한국수소 및 신에너지학회 논문집(2006.3), 제17권 제1호
Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society (2006.3), Vol. 17, No. 1, pp. 8~20

혼합가스에서 수소분리를 위한 대용량 PSA공정

최대기*, 김은철, 강석현*, 노경호**†**
*한국과학기술연구원 청정기술연구센터, **인하대학교, 화학공학과

Large-Scale PSA Process for Hydrogen Separation from Gas Mixture

Dae-Ki Choi*, Yinzhe Jin, Seok-Hyun Kang*, Kyung-Ho Row**†**
**Clean & Technology Research Center, Korea Institute of Science and Technology, 39-1, Hawolgok-dong, Sungbuk-gu, Seoul 136-791, Korea*
***Department of Chemical Engineering, Inha University, 253 Yonghyun-Dong, Nam-Ku, Incheon 402-751, Korea*

ABSTRACT

For large scale separation hydrogen from different mixing ratio(60/40 and 80/20 vol.%) of hydrogen and methane 1Nm^3/hr and 4Nm^3/hr 2bed-6step pressure swing adsorption(PSA) process was used, respectively. The effects of the feed gas pressure, adsorption time, the feed flow rate and the P/F(purge to feed) ratio on the process performance were evaluated. In the 1Nm^3/hr PSA results, 11 atm adsorption pressure and 0.10 P/F ratio might be optimal values to obtain more than 75 % recovery and 99 % purity hydrogen in these processing. The optimum feed flowrate was 22 LPM and 17 LPM in the ratio 60/40 and 80/20, respectively. In the 4Nm^3/hr PSA results, 10 atm adsorption pressure might be simulated values to obtain more than 80 % recovery and 99 % purity hydrogen in these processing.

주요기술용어 : PSA(압력 순환식 흡착), Hydrogen(수소), Activated Carbon(활성탄), Recovery(회수율), Purity(순도), Large scale(대용량)

1. 서 론

지구환경 보존과 에너지원의 효율적인 이용을 위하여 고효율의 환경친화적 청정에너지 기술개발이 시급하며, 이에 적합한 미래의 에너지 매체로 우수한 특성을 가지고 있는 신에너지 관련 기술의 개발이 필요하다. 이에 따라 환경 파괴 및 화석 에너지 고갈에 대한 궁극적인 해결책으로 수소에너지 기술개발의 중요성이 증대되고 있다. 이와 같은 수소에너지 기술 확보는 21세기 에너지 안보 및 국가 경쟁력을 결정하는 중요한 요소가 될 것이다[1]. 최근, 연료(석탄 등)시장에서 수소양의 증가를 필요로 하고 있으며 반도체공정과

†Corresponding author : rowkho@inha.ac.kr

석유화학공업에서도 수소는 생태학 청결과 재생에너지 원료로서 각광 받고 있다. 일반적으로 공업용 수소는 경질의 탄화수소를 스팀 개량하거나 중질의 탄화수소를 부분 산화하여 코크 오븐 가스나 물의 해리에서 얻는다. 장기적으로는 재생에너지를 사용한 물 전기분해, 원자력을 이용한 수소 제조가 주목받고 있지만, 안정된 기술이 확보되기까지는 화석연료를 사용한 수소 제조법이 대용량 수소 제조법 중 가장 경제적인 것으로 분석되고 있다[2]. 그러나, 여러 가지 불순물이 포함되어 있기에 고순도의 수소를 분리하기 어려웠다. PSA(pressure swing adsorption)공정[3-5]은 적은 에너지를 필요로 하고, 투자 설비비용이 적고, 고순도(99.99 %)의 수소를 분리할 수 있다[6-8]. 혼합가스의 대량 분리는 높은 압력에서의 흡착과 낮은 압력에서의 탈착의 반복에 의해 이루어질 수 있다. 실제로, 흡착단계에서 많은 흡착이 가능한 물질들이 컬럼에 남아있는 동안 적게 흡착이 되는 물질은 생성되고 탈착에 의해 회수된다. 일반적으로 흡착능의 비교는 흡착제에 대한 각 성부의 흡착평형의 비교에 의해 결정되어진다. 흡착에 의해 가스를 분리하기 위해서는 흡착제가 반복적으로 사용되어져야만 한다. PSA의 응용은 이산화탄소의 회수[9], 산소의 정제[10], 천연가스의 정제[11], 일산화탄소의 분리[12], 등이 있다. PSA는 물리적 현상에 의하여 흡착제에 특수 성분의 흡착된 양이 증가하고 부분 압력이 감소한다. 총 압력의 감소와 탑에서 낮은 압력으로의 분사로 하여 흡착제의 갱신, 흡착의 순환과정에서 생산품 스트림의 분획으로 쉽게 분리의 목적에 도달할 수 있다.

1 Nm3/hr의 2탑 6단계 PSA 장치로 기본적인 실험을 실시하여 기초 Data를 작성하고 분리 성능에 대한 연구를 수행하였다. 실험실 규모의 실험 결과를 토대로 실제 공장규모의 PSA 공정으로 Scale-up하기 위해서 경제적으로 많은 비용이 필요하기 때문에 그에 앞서 Simulator를 이용하여 정확하게 장치를 설계하는 것이 중요하다. 소규모 장치의 실험 결과와 모사를 통하여 최적의 운전 모드와 운전 조건을 찾아내고 그 결과를 바탕으로 탑의 길이 및 내경을 정하는 것이다. 본 연구에서는 PSA 공정으로써 천연가스의 열분해와 플라즈마 반응에 의하여 생성되는 혼합가스 중에서 고순도의 수소를 획득하는 방법을 고려하였다. 혼합가스로서 수소와 메탄의 비가 각각 60 대 40, 80 대 20의 조성비로 혼합가스를 사용하였다. 수소와 메탄의 서로 다른 조성비와 용량차이에 의한 수소의 순도와 회수율에 대한 영향을 고찰하였다.

2. 이론적 배경

본 연구에서는 축 방향 분산 플러그 흐름 모델과 LDF(linear driving force)모델이 사용되었다. 완전한 비등온과 비단열에서의 동적 모델은 아래와 같은 가정 하에서 이루어졌다.

1) 이상기체 법칙이 적용된다.
2) 탑에서의 흐름경향은 축분산 플러그 흐름 모델로 가정한다.
3) 고체상과 가스상은 열평형이 순간적으로 일어난다.
4) 반지름방향에서의 농도와 온도의 변화는 무시한다.
5) 벽에서 축방향에로의 열전도는 무시한다.
6) 물질 전달 속도는 선형으로 전개된다.
7) 복합 성분의 흡착평형은 축적 비율에 연관된다.

