

H₂/Ar 혼합기체의 PSA 공정 실험과 모사

강석현[†], 정병만, 최현우, 김성현*, 이병권, 최대기

한국과학기술 연구원 청정기술연구센터

*고려대학교 화공생명공학과

Experiment and Simulation of PSA Process for H₂/Ar Mixtures gas

Seok-Hyun Kang, Byung-Man Jeong, Hyun-Woo Choi, Sung-Hyun Kim*, Byung-Kwon Lee, and Dae-Ki Choi

*Environment & Process Technology Division,
Korea Institute of Science and Technology, Seoul 136-791, Korea*

**Department of Chemical and Biological Engineering,
Korea University, Seoul 136-701, Korea*

ABSTRACT

The PSA cycle was performed for the separation of binary gas mixture H₂/Ar (80%/20%) using the six-step two-bed process. Adsorption equilibrium contains a LRC model for equilibrium adsorption isotherms and a LDF model for mass transfer. Aspen ADSIM, simulator was applied to predict the separation performance. The effect of cycle parameters such as feed rate, adsorption pressure and P/F ratio on the separation of hydrogen has been studied in experiment and simulation. In the results, maximize the recovery of hydrogen as a high purity was 13LPM feed flowrate, 120sec adsorption time, 11atm adsorption pressure and 0.1 P/F ratio in a cyclic steady-state come out since 10th cycle.

주요기술용어 : PSA(압력순환식흡착), Simulation(모사), Hydrogen(수소), Activated carbon(활성탄)

1. 서 론

에너지 고갈에 따른 화석연료를 대체할 수

있는 다양한 방안들 중 가장 각광받는 미래에너지는 수소에너지이다. 수소를 생산하는 여러 다양한 방법들 중에서 분리정제 기술은 기본이 되는 기술이다. 이 기술은 다른 분리정제 기술에 비해서 PSA(Pressure Swing Adsorption)공정은 흡착제의 재생에 걸리는 시간이 짧아 빠른 주기가 가능하기 때문에 처리량이 크다. 또한 저비용으로

[†] Corresponding author : kangshping@kist.re.kr

고효율의 기체분리가 가능하여 경제적으로 우월한 분리정제 기술이다¹⁾. 이로 인해 선진국에서는 이미 산업에 이용되는 고순도 수소제조에 PSA공정을 많이 이용하고 있으며 기능성과 경제성을 고려한 다양한 연구가 진행되고 있다.

최적의 운전조건을 찾기 위해 모든 공정조건을 실험하는 것은 많은 제약이 따른다. 그러므로 공정의 설계단계에서 모사기술의 필요성이 증대되고 있다. 공정을 정확하게 모사하기 위해서는 수치해석과 흡착실험을 통해 얻어진 정확한 기본자료를 필요로 한다. 또한, 실제로 탑 안에서 일어나는 흡착과정을 정확하게 설명하기는 어렵다. 따라서 단순화한 기체저동과 탑 내의 물질전달에 관한 가정을 하고 이를 여러 가지 모델들을 사용하여 수학적 모델링을 필요로 한다.

화학공정 모사기는 실제 공정에 투입되는 물체의 물성치 및 운전조건이 주어지면 실제로 화학공정을 가동하지 않고도 짧은 시간과 비용만으로 실제 공정의 예측이 가능하다. 그 이외에도 실험으로 하기 어려운 조건을 임의로 정하여 테스트를 할 수 있어 보다 폭 넓은 결과를 얻을 수 있다. 이러한 장점 때문에 현재 선진 외국에서 개발되고 전 세계적으로 모사기를 사용하고 있다. 화학공정 모사기로는 Process Systems Enterprise (PSE)사의 gProms, Aspen Technology사의 ASPEN PLUS, Simulation Science사의 PRO/II, Chemshare사의 Design II 그리고 Hyprotech사의 Hysis등이 있다²⁾. 본 연구에서는 흡착에 관한 전문 모사기 Aspen ADSIM (AspenTech. Ltd.)을 사용하였다.

Aspen ADSIM은 Fortran, gPROMS등의 다른 모사프로그램과는 다른 Window에 기반을 둔 프로그램으로 공정설계에 Flowsheet를 이용하여 보다 그래픽적인 요소를 강조하였다. 따라서 각 Unit과 공정의 흐름의 이해가 쉽고, Data의 처리 및 결과를 바로 알 수 있으며 프로그램 내에 다양한 흡착 및 수치식을 내장함수로 입력되어 있어 사용이 편리하다는 장점을 가지고 있다³⁾.

천연가스의 분해기술 중 Plasma를 이용한 분

해법은 수소, 메탄 그리고 아르곤이 주성분등을 포함한 혼합가스를 얻는다.

본 연구에서는 이렇게 얻어진 혼합가스의 이성분계 (H₂/Ar)를 PSA공정을 이용하여 수소를 분리하였다. 수소의 산업적, 경제적으로 이용 가능한 순도 99%와 회수율 80%를 목표로 하여 가장 중요한 변수인 공급유량, 흡착압력 그리고 P/F ratio등에 따른 경향성을 실험과 모사를 통하여 최적의 분리 조건을 찾아보았다.

