 변수로는 흡착제의 크기, 흡착탑의 길이 및 직경, 기체의 공급유속, 흡착압력 등이 있으며 변수가 변화함에 따라 기체의 과포화특성과 공정 효율이 달라진다[10]. 그리고 흡착질의 흡착특성에 따라 흡착제와 흡착탑의 이용을 최대화 하여 흡착탑의 크기를 줄이기 위해서 다층 흡착탑의 연구가 진행되어 왔다. Park 등[11]은 혼합기체로부터 다층 흡착탑에서 수소를 분리하기 위해 흡착 동특성을 연구하여 흡착제 충전비율을 결정하였으며, Lee 등[12]은 coke oven gas부터 흡착 동특성을 연구하여 활성탄과 제올라이트의 비에 따른 PSA 공정을 비교연구하였다.

본 연구에서는 흡착탑의 길이 및 직경을 고정시킨 상태에서 $H_2/CO_2(80:20 \text{ vol}\%)$, $H_2/CO(90:10 \text{ vol}\%)$, $H_2/CH_4(90:10 \text{ vol}\%)$ 의 이성분계 기체 동특성 실험과 모사를 통해 공급유속과 흡착압력에 따른 흡착 동특성을 연구하였다. Aspen Adsim을 이용하여 물질수지식, 에너지수지식 그리고 흡착제 내 확산에 의해 결정되는 흡착속도를 이해하기 위해 공급압력과 유량에 대해 물질전달계수를 구하였고, 비등온, 비단열 조건에서 이성분 혼합기체의 동특성을 모사 하였다 [7, 13-14].

2. 이 론

이성분 혼합기체의 동특성 모사에서 축분산 플러그 흐름(axial dispersed plug flow)과 linear driving force(LDF) 를 고려하였으며, 본 연구에서 흡착동특성 모사를 위해 다음과 같이 가정하였다[4, 14-17].

- (1) 기체는 이상기체법칙에 의해 설명된다.
- (2) 각 흡착제에 대한 혼합기체의 흡착평형은 Dual-Site Langmuir (DSL) 모형으로 표시할 수 있으며, DSL모형의 매개변수는 온도에 의존한다.
- (3) 농도나 온도에 대한 반경방향으로의 구배(radial gradient)는 무시할 수 있다.
- (4) 탑 내에서 유체와 흡착제간의 마찰에 의한 압력강하는 없으며, 압력은 흡착탑의 위치에 관계없이 일정하다.
- (5) 입자내의 온도는 일정하며, 유체와 흡착제 간에는 열적 평형 상태이다.
- (6) 흡착제의 물성이나 속도식의 매개변수들은 온도의 영향을 거의 받지 않는다.
- (7) 물질전달에 대한 주저항은 흡착제 내에 존재하며, 외부경막 물질전달 저항은 무시한다.
- (8) 유체의 흐름은 플러그 흐름(plug flow)이다.

2-1. 흡착탑에서의 물질 수지식

흡착탑 내의 벌크흐름 또는 입자간 유체상에 대한 물질 수지식을 다음 식 (1)과 같이 나타낼 수 있다.

$$-D_L \frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} + \frac{\partial u C_i}{\partial z} + \frac{\partial C_i}{\partial t} + \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \rho_p \frac{\partial \bar{q}}{\partial t} = 0 \quad (1)$$

전체 물질수지식은 다음 식 (2)와 같다.

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

(단, $C = C_1 + C_2 + \dots + C_n$)

D_L 는 축방향 분산계수(axial dispersion coefficient)고 일정한 흡착압력에서 공급속도를 이용하여 Wakao equation으로 계산 하였으며 다음 식 (3)과 같다. 첨자는 성분을 나타내며, ε 는 입자간 공극율, u 는 틸세속도(interstitial velocity)를 나타내고, ρ_p 는 흡착제 밀도 (particle density)를 나타낸다[4, 13-18].

$$\frac{D_L}{2uR_p} = \frac{20}{\text{ReSc}} + 0.5 \quad (3)$$

2-2. 흡착탑에서의 에너지 수지식

흡착에 의한 분리공정은 발열과정이기 때문에 벌크 분리의 경우에는 동력학적 특성과 공정모사를 위해서는 에너지 이동에 관련된 사항을 고려해야 한다. 실제 공정상에서 흡착열의 완전제거와 보존이 용이하지 않기 때문에 등온성과 단열성을 유지하는 것은 매우 어렵다. 그러므로 흡착탑 내부의 흡착열에 의한 온도변화와 열전달을 설명하기 위해 에너지 수지식(4)이 필요하다.

$$-K_{Li} \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + (\varepsilon_i \rho_g C_{pg} + \rho_B C_{ps}) \frac{\partial T}{\partial t} + \rho_g C_{pg} \varepsilon u \frac{\partial T}{\partial z} + \rho_B \sum_i Q_i \frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} + \frac{2h_i}{R_{Bi}} (T - T_w) = 0 \quad (4)$$

K_{Li} 는 축방향 열전달 계수(effective thermal conductivity), ε_i 는 입자내 총 공극률(total void fraction, $\varepsilon + (1-\varepsilon)\varepsilon_p$), ρ_B 는 상밀도(bed density, $(1-\varepsilon)\rho_p$)이며 h_i 는 관 내부의 열전달계수이다. 단열조작일 경우 마지막 항은 무시할 수 있다[4, 13-18].

흡착탑 내부에 열축적이 있는 경우는 다음과 같은 벽에서의 에너지 수지식(5)을 고려하여야 한다.

$$\rho_w C_{pw} A_w \frac{\partial T_w}{\partial t} = 2\pi R_{Bi} h_i (T - T_w) - 2\pi R_{Bo} h_o (T_w - T_{atm}) \quad (5)$$

여기서, $A_w = \pi(R_{Bo}^2 - R_{Bi}^2)$

2-3. 물질 전달식

흡착탑 내 기상의 유체흐름으로부터 흡착제로의 물질전달이나 그 반대의 물질전달을 설명하기 위해 공극 확산(pore diffusion), 표면 확산(surface diffusion), 고체 확산(solid diffusion)등 여러 가지 모형들이 제시되었으며, 이러한 모형들은 흡착제 내부에서의 물질전달 현상을 물리적으로 해석하기 위해 개발되었다. 또한 이러한 모형들을 수학적으로 해석하기에는 어려움이 많다. 본 연구에서는 흡착제 내부로부터의 물질전달식은 LDF 모델을 사용하였다[18-20].

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

여기서 q_i 는 평균 흡착량이며, q_i^* 는 i 성분의 평형 흡착량이다.

