

## 바이오가스로부터 고순도 CH<sub>4</sub> 회수를 위한 PSA 공정의 실험적 연구

김 영 준, 이 종 규\*, 이 종 연\*\*, 강 용 태\*\*\*\*

경희대학교 대학원 기계공학과, \*포항산업과학연구원, \*\*한국환경공단, \*\*\*경희대학교 공과대학 기계공학과

### Experimental Study on PSA Process for High Purity CH<sub>4</sub> Recovery from Biogas

Young Jun Kim, Jong Gyu Lee\*, Jong Yeon Lee\*\*, Yong Tae Kang\*\*\*\*

Department of Mechanical Engineering, Graduate School of Kyung Hee University, Yong In, Gyeong Gi 449-701, Korea

\*RIST, Po Hang, Gyeong Buk 790-330, Korea

\*\*Korea Environment Corporation, In Cheon 404-708, Korea

\*\*\*Department of Mechanical Engineering, Kyung Hee University, Yong In, Gyeong Gi 449-701, Korea

(Received September 20, 2010; revision received February 25, 2011)

**ABSTRACT:** The objective of this study is to optimize the four-bed six-step pressure swing adsorption(PSA) process for high purity CH<sub>4</sub> recovery from the biogas. The effects of P/F(purge to feed) ratio and cycle time on the process performance were evaluated. The cyclic steady-states of PSA process were reached after 12 cycles. The purity and recovery rate of product gas, pressure and temperature changes were constant as the cycle repeated. It was shown that the P/F ratio gave significant effect on the product recovery rate by increasing the amount of purge gas in purge and regeneration step. The optimal P/F ratio was found to be 0.08. As the cycle time increased, the product purity decreased by increasing the feed gas flow rate. It was found that the optimal operating conditions were P/F ratio of 0.08 and total cycle time of 1,440 seconds with the purity of 97%.

**Key words:** Adsorption(흡착), Biogas(바이오가스), Carbon Molecular Sieve(탄소분자체), Pressure Swing Adsorption(압력변동흡착), Purity(순도), Recovery(회수)

#### 1. 서 론

하수슬러지, 가축분뇨 및 음식물류폐기물의 혐기성 소화(Anaerobic Digestion) 과정에서 발생하는 바이오가스의 주성분은 메탄(CH<sub>4</sub>, 40~65%)과 이산화탄

소(CO<sub>2</sub>, 30~55%)이며, 미량의 황화수소(H<sub>2</sub>S)와 암모니아(NH<sub>3</sub>), 수소(H<sub>2</sub>), 질소(N<sub>2</sub>), 일산화탄소(CO) 등의 가스들과 수분으로 이루어져 있다.<sup>(1)</sup>

바이오가스는 천연가스에 비하여 CH<sub>4</sub> 함량이 거의 절반 수준으로 낮고, 불순물이 많아 간단한 전처리 과정을 거쳐 보일러, 발전용 연료 등의 제한된 용도로만 사용되어 왔다. 최근에는 바이오가스의 단순 이용보다는 고질화(Upgrading) 공정으로 CO<sub>2</sub>를 제거하여 CH<sub>4</sub> 함량을 높인 바이오메탄이라는 연료로 도

† Corresponding author

Tel.: +82-31-201-2990; fax: +82-31-202-3260

E-mail address: ytkang@khu.ac.kr

시가스와 차량연료, 발전용 연료전지로 공급하려는 연구가 확대되고 있다.<sup>(2)</sup>

바이오가스에서 CH<sub>4</sub>을 분리하는 방법으로는 흡수액에 대한 용해도 차이를 이용하는 흡수법, 분리막을 사용하여 특정한 성분을 선택적으로 투과하여 가스를 분리하는 막분리법, 압축·냉각공정을 이용하는 심냉법, 흡착제 표면과 흡착되는 흡착질 상호간의 작용력에 의하여 특정 성분을 분리하는 흡착법이 있다.<sup>(3-6)</sup>

본 연구에서는 CH<sub>4</sub> 분리공정 중 에너지 소비 측면에서 경제적인 것으로 평가되고 있는 흡착법인 압력변동흡착(Pressure Swing Adsorption, PSA) 공정을 적용하여 바이오가스로부터 고순도의 CH<sub>4</sub>을 회수하고자 한다.