2.1 흡착 평형식

흡착 평형식은 가스의 분리에서 탑내의 흡착제에 흡착된 농도와 이동상에서의 시료의 농도에 대한 관계식으로 시료 주입량이 많아지고 탑의 크기가 커짐에 따른 분리도와 분리조건의 최적화에 필요하다. 다성분의 흡착 평형식을 다룰 때에는 흡착 평형에 대한 믿음직한 예측은 흡착 분리 공정의 동적환경에서 흡착공정시스템을 디자인하고 조작하는 것을 정확히 분석하는데 필요하다. 그러나 다성분의 흡착 평형식을 구하기는 실험조작으로 너무 오랜 시간이 소모된다. 본 연구에서

는 다성분 혼합기체의 흡착평형을 예측하기 위하여 LRC(loading ratio correlation)모델을 사용하였다.

$$q_i = \frac{q_{mi} B_i P_i^{1/n_i}}{1 + \sum_{j=1}^{n} B_j P_j^{1/n_j}} \quad (1)$$

$$q_{mi} = k_1 + k_2 T$$
$$1/n = k_5 + k_6 / T \quad (2)$$
$$B = k_3 \exp(k_4 / T)$$

LRC 모델의 원리는 아직 엄밀하지 못하지만 실험 데이터와 잘 일치하다.

2.2 물질 수지식

PSA 공정에서 축 분산 플러그 흐름을 사용하여 흐름 경향을 설명할 수 있다. 흡착탑에서 각 성분에 대한 물질 수지식은 아래와 같이 표현할 수 있다.

$$\frac{\partial u C_i}{\partial z} + \frac{\partial C_i}{\partial t} + \frac{1-\epsilon}{\epsilon} \rho_p \frac{\partial \bar{q}}{\partial t} = 0 \quad (3)$$

전체적인 물질수지식은 다음과 같다.

$$\frac{\partial u C}{\partial z} + \frac{\partial C}{\partial t} + \frac{1-\epsilon}{\epsilon} \rho_p \sum_{i=1}^{n} \frac{\partial \bar{q_i}}{\partial t} = 0 \quad (4)$$
(단, $C = C_1 + C_2 + \cdots + C_n$)

위의 식들에서 i는 성분을 나타내며, C는 농도, ε은 공극율, u는 틈새속도를 나타내고 z는 탑의 길이, ρp는 흡착제의 밀도 즉 활성탄의 밀도를 나타낸다.

2.3 경계조건

시료의 가압과 흡착 단계에서 z = 0과 z = L일 때 경계상태 조건은 다음과 같다.

$$-D_L \left(\frac{\partial y_i}{\partial z} \right)\Big|_{z=0} = u\left(y_i|_{z=0^-} - y_i|_{z=0^+} \right)$$
$$\left(\frac{\partial y_i}{\partial z} \right)\Big|_{z=L} = 0 \quad (5)$$

퍼지와 압력평형 단계에서 z = 0과 z = L일때 경계상태 조건은 다음과 같다.

$$-D_L \left(\frac{\partial y_i}{\partial z} \right)\Big|_{z=L} = u\left(y_i|_{z=L^+} - y_i|_{z=L^-} \right)$$
$$\left(\frac{\partial y_i}{\partial z} \right)\Big|_{z=0} = 0 \quad (6)$$

여기서 $y_i|_{z=0^-}$ 는 흡착단계에서 퍼지단계에로의 과정 중에 용출성분 중 성분 i에 대한 조성비를 나타내고 $y_i|_{z=L^+}$ 는 감압단계에서 압력평형단계에로의 과정 중에 용출 성분 중 성분 i에 대한 조성비를 나타낸다.

평형단계와 감압단계에서 z = 0과 z = L일때 경계상태 조건은 다음과 같다.

$$\left(\frac{\partial y_i}{\partial z} \right)\Big|_{z=L} = 0$$
$$\left(\frac{\partial y_i}{\partial z} \right)\Big|_{z=0} = 0 \quad (7)$$

z = 0과 z = L일때 속도 경계상태 조건은 다음과 같다.

$$u|_{z=0} = u_0$$
$$\frac{\partial u}{\partial z}\Big|_{z=L} = 0 \quad (8)$$

포화상태의 탑에서 최초 조건은 다음과 같다.

$$C_i(z,0) = C_0 \quad \overline{q_i}(z,0) = q_i \tag{9}$$

2.4 에너지 수지식

벌크상태의 분리 공정에서는 에너지 평형식을 필요로 한다. 그것은 흡탈착과정에서 흡착열과 탈착열은 일정한 정도의 온도변화를 가져오기 때문이다. 에너지 평형식을 대입하지 않으면 이러한 온도변화는 흡착등온선을 정확하게 구하는데 어려움을 준다. 일반적으로, 등온조건을 필요로 하는 PSA공정에서의 비선형형태는 분리성능을 감소시킨다. 그것은 비선형형태가 높은 온도에서의 흡착과 낮은 온도에서의 탈착이 함께 일어나기 때문이다. 유체와 입자사이의 열평형을 가정하면 가스와 고체상사이의 에너지 평형식은 다음과 같이 표시 할 수 있다.

$$-K_L \frac{\partial^2 T}{\partial z} + \left(\varepsilon_t \rho_g C_{pg} + \rho_B C_{ps}\right)\frac{\partial T}{\partial t} + \rho_g C_{pg} \varepsilon u \frac{\partial T}{\partial z} - \rho_B \sum_i^n Q_i \frac{\partial \overline{q_i}}{\partial t} + \frac{2h_i}{R_{B_i}}(T - T_w) = 0 \tag{10}$$

여기서 ε_t는 총 공극율로서 ($\varepsilon + (1-\varepsilon)\varepsilon_p$)이고 ρ_B는 상밀도로서 ($(1-\varepsilon)\rho_p$)이다. hi는 관 내부 열전달 계수인데 단열 조작일 경우 마지막 항은 무시 할 수 있다. 흡착탑 벽에서의 열축적이 있는 경우는 다음과 같이 벽에서의 에너지 수지식을 고려해야 한다.

$$\rho_w C_{pw} A_w \frac{\partial T_w}{\partial t} = 2\pi R_{B_i} h_i (T - T_w) - 2\pi R_{B_o} h_o (T - T_{atm})$$
$$A_w = \pi\left(R_{B_o}{}^2 - R_{B_i}{}^2\right) \tag{11}$$

KL는 축방향 열전달 계수이며 Yagi[14]와 Kim[15]의 경험식에 의하여 구할 수 있다.

