

다성분 혼합기체의 흡착분리

신홍수, 서성섭, 황유석, 조순행*

홍익대학교 화학공학과

*한국에너지기술연구소

Adsorptive Separation of Multicomponent Gas Mixture

H.S. Shin, S.-S. Suh, Y.S. Hwang, S.H. Cho

Department of Chemical Engineering, Hong-ik University

*Korea Institute of Energy Research

서론

산업체에서는 각종 탄화수소, 이산화탄소, 일산화탄소, 수소 등이 섞여 있는 다성분 혼합기체가 흔히 발생한다. 혼합기체의 성분을 분리하는 방법의 선택은 원료기체의 조성, 압력, 온도와 원하는 제품의 순도, 회수율, 생산량 등에 따라서 결정되어진다. 생산 규모가 클수록 냉동공정이 적합한 경우가 많은 반면 중간 정도의 규모로 고순도 생성물을 얻고자 할 때에는 흔히 PSA가 가장 유리한 공정으로 인식되고 있다. 흡착에 의한 분리대상 기체혼합물은 이성분계가 가장 많이 다루어지고 있으며 세가지 성분의 혼합기체가 연구되어지기도 한다[1]. 실제로 산업체에서 발생하는 기체는 다성분의 혼합물인 경우가 많음에도 불구하고 PSA 공정의 해석 자체가 증류나 추출만큼 연구가 많이 되어진 분야는 아니어서 아직까지는 다성분계 시스템이 잘 다루어지지 않는 편이다. 다성분의 흡착물질들을 동시에 농축시켜서 회수하는 chromatographic PSA공정이 희박한 시스템에 대하여 연구되어 있다[2]. 본 연구에서는 수소를 함유하는 다성분계 혼합기체를 PSA에 의해 분리하는 과정에서 관찰되는 현상들을 전산모사를 통하여 조사하였다.

공정모사

공정을 전산모사하기 위한 수학적 모델로는 비등온물질전달 모델을 사용하였다. 흡착탑 안에서의 물질수지식과 에너지수지식을 미분방정식으로 표현한 다음 수치해석적으로 풀었다. 흡착탑은 단일되었다고 가정하였으며 물질전달 영향은 linear driving force 식으로 표현해 주었다. 대상으로 한 원료가스의 조성은 정유공정의 reformer outlet에서 나와 수소정제를 위해 PSA 공정으로 들어가는 가스를 기준으로 하여 선택하였다. 원료는 네가지 성분의 혼합물로서 수소 70.5%, 메탄 4.1%, 이산화탄소 20.7%, 일산화탄소 4.7%가 함유되어 있으며 온도는 336K이고 압력은 24atm다. 흡착제로는 5A Molecular Sieve를 선택하였으며 5A MS 단위무게당 흡착하는 단일성분들의 흡착량은 문헌에 보고되어 있는 데이터[3]를 이용하였다. 각 성분들의 압력에 따른 흡착량은 Langmuir 등온흡착식으로 잘 표현되며 계산에 사용한 파라미터 값들을 Table2에 나타내었다. 계산에서 기본적으로 coupled Langmuir isotherm을 사용하였고 일부는 uncoupled isotherm을 이용하였다. 전산모사에 사용한 흡착탑의 특성은 Table3에 보여진다.

Table 2. Langmuir model parameters for 5A Molecular Sieve

Component	V _m [cc at STP/g _s]	b [atm ⁻¹]	Heat of adsorption (kcal/mol)
H ₂	47.44	9.89x10 ⁻³	0.0
CH ₄	58.37	0.257	3.64
CO ₂	104.42	1.36	2.505
CO	62.64	0.384	3.892

