

고순도 수소제조를 위한 PSA 공정에서 활성탄 충전길이 효과

백은규[†] · 최민호 · 서성섭

홍익대학교 화학공학과

Effects of activated carbon packing length in PSA process for production of high-purity hydrogen

Eun-gyu Paik · Min-Ho Choi · Sung-Sup Suh

Dept. of Chem. Eng. Hongik University, Seoul, 121-790, Korea

요 약

수소 등 다성분 혼합가스로부터 고순도의 수소를 얻기 위한 PSA 조업에 있어서 흡착탑 내 활성탄 층 충전길이의 효과를 연구하였다. 기-고상 간 물질전달은 LDF 식을 사용하였고 각 조성물질의 비선형 흡착등온선으로 변형 Langmuir 식을 사용하였다. 각각 다른 흡착성능을 가진 활성탄과 제올라이트 2개의 흡착제를 한 개의 흡착탑 내에 연속 충전시킨 결과 제품의 순도와 회수율 면에서 흡착제의 충전길이 비가 매우 중요하였다. 120cm인 흡착탑 내 최적의 활성탄 층 길이는 CO₂ 농도가 최종 제거되는 부위로 결정되는데 이 때 제품의 최고 순도를 나타내는 지점이 65cm였다.

ABSTRACT : The effects of activated-carbon (AC) packing length on the Pressure Swing Adsorption (PSA) performance was investigated for the hydrogen separation from the multicomponent mixture gas. Linear driving force model was used to describe mass transfer between two phases and coupled Langmuir isotherm was used for each component as a nonlinear adsorption isotherm. When two adsorbents with a different adsorption capacity were packed consecutively in one bed, it is very important to determine the packing ratio of zeolite to activated carbon affecting the purity and recovery of the product. The activated carbon packing length in adsorption tower of 120 cm was determined by the ending point of CO₂ concentration. The optimum length of an activated carbon layer was 65 cm for production of high-purity hydrogen.

Key Words : PSA, Hydrogen Separation Adsorption, Activated carbon

1. 서 론

21세기 인류의 생활을 바꿀 대표적인 청정 에너지

지로 수소를 들 수 있으며 2020년에 이르면 연료전지, 수송 및 운반차량의 연료, 발전원료 등 기존의 석유가 차지하던 자리를 상당부분 대신할 것으로 인

식되고 있다. 이미 미국을 비롯한 세계 각국에서는 보다 경제적이고 효율적인 수소 제조방법의 개발을 서두르고 있는데 이는 에너지 고갈, 공해물질의 배출 등 각종 문제의 근본적 해결 방안이 되기 때문이다. 현재 국내에서의 수소 수요는 암모니아 제조, 메탄올 제조, Hydrocracking, Hydrotreating, Hydrorefining 등 과거의 석유화학 공정 뿐 아니라 수소연료, 금속 열처리, 반도체 제조 공정 등과 같은 첨단 산업분야로 그 수요가 점차 확대되고 있다. 그러나 일부에서는 화학제품을 제조하기 위해 사용된 수소가스가 다른 유해가스와 혼합된 부생물로 배출되어 환경문제를 야기시키거나 안전에 위협이 된다는 이유로 flare stack이나 연료로 값싸게 소각되고 있는 실정이다. 수소의 제조는 많은 에너지와 경비를 요구하기 때문에 다량의 수소를 함유한 폐가스나 부생물로부터 고순도의 수소와 다른 유해물질을 분리 정제한다는 것은 큰 가치를 지니고 있으며 동시에 유해물질 처리를 용이하게 하여 환경오염을 줄일 수 있고 화재, 폭발과 같은 위험으로부터 사전에 안전성을 확보한다는 점에서도 그 의의가 크다고 하겠다. 석유화학 공장 중 나프타-steam 개질공정의 경우 고농도 수소가 함유된 혼합가스로부터 PSA공정을 통해 고순도의 수소를 분리·정제하는 기술은 더욱 요구된다. PSA 공정이란 흡착탑 내에 압력 변동을 이용하여 기체물질을 분리하는 방법으로 다른 방법에 비하여 상대적으로 고순도 제품 생산이 가능하며 장치의 유지 및 운전비용이 적게 들고 환경 친화적 공정이다. 이러한 이유로 국내에서도 사용되고 있으나 아직 외국의 기술의존도가 높고 보다 과학적인 설계와 운전기술이 요구되고 있다[1-2].

