

## 다성분 혼합 기체로부터 수소 분리를 위한 4-bed PSA 실험과 전산 모사

양세일 · 박주용 · 장성철 · 최도영 · 김성현\* · 최대기†

한국과학기술연구원 에너지환경연구본부  
136-791 서울시 성북구 하월곡동 39-1  
\*고려대학교 화학생명공학과  
136-709 서울시 성북구 안암동 5가 1  
(2007년 9월 28일 접수, 2007년 10월 25일 채택)

### Experiment and Simulation of 4-bed PSA for Hydrogen Separation from Multi-Component Mixture Gases

Se-Il Yang, Ju-Yong Park, Seong-Cheol Jang, Do-Young Choi, Sung-Hyun Kim\* 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 Biological Engineering, Korea University, 1, 5-ga, Anam-dong, Sungbuk-gu, Seoul 136-709, Korea

(Received 28 September 2007; accepted 25 October 2007)

#### 요 약

활성탄과 제올라이트에 대한 H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO, CO<sub>2</sub>에 대한 흡착평형 실험을 정적부피법에 의해 수행하였다. 활성탄과 제올라이트를 이용한 4탑 PSA 공정을 통하여 다성분 혼합기체(H<sub>2</sub> 72.2%, CH<sub>4</sub> 4.06%, CO 2.03%, CO<sub>2</sub> 21.6%)로부터 수소를 분리하는 연구를 수행하였다. 흡착평형 실험결과 각각의 기체들에 대하여 dual-site langmuir(DSL) 모델이 잘 예측을 하였으며, 활성탄과 제올라이트의 충전비율에 따른 과과특성을 살펴본 결과 최적의 활성탄 층의 높이는 전체 탑 길이 80 cm 중 55 cm로 나타났다. PSA 공정에서 공정 변수인 총 주기시간(T<sub>c</sub>), 세정기체 공급압력차(ΔP) 그리고 흡착압력이 공정효율에 미치는 영향을 실험과 전산모사를 통해 그 결과를 비교하였다.

**Abstract** – Adsorption experiments for H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO, CO<sub>2</sub> on activated carbon and zeolite 5A were performed by static volumetric method. A 4-bed pressure swing adsorption (PSA) process was to study separation of hydrogen from multi-component mixture gases (H<sub>2</sub> 72.2%, CH<sub>4</sub> 4.06%, CO 2.03%, CO<sub>2</sub> 21.6%). Dual-site langmuir (DSL) isotherm showed good or fair agreement with the experimental results. The optimum height of activated carbon layer was 55 cm with breakthrough results on the packing ratio of activated carbon to zeolite 5A. In PSA process, the effects of the process parameters such as total cycle time (T<sub>c</sub>), ΔP at the provide purge step and adsorption pressure on the PSA performance were studied experimentally and theoretically.

Key words: Dual-Site Langmuir, Pressure Swing Adsorption, Separation, Hydrogen

#### 1. 서 론

산업의 발달과 더불어 화석 연료의 고갈과 환경 문제가 대두되면서 수소는 청정 에너지원으로 많은 분야에서 각광을 받고 있다. 이에 따라 refinery fuel gas, coke oven gas(COG), reformer-off gas 등의 수소 배출원으로부터 경제적인 수소회수 공정에 대한 요구가 늘어나고 있다. 수소의 분리 방법에는 막분리법, 저온 증류법, PSA(pressure swing adsorption) 공정 등이 있으며, 이 중 PSA 공정은 회수율이나 경제적인 측면에서 다른 분리방법에 비해 경제적이다[1].

PSA 공정에 일반적으로 많이 사용되는 흡착제로는 활성탄과 제

올라이트가 있다. 제올라이트 저압영역에서 높은 흡착량을 갖는 경우가 많기 때문에 저압영역에서 고순도 제품을 생산할 수 있다는 장점이 있으며, 활성탄은 제올라이트에 비해 한계 흡착량이 높아서 널리 사용되어지고 있다[2]. PSA 공정은 고압에서의 흡착단계와 저압에서의 탈착단계가 반복적으로 이루어지면서 혼합기체로부터 고순도 1차 생성물만을 얻는 공정이다. 또한 다성분 혼합기체의 경우에는 특정 흡착제가 특정 성분에 대해서만 좋은 흡착특성을 갖기 때문에 두 종류 이상의 흡착제가 층을 이루게 되는 다층 흡착탑 공정을 구성하여 조합하는 것이 유리하다[3-5].

대표적인 4탑 PSA 공정은 1회의 압력균등화를 갖는 Wagner 공정[6]과 2회의 압력균등화를 갖는 Batta[7] 공정이 있다. Wagner 공정은 공정압력 13.4 atm에서 활성탄과 제올라이트를 이용하여 수소 77.1%, 이산화탄소 22.5%와 미량의 불순물이 포함된 혼합기체로부

†To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: dkchoi@kist.re.kr

터 순도 99.99%, 회수율 76.5%의 수소를 생산할 수 있는 공정이다. Batta 공정은 Wagner 공정의 개량 형태로 두 번의 압력균등화 단계를 가지며 흡착 단계로부터 얻은 고압 생성물의 일부를 재가압 단계에 사용하였다. 75% 수소, 25% 질소 및 500 ppm 이하의 암모니아로 구성된 혼합기체로부터 수소를 회수하는데 있어서 Wagner 공정은 순도 99.99%, 회수율 74.4%였으나 Batta 공정은 순도 99.999%, 회수율 79.7%로 Wagner 공정에 비해 공정효율이 향상되었다.

본 연구에서는 메탄 개질가스의 성상을 가지는 다성분 혼합기체 (H<sub>2</sub> 72.2%, CH<sub>4</sub> 4.06%, CO 2.03%, CO<sub>2</sub> 21.6%)부터 수소를 분리하기 위한 4탑 PSA 공정에 대하여 실험 및 전산 모사를 하였다. 흡착제로는 활성탄과 제올라이트를 사용하였으며, 이에 대한 흡착특성을 알아보기 위하여 흡착평형 실험을 하였다. 또한 전산모사를 통해 활성탄과 제올라이트의 충전비율에 따른 파과특성을 파악하였다. PSA 공정은 2회의 압력균등화 단계를 갖는 Batta 공정을 기본으로 한 4탑 9단계 PSA 공정을 연구 대상으로 하였으며, 총 주기시간(T<sub>c</sub>), 세정기체 공급압력차(ΔP), 흡착압력의 영향에 대하여 연구하였다.

## 2. 이 론

PSA 공정과 같은 기공성 입자로 충전된 고정상 흡착탑의 동역학을 이해함으로써 분리조작 결과를 제어하고 추정하기 위해서는 수학적 모델이 필수적이다. 본 연구에서는 PSA 공정에서 흡착탑을 모사하기 위해 적용한 가정은 다음과 같다[8-11].

- (1) 탑 내 유체는 이상기체법칙을 따른다.
- (2) 탑 내의 유체는 축방향으로 물질분산을 고려한 plug flow model로 표현된다.
- (3) 입자내 온도는 일정하고, 유체와 흡착제간에는 항상 열적 평형상태에 있다.
- (4) 물질전달에 대한 저항은 흡착제 내에 존재하며, 외부 경막 물질전달 저항은 무시한다.

위의 가정에 기초한 물질수지식은 다음과 같다.