2-4. 경계조건

흡착탑에서 초기조건과 경계조건은 아래의 식에 나타내었다.

$$-D_L \frac{\partial y_i}{\partial z} \Big|_{z=0} = u(y_i|_{z=0^-} - y_i|_{z=0^+}); \frac{\partial y_i}{\partial z} \Big|_{z=L} = 0 \tag{7}$$

$$-K_L \frac{\partial T}{\partial z} \Big|_{z=0} = \rho_g C_{pg} u(T|_{z=0^-} - T|_{z=0^+}) \tag{8}$$

여기서 $y_i|_{z=0^-}$ 는 유입가스의 i 성분을 나타낸다.

속도 경계 조건; at $z=0$ & $z=L$

$$u|_{z=0} = u_0; \frac{\partial u}{\partial z} \Big|_{z=L} = 0 \tag{9}$$

초기에 포화된 흡착탑에서의 초기 조건 ;

$$C_i(z, 0) = C_0; \bar{q}_i(z, 0) = q_i^* \tag{10}$$

$$T(z, 0) = T_{atm} \tag{11}$$

2-5. 흡착 등온식

흡착 동특성을 모사하기 위해서는 흡착평형을 정확히 예측하는 것이 필요하다. 일반적으로 흡착 동특성 모사에서 사용되는 등온식은 확장형 Langmuir(Extended Langmuir)모델, LRC>Loading ratio correlation)모델이 있다. 이러한 등온식은 이론적인 기반이 부족함에도 불구하고 많이 사용되고 있다. 이는 수학적으로 단순하고 흡착량이 양함수의 형태를 띠고 있기 때문에 공정 모사에 있어 계산상의 편리함과 함께 정확성이 인정되고 있기 때문이다[8, 21-22].

본 연구에서는 그 형태가 확장형 Langmuir, LRC 등온식과 유사하고 양함수의 형태를 띠고 있는 Dual-Site Langmuir(DSL)모델을 사용하여 흡착 동특성 모사를 실시하였고 실험값과 비교하였다. 그 DSL은 식 (12)에 나타내었으며 온도에 대한 영향은 식 (13)에 나타내었다[2, 23-24].

$$q_i = \frac{q_{m1} B_{i1} P y_i}{1 + \sum_j (B_{j1} P y_j)} + \frac{q_{m2} B_{i2} P y_i}{1 + \sum_j (B_{j2} P y_j)} \tag{12}$$

$$q_{m1} = k_1, B_1 = k_2 \exp(k_3/T), q_{m2} = k_4, B_2 = k_5 \exp(k_6/T) \tag{13}$$

2-6. 수치해석법

흡착 동특성 모사를 위해서 Aspen Tech.에서 제공하는 상용 모사기인 Aspen Adsim[®]을 사용하였다. 흡착질의 물성은 Aspen properties에서 지정하여 사용하였고, 흡착탑을 설명하기 위해 적절한 초기 경계조건을 설정하였다. Aspen Adsim[®]은 편미분 방정식(partial differential equations, PDEs)내에서의 농도, 온도, 몰 유량 같은 공간 미분계수의 구간은 상미분 방정식(ordinary differential equations, ODEs)과 상미분 방정식 결과를 이용하여 나누고 상미분과 대수방정식(differential algebraic equations, DAEs)의 결과를 연결하여 계산하였다. 본 연구에서는 공정모사를 비등온, 비단열 조건 하에서 물질수지식, 에너지 수지식 그리고 흡착속도식을 LDF(linear

driving force)모형으로 동특성 모사를 실시하였다. 해를 구하였다[7, 13, 14].

3. 실험

3-1. 흡착제 및 흡착질

흡착제는 UOP사에서 생산된 Li-X 제올라이트(8×12 mesh)를 사용하였고, 흡착제의 특성은 Table 1에 나타내었다[2]. 실험에 사용되는 흡착제는 473.15 K의 drying vacuum oven에서 보관하여 사용하였다. 또한 공급 가스는 H₂/CH₄(90:10 vol%), H₂/CO(90:10 vol%), H₂/CO₂(80:20 vol%)를 사용하였다.

3-2. 실험장치 및 방법

흡착탑은 길이 80 cm, 지름 2.7 cm, 두께 0.35 cm로 재질은 stainless steel이며 흡착탑으로부터 미세입자의 유출을 방지하기 위하여 탑의 상단과 하단에 glass wool을 설치하였다. 탑 내 온도변화를 측정하기 위해 탑의 하단부터 10, 30, 50, 70 cm 지점에 thermocouple(K-type)을 설치하였고, 압력의 변화를 측정하기 위해 탑의 상

Table 1. Characteristics of Adsorbent

Li-X Zeolite (UOP)	Value
Type	Sphere, VSA-10
Nominal pellet size, [mesh]	8~12
Bulk density, [g/cm ³]	0.592
Pellet density, [g/cm ³]	1.30
Specific surface area, [m ² /g]	563.03
Micro pore volume, [m ³ /kg]	227.584
Average pore diameter, [nm]	2.25

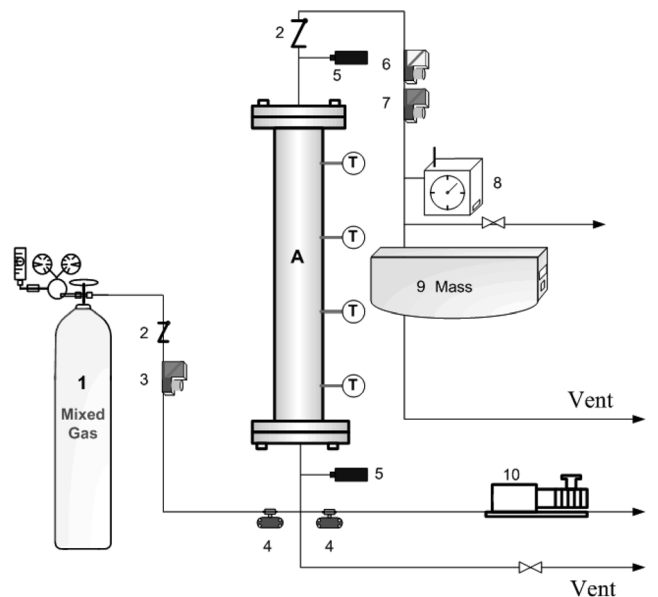


Fig. 1. Schematic diagram of adsorption dynamics experiment apparatus.