$$\frac{K_L}{k_g} = \frac{K_{L_0}}{k_g} + \delta \,\mathrm{Pr}\,\mathrm{Re} \tag{12}$$

$$\frac{K_{L_0}}{k_g} = \varepsilon + \frac{1-\varepsilon}{\varphi + \frac{2}{3}\frac{k_g}{k_s}} \tag{13}$$

$$\varphi = \varphi_2 + (\varphi_1 - \varphi_2)\left(\frac{\varepsilon - 0.216}{0.216}\right)$$
$$\text{for } 0.260 \le \varepsilon \le 0.476 \tag{14}$$

여기서 세 개의 매개변수 값은 다음과 같다.

$$(\delta, \varphi_1, \varphi_2) = (0.75,\ 0.2,\ 0.1) \tag{15}$$

3. 실 험

3.1 흡착제와 공급가스

실험에서 흡착제로 사용한 활성탄은 Calgon Co.에서 생산된 PCB type을 사용하였으며 주요한 특성은 Table 1에 나열하였다. 활성탄은 건조한 진공속에서 12시간 이상으로 423.15 K의 온도를 유지하면서 불순물을 제거하여 사용하였다. 공

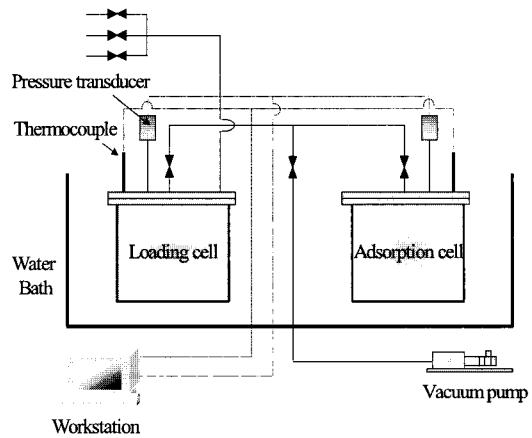


Fig. 1 Adsorption isotherm measuring apparatus

Table 1. Characteristics of activated carbon adsorbent

Type	Granular
Nominal pellet size (mesh)	6~16
Average pellet size (mm)	1.15
Pellet density (g/cm^3)	0.85
Heat capacity (cal/g•K)	0.25
Particle porosity	0.61
Bulk density (g/cm^3)	0.746
Bed porosity	0.357
Total void fraction	0.77

급가스로서의 메탄과 수소는 흡착과 정제를 거쳐 순도가 99.9 %이상에 도달하였으며 각각 60/40과 80/20의 체적비로 혼합하여 사용하였다.

3.2 흡착평형실험

흡착평형실험장비는 Fig. 1에 나타냈으며 실험은 정적 부피법으로 수행하였다. 흡착평형장비는 주로 흡착셀과 부하셀로 구성되었는데 흡착셀 볼륨은 521.61 ml이고 부하셀 볼륨은 522.73 ml이다. 흡착셀과 부하셀, 빈 체적은 헬륨가스로 측정하였다. 매개 셀에서의 온도는 K-type 온도계로 측정하였고, 압력은 압력계로 측정하였다. 온도와 압력은 일정한 시간간격에서 시료의 변화에 따라 변하게 하였으며 이동 레코드를 사용해 온도와 압력을 기록하였다. 흡착과정에서 부하셀, 흡착셀과 모든 라인들은 수조에 담그어 ± 0.02 K 의 온도변화의 범위에서 흡착실험을 수행하였다. 주기적으로 흡착셀에 흡착물질은 불순물을 제거한 후 ± 10 mg의 질량으로 423.15 K와 고진공으로 12시간 이상 유도한다. 흡착셀에 흡착제를 넣은 후, 불순물의 출처를 찾아 3시간 이상의 진공을 걸어준다. 이상의 과정은 부하셀에서도 마찬가지이다. 부하와 흡착셀에서 온도가 요구에 도달한 다음에 실험은 시작된다. 처음, 일정한 온도와 압력에서 부하셀이 온정된 다음, 부하셀에서 흡착이 시작된다. 이때, 부하셀과 흡착셀사이의 벨브는 오픈되어 있다. 흡착평형상태에 이르면 온도와 매 셀에 대한 압력은 일정하다. 흡착평형에 도달하기 전과한 후의 온도와 압력을 기록한다. 실험이 계속되는 정황하에서 압력은 15 atm으로 증가시킨다. 흡착량은 흡착평형상태에서 다음의 물질수지식에 온도와 압력을 대입하여 구할 수 있다.

$$\frac{PV}{ZRT}\Big|_{l_1}+\frac{PV}{ZRT}\Big|_{r_1}=\frac{PV}{ZRT}\Big|_{l_2}+\frac{PV}{ZRT}\Big|_{r_2}+qM \tag{16}$$

$$Z=1+\left(0.083-\frac{0.422}{T_r^{1.6}}\right)\frac{P_r}{T_r}+\omega\left(0.139-\frac{0.172}{T_r^{4.2}}\right)\frac{P_r}{T_r} \tag{17}$$

여기서 l_1과 r_1은 각각 로딩셀과 흡착셀에서의 흡착 전 단계를 나타내는 것이고 l_2와 r_2는 각각 흡착 후의 단계를 나타낸다. q는 흡착된 양을 나타내는 것이고 M는 흡착제의 양을 나타내며 z는 압축인자를 나타낸다.