흡착법은 온도가 낮고 압력이 높을수록 흡착질의 흡착이 증가하는 특성을 이용한 것으로 저온과 고압에서 흡착이 이루어지고, 고온과 저압에서 탈착시키는 방법을 이용한다. 흡착제는 활성탄, 제올라이트, 탄소분자체(Carbon Molecular Sieve) 등이 사용된다.

PSA 공정은 기상의 흡착질이 선택적으로 흡착되는 흡착특성과 압력에 따라 흡착되는 흡착질의 양이 변하는 물리적 특성을 이용하여 기체를 분리한다. Skarstrom<sup>(7)</sup>에 의해 가압, 흡착, 감압 및 세정단계로 이루어진 2탑 4단계의 공정이 제시된 이후, 공기의 건조, 공기로부터 O<sub>2</sub>와 N<sub>2</sub>의 분리, H<sub>2</sub>의 회수, CH<sub>4</sub>의 회수, 배가스로부터 CO<sub>2</sub>의 회수 등 다양하게

활용되고 있다.<sup>(8,9)</sup> 또한 공정 효율의 증대 및 에너지 절감을 위하여 생성물가압, 병류감압, 압력균등화 및 강흡착질 정화단계 등이 추가되어 왔다.<sup>(9-12)</sup>

PSA 공정의 성능은 생산된 제품의 순도 및 회수율, 흡착제의 생산성에 의하여 측정된다. 순도는 생산되는 제품의 농도와 유량의 부피 평균으로 표시되는 양이고, 회수율은 제품에 포함되어 있는 성분의 양을 공급되는 원료에 포함되어 있는 성분의 양으로 나눈 값이다. 흡착제의 생산성은 단위 시간에 단위 흡착제 당 얻어지는 제품의 양으로 표시된다.<sup>(13)</sup>

본 연구에서는 바이오가스로부터 고순도 CH<sub>4</sub>을 회수하여 발전용 연료전지의 연료로 공급하기 위한 4탑 6단계의 PSA 공정을 수행하였다. 공정의 주기적 정상상태와 P/F 비(Purge to feed ratio), 주기시간의 변동에 따른 제품가스의 순도와 회수율을 분석하여 공정을 최적화 하고자 하였다.

## 2. 실험

### 2.1 PSA 실험장치

실험에 사용된 4탑 PSA 장치를 Fig. 1에 나타내었다. 실험장치는 가스압축기, 원료가스탱크와 제품가스탱크, 진공펌프, 4기의 수직형 흡착탑, 자동밸브, 제어 및 계측기기, 배관 및 부속류로 구성된다.

바이오가스는 가스압축기(6HCA, Gast Manufac-

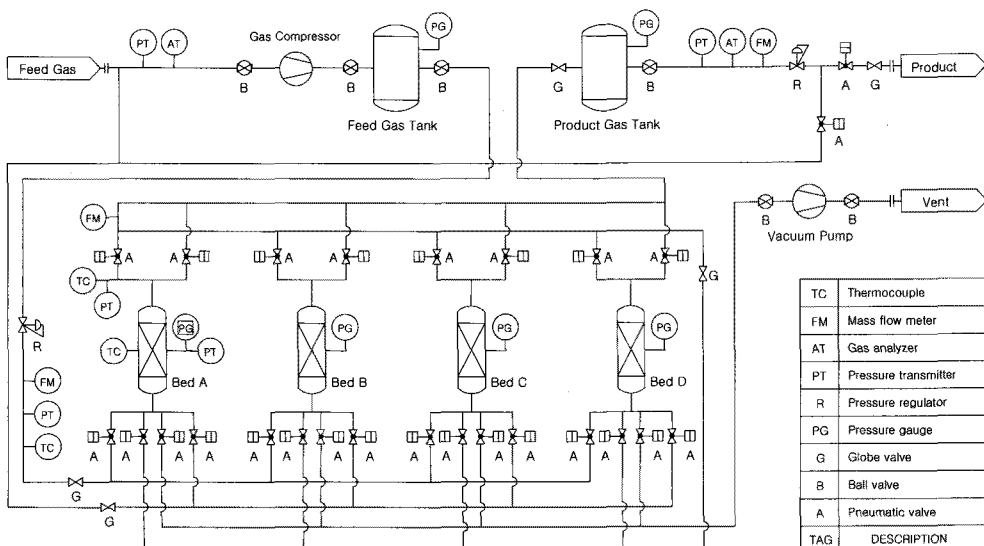


Fig. 1 Schematic diagram of PSA process experiment apparatus.