Table 3. Characteristics of Adsorption column

Column radius	1.75cm
Column length	70.0 cm
Column apparent density	0.77g/cc
Column porosity	0.4
Adsorbent heat capacity	0.206 cal/g°C
Adsorbate heat capacity	7.143 cal/g°C

$$V = V_{mb}p / (1 + bp) ; p = [\text{atm}^{-1}]$$

결과 및 토론

흡착탑이 24atm에서 순수한 H₂로 포화된 경우 파과가 일어나고 있는 과정에서 흡착탑 안의 위치에 따른 각 성분 조성의 분포를 Fig.1에 나타내었다. 불순물들은 흡착강도의 순서인 CH₄, CO, CO₂ 의 순으로 유출되면서 흡착성능이 비슷한 CH₄와 CO의 파과는 유사한 시간에 일어나고 있다. 이것은 다성분 coupled Langmuir isotherm을 사용했을 때의 결과이며 uncoupled Langmuir isotherm을 사용했을 때에는 성분들의 파과가 더 빠르게 일어났다. 즉 성분들 사이의 경쟁 흡착이 더 빠른 파과를 가져오게 하여 약한 성분을 농축시키고자 하는 분리공정에 불리하게 작용함을 알 수 있었다. 한편 Fig.1로부터 CH₄와 CO에 대해서 탑내의 농도가 원료의 농도보다 커지는 roll-up 현상이 발생함을 관찰할 수 있었다.

연속적인 생산공정의 전산모사에는 고압흡착단계-향류감압단계-저압생성물세정단계-향류생성물가압단계의 순서로 진행되는 cycle을 대상으로 하였다. 흡착단계의 압력은 원료기체의 압력과 같은 24atm으로 하였고 저압은 1.35atm으로 정하였다. 흡착탑은 초기에 원료로 포화되었다고 보았고 세정기체와 원료의 부피비는 0.67로 유지하였다. Fig.2는 조업시작상태로부터 순환정상상태에 이르는 동안 고압 흡착단계 끝에 각 성분들의 물분율분포가 변해가는 과정을 보여준다. 20cycle 뒤에는 거의 순수한 상태의 수소가 탑내에 분포하게 됨을 볼 수 있다. Uncoupled Langmuir isotherm을 사용하면 사이클 진행에 따른 조성의 변화가 더 빨리 나타나는 것이 관찰되었으며 이로부터 경쟁흡착이 정상상태의 조업에도달하는데 시간을 더 많이 소요하게 함을 알 수 있었다.

Fig.3-6는 순환정상상태에서 고압흡착, 감압, 생성물세정, 생성물가압 단계 뒤에 탑내의 성분들의 물분율 분포를 나타낸 것이다. 고압 흡착단계 뒤에는 원료가 주입됨에 따라 전 단계에서 탑 안에 형성된 고순도 수소가 생성물 출구쪽으로 진행되어 있다. 감압단계 뒤에는 탑 입구 부분에서 CO₂의 탈착으로 물분율이 크게 증가함이 Fig.4에 나타나고 있다. 흡착강도가 CO₂에 비해서 작은 CO와 CH₄은 감압에 의한 조성의 증가가 상대적으로 적게 나타났다. 따라서 감압에 의한 흡착질의 탈착 후 흡착탑이 재생되는 정도는 제일 강한 흡착질에 의해서 좌우되어진다. 이것은 흡착단계의 시간을 조절해 주는 데에는 약한 흡착강도를 가진 오염성분의 농도경계면 이동속도가 제일 중요한 것과 대조가 된다. 즉 다성분혼합기체를 분리할 때는 강한흡착성분과 약한흡착성분의 성질이 모두 다 중요함을 알 수 있다.

Fig.5에 보이는 세정단계 뒤의 조성분포는 세정기체 속도가 충분히 크지 않은 이유로 해서 감압단계 뒤의 상태와 크게 차이 나지 않았다. 세정에 의한 흡착탑 재생효과를 크게 하려면 고압생성물중 더욱 많은 양을 낮은 압력의 탑으로 환류시켜야 할 것이다. 이때 재생효과가 커져서 순도는 높아지겠지만 생성물의 절대

적인 양이 줄어들므로 회수율이나 생산성과 같은 공정의 성능 향상에 반드시 좋다 고만 볼 수는 없다. 생성물 가압단계 뒤에는 압력이 높아짐에 따라 불순물이 재흡착되어 순수한 수소가 생성물출구 근처에 형성됨이 Fig.6에 보여진다. 가압이 끝난 후에 탑 안에 분포해 있던 미량의 오염물질들 때문에 나중에 진행되는 단계에서 탑안의 조성분포 곡선이 구불구불한 형태로 나타나는 원인이 된다.