- A. Adsorption bed
- T. Thermocouple
- 1. Mixed gas
- 2. Check valve
- 3. Mass flow controller(MFC)
- 4. Solenoid valve
- 5. Pressure transducer
- 6. Back pressure regulator(BPR)
- 7. Mass flow meter(MFM)
- 8. Wet gas meter
- 9. Mass spectrometer
- 10. Vacuum pump

Table 2. Characteristics of adsorption bed

	Value
Bed length, [cm]	80
Inside diameter, [cm]	2.7
Outside diameter, [cm]	3.4
Wall thickness, [cm]	0.35
Heat capacity of column, [cal/gK]	0.12
Density of column, [g/cm ³]	7.83
Internal heat transfer coefficient, [kJ/sm ² K]	3.85E-02
External heat transfer coefficient, [kJ/sm ² K]	1.42E-02

단과 하단에 pressure transducer로 설치하였다. 또한 과과실험 시 일정하게 공급유속을 조절하기 위해 공급단에 MFC(Mass flow controller)를 설치하였고, 유량 측정은 Wet gas meter(Shinagawa Co.)로 하였다. 탑 내부의 압력을 일정하게 유지 시켜주기 위해 BPR(Back pressure regulator)을 설치하였고, 흡착탑 출구 농도의 변화는 Mass spectrometer(ominstar 300)를 이용하여 일정시간 간격으로 측정하였다. 실험장치는 Fig. 1에 나타내었으며 흡착탑의 조건은 Table 2에 나타내었다[7, 25].

흡착동특성 실험을 실시하기 전 Li-X 제올라이트로 충전된 탑을 vacuum pump를 사용하여 탑 내 불순물을 제거하였고, 혼합기체 중 약 흡착질인 H₂기체를 이용하여 불순물을 탈착시킨 후 실험을 실시하였다. BPR을 조절하여 조작압력까지 H₂로 가압하고, 압력과 유량을 일정하게 유지시키면서 입구와 출구쪽의 solenoid valve를 열어주어 일정한 유속의 혼합기체가 상향류로 흐르도록 하였다. 탑 내의 농도의 변화는 탑의 끝단에서 Mass spectrometer를 이용하여 분석하며, 온도와 압력의 변화는 K-type 열전대와 pressure transducer에 의해 측정하였다. 각 이성분계 실험조건은 Table 3에 나타내었다.

Table 3. Operation Conditions of Experimental Runs

Run	mixture gases	Flow rate [LPM]	Pressure [bar]
Run 1	H ₂ /CO ₂	8.24	8
Run 2	H ₂ /CO ₂	10.24	8
Run 3	H ₂ /CO ₂	6.24	8
Run 4	H ₂ /CO ₂	8.24	10
Run 5	H ₂ /CO ₂	8.24	6
Run 6	H ₂ /CO	8.24	8
Run 7	H ₂ /CO	10.24	8
Run 8	H ₂ /CO	6.24	8
Run 9	H ₂ /CO	8.24	10
Run 10	H ₂ /CO	8.24	6
Run 11	H ₂ /CH ₄	8.24	8
Run 12	H ₂ /CH ₄	10.24	8
Run 13	H ₂ /CH ₄	6.24	8
Run 14	H ₂ /CH ₄	8.24	10
Run 15	H ₂ /CH ₄	8.24	6

Table 4. Dual-Site Langmuir isotherm parameter and heat of adsorption of CO₂, CO, CH₄ and H₂

Component	k ₁ [mol/g]	k ₂ [1/bar]	k ₃ [K]	k ₄ [mol/g]	k ₅ [1/bar]	k ₆ [K]	Q, [cal/mol]
CO ₂	5.79E-03	3.16E-04	2728.21	3.76E-04	1.77E-30	19950.6	12560
CO	1.36E-03	6.25E-02	540	2.00E-03	1.44E-06	3404	8220
CH ₄	9.40E-04	1.55E-12	7750	2.90E-03	9.00E-04	1330	6450
H ₂	2.83E-04	4.68E-07	3398	1.55E-06	4.34E-44	7227	4170

4. 실험결과 및 고찰

4-1. 흡착 평형

전 연구에서 볼륨식 흡착평형 장치를 이용하여 온도 293.15 K, 303.15 K, 313.15 K와 압력 0~20 bar에서 Li-X 제올라이트에 대한 CH₄, CO, CO₂, H₂ 순수 기체의 흡착평형실험을 실시하였다[2]. 흡착평형 실험결과로부터 DSL 흡착등온식의 매개변수를 구하였고 303.15 K에 대한 실험결과를 Fig. 2에 나타내었다. 순수성분의 흡착열은 Clausius-Clapeyron[4, 15]식을 이용하여 순수성분에 대한 흡착열을 계산하였고 그 결과는 Table 4에 나타내었다.

CO₂, CO, CH₄, H₂에 대한 흡착평형 실험결과는 H₂를 포함한 혼합기체로부터 흡착분리공정을 설계할 때 기본적인 데이터를 제공한다[8-9]. 흡착평형 결과 Li-X 제올라이트에서 CO₂는 CO, CH₄, H₂에 비해 상대적으로 강한 흡착질이고, CO는 CH₄에 비해 더 높은 흡착량을 나타내는 반면에 H₂는 다른 기체에 비해 흡착평형양이 매우 낮은 약 흡착질을 확인하였다[2]. 이러한 Li-X 제올라이트에 대한 흡착 특성은 CO₂, CO, CH₄, H₂가 포함된 개질가스 및 부생가스와 같은 혼합기체로부터 수소의 분리가 가능함을 예측할 수 있으며, 본 연구에서는 순수성분의 흡착평형 데이터로부터 이성분 혼합기체의 동특성 실험을 실시하였다.

4-2. 물질전달계수(k_t)

흡착평형양과 더불어 흡착속도를 나타내는 물질전달 계수의 결정은 흡착탑 공정 모사에 매우 중요하다. 흡착탑 내의 동적 거동을 수학적으로 모사하기 위해서는 물질 수지식, 에너지 수지식과 함께 흡착속도에 대한 이해가 필요하다. 대부분 흡착공정에 흡착속도는 확산에 의해 결정되게 되고 구하는 방법에 따라 여러 가지 모델로 구

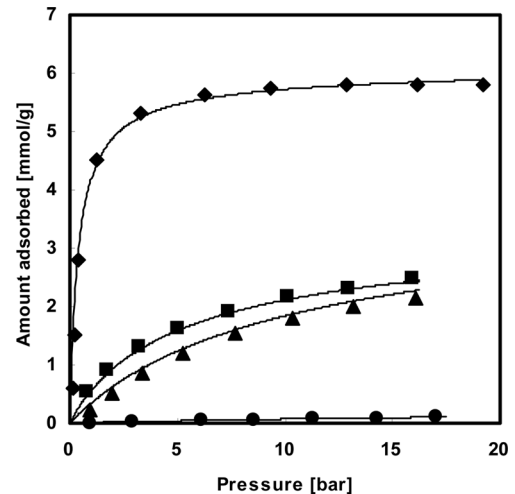


Fig. 2. Adsorption isotherm on Li-X Zeolite at 303.15 K; ◆, CO₂; ■, CO; ▲, CH₄; ●, H₂; —, DSL model.