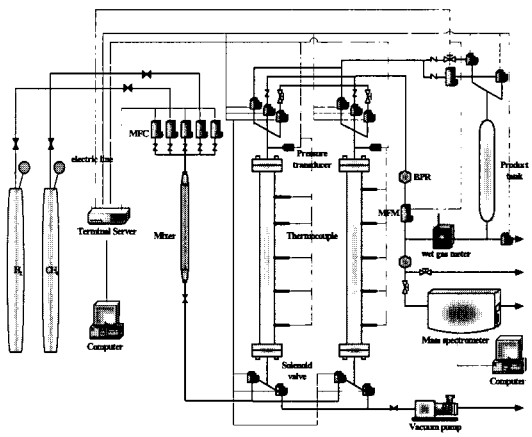


Fig. 2 Schematic diagram of 2-bed PSA process apparatus

3.3 PSA 공정 실험

3.3.1 PSA 공정 실험 장치

2탑 PSA 공정의 실험단계 약도는 Fig. 2에 나타내었으며 탑의 특성은 Table 2에 나타내었다. 1 Nm^3/hr 탑은 120 cm의 길이에 4.1 cm의 직경인 스테인레스 스틸 컬럼으로 구성되었으며 4 Nm^3/hr 탑은 140 cm의 길이에 20.3의 직경을 가진 스테인레스 스틸 컬럼으로 구성되었다. 정화 단계를 위하여 저장 탱크를 설치하였고 정화 단계에서 유량과 압력을 유지하기 위하여 각각 MFC(mass flow controller (Bronkhorst, Co.))와 line regulator를 같이 설치하였다. 조작 방법이 매우 중요하고 복잡한데 그것은 PSA 공정에서 순식간에 많은 벨브가 거의 동시에 조작하여야 하기 때문이다. PSA는 빠른 사이클을 가지기 때문에 수동으로 조작하기 어렵다. solenoid 밸브와 actutor 밸브를 함께 설치하여 자동으로 구동되며 높은 압력에서 조작할 수 있게 하였으며 컴퓨터로 실험에서의 흐름속도와 압력평형시간, 계량기 벨브를 조작한다. 탑의 한켠은 유리솜과 금속칸막이를 하여 가스가 균일하게 분포하고 흡착제 입자가 빠져나가는 것을 방지한다. K-타입의 온도계는 컬럼의 한 끝에서 20, 40, 60, 80, 100 cm 떨어져 있고 시스템 온도는 DAS(data acquisition system) 모니터로 관찰하고 기록한다. 가스가 탑에 흐르는 것은 MFC로 조절하고 비누거품 혹은 젖은 가스 물질로 체크한다. 시스템의 압력은 BPR(electrical back-pressure regulator (Bronkhorst Co.))로 조절하고 유지하며 매개 탑에 두개의 압력 전환계로 조절하고 DAS로 관찰하고 기록한다. 최종 얻어진 샘플은 mass spectrometer(Balzers, Co.)로 분석한다. 물론, 시료로써 수소와 메탄은 PSA 공정을 거치기 전에 혼합하여 주어야 하며 모든 조작의 자동화는 비쥴 컴퓨터 프로그램으로 조작한다.

3.3.2 PSA 공정설명

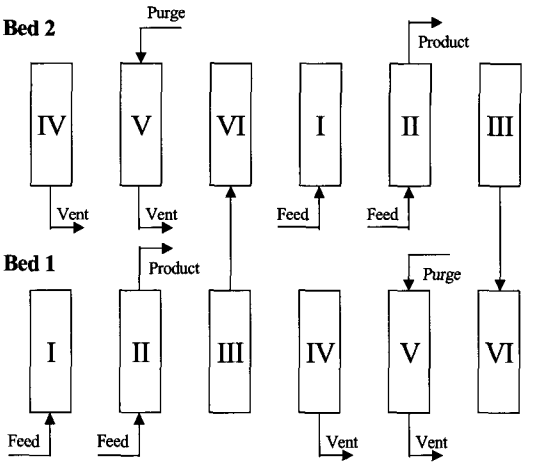


Fig. 3 Schematic diagram of 2-bed PSA process apparatus

2탑 6단계 PSA 공정은 평형 단계를 고려하였으며 아래와 같은 단계를 거친다.

step 1: Feed pressurization step (PR)
step 2: Adsorption step (AD)
step 3: Depressurizing equalization step (DPE)
step 4: Blowdown step (BD)
step 5: Purge step (PU)
step 6: Pressurizing equalization step (PPE)

일반적으로, 2탑 시스템에서 최적의 감압과 탈착단계 시간의 관계는 시스템의 성능에 의거한다. PSA 공정에서 성능은 압력 프로파일이 어떻게 전개되고 어떤 방향을 갖느냐에 따라 그 효율이나 운전 방법 등이 달라진다. PSA 공정에서 압력 균등화 단계를 포함함으로써 감압 때 버려지는 기체의 양을 줄이고 정화 단계에 들어가기 전에 압력 강하를 줄임으로써 생성물의 순도와 회수율을 증가시킨다. 일정한 단계와 시간으로 운전하기 위하여 C 언어를 사용하여 프로그램화 하였으며 컴퓨터로 조절하였다. 2탑 6단계 공정의 흐름은 Fig. 3에 나타내었다.

Table 2 Characteristics of adsorption bed

Properties	1 Nm^3/hr	4 Nm^3/hr
Length, L(cm)	120	140
Inside diameter, R_{Bi}(cm)	2.0447	10.16
Outside diameter, R_{Bo}(cm)	2.2073	10.4852
Heat capacity of column, C_{pw}(cal/g•K)	0.12	0.12
Density of column, ρ_w(g/cm^3)	7.83	7.83
Internal heat transfer coefficient, h_i(cal/cm^2•Kss)	0.00092	0.00092
External heat transfer coefficient, h_o(cal/cm^2•Kss)	0.00084	0.00084

4. 결과 및 토론

4.1 흡착평형결과

메탄과 수소를 분리하기 위하여 활성탄을 흡착제로 하여 293.15 K, 303.15 K, 313.15 K 의 온도, 0 ~ 20 atm의 압력에서 흡착데이타를 얻었다. 실험데이타는 Fig. 4부터 Fig. 6까지에 나타내었다. 메탄과 수소의 흡착등온선은 Brunauer 등의 type-I에 따라 Langmuir형 흡착등온선에 적용하였다[16].

Fig. 4는 메탄의 흡착 평형 실험결과를 나타내었으며 압력이 증가할수록 흡착량의 증폭이 감소하는 것을 알 수 있다. 메탄 등온선은 비선형을 나타내는데 이것은 주로 흡착제 표면이 이성질이기 때문이다. 표면 이성질은 항상 흡착제 크기와 활성 사이트에 근거며 이것은 활성탄의 일반적인 현상이다. 흡착된 메탄의 양은 3 atm 이하의 압력에서 급격히 증가한다.