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

흡착탑에서 bulk phase에서 i 성분에 대한 물질수지식은 식 (1)로 표현되며, 전체 물질수지식은 다음과 같다.

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

(단, C=C<sub>1</sub>+C<sub>2</sub>+...+C<sub>n</sub>)

흡착탑에서 공정성능의 정확한 예측을 위하여 다음과 같은 에너지수지식을 포함하여야 한다.

$$-K_{Li} \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + (\varepsilon_i \rho_g C_{pg} + \rho_B C_{ps}) \frac{\partial T}{\partial t} + \rho_g C_{pg} \varepsilon u \frac{\partial T}{\partial z} - \rho_B \sum_i^n \frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} + \frac{2h_i}{R_{Bi}} (T - T_w) = 0 \quad (3)$$

단열 조작성이 아닐 경우는 마지막 항은 무시할 수 있지만 흡착탑 벽에서의 열 축적이 있는 경우는 다음과 같이 탑 벽에서의 에너지수지식을 고려해야 한다.

$$\rho_w C_{pw} A_w \frac{\partial T_w}{\partial t} = 2\pi R_{B_i} h_i (T - T_w) - 2\pi R_{B_0} h_0 (T_w - T_{atm}) \quad (4)$$

여기서, A<sub>w</sub> = π(R<sub>B<sub>0</sub></sub><sup>2</sup> - R<sub>B<sub>i</sub></sub><sup>2</sup>)

고체 확산 모형(solid diffusion model)에서는 유효 확산계수가 일정한 경우 입자내의 확산속도식을 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \frac{D_s}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial q}{\partial r} \right) \quad (5)$$

이 식에서 흡착탑에서와 같이 입자외부의 농도가 변할 때는 다음과 같은 LDF(linear driving force) 모형과 같은 근사 해를 얻었다. 이 식은 Mitchell과 Shendalman[12]에 의해 처음으로 개발되었고, Chihara와 Suzuki[13]는 에너지 수지를 고려한 비슷한 모델을 제시하였다.

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

여기서 K가 15인 경우는 Glueckauf[14]의 LDF 모형으로 D<sub>s</sub>t/R<sub>p</sub><sup>2</sup> > 0.1인 경우, 즉 확산도가 크거나 흡착초기가 아닌 경우에 적용할 수 있으며 파과곡선과 주기적 분리공정 등을 모사하는데 이용되어 왔다.

PSA 공정을 모사하기 위해서는 다성분 혼합기체의 흡착평형을 정확히 예측하는 것이 필요하다. 일반적으로 extended langmuir(E-L), loading ratio correlation(LRC) 모형이 주로 이용되었지만, Ahn 등[15]은 dual-site langmuir(DSL) 모델이 더 우수한 예측 결과를 나타낸다고 하였다. 본 연구에는 PSA 공정에 DSL 모델을 적용하였다.

$$q_i = \frac{q_{m1} B_{i1} P y_i}{1 + \sum_k (B_{k1} P y_k)} + \frac{q_{m2} B_{i2} P y_i}{1 + \sum_k (B_{k2} P y_k)}$$

$$q_{m1} = k_1$$

$$B_{i1} = k_2 \exp(k_3/T)$$

$$q_{m2} = k_4$$

$$B_{i2} = k_5 \exp(k_6/T) \quad (5)$$

실험결과에 대한 예측을 위해서 Aspen Tech.사에서 제공하는 상용 모사기인 Aspen ADSIM을 사용하였다. 흡착질의 물성 특성은 Aspen Tech.사에서 제공하는 Aspen Properties를 이용하였고, 기체의 상태방정식은 고압의 기체나 분자량이 큰 기체에서 조금 더 정확성을 나타내는 Peng-Robinson 식을 사용하였다. 물질수지식과 에너지수지식에 시간과 축방향에 대한 편미분 방정식(partial differential Equation, PDE)을 풀기 위해서 유한차분법(finite difference method, FDM)을 사용하여 상미분 방정식(ordinary differential equation, ODE)으로 변형한 후에 행렬 중 3대각 방법을 이용하여 연립 상미분 방정식으로 만든 후 계산하였다[16]. 흡착탑 내에서의 농도 변화, 온도 변화 등에 대한 정확한 예측을 위하여 흡착탑을 여러개의 단(node)으로 나누고, 축방향 변수들에 대하여 시간에 따른 각 단에서의 수치 적분을 하였다.

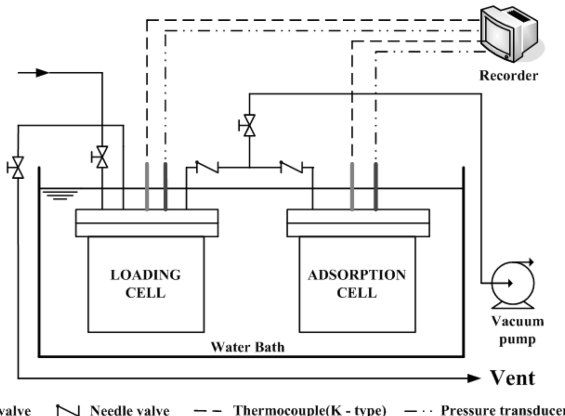
## 3. 실험

### 3-1. 흡착제 및 흡착질

실험에 사용된 흡착제는 Calgon Co.에서 생산된 활성탄과 W.R

**Table 1. Characteristics of adsorbent**

Adsorbents	Activated Carbon (Calgon Co.)	Zeolite 5A (W R Grace Co.)
Type	Granular, PCB	Sphere, MS 521
Nominal pellet size	6~16 mesh	4~8 mesh
Average pellet size	1.15 mm	1.57 mm
Pellet density	0.85 g/cm <sup>3</sup>	1.16 g/cm <sup>3</sup>
Bulk density	0.482 g/cm <sup>3</sup>	0.764 g/cm <sup>3</sup>
Heat capacity	0.25 cal/g·K	0.21 cal/g·K



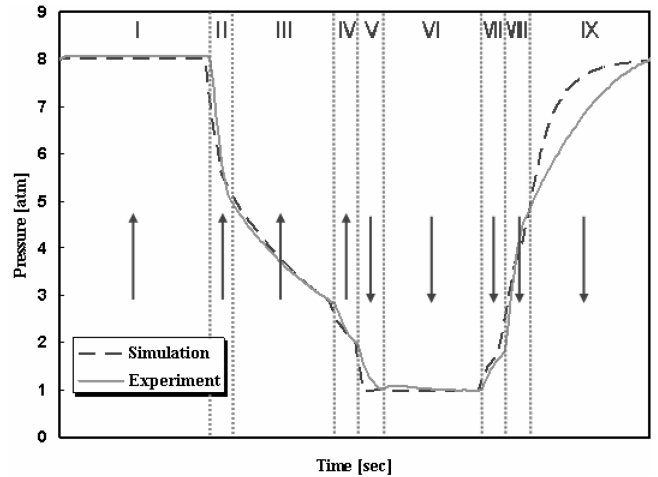
**Fig. 1. Schematic diagram for Adsorption equilibrium system.**

Grace & Co.에서 생산된 제올라이트 5A로 200 °C에서 24시간 이상 drying vacuum oven에서 불순물을 제거한 후 사용하였으며, 그에 대한 주요 특성은 Table 1에 나타내었다. 흡착 평형에서 사용된 흡착질은 각각 H<sub>2</sub>(99.99%), CH<sub>4</sub>(99.9%), CO(99.9%), CO<sub>2</sub>(99.9%)의 순도 99.9% 이상인 순수 기체가 사용되었으며, PSA 공정에서는 메탄 개질가스의 성분과 유사한 H<sub>2</sub>(72.2%), CH<sub>4</sub>(4.06%), CO(2.03%), CO<sub>2</sub>(21.6%)로 혼합된 기체를 사용하였다.