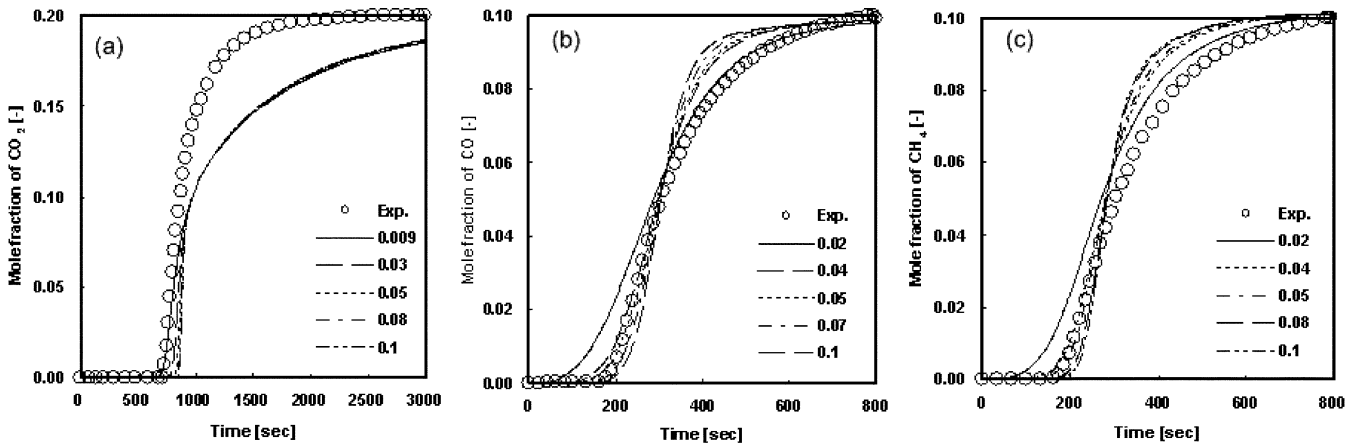


Fig. 3. Effects of the mass transfer coefficient for binary system on the breakthrough curve at 8.24 LPM and 8.1 bar (a) H₂/CO₂, (b) H₂/CO, (c) H₂/CH₄.

분된다[15-18]. 본 연구에서 흡착속도는 수치적으로 해석이 용이하고 확산도가 크거나, 흡착초기가 아닌 경우 파과곡선과 주기적 분리공정을 모사하는데 많이 이용되고 있는 LDF(10)식을 이용하여 물질전달계수를 구하였다[15-18].

식 (10)의 물질전달계수 k_f 는 $15D_p/R_p^2$ 로 나타내고 유효 확산계수인 D_p 에 따라 물질전달계수가 결정된다. Fig. 3에 8.24 LPM, 8.1 bar의 H₂/CO₂, H₂/CO, H₂/CH₄ 이성분 혼합기체에 대한 실험결과와 물질전달계수(k_f)의 변화에 따른 전산모사 결과를 나타내었다. 유효 확산계수가 커지는 것은 확산저항의 감소를 의미하며 그 결과 물질전달 영역의 농도파전면(concentration wave front)은 가파른 경사의 특징을 나타내며 파과시간은 증가하게 된다.

H₂/CO₂ 이성분계 시스템에서는 CO₂의 물질전달계수가 감소함에 따라 파과곡선의 농도파전면의 기울기는 감소하고 포화농도까지의 흡착시간은 증가하였다. 그러나 mole fraction 0.1 이상에서는 물질전달 계수 변화에 관계없이 동일한 농도파전면을 나타내었다. 이성분계 파과실험에서 상대적으로 약흡착질의 물질전달계수는 물질전달 영역의 기울기에 영향을 주지 않지만 포화농도에서 tailing을 일으킨다고 하였다[5]. 그러나 본 연구에서는 상대적으로 강한 흡착질인 CO₂의 물질전달계수의 영향이 지배적이고 H₂의 확산의 영향은 작기 때문에 파과실험 모사에서 tailing 현상을 일으킨 것으로 판단된다. H₂/CO, H₂/CH₄ 이성분계에서는 H₂/CO₂에서와 같은 이유로 물질전달 계수가 증가하면 가파른 농도파전면을 나타내었고, 감소하면 완만한 농도파전면을 나타내었다.

실험적으로 얻은 파과곡선과 수치해석적으로 풀어서 얻은 흡착량 값의 오차를 최소로 하는 물질전달계수를 구하여 각 Table 5에 나타내었고 H₂/CO₂, H₂/CO, H₂/CH₄의 이성분계 기체에 적용하여 모사를 실시하였다[17, 26].

4.2. 공급유량의 영향

일정한 조건 내에서 유량의 변화는 탑 내 유입되는 기체와 흡착제간의 접촉시간의 변화를 가져온다. 유속이 감소하면 기체와 흡착제간의 접촉시간이 증가하여 파과시간이 길어지고 농도파전면의 경사가 커지게 된다. 압력 8.1 bar를 유지한 조건에서 공급유량을 6.24~10.24 LPM으로 변화하여 H₂/CO₂, H₂/CO, H₂/CH₄의 이성분계 혼합기체의 파과 실험 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 유량에 따른 동특성 실험의 전산모사 결과 파과시간의 예측은 잘 되었지만 파과후

Table 5. Mass transfer coefficient to feed flow rate and adsorption pressure

	Pressure [bar]	Flow rate [LPM]	k_1 [1/s]	Δq_1 /%
CO ₂	8.1	6.24	0.01	0.280
CO ₂	8.1	8.24	0.03	0.734
CO ₂	8.1	10.24	0.04	0.284
CO ₂	6.1	8.24	0.03	1.610
CO ₂	10.1	8.24	0.03	0.880
CO	8.1	6.24	0.08	0.245
CO	8.1	8.24	0.07	0.083
CO	8.1	10.24	0.08	0.124
CO	6.1	8.24	0.06	0.083
CO	10.1	8.24	0.08	0.125
CH ₄	8.1	6.24	0.05	0.065
CH ₄	8.1	8.24	0.05	0.173
CH ₄	8.1	10.24	0.05	0.078
CH ₄	6.1	8.24	0.05	0.573
CH ₄	10.1	8.24	0.05	0.071

$$\Delta q_1 / [\%] = \frac{100}{N} \sum \frac{(Q^{Exp} - Q^{Pre})^2}{Q^{Exp}}$$

반부의 농도변화의 예측은 약간의 오차를 발생하였다. 이러한 오차는 물질전달계수와 흡착제와 흡착질간의 경쟁 때문에 나타나는 것으로 판단된다[5, 13].

