

수소/메탄 혼합 가스로부터 수소 분리를 위한 PSA 공정
남기문, 최 대기, 이병권, 이창하*, 백영순**
한국 과학 기술 연구원, 연세대학교*, 한국가스공사**

Pressure Swing Adsorption Process for Hydrogen Separation from
CH₄/H₂ Mixture Gas

Gi-Moon Nam, Dae-Ki Choi, Byung-Gwon Lee, Chang-Ha Lee*,
and Young-Soon Baek**
Korea Institute of Science and Technology, Yonsei University*,
Korea Gas Corporation**

1. 서론

최근에 들어서 수소 에너지는 세계적으로 화학 산업뿐만 아니라 연료전지, 반도체 제조 등의 분야에서 많이 필요로 하고 있으며 수소의 수요는 계속 증가 추세에 있다. PSA (Pressure Swing Adsorption)는 이런 수소를 분리하는데 사용되는 공정 중 하나이다.^{[1][3]} PSA 공정의 원리는 고체 흡착제에 공급 가스 혼합물 중의 하나 혹은 그 이상의 성분들을 선택적으로 흡착시켜 공급 혼합물의 조성과 다른 흡착상을 이루도록 하는 단위 조작이다. PSA 공정은 고압에서의 흡착 단계와 저압에서의 탈착 단계가 반복적으로 이루어지면서 원하는 목적물을 얻는 작업이다.^{[2][4][5]} PSA의 한 사이클은 여러 가지 단계로 이루어져 있으며 각 단계의 시간 조절이 가능하다. PSA는 연속적으로 이루어지는 공정이기 때문에 여러 단계가 하나의 주기를 이루며 그 주기가 수회 이상 반복적으로 수행되는 공정이다.^{[6][7]}

본 연구에서는 PSA 공정을 이용하여 수소 분리를 위하여 수소/메탄 혼합기체에서 수소를 분리 생산하는 것을 목적으로 하였다. PSA 공정에서 효율을 높이기 위해서는 P/F 비, 공급 유량, 흡착 시간, 흡착탑의 압력 등 여러 가지 조작 변수가 있는 있는데 이번 연구에서는 P/F 비와 공급유량에 대한 영향만을 변수로 하여 수행하였다.

2. 이론

2-1 흡착탑내 물질수지식

흡착탑 중의 벌크흐름 또는 입자간 유체상에 대한 물질 수지식은 다음과 같다.

$$-D_L \frac{\partial^2 C_L}{\partial z^2} + \frac{\partial u C_L}{\partial z} + \frac{\partial C_L}{\partial t} + \frac{1-\epsilon}{\epsilon} \rho_p \frac{\partial \bar{q}}{\partial t} = 0$$

전체 물질수지식은 다음과 같다.

$$-D_L \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} + \frac{\partial u C}{\partial z} + \frac{\partial C}{\partial t} + \frac{1-\epsilon}{\epsilon} \rho_p \sum_{i=1}^n \frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t}$$

여기서 첨자 i 는 성분을 나타내며, D_L 은 축 방향 분산계수, ϵ 는 입자간 공극률, u 는 틱새 속도(interstitial velocity)를 나타내고, ρ_p 는 흡착제 밀도(particle density)를 나타낸다. 또한 축방향 혼합에 기여하는 모든 메커니즘은 한 개의 유효 총괄매개변수로 나타내어진다. 만약, $D_L=0$ 이면 축방향 분산이 없는 플러그 흐름을 나타내며, 이 식들을 수치적으로 풀 때는 축방향 분산항이 농도 기울기의 불연속성을 없애주는 역할을 하기 때문에 이 항을 포

함시키는 것이 유리하다.