**3-2. 흡착 평형 장치 및 실험 방법**

Fig. 1에 정적 부피법을 이용한 흡착평형 실험 장치를 나타내었다. Loading cell과 adsorption cell의 부피는 각각 522.735 ml, 521.615 ml이며 헬륨으로 부피를 측정했다. 연결 라인과 밸브는 1/8 in stainless steel tube와 1/8 in ball valve를 사용하여 부피를 최소화하였다. 장치 내 온도와 압력은 K-type thermocouple과 pressure transducer(Sensys Co.)를 통해 측정하였다. 또한 recorder(MV100, Yokogawa Co.)를 사용하여 일정시간 간격으로 데이터를 저장하였다. 밸브와 연결라인을 포함한 실험 장치는 항온조(SWB-20, Jeio tech.)와 냉각기(RBC-11, Jeio tech.)를 사용하여 등온상태가 유지되도록 하였다.

실험하기 전에 흡착제를 adsorption cell에 넣고 진공펌프에 의해 adsorption cell과 loading cell의 불순물을 제거한다. 일정시간이 흐른 후 loading cell에 기체를 일정한 압력으로 주입한다. 온도와 압력이 일정하게 유지되면 loading cell과 adsorption cell 사이의 밸브를 열어 평형상태가 되도록 한다. 흡착 평형상태는 각 cell의 온도와 압력이 일정하게 유지될 때를 평형상태로 가정한다. 평형상태에 도달하면 loading cell과 adsorption cell 사이의 밸브를 닫고 loading cell에 기체를 일정한 압력으로 채워 20 atm이 될 때까지 실험을 반복 수행하였다.



**Fig. 2. Pressure history for 4bed PSA (↑: cocurrent flow, ↓: counter-current flow).**

**Table 2. Characteristics of adsorption bed**

Description	Value	
Adsorbent	Activated carbon	Zeolite 5A
Length	80 cm	
Inside diameter	2.7 cm	
Outside diameter	3.5 cm	
Heat capacity of column	0.12 cal/g·K	
Density of column	7.83 g/cm <sup>3</sup>	
Internal heat transfer coefficient	0.0385 kJ/s·m <sup>2</sup> ·K	
External heat transfer coefficient	0.0142 kJ/s·m <sup>2</sup> ·K	
Bulk density	0.532 g/cm <sup>3</sup>	0.744 g/cm <sup>3</sup>
External void fraction	0.433	0.357

**3-3. PSA 실험 장치 및 방법**

본 연구에 사용된 4탑 PSA 실험 장치는 Fig. 3에 나타내었으며 흡착탑의 주요 특성은 Table 2에 나타내었다. 유입되는 기체의 유량과 공정 압력은 MFC(2-1)와 BPR(3-1, 3-2)에 의해 조절되도록 하였으며, 생산되는 기체의 유량을 측정하기 위해서 MFM(4-1, 3-4)을 설치하였다. 또한 생성물 저장탱크로부터 탭으로 흐르는 유량을 측정하기 위해 MFM(4-2)을 설치하였다. 압력 균등화 단계, 세정기체 공급단계, 그리고 생성물 가압단계시 공급되는 가스의 양은 metering valve를 설치하여 조절되도록 하였다. 탭의 상단 부분에 pressure transducer를 설치하여 각 탭의 압력 변화를 측정하도록 하였으며, 탭 전체에 일정한 간격으로 K-type thermocouple을 설치하여 각 지점에서의 온도를 실시간으로 측정되도록 하였다. 또한 PSA는 빠른 사이클을 갖기 때문에 자동으로 구동되는 solenoid 밸브를 actuator 밸브와 같이 설치하였다. 생산되는 기체는 mass spectrometer (OmniStar 300, 10-1)에 의해 실시간으로 분석되도록 설치하였다.

실험을 하기 전 각 탭에 활성탄과 제올라이트를 채운 후 탭 내 수소를 흘려 불순물을 제거한다. 그 후 metering valve를 조절하여 압력 균등화 단계, 세정기체 공급단계, 그리고 생성물 가압단계시 공급되는 가스량을 실험 조건에 맞게 설정한다. 밸브의 조건이 맞춰지면 다음으로 각 탭과 생성물 저장탱크의 압력을 설정한다. 생성물 저장탱크는 생성물 가압이 충분이 이루어질 수 있도록 공정압력까지 수소를 채운다. Bed 1은 생성물 가압이 끝나 고압흡착단계를 시작하려는 시점으로 공정압력까지 수소를 채우고, Bed 2는 세정단

**Table 3. Cycle steps for the 4bed 9step PSA process**

Cycle Times (sec)	$t_c/4$		$t_c/24$	$t_c/6$	$t_c/24$	$t_c/24$	$t_c/6$	$t_c/24$	$t_c/24$	$5t_c/24$		
	Bed A	AD		EQI-BD	PP	EQII-BD	BD	PU	EQII-PR	EQI-PR	BF	
Bed B	EQI-PR	BF		AD			EQI-BD	PP	EQII-BD	BD	PU	EQII-PR
Bed C	BD	PU	EQII-PR	EQI-PR	BF		AD			EQI-BD	PP	EQII-BD
Bed D	EQI-BD	PP	EQII-BD	BD	PU	EQII-PR	EQI-PR	BF		AD		

계가 끝난 시점이므로 대기압상태로 설정한다. Bed 3는 2차 압력균등화 병류 감압단계가 끝난 시점으로 약 2 atm 설정하고, Bed 4는 고압흡착단계가 끝난 시점으로 공정압력까지 압력을 채워준다. 모든 실험은 밸브와 압력조건이 설정한 후 운전되어졌으며 모든 데이터는 컴퓨터에 자동으로 저장되도록 하였다.

**3-4. PSA 공정의 구성**

본 연구에서는 Batta 사이클을 기본으로 운전되어지는 4탑 9단계 PSA 공정을 수행하였다. PSA 공정은 압력이 변화하는 공정으로 각 단계의 압력 구성 방법에 따라 공정의 효율이 달라진다. 따라서 PSA 공정 설계에서 압력과 시간의 분배는 중요하며 본 연구에서는 Doong와 Yang[17]이 제시한 압력과 시간의 분배를 기본으로 하였다. 본 연구에서 수행한 PSA 공정의 각 단계에 따른 압력 변화와 유체의 흐름은 Fig. 2에 나타내었으며 총 주기시간( $T_c$ )에 대한 각 단계의 시간 분배는 Table 3에 나타내었다. 각 단계는 다음과 같다[18].