H₂/CO₂, H₂/CO, H₂/CH₄의 이성분계 공급기체의 공급유량이 작아지면서 파과시간이 늦어지는 일반적인 현상을 보였다. 10.24 LPM ~8.24 LPM의 파과시간차가 8.24 LPM~6.24 LPM의 시간차보다가 더 작음을 알 수 있다. 이것은 흡착제 내의 물질전달 저항을 고려한 최소의 접촉시간이 필요함을 의미한다. 각 이성분계 공급기체는 8.24 LPM, 8.1 bar의 조건에서 H₂/CH₄(169 sec), H₂/CO(191 sec), H₂/CO₂(733 sec) 순으로 파과시간이 증가하였다. 흡착질 농도파전면의 이동은 흡착질과 흡착제 사이의 상호적인 힘의 세기로 나타나는 흡착 등온식의 형태에 의해 영향을 받고 식 (14)로 계산될 수 있다[27].

$$u_{c_i} = \left(\frac{\partial z}{\partial t} \right)_{c_i} = \frac{u}{1 + \frac{1 - \epsilon \Delta q_i}{\epsilon \Delta c_{i,c_i}}} \quad (14)$$

이러한 파과시간의 차이는 CO₂의 흡착평형양이 CO, CH₄에 비해 2

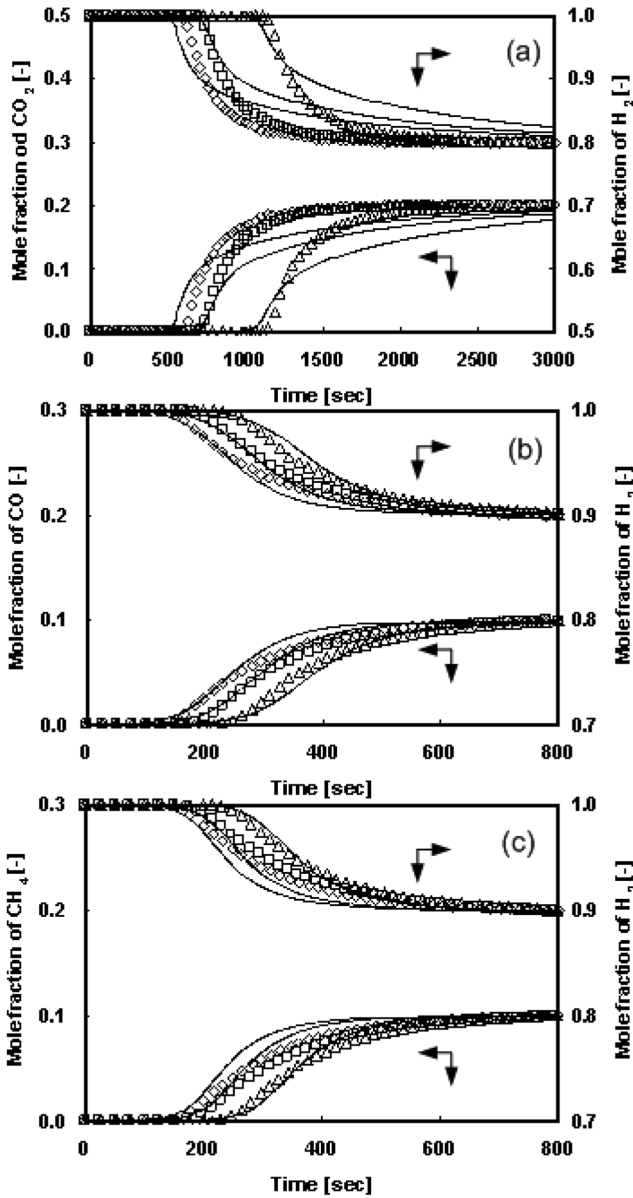


Fig. 4. Effect of Feed flow rate on breakthrough curves for binary system at 8.1 bar; \diamond , 10.24 LPM, \square 8.24 LPM, \triangle 6.24 LPM, - Prediction, (a) H_2/CO_2 , (b) H_2/CO , (c) H_2/CH_4 .

배 이상 차이가 나기 때문에 H_2/CO_2 이성분 혼합기체의 파파가 가장 늦었다. 이로서 흡착평형양이 높은 흡착질을 포함한 이성분계 기체의 파파시간이 느려짐을 알 수 있다[27]. 그리고 Li-X 제올라이트에 대한 이성분 혼합기체의 흡착기체를 전산모사를 통해 흡착탑 내 가스의 동적거동을 Fig. 5에 나타내었다. 식(14)에서 가 큰 CO_2 의 물질전달영역의 이동이 가장 느렸고, CO의 는 CH_4 보다 크기 때문에 탑에서 CH_4 의 물질전달영역은 CO 물질전달영역보다 더 빠르게 전진하였다[27].

흡착탑에서 흡착질이 흡착될 때에 탑의 온도는 상승하게 된다[7, 14, 17, 21]. 흡착탑 내부의 온도 변화를 통해 흡착질의 이동특성을 파악할 수 있기 때문에 흡착탑의 해석에서 중요한 요소이다. 유량 8.24 LPM, 8.1 bar의 조건에서 H_2/CO_2 , H_2/CO , H_2/CH_4 의 이성분계 공급기체의 흡착탑에서의 온도의 변화는 10 cm, 30 cm, 50 cm, 70 cm의 위치에서 측정하였고 Fig. 6~8에 나타내었다. 흡착량의 차이로

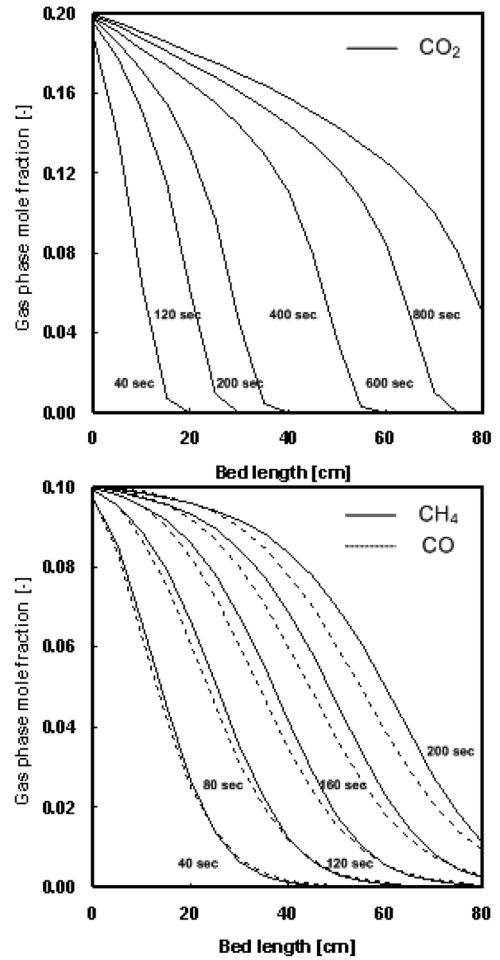


Fig. 5. Concentration profiles in the bed for binary systems at 8.24 LPM and 8.1 bar.

