

# 3성분 혼합기체로부터 고순도 수소 회수를 위한 고정탑 PSA 공정의 흡착 동특성에 관한 연구

김민배, 김현석, 이창하  
연세대학교 화학공학과

## Adsorption Dynamics of a Fixed Bed PSA Process for the Recovery of High Purity Hydrogen from Ternary Hydrogen Mixture Gas

Min-Bae Kim, Hyun-Seok Kim, Chang-Ha Lee  
Department of Chemical Engineering, Yonsei University

### 1. 서론

수소는 미래의 청정 에너지로 가장 기대를 모으고 있는 에너지이다. 최근 들어 국내 및 세계시장에서 수소의 수요는 석유화학공업 분야에서 석유 공급 구조의 증질화 및 엄격한 환경 규제등의 이유로 hydro-cracking, hydro-refining, hydro-treating 등 수소를 사용하는 공정들이 도입됨으로 인해 지속적으로 증가하고 있다. 또한, 연료전지, 반도체 제조, 금속의 열처리 등의 새로운 분야에서도 수소의 수요가 창출되고 있으므로, 장기적으로도 수소의 수요는 늘어날 것으로 기대된다.

본 연구에서는 폐기물의 용융·열분해시 발생하는 연돌가스( $H_2/CO/CO_2$  : 39.3/35.4/25.3 vol.%)를 공급기체로 사용하는 과과실험과 두 탑 PSA 공정실험을 통하여 활성탄으로 충전된 흡착탑의 흡착 동특성을 실험적 그리고 이론적으로 연구하였다. 흡착평형 및 속도 모델을 토대로 활성탄에 대한 성분 기체의 매개변수를 구하였다. 이를 이용한 물질수지, 에너지수지, 운동량수지를 포함하는 동적 모형은 실험결과를 잘 예측하였고, 이를 통하여 흡착탑 내의 농도곡선도 분석하였다. 공정의 최적화를 위하여 흡착 압력, 공급류 유속 등을 공정변수로 하여 실험을 수행하였다.

### 2. 이론

수소 분리에 있어 사용되는 수학적 모델은 보통 등은 과정이라 가정하여 단순화시키는 경우가 많지만 본 연구에서는 활성탄에 대한 파과시 온도 변화가 수반되었고 이로 인해 공정 모사에 에너지 수지식을 포함하였다. 그러나 흡착제의 pellet size가 크고 탑 길이가 길지 않으므로 흡착탑 내의 압력강하의 영향은 무시하였다.

모사를 위한 수지식을 세우기 위한 가정은 다음과 같다.

- ① 기체 흐름의 P-V-T 관계식은 이상기체 법칙에 의해 설명된다.
- ② 입자내의 온도는 일정하며, 유체와 흡착제간에는 열적 평형상태이다.
- ③ 농도나 온도에 대한 반경방향으로의 구배(radial gradient)는 무시할 수 있다.
- ④ 탑 내에서의 유체와 흡착제간의 마찰에 의한 압력강하를 무시한다.
- ⑤ 흡착탑 내의 유체의 흐름은 축 방향 분산흐름(axially dispersed plug flow)이다.
- ⑥ 물질전달에 대한 주 저항은 흡착제 내에 존재하며, 외부경막 물질 전달 저항은 무시한다.

위의 가정을 바탕으로 세운 물질 및 에너지 수지는 다음과 같다.

1) 성분 물질수지식

$$-D_L \frac{\partial^2 y_i}{\partial z^2} + U \frac{\partial y_i}{\partial z} + \frac{\partial y_i}{\partial t} + \rho_p \frac{RT}{P} \left( \frac{1-\epsilon}{\epsilon} \right) \left( \frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} - y_i \sum_{j=1}^n \frac{\partial \bar{q}_j}{\partial t} \right) = 0$$

2) 총괄 물질수지식

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

3) 총괄 에너지수지식

$$-K_L \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + \epsilon \rho_p C_{pg} \left( u \frac{\partial T}{\partial z} + T \frac{\partial u}{\partial z} \right) + (\epsilon_t \rho_g C_{pg} + \rho_B C_{pB}) \frac{\partial T}{\partial t} - \rho_B (-\Delta \bar{H}_i) \sum_{i=1}^n \frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} + \frac{2hi}{R_{Bi}} (T - T_w) = 0$$

4) 벽에서의 에너지수지식

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

$$A_w = \pi(R_{Bo}^2 - R_{Bi}^2)$$

### 3. 실험

실험에 사용된 흡착탑은 길이 100cm, 내경 3.71cm의 stainless steel 관으로 제작하였고, 흐름라인은 1/4" sus tube를 사용하였다. 기체흐름을 조절하기 위해 적절한 위치에 솔레노이드 밸브를 설치하였고, 탑 내부의 압력과 온도의 변화를 측정하기 위해 pressure transducer 및 pressure gauge를 설치하였고, RTD를 공급

단에서부터 10, 30, 50, 75cm 지점에 설치하였다. 실험 중에 일정한 유량과 압력에서 혼합기체를 공급하기 위해서 mass flow controller와 back pressure regulator를 설치하였다. 그리고 배출부 끝단의 기체조성은 시료채취구로부터 mass spectrometer를 사용하여 일정시간 간격으로 분석하였다.

흡착압력은 5~9atm (gauge pressure)범위에서, 공급유량은 4.5~9.1 LSTP/min. 범위에서 상온( $25\pm 2^{\circ}\text{C}$ )의 온도조건에서 실험을 행하였다.

