

## 제올라이트 흡착제 상에서 이산화탄소 회수를 위한 PSA 공정 연구: 공정성능에 대한 세정유량의 영향

### Study of PSA Process for Carbon Dioxide Recovery over Zeolite Adsorbent: Effect of Rinse Rate on Process Performance

전 종 기<sup>1)</sup> · 박 영 권\* · 주 국 택<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup>동양대학교 시스템화학생명공학과

서울시립대학교 환경공학부, <sup>2)</sup>한국에너지기술연구원

(2003년 5월 29일 접수, 2003년 12월 23일 채택)

Jong-Ki Jeon<sup>1)</sup>, Young-Kwon Park\* and Kucktaek Chue<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup>Department of Chemical Engineering, DongYang University, YoungJou, Kyungbook 750-711, Korea

Faculty of Environmental Engineering, University of Seoul, 90 Jeonnong-Dong,

Dongdaemun-Gu, Seoul 130-743, Korea

<sup>2)</sup>Korea Institute of Energy Research, 71-2, Jang-Dong, Yusong-Gu, Daejeon, 305-543, Korea

(Received 29 May 2003, accepted 23 December 2003)

#### Abstract

In order to investigate the performance of carbon dioxide PSA over zeolite adsorbent, the present study showed results of isotherm measurement, cyclic operation of 3-bed apparatus, and the corresponding numerical simulation. The experiment data of bed temperature, purity, recovery were matched well with that of numerical simulation. Purity of both gas and adsorbent phase increased rapidly with rinse rate but the degree of increase was retarded for large rinse rate. The total amount of adsorbed increased only 10% even if rinse rate was enlarged to 4 times. Optimal rinse rate was 7 Nm<sup>3</sup>/hr in this study. The heating rinse led to augments in recovery and productivity, possibly thanks to ease of desorption resulting from increased volumetric rinse rate and temperature rise in the column.

**Key words** : Carbon dioxide, PSA, Zeolite, Rinse rate

#### 1. 서 론

지구 온난화의 주요인 중의 하나인 이산화탄소는

\* Corresponding author

Tel : +82-(0)2-2210-5623, E-mail: catalica@uos.ac.kr

기후변화협약에 의해 총량 배출 규제 및 배출 감축 의무화 등이 필연적이며, 이산화탄소 배출 저감을 위한 연구도 활발하다. 현재 각국에서는 배가스를 통해 저농도로 배출되는 이산화탄소(10~15%) 회수를 위해 압력순환흡착(Pressure Swing Adsorption, PSA)공정 및 흡수공정, 분리막공정 등을 중점적으로 연구하

고 있다(Ruthven 1994, 1984; Yang, 1987). 현재 이산화탄소는 각종 석유화학공정의 중간 부산물로서 다량 회수되고 있다. 반면 발전소 및 제철소의 저농도 이산화탄소를 경제적으로 회수하기 위해서, 상대적으로 전력소모가 적고 경제적인 PSA공정의 개발이 필수적이다. 국내외에서 이를 위해서 압력균등화(pressure equalization), 재순환(recycle), 역축압(counter-current pressurization) 등의 공정 형태의 변경을 통한 방법과 흡착제를 벌집(honeycomb) 모양으로 제작하여 탑 상하부의 압력손실을 줄이기 위한 방법이 연구되고 있다.

PSA공정은 흡착제에 원료 기체를 흡착시켜 흡착량의 차이에 의해 분리하는 방법으로, 분리 구동력으로 흡착과 탈착단계의 압력 차이를 이용한다. 수소 PSA나 산소 PSA공정은 흡착량이 적은 물질을 분리하여 정제하기 위한 목적으로 이용되었으나, 이산화탄소 PSA는 흡착량이 큰 이산화탄소를 회수한다. 공정 주기로는 원료를 흡착시키는 흡착단계, 순도를 높이는 세정단계, 흡착된 물질을 회수하는 감압탈착단계 및 흡착단계의 압력으로 승압하는 가압단계로 나누어진다. 기존의 다른 PSA공정과 마찬가지로, 압력균등화단계와 같은 공정단계의 변형이나 추가를 통하여 공정 최적화를 이룬다. 생산물은 탈착단계에서 얻어지게 되며, 회수율을 증가시키기 위해 진공을 사용한다(Ruthven, 1994).

이산화탄소 PSA공정은 다수의 설계변수와 운전변수를 포함한다. 주요 운전변수로는 고압인 흡착과 세정단계의 압력, 제품의 순도를 결정하는 세정단계의 유량 및 시간, 에너지 소비를 결정하는 감압탈착단계의 압력 및 시간, 회수율을 증가시키기 위한 열교환의 도입 여부 등이다. 또한 흡착제의 종류에 따른 공정 성능 여부, 탑내의 압력강하를 고려하기 위한 흡착제 입자의 크기 및 공극의 분포, 흡착량을 증가시키기 위한 원료기체의 냉각 등도 주요 변수로 고려되어야 한다. 이러한 변수들은 공정 성능에 서로 복합적으로 영향을 주기 때문에, 다수의 상황을 실험으로 파악하기에는 거의 불가능하므로, 동적거동을 해석할 수 있는 적절한 전산모사 방법을 사용해야 한다. 이전의 연구에서 이산화탄소 PSA 전산모사를 위해 새로운 알고리즘을 제시한 바 있다(Chang *et al.*, 2003).

공정 성능은 흡착제의 선정과도 밀접한 관계가 있다. 고순도의 이산화탄소를 얻기 위해 사용되는 흡착

제로 활성탄이 많이 연구되고 있다(Na *et al.*, 2001; 이화웅 등, 2000; 김유창 등, 1998). 그러나 활성탄은 상대적으로 이산화탄소가 쉽게 탈착되어 고순도 이산화탄소를 회수하기가 어렵고, 고압에서 운전하여야 하는 단점이 있다. 본 연구에서는 활성탄과 제올라이트의 흡착특성을 비교하여, 상대적으로 이산화탄소의 회수율이 우수한 제올라이트를 흡착제로 선정 후, 전산모사를 수행하였다. 특히 새로운 알고리즘을 사용한 전산모사가 실제 결과를 잘 예측하는지를 알아보기 위하여, 탑내의 실제 온도변화와 순도, 회수율을 측정 후, 이것을 전산모사 결과와 비교하였다. 그 후 세정 유량이 공정성능에 미치는 영향에 대하여 중점적으로 고찰하였다.