2. 이론적 배경

흡착탑에서 유체의 흐름에 대한 해석을 위해서는 물질 수지식, 에너지 수지식, 물질전달식 그리고 흡착 평형식을 이용하여 수치해석을 해야 한다. 흡착탑의 공정모사를 위해 적용한 기본적인 가정은 다음과 같다⁴⁾.

- ① 이상기체법칙을 따른다.
- ② 공정에 사용된 탑 내의 구조인자 (단면적, 공극)는 균일하다.
- ③ 입자내의 온도는 일정하며, 흡착제와 기체상간에는 열적 평형상태이다.
- ④ 농도와 온도에 대한 반경구배 (radial gradient)는 무시한다.
- ⑤ 유체흐름은 축방향 분상흐름 (axially dispersed plug flow)이며, 흡착탑 벽에서 축방향 전도는 무시한다.
- ⑥ 물질전달에 대한 주저항은 흡착제 내에 존재하며, 외부 경막 물질전달 저항은 무시한다.
- ⑦ 혼합기체의 흡착평형은 LRC 모형으로 표시될 수 있으며, 각 매개변수들은 온도에 의존한다.
- ⑧ 탑내에서 유체와 흡착제간의 마찰에 의한 압력강하는 없으며, 압력은 흡착탑의 위치에 관계없이 일정하다.
- ⑨ 흡착제의 물성이나 속도식의 매개변수들은 온도의 영향을 거의 받지 않는다.

이들은 아래와 같은 각 성분에 대한 물질 수지식으로 표현 될 수 있다. 흡착탑에서 bulk phase에서 i성분에 대한 물질 수지식은 다음과 같고,

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

전체 물질수지식은 다음과 같다.

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

위의 식에 이상기체 방정식을 감안하여 적용하면, 다음과 같은 총괄 물질 수지식과 성분 물질 수지식으로 나타낼 수 있다.

$$\begin{aligned} & -D_L \frac{\partial^2 y_i}{\partial z^2} + \frac{\partial y_i}{\partial t} + u \frac{\partial y_i}{\partial z} \\ & + \frac{RT}{P} \frac{1-\epsilon}{\epsilon} \rho_p \left(\frac{\epsilon q_i}{\partial t} - y_i \sum_{j=1}^n \frac{\partial \bar{q}_j}{\partial t} \right) = 0 \\ & -D_L \frac{\partial^2 P}{\partial z^2} + \frac{\partial P}{\partial t} + P \frac{\partial u}{\partial z} + u \frac{\partial P}{\partial z} \\ & -PT \left(-D_L \frac{\partial^2 (1/T)}{\partial z^2} + \frac{\partial (1/T)}{\partial t} + u \frac{\partial (1/T)}{\partial z} \right) \\ & + \frac{1-\epsilon}{\epsilon} \rho_p RT \sum_{j=1}^n \frac{\partial \bar{q}_j}{\partial t} = 0 \end{aligned}$$

흡착탑에서 공정성능의 정확한 예측을 위하여 다음과 같은 에너지 수지식을 포함하여야 한다.

총 공극률은 $\epsilon_t = \epsilon + (1 - \epsilon) \epsilon P$, 상밀도는 $\rho_B = (1 - \epsilon) \rho_P$

단열 조작일 경우는 마지막 항은 무시할 수 있지만 흡착탑 벽에서의 열축적이 있는 경우는 다음과 같이 벽에서의 에너지 수지식을 고려해야 한다.

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

여기서, $A_w = \pi (R_{B_o}^2 - R_{B_i}^2)$

고체 확산 모형(solid diffusion model)에서는

유효 확산계수가 일정한 경우 입자내의 확산 속도식을 다음과 같이 나타낼 수 있다^{6,8)}.

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

이 식에서 흡착탑에서와 같이 입자외부의 농도가 변할 때는 다음과 같은 LDF(Linear Driving Force)모형과 같은 근사 해를 얻었다. 이식은 Mitchell과 Shendalman에 의해 처음으로 개발되었고²⁾, Chihara와 Suzuki는 에너지 수지를 고려한 비슷한 모델을 제시하였다¹⁰⁾.

$$\frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} = \frac{K D_e}{R_p^2} (q_i^* - \bar{q}_i)$$

여기서 K가 15인 경우는 Glueckauf의 LDF 모형으로 $D_e t / R_p^2 > 0.1$ 인 경우, 즉 확산도가 크거나 흡착초기가 아닌 경우에 적용할 수 있으며 파과곡선과 주기적 분리공정 등을 모사하는 데 이용되어 왔다¹¹⁾.