- step I: 고압 흡착 단계(AD)
- step II: 1차 압력균등화 병류감압단계(EQI-BD)
- step III: 세정기체 공급단계(PP)

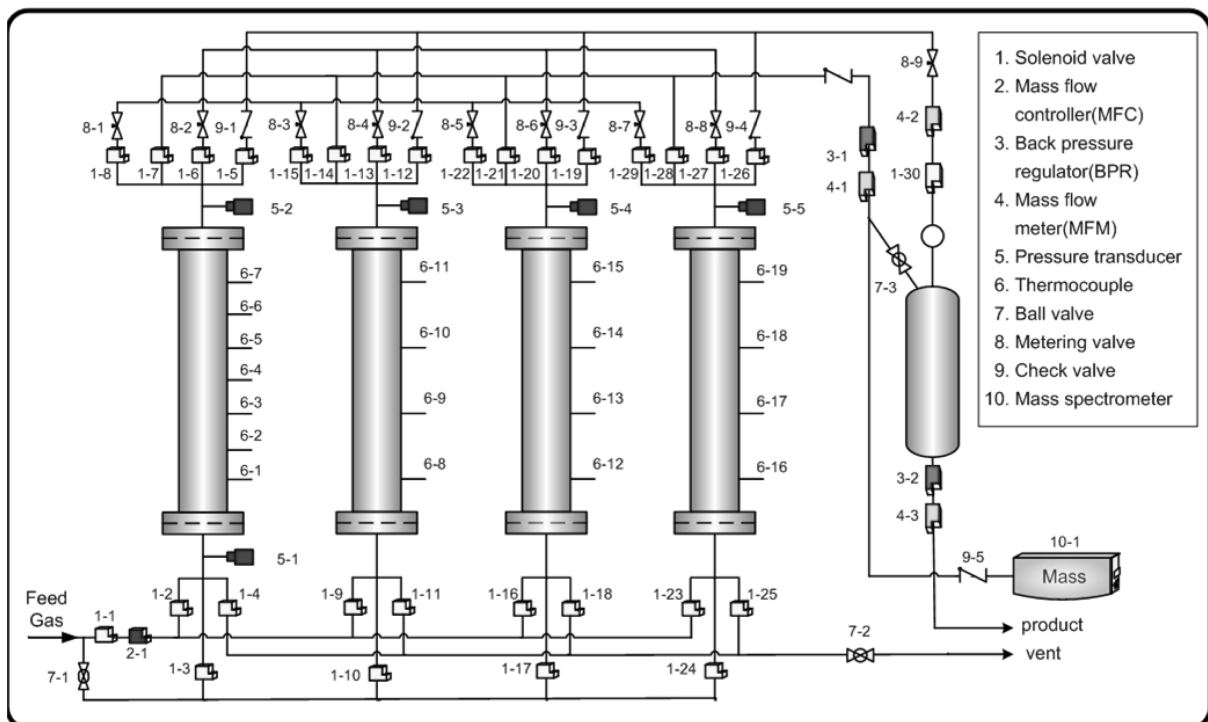
**Table 4. Experiment & simulation operating condition**

Run	Pressure [atm]	Linear velocity [cm/s]	$T_c$ [sec]	$\Delta P$ [atm]
1	8	3	160	2
2	8	3	200	2
3	8	3	240	2
4	8	3	200	1.2
5	8	3	200	2.8
6	7	3	200	2
7	9	3	200	2

$T_c$ : total cycle time

$\Delta P$ : pressure difference during provide purge step

- step IV: 2차 압력균등화 병류감압단계(EQII-BD)
- step V: 향류 감압단계(BD)
- step VI: 세정단계(PG)
- step VII: 2차 압력균등화 향류가압단계(EQII-PR)
- step VIII: 1차 압력균등화 향류가압단계(EQI-PR)
- step IX: 생성물 가압단계(BF)



**Fig. 3. Schematic diagram of 4bed PSA process experiment apparatus.**

각 단계를 살펴보면 step I은 고압흡착단계로 일정한 압력에서 원료기체가 공급되면서 생성물이 얻어지는 단계이며, 고압흡착 단계를 지나면서 감압단계가 이어지게 되는데 step II는 1차 압력균등화 단계로 다른 탑의 step VIII 때 가압을 시켜준다. Step III는 다른 탑의 step VI 때 세정기체를 공급하여 주며 step IV도 step II에서와 같이 다른 탑의 세정 후 압력을 가압하여 준다. 다음으로 대기압까지 압력이 떨어지는 향류 감압단계 step V와 세정단계인 step VI를 거치면서 탑 내 흡착된 불순물이 세정기체에 의해 제거된다. 그 후 압력균등화에 의한 step VII, VIII 가압단계를 거치게 되며 마지막으로 생성물 가압단계 step IX 때 생성물 저장탱크로부터 생성물을 공급받아 흡착압력까지 가압하게 된다. 이러한 단계를 한 cycle로 마지막 단계가 끝나면 다시 고압흡착단계로 이어지면서 계속 반복된다. 생성물의 순도와 회수율에 영향을 주는 공정 변수로 총 주기시간 ( $T_c$ ), 세정기체량, 흡착압력을 변화시켰다. 각 공정 변수에 따른 실험 및 전산모사 조건은 Table 4에 나타내었다.

4. 실험결과 및 고찰

4-1. 흡착 평형

모든 흡착 평형 실험은 온도 293.15 K, 압력 범위 0~20 atm 조건에서 실험하였으며 활성탄과 제올라이트에 대한 흡착 평형 실험 결과는 Fig. 4와 Fig. 5에 나타내었다. 활성탄에서의 각 기체의 흡착 평형 결과를 보면  $H_2$ 에 비해 다른 기체들의 흡착특성이 높음을 알 수 있으며 특히  $CO_2$ 에 대한 흡착특성이 매우 높다. 제올라이트 5A

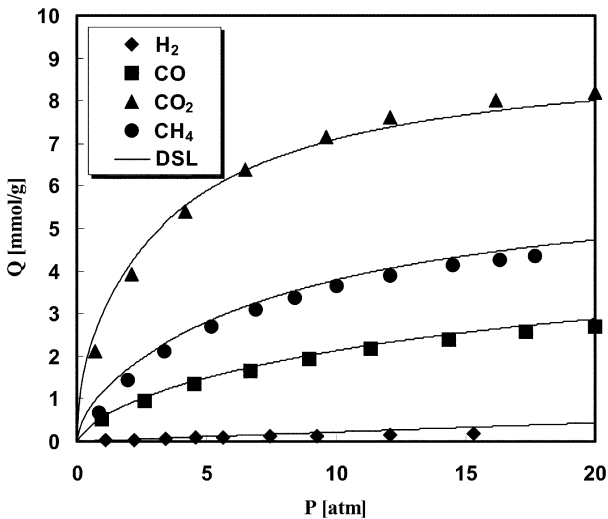


Fig. 4. Adsorption isotherm on activated carbon at 293.15 K.

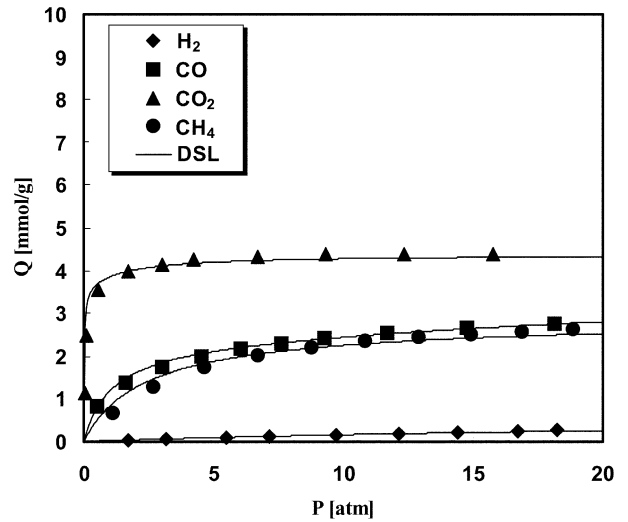


Fig. 5. Adsorption isotherm on zeolite 5A at 293.15 K.