## 2. 이론 및 전산모사

공정 모델링 단계에서는 이산화탄소 PSA공정에 적절한 지배식을 무차원화를 통하여 구성하였다. 물리적 특성치로는 흡착제에 대한 평형 흡착량, 흡착속도, 흡착열 등이다. 평형 흡착량을 위한 적절한 모델은 압력에 대한 순수기체의 실제 흡착량을 잘 묘사할 수 있어야 한다. 일반적으로 수식 전개가 간단하고, 대부분의 흡착현상을 잘 표현해 줄 수 있는 Langmuir 혹은 Langmuir-Freundlich 등온식이 널리 사용되고 있다. 순수기체의 흡착등온식을 확장하여 혼합기체의 흡착량 예측에 사용된다. 이산화탄소-질소 혼합물계는 Coupled-Langmuir로는 실제 현상을 정밀하게 예측하지 못하며, IAS (Ideal Adsorbed Solution) 이론이 실제 흡착량을 잘 표현해 주었다(Kim *et al.*, 1994). 물질전달은 농도차이에 흡착량이 비례한다는 가정을 바탕으로 한 선형구동력(Linear Driving Force, LDF) 모델을 바탕으로 하였고, 온도변화를 고려한 비등온 모델을 적용하였다.

### 2.1 혼합기체 흡착이론

혼합기체의 흡착량은 Langmuir 모델로는 정량적인 근사가 불가능하여, IAS 모델을 이용하였다. 순수기체에서 얻어진 Langmuir 계수들은 혼합기체의 흡착량 예측에 이용된다. 혼합기체의 흡착량을 Coupled Langmuir 등온식을 모델화하면 다음과 같다(Ruthven, 1994, 1984; Yang, 1987).

$$q_{m,i} = \frac{q_{\max,i} b_i p_i}{1 + \sum_k b_k p_k} \quad (1)$$

문헌에 보고된 실험 결과와 비교해 본 결과, 이 모델은 강흡착질인 이산화탄소의 실제 흡착량을 과소 추산하였다. 이러한 불정확성은 IAS 이론을 도입함으로써 극복되었다. IAS 이론은, 기체상에서 열역학적 평형을 고려하듯이 흡착상에서도 팽창 압력(spreading pressure)을 정의하고 기체상과의 평형을 고려한다. 흡착상에서 팽창 압력  $\Pi_i^0$ 는 다음과 같이 정의된다(Ruthven, 1994, 1984; Yang, 1987).

$$\Psi_i^0 = \frac{\Pi_i^0 A}{RT} = \int_0^{p_i^0} \frac{q_i(p_i)}{p_i} dp_i \quad (2)$$

여기에서  $p_i^0$ 는 성분  $i$ 의 흡착상 압력이다. IAS 이론은 다음과 같은 식을 만족한다고 가정한다.

$$p y_i = p_i^0 x_i \quad (3)$$

$$\Psi = \Psi_1^0 = \Psi_2^0 = \dots = \Psi_N^0 \quad (4)$$

$$\sum_{i=1}^N x_i = 0 \quad (5)$$

식(3)은 기상과 흡착상에서 각 성분별 열역학적 평형을, 식(4)는 각 성분의 팽창 압력이 일정함을, 식(5)는 몰분율의 합이 1임을 나타낸다. 기체상의 조건  $p, T, y_1, y_2, \dots, y_N$ 은 주어지는 값이므로,  $x_1, x_2, \dots, x_N, p_1^0, p_2^0, \dots, p_N^0, \Psi$  등 총  $2N+1$ 개의 미지수가 있으며, 식(3, 4, 5)의 개수가  $2N+1$ 이다. 이 식들은 비선형이므로, Newton-Raphson과 같은 반복 계산법을 도입하여야 한다.

전체 흡착량은 다음과 같이 주어지며,

$$\frac{1}{q_t} = \sum_{i=1}^N \frac{x_i}{q_i^0} \quad (6)$$

각 성분별 평형흡착량은 전체 흡착량 중 흡착상의 몰분율로 주어진다.

$$q_i = q_i x_i \quad (7)$$

순수 기체의 흡착량이 Langmuir 등온식으로 주어지는 경우 식은 다음과 같으며,

$$q_i(p_i) = \frac{q_i^m b_i p_i}{1 + b_i p_i} \quad (8)$$

식(4)에 해당하는 적분은 다음과 같이 Langmuir parameter들로 나타내어진다.

$$\Psi_i^0 = \int_0^{p_i^0} \frac{q_i(p_i)}{p_i} dp_i = q_i^m \ln(1 + b_i p_i^0) \quad (9)$$

따라서, 2성분인 경우 다음과 같이 된다.

$$p y = p_1^0 x \quad (10)$$

$$p(1-y) = p_2^0(1-x) \quad (11)$$

$$q_1^m \ln(1 + b_1 p_1^0) = q_2^m \ln(1 + b_2 p_2^0) \quad (12)$$

위의 식들의 해는 Newton-Raphson, bisection 등의 방법으로 쉽게 구해진다.

## 2.2 흡착탑 모델링 (Chang et al., 2003)

이산화탄소는 다른 배연기체들과 비교하여 흡착량이 아주 크므로, 기체상에서 농도 변화보다는 대류와 기체-흡착상과의 물질전달이 매우 중요하다. 흡착량이 매우 크다는 것은 공정의 운전 뿐만 아니라 전산모사에 큰 영향을 준다.

### 2.2.1 비등온 LDF 모델

흡착량의 변화는 흡착열을 수반하며, 대부분의 경우 흡착시 발열한다. 흡착량은 온도가 증가함에 따라 감소한다. 따라서, 흡착량의 증가는 온도의 증가를 유발시키고, 온도의 증가는 흡착량의 감소로 이어지므로, 적절한 흡착량과 발열량이 정해지게 된다. 상업적 이산화탄소 PSA에서 수십 도의 온도 변화는 드물지 않으므로, 이산화탄소 PSA에서 온도 변화에 대한 고려는 필수적이다.

#### 1) 물질 수지식

물질수지식과 흡착속도식은 다음과 같다.

$$\frac{\partial c_{b,i}}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial z} (u_b c_{b,i}) - D_b \frac{\partial^2 c_{b,i}}{\partial z^2} + \frac{1-\epsilon_t}{\epsilon_t} \frac{\partial q_i}{\partial t} = 0 \quad (13)$$

$$\frac{\partial q_i}{\partial t} = h_i (q_i^* - q_i) = h_i \{ K_i(T_s) c_{b,i} - q_i \} \quad (14)$$

탑의 기체상에 대한 지배식을 무차원화하고, 각 항에  $t_c / K_{\max} c_{b,c}$ 를 곱하면 다음과 같다.

$$\frac{1}{K_{\max}} \frac{\partial}{\partial \tau} \left\{ \frac{P y_i}{\Theta_b} \right\} + \frac{u_{b,c} t_c}{L K_{\max}} \frac{\partial}{\partial \zeta} \left( U_b \frac{P y_i}{\Theta_b} \right) - \frac{D_b t_c}{L^2 K_{\max}} \frac{\partial^2}{\partial \zeta^2} \left( \frac{P y_i}{\Theta_b} \right)$$

$$+\frac{1-\varepsilon_\tau}{\varepsilon_\tau} \frac{K_i^0}{K_{\max}} \frac{\partial Q_i}{\partial \tau} = 0 \quad (15)$$

여기서,  $K_{\max}$ 는 기준 온도 및 압력에서 강흡착 성분 (이산화탄소)의 평형흡착계수이다. 특정속도는 다음과 같으며,

$$u_{b,c} = \frac{LK_{\max}}{t_c} \quad (16)$$

식(15)를 무차원 계수들을 도입하여 정리하면 다음과 같다.

$$\phi_k \frac{\partial}{\partial \tau} \left( \frac{Py_i}{\Theta_b} \right) + \frac{\partial}{\partial \zeta} \left( U_b \frac{Py_i}{\Theta_b} \right) - \frac{1}{Pe_{mb}} \frac{\partial^2}{\partial \zeta^2} \left( \frac{Py_i}{\Theta_b} \right) + k_i \frac{\partial Q_i}{\partial \tau} = 0 \quad (17)$$

$$\phi_k = \frac{1}{K_{\max}} \quad (18)$$

$$k_i = \frac{1-\varepsilon_\tau}{\varepsilon_\tau} \frac{K_i^0}{K_{\max}} \quad (19)$$

흡착 속도식을 고려하여 정리하면 다음과 같은 3개의 지배식이 얻어진다.