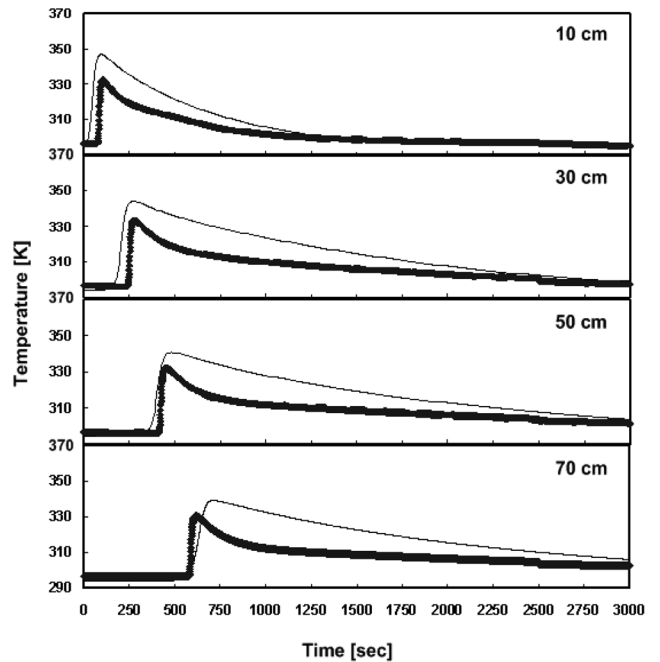


Fig. 6. Temperature histograms for H_2/CO_2 system at 8.24 LPM and 8.1 bar; \blacksquare Experimental, — Prediction.

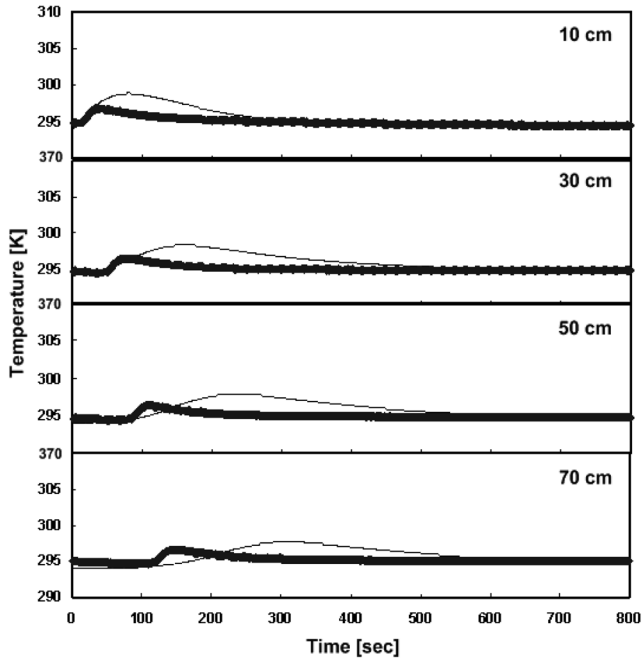


Fig. 7. Temperature histograms for H₂/CO system at 8.24 LPM and 8.1 bar: ■ Experimental, — Prediction.

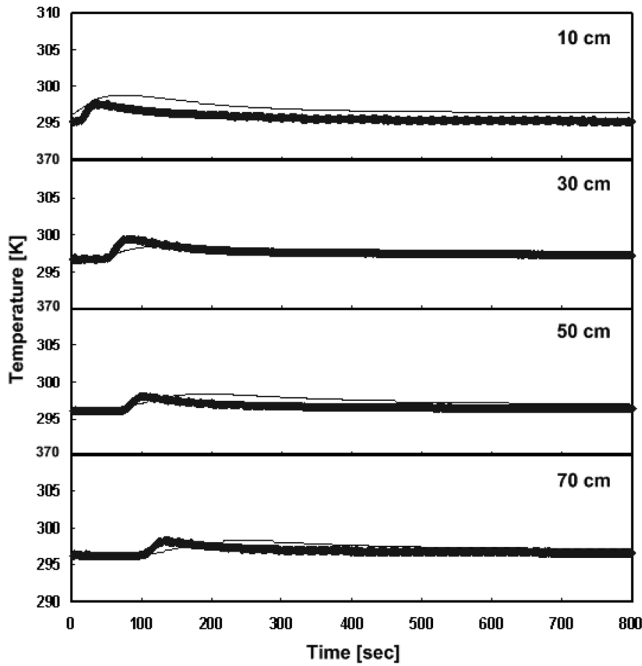


Fig. 8. Temperature histograms for H₂/CH₄ system at 8.24 LPM and 8.1 bar: ■ Experimental, — Prediction.

인해 상대적으로 흡착량이 큰 CO₂가 포함된 H₂/CO₂ 이성분계 기체의 온도 거동이 가장 늦게 나타났다. CO₂의 흡착열이 CH₄, CO에 비해 크기 때문에 H₂/CO₂는 흡착될 때 H₂/CH₄, H₂/CO에 비해 온도의 상승폭이 컸다. 이를 통하여 흡착시 발생하는 열의 중요성을 알 수 있었다. 또한 흡착열이 물질전달영역보다 더 빠르게 탑 출구 쪽으로 전진하고 온도의 상승과 대기중으로 유체 흐름에 의한 온도의 점진적인 하강으로 농도 파과곡선에 tailing이 발생한 것으로 판단된다[7, 14].