2-2 흡착탑내 에너지 수직식

흡착공정의 다른 특성은 흡착열에 의한 온도변화라고 볼 수 있다. 흡착열이 큰 성분의 농도가 크면 흡착 시 온도상승과 탈착 시에 온도강하의 진폭이 커서 공정에 나쁜 영향을 미치므로 열용량이 큰 불활성 기체의 도입 등으로 인한 온도의 변화를 최소화하는 것이 공정성능 향상에 유리하다. 일반적으로 상용공정은 단열조건하에서 운전되며 흡착탑내의 온도 변화가 심하다. 따라서 공정성능의 정확한 예측을 위하여 다음과 같은 에너지 수직식을 포함하여야 한다.

$$-K_{\epsilon_i} \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + (\alpha \rho_s C_{ps} + \rho_B C_{pB}) \frac{\partial T}{\partial t} + \rho_s C_{ps} \epsilon u \frac{\partial T}{\partial z} - \rho_B \sum_i Q_i \frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} + \frac{2h_i}{R_{B_i}} (T - T_w) = 0$$

여기서 ϵ_i 는 입자내 기공의 공극까지 포함하는 총 공극률, ρ_B 는 상 밀도이며, h_i 는 관 내부 열전달계수인데 단열 조작일 경우는 마지막 항은 무시할 수 있다. 흡착탑 벽에서의 열 축적이 있는 경우는 다음과 같이 벽에서의 에너지 수직식을 고려해야만 한다.

$$\rho_w C_{pw} A_w \frac{\partial T_w}{\partial t} = 2\pi R_B h_i (T - T_w) - 2\pi R_{B_0} h_0 (T_w - T_{amb}), \quad A_w = \pi (R_{B_0}^2 - R_B^2)$$

3. 실험

3-1. 흡착제 및 흡착질

본 실험에 쓰인 흡착제는 활성탄으로서 Calgon Co.에서 생산된 PCB type의 제품을 사용하였으며, 그에 대한 주요 특성은 Table 1에 나타내었다. 활성탄은 흡착탑내에 균일하게 충전하여 사용하였으며, 150 ℃에서 24시간 이상 Drying vacuum oven에서 불순물을 제거한 다음에 실험에 사용하였다. 또한 공급 가스는 순수 수소(99.99%)와 메탄(99.99%) 가스를 부피비로 60%:40%로 혼합하여 사용하였다.

Type	Granular PCB	Bulk density	0.746g/cm ³
		Heat capacity	0.25cal/gK
Nominal pellet size	6-16 mesh	Particle porosity	0.61
Average pellet size	0.115mm	Bed porosity	0.357
Pellet density	0.85g/cm ³	Total void fraction	0.77

Table 1. Characteristics of activated carbon adsorbent

3-2. 실험 장치 및 조건

Fig. 1은 2탑 PSA 공정 실험 장치를 나타낸 공정도이다. 흡착탑은 길이 120cm, 지름 4.1cm, 재질 stainless steel인 칼럼이며, 퍼지 및 정화 단계를 위하여 저장 탱크를 설치하였다. 탑 내부의 압력과 온도는 각각 pressure transducer와 K-type thermocouple을 통해 측정되며, 이들 데이터는 DAS(Data Acquisition system)을 통해 pc에 저장된다. PSA는 빠른 사이클을 갖기 때문에 수동으로 조작하기 어려운 점이 있다. 따라서 on-line으로 구동되는 solenoid 밸브를 설치하였으며, 고압을 고려하여 actuator 밸브를 각각의 solenoid 밸브와 함께 설치하였다. 생성물 라인에는 일정한 압력으로 생성물을 얻기 위해 BPR(Back Pressure Regulator)를 설치하였으며, 동적 파과실험 및 순환공정 실험 결과를 분석하기 위하여 생성물 라인에 Mass Spectrometer를 연결하였다.