(1) 성분물질수지식

$$\phi_k \frac{\partial}{\partial \tau} \left( \frac{Py_i}{\Theta_b} \right) + \frac{\partial}{\partial \zeta} \left( U_b \frac{Py_i}{\Theta_b} \right) - \frac{1}{Pe_{mb}} \frac{\partial^2}{\partial \zeta^2} \left( \frac{Py_i}{\Theta_b} \right) + N_i \left( \Pi_i \frac{Py_i}{\Theta_b} - Q_i \right) = 0 \quad (20)$$

(2) 전체수지식

$$\frac{\phi_k}{P} \frac{\partial}{\partial \tau} \left( \frac{P}{\Theta_b} \right) + \frac{\partial}{\partial \zeta} \left( \frac{U_b}{\Theta_b} \right) - \frac{1}{Pe_{mb}} \frac{\partial^2}{\partial \zeta^2} \left( \frac{1}{\Theta_b} \right) + \sum_j N_j \left( \Pi_j \frac{y_j}{\Theta_b} - \frac{Q_j}{P} \right) = 0 \quad (21)$$

(3) 물질전달식

$$\frac{\partial Q_i}{\partial \tau} = t_c h_i P \left( \Pi_i \frac{y_i}{\Theta_b} - \frac{Q_i}{P} \right) \quad (22)$$

여기서,  $N_j \equiv k_j t_c h_j$ 로 정의된다.

2) 에너지 수지식

본 연구에서는 실제 PSA에 알맞게 다음과 같은 가정을 하였다.

가정 1. 기체상과 흡착제상의 온도는 다르다.

가정 2. 기체에서 흡착제로 흡착하는 기체의 온도는 기체상의 온도와, 탈착하는 기체의 온도는 흡착제상의 온도와 같다.

가정 3. 기체상과 흡착상의 열전달은 상수인 열전달계수로 표현되며, 전열면적은 입자의 표면적에 비례한다.

기체상 에너지보존식은 속도변화 및 상변화를 포함하는 경우에 대해서, 일반적으로 다음과 같이 에너지수지식이 엔탈피의 함수로 표현된다.

$$\frac{\partial \sum c_{b,i} H_i^g(T_b)}{\partial t} + \frac{\partial u_b \sum c_{b,i} H_i^g(T_b)}{\partial z} - D_b \frac{\partial^2 \sum c_{b,i} H_i^g(T_b)}{\partial z^2} + \frac{1-\varepsilon_\tau}{\varepsilon_\tau} \sum_j \dot{q}_j H_j^{g*} + \frac{1-\varepsilon_b}{\varepsilon_i} \frac{3h_T}{R_p} (T_b - T_s) = 0 \quad (23)$$

질량보존식을 고려하여 미분항을 나누어 쓰고, 물질보존식을 대입하면 다음과 같다.

$$\sum c_{b,i} \lambda_i^g \left[ \frac{\partial T_b}{\partial t} + u_b \frac{\partial T_b}{\partial z} - D_b \frac{\partial^2 T_b}{\partial z^2} \right] + \frac{1-\varepsilon_\tau}{\varepsilon_i} \sum_j \dot{q}_j \{ H_j^{g*} - H_i^g(T_b) \} + \frac{1-\varepsilon_b}{\varepsilon_i} \frac{3h_T}{R_p} (T_b - T_s) = 0 \quad (24)$$

물질수지식에서 정의된 변수 및 계수들을 이용하여 무차원화하면 다음과 같다.

$$\sum \left( \frac{Py_i}{\Theta_b} \right) \Lambda_i^g \left[ \phi_k \frac{\partial \Theta_b}{\partial \tau} + U_b \frac{\partial \Theta_b}{\partial \zeta} - \frac{1}{Pe_{mb}} \frac{\partial^2 \Theta_b}{\partial \zeta^2} \right] + (\Theta_b - \Theta_s) \sum \Lambda_i^g N_j \left( Q_j - \Pi_j \frac{Py_j}{\Theta_b} \right) + M_b (\Theta_b - \Theta_s) = 0 \quad (25)$$

j such that  $\dot{q}_j < 0$

여기에서

$$M_b = \frac{1-\varepsilon_b}{\varepsilon_i} \frac{3h_T \phi_k}{R_p} \frac{t_c}{c_{b,c} \lambda_c^g} \quad (26)$$

이다.

흡착제상에 대한 에너지 수지식은 다음과 같다.

$$\frac{\partial \sum q_i H_i^s(T_s)}{\partial t} + \frac{\partial c_p H^p}{\partial t} - \sum_j \dot{q}_j H_j^{g*} + \frac{3h_T}{R_p} \frac{1-\varepsilon_b}{1-\varepsilon_\tau} (T_s - T_b) = 0 \quad (27)$$

물질수지식에서 정의된 변수 및 계수들을 이용하여 무차원화하면 다음과 같다.

$$\left\{ \sum_j k_j Q_j \Lambda_i^s + \eta_T \right\} \frac{\partial \Theta_s}{\partial \tau} + \frac{1}{\delta_j^g} \sum_j N_j [\Delta h_j + (\Theta_s - \Theta_b) \delta_j^s] \left( \Pi_j \frac{P y_j}{\Theta_b} - Q_j \right) + (\Theta_b - \Theta_s) \sum_k N_k \Lambda_k^g \left( \Pi_k \frac{P y_k}{\Theta_b} - Q_k \right) + M_s (\Theta_s - \Theta_b) = 0 \quad (28)$$

k such that  $\dot{q}_k < 0$

$$\Lambda_i^s = \lambda_i^s / \lambda_c^g \quad (29)$$

$$\eta^T = \frac{1 - \epsilon_t}{\epsilon_t} \phi_K \frac{\rho_s \lambda_s}{c_{b,c} \lambda_c^g} \quad (30)$$

$$\Delta h_i = \Delta H_i / \Delta H_c \quad (31)$$

$$\delta_j^g = \frac{\lambda_c^g T_c}{\Delta H_c} \quad (32)$$

$$\delta_i^s = \frac{\lambda_i^s T_c}{\Delta H_c} \quad (33)$$

$$M_s = \frac{1 - \epsilon_t}{\epsilon_t} \frac{3 h_T \phi_K}{R_p} \frac{1 - \epsilon_b}{1 - \epsilon_t} \frac{t_c}{c_{b,c} \lambda_c^g} = \frac{M_b \epsilon_t}{(1 - \epsilon_t)} \quad (34)$$