본 연구에서는 수소 이외에 메탄, 이산화탄소, 일산화탄소가 포함된 혼합 가스를 대상으로 강한 흡착성분 들을 제거한 청정한 고순도의 수소를 회수하기 위하여 다양한 조업조건에서의 결과를 전산모사를 통하여 알아보았다. PSA공정은 여러 단계의 세부 공정으로 진행되며 가압, 감압 과정에서 탑 내의 압력, 공급속도, 유체성분, 온도 등의 변수가 생산성, 순도, 회수율 등에 영향을 미치는데, 특히 흡착탑 내에 2중으로 충전한 활성탄과 제올라이트 간의 길이 비가 고순도의 제품을 생산하는데 미치는 영향과 그 최적화에 대하여 연구, 고찰하였다.

2. 이 론

한 사이클이 여러단계로 이루어진 PSA 공정은 동일한 사이클로 작동하고 위상만 다르기 때문에 순환 정상상태에서 동일한 성능을 나타낸다. 가상의 유출가스 저장탱크가 설치되어 압력균일과 퍼지용 감압단계에서 나온 유출가스가 저장되었다가 압력균일용 가압단계와 퍼지단계에 모두 유입된다고 본다. 연구 대상인 공정 사이클에서 혼합기체의 압력과 기체흐름을 고압원료 공급단계부터 순차적으로 살펴보면,[3]

- 단계 I : 고압 원료 공급 단계
- 단계 II : 1차 압력 균일용 병류 감압 단계
- 단계 III : 세정 기체 공급 단계
- 단계 IV : 2차 압력 균일용 병류 감압 단계
- 단계 V : 향류 감압 단계
- 단계 VI : 퍼지 단계, 세정 단계
- 단계 VII : 2차 압력 균일용 향류 가압 단계
- 단계 VIII : 1차 압력 균일용 향류 가압 단계
- 단계 IX : 생성물 가압 단계

위의 9 단계를 거쳐 한 사이클을 마치고 다시 고압원료 공급 단계로 이어진다. 수학적 모델은 다음과 같은 가정하에 단순화된 1탑 사이클에 대해 전개하였다[4-5].

1. 가스는 이상기체처럼 행동한다.
2. 탑 내의 압력은 시간에 따라 변하지만 축 방향으로의 압력은 균일하다.
3. 탑 내의 유체는 축 방향으로 물질분산을 고려한 plug 흐름 모델로 표현된다.
4. 가스상과 흡착제 간의 물질전달은 LDF (Linear Driving Force) 모델로 표시된다.
5. 고체 흡착제와 가스상은 언제나 열적 평형상태에 있다.
6. 탑의 반경과 축 방향으로의 열전달은 무시한다.
7. 온도와 조성에 따른 기체와 고체 흡착제의 비열 변화는 무시한다.

각 탑에 활성탄과 제올라이트가 동일한 비율로

충진되어 조업되는 공정에 대하여 모델식을 다음과 같이 전개하였다.

전체 물질수지

$$\frac{\partial C^i}{\partial t} + \frac{\partial (u^i C^i)}{\partial z^i} + \frac{\rho_b^i}{\epsilon^i} \sum_j \frac{\partial q_j^i}{\partial t} = 0 \quad (1)$$

각 성분에 대한 물질수지

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial z} (uc_i) + \frac{\rho_b}{\epsilon} \frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} = 0 \quad (2)$$