PSA공정을 모사하기 위해서 평형 흡착량에 관계된 LRC(loading ratio correlation)모형을 사용하였다¹²⁾.

$$q_i = \frac{q_{mi} B_i P_i^{1/n_i}}{1 + \sum_j B_j P_j^{1/n_j}}$$

단, $q_m = k_1 + k_2 T$, $B = k_3 \exp(k_4 / T)$,

$$1/n = k_5 + k_6 / T$$

실험결과에 대한 예측을 위해서 AspenTech.사에서 제공하는 상용 모사기인 Aspen ADSIM을 사용하였다. 흡착질의 여러 가지 물성 자료는 Aspen tech.에서 제공하는 Aspen Properties를 이용하여 지정하였고 이상기체 상태방정식은 변형된 삼차형 상태방정식인 Peng-Robinson식을 사용하였다. 물질 수지식과 에너지 수지식에 시간

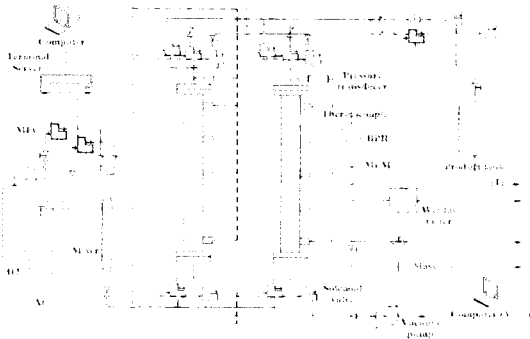


Fig. 1 Schematic diagram of PSA process apparatus

Table 1 Characteristics of activated carbon adsorbent

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

과 축방향에 대한 편미분 방정식 (Partial Differential Equation, PDE)을 풀기 위해서 유한 차분법 (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 계산하였다¹³⁾. 흡착탑 내에서의 농도 변화 온도 변화 등에 정확한 예측을 위하여 흡착탑을 여러 개의 단 (node)으로 나누고, 축방향 변수들에 대하여 시간에 따른 각 단에서의 수치 적분을 하였다.

3. 실험 및 전산모사

3.1 실험장치 및 방법

공정에 사용된 흡착제는 Calgon Co.에서 제공

한 흡착제를 사용하였으며 특성은 Table 1에 나타내어 설명하였다. 실험 장치의 계략도를 Fig. 1에서 나타내었고 흡착탑의 특성은 Table 2에 요약하였다. 흡착탑은 stainless steel로 원통형의 관 모양으로 제작하였으며, 길이 120cm와 내경 4.1cm인 두 개의 흡착탑으로 구성되어 있다. 흡착탑에는 빈 공간이 없도록 조밀하게 흡착제를 채웠고, 흐름라인은 1/4 in. sus tube를 사용하였다. 공정 중 기체흐름을 조절하기 위한 솔레노이드 밸브의 개폐는 시간 제어를 통해 자동으로 수행하도록 하였다. 흡착탑 내의 온도와 압력 변화를 알기위해 탑 전체에 20cm 간격으로 5개의 K-type thermocouple과 탑 상단에 pressure transducer를 설치하여 측정하였다. 흡착시 탑의 압력을 일정하게 유지하기 위해서 back pressure regulator (Bronkhorst, Co.)로 자동 조절하면서

Table 2 Characteristics of adsorption bed.

Length, L [cm]	120
Inside radius, R_{Bi} [cm]	2.0447
outside radius, R_{Bo} [cm]	2.2073
heat capacity of column, C_{pw} [cal/g·K]	0.12
Density of column, ρ_w [g/cm ³]	7.83
internal heat transfer coefficient, h_i [cal/cm ² ·K·sec]	0.00092
external heat transfer coefficient, h_o [cal/cm ² ·K·sec]	0.00034

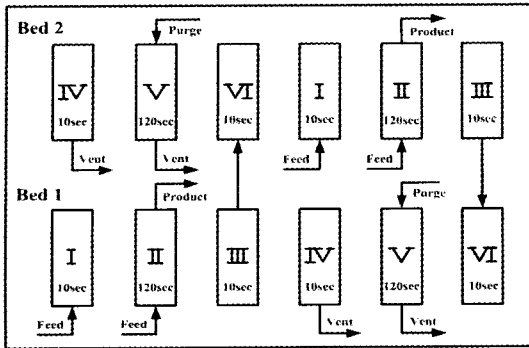


Fig. 2 2-column 6-step PSA process step time sequence

공급기체를 mass flow controller (Bronkhorst, Co.)로 원하는 유량만큼 흘려보냈다. 회수율을 측정 위해 가스의 유량측정은 mass flow meter (Bronkhorst, Co.)와 흐름총량은 wet gas meter를 이용하였다. 생산물의 실시간 분석을 위해서 mass spectrometer (Balzers, Co.)를 사용하여 ppm단위까지 확인하였다.

3.2 PSA 공정 모델링

압력변화, 시간분배와 탑 내부에서의 유체의 흐름 방향에 따라 효율이나 운전 방법 등은 달라 지는데¹⁴⁾, 본 연구에서 행한 공정은 Skarstrom의 2개의 탑과 4단계로 이루어진 공정을 기본으로

하고¹⁵⁾, 감압 때 버려지는 기체의 양을 줄여 생산성을 증가시키는 압력 균등화 단계를 포함한 공정으로 구성하였다^{5,16)}. Fig. 2는 공정에서의 한 주기를 6단계로 하여 모델링을 한 각 step-time을 나타내었으며 각 단계는 다음과 같다.