#### 4. 결론

##### (1) 활성탄의 흡착 및 탈착 동특성 실험 결과

Figure 1. 과 Figure 2. 는 활성탄에 대해서 흡착압력과 공급유량의 변화에 따른 흡착동특성을 보여주고 있다. 공급유량은 4.5, 6.8, 9.1 LPM으로, 흡착압력은 5, 7, 9 atm으로 변화시키면서 파과곡선의 개형을 도시하였다. 흡착압력이 증가함에 따라서, 파과시간이 증가함을 알 수 있다. 그리고, 공급유량의 증가에 따라 파과시간은 줄어들게 된다. 이는 유량이 증가할수록 흡착제와 흡착질간의 접촉시간이 감소하므로 흡착속도에 따른 흡착량이 상대적으로 작아지기 때문이다. 그러나 공급유량을 선형적으로 증가시켜도 파과시간이 선형적으로 감소하지는 않으며 그 정도는 줄어든다. 이는 흡착제 내의 물질전달 저항에 의한 최소한의 접촉시간이 필요함을 의미하며, 낮은 유속에서 흡착탑의 사용이 더 효율적임을 알 수 있다.

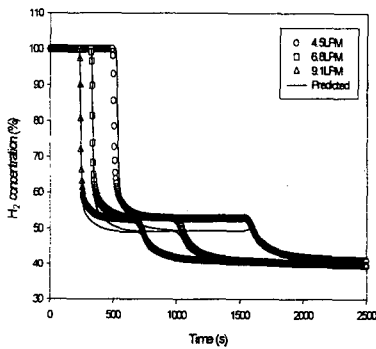


Figure 1. 활성탄 흡착탑에 대한  
공급유량에 따른 파과 곡선

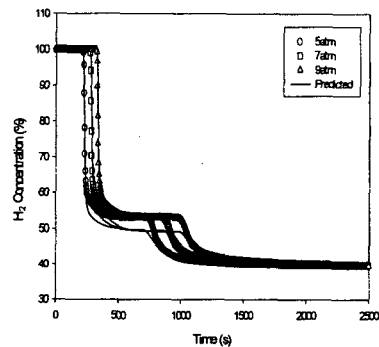


Figure 2. 활성탄 흡착탑에 대한  
흡착압력에 따른 파과 곡선

Figure 3. 은 활성탄에 대한 재생 동특성을 보여주고 있다. 공급유량은 2, 4, 6 LPM으로, 탈착 압력은 1.5 atm으로 놓고 실험하였다. 유속이 빨라짐에 따라서 탈착은 더 잘 일어나고 있음을 볼 수 있다.

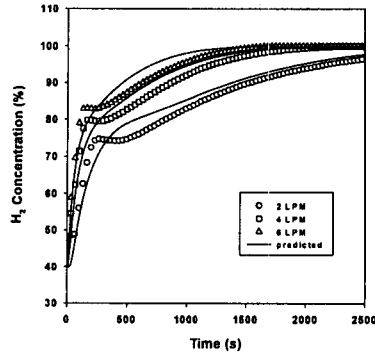


Figure 3. 활성탄 흡착탑에 대한 재생 동특성

(2) 활성탄 PSA 공정 실험 결과

Figure 4. 와 Figure 5. 는 실제 PSA 공정에서의 흡착압력, 공급유량이 product의 순도에 미치는 영향을 나타내었다. Figure 4. 는 흡착압력에 따른 H<sub>2</sub> 순도와 H<sub>2</sub> 회수율의 변화를 보여주는데 흡착압력이 증가함에 따라 H<sub>2</sub> 순도는 증가하는 반면 H<sub>2</sub>-회수율은 감소함을 알 수 있다. 또한 Figure 5. 는 공급유량의 변화에 따른 순도와 회수율을 보여준다. 여기에서는 흡착압력과는 반대로 공급유량이 증가 할수록 순도는 감소하고 회수율이 증가함을 확인할 수 있다

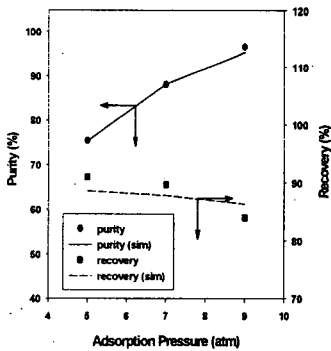


Figure 4. PSA 공정에서 흡착압력에 따른 H<sub>2</sub> 순도와 회수율

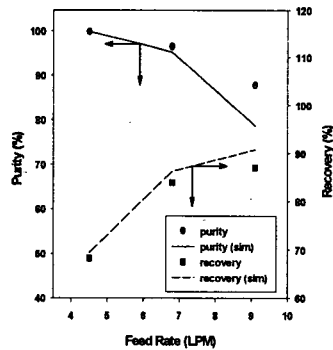


Figure 5. PSA 공정에서 공급유량에 따른 H<sub>2</sub> 순도와 회수율

5. 참고문헌

1. Yang, R. T., "Gas Separation by Adsorption Processes." Butterworths (1987)
2. Jaeyoung Yang and Chang-Ha Lee, "Separation of Hydrogen Mixtures by

- a Two-Bed Pressure Swing Adsorption Process Using Zeolite 5A." *Ind. Eng. Chem. Res.*, 36, 7, 2789- 2798 (1997)
3. W.E. Waldron and S. Sircar, "Parametric Study of a Pressure Swing Adsorption Process." *Adsorption* (2000)
4. 김중석, "2,3 성분 혼합기체를 사용한 수소회수용 PSA 공정의 흡착동특성 해석" 연세대학교 석사학위 논문 (2003)