에서는 활성탄에서와 같이  $H_2$ 에 비해 다른 기체들의 흡착특성이 높게 나타났으나 활성탄과 달리 CO의 흡착 특성이  $CH_4$ 에 비해 약간 높게 나타났다. 활성탄과 제올라이트 5A에서의 각 기체의 흡착 특성을 비교하여 보면 고압영역에서  $CH_4$ 와  $CO_2$ 에 대해서 활성탄이 더 높은 흡착 특성을 나타내었으며 반면에 저압영역에서는 제올라이트가 CO와  $CO_2$ 에 대한 높은 흡착 특성을 나타내었다. 이러한 결과는 PSA 공정에서 탑 내 어떤 흡착제를 먼저 충전할 것인가를 결정할 수 있다. 본 연구에서는 Batta 사이클을 기본으로 한 PSA 공정으로 Fig. 3에서 보는 것처럼 기체가 탑 상단부로 배출되면서 운전되어지는 단계는 고압흡착단계를 지나 향류 감압단계까지 탑 내 압력이 감소하게 된다. 따라서 고압 영역에서 흡착 특성이 높은 활성탄이 탑 하단부에 충전되며 저압 영역에서 흡착 특성이 높은 제올라이트가 탑 상단부에 충전되었다. 또한 본 연구에서 사용된 기체들의 활성탄과 제올라이트에 대한 흡착 특성을 DSL 등온식이 잘 예측하였으며 그에 대한 파라미터는 Table 5에 나타내었다.

4-2. 활성탄과 제올라이트 충전비율에 따른 파과특성

다성분 혼합기체로부터 수소분리를 위한 PSA 공정에서는 대부분 두 가지 이상의 흡착제가 사용되어지며 그 충전비율은 공정 효율에 중요한 영향을 미친다. 따라서 PSA 공정을 운전하기 전에 충전비율에 따른 각 기체들의 파과특성에 따라 그 충전 비율이 결정되어 질 수 있다. Fig. 6은 흡착압력 8 atm, 선속도 3 cm/s일 때 탑 내 활성탄층의 충전 높이 따른 각 기체들의 파과시간을 모사한 것을 나타낸 것이다.  $CH_4$ 는 활성탄층의 높이가 증가함에 따라 탑 내 흡착

Table 5. Dual site langmuir parameter

		$k_1$	$k_2$	$k_3$	$k_4$	$k_5$	$k_6$
Activated carbon	$H_2$	0.01910	1.90E-05	1170.00	8.73E-04	4.98E-06	1901.46
	CO	0.00423	1.43E-05	2407.68	7.40E-04	2.29E-03	1760.96
	$CO_2$	0.00764	1.28E-04	2228.63	1.62E-03	2.53E-02	1724.60
	$CH_4$	0.00576	7.44E-05	2157.02	7.09E-04	2.73E-02	1467.70
Zeolite 5A	$H_2$	0.00064	1.14E-04	1665.08	3.61E-06	1.96E-16	20848.3
	CO	0.00231	1.17E-04	2652.03	2.54E-03	4.29E-08	3755.31
	$CO_2$	0.00356	3.01E-03	2923.79	8.23E-04	5.78E-09	5478.58
	$CH_4$	0.00220	2.08E-04	2298.51	7.31E-04	1.98E-12	7282.80

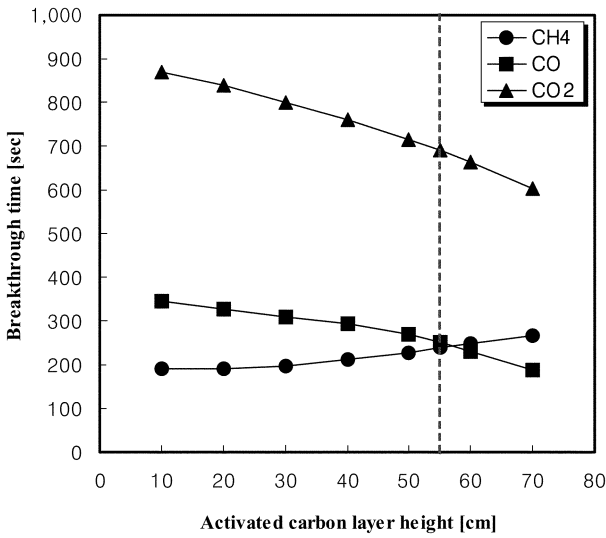


Fig. 6. Breakthrough property with activated carbon layer height at adsorption pressure 8 atm, linear velocity 3 cm/s.

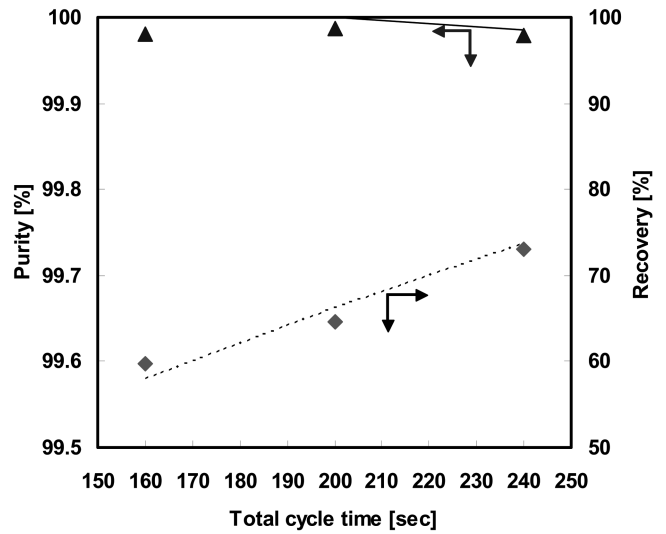


Fig. 7. Effect of total cycle time( $t_c$ ) at adsorption pressure 8 atm, linear velocity 3 cm/s, activated carbon layer height 55 cm.

량이 증가하여 파과시간이 길어지는 것으로 나타났으며, 반대로 CO와 CO<sub>2</sub>는 제올라이트 5A 층의 감소로 인해 흡착량이 감소하여 파과시간이 짧아지는 것으로 나타났다. 이와 같이 활성탄과 제올라이트의 충전 높이에 따른 파과특성을 살펴보면 최초로 파과되는 기체의 파과시간이 가장 긴 충전 비율이 나타난다. 이러한 충전 비율은 탑 내 흡착제를 최대한 활용할 수 있는 비율이라 할 수 있다. 본 연구에서는 공정압력 8 atm, 선속도 3 cm/s일 때 최적 활성탄 층의 높이는 55 cm로 나타났다.