- step 1 : Pressurization step (PR)
- step 2 : Adsorption step at a constant pressure (AD)
- step 3 : Depressurizing Equalization step (DPE)
- step 4 : Blowdown step (BD)
- step 5 : Purge step at a constant pressure (PU)
- step 6 : Pressurizing Equalization (PPE)

실험조건으로는 생성물의 순도와 회수율에 영향을 주는 공정 변수 중에서 공급유량, 흡착압력 그리고 P/F ratio를 변화시켰다. 혼합기체의 조성은 H₂/Ar (80vol%/20vol%)이며 각 공정변수의 조건은 Table 3에 나타내었다. 공정 모사에서 단의 수가 증가하면 정확도는 높아지지만 계산시간이 길어지므로 결과 값에 크게 영향을 미치지 않는 적정 단수는 60으로 하였고 각 단의 길이는 동일하게 나누어 계산하였다.

4. 결과 및 토론

평형흡착은 활성탄을 흡착제로 하여 0 ~ 20 atm의 압력범위와 293.15 ~ 313.15 K의 온도범위에서 수소와 아르곤에 대한 각각의 순수성분 실험을 실시하였다. 흡착현상은 계의 자유에너지가 감소하는 방향, 즉 일정 압력에서 온도가 증가할수록 흡착량은 감소하고 주위의 온도가 증가할수록 흡착량은 감소했다.

Fig. 3 ~ 4에서 수소와 아르곤의 흡착 등온선을 나타내었다. 온도의 함수 형태로 되어있는 LRC모형의 매개변수 k₁ ~ k₆의 값을 구하였고 전산모사에 사용된 평형 데이터는 Table 4에 나

Table 3. Experiment & Simulation Operating Condition

Run	H ₂ /Ar		
	Feed Rate	Pressure	P/F ratio
1	13 LPM	11 atm	0.1
2	15 LPM	11 atm	0.1
3	17 LPM	11 atm	0.1
4	13 LPM	8 atm	0.1
5	13 LPM	9.5 atm	0.1
6	13 LPM	11 atm	0.1
7	13 LPM	11 atm	0.1
8	13 LPM	11 atm	0.125
9	13 LPM	11 atm	0.15

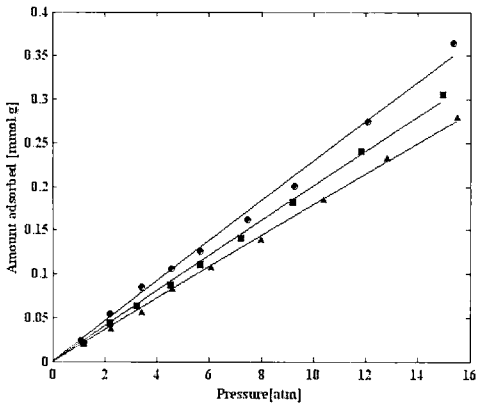


Fig. 3 Adsorption equilibrium curve of H₂ ;
 ▼, 293.15K; ■, 303.15K; ▲, 313.15K;
 —, LRC model

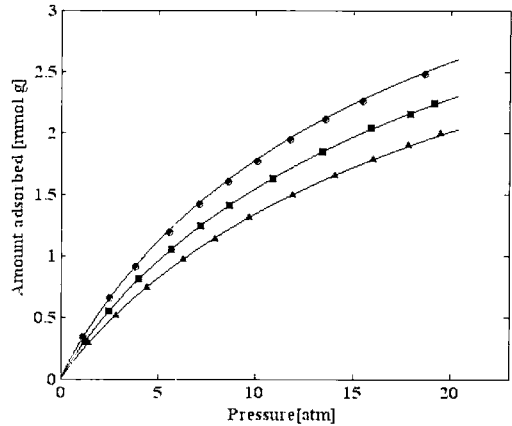


Fig. 4 Measured and fitted isotherms of Ar
 onto Activated Carbon : ●, 293.15K; ■,
 303.15K; ▲, 313.15K; —, LRC model

타내었다.

흡착공정에서 속도론적 특성을 이해하기 위해 Fig. 5 ~ 6에서 보듯이 동특성 실험을 하였으며, 조작 조건은 PSA공정 변수와 같은 공급 유량과 흡착 압력을 변화에 따른 영향을 알아보았다. Rege등은 아르곤을 분리하는데 흡착제로 BF-MSC(Bergbau Forschung molecular sieve carbon)을 이용하였고¹⁷⁾, Miller와 Hayashi등은 Molecular Sieve를 이용하였다^{18,19)}. 본 실험에서

는 위의 문헌들과 다르게 활성탄을 사용하여 흡착 기초실험과 공정실험을 하였다. 실험결과를 볼 때 활성탄을 이용한 수소와 아르곤의 혼합물을 분리가 가능한 것을 확인하였다.