Fig.7에 나타낸 각 단계 뒤에 탑내 온도분포를 보면 원료주입 입구쪽은 단계에 따라 온도의 편차가 심하게 나타났지만 생성물 출구 쪽으로 갈수록 온도의 편차가 작아졌다. 특히 흡착이 진행되는 원료공급 흡착단계 때 흡착열의 발생으로 인한 온도 상승이 크게 나타났고 탈착이 진행되는 감압단계와 세정단계에서는 온도가 줄어들었다. 생성물에 의한 가압단계에서는 오염물질들의 재흡착이 일어나기 때문에 온도가 약간 상승하였다. 원료공급속도를 변화시켜가면서 수소 생성물의 순도와 회수율 사이 관계를 구한 결과가 Fig.8에 나와 있다. 수소의 회수율을 높게 할수록 수소의 순도가 완만히 감소하다가 회수율이 70%~80% 근처에 도달하면 순도가 급격하게 감소함을 알 수 있다. 이러한 변이점을 미리 파악해 두는 것이 조업상태를 조절할 때 중요할 것이다. 고순도 상태에서 단일성분 흡착등온식을 사용한 경우가 다성분식을 사용한 경우보다 주어진 순도에서 회수율이 더 크게 나왔지만 회수율은 대체적으로 비슷하였다.

본연구에서 나타난 바와 같이 강한 흡착 오염물질과 약한 흡착오염물질이 단계마다 작용하는 효과가 다르므로 성분들 모두가 조업에 영향을 미치게 되며, 여러 성분이 존재하게 되면서 성분들 사이 경쟁흡착이 분리결과에 영향을 가져오게 한다. 따라서 앞으로는 다성분 혼합기체를 분리하는 공정에서 각성분의 흡착 특성을 동시에 고려하는 연구를 지속할 예정이다.

참고문헌

1. S.-J. Doong and R. T. Yang, J. of AIChE., 32(3), 397(1986)
2. S.-S. Suh and P. C. Wankat, AIChE. Symp. Ser., 821(264), 157(1988)
3. Y.D. Chen, J.A. Ritter and R.T. Yang, Chem. Eng. Sci., 5(9), 2877(1990)

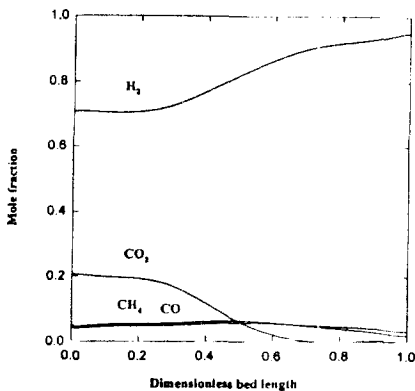


Fig.1. Gas phase mole fraction in bed for a breakthrough condition

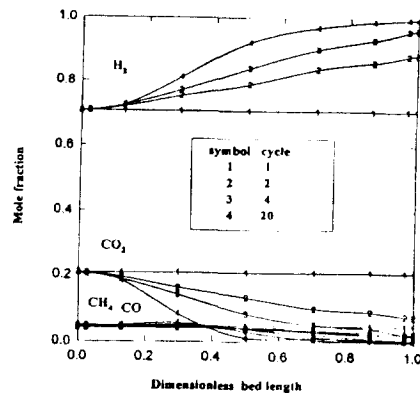


Fig.2. Gas phase mole fraction in bed at the end of a high pressure feeding step toward a cyclic steady state