공급물 가압과 고압흡착 단계동안 흡착탑에 공급혼합물을 공급하는 공급라인 전에 Mixer가 있다. 모든 공급물은 MFC(Mass Flow Controller)를 거쳐 원하는 조성과 유량으로 공급되며 이 공급물은 Mixer에서 혼합된다. 흐름속도와 압력균등화 단계의 시간을 조절하기 위해 metering 밸브를 압력균등화선에 설치하였다. 공급물과 퍼지 흐름속도는 퍼지 라인의 MFC에 의해 조절된다. 회수량을 정확하게 계산하기 위해 PSA계의 안팎으로 흐르는 가스의 양은 MFM(Mass Flow Meter)과 Wet gas meter로 측정하며, 생성물 탱크에서 얻어진 가스 샘플은 Mass spectrometer를 사용하여 분석 확인될 수 있다. PSA공정의 변수는 여러가지가 있지만 본 실험에서는 공급유량, P/F비의 영향만을 고려하였다. 실험조건은 Table 2와 Table 3에 나타내었다.

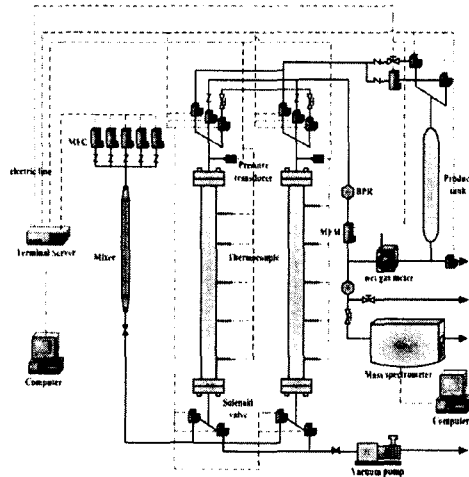


Fig. 1. 2-Bed PSA Process Experiment apparatus

No.	Flowrate	Pressure	P/F ratio
1	20 LPM	11 atm	0.08
2	20 LPM	11 atm	0.10
3	20 LPM	11 atm	0.12
4	22 LPM	11 atm	0.10
5	24 LPM	11 atm	0.10

Table 2. Condition of PSA process experiment

Step	FD	AD	DPE	BD	PU	PPE
Time (60%:40%)	20	200	20	20	200	20

Table 3. 2-column 6-step PSA process step time sequence

4. 결과

4-1. P/F 비에 의한 영향

PSA공정에서 퍼지 유량의 영향은 많은 연구자들에 의해 행해졌다. P/F 비는 흡착단계로 공급된 수소 양과 퍼지 단계에서 사용되는 수소양의 비이며, 다음과 같다.

$$H_2 \text{ 회수량} = \frac{\text{공급물 } H_2 \text{ 회수량} - \text{공급물 } H_2 \text{ 회수량}}{\text{공급물 } H_2 \text{ 회수량} \times 1,2}$$

보통, 흡착시간이 길어지면 P/F비는 수소 생성물 순도에 중요한 작용을 한다. 즉, P/F비가

증가하면 수소 순도는 단조적으로 증가한다. 그렇지만 P/F 비가 커지면 회수율이 저하되는 경향을 볼 수 있다. Fig. 2는 22 LPM 공급유량, 11 atm 흡착압력에서 P/F 비를 달리하여 PSA 공정 실험결과이다. 그림에서 볼 수 있듯이 P/F비가 증가할수록 순도는 증가하지만 회수율은 감소함을 알 수 있다. 그러나 순도의 증가보다는 회수율의 감소가 더 크다. 또한 0.10 P/F비 이후부터는 수소 순도의 증가가 크지 않다. 따라서 퍼지 유량은 P/F비가 0.10 근처에서 높은 순도를 가지고 그 근처에서 가장 높은 순도를 얻을 수 있을 것이다.

4-2. Flowrate에 의한 영향

Fig. 3은 11atm 흡착압력, 0.10 P/F비의 조건에서 공급유량의 변화에 따른 수소의 회수율과 순도를 나타내었다. 그림에서 볼 수 있듯이 수소의 순도는 공급유량이 증가할수록 감소하며, 회수율은 증가함을 알 수 있다. 이는 공탑 속도의 증가로 인해 물질전달대의 길이가 길어져 흡착탑의 활용도가 떨어지기 때문에 순도의 감소가 일어나는 것이다. 수소의 순도와 회수율은 공급 유량에 따라 완만하게 감소하는 방향으로 나타나고 있다. 공급 유량이 큰 경우에 순도의 차이가 더 나는 경향이 있는데 이는 흡착 성능이 공급 유량에 많은 영향을 주는 것으로 평가되며, 공급유량이 크면 흡착성능이 급격히 감소하여 순도가 떨어지게 되어 상대적으로 급격히 떨어지는 것을 알 수 있다.