일정한 주기에 도달하기 전에는 생성물의 순도가 떨어지다가 일정 주기 이상이 되면 더 이상 생성물의 순도가 변화지 않고 유지되는 정상 상태(Cyclic Steady-States, CSS)가 된다. Yang등은 H₂/CO의 혼합가스를 분리공정의 정상 상태에 도

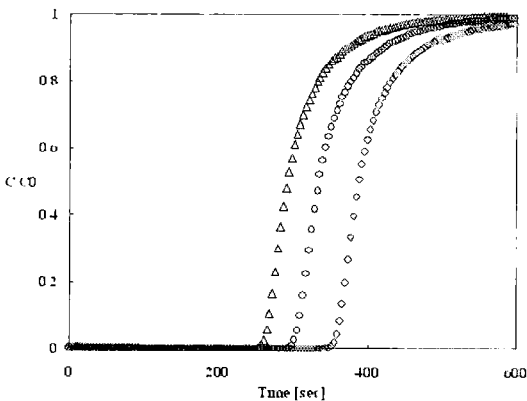


Fig. 5 Ar composition breakthrough curves for H₂/Ar system at 11 atm adsorption pressure. (◇; 13 LPM, ○; 15 LPM, △; 17 LPM)

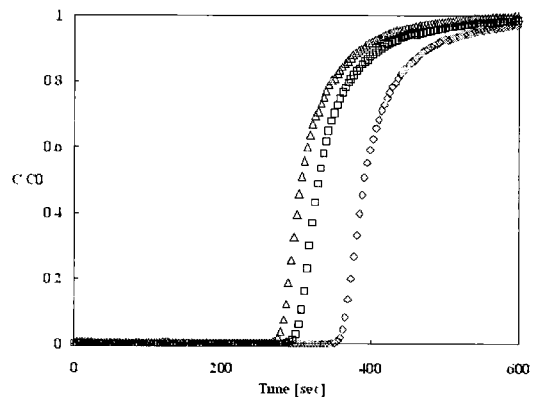


Fig. 6 Ar composition breakthrough curves for H₂/Ar system at 13 LPM flowrate. (△; 8 atm, □; 9.5 atm, ◇; 11 atm)

Table 4. LRC isotherm parameter of H₂/Ar, Q - heat of adsorption

	$k_1(*10^{-3})$	$k_2(*10^{-3})$	$k_3(*10^{-3})$	k_4	k_5	k_6	Q[cal/mol]
H ₂	7.34345	-0.013	0.932	506.306	0.586972	154.455	2880
Ar	7.176	-0.039	0.14	1698.197	-0.13873	371.7675	3281.74

달하는데 10 cycles가 걸렸고, 수소의 분리 공정에서 정상 상태에 도달하는데 9 ~ 10 cycles가 걸린다고 하였다^{7,20)}, Jee의 아르곤이 불순물로 포함된 공정에서는 20 cycles가 지난 후에 정상 상태에 도달하였다²¹⁾. 실험조건 중에서 Run 1의 정상 상태를 보았을 때, 농도가 조금씩 변하기 시작해서 10 cycle이전에 이미 일정한 농도에서 변하지 않는 것을 알 수 있었다. 따라서 10 cycle에서 정상 상태에 도달한 것으로 간주하였으며 이 시점을 기준으로 공정의 생산성 및 순도와 회수율을 측정했다.

4.1 공급유량의 영향

PSA공정에서 일정한 압력 하에서 흡착시간동안 저유량에서의 영역에서는 탑의 총 흡착량이 흡착질의 양보다 많기 때문에 순도에는 아무런 영향이 없지만 유량이 증가함에 따라 흡착탑의

포화 이상이 되면 생산물의 순도는 떨어지게 된다. 공급 유량이 증가하면 감압단계에서 버려지는 수소의 양은 일정하고 생산성은 증가하므로 회수율은 높아진다. Jee등은 최적의 순도와 회수율을 찾기 위해 공급유량을 6 LPM으로 증가시켰다²¹⁾. 공급 유량의 차이는 많으나 13LPM으로 증가시켰을 때의 선속도와 비슷하였다. 탑의 축방향 넓이, 흡착압력과 혼합기체의 조성의 차이로 공급 유량을 직접적으로 비교할 수 없지만 선속도를 기준으로 판단할 수 있다.

Fig. 7은 흡착압력 11 atm과 P/F ratio 0.1의 동일한 조건하에서 공급 유량만 13 ~ 17 LPM으로 변화 시키면서 생산되는 수소의 순도와 회수율을 나타내었다. 공급 유량이 13 LPM에서 순도가 99%이상이던 것이 공급 유량이 증가하면서 순도는 급격하게 감소하고 회수율은 80%이상에서 거의 선형적으로 증가하는 것을 볼 수 있다. 따라서 수소와 아르곤의 혼합기체를 공급 기체로 하는 공