에너지 수지

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial t} [\epsilon_b^i C^i c_{m^i} (T - T_{ref})] + \frac{\partial}{\partial t} [(1 - \epsilon_b^i) \rho_b^i c_{m^i} (T - T_{ref})] = \\ & - \frac{\partial}{\partial t} [\epsilon_b^i u^i C^i c_{m^i} (T - T_{ref})] - \frac{\pi d}{A} h (T^i - T_a) \\ & + \sum_j (-\Delta H_j^i) (1 - \epsilon_b^i) \rho_b^i \frac{\partial q_j^i}{\partial t} \end{aligned} \quad (3)$$

Extended Langmuir isotherm

$$q_i = \frac{q_{m,i} b_i C_i}{1 + \sum_j b_j C_j} \quad (4)$$

LDF model

$$\frac{\partial q_i^i}{\partial t} = k_i^i (q_i^* - q_i^i) \quad (5)$$

위의 식에서 탑의 외부표면과 외기 사이의 열전달은 열전달 계수로 표현되었고 각 흡착제 층에서 각 단계에 적절한 경계 조건은 운전조건에 따라 Dankwerts 식을 적용하였다. 위 모델식에 인용한 파

라미터 값들은 Table 1을 사용하였으며[6] 순환 정상 상태에 이를 때까지 계산을 반복하여 조업 결과를 구하였다.

3. 전산 모사

위의 식들을 이용하여 탑 내부에서 기체들의 유속 및 농도를 구할 수 있다. 수치해석에 필요한 압력과 시간과의 관계는 선형으로 가정하였고, 고압원료 공급단계와 저압 생성물 퍼지 단계에서는 각각 고압과 저압으로 일정하게 유지된다고 보았다. 생성물 가압과 감압 단계에서 나오는 유출가스가 다른 탑으로 유입시 유출가스는 완전히 혼합되어 균일한 조성의 가스로 유입된다고 보았다. 편미분 방정식을 풀기 위하여, 경계 조건을 적절한 수 개의 기저 함수로 분할하고 이 기저 함수 내에 존재하는 근사값의 합을 영역에 각 점들의 특정 차수로 적용하는 방법인 orthogonal collocation 법을 적용하여 선형 방정식과 상미분 방정식으로 변형시켰다[7]. 선형 방정식과 상미분 방정식은 LU적분법과 Gear 적분법을 이용해 해를 구하였다[8]. 여기서 사용된 프로그램 언어는 FORTRAN 77이고 프로그램은 다성분계 가스 혼합물을 분리하기 위한 이중층 4탑 압력스윙흡착(PSA) 공정을 모사하였다. 흡착열에 의한 탑의 비등온성과 축 방향으로의 물질분산을 고려하였고 흡착제 내의 물질전달은 linear driving force (LDF) 모델에 의해 표현했다.

원료기체로는 석유화학공장 나프타-스팀 개질공정에서 나오는 배가스의 전형적인 조성을 모델로 하였으며 그 조성 성분은 H₂, CO₂, CO 및 CH₄이 각각 73.5%, 18.2%, 3.8% 및 4.5%이다. 구성물질 별 흡착 성능 자료를 사용하면서, 각 성분들이 공정으로 들어 오고 나가는 물질수지 상의 오차를 구하여 프로그램의 정확도를 확인하였다. 또한 orthogonal collocation method의 특성으로 나타나는 결과의 불안정 상태를 안정시키기 위해 CPN (collocation point number)을 14로 결정하였으며 순환 정상상태에 도달하기 위한 cycle의 수를 50으로 하여 수행하였다. 또한 지금까지의 흡착탑 내 활성탄 충전길이 효과는 주로 파파

Table 1. Properties of adsorbent and adsorption bed.

Adsorption bed	AC layer	ZMS-5A layer
Bed length(cm)		120
Bed inner diameter(cm)		2.46
Bed outer diameter(cm)		3.4
Bed density(g/cm ³), ρ _b	0.544	0.691
Bed porosity(-), ε _p	0.36	0.36
Particle density(g/cm ³), ρ _p	0.85	1.08
Heat transfer coefficient (cal/cm ² · K · sec)		5.6486
Heat capacity of gas (cal/g · K)		2.5106 × 10 ³
Heat capacity of adsorbent (cal/g · K)	6590	6904

곡선을 이용한 연구가 많았으나[9] 본 연구에서는 혼합가스 구성 성분들 간의 흡착탑 내 거동 및 온도, 농도분포를 분석하는 방법으로 연구하였다.