### 3. 실험

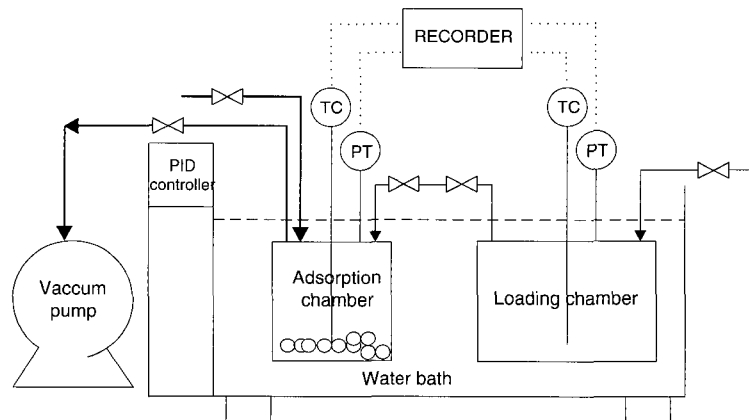
실험은 크게 두 가지로 나누어지는데, 흡착제의 흡착특성을 파악하는 평형 흡착량 측정 실험과 공정 단계를 조합하여 이산화탄소를 분리하는 공정 실험이 수행되었다.

**Table 1. Materials for static volumetric adsorption apparatus.**

Item	Materials
Pressure vessel	SUS 316 1.6134 liter
- Pressure transducer	- 1 ~ 10 kg <sub>f</sub> /cm <sup>2</sup>
- Thermocouple	K-type
Adsorption vessel	SUS 316 0.8343 liter
- Pressure transducer	- 1 ~ 10 kg <sub>f</sub> /cm <sup>2</sup>
- Thermocouple	K-type
Heating mantle	Max. 350°C
Oil mechanical vacuum pump	Max. 10 <sup>-4</sup> Torr
Water bath	- 10 ~ 100°C
Adsorbent	
- Zeolite	Grace Davison MS 544HP 8 × 12 mesh
Gas	
- He, CO <sub>2</sub> , N <sub>2</sub>	99.99%
Line and valves	SUS 316

### 3. 1 평형흡착량 측정

평형흡착량을 측정하는 방법으로 정적부피흡착법 (static volumetric method), 질량측정법 (gravimetric method) 및 chromatography법 등이 있는데, 본 연구에서는 고압범위까지 쉽게 흡착량을 측정할 수 있는 정적부피흡착법을 사용하였다. 정적부피흡착법에서 측정되는 온도와 압력은 Peng-Robinson식을 이용하여 실제기체로 보정하였다. 가압용기와 흡착용기의 부피 및 흡착제의 부피는 He를 이용한 확산 방법으로 측정하였다.



**Fig. 1. Schematic diagram of static volumetric adsorption method.**

3. 1. 1 실험 장치 및 재료

정적부피흡착법에 사용되는 장치는 표 1과 같다. 실험장치의 개략도는 그림 1과 같다. 온도와 압력은 전자식 기록계에 의해 digital, analogue 값들을 동시에 측정하였다. 특히 압력이 정상상태에 도달했는지는 기록지에 기록된 값이 일정할 때를 기준으로 판별하였다.

3. 1. 2 실험방법 및 조건

정적부피흡착법은 정용용기의 압력과 온도를 측정하여 흡착량을 측정하므로, 용기가 포함하고 있는 각각의 배관류 및 피팅류들의 부피 및 흡착제의 부피도 고려하였다. 가압용기 및 흡착용기는 정용용기를 이용한 He 확산법으로, 배관 및 밸브 연결 부위의 모든 데드볼륨 (dead volume)을 포함한 용적을 측정하였다. 흡착제가 채워진 흡착용기는 다시 He 확산법을 이용하여 흡착제가 차지하는 부피를 측정하였다. He는 흡착제에 전혀 흡착하지 않는 불활성 기체로 가정하였다.

흡착제는 대기 중의 수분과 제조 과정에서 포함되는 각종 유기 및 무기물들이 흡착되어 있으므로, 흡착제를 채운 흡착용기는 가압용기와 분리하고, 히팅 맨틀 (heating mantle)을 이용하여 300°C에서 3시간 이상 가열하면서 진공펌프로 탈착시킨다. 이 때 상온

상압에서 흡착되어 있던 수분과 탄화수소류들이 탈착된다. 진공상태 ( $10^{-3}$  torr)인 흡착용기는 실험 대상 기체만을 주입한 가압용기와 연결되며 항온조 내에 방치한다. 밸브를 이용하여 일정량의 기체를 가압 용기로부터 흡착용기에 주입한다. 가압 용기의 원료주입 전후의 압력과 온도로부터 흡착용기에 주입된 기체의 양을 계산하게 되고, 주입된 기체의 양과 흡착용기의 온도와 압력으로부터 흡착량을 산출한다. 상태방정식은 Peng-Ronbinson식을 적용하였다. 흡착 온도는 10, 30, 50°C에서 수행하였다.

흡착용기의 온도가 실험온도에 도달하면, 가압용기와 흡착용기 사이에 연결된 밸브를 순간적으로 조작하여 소량의 흡착질이 유입되도록 하고, 온도와 압력이 정상상태에 도달한 후 압력과 온도를 측정하였다. 가압용기의 압력차를 이용하여 흡착용기에 공급된 기체의 양을 계산하고, 흡착용기의 압력차로 흡착량을 계산하였다.

3. 2 흡착탑 실험

3. 2. 1 실험 장치 및 재료

흡착탑은 그림 2와 같이 3개의 탑으로 구성되어 있으며, 탑 상하부에 설치된 pneumatic valve는 별도로 제작된 control panel의 solenoid valve로 제어된

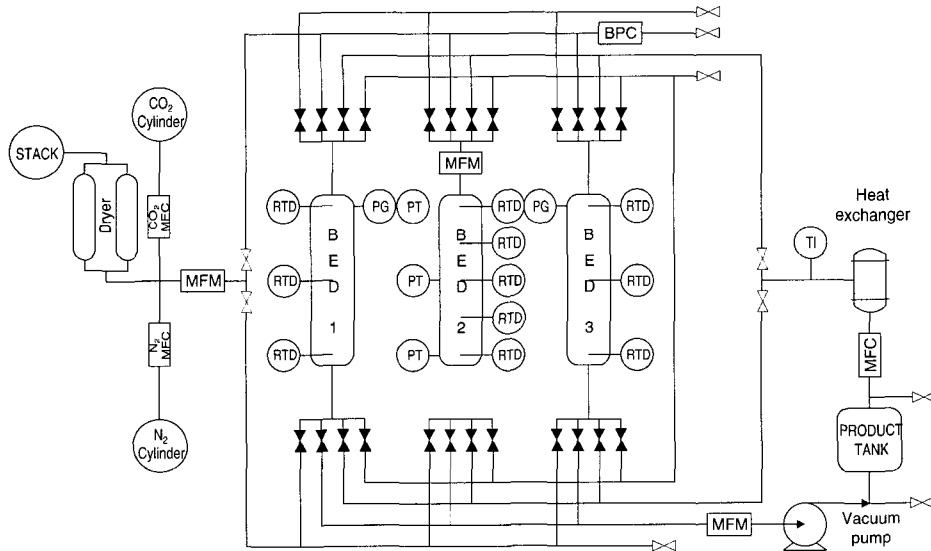


Fig. 2. Schematic diagram of PSA process for CO<sub>2</sub> recovery.

