

분리막과 PSA를 결합한 혼성계를 이용한 수소 분리 공정의 모사

박현수, 김화용
서울대학교 화학공학과

The Simulation of Hydrogen Separation by Combination of Membrane and PSA

Hyoun-Soo Park, Hwa-Yong Kim
Department of Chemical Engineering, Seoul National University

서론

수소는 정유 산업, 석유 화학 공정, 화학 공정, 대체 연료 생산 등의 분야에서 많은 양이 사용된다. 수소는 정유 산업과 석유 화학 공정에서 부산물로 나오기도 한다. 그러나 화학 정유 공정에서의 수소의 소비량은 배가스로부터 이용할 수 있는 양보다 훨씬 크다. 현대 정유 산업에서는 부족한 수소를 천연가스나 나프타를 수증기 개질 반응을 거쳐 생산하고 있다.

수소를 필요로 하는 공정의 대부분은 고순도의 수소를 요구한다. 일반적으로 일산화탄소나 이산화탄소 등과 같은 산소 화합물, 질소와 메탄과 같은 불활성 가스가 없어야 한다. 일산화탄소와 이산화탄소는 여러 가지 반응 공정에 사용되는 촉매를 피독시키고, 질소나 메탄은 수소의 분압을 구동력으로 하는 여러 공정의 효율을 떨어뜨린다. 결과적으로 막분리, PSA, 저온법 등의 분리 정제 기술이 수소의 회수 및 정제에 있어서 중요한 역할을 하게 된다[1].

석유화학 공장에서는 배출되는 저농도의 수소는 그 효율가치가 떨어져 대부분의 경우 보일러 연료로 사용되고 있는 실정이다. 최근에는 막분리법과 흡착법 그리고 심냉법을 결합하여 저농도의 수소가 포함되어 있는 배가스로부터 수소를 회수하여 사용하고자 하는 시도가 행해지고 있다[2]. 특히 50% 이상의 보통의 농도의 수소가 포함되어 있는 경우에는 심냉법과 흡착법의 hybrid system이 상업화되어 있다. hybrid system의 경우 에너지절약 측면에서 유리한 막분리법과 고순도의 측면에서 유리한 PSA 공정을 결합하여 사용하는 것이 장치의 규모도 줄어 들고 유지비도 적게 들 것으로 판단되고 있다[3]. 본 연구에서는 이러한 hybrid system에 대한 모사를 진행할 수 있는 모델을 구성하여 공정의 특성을 파악해보는 것이 목적이다. 각각 수소가 30%와 50%가 포함되어 있는 수소와 일산화탄소의 이성분계의 유입기체로부터 분리막에서의 농축공정을 거친 후 PSA에서 순도 99.99%이상의 수소를 생산하는 공정에 대해 모사를 시행하였다.

PSA 공정 이론 및 모델링

1960년대 초 이후로 PSA 기술은 기체 분리 및 정제 분야에서 광범위하게 상업화되었다. 그 중 수소와 산소는 산업화된 PSA 시스템의 대부분을 차지하고 있다. PSA 공정은 국내외에서 많은 연구가 진행되고 있고, 석유화학, 제철, 철강 등의 분야에서 널리 이용되고 있다. PSA 공정은 기체의 농도와 흡착속도차이를

분리의 구동력으로 하고 있기 때문에 Steam reformer, Etylene plant 배가스, Catalytic reformer 배가스 등의 고농도의 유입기체에 널리 이용되고 있다.

1918년 Langmuir[4]가 흡착 등온식을 제안한 이후로 순수성분에 대한 많은 흡착 등온식이 발표되었으며 다성분계에 적용가능한 흡착식도 개발되어왔다. 본 모사에서는 그중 Langmuir 흡착등온식을 경쟁흡착의 원리에 의해 다성분계에 확장시킨 Extended Langmuir 흡착등온식을 사용하였다.

$$n_i^* = \frac{N_i K_i P y_i}{1 + \sum_{i=1}^n K_i P y_i} \quad \text{[식 1]}$$

또한 흡착속도식의 경우도 여러 가지가 제안되어있으나 본 연구에서는 비교적 간단하면서도 수소와 같이 확산속도가 큰 경우를 잘 모사하는 LDF 모델을 사용하였다.

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} = k_i (n_i^* - n_i) \quad \text{[식 2]}$$

본 연구에서는 PSA 공정은 압축, 흡착, 감압, 탈착의 네 공정으로 나누어서 각 스텝에 대한 압력함수를 미리 결정하였다. 각 성분에 대한 물질 수지식을 이상기체 가정, 축방향의 압력강하 무시, 축방향 및 반경방향의 물질전달 무시, 등온공정이라는 가정을 통하여 간략하게 표현하였다.

$$\frac{\partial P y_i}{\partial t} + v P \frac{\partial y_i}{\partial Z} + y_i P \frac{\partial v}{\partial Z} + \left(\frac{1-\epsilon}{\epsilon}\right) RT \frac{\partial n_i}{\partial t} = 0 \quad \text{[식 3]}$$

적절한 경계조건과 초기조건을 적용하고 Backward FDM을 이용하여 농도와 속도를 동시에 수립시키는 방법으로 전산모사하였다. 또한 정상상태의 모사를 적용하기 위하여 초기조건을 적절한 지수함수 형태로 가정하였다. 또한 흡착제는 PCB에서 디자인되고 Cargon Corp.에서 제조된 활성탄을 사용하였다.