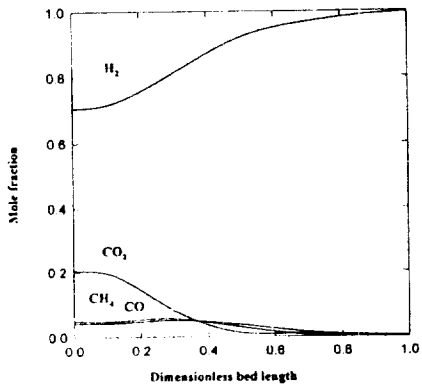


Fig3. Gas phase mole fraction in bed at the end of a high pressure feeding step toward a cyclic steady state

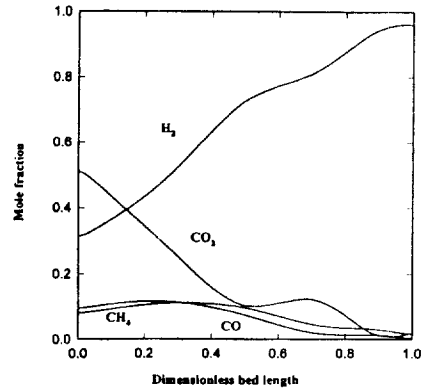


Fig4. Gas phase mole fraction in bed at the end of blowdown step during cyclic steady state

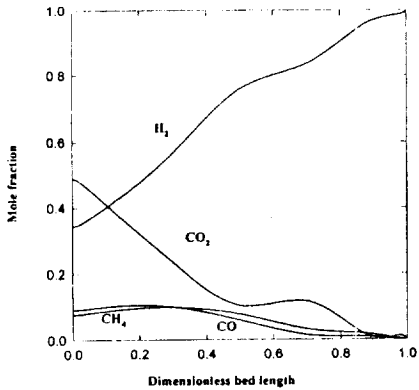


Fig5. Gas phase mole fraction in bed at the end of purge step during cyclic steady state

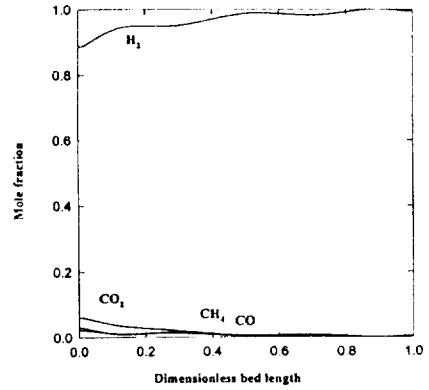


Fig6. Gas phase mole fraction in bed at the end of pressurization step during cyclic steady state

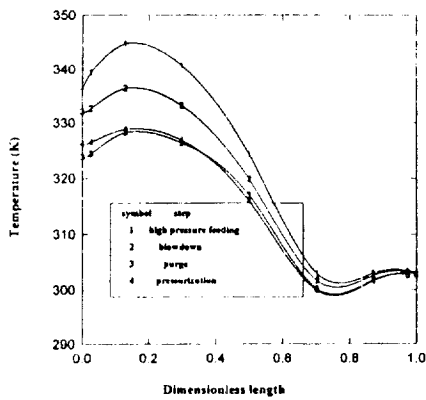


Fig7. Temperature profiles at the end of the indicated step during cyclic steady state

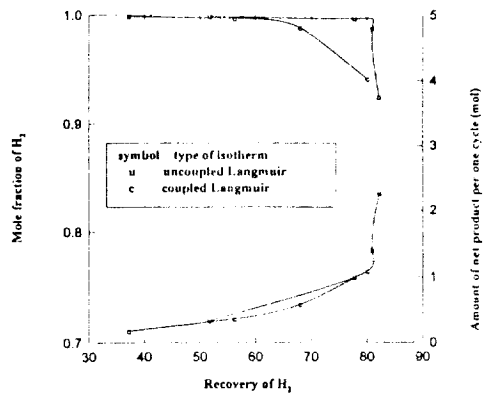


Fig8. Effect of the form of isotherm at 336K