turing Inc.)에 의해 공급되며, 가스압축기의 기동·정지시 발생하는 압력변동과 제품가스의 소비량 변동에 대한 완충역할을 할 수 있도록 원료 가스탱크와 제품가스탱크를 설치하였다. 가스탱크는 내경 0.31 m, 길이 1.35 m의 스테인레스 강관으로 각각 제작하였다. 또한 흡착된 가스를 진공상태에서 탈착하여 배기시키기 위해 진공펌프(RV75V, Charles Austen Pumps Ltd.)를 설치하였다. 배관은 관경 10 mm의 스테인레스 304 튜브를 사용하였으며, 흡착탑 및 배관의 단일 처리는 하지 않았다. 실험장치는 75 mm 샌드위치패널로 축조된 가설건축물 내부에 설치되었다.

흡착탑은 내경 0.21 m, 길이 1.3 m의 스테인레스 강관으로 제작되었으며, 흡착탑 1기당 20 kg의 흡착제를 충전하였다. 흡착제 충전 단면적은 0.0346 m<sup>2</sup>, 충전 길이는 0.92 m이다. 또한 유입되는 원료가스의 압력과 공급되는 제품가스의 압력을 일정하게 유지하기 위하여 압력조절기(A-31, Tyco Flow Control)를 각각 설치하였다.

각 공정단계를 자동으로 전환시키기 위해 공기압 밸브(TA-3P, TOOTEC Co.)를 설치하였으며, 기기의 제어 및 데이터 처리를 위해 프로그램 로직제어기(GLOFA-GM6, LS Industrial System Co.)를 설치하였다.

원료가스와 세정기체, 생산되는 제품가스의 유량 측정을 위하여 질량유량계(TSM-140, NFS Co.)를 설치하였고, 흡착탑의 온도와 압력변화를 측정하기 위하여 측온저항체(YJ2020, YOUJIN Signal Co.)와 압력변환기(WISE P117, WISE Sensor Inc.)를 설치하였다. 또한 CH<sub>4</sub>와 CO<sub>2</sub>의 농도분석을 위하여 가스분석기(MaMoS-100, Madur Electronics Co.)를 설치하였으며, 측정된 데이터는 PLC를 통해 PC에 저장되도록 구성하였다. 본 연구에서의 온도, 압력, 농도 및 유량 측정시 실험오차는 각각 ±0.3℃, ±0.5%, ±0.5% 및 ±1.0%이다.

## 2.2 PSA 공정구성

PSA 공정은 압력의 변화에 따른 흡착량 차이를 이용한 공정으로 각 단계의 압력 및 시간에 따라 공정의 효율이 달라진다. 본 연구에서는 6단계를 1 주기로 하여 PSA 공정을 구성하였으며, 공정순서도를 Table 1에 나타내었다.

공정효율의 향상을 위하여 PSA 기본 4단계 공정에 압력균등화단계를 포함하였다. 압력균등화단계

Table 1 Operating schedule of PSA process

Bed	Steps					
	Bed A	PD	DE	BD	PV	PE
Bed B	DE	BD	PV	PE	PR	PD
Bed C	PV	PE	PR	PD	DE	BD
Bed D	PE	PR	PD	DE	BD	PV
Cycle time	300sec	300sec	300sec	300sec	300sec	

에서는 흡착단계가 끝난 고압의 흡착탑 상부에 존재하는 고순도의 생성물이 세정단계가 끝난 저압의 흡착탑으로 유입되어 회수되기 때문에 순도와 회수율이 증가된다. 각 단계의 구성은 다음과 같다.