**Table 2. Characteristics of adsorptive bed.**

Length, cm	100
Inner Diameter, cm	13.18
Cross sectional area, cm <sup>2</sup>	136.43
Total volume, cm <sup>3</sup>	13643.34
Interparticle void fraction - Zeolite bed	0.6
Total void fraction - Zeolite bed	0.41
Average particle size - Zeolite	0.25 cm
Particle density - Zeolite	2.2 g/cm <sup>3</sup>
Bed density - Zeolite bed	0.72 g/cm <sup>3</sup>

다. Solenoid valve는 TI Siemens PLC (programmable logic controller) Digital Output Module에서 조작된다. 각종 계측기기 (Resistance Temperature Detector, Mass Flow Controller, Mass Flow Meter, Back Pressure Controller, Pressure Transducer 등)는 PLC를 통해 계측 및 제어가 가능하며, 진공펌프, 열교환기, 제습기 등의 조작도 가능하다. 흡착탑의 압력은 Back Pressure Controller를 이용하여 1.2 bar로 조절하였다. 유량계측은 Mass Flow Meter를 이용하여 표준상태 (0°C, 1.01325 bar)의 값으로 계측하였다.

각 탑의 제원은 표 2와 같다. 채널링 (channeling) 방지를 위해 흡착제를 채울 때는 탑에 진동을 가하여 고루 충전되도록 하였다. 채워진 흡착제의 양은 표 3과 같다.

CO<sub>2</sub>와 질소는 각각 순도가 97%, 99%인 가스를 사용하였다. 흡착탑의 파과농도 및 생산물의 이산화탄소 농도는 gas analyzer로 측정하였다. Gas analyzer의 4~20 mA analogue 출력단자를 PLC analogue input module에 연결하여 실시간대로 농도를 측정하였다. 분석기의 응답지연시간은 대략 2~3초로 파과시간의 측정에 적합하였다. 공정실험에서는 공기를 압축시켜 질소를 대신해서 사용하였다. 산소가 다량 함유되어 있는 공기는 실제 연소배가스와 차이가 있으나, 흡착량이 질소와 큰 차이가 없어 실험에 큰 영향이 없을 것이다.

**Table 3. Loading amount of zeolite.**

Bed	Zeolite
Bed 1	9.88 kg
Bed 2	9.80 kg
Bed 3	9.98 kg

**Table 4. Process operation sequence of zeolite bed.**

Bed 1	EV		PZ	AD	BD	RS
Bed 2	PZ	AD	BD	RS	EV	
Bed 3	BD	RS	EV		PZ	AD

**Table 5. Operation time and pressure of zeolite bed.**

Step	Time, sec	Pressure, bar
Pressurization	10	0.01-1.2
Adsorption	290	1.2
Blowdown	10	atmospheric pressure
Rinse	290	1.1
Desorption	300	1-0.01

3. 2. 2 PSA 흡착 공정

Zeolite 흡착탑의 전체 공정은 크게 세 부분으로 나뉜다. 즉, 가압 (pressurization step, PZ)과 흡착단계 (adsorption step, AD), 감압 (blowdown step, BD)과 세정단계 (rinse step, RS) 및 탈착단계 (evacuation step, EV)로 나누어지고, 탑 3기가 교대로 공정을 반복하게 된다. 공정 순서도와 순서도에 따른 각 단계별 작업시간 및 작업압력을 각각 표 4와 5에 나타내었다.

가압단계에서 원료기체가 0.01 bar에서 1.2 bar로 가압되며, 흡착단계에서는 동일한 압력으로 290초 동안 원료를 공급한다. 흡착되는 동안 탑 출구 쪽으로 흡착이 진행되며, 작업시간 이내에 파과가 완료된다. 감압단계는 탑 출구로 병류 (cocurrent) 감압이 이루어지며, 이산화탄소에 비해 상대적으로 많은 양의 질소가 탈착되고, 세정단계가 진행되도록 세정단계 압력보다 낮게 대기 중으로 감압된다. 세정단계에서는 생성물 중의 일부를 순환시키는데, 정상상태에 도달하면 99% 이상의 이산화탄소를 세정기체로 사용한다. 세정 유량은 공정의 생성물 순도를 결정하게 되므로 최소한의 세정유량을 사용하는 것이 회수율을 증진시킬 수 있는 방법이다.

#### 4. 결과 및 토론

##### 4.1 제올라이트 흡착제와 활성탄의 흡착 능력 비교

PSA 공정을 구성하기 위하여 첫 번째로 고려되어야 하는 것이 각 순수기체의 등온흡착특성이며 이를 통해 필요한 단계를 선택하여 공정을 구성하게 된

다. 그림 3과 4는 활성탄과 zeolite에 대한 이산화탄소와 질소의 흡착평형량을 비교한 것으로, 압력에 따른 흡착 경향에 차이가 있다. 이산화탄소를 비교하면, 1 atm 이하의 영역에서는 동일한 실험온도와 압력에서 zeolite가 1.5~2배 이상 흡착량이 많다. 그러나 평형압력이 증가하면, 흡착제간의 흡착량 차이는 감소하며, 4 atm 이상에서는 점차 활성탄의 흡착평형량이 더 큰 값을 갖게 된다. 반면 질소의 경우, 활성탄

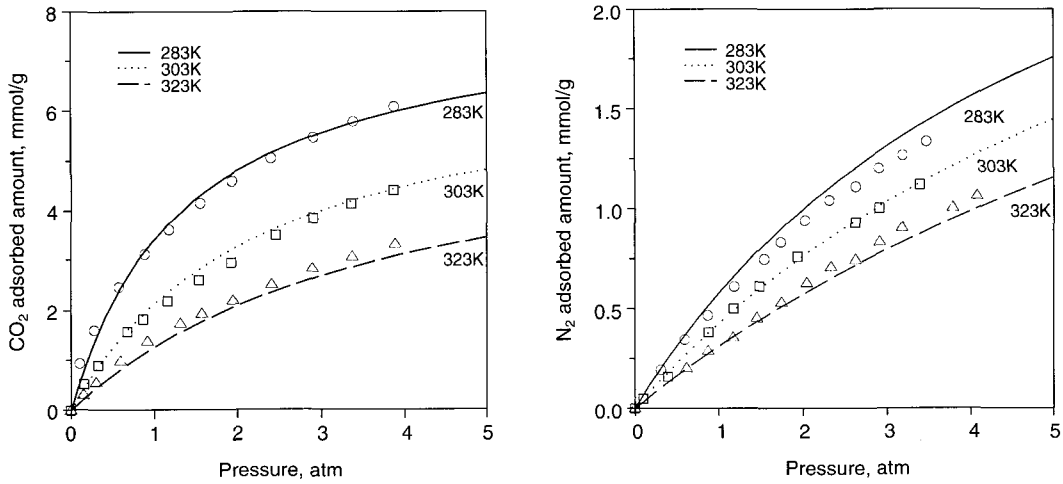


Fig. 3. Equilibrium isotherms of CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> over activated carbon.