4.3. 총 주기시간(total cycle time)의 영향

4탑 PSA 공정은 다탑 공정이지만 각 탑은 동일한 주기로 작동하기 때문에 이러한 주기는 공정 성능에 영향을 미치며 순환정상 상태에 도달하면 동일한 성능을 나타낸다. 따라서 총 주기가 공정 성능에 미치는 영향을 알아보기 위하여 선속도 3 cm/s, 공정압력 8 atm 활성탄 층 충전 높이 55 cm로 고정된 상태에서 총 주기를 달리하여 실험 및 전산모사를 하였다. Fig. 7에서 보는 바와 같이 총 주기가 증가함에 따라 불순물이 전진하여 탑 끝으로 배출되며, 또한 탑 내 충분한 세정이 되지 않아 생산되는 수소의 순도가 낮아지게 된다. 반면에 회수율은 탑 내 불순물이 더 많이 흡착하여 증가한다. 이러한 특성은 전산모사를 통한 탑 내 기체의 농도 분포를 통해 확인할 수 있다. Fig. 8은 2차 압력균등화단계가 끝나는 시점에서 총 주기에 따른 탑 내 기체의 농도를 나타낸 것이다. Fig. 8에서 보는 바와 같이 총 주기가 증가함에 따라 흡착되어 있던 CH<sub>4</sub>, CO가 뒤따라 들어오는 강흡착성분인 CO<sub>2</sub>에 의해 탈착되는 rolling up 현상이 일어나며 탑 끝으로 CH<sub>4</sub>, CO, CO<sub>2</sub>가 전진하여 탑 내 농도가 증가하게 된다. 이러한 불순물의 전진으로 인해 총 주기가 200초 이상에서는 CH<sub>4</sub>와 CO가 탑 끝으로 배출되어 생성물의 순도를 낮추게 된다. 따라서 총 주기가 200초 이하일 때 고순도 수소(99.999%)를 생산이 가능함을 알 수 있으며 특히 총 주기가 200초 일 때 순도와 회수율이 극대화 되는 것을 알 수 있었다.

4.4. 세정기체량의 영향

세정기체량은 세정기체 공급단계에서 다른 탑의 세정단계로 공급되

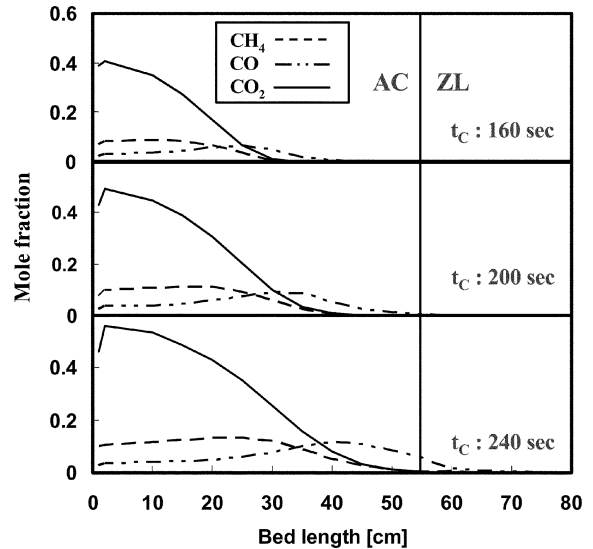


Fig. 8. Concentration profile in the gas phase at the end of the EQII-BD step.

는 기체의 양을 말한다. 이는 세정기체 공급단계의 시작 압력과 세정기체의 공급이 끝난 후의 압력의 차( $\Delta P$ )와 비교하며 압력차가 클수록 세정기체량은 많아진다[3]. Fig. 9는 공정압력 8 atm, 선속도 3 cm/s, 총 주기가 200초일 때 세정기체 공급압력차에 따른 순도와 회수율의 관계를 나타낸 것으로  $\Delta P$ 가 2 atm 이상에서는 순도 99.999% 이상을 유지하지만, 2 atm 이하에서는 순도가 감소하는 것으로 나타났다. 이러한 순도의 감소는 공정의 주기가 반복됨에 따라 세정기체의 양으로 감소로 불순물이 탑 끝으로 전진·파과하여 생산된 수소의 순도를 낮추게 되며, 생산된 낮은 순도의 수소로 세정을 하고 생성물 가압을 하여 탑 내 불순물의 농도가 높아지기 때문이다. 반면 회수율은  $\Delta P$ 가 증가함에 따라 감소함을 알 수 있다. 이는  $\Delta P$ 가 커짐에 따라 탑 밑으로 버려지는 수소의 양이 많아지게 되며, 또한 세정기체 공급단계가 끝나는 압력이 낮아져 2차 압력균등화 병류감압단계에서 2차 압력균등화 향류가압단계로 공급할 수 있는 기체의 양이 작아지게 된다. 2차 압력균등화 향류가압단계 시 공

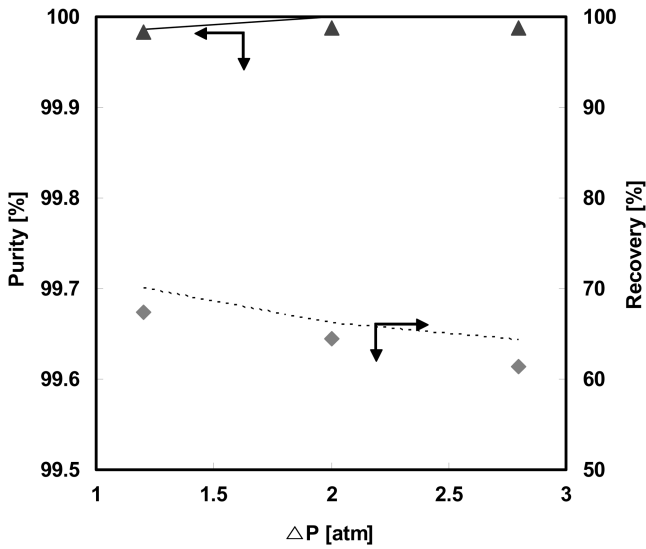


Fig. 9. Effect of  $\Delta P$  at PP step at adsorption pressure 8 atm, linear velocity 3 cm/s, total cycle time 200 sec.

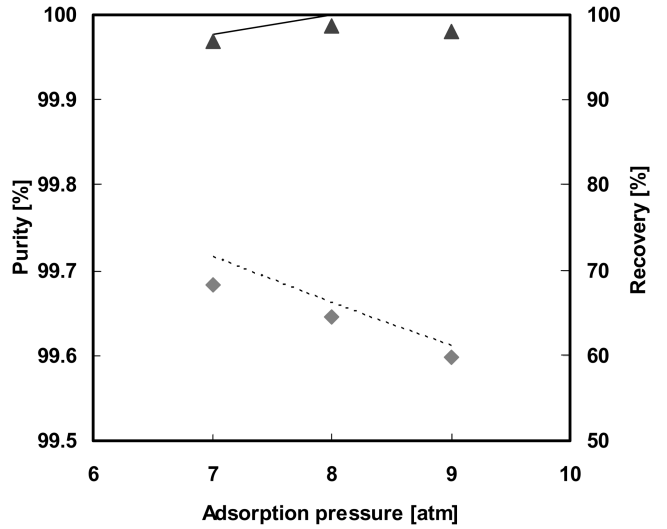


Fig. 11. Effect of adsorption pressure at linear velocity 3 cm/s, total cycle time 200 sec,  $\Delta P$  2 atm.