4. 결과 및 토론

4 가지의 성분중 활성탄 흡착탑 층에서는 수소나 일산화탄소에 비해 이산화탄소와 메탄이 많이 흡착되고 탈착도 쉽게 이루어지지 않는다. 그리고 제올라이트 층에서는 수소에 비해 일산화탄소의 흡착능력이 우수하다. 결국 활성탄과 제올라이트를 이층으로 충전하는 이유는 활성탄으로 강흡착질인 이산화탄소와 메탄을 제거하고 제올라이트에서 보다 약흡착질인 일산화탄소를 쉽게 흡착 제거하여 최종적으로 수소를 얻기 위함이다. 그러나 두 가지 흡착제 간의 충전비를 얼마로 할 것인가는 각 조성물질의 구성비와 다성분계 흡착평형량, 온도, 압력 등 여러 변수에 의해 달라지며 분리정제의 성능에 크게 영향을 미친다.

Figure 1은 탑 하나의 전체길이가 120cm인 흡착탑에서 활성탄층의 길이와 제올라이트 층의 길이를 각각 40cm와 80cm로 충전한 경우에 PSA 공정이 순환 정상상태에 도달한 후 흡착단계 끝부분에서 탑 내 길이에 따른 농도 분포와 온도 분포를 나타낸 것이다. 그 밖에 다른 조업변수인 흡착압력 (Ph), 원료 공급속도 (feed rate), 온도는 각각 최대의 성능을 나타내는 17atm, 15.0cm/s, 288K로 고정한 상태에서 알아 보았다. Figure 1 (a)의 조성 성분 농도분포에서 볼 수 있듯이 활성탄의 길이가 짧아 이산화탄소와 메탄이 활성탄 내에서 충분히 흡착 제거되지 못하였다. 이들이 제올라이트 층까지 밀려가며 이로 인해 일산화탄소는 활성탄 내에서 흡착되었다 탈착되거나 밀려나면서 rolling up 현상을 나타내고 제올라이트 층에서 점차 농도가 증가되다 출구로 배출되어 수소 제품의 순도를 떨어뜨린다. Figure 1 (b)의 온도구배를 보면, 활성탄내에서는 모든 성분이 흡착되면서 최고의 고온영역이 나타나다 탈착으로 인해 중간부위의 온도 감소가 나타난다. 일산화탄소의 농도가 가장 높은 제올라이트 부분에서 재흡착이 되면서 고온영역이 다시 발생됨을 알 수 있다. 출구 부위에서 일산

화탄소 잔류 농도가 남아있으며 이에 따라 흡착 발생열도 높아져 있는 상태인 것을 알 수 있다.

Figure 2 (a) 에서 보면 활성탄 층의 길이가 60cm인 경우에 메탄은 이미 활성탄 내에서 모두 제거되었고 대부분의 이산화탄소도 제거된 채 일부분만이 제올라이트 층까지 밀려났으나 미량에 불과하여 곧 제거된다. 비록 이산화탄소가 메탄보다 활성탄에 대한 흡착력이 더 크지만 상대적으로 농도가 높아서 흡착질 경계면의 진행이 메탄과 경쟁적으로 나타났다. 반면 가장 빠른 속도로 탑의 출구를 향하여 앞으로 밀려난 일산화탄소는 제올라이트 층 내에서 충분히 흡착 및 제거된다. 이중층 흡착제를 사용하는 이상적인 충전비에 가까워졌음을 알 수 있다. Figure 2 (b)의 온도 분포에서 보면 일산화탄소 최대 농도 지점에서 고온이 재형성되었으나 제올라이트 층으로 들어가면 거의 모든 일산화탄소가 제거되어 더 이상의 상승된 온도 부분이 나타나지 않는다.