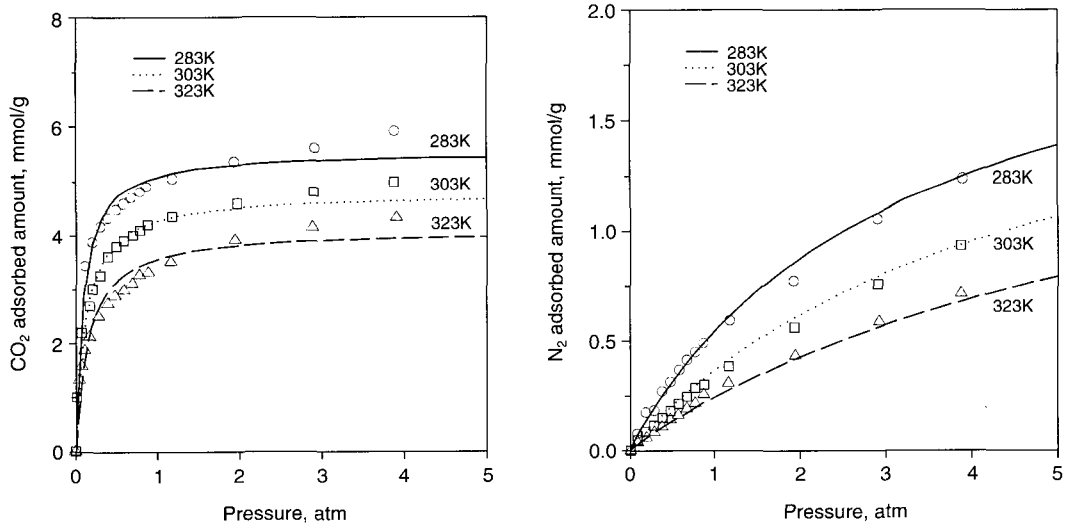


Fig. 4. Equilibrium isotherms of CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> over Zeolite-13X.



과 zeolite의 흡착량이 거의 비슷하다.

이로써 흡착량이 많은 zeolite는 공정운전 조건을 진공과 1 atm 부근에서 조업하여야 하고, 활성탄은 진공과 4 atm 이상의 영역에서 운전하는 것이 적합하다. 활성탄 흡착탑과 같은 고압의 운전 조업은 별도의 압축기가 필요한 반면, zeolite 흡착탑과 같이 1 atm 근방에서 조업하는 경우, 흡착압력을 송풍기로 유지할 수 있어 설비 및 공정운전비용에서 zeolite 흡착탑 쪽이 경제적인임을 알 수 있다. 본 연구에서는 이러한 제올라이트를 흡착제로 이용하여 전산모사를 수행하였다.

#### 4.2 실험결과와 전산모사 결과 비교

그림 5는 공정이 수회 반복되어 탑내의 온도와 생성물의 순도가 변하지 않는 5번째 순환 후 탑내의 온도 거동을 나타낸 것이다. 원료기체 중 이산화탄소의 농도는 30%, 공급유량은 150 NL/min, 세정기체의 유량은 25 NL/min으로 순환공정을 실험하였다. 실험결과와 전산모사를 비교해 보면, 온도변화 폭은 거의 일치하는 반면, 온도 상승은 전산모사 쪽이 약간 빠르다. 또한, 감압단계의 온도하강 속도 또한 전산모사 쪽이 급격하다. 이러한 차이는 실제의 실험에서는 전자식 온도계 (thermocouple)가 시간 지연 (time lag)

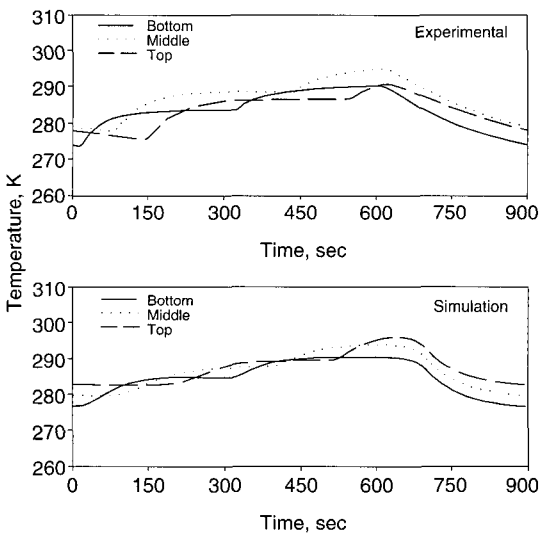


Fig. 5. Comparison of experimental results and simulation results in terms of temperature variation in zeolite bed at steady state.

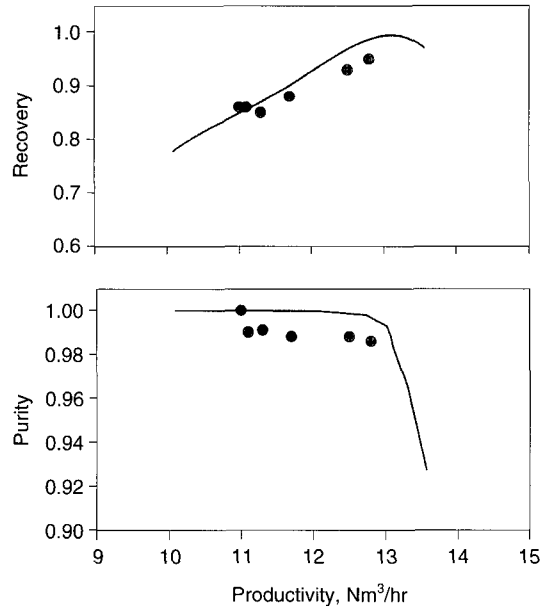


Fig. 6. Comparison of experimental results (●) with simulation results (solid line) in terms of recovery and purity.

을 나타내기 때문이다. 하지만, 여러 가지 물리량의 불확실성과 실험에서의 측정 오차를 고려하면, 정성적 및 정량적으로 거의 일치한다고 할만하다. 또한 그림 6에서 볼 수 있듯이, 순도와 회수율도 전산모사로 잘 예측할 수 있음을 알 수 있다.