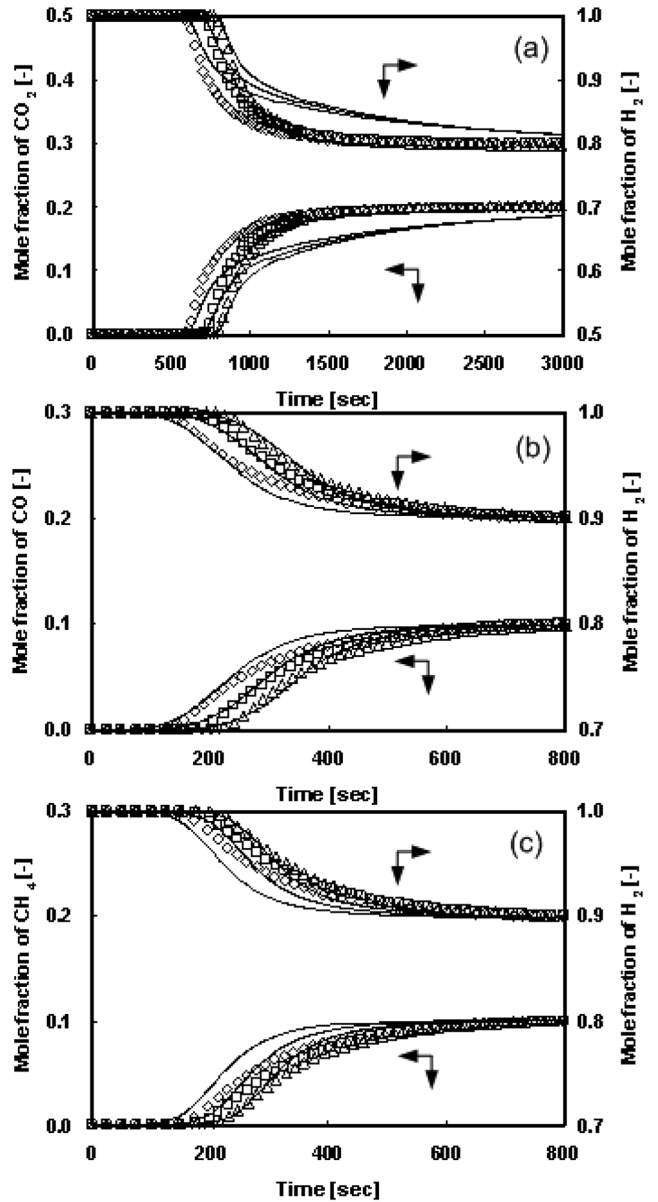


Fig. 9. Effect of Adsorption pressure on breakthrough curves for binary system at 8.24 LPM feed flow rate; ◇ 6.1 bar, □ 8.1 bar, △ 10.1 bar, - Prediction, (a) H₂/CO₂, (b) H₂/CO, (c) H₂/CH₄.

4-3. 압력에 의한 영향

흡착압력은 흡착평형양과 관련이 있으며 흡착압력이 증가함에 따라 흡착량이 증가하여 동특성 실험에서 파과시간이 증가한다. 흡착압력이 6.1 bar에서 10.1 bar로 증가함에 따라 H₂/CO₂, H₂/CO, H₂/CH₄의 이성분계 기체의 파과시간의 증가폭은 감소하였다. 이것은 각 이성분계 기체가 한계 흡착량에 접근하고 있기 때문이다. 흡착압력의 증가는 에너지 손실 및 운전비용의 상승을 가져오므로 적절한 흡착압력의 선택은 매우 중요하다. Ruthven 등[18]은 4탑 PSA공정에 흡착압력은 18.1 bar 가장 적절하다고 하였으며, Jain 등[8]은 선택도가 최대인 지점에서 흡착압력을 선택해야 한다고 하였다.

일정한 공급유속 8.24 LPM을 유지한 조건에서 흡착압력의 변화에 따른 H₂/CO₂, H₂/CO, H₂/CH₄의 파과특성을 Fig. 9에 나타내었

다. 흡착압력이 증가함에 따라 CO_2 , CO , CH_4 의 흡착율이 증가되기 때문에 각 흡착질의 농도과전면의 기울기는 더욱 커지게 되고, 통과시간은 길어졌다. 공급 유속의 변화에서와 같은 이유로 흡착압력의 변화에 따른 각 이성분계 기체의 통과실험과 모사에서 통과시간의 예측은 잘 되었지만 통과된 기체의 농도변화는 오차가 발생하였다.

흡착압력이 6.1 bar에서 10.1 bar로 증가함에 따라 H_2/CO_2 , H_2/CO , H_2/CH_4 의 이성분계 기체의 통과시간의 증가폭은 감소하고 있다. 이것은 각 이성분계 기체가 한계 흡착량에 접근하고 있기 때문이다. 그리고 공급유속과 같은 이유로 강한 흡착질은 포함한 H_2/CO_2 의 이성분계 기체가 가장 늦게 통과되었고, H_2/CH_4 의 이성분계 기체가 가장 빠르게 통과되었다. 강한 흡착질인 CO_2 는 Li-X 제올라이트에서 3 bar 이상의 압력에서 한계 흡착량에 도달하게 되므로 H_2/CO_2 의 이성분계 기체는 흡착압력 6.1~8.1 bar의 통과시간의 차이보다 8.1~10.1 bar의 통과시간의 차이가 더 적게 된다. 그러므로 흡착압력 10.1 bar에서 통과시간의 차이는 더 작아짐을 예상할 수 있다.

5. 결 론

본 연구에서는 Li-X 제올라이트 흡착제에서 이성분계 혼합가스 H_2/CO_2 , H_2/CO , H_2/CH_4 의 유량과 압력에 대한 흡착 동특성실험을 실시하였다. Li-X 제올라이트 흡착제에서 얻어진 순수 기체의 흡착 평형 데이터로 DSL 흡착등온식을 이용하여 파라미터를 구하였다 [2]. 공급유량과 흡착압력 변화에 따른 H_2/CO_2 , H_2/CO , H_2/CH_4 의 이성분계 통과곡선을 이용하여 흡착속도식의 물질전달 계수를 구하였다. Li-X 제올라이트의 흡착탑 통과 곡선 모사는 DSL 흡착등온식 모형과 비등온, 비단열 조건을 고려하였다.

물질전달계수가 감소함에 따라 통과곡선의 농도 과전면의 기울기는 감소하였고, 포화농도까지의 흡착시간은 증가하였다. 상대적으로 강한 흡착질인 CO_2 의 물질전달계수의 영향이 지배적이고 H_2 의 확산의 영향은 작기 때문에 통과실험 모사에서 tailing을 일으킨 것으로 사료 된다. 같은 이유로 H_2/CO , H_2/CH_4 의 이성분계 기체의 통과실험 모사에서 tailing을 일으킨 것으로 사료된다[5]. 이성분계 혼합기체의 공급유량이 적을수록, 흡착압력이 높을수록 통과시간이 증가하였다. 흡착탑의 온도분포를 통하여 흡착탑 내 흡착 거동을 확인 하였으며 흡착열로 인한 탑 내의 온도 상승으로 tailing 현상이 나타났다. H_2/CO_2 , H_2/CO , H_2/CH_4 의 동특성실험 결과 Li-X 제올라이트에서의 흡착평형양의 차이로 인해 H_2/CO_2 의 이성분계 기체가 가장 늦게 통과 되었으며 H_2/CH_4 의 이성분계 기체가 가장 먼저 통과 되었다. H_2/CO_2 의 이성분계 기체의 탑 내 물질전달영역의 이동이 가장 느렸으며 H_2/CH_4 의 이성분계 기체의 탑 내 물질전달영역의 이동이 가장 빨랐다. 흡착제 Li-X 제올라이트에서의 CO_2 , CO , CH_4 , H_2 의 흡착량의 차이와 수소 혼합성분의 농도과전면의 거동에 의해 $\text{CO}_2/\text{CO}/\text{CH}_4/\text{H}_2$ 의 혼합기체의 수소분리에 적용이 가능 할 것으로 판단된다[2, 27-30].

감 사

본 연구는 산업자원부 수소연료전지사업단과 (주)SK의 연구비 지원에 의하여 수행되었으며 이에 감사드립니다.