Step 1 : Production step, PD

Step 2 : Depressurizing equalization step, DE

Step 3 : Blowdown step, BD

Step 4 : Purge and Vacuum regeneration step, PV

Step 5 : Pressurizing equalization step, PE

Step 6 : Pressurization step, PR

Step 1은 고압의 흡착단계로 일정한 압력에서 원료 가스가 공급되면서 제품가스가 생산되는 단계이다. Step 2는 압력균등화 감압단계로 다른 탑의 Step 5에 가압을 시켜준다. Step 3은 대기압까지 압력이 떨어지는 단계이고, Step 4는 낮은 압력의 흡착탑을 고압·고순도의 생성물로 씻어주는 세정단계와 진공 압력에서 흡착된 가스를 탈착시켜 흡착탑을 재생하는 단계로 이루어진다. Step 5의 압력균등화에 의한 가압단계를 거쳐, Step 6에서 흡착압력까지 가압하게 된다.

## 2.3 흡착제와 흡착질

흡착제는 탄소분자체(CMS-FB, Carbotech Co.)를 사용하였으며, 입자의 크기는 직경 1.7~2.0 mm이고, 밀도는 0.63 g/cm<sup>3</sup>이다.

PSA 장치구성을 위하여 흡착제에 대한 CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> 및 N<sub>2</sub>의 평형 흡착량을 측정하였다. 평형 흡착량 측정에 사용된 장비는 BELSORP-HP(BEL Japan, Inc.)이고, 측정은 온도 25℃, 압력은 게이지 압력을 기준으로 0~0.8 MPa의 범위에서 실시되었으며, 측정결과를 Fig. 2에 나타내었다.

원료가스는 S음식물 처리시설의 혐기성 소화과정에서 생산되는 바이오가스를 사용하였다. 바이오

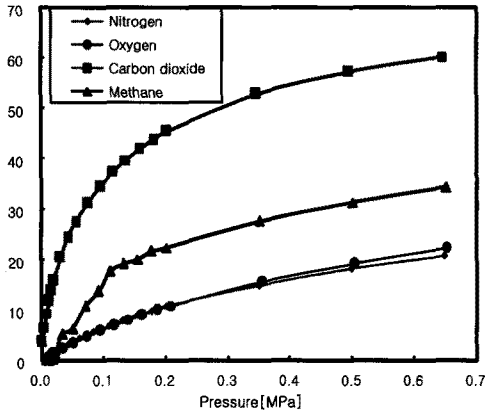


Fig. 2 Adsorption amount vs pressure variation.

가스의 CH<sub>4</sub> 농도는 80~84%이었으며, 저농도의 바이오가스로부터 고순도의 CH<sub>4</sub> 회수를 위한 PSA 공정 최적화를 위하여 순도 99.9%의 CO<sub>2</sub>와 혼합하여 사용하였다. 혼합가스의 CH<sub>4</sub>와 CO<sub>2</sub>의 평균 농도는 각각 53.9%, 45.1% 이었고, 실험에 사용된 혼합가스의 농도변화를 Fig. 3에 나타내었다.

2.4 실험조건

공정실험은 흡착압력 0.3 MPa, 탈착압력 -0.08 MPa, 흡착시간 300초를 기준으로 총 주기를 1,200초로 하였다. 생산되는 제품가스를 연료전지에 공급하기 위하여 공급유량 30 LPM, CH<sub>4</sub> 순도 97%, 공급압력 0.1 MPa를 목표로 하였다. P/F 비는 0.08~0.2, 총 주기는 960~1,680초의 범위에서 각각 실험을 수행하였다.

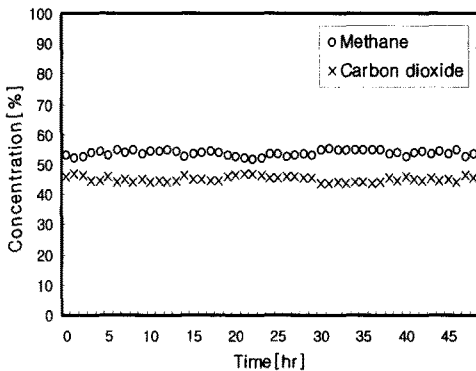


Fig. 3 Variations of feed gas concentration.