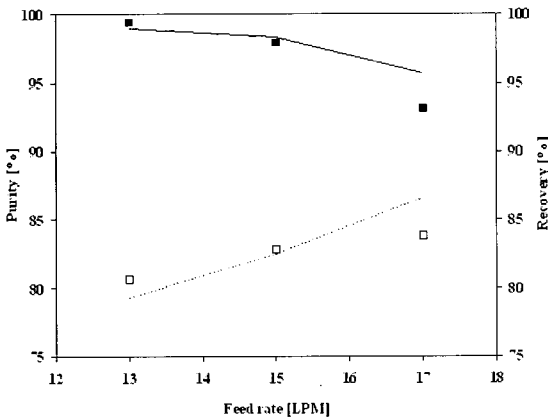


Fig. 7 Effect of feed rate on H₂ purity and recovery for six step PSA process at 11 atm pressure and 0.10 P/F ratio, ■ experiment; — simulation

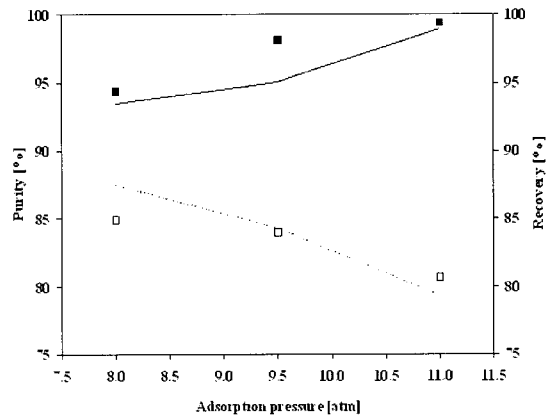


Fig. 8 Effect of adsorption pressure on H₂ purity and recovery for six step PSA at 15 LPM flowrate and 0.10 P/F ratio, ■ experiment; — simulation

정에서는 회수율보다 순도에 대한 영향이 크므로 순도를 결정하는데 있어서 공급 유량에 대한 경향성이 중요하다. 공정모사 결과는 실험 결과와 마찬가지로 순도의 변화가 급격하게 감소하는 것에 비해서 회수율은 거의 선형적으로 증가하였다. 그리고 실험값과 큰 차이 없이 공급 유량에 따른 경향성을 잘 예측하였다.

4.2 흡착압력의 영향

압력을 점진적으로 높여주면 아르곤의 포화 흡착량은 Fig. 4처럼 흡착곡선을 가진다. 증가되는 압력만큼 흡착되는 아르곤의 양도 증가하게 되므로 일정한 흡착상에서의 효율성이 좋아지게 된다. 따라서 낮은 범위에서 흡착 압력을 높여주고 공급 유량이 일정하면 순도와 생산성 모두 높일 수 있다. 하지만 높은 압력 하에서 흡착된 수소의 양도 Fig. 3과 같이 증가하게 되므로 감압 때 버려지는 양도 증가한다. 이를 다시 말하면 높은 영역에서의 압력 변화는 순도와 회수율의 서로 다른 경향성을 가지게 된다. Howard등의 연구에서 아르곤을 흡착시키기 위해 흡착단계에서 5 ~ 6atm의 압력조건에서 수행하였다²²⁾. 이는 순수한 생성물을 얻기 위해서는 흡착 압력을 공급되어지는 혼합가스에 포함된 생성물의 물분율에 따라 결정되기 때문에 각 공정마다 조성의 차이에 의해 서로 다른 압력 범위를 가지게 된다⁴⁾. 본 연구에서는 아르곤이 20 %나 포함되어 더 높은 흡착 압력이 필요하다. 따라서 사용된 흡착탑을 기준으로 했을 때 Fig. 8에서 나타난 결과와 같이 공급 유량 15 LPM과 P/F ratio 0.1에서 흡착 압력은 11 atm이상이 되어야한다. 11 atm 이상에서만 흡착 시간동안 공급되는 혼합가스에 포함된 아르곤을 흡착하여 생성물에는 99 %의 수소를 얻을 수 있다. 공정 모사를 통해서도 확인할 수 있듯이 더 높은 압력범위에서도 고순도의 수소를 생산할 수 있지만 회

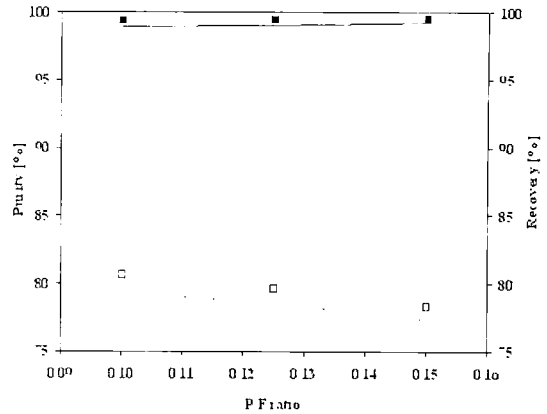


Fig. 9 Effect of P/F ratio on H₂ purity and recovery for six step PSA at 15 LPM flowrate and 11 atm pressure, ■ experiment; — simulation

수율이 80 %이하로 감소하는 폭이 커지기 때문에 흡착 압력은 11 atm이 적정하다.