사용기호

A_w	: cross sectional area, [cm^2]
C	: concentration of adsorbate, [mol/g]
C_0	: initial concentration of adsorbate, [mol/g]
C_{pg}	: gas heat capacity, [cal/g]
C_{ps}	: particle heat capacity, [$\text{cal/g}\cdot\text{K}$]
C_{pw}	: bed wall heat capacity, [$\text{cal/g}\cdot\text{K}$]
D_L	: mass axial dispersion coefficient, [cm^2/s]
h	: heat transfer coefficient, [$\text{cal}/\text{cm}^2\cdot\text{s}\cdot\text{K}$]
i, j	: component i, j
$k_1\sim k_6$: dual-site Langmuir isotherm parameter
k	: mass transfer coefficient, [$1/\text{s}$]
K_L	: effective axial thermal conductivity, [$\text{cal}/\text{cm}^2\cdot\text{s}\cdot\text{K}$]
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]
R	: gas constant, [$\text{cal}/\text{mol}\cdot\text{K}$]
R_B	: bed radius, [cm]
R_p	: particle radius, [cm]
Re	: Reynolds number, $\rho_g u(2R_p)/\mu$
Sc	: Schmidt number, $\mu/D_m\rho_g$
t	: time, [s]
T	: temperature, [K]
T_{amb}	: ambient temperature, [K]
T_w	: wall temperature, [K]
u	: interstitial velocity, [cm/s]
u_0	: initial interstitial velocity, [cm/s]
y	: mole fraction in gas phase
z	: axial position in a adsorption bed, [cm]

그리스 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

- Jang, D. G., Shin, H. S., Kim, J. N., Cho, S. H. and Suh, S. S., "An Analysis in multibed PSA Process for Hydrogen Purification," *HWAHAK KONGHAK*, **37**(6), 882-889(1999).
- Park, J. Y., Yang, S. I., Choi, D. Y., Jang, S. C., Lee, C. H. and Choi, D. K., "Pure and Binary Gases Adsorption Equilibria of $\text{CO}_2/\text{CO}/\text{CH}_4/\text{H}_2$ on Li-X Zeolite," *Korea Chem. Eng. Res.*, **46**(1), 175-183(2008).
- 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).
4. Yang, R. T., "Gas Separation by Adsorption Processes," Butterworth, Boston, MA(1987).
 5. 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**(14), 5050-5058(2006).
 6. 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).
 7. Kang, S. H., Jeong, B. M., Choi, H. W., Ahn, E. S., Jang S. C., Kim, S. H., Lee, B. K. and Choi, D. K., "Hydrogen Separation from binary and Ternary Mixture Gases by Pressure Swing Adsorption," *Korean Chem. Eng. Res.*, **43**(6), 728-739(2005).
 8. Jain, S., Moharir, A. S., Li, P. and Wozny, G., "Heuristic Design of Pressure Swing Adsorption: A preliminary study," *Separation and Purification Tech.*, **33**(1), 25-43(2003).
 9. Waldron, W. E. and Sircar, S., "Parametric study of a pressure Swing Adsorption Process," *Adsorption*, **6**(2), 179-188(2000).
 10. Weist, J. R., "Design and operation methods for pressure swing adsorption systems," Patent Application Publication, US 2006/0236863 A1.
 11. Park, J. H., Kim, J. N., Cho, S. H., Kim, J. D. and Yang, R. T., "Adsorber dynamics and optimal design of layered beds for multicomponent gas adsorption," *Chemical Engineering Science*, **53**(23), 3951-3963(1998).
 12. 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 J.*, **45**(3), 535-545(1999).
 13. Aspen Custom Modeler : Modeling Language Reference Guide, Aspen Technology Inc, Cambridge, MA(2003).
 14. Choi, B. U., Nam, K. M., Choi, D. K., Lee, B. K., Kim, S. H. and Lee, C. H., "Adsorption and Regeneration Dynamic Characteristics of Methane and Hydrogen Binary System," *Korean J. Chem. Eng.*, **21**(4), 821-828(2004).
 15. Ruthven, D. M., "Principles of Adsorption and Adsorption Processes," Wiley, New York(1984).
 16. 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).
 17. 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).
 18. Ruthven, D. M., Farooq, S. and Knaebel, K. S., *Pressure Swing Adsorption*, VCH publishers, New York(1994).
 19. Yun, J. H., and Choi, D. K., Kim, S. H., "Equilibria Dynamics for Mixed Vapors of BTX in Activated Carbon Bed," *AIChE J.*, **45**(4), 751-760(1999).
 20. 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).
 21. 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 Layered Bed," *HWAHAK KONGHAK*, **37**(5), 706-712(1999).
 22. Malek, A. and Farooq, S. J., "Determination of Equilibrium Isotherms using Dynamic Column Breakthrough and Constant Flow Equilibrium Desorption," *J. Chem. Eng. Data*, **41**(1), 25-32(1996).
 23. Ahn, E. S., Jang, S. C., Choi, D. Y., Kim, S. H., Choi, D. K., "Pure Gas Adsorption Equilibrium for H₂/CO/CO₂ and Their Binary Mixture on Zeolite 5A," *Korea Chem. Eng. Res.*, **44**(5), 460-467(2006).
 24. Paul M. Mathias, Ravi Kumar, J. Douglas Moyer, Jr., Joan M. Schork, Sree R. Srinivasan, Steven R. Auvil, and Orhan Talu, "Correlation of Multicomponent Gas Adsorption by the Dual-Site Langmuir Model. Application to Nitrogen / Oxygen Adsorption on 5A-Zeolite," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **35**(7), 2477-2483(1996).
 25. Han, S. S., Yang, J. Y., Lee, C. H., and Lee, H. J., "A Study on Separation of H₂/CO Mixture by One-column PSA process," *HWAHAK KONGHAK*, **34**(3), 277-287(1996).
 26. Kim, M. B., Ryu, Y. K., Lee, C. H., "Adsorption Equilibria of Water Vapor on Activated Carbon and DAY Zeolite," *J. Chem. Eng. Data*, **50**(3), 951-955(2005).
 27. Ahn, H. W., Yang, J. Y., Lee, C. H., "Effects of Feed Composition of Coke oven Gas on Layered Bed H₂ PSA Process," *Adsorption*, **7**(4), 339-356(2001).
 28. 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).
 29. Yang, J. Y., and Lee, C. H., "Adsorption Dynamics of a Layered Bed PSA for H₂ Recovery from Coke Oven Gas," *AIChE J.*, **44**(6), 1325-1334(1996).
 30. Jee, J. G., Kim, M. B., Lee, C. H., "Adsorption Characteristics of Hydrogen Mixtures in a Layered Bed: Binary, Ternary, and Five-Component Mixture," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **40**(3), 868-878(2001).