Figure 3은 활성탄 층의 길이가 80cm인 경우로 메탄과 이산화탄소 뿐만 아니라 일산화탄소도 활성탄층 내에서 모두 제거되어 최종 배출 부위 근처에서의 수소 순도는 활성탄 층의 길이가 60cm인 앞의 경우와 별차이가 없어 보인다.

Figure 4는 충전길이가 달라질 때의 효과를 더욱 상세히 알아보기 위하여 활성탄 층의 길이를 40~80cm 구간에서 5cm 간격으로 제품의 순도와 회수율을 조사한 결과이다. 예상되는 최적 구간인 60cm 부근에서 높은 고순도가 나타났으며 특히 65cm 지점이 최고 순도인 99.99998%에 회수율 82.8%를 나타냈다. 회수율은 활성탄 길이가 길어짐에 따라 점차 감소하였는데 수소 순도의 증가에 따른 자연스런 결과이다.

이상을 종합해 보면, 흡착탑 내에서 강흡착질인 이산화탄소 농도가 완전 제거되는 지점이 활성탄 충전길이를 결정하는 기준이 될 수 있으며 강흡착질 중 보다 늦게 제거되는 메탄 성분을 기준으로 한 지점에서 가장 흡착력이 약한 수소의 순도가 최고로 얻어지게 되는 최적의 활성탄 충전길이 임을 나타냈다. 또한 활성탄 층 내에서 이산화탄소와 일산화탄소는 서로 간의 농도가 반비례하며 온도가 상승, 하강하는 점으로 경쟁적으로 흡·탈착을 하는 것으로 보인다.

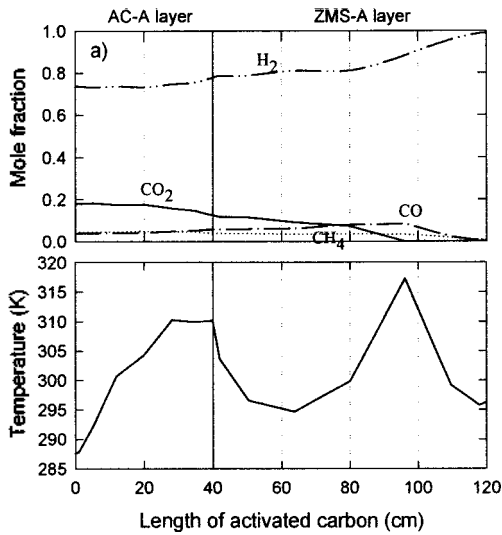


Figure 1 (a) Concentration profiles and (b) temperature at the end of the adsorption step after steady-state at ACL=40cm, Ph=17atm, feed rate=15.0cm/s and T=288k.

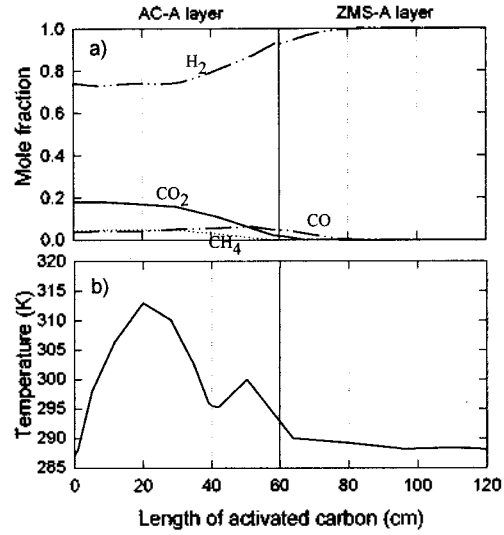


Figure 2 (a) Concentration profiles and (b) temperature at the end of the adsorption step after steady-state at ACL=60cm, Ph=17atm, feed rate=15.0cm/s and T=288k.