막분리 공정 이론 및 모델링

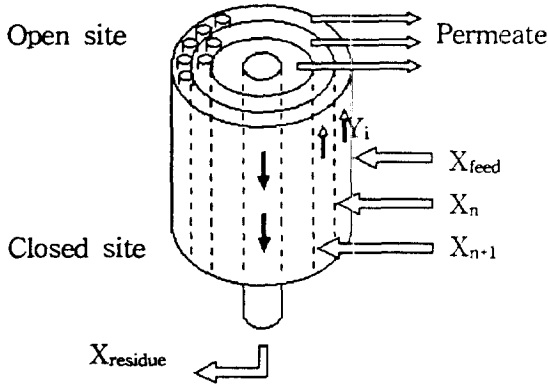
1979년 Monsanto사의 고분자 중공사 기체 분리막이 출현함으로써 수소분리 및 정제분야에 막분리 기술이 부각되기 시작했다. 막분리 공정은 기체의 분압과 투과도차를 그 구동력으로 하고있기 때문에 Hydrocracker, Hydrotreater, 암모니아 생산공정의 배가스 등의 고압의 유입기체에 응용되어 왔으나, 최근에는 분리막재질의 성능향상으로 저압의 유입기체에도 응용범위를 넓히고 있다. 분리막 재질은 대부분 고분자막을 사용하는데 이는 경제적이고 고압에 잘 견디기 때문이다.

1855년 Fick의 물질전달 제 1법칙이 나온 후로 분리막을 통한 기체흐름에 대한 이론들은 많은 발전을 해 왔다. 본 모사에서는 Solution Diffusion 모델을 중공사막에 적용시킨 모델을 이용하였다[5,6]. 원료기체는 원통의 바깥쪽에서 유입되어 투과된 기체는 중공사막 내부를 통하여 위쪽으로 빠져나가며, 투과되지 못한 기체는 중심부의 관을 통해 아래쪽으로 빠져나오게된다. 중공사막의 중심부분으로 갈수록 수소기체가 빠져나가게 되기 때문에 그 농도가 감소하게되며 이 때문에 반경방향으로 농도차를 고려한 것이 본 모델의 특징이다. 모사에 사용된 분리막은 Ube Industries에서 제조된 Polyimide 비대칭 분리막이며, 수소 투과도는 1×10^{-4} ($\text{cm}^3/\text{cm}^2 \text{ sec cmHg}$), 일산화탄소와의 선택도는 52.6이다. 이 때 선택도와 투과된 기체의 조성은 다음과 같이 결정된다.

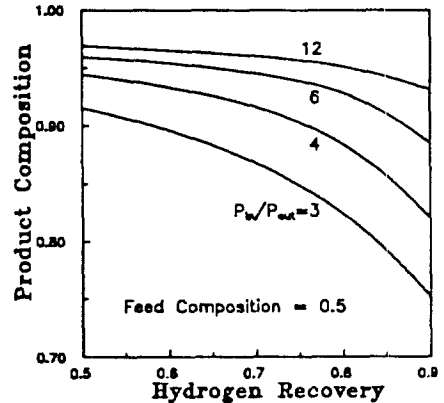
$$\alpha = \frac{\Pi_{H_2}}{\Pi_{CO}} = \frac{y_{H_2}}{(1-y_{CO})} \left[\frac{P_F(1-x_{H_2}) - P_p(1-y_{H_2})}{P_F x_{H_2} - P_p y_{H_2}} \right] \quad [\text{식 4}]$$

$$y_i = K - \left[K^2 - \frac{\alpha P_F}{(\alpha-1)P_P} x_{i \text{ lm}} \right]^{0.5}$$

$$\text{여기서 } K = \frac{1}{2} + \frac{P_F}{2(\alpha-1)P_P} + \frac{P_F}{2P_P} x_{i \text{ lm}} \quad [\text{식 5}]$$



[그림 1] 다공성 분리막



[그림 2] 분리막 압력비의 영향

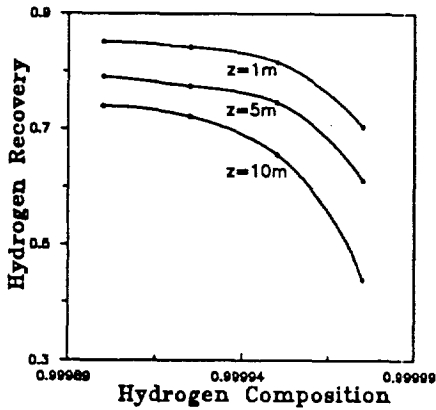
모사 결과 및 결론

분리막 공정의 특성을 알아보기 위하여 유입압력과 회수율을 달리하면서 분리막 공정에 대한 모사를 진행하였다. 회수율을 증가함에 따라 제품 순도가 감소하는 관계를 정량적으로 계산하였으며, 압력비가 일정하면 제품순도가 결정됨을 확인하였다. 또한 압력비가 일정할 경우 유입압력이 분리막 면적을 결정하였었다. 또한 회수율의 변경만으로는 얻을 수 있는 제품 순도에 한계가 있기 때문에, 고순도의 수소를 제조하기 위해서는 압력비를 변경하거나, 2개 이상의 분리막을 연결하여야한다.