Fig. 5는 수소의 흡착 평형 실험결과를 나타낸

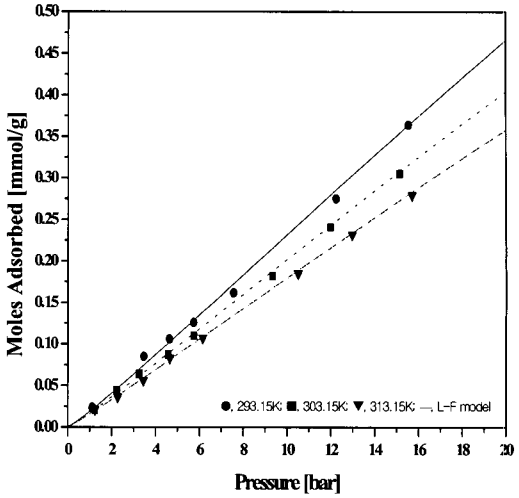


Fig. 5 Measured and fitted isotherms of H_2 onto activated carbon

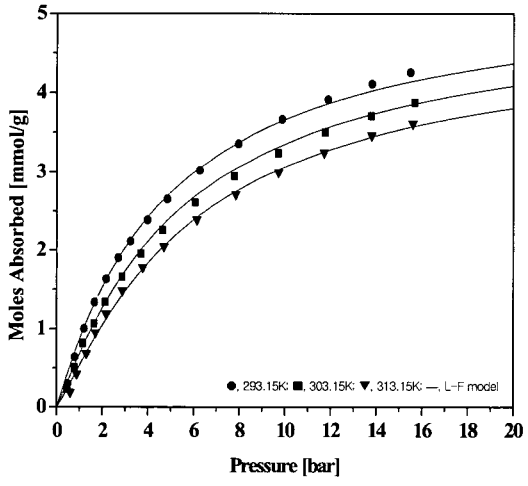


Fig. 4 Measured and fitted isotherms of CH_4 onto activated carbon

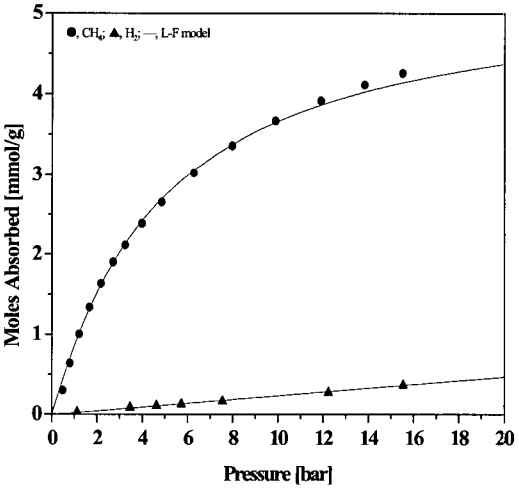


Fig. 6 Measured and fitted isotherms of pure CH_4 and H_2 components onto activated carbon at 293.15 K

Table 3 Loading Ratio Correlation model parameters for CH_4 and H_2 mixture onto activated carbon

	K_1(× 10^{-3})	K_2(× 10^{-3})	K_3(× 10^{-3})	K_4	K_5	K_6	$Q_{(cal/mol)}$
CH_4	23.860	-0.056	2.811	1220	1.628	-248.9	5625.18
H_2	7.343	-0.013	0.932	509.3	0.587	154.5	2880

것으로써 압력이 증가함에 따라 선형으로 증가하는 것을 알 수 있다. Fig. 6은 293.15 K에서 압력에 따른 활성탄에 대한 수소와 메탄의 흡착량을 나타낸 것이다. 활성탄에 대하여 수소는 아주 적은 흡착량을 나타냈으며 메탄은 많은 흡착량을 가진다는 것을 알 수 있다. 평형 자료는 몇 개의 순수한 특수 평형 모델을 연관시키고 실행하여 엄격한 가정 하에서 구하였다. 흡착등온식은 LRC (Loading Ratio Correlation) isotherm를 사용하였다. 이러한 매개변수의 값을 구하여 Table 3에 나타내었다.

다성분의 흡착시스템에서 단성분의 흡착평형 데이터를 사용가능하려면 흡착분리공정을 정확히 분석하고 흡착공정을 디자인하는 것이다. 본 연구에서, 혼합가스에서 단성분의 등온선으로부터 다성분의 특성을 LRC isotherm으로 예측할 수 있다. 위에 식으로부터 구한 k1-k6에 대한 값과 흡착열을 Table 3에 나타내었다. 수소의 흡착열은 거의 없는 것에 비해 메탄의 흡착열이 높다는 것을 알 수 있다.

4.2 순도와 회수율

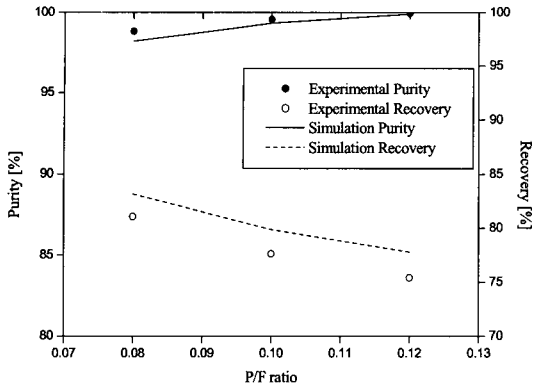
PSA공정의 성능에 영향을 주는 요소인 탑 길이, 흐름 속도, 순환시간, 압력 비와 P/F의 비이다. 이러한 변수의 효과는 최적 디자인을 하는데 어려움을 주고 있으며 복잡한 과정을 예측하고 분석하는데 소프트웨어를 사용하면 보다 빨리 최적조건에 접근할 수 있다. 본 연구에서, 수소와 메탄(60/40 혹은 80/20)의 이성분계 가스시스템에서 수소를 분리하기 위하여 PSA공정을 사용하였으며 ASPEN ADSim 프로그램을 사용하여 모사하였다. 모델은 비등온과 비단열 조건을 고려하여 예측하였으며 실험데이터와 비교하였다. 실험 목표는 수소의 순도가 99 % 이상인 것으로 하여 조작변수를 조절하였다.

$$P/F\,ratio = \frac{Flowrate\,of\,H_2\,at\,Purge\,step}{Flowrate\,of\,H_2\,at\,Adsorption\,step} \tag{18}$$

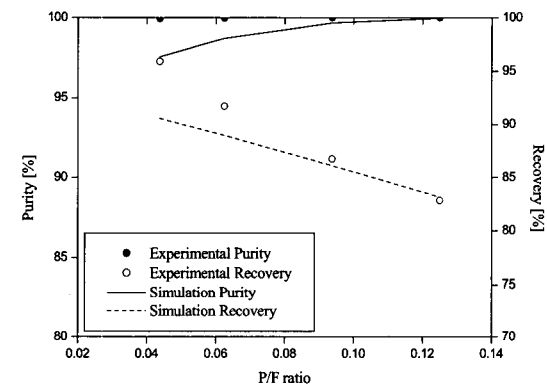
$$Recovery[\%] = \frac{H_2\,amount\,of\,step2 - H_2\,amount\,of\,step5}{H_2\,amount\,of\,step1,2} \times 100 \tag{19}$$

Fig. 7에서는 1 Nm^3/hr 2탑 6단계 PSA 공정에서 11 atm의 흡착압력 하에서 P/F의 비가 수소의 순도와 회수율에 주는 영향을 나타내었다. Fig. 7 (a)에서는 수소와 메탄의 조성비가 60/40이며 시료의 속도는 22 LPM이다. P/F의 비가 커짐에 따라 수소의 순도는 증가하였지만 회수율은 감소하였다. P/F가 커진다는 것은 많은 양의 수소를 사용하여 탑을 정제하였다는 것을 말하며 흡착탑의 재생능력이 증가하였다는 것을 말한다. 하지만 P/F 비가 너무 크면 회수율이 감소하게 되므로 일정한 P/F 비의 값을 찾아야 한다. 수소의 순도에 대한 실험결과와 모사결과는 비교적 잘 일치하였고 회수율에 대한 모사결과는 실험결과보도 높게 나타났다.