4.3 P/F ratio의 영향

감압단계를 거치면서 압력의 변화에 따라 탑이 정화되지만 그 효과가 크지 않아 정화 단계를 도입하였다. 정화단계에서 정화시간은 주기적인 공정을 위해서 흡착 단계의 시간과 동일하기 때문에 흡착된 탑을 정화된 정도는 정화기체 양에 따라 결정된다. 수소를 정화기체로 이용하기 때문에 양을 늘려주면 흡착탑이 정화되어 흡착능력이 향상되어 순도는 증가하지만 생산물인 수소를 사용하게 되어 회수율은 감소하게 된다.

Fig. 9는 일정한 공급유량과 흡착압력에서 P/F ratio를 변화시킴으로써 순도와 회수율의 영향을 살펴보았다. 실험을 통해서 얻어진 0.1 ~ 0.15사이의 범위에서 순도는 모두 99 %이상이었고 공정모사에서도 거의 99 %로 나왔다. 같은 범위 내에서 회수율의 차이 역시 2%정도로 다른 공정 변수에 비하여 P/F ratio의한 영향을 크게 받지 않지만, 회수율은 순도의 변화율 보다 크게 변화하여 회수율을 결정하는데 P/F ratio가 영향을 준다는 것을

Table 5. Experiment and Simulation Result

Run	Experiment		Simulation	
	Purity [%]	Recovery [%]	Purity [%]	Recovery [%]
1	99.42	80.68	98.95	79.33
2	97.94	82.82	98.34	82.51
3	93.20	83.86	95.70	86.64
4	94.42	84.95	93.55	87.51
5	98.16	84.00	95.06	84.30
6	99.42	80.68	98.95	79.33
7	99.42	80.68	98.95	79.33
8	99.49	79.66	99.05	78.60
9	99.53	78.37	99.23	77.30

알 수 있었다. Yang과 Doong은 수소의 분리 공정에서 최적의 P/F ratio는 0.12 ~ 0.18사이에서 결정되었고²³⁾, Rege등은 아르곤이 불순물로 포함된 혼합물에서 흡착탑을 정화하는데 99 %이상의 생성물을 얻으려면 0.35이상의 범위에서 실험을 하였다¹⁷⁾. Yang은 여러 공정 조건 중에서 P/F ratio의 범위는 0.02 ~ 0.1로 변화시키면서 실험을 실시하였다²⁴⁾. 실험조건이 15 LPM의 유속과 11 atm의 압력에서는 회수율을 높이기 위해서 P/F ratio는 작아야 하지만 최소한 0.1이상이 되어야 한다. 만약 이보다 적을 경우에는 P/F ratio에 대한 순도의 경향성을 보았을 때 99 %의 수소를 얻지 못 한다.

5. 결론

비등온-비단열 조건하에서 실험과 전산모사 결과 값을 각 공정변수에 따라 나타난 경향성들에 의해서 다음과 같은 결론을 내렸다.

- 1) H₂/Ar (80vol%/20vol%)의 PSA 공정에서 10 cycle 이전으로 정상상태에 도달하였음을 알 수 있었다. 따라서 본 연구의 공정실험 및 모사의 정상상태는 10 cycle로

하였다.

- 2) 공정 변수를 변화에 따라 공급유량이 감소하거나 흡착압력과 P/F ratio가 증가하면 순도는 증가하고 회수율은 감소한다. 적절한 흡착압력 하에서 수소의 순도는 공급 가스의 유량에 대한 영향이 가장 컸으며, P/F ratio는 회수율에 영향을 주었다.
- 3) 활성탄으로 충전된 2bed-6step 공정에서 고순도의 수소와 회수율을 얻기 위한 최적의 운전 조건은 흡착시간이 120 second 일 때, 흡착 압력은 11 atm, 공급 유량은 13 LPM, 그리고 P/F ratio는 0.1임을 알 수 있었다.
- 4) 공정모사에 의해서 계산된 결과 값들이 실험을 통해서 얻어진 결과 값들과 최대 ± 3%의 차이를 가져 잘 맞는 것을 확인 하였다. 따라서 공정모사를 통한 실험값과 경향성의 예측이 가능하다.

사용 기호

A_w cross sectional area, cm^2

B Langmuir's constant

C concentration of adsorbate, mol/g
 C_{pg} gas heat capacity, cal/gK
 C_{ps} particle heat capacity, cal/gK
 C_{pw} bed wall heat capacity, cal/gK
 D_L mass axial dispersion coefficient, cm^2/s
 D_e molecular diffusivity, cm^2/s
 h heat transfer coefficient, $cal/cm^2 \cdot s \cdot K$
 i component
 k_{1-6} loading ratio correlation isotherm model parameter
 K equilibrium constant, q^*/C_0 Henry's law adsorption equilibrium constant
 n loading ratio correlation parameter
 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
 Q average isosteric heat of adsorption, cal/mol or volumetric flowrate, cm^3/s
 r single particle radius, cm
 R gas constant, $cal/molK$
 R_B bed radius, cm
 R_P particle radius, cm
 t time, s
 T temperature, K
 T_{amb} ambient temperature, K
 T_w wall temperature, K
 u 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

후 기

본 연구는 산업자원부 산하 에너지 관리공단과 한국 가스공사의 LNG 기술 연구소의 지원으로 수행되었습니다.