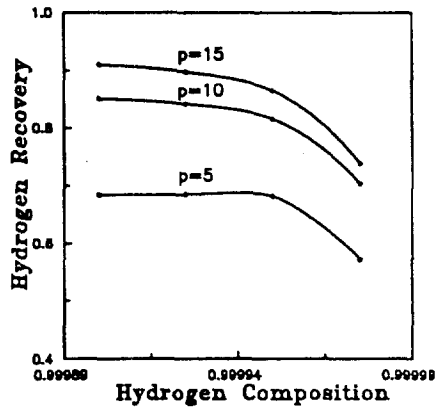
PSA 공정의 특성을 알아보기 위하여 탑의 높이, 유입 압력, 유입 및 세정기체의 속도를 변경시키면서 PSA 공정에 대한 모사를 진행하였다. 탑의 높이를 증가시킬수록 제품의 순도는 높아졌으나 회수율은 감소하였다. 또한 유입압력을 증가시킬때 따라 제품의 순도와 회수율이 모두 증가하였다. 유입 및 세정기체의 속도를 증가시키면 탑 높이의 감소효과를 발생시키며 물질전달 구간이 길어지게 된다.

Hybrid 공정의 특성을 알아보기 위하여 분리막 공정의 회수율과 투과기체의 압력을 변화시켜보았다. 제품 수소의 조성을 99.996%로 고정시킬 때 모사 구간 중에서는 PSA로 공급되는 압력이 높을수록, 그리고 분리막 공정의 회수율이 높을수록 경제적 공정의 경제성이 향상되었다.

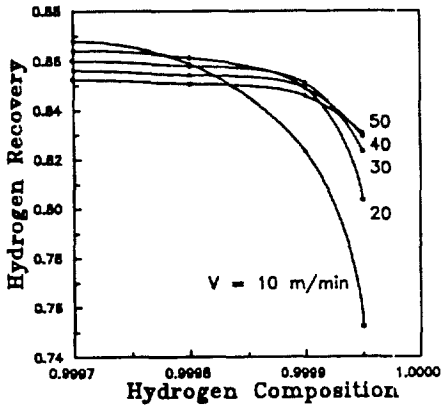
또한 제품 순도와 분리막 공정의 회수율의 변화시키면서 Hybrid 공정에 대한 모사를 진행하였다. 투과 기체의 압력 7기압으로 고정시킬 때 원하는 제품의 순도가 낮을수록, 분리막 공정의 회수율이 높을수록 경제성이 향상되었다.



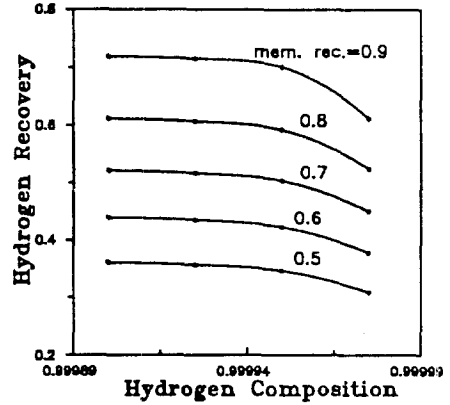
[그림 3] PSA 탑높이의 영향



[그림 4] PSA로 유입압력의 영향



[그림 5] PSA 기체속도의 영향



[그림 6] Hybrid 계의 순도와 회수율

참고 문헌

1. Ruthven D. M., "Principles of Adsorption & Adsorption Processes," John Wiley & Sons (1984).
2. S. J. Doong, R. T. Yang, "Bulk Separation of Multicomponent Gas Mixtures by Pressure Swing Adsorption : Pore/Surface Diffusion and Equilibrium Models," *AIChE Journal*, 32, pp. 397-410 (1986).
3. Suntak Hwang "Production of High Purity Oxygen by Combination of Membrane and PSA Methods," *Membrane Journal*, 4, pp. 1-8 (1994).
4. Langmuir I., "The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass, Mica and Platinum," *J. Am. Chem. Soc.*, 40, p. 1361 (1918).
5. G. K. Fleming, G. E. Dupris, "Hydrogen Membrane Recovery Estimates," *Hydrocarbon Processing*, pp. 61-64 (1993).
6. D. R. Paul, Yuri P. Yampol'skii, "Polymeric Gas Separation Membranes," CRC Press, pp. 580-587 (1994).