Fig. 7 (b)에서는 수소와 메탄의 조성비가 80/20이며 시료의 속도는 17 LPM이다. Fig. 7 (a)와 마찬가지로 P/F의 비가 커짐에 따라 수소의 순도는 증가하였지만 회수율은 감소하였다. P/F의 비가 낮은 값을 가질 때 모사결과가 실험결과와 차이가 크다는 것을 알 수 있으며 실험결과는 모사결과보다 높았다. 수소와 메탄의 조성비의 변화에 대하여, 수소의 순도와 회수율은 P/F의 증감에 따라 같은 경향을 나타내었으며 두 개의 조성비 모두 99 %이상의 순도를 가질 수 있었지만 회수율은 조성비가 큰(80/20)것이 더 높았다.

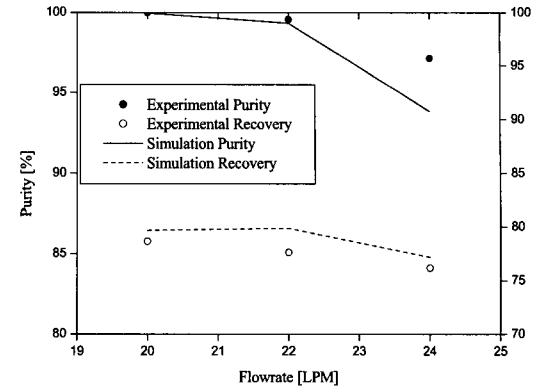


(a) H_2/CH_4 = 60/40 vol.%, 22 LPM flowrate

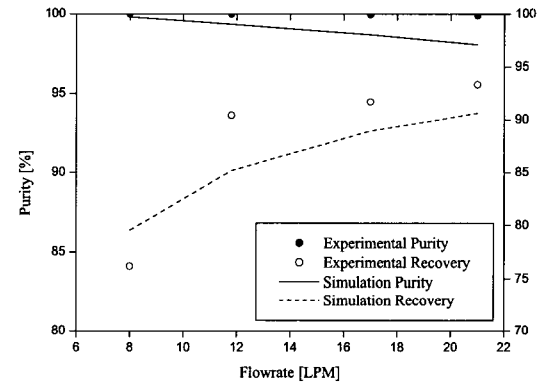


(b) H_2/CH_4 = 80/20 vol.%, 17 LPM flowrate

Fig. 7 Effect of P/F ratio on H_2 purity and recovery for 1 Nm^3/hr 2-bed 6-step PSA process under 11 atm adsorption pressure



(a) H_2/CH_4 = 60/40 vol.%, 0.10 P/F ratio

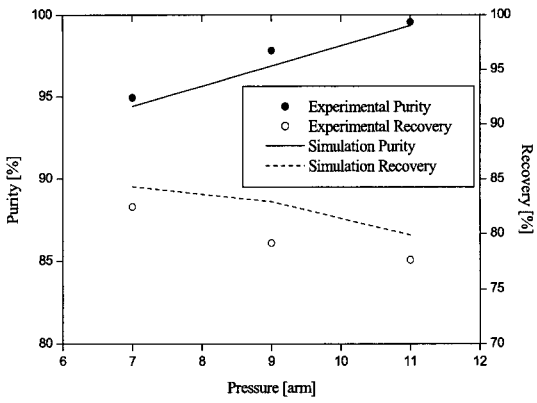


(b) H_2/CH_4 = 80/20 vol.%, 0.0625 P/F ratio

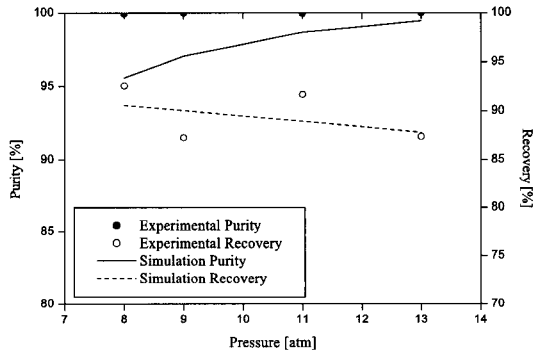
Fig. 8 Effect of feed flowrate on H_2 purity and recovery for 1 Nm^3/hr 2-bed 6-step PSA process under 11 atm adsorption pressure

Fig. 8에서는 11 atm의 흡착압력 하에서 시료의 속도가 수소의 순도와 회수율에 미치는 영향을 나타내었다. Fig. 8 (a)에서는 수소와 메탄의 조성비가 60/40이며 P/F의 비는 0.1이다. 수소의 순도와 회수율은 시료의 속도가 증가함에 따라 감소하였다. 22 LPM이상의 유량에서 흡착탑내의 활성탄은 일정한 압력에서 평형 흡착량을 가지고 그 양에 도달하면 메탄이 탑내에서 흡착하지 않기 때문에 수소의 순도에 영향을 준다. 시료의 속도는 생성물의 순도에 큰 영향을 주기 때문에 일정 이상의 공급유량의 증가는 공정에 도움이 되지 않는다. 메탄의 함량이 클수록 평형 흡착량에 빨리 도달하기 때문에 수소의 회수율에도 영향을 주어 회수율의 감소를 일으킨다.

Fig. 8 (b)에서는 수소와 메탄의 조성비가 80/20이며 P/F의 비는 0.0625이다. 공급유량이 증가함에 따라 수소의 순도는 감소하였고 회수율은 증가하였다. 조성비가 60/40일 때와 마찬가지로 수소의 순도는 메탄의 영향을 받아서 약간의 감소를 나타내었다. 반면에 회수율은 시료의 속도가 증가함에 따라 증가하는 것을 알 수 있다. 일정한 압력과 P/F 비에서는 버려지는 기체의 양은 일정



(a) H_2/CH_4 = 60/40 vol.%, 0.10 P/F ratio, 22 LPM



(b) H_2/CH_4 = 80/20 vol.%, 0.0625 P/F ratio, 17 LPM

Fig. 9 Effect of adsorption pressure on H_2 purity and recovery for 1Nm^3/hr 2-bed 6-step PSA process

하고 생성되는 수소의 양만 증가하기 때문이다. 조성비가 60/40일 때보다 수소의 함량비가 높고 메탄이 평형 흡착량에 도달하지 못하였기 때문에 서로 다른 회수율 경향을 나타내었다. 조성비가 다름에 따라 시료의 속도는 순도와 회수율에 대하여 서로 다른 경향을 나타낼 수 있으며 조성비에 따라 최적의 시료 속도를 찾아야 한다.