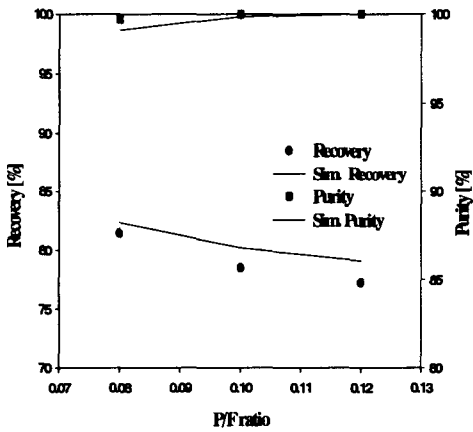


Fig. 2. Effect of P/F ratio on H₂ purity and recovery

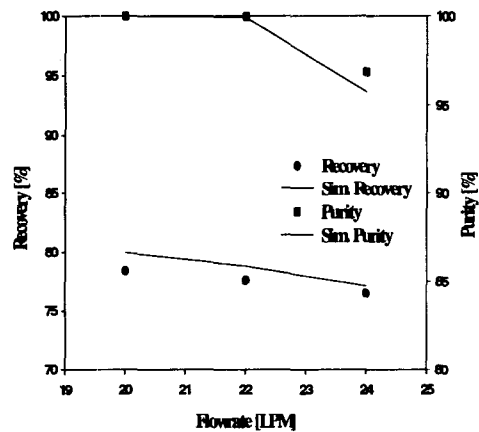


Fig. 3. Effect of feed flowrate on H₂ purity and recovery

5. 결론 및 고찰

지금까지 실험에서는 PSA 공정에 의해 수소/메탄 이 성분 혼합기체로부터 수소를 분리 생산하고자 할 때에 공정의 분리 성능에 대한 영향을 여러 가지 변수들 가운데 P/F 비와 공급 유량에 비추어서 이를 순도와 회수율로 나타내어서 분석하였다. P/F 비와 공급 유량은 PSA에서 중요한 변수 중에 하나인데 이는 생산성에 깊은 관계가 있다. 지금 까지 실험한 결과를 토대로 최적의 PSA 공정 운전 조건은 흡착 시간 200초, P/F 비 0.10, 공급 유량은 22LPM이고 흡착 압력은 11atm 이다. 이 때 수소의 순도는 99.5%이상 회수율은 80% 이상 얻을 수 있다.

6. 참고문헌

1. 서성섭, 신치범, "PSA 공정에서 압력 비, 원료기체 및 세정기체 속도의 영향" , 한국화학공학회, **32**, 414-424(1994)
2. 한상섭, 양재영, 문제권, 이창하, "수소회수를 위한 PSA(Pressure Swing Adsorption) 공정" , 화학 공업과 기술, 120-131(1996)
3. Ruthven D. M., "Principles of Adsorption and Adsorption Processes" New York, (1984)
4. Cen P., Yang R. T., "Bulk Gas Separation by Pressure Swing Adsorption" Ind. Eng. Chem. Fundam., **25**, 758-76(1986)
5. Chan, Y. N., Hill, F. B. and Wong, Y. H., "Equilibrium theory of a pressure swing adsorption process", Chem. Eng. Sci., **36**, 243-251(1981)
6. Ahn H. Lee, C. H. Seo, B. Yang, J. and Baek K., "Backfill Cycle of a Layered Bed H₂ PSA Process", Adsorption, **5**, 419-433(1999)
7. Harwell J. H., Liapis A. I., Lichtfield R. and Hanson D. T. "A non-equilibrium model for fixed-bed multi-component adiabatic adsorption", Chem. Eng. Sci. **35**, 2287-2296 (1980)