3. 결과 및 고찰

3.1 주기적 정상상태

공정실험에서 주기적 정상상태의 도달은 제품가스의 순도와 회수율이 일정주기가 지나면서 더 이상 변하지 않고 일정하게 유지되는 때를 말한다.<sup>(14)</sup>

산소와 질소의 분리공정에서 정상상태의 도달은 약 40주기에서 이루어지고,<sup>(9)</sup> 수소 혼합물은 10주기 이후에 정상상태에 도달하며,<sup>(15)</sup> 수소와 메탄은 9~10 주기에서 정상상태에 도달한다고 하였다.<sup>(16)</sup> Yang and Doong은<sup>(17)</sup> 수소와 메탄의 분리실험에서 15주기 이후에 정상상태에 도달하였다.

Fig. 4에 공정주기에 따른 CH<sub>4</sub>의 순도변화를 나타내었다. 12주기 이후로 순도의 변화가 없는 일정한 제품가스를 생산할 수 있었다. 따라서 본 공정은 12주기에서 주기적 정상상태에 도달하였다고 할 수 있다. 이때 1주기당 공급가스량은 1,415 Liter이었고, 세정 및 재생단계에서 세정가스를 공급하지 않고 흡착탑 재생공정을 수행하였다.

Fig. 5에 공정의 주기적 정상상태에서 주기가시간에 따른 흡착탑의 압력과 온도변화를 나타내었다. 흡착제에 흡착질이 흡착되는 경우 흡착질에 따라서 열을 방출하게 되어 흡착탑의 온도가 상승하게 된다. 본 연구에서는 흡착이 이루어지는 동안 흡착탑의 온도는 45.1℃까지 증가하였으며, 감압과 재생공정을 거치면서 28.6℃까지 서서히 낮아지는 것으로 나타났다. 또한 공정의 주기가 반복될 때 따라 압력과 온도의 변화가 일정하게 유지되는 것을 알 수 있었다.

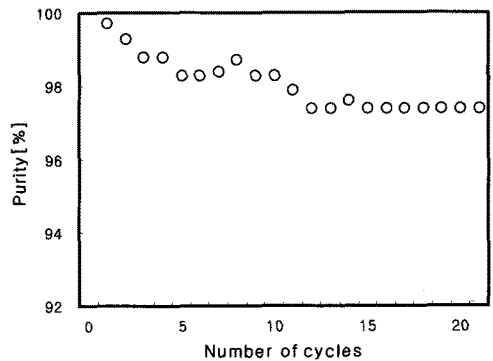


Fig. 4 CH<sub>4</sub> purity variation vs number of cycles.

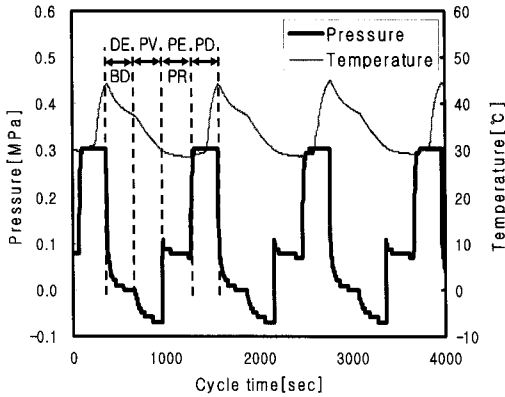


Fig. 5 Profiles of pressure and temperature.

3.2 P/F 비의 영향

P/F 비는 공급가스 중의 CH<sub>4</sub> 유량에 대한 세정가스 유량의 비로 나타낸 것이다. 세정가스량은 다른 흡착탑의 세정단계로 공급되는 제품가스의 양을 의미한다.

Fig. 6에 P/F 비의 변화에 따른 CH<sub>4</sub>의 순도와 회수율을 나타내었다. 순도는 흡착단계에서 생산되는 제품가스 중의 CH<sub>4</sub> 농도를 측정하였고, 회수율은 세정단계에 공급된 제품가스의 양을 제외한 제품가스 중의 CH<sub>4</sub> 가스량을 원료가스 중의 CH<sub>4</sub> 가스량으로 나누어 구하였다.