Fig. 9에서는 흡착압력이 수소의 순도와 회수율에 미치는 영향을 나타내었다. Fig. 9 (a)에서 수소와 메탄의 조성비는 60/40이고 P/F 비는 0.1이며, 유속은 22 LPM이다. 압력이 증가함에 따라 수소의 순도는 증가하고 회수율은 감소한다는 것을 실험결과와 모사결과에서 같은 경향을 나타내었다. 압력 균등화 단계의 포함은 제품의 회수율과 순도를 높여주는 반면에 흡착제의 생산성은 떨어지는 결과를 보여주고 있다. 탑 내의 압력이 증가하면 메탄의 흡착량이 증가하므로 생산되는 수소의 농도는 높아지게 된다. 반면에, 압력이 높아지면 감압시에 버려지는 기체의 양이 증가하게 되어 수소의 회수율은 감소하게 된다.

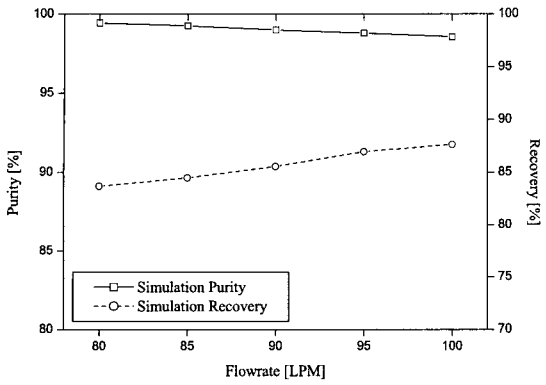
일반적으로 흡착량은 압력에 비례하지만 고압으로 갈수록 증가하는 폭은 줄어들게 된다. 그것은 흡착제가 가지고 있는 한계 흡착량으로 하여 일정 이상의 압력에서는 더 이상의 흡착이 일어나지 않기 때문이다.

Fig. 9 (b)에서 수소와 메탄의 조성비는 80/20이고 P/F 비는 0.0625이며, 유속은 17 LPM이다. Fig. 9 (a)와 마찬가지로 압력이 증가함에 따라 수소의 순도는 증가하고 회수율은 감소한다. 시료에서 수소의 함량이 높기 때문에 순도와 회수율이 60/40일 때보다 높지만 증감의 경향은 같다는 것을 알 수 있다.

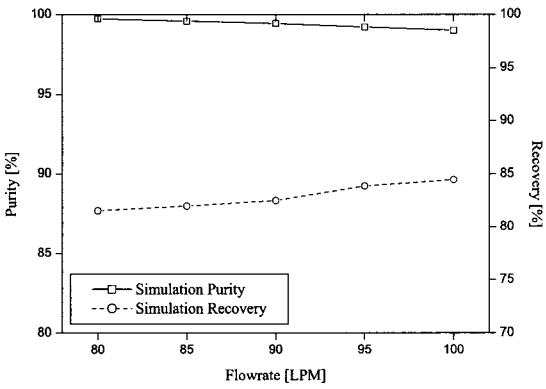
4.3 4Nm^3/hr PSA 공정의 결과

Fig. 10과 11은 4 Nm^3/hr 공정을 사용하였을 때 전산모사를 통해 얻은 순도와 회수율을 표시하였다. 수소와 메탄의 조성이 60/40이고 P/F 비가 0.125인 경우의 결과를 Fig. 10 (a), P/F 비가 0.15인 경우의 결과를 Fig. 10 (b)에서 공급유량의 변화를 나타내었다. 공급유량이 증가하면 순도는 떨어지지만 회수율이 더 큰 폭으로 상승하게 된다. 하지만 수소의 농도는 99 % 이상의 순도를 원하기 때문에 공급유량이 90 LPM과 100 LPM 이상에서는 적합하지 않다. 순도가 99 %에서 회수율이 각각 85.56 %와 84.45 %이기 때문에 P/F 비가 0.125의 경우에서 더 높은 회수율을 얻을 수 있었다.

공급유량의 변화를 두 가지 P/F 비의 경우인 0.125와 0.15로 각각 나누어 그 결과를 Fig. 11 (a)과 Fig. 11 (b)에 나타내었고, 이 때 수소와 메탄

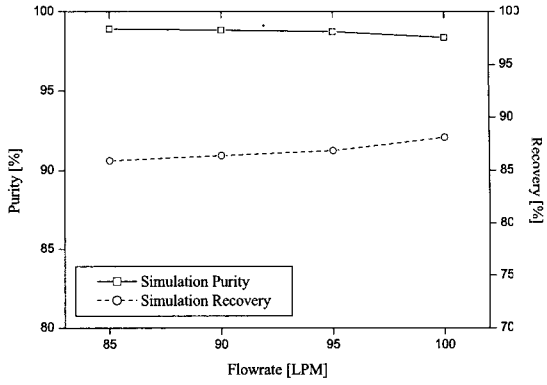


(a) 0.125 P/F ratio

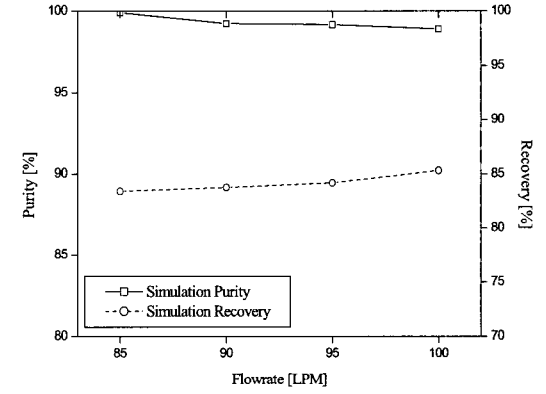


(b) 0.15 P/F ratio

Fig. 10 Effect of feed flowrate on H_2 purity and recovery for 4Nm^3/hr 2bed-6step PSA process, H_2/CH_4 = 60/40 vol.%



(a) 0.125 P/F ratio



(b) 0.15 P/F ratio

Fig. 11 Effect of feed flowrate on H_2 purity and recovery for 4 Nm^3/hr 2bed-6step PSA process, H_2/CH_4 = 80/20 vol.%

의 조성은 80/20이다. Fig. 11 (a)에서 공급유량 조건이 줄어들수록 회수율이 높아졌지만 모든 조건에서 수소의 순도가 99 % 이하이므로 적절한 조건이 되지 못한다. 90 LPM 이하의 유량조건에선 생산량의 급격한 감소하기 때문에 P/F 비를 0.125보다 높여주어야 한다. 원하는 수소의 순도를 얻기 위해서 P/F 비를 증가시켜 공정모사를 하였다. Fig. 11 (b)에서 보듯이 P/F 비가 0.15일 때 회수율을 대략 83 %에서 85 %사이로 높을 수 있었다.

