(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2010년03월25일
(11) 등록번호 10-0949525
(24) 등록일자 2010년03월18일

(51) Int. Cl.
*B01D 53/047* (2006.01) *B01D 53/02* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2009-0043875
(22) 출원일자 2009년05월20일
심사청구일자 2009년05월20일
(56) 선행기술조사문헌
KR100367313 B1*
JP62001436 A*
JP05103938 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
**서강대학교산학협력단**
서울 마포구 신수동 1-1 서강대학교
(72) 발명자
**이광순**
서울특별시 용산구 효창동 2-14 효창쉐르빌 201
**이재익**
서울특별시 강서구 염창동 290 벽산늘푸른 102동 110호
*(뒷면에 계속)*
(74) 대리인
**김일환**

전체 청구항 수 : 총 10 항 심사관 : 유철종

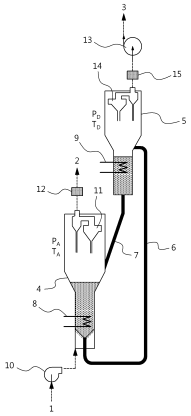
# (54) 기체분리를 위한 이동상 온도 압력 변동 흡착공정 시스템

## (57) 요 약

본 발명은 선택적인 기체 분리를 위한 흡착공정 시스템에 관한 것으로, 유입된 혼합가스를 선택적으로 흡착하는 흡착베드; 상기 흡착베드 하부에 장착되어 상기 혼합가스를 주입시키는 블로워(Blower); 상기 흡착베드 하부에서 흘러나온 흡착제를 이송시키는 이송장치; 상기 이송장치에서 이송되어 유입되는 상기 흡착제에서 흡착질을 탈착시키고, 상기 흡착베드 보다 상부에 위치하는 탈착베드; 및 상기 탈착베드에서 탈착된 흡착제 분체를 상기 흡착베드로 이동시키는 환류관을 포함한다.

이와 같은 본 발명을 제공하면, 효율적인 고정된 조건에서 운전하는 것이 가능하고, 연속 조업이 가능하므로 동일 규모의 타 기체 분리장치에 비해 더 높은 생산성을 얻을 수 있으며, 원하는 조건으로 압력변동, 온도 변동 운전이 가능하므로 효율적인 운전이 가능하여 에너지 절감을 성취할 수 있다. 또한, 다양한 종류의 기체 혼합물 분리에 응용될 수 있다.

*대 표 도* - 도4



(72) 발명자

**원왕연**

경기도 수원시 영통구 망포동 엘지빌리지3차 307동 404호

**김희용**

서울특별시 양천구 신정1동 목동아파트 928동 405호

## *특허청구의 범위*

**청구항 1**

유입된 혼합가스를 선택적으로 흡착하는 흡착베드;

상기 흡착베드 하부에 장착되어 상기 혼합가스를 주입시키는 블로워(Blower);

상기 흡착베드 하부에서 흘러나온 흡착제를 이송시키는 이송장치;

상기 이송장치에서 이송되어 유입되는 상기 흡착제에서 흡착질을 탈착시키고, 상기 흡착베드 보다 상부에 위치하는 탈착베드; 및

상기 탈착베드에서 탈착된 흡착제 분체가 중력에 의해 상기 흡착베드로 이동시키는 환류관을 포함하되,

상기 탈착베드는 상기 흡착베드에 비하여 낮은 압력($P_D$) 및 높은 온도($T_D$)를 유지하고, 상기 흡착제 입자의 크기, 환류관의 직경 및 길이 중 적어도 어느 하나의 조절을 통해 상기 환류관에서 압력차에 의해 발생되는 일부 가스의 역류가 방지되는 것을 특징으로 하는 기체분리를 위한 이동상 온도 압력 변동 흡착공정 시스템.

**청구항 2**

제1항에 있어서,

상기 흡착베드 상부에 상기 흡착베드에 배출된 분진을 제거하기 위한 사이클론 및 백필터를 포함하는 것을 특징으로 하는 기체분리를 위한 이동상 온도 압력 변동 흡착공정 시스템.

**청구항 3**

제1항에 있어서,

상기 탈착베드 상부에 상기 탈착베드에 배출된 분진을 제거하기 위한 사이클론 및 백필터를 포함하는 것을 특징으로 하는 기체분리를 위한 이동상 온도 압력 변동 흡착공정 시스템.

**청구항 4**

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 흡착베드에 온도를 낮추기 위한 냉각기가 구비되고, 상기 탈착베드의 온도를 높이기 위한 히터가 구비되며, 상기 흡착베드에서 발생하는 흡착열을 상기 탈착베드로 공급하는 열교환기가 더 구비되는 것을 특징으로 하는 기체분리를 위한 이동상 온도 압력 변동 흡착공정 시스템.