P/F 비가 증가함에 따라 CH<sub>4</sub>의 순도가 좋아지는 것은 세정단계에서 많은 양의 고순도 CH<sub>4</sub>로 흡착탑을 세정하여 CO<sub>2</sub>의 탈착이 더 잘 이루어져 흡착탑의 재생능력이 증가하기 때문이다. 그러나 과도한 P/F 비의 증가는 순도의 상승폭에 비하여 회수율의 감소폭이 커지는 것으로 나타났다. P/F 비가

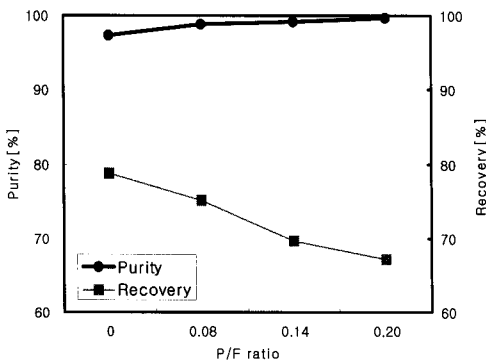


Fig. 6 Effect of P/F ratio on purity and recovery.

0.08~0.2로 증가함에 따라 1주기당 공급가스량은 1,490~1,656 Liter로 증가하였다. P/F 비는 PSA 공정 변수 중에서 회수율에 가장 큰 영향을 미치는 요소로 알려져 있다. Yang and Doong<sup>(17)</sup>은 PSA 공정에서 최적의 P/F 비는 0.06~0.08의 범위에서 이루어진다고 하였다. 본 연구에서는 P/F 비 0.08일 때 순도(98.8%)와 회수율(75.1%)이 최적임을 알 수 있었다. P/F 비가 0.14와 0.2로 증가하는 경우 순도는 99.2%와 99.7%로 각각 증가하였지만 회수율이 69.6%와 67.2%로 각각 낮아지면서 회수율의 감소폭이 커지는 것으로 나타났다.

3.3 주기시간의 영향

4탑 PSA 공정에서 각 탑은 동일한 주기로 작동하기 때문에 주기시간은 공정 성능에 영향을 미치며 주기적 정상상태에 도달하면 동일한 성능을 나타낸다.

Fig. 7에 총 주기시간의 변화에 따른 순도와 회수율을 나타내었다. 주기시간이 증가함에 따라 흡착량이 증가하면서 CO<sub>2</sub>가 흡착탑 출구로 배출되어 순도는 낮아지고, 회수율은 증가하게 되는데, 이는 공급가스의 유량이 증가하기 때문이다. 주기시간이 960~1,680초로 증가함에 따라 1주기당 공급가스량은 1,219~1,929 Liter로 증가하였다.

본 공정에서는 주기시간 1,440초 이하일 때 목표 순도 97%의 CH<sub>4</sub> 생산이 가능한 것으로 나타났으며, 주기시간 1,440초일 때 순도(97.4%)와 회수율(80.2%)이 최적임을 알 수 있었다. 주기시간 1,680초의 경우 회수율은 80.7%로 증가하는 반면에 순도는 96%로 낮아졌다.

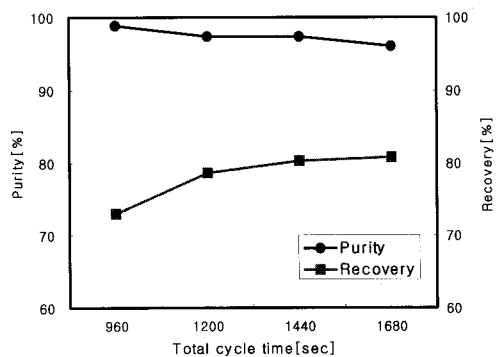


Fig. 7 Effect of total cycle time on purity and recovery.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 바이오가스로 부터 고순도 CH<sub>4</sub>을 회수하여 발전용 연료전지의 연료로 공급하기 위한 4탑 6단계의 PSA 공정실험을 수행하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 공정실험에서 주기적 정상상태는 12주기에서도 달성하였으며, 공정의 주기가 반복됨에 따라 제품가스의 순도와 회수율, 압력과 온도의 변화가 일정하게 유지되는 것을 알 수 있었다.