#### 4.3 2단 PSA의 세정 유량에 따른 공정 성능

그림 7은 세정 유량에 따른 회수율, 생산량, 순도를 나타낸다. 세정 유량이 증가할수록, 공극에 존재하는 질소량이 적어지고 이산화탄소 흡착량이 증가하므로, 순도는 급격히 증가한다. 하지만, 이러한 세정 유량의 증가는 실제 생산량과 회수율의 감소로 이루어지므로 적절한 선정이 필요하다. 특히  $y_{feed}$ 가 0.2, 0.3일 때 회수율과 생산량이 급격히 감소하기 시작하는 세정 유량이 약  $7 \text{ Nm}^3/\text{hr}$ 이므로, 이 값을 세정유량으로 선정하는 것이 적절하다고 여겨진다. 순도 또한  $7 \text{ Nm}^3/\text{hr}$  이상에서는 급격한 증가를 나타내지 않았다.

#### 4.4 최적 세정 유량

제올라이트 흡착제에 강하게 흡착해 있는  $\text{CO}_2$ 를

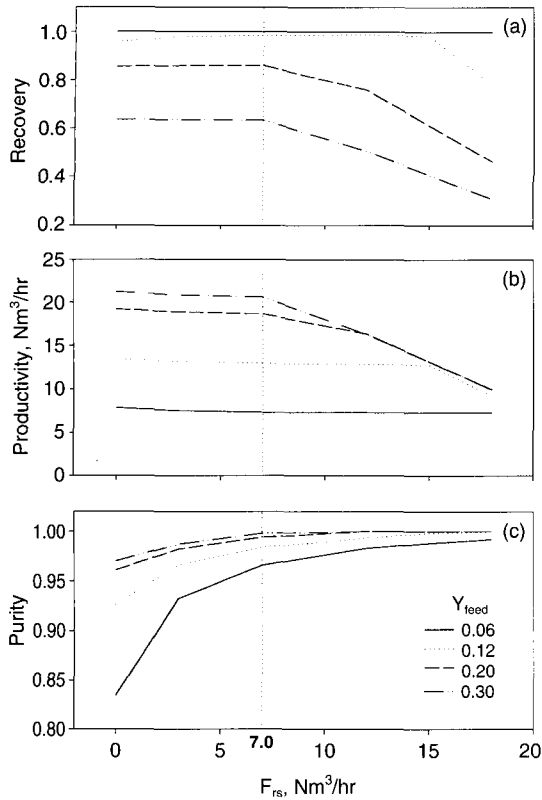


Fig. 7. Estimation of (a) recovery, (b) productivity and (c) purity with rinse rate.

회수하는 공정에서 가장 중요한 단계로는 세정단계와 탈착단계를 들 수 있다. 세정단계에서 탑 전체의 흡착량과 순도를 증가시켜야 하며, 탈착단계에서 원활한 탈착을 수행하여야 한다. 그림 8은 세정단계에서 세정 유량에 대한 기체상 및 흡착상의 순도, 흡착총량을 나타낸 것이다.

그림 7과 8에서 보듯이, 세정 유량이 증가함에 따라, 기체상의 순도와 흡착상의 순도는 증가하다가, 큰 세정 유량에 대해서는 증가 속도가 둔화된다. 이때, CO<sub>2</sub> PSA의 세정 유량이 약 7 m<sup>3</sup>/hr일 때 순도가 완만하게 증가한다. 그 이상의 유량에서는 순도 향상이 현저하지 않고, 그 이하의 유량에서는 순도가 보장되지 않는다. 흡착 총량(탈착단계에서 회수될 양에 비례) 또한 급격히 변하지 않는다. 따라서, 흡착총량보다는 순도를 고려하여 세정 유량은 7 m<sup>3</sup>/hr의 근처로 선정하는 것이 바람직할 것으로 여겨진다. 이

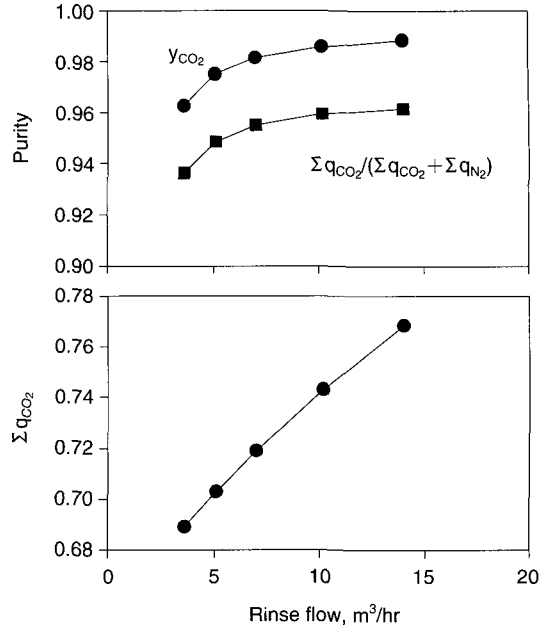


Fig. 8. Estimation of purity and total amount of adsorption in gas phase and adsorbent phase with rinse rate. (y : gas phase, Σ : adsorbent phase)

세정유량값은 본 연구의 실험조건 하에서 적당하다. 또한 본 연구에서 사용한 알고리즘을 사용하여 전산 모사를 수행하면 다른 실험 조건 하에서도 세정유량에 따른 순도, 회수율, 생산량 등을 정확하게 예측할 수 있다.

#### 4.5 가열세정효과

그림 4에서 볼 수 있듯이, 제올라이트의 흡착 특성에 의하여, 감압탈착 단계 후에도 상당량(포화 흡착량의 약 80% 정도)이 흡착되어 있다. 생산량을 향상시키기 위해서는 탈착량을 증가시켜야 하는데, 가장 용이한 방법이 열교환에 의하여 흡착탑의 온도를 향상시키는 것이다. 열교환기를 이용한 흡착탑의 직접적인 가열은 비효율적인데, 열교환 면적이 작아 온도 상승에 너무 많은 시간이 걸리기 때문이다. 다른 대안은 기체 열교환기를 사용하여, 스팀과 순수 이산화탄소를 열교환시켜, 가열된 이산화탄소로 탑을 세정하는 것이다.

그림 9는 가열세정을 하였을 경우, 상대적인 회수량의 증가를 보인 것이다. 약 150°C 온도 차이까지는 생

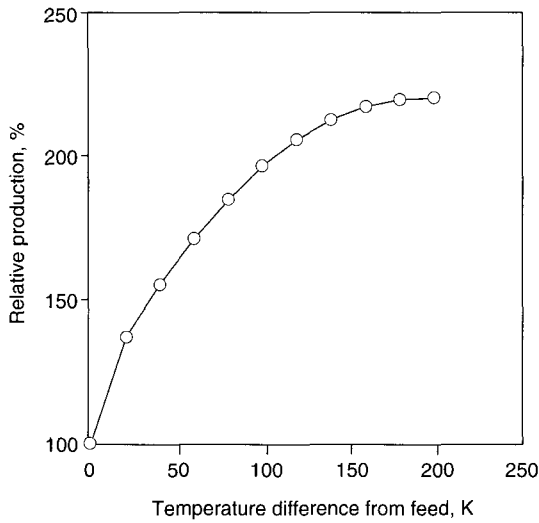


Fig. 9. Effect of heating rinse on productivity.