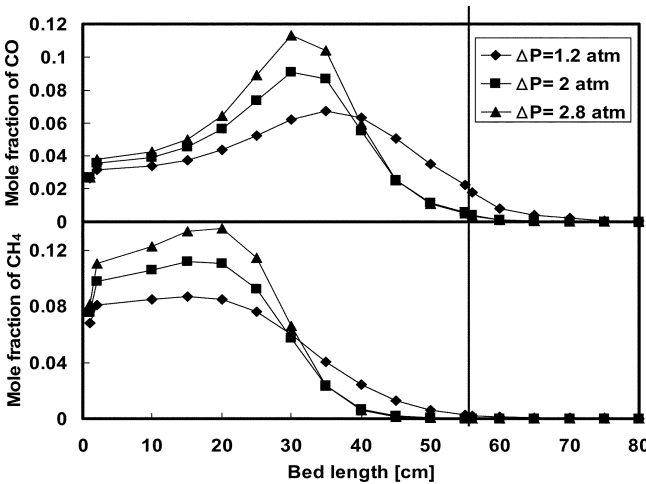


Fig. 10. Mole fraction of CO, CH<sub>4</sub> at the end of the EQII-BD step.

급되어지는 작은 기체의 양으로 인해 가압 압력이 낮아지고, 1차 압력균등화 향류가압단계 시 도달할 수 있는 압력 또한 낮아져 생성물가압단계에서 생성물 가압기체의 양이 많아지게 되므로 회수율이 감소하게 된다.

Fig. 10은  $\Delta P$ 가 다른 경우 2차 압력균등화 병류가압단계 끝에서의 탑 내부의 CO와 CH<sub>4</sub>의 농도분포를 나타낸 것이다.  $\Delta P$ 가 2 atm 이상에서는 CO와 CH<sub>4</sub>의 농도가 탑의 일정 높이 이상 전진하지 않으나 2 atm 이하에서는 CO와 CH<sub>4</sub>는 농도가 길게 늘어지는 현상을 보이며 탑 끝으로 전진하여 순도의 감소를 초래한다. 따라서 순도를 유지하며 회수율을 최대화하기 위한 최소  $\Delta P$ 가 존재함을 알 수 있으며, 본 연구에서는 2 atm으로 나타났다.

4.5. 흡착압력의 영향

PSA 공정에서 혼합기체의 분리시 흡착압력은 흡착 평형량과 밀접한 관계가 있다. 따라서 흡착압력이 증가함에 따라 흡착량이 증가하기 때문에 생성물의 순도가 높아지게 된다. 하지만 수소분리에 있어서 너무 높은 흡착압력은 오히려 순도의 감소를 가져온다. 이

는 강흡착성분인 불순물의 평형 흡착등온선은 비선형 특성에 의해 한계 흡착량에 가까워지지만, 수소는 평형흡착등온선이 선형에 가깝게 증가하면서 불순물들과 흡착량의 차이가 낮은 압력에서보다 줄어들기 때문이다[3]. 이러한 특성을 Jain 등[19]은 선택도로 표현하였으며 최적의 흡착압력은 선택도가 최대인 압력에서 결정되며 그 때 생산물의 순도가 최대가 된다고 하였다. 또한 흡착압력의 증가는 에너지의 손실을 가져오기 때문에 경제적인 측면에서 볼 때 최적의 흡착압력을 구하는 것이 중요하다. Ruthven 등[10]은 2개의 압력균등화단계를 가지는 4탑 PSA 공정에서 흡착압력은 18 atm이 가장 적절하다고 하였다. 하지만 본 연구에서 사용된 혼합 기체는 메탄개질가스의 성상을 기준으로 하였으며 개질가스의 압력이 10 atm이하에서 생산되므로 흡착압력을 10 atm 이하의 운전조건을 찾았다. Fig. 11은 선속도 3 cm/s, 총 주기가 200초에서 흡착압력이 순도와 회수율에 미치는 영향을 나타내었다. 압력이 7 atm에서 8 atm으로 증가함에 따라 순도가 증가함을 알 수 있는데 이는 압력이 높아질수록 불순물들의 흡착량이 증가하여 탑 내 이동속도가 감소하

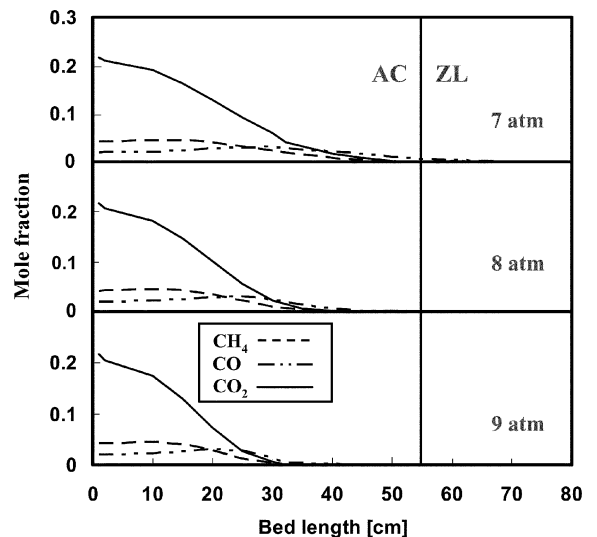


Fig. 12. Concentration profile at the end of AD step.

기 때문이다. 반면 회수율은 압력이 증가함에 따라 감소단계에서 버려지는 기체의 양이 많아져 감소한다. Fig. 12는 고압 흡착단계 끝에서 탑 내 농도분포를 나타낸 것이다. 위에서 언급한 바와 같이 흡착압력이 높을수록 불순물의 탑 내 이동속도가 감소하는 것을 알 수 있으며, 또한 흡착압력이 감소함에 따라 불순물의 농도가 길게 늘어지는 현상을 초래함을 알 수 있었다.

### 5. 결 론

메탄 개질가스의 조성(H<sub>2</sub>: 72.2%, CH<sub>4</sub>: 4.06%, CO: 2.03%, CO<sub>2</sub>: 21.6%)을 갖는 다성분 혼합기체로부터 고순도 수소를 분리하는 PSA 공정에 대하여 연구하였다. 본 연구에서는 활성탄과 제올라이트에 대한 흡착평형실험과 4탑 9단계 PSA 공정에 대한 실험 및 전산모사를 수행하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 활성탄과 제올라이트 5A에 대한 흡착평형 실험을 통하여 압력에 따른 흡착량을 구하였다. 실험 결과 DSL model을 이용하여 예측한 값과 잘 맞는 것을 알 수 있었다.

(2) 두 흡착제인 활성탄과 제올라이트 5A의 충전비율을 달리하여 파괴특성을 살펴본 결과 충전비율에 따라 파괴특성이 변화함을 알 수 있었으며 활성탄 층의 최적 충전 높이 55 cm로 나타났다.

(3) 총 주기시간(T<sub>c</sub>)의 증가는 회수율은 선형적으로 증가하는 반면 순도는 200초 이상에서 감소함을 알 수 있었다. 이러한 순도와 회수율의 변화를 탑 내 농도분포를 통해 확인할 수 있었으며 총 주기시간 200초 이하에서 고순도(99.999%) 수소를 생산할 수 있었다.

(4) 세정기체 공급압력차(ΔP)는 생산되는 수소의 순도와 회수율에 영향을 미치며 ΔP가 커질수록 회수율이 지속적으로 감소하는 것으로 나타났다. 반면에 순도는 ΔP가 2 atm 이하에서는 고순도 순도를 유지하는 것을 확인할 수 있었으며 이로 인해 고순도 순도를 유지하면서 회수율을 극대화할 수 있는 최소 ΔP를 찾을 수 있었다.