참 고 문 헌

- 1) D. Kunii and J. M. Smith : "Heat Transfer Characteristics of Porous Rocks", AICHE J., Vol. 6, No. 1, 1960, pp. 71-78.
- 2) 조정호 : "범용성 화학공정 모사기의 효과적인 이용 및 국내 정유 및 석유화학공정의 에너지 절감 방안", NICE, Vol. 18, No. 6, 2000, pp. 753-761.
- 3) "Aspen Adsim : Adsorption Reference Guide", Aspen Technology Inc., Cambridge, 2003.
- 4) R. T. Yang : "Gas Separation by Adsorption Processes", Butterworth, Boston, 1987.
- 5) S. J. Doong and R. T. Yang : "Bulk Separation of Multicomponent Gas Mixtures by Pressure Swing Adsorption : Pore/Surface Diffusion and Equilibrium Models", AICHE J., Vol. 32, 1986, pp. 397-410.

- 6) D. M. Ruthven, S. Farooq and K. S. Knaebel, : "Pressure Swing Adsorption", VCH publishers, New York, 1994.
- 7) J. Y. Yang, S. S. Han, C. H. Cho and H. J. Lee : "Numerical Simulation of Adsorption Bed and Bed Dynamics for H₂/CO Gas Mixture", HWAHAK KONGHAK, Vol. 33, 1995, pp. 56-68.
- 8) D. M. Ruthven : "Principles of Adsorption and Adsorption Processes", John Wiley & Sons, New York, 1984.
- 9) J. E. Mitchell and L. H. Shendalman : "A Study of Heatless Adsorption in the Model System CO₂ in He II", AICHE Symp. Ser., Vol. 69, 1973, pp. 25-32.
- 10) K. Chihara and M. Suzuki : "Simulation of Nonisothermal Pressure Swing Adsorption", J. Chem. Eng. Jpn., Vol. 16, 1983, pp. 53-61.
- 11) E. Glueckauf : "Theory of Chromatography, Part 10. Formular for Diffusion into Sphere and Their Application to Chromatography", Trans. Faraday Soc., Vol. 51, 1955, pp. 1540-1551.
- 12) A. Malek and S. J. Farooq : "Determination of Equilibrium Isotherms Using Dynamic Column Breakthrough and Constant Flow Equilibrium Desorption", Chem. Eng. Data., Vol. 41, 1996, pp. 25-32.
- 13) "Aspen custom modeler : Modeling Language Reference Guide ", Aspen Technology Inc., Cambridge, 2003.
- 14) S. S. Suh and Y. S. Hwang : "Pressure Swing Adsorption for Air Separation : Comparison of Different Isothermal Processes", HWAHAK KONGHAK, Vol. 36, 1998, pp. 305-313.
- 15) C. W. Skarstrom : "Method and Apparatus for Fractionating Gaseous Mixtures by Adsorption", U. S. Patent No. 2,944,627, 1960.
- 16) W. D. Marsh, R. C. Hoke, F. S. Pramuk and C. W. Skarstrom : "Pressure Equalization Depressuring in Heatless Adsorption", U. S. Patent No. 3,142,547, 1964.
- 17) S. U. Rege and R. T. Yang : "Kinetic Separation of Oxygen and Argon Using Molecular Sieve Carbon", Adsorption, Vol. 6, 2000, pp. 15-22.
- 18) G. W. Miller, K. S. Knaebel and K. G. Ikels : "Equilibria of Nitrogen, Oxygen, Argon, and Air in Molecular Sieve 5A", AICHE J., Vol. 33, 1987, pp. 194-201.
- 19) S. Hayashi, M. Kawai and T. Kaneko : "Dynamics of high purity oxygen PSA", Gas. Sep. Purif., Vol. 10, 1996, pp. 19-23.
- 20) R. T. Yang and S. J. Doong : "Gas Separation by Pressure Swing Adsorption: A Pore-Diffusion Model for Bulk Separation", AICHE J., Vol. 31, 1985, pp. 1829-1985.
- 21) J. G. Jee, S. J. Lee, H. M. Moon, S. H. Lee and C. H. Lee : "Development of O₂ Purifier by Pressure Swing Adsorption Process", KIGAS, Vol. 8, 2004, pp. 37-47.
- 22) H. E. Howard, D. P. Bonaquist and W. M. Canney : "Process For Maximizing the Recovery of Argon from an Air Separation System at High Argon Recovery Rates", U. S. Patent No. 5,448,893, 1995.
- 23) S. J. Doong and R. T. Yang : "Hydrogen Purification by the Multibed Pressure Swing Adsorption Process", Reactive Polymers, Vol. 6, 1987, pp. 7-13.
- 24) J. Y. Yang, S. S. Han, C. H. Cho, C. H. Lee and H. J. Lee : "Bulk Separation of Hydrogen Mixture by a One-Column PSA Process, Separations Technology", Vol. 5, 1995, pp. 239-249.