(2) P/F 비의 증가는 세정단계에서 버려지는 제품가스의 양을 증가시켜 회수율에 미치는 영향이 큰 것으로 나타났으며, 최적의 P/F 비는 0.08이었다.

(3) 주기의 증가는 공급가스의 유량을 증가시켜 제품가스의 회수율은 증가시키는 반면, 순도는 낮아지는 것으로 나타났다. 총 주기시간 1,440초 이하에서 순도 97%의 CH<sub>4</sub>을 생산할 수 있었다.

(4) PSA 공정실험 결과, 흡착압력 0.3 MPa에서 최적의 공정조건은 P/F 비 0.08, 주기시간 1,440초로 나타났다.

#### 후 기

본 연구는 한국환경공단의 “바이오가스를 활용한 고효율 연료전지 패키지화 발전시스템 개발” 연구비 지원으로 수행되었습니다.

#### 참고문헌

- US Department of Energy, 2007, Project considerations for distributed generation using opportunity fuels.
- Lee, J. G., 2009, Trend of biogas injection in the natural gas grid, Journal of the Korea Gas Union, Autumn, pp. 32-40.
- Lee, J. Y., Yeom, S. W., Kim, Y. S., and Jung, C. K., 2008, A study on the biomethane purification method, Proceedings of the KSEE 2008 Autumn Annual Conference, pp. 572-575.
- Kim, J. C., 2008, Carbon dioxide capture and storage, Cheong Moon Gak.
- Kelly, A. S., 2006, Technical and economic feasibility of upgrading dairy manure-derived biogas for natural gas pipeline, Master of Science Thesis, Cornell University, USA.
- Kim, E. S., 2009, A study on purifying technology of biogas and their applications, Master of Science Thesis, Hanyang University, Korea.
- Skarstrom, C. W., 1960, Method and apparatus for fractionating gaseous mixtures by adsorption, U.S. Patent No. 2944627.
- Yang, R. T., 1987, Gas separation by adsorption processes, Butterworths, Boston.
- Nam, G. M., Jeong, B. M., Kang, S. H., Lee, C. H., Lee, B. K., and Choi, D. K., 2005, 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., Vol. 43, No. 2, pp. 249-258.
- Jeon, J. K., Park, Y. K. and Chue, K. T., 2004, Study of PSA process for carbon dioxide recovery over zeolite adsorbent : Effect of rinse rate on process performance, Journal of Korean Society for Atmospheric Environment, Vol. 20, No. 1, pp. 99-110.
- Choi, J. W. and Na, B. K., 2009, Development of PSA process for medical oxygen generator, Clean Technology, Vol. 15, No. 2, pp. 75-80.
- Seo, S. J. and Suh, S. S., 2007, A study on purge efficiency of PSA process for air separation, Applied Chemistry, Vol. 11, No. 1, pp. 253-256.
- Yang, R. T., 2003, Adsorbents : Fundamentals and applications, Wiley-interscience, New Jersey.
- Peiling, C. and Yang, R. T., 1986, Bulk gas separation by pressure swing adsorption, Ind. Eng. Chem. Fundam., Vol. 25, No. 4, pp. 758-767.
- Chihara, K. and Suzuki, M., 1983, Simulation of nonisothermal pressure swing adsorption, J. Chem. Eng. Jpn., Vol. 16, No. 1, pp. 53-61.
- Lee, C. H., Yang, J. Y. and Ahn, H. W., 1999, Effects of carbon-to-zeolite ratio on layered bed H<sub>2</sub> PSA for coke oven gas, AIChE J., Vol. 45, No. 3, pp. 535-545.
- Yang, R. T. and Doong, S. J., 1985, Gas separation by pressure swing adsorption : A pore-diffusion model for bulk separation, AIChE J., Vol. 31, No. 11, pp. 1829-1985.