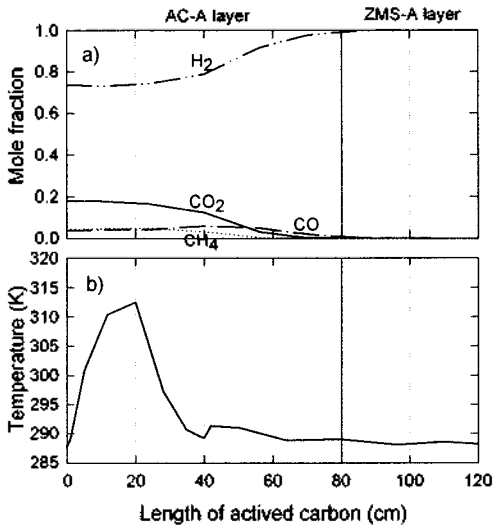


Figure 3 (a) Concentration profiles and (b) temperature at the end of the adsorption step after steady-state at ACL=80cm, Ph=17atm, feed rate=15.0cm/s and T=288k.

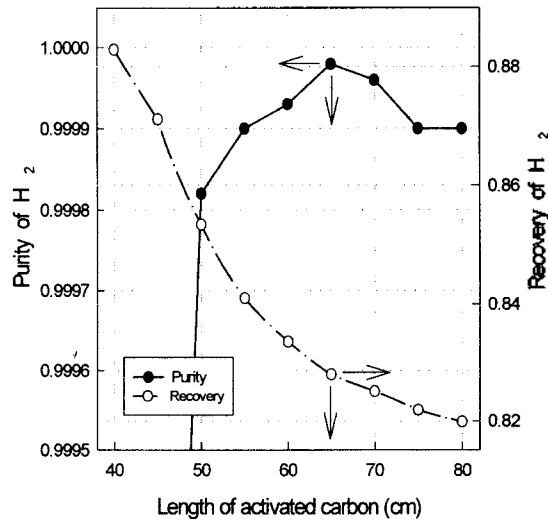


Figure 4 Effect of activated carbon length on the purity and recovery of H₂ at Ph=17atm, feed rate=15.0cm/s and T=288k

5. 결 론

석유화학공장에서 배출되는 혼합기체 중에 포함된 수소를 분리·정제하기 위하여 각 cycle이 9개

step으로 구성되어 있는 PSA 공정에서 흡착탑 내의 활성탄과 제올라이트 충전비가 분리 결과에 미치는 영향을 전산모사를 통하여 조사하였고 4개의 흡착탑을 하나의 탑으로 일원화한 순환 정상상태에서 결과를 얻었다.

길이 120cm인 흡착탑에 대하여 물질별 거동 상태를 조사한 결과 이산화탄소의 농도가 최종 제거 되는 지점이 활성탄 층 충전 길이를 결정하는 기준이 될 수 있었으며 활성탄 충전 길이 65cm 지점에서 최고 순도인 99.99998%와 회수율 82.8%를 보였다. 또한 활성탄 층 내에서 이산화탄소와 일산화탄소는 서로 경쟁적인 흡착 관계를 보였다.

참 고 문 헌

1. Ruthven, D. M., Farooq, S., Knaebel, K. S. : "Pressure Swing Adsorption", VCH Publishers (1994).
2. Yang, R. T.: "Gas Separation by Adsorption Process", Butterworths, Boston (1987).
3. Batta, L. B.: U. S. Patent 3,564,816 (1971).
4. Malek, A. and Farooq, S., "Study of a Six-Bed Pressure Swing Adsorption Process", *AICHE J.*, 43 (10), 2509 (1997).
5. Shin, H.: "Mathematical Simulation of Pressure Swing Adsorption Cycle with Pressure Equalization, Fundamentals of Adsorption (edited by Levan, M. F.)", *Proceedings of 5th International Conference on the Fundamentals of Adsorption*, 829 (1996).
6. Jang, D. K.: M.S. Thesis, Hongik Univ, Seoul, Korea (1999).
7. Villadsen, V. and Michelsen, M.: "Solution of Differential Equation Models by Polynomial Approximation", Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J. (1978).
8. IMSL Library User's Manual, IMSL Inc. Houston Texas (1984).
9. Yang, J. Y. and Lee, C. H.: *AICHE J.*, 44, 1325 (1998).