(5) PSA 공정을 실험 및 전산모사를 수행결과 선속도 3 cm/s 일 때 최적의 운전조건은 활성탄 충전높이 55 cm, 총 주기시간(T<sub>c</sub>) 200초, 세정기체 공급압력차(ΔP) 2 atm, 흡착압력 8 atm으로 나타났다.

### 감 사

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

### 사용기호

- A<sub>w</sub> : cross sectional area [cm<sup>2</sup>]
- C : concentration of adsorbate [mol/g]
- C<sub>0</sub> : initial concentration of adsorbate [mol/g]
- C<sub>pg</sub> : gas heat capacity [cal/g]
- C<sub>ps</sub> : particle heat capacity [cal/gK]
- C<sub>pw</sub> : bed wall heat capacity [cal/gK]
- D<sub>k</sub> : knudsen diffusivity [cm<sup>2</sup>/s]
- D<sub>m</sub> : molecular diffusivity [cm<sup>2</sup>/s]

- D<sub>p</sub> : intraparticle diffusivity [cm<sup>2</sup>/s]
- h : heat transfer coefficient [cal/cm<sup>2</sup>·s·K]
- k : linear driving force mass transfer coefficient [s<sup>-1</sup>]
- k<sub>1-6</sub> : dual-site langmuir isotherm parameter
- k<sub>f</sub> : external film mass transfer coefficient [cm/s]
- k<sub>g</sub> : thermal conductivity of fluid [cal/cm<sup>2</sup>·s·K]
- k<sub>s</sub> : thermal conductivity of particle [cal/cm<sup>2</sup>·s·K]
- K : equilibrium constant [q<sup>\*</sup>/C<sub>0</sub>]  
Henry's law adsorption equilibrium constant
- K<sub>L</sub> : effective axial thermal conductivity [cal/cm<sup>2</sup>·s·K]
- K<sub>L0</sub> : initial effective axial thermal conductivity [cal/cm<sup>2</sup>·s·K]
- M : molecular weight [g/mol]
- P : pressure [atm]
- Pr : Prandtl number [C<sub>pg</sub>·u/k<sub>g</sub>]
- P<sub>r</sub> : reduced pressure
- q : equilibrium moles adsorbed [mol/g]
- q<sub>m</sub> : maximum equilibrium moles adsorbed [mol/g]
- q<sub>st</sub> : isosteric heat of adsorption [kJ/mol]
- q̄ : volume-averaged adsorbed phase concentration [mol/g]
- q<sup>\*</sup> : equilibrium adsorbed phase concentration [mol/g]
- Q : average isosteric heat of adsorption [cal/mol]  
or volumetric flow rate [cm<sup>3</sup>/s]
- r<sub>p</sub> : single particle radius [cm]
- R : gas constant [cal/mol·K]
- R<sub>B</sub> : bed radius [cm]
- R<sub>p</sub> : particle radius [cm]
- Re : Reynolds number [ρ<sub>g</sub>u(2R<sub>p</sub>)/μ]
- Sc : Schmidt number [uρ<sub>g</sub>/D<sub>m</sub>]
- t : time [s]
- T : temperature [K]
- T<sub>atm</sub> : ambient temperature [K]
- T<sub>r</sub> : reduced temperature [K]
- T<sub>w</sub> : wall temperature [K]
- u : interstitial velocity [cm/s]
- u<sub>0</sub> : initial interstitial velocity [cm/s]
- V : volume [cm<sup>3</sup>]
- y : mole fraction in gas phase
- z : axial position in a adsorption bed [cm]
- Z : compressibility factor

### 그리스 문자

- ε : interparticle void fraction
- ε<sub>t</sub> : total void fraction
- ρ<sub>B</sub> : bulk density [cm<sup>3</sup>/g]
- ρ<sub>g</sub> : gas density [cm<sup>3</sup>/g]
- ρ<sub>p</sub> : particle density [cm<sup>3</sup>/g]
- ρ<sub>w</sub> : bed density [cm<sup>3</sup>/g]
- δ : parameters
- φ : parameters
- τ : tortuosity factor
- ω : acentric factor



## 참고문헌

1. Yang, R. T., *Gas Separation by adsorption Process*, Butterworths, Boston(1987).
2. 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 H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> Gas Mixture," *Korean Chem. Eng. Res.*, **43**(2), 249-258(2005).
3. Jang, D. G., Shin, H. S. Kim, J. N., Cho, S. H. and Suh, S. S., "An Analysis on Multibed PSA Process for Hydrogen Purification," *Korean Chem. Eng. Res.*, **37**(6), 882-889(1999).
4. Yang, J. Y. and Lee, C. H., "Adsorption Dynamic of a Layered Bed PSA for H<sub>2</sub> Recovery from Coke Oven Gas," *AICHE J.*, **44**(6), 1325-1334(1998).
5. 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," *Chem. Eng. Sci.*, **53**(23), 3951-3963(1998).
6. Wagner, J. L., "Seletive Adsorption Process," U.S. Patent 3,430,418 (1969).
7. Batta, L. B., "Seletive Adsorption Process," U.S. Patent 3,564,816 (1971).
8. 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).
9. Biegler, L. T., Jiang, L. and Fox, V. G., "Recent Advances in Simulation and Optimal Design of Pressure Swing Adsorption Systems," *Sep. Puri. Re.*, **33**(1), 1-39(2004).
10. Ruthven, D. M., Farooq, S. and Knaebel, K. S., *Pressure Swing Adsorption*, VCH publishers, New York(1994).
11. Suzuki, M., *Adsorption Engineering*, Elsevier, Amsterdam (1990).
12. Mitchell, J. E. and Shendalman, L. H., "A Study of Heatless Adsorption in the Model System CO<sub>2</sub> in He II," *AICHE Symp. Ser.*, **69**(134), 25-32(1973).
13. Chihara, K. and Suzuki, M., "Simulation of Nonisothermal Pressure Swing Adsorption," *J. Chem. Eng. Jpn.*, **16**(1), 53-61(1983).
14. Glueckauf, E., "Theory of Chromatography, Part 10. Formular for Diffusion into Sphere and Their Application to Chromatography," *Tran. Faraday Soc.*, **51**, 1540-1551(1955).
15. Ahn, E. S., Jang, S. C., Choi, D. Y., Kim, S. H. and Choi, D. K., "Pure Gas Adsorption Equilibrium for H<sub>2</sub>/CO/CO<sub>2</sub> and Their Binary Mixture on Zeolite 5A," *Korean Chem. Eng. Res.*, **44**(5), 460-467(2006).
16. *Aspen Custom Modeler : Modeling Language Reference Guide*, Aspen Technology Inc., Cambrige(2003).
17. Doong, S. J. and Yang, R. T., "Hydregen Purification by the Multibed Pressure Swing Adsorption Process," *Reactive Polymers*, **6**, 7-13(1987).
18. Sircar, S. and Golden, T. C., "Purification of Hydrogen by Pressure Swing Adsorption," *Sep. Sci. Tech.*, **35**(5), 667-687(2000).
19. Jain, S., Moharir, A. S., Li, P. and Wozny, G., "Heuristic Design of Pressure Swing Adsorption: A Preliminary Study," *Sep. Puri. Tech.*, **33**, 25-43(2003).