1 Nm^3/hr 공정을 바탕으로 최적의 4 Nm^3/hr 공정운전 조건을 정한 다음 조성비에 의해 나누어 전산모사를 실시한 결과 두 경우에서 원하는 순도(99 % 이상)에서 높은 회수율(80 % 이상)을 얻을 수 있었다.

5. 결 론

활성탄을 흡착제로 하여 2탑 6단계의 PSA(압력 순환식 흡착)공정을 통하여 수소/메탄(부피비로 60 %/40 %와 80 %/20 %)의 이성분 혼합기체에서 수소를 분리하는 연구를 수행하였다.

1 Nm^3/hr PSA 공정에서의 실험결과를 토대로 하여 4 Nm^3/hr PSA 공정의 설계와 실험에 적용시켜 순도와 회수율을 측정하였다. PSA공정에서 순도 및 회수율에 영향을 미치는 흡착압력, 공급

가스 유량, P/F 비를 변수로 하여 실험과 전산모사를 수행하였다. 1 Nm^3/hr의 PSA 공정에서 최적의 운전 조건은 메탄과 수소의 비가 60/40일 때, 공급가스의 유량이 22 LPM이고, 흡착압력이 11 atm이며, P/F 비는 0.10으로 정하였고, 수소와 메탄의 비가 80/20일 때, 공급가스의 유량이 17 LPM이고, 흡착 압력이 11 atm이며, P/F 비는 0.0625로 정하였고 흡착시간은 모두 동일하게 300초로 정하여 비교하였다. P/F 비와 압력이 증가하고 수소의 순도가 증가하였고, 반면에 회수율이 감소하는 것을 알 수 있었다.

생산규모를 1 Nm^3/hr에서 4 Nm^3/hr로 Scale-up하는 과정에서 공정형태(2탑 6단계)와 공정조건(공급가스 유량, 흡착압력, P/F 비)은 동일하게 실험과 모사를 실시하였다. 생산량의 증가시켰지만 동일한 흡착제와 흡착질을 사용하였기 때문에 같은 선속도(1.5 ~ 2.5 cm/sec)를 기준으로 하여 Scale-up하였다. 4 Nm^3/hr PSA 공정에서 최적의 운전 조건은 메탄과 수소의 비가 60/40일 때, 공급가스의 유량이 100 LPM이고, 흡착압력이 11 atm이며, P/F 비는 0.15이고, 수소와 메탄의 비가 80/20일 때, 공급가스의 유량이 95 LPM이고, 흡착 압력이 11 atm이며, P/F 비는 0.15이며 흡착시간은 각각 180초와 200초로 하여 실시하였다. 생산된 수소는 99 %이상의 순도를 가진 수소를 84 %이상 회수할 수 있었다.

후 기

본 연구는 인하대학교 고순도분리연구실에서 수행하였습니다.

참 고 문 헌

1) B.G. Lee, T.H. Lim, D.K. Choi and J.W. Kim, "Status of Hydrogen Energy Technology", Prospective of Industrial Chemistry, Vol. 5, No. 1, 2002, p. 47.

2) Y.C. Bak and K. Choi, "Status for the Technology of Hydrogen Production from Natural Gas", Korean Chem. Eng. Res., Vol. 43, No. 3, 2005, p. 344.

3) R. Rajasree, A.S. Moharir, "Simulation Based Synthesis, Design and Optimization of Pressure Swing Adsorption(PSA) Processes", Computers and Chemical Engineering, Vol. 24, 2000, p. 2493.

4) Y.J. Choi, U.J. Lee, M. Oh and S.T. Chung, "Process Simulation for Hybrid System Consisting of Membrane Steam Reformers and a Layered PSA", HWAHAK KONGHAK, Vol. 40, No. 5, 2005, p. 550.

5) A. Jayaraman and R.T. Yang, "Stable Oxygen-selective Sorbents for Air Separation", Chemical Engineering Science, Vol. 60, 2005, p. 625.

6) B.K. Choi, S.C. Hong, D.K. Choi, B.G. Lee, Y.S. Baek and C.H. Lee, "Experimental and Theoretical study of H_2 Separation Using PSA Process", Trans. of the Korean Hydrogen Energy Society, Vol. 14, No. 1, 2003, p. 81.

7) G.M. Nam, B.M. Jeong, S.H. Kang, C.H. Lee, B.K. Lee and D.K. Choi, "Experiment and Simulation of 2-bed PSA for Hydrogen Separation from H_2/CH_4 Gas Mixture", Korean Chem. Eng. Res., Vol. 43, No. 2, 2005, p. 249.

8) D.G. Jang, H.S. Shin, J.N. Kim, S.H. Cho and S.S. Suh, "An Analysis on Multibed PSA Process for Hydrogen Purification", HWAHAK KONGHAK, Vol. 37, No. 6, 1999, p. 882.

9) W.K. Choi, T.I. Kwon, Y.K. Yeo, H. Lee, H.K. Song and B.K. Na, "Optimal Operation of the Pressure Swing Adsorption (PSA) Process for CO_2 Recovery", Korean J. Chem. Eng., Vol. 20, No. 4, 2003, p. 617.

10) J.G. Jee, M.B. Kim and C.H. Lee, "Pressure Swing Adsorption Processes to Purify Oxygen Using a Carbon Molecular Sieve", Chemical

Engineering Science, Vol. 60, 2005, p. 869.

11) S. Consonni, and F. Vigano, "Decarbonized Hydrogen and Electricity from Natural Gas", International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 30, 2005, p. 701.

12) S. Han, J. Yang, C.H. Lee and H. Lee, "A Study on Separation of H_2/CO Mixture by One-column PSA Process", HWAHAK KONGHAK, Vol. 34, No. 3, 1996, p. 277.

13) N. Wakao and T. Funazkri, "Effect of Fluid Dispersion Coefficients on Particle-to-Fluid Mass Transfer Coefficients in Packed Beds", Chem. Eng. Sci., Vol. 33, No. 10, 1978, p. 1375.

14) S. Yagi and D. Kunii, "Studies on Heat Transfer Near Wall Surface in Packed Beds", AICHE J., Vol. 6, No. 1, 1964, p. 97.

15) W.G. Kim, J.Y. Han, S.S. Cho, C.H. Lee and H.J. Lee, "Experimental and Theoretical Study on H_2/CO_2 Separation by a Five-Step One-Column PSA Process", Korean J. Chem. Eng., Vol. 12, No. 5, 1995, p. 503.

16) S. Brunauer, L.S. Deming, W.E. Deming and E.J. Teller, "On Theory of the Var der Waals Adsorption Gases", J. Am, Chem. Soc., Vol. 62, No. 7, 1940, p. 1723.