산량이 선형적으로 증가하지만, 그 이후에는 증가 속도가 약간 둔화된다. 이는 가열세정 기체의 온도가 너무 높을 경우, 흡착제의 온도 또한 높아지게 되고 이는 결국 흡착 단계에서 이산화탄소의 흡착을 방해한다.

5. 결 론

이산화탄소 PSA의 성능과 조업조건에 가장 큰 영향을 주는 이산화탄소와 질소의 흡착제에 대한 평형 흡착량은, 1 atm 미만의 영역에서 이산화탄소는 zeolite가 활성탄보다 1.5~2배 많은 흡착량을 보이나 4 atm 이상에서 점차 흡착량이 비슷하다가, 활성탄의 흡착량이 증가하였다. 질소의 흡착량은 두 흡착제 모두 비슷한 흡착량을 갖는다. 흡착평형 자료로부터 zeolite는 1 atm과 진공영역에서 조업을, 활성탄은 4 atm 이상과 진공영역에서 조업을 하는 것이 경제적인 것으로 여겨진다.

이산화탄소 PSA의 전산모사 결과는 탑내 온도변화, 순도, 회수율 등 실험결과를 매우 잘 예측하였다.

한편 세정 유량이 증가함에 따라, 공극에 존재하는 질소량이 적어지고 이산화탄소 흡착량이 증가하므로, 순도는 급격히 증가한다. 하지만, 이러한 세정 유량의 증가는 실제 생산량과 회수율의 감소로 이루어지므로 적절한 선정이 필요하다. 본 연구의 조건에

서 제시된 최적 세정 유량은 7 m<sup>3</sup>/hr이다. 또한 본 연구에서 사용한 알고리즘을 사용하여 전산모사를 수행하면 다른 실험 조건 하에서도 세정유량에 따른 순도, 회수율, 생산량 등을 정확하게 예측할 수 있다.

공정성능을 향상시키는 가장 용이한 방법 중의 하나는 가열 세정에 의하여 탈착량을 증가시키는 것이다. 가열세정의 효과는 유입 열량에 비례하다가 상수에 도달한다. 큰 유입 열량에 대한 이러한 민감성의 감소는 가열에 의한 부정적인 효과, 즉 그 다음 단계인 가압과 흡착 단계에서 흡착을 방해하기 때문이다.

사용 기호

- b hindrance constant in Langmuir equation, atm<sup>-1</sup>
- c<sub>b</sub> molar concentration of gas in bed, mol-gas/m<sup>3</sup>-gas-volume
- D diffusivity, m<sup>2</sup>/sec
- F<sub>rs</sub> Flow rate at rinse step at the 2nd PSA, Nm<sup>3</sup>/hr
- H, H' dimensional and dimensionless enthalpy, J/kg-gas-adsorbed
- h mass transfer coefficient, sec<sup>-1</sup>
- h<sub>T</sub> overall heat transfer coefficient, J/m<sup>2</sup> sec K
- K<sub>i</sub> constants for isotherm modelling
- L length of bed, cm
- p, P dimensional and dimensionless pressure, atm
- Pe Peclet number
- q adsorbed mole of gas per mass of adsorbent, mol-gas-adsorbed/m<sup>3</sup>-adsorbent
- q<sub>m</sub> adsorbed mole of gas per mass of adsorbent, mol-gas-adsorbed/kg-adsorbent
- q<sub>max</sub> Langmuir constant, mol/g-adsorbent atm
- R<sub>g</sub> gas constant, J/mol K
- R<sub>p</sub> particle radius, m
- T temperature, K
- t time, sec
- u, U dimensional and dimensionless interstitial gas velocity, m/sec
- y mole fraction in gas phase
- z, Z dimensional and dimensionless axial coordinate, m

**Greek letters**

$\varepsilon_b$	bed porosity or gas volume outside particle per bed volume
$\varepsilon_p$	particle porosity or intraparticle gas volume per particle volume
$\varepsilon_t$	total porosity or gas volume per bed volume
$\theta$	dimensionless temperature
$\kappa$	dimensionless mass transfer coefficient
$\lambda^g$	heat capacity of gas, $J/(kg\text{-gas} \cdot K)$
$\lambda_p$	heat capacity of particle or equal to $\varepsilon_p \rho_g \lambda_g + (1 - \varepsilon_p) \rho_s \lambda_s$ , $J/(kg\text{-particle} \cdot K)$
$\lambda^s$	heat capacity of solid phase in particle, $J/(kg\text{-adsorbent} \cdot K)$
$\rho_g$	density of gas, $kg\text{-gas}/m^3$
$\rho_s$	density of solid in particle, $kg\text{-adsorbent}/m^3$
$\Sigma Q$	dimensionless total adsorbed amount in bed
$\tau$	dimensionless time

**Superscripts and Subscripts**

*	equilibrium state
A	heavy component
AD	adsorption step
B	light component
BD	blowdown step
c	reference value
g	gas
h	high-pressure step
i, j	component
p	particle

PG	purge step
PZ	pressurization step
RS	rinse step
s	adsorbed or solid phase

**참 고 문 헌**

- 김유창, 여영구, 이화용, 송형근, 정연수, 나병기 (1998) 연소 가스로부터 CO<sub>2</sub> 회수를 위한 PSA 공정의 모사, 화학공학, 36(4), 562-570.
- 이화용, 최재호, 여영구, 송형근, 나병기 (2000) CO<sub>2</sub> 회수를 위한 PSA 공정에서 탈착 및 세정조건이 공정성능에 미치는 영향, 화학공학, 38(6), 809-816.
- Chang, D.J., J.H. Min, K.H. Moon, Y.K. Park, J.K. Jeon, and S.K. Ihm (2004, in press) Robust numerical simulation of pressure swing adsorption processes with strong adsorbates CO<sub>2</sub>, Chem. Eng. Sci.
- Kim, J.N., K.T. Chue, K.I. Kim, S.H. Cho, and J.D. Kim (1994) Non-isothermal adsorption of nitrogen-carbon dioxide mixture in a fixed bed of zeolite X, J. Chem. Eng. Japan, 27, 45-51.
- Na, B.K., K.K. Koo, H.M. Eum, H. Lee, and H.K. Song (2001) CO<sub>2</sub> recovery from flue gas by PSA process using activated carbon, Korean J. Chem. Eng., 18(2), 220-227.
- Ruthven, D.M. (1984) Principles of Adsorption and Adsorption Processes, Wiley, New York.
- Ruthven, D.M., S. Farooq, and K.S. Knaebel (1994) Pressure Swing Adsorption, VCH, New York.
- Yang, R.T. (1987) Gas Separation by Adsorption Processes, Butterworths, Boston.