**청구항 5**

유입된 혼합가스를 선택적으로 흡착하는 흡착베드;

상기 흡착베드 하부에 장착되어 상기 혼합가스를 압축하여 주입시키는 압축기(compressor);

상기 흡착베드 하부에서 흘러나온 흡착제를 이송시키는 이송장치;

상기 이송장치에서 이송되어 유입되는 상기 흡착제에서 흡착질을 탈착시키고, 상기 흡착베드 보다 상부에 위치한 탈착베드; 및

상기 탈착베드에서 탈착된 흡착제 분체가 중력에 의해 상기 흡착베드로 이동시키는 환류관을 포함하되,

상기 탈착베드는 상기 흡착베드에 비하여 낮은 압력($P_D$) 및 높은 온도($T_D$)를 유지하고, 상기 흡착제 입자의 크기, 환류관의 직경 및 길이 중 적어도 어느 하나의 조절을 통해 상기 환류관에서 압력차에 의해 발생되는 일부 가스의 역류가 방지되는 것을 특징으로 하는 기체분리를 위한 이동상 온도 압력 변동 흡착공정 시스템.

**청구항 6**

제5항에 있어서,

상기 흡착베드 상부에 배출된 분진을 제거하기 위한 사이클론 및 백필터를 포함하는 것을 특징으로 하는 기체분

리를 위한 이동상 온도 압력 변동 흡착공정 시스템.

**청구항 7**

제5항에 있어서,

상기 탈착베드 상부에 배출된 분진을 제거하기 위한 사이클론 및 백필터를 포함하는 것을 특징으로 하는 기체분리를 위한 이동상 온도 압력 변동 흡착공정 시스템.

**청구항 8**

제5항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 흡착베드에 온도를 낮추기 위한 냉각기가 구비되고, 상기 탈착베드의 온도를 높이기 위한 히터가 구비되며, 상기 흡착베드에서 발생하는 흡착열을 상기 탈착베드로 공급하는 열교환기가 더 구비되는 것을 특징으로 하는 기체분리를 위한 이동상 온도 압력 변동 흡착공정 시스템.

**청구항 9**

제8항에 있어서,

상기 흡착베드, 사이클론 및 백필터를 통과하여 배출된 흡착질의 회수를 위하여 확산기 및 발전기를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 기체분리를 위한 이동상 온도 압력 변동 흡착공정 시스템.

**청구항 10**

제1항 또는 제5항에 있어서,

상기 시스템은 이산화탄소 기체 분리를 위한 것을 특징으로 하는 이동상 온도 압력 변동 흡착공정 시스템.

**청구항 11**

삭제

# *명 세 서*

## *발명의 상세한 설명*

### *기 술 분 야*

[0001] 본 발명은 특정한 기체의 흡착 공정 시스템에 관한 것으로, 보다 상세하게는 서로 다른 온도 및 압력 환경에서 흡착 및 탈착을 통해 기체를 분리하고 이동상으로 흡착제를 순환시켜, 선택적인 기체분리를 위한 이동상 온도 압력 변동 흡착공정 시스템에 관한 발명이다.

### *배 경 기 술*

[0002] 흡착 공정은 흡착제에 대한 기체 혹은 액체의 평형 흡착량이 성분마다 다른 것을 이용하여 분리를 행하는 공정으로 특별히 기체의 분리 정제에 많이 응용되어 왔다. 공기 중 산소의 분리 농축, 석유화학 공장에서 고순도 수소분리, 노르말 파라핀과 이소 파라핀의 분리, 혐기성 발효 기체 중에 함유된 메탄의 분리, 산업 환경에서 휘발성 유기물 성분의 제거 혹은 분리 등이 대표적인 응용 예에 속한다. 특히 최근에는 지구 온난화의 주범인 이산화탄소를 발전소, 제철소 등 대규모 산업공정의 연소 배출 기체로부터 회수하기 위한 목적으로 흡착 공정이 연구되기도 한다.

[0003] 기체분리에 사용되는 흡착제에는 제올라이트, 분자체(molecular sieve), 활성탄, 탄소 분자체, 실리카겔, 활성알루미나 등이 있으며, 흡착 공정은 많은 기공으로 인해 넓은 표면적을 가진 흡착제 표면에 반데르 바알스 (Van der Waals) 힘을 결합력으로 부착되는 물리 흡착을 응용하는 것이 대부분이다. 이는 물리 흡착이 화학 흡착에 비해 흡착량이 적을 수 있으나 결합력이 상대적으로 낮아 탈착이 용이하기 때문이다.

[0004] 도 1은 일반적인 혼합가스 중 한 성분에 대한 흡착제에 흡착된 기체의 양과 분압의 관계를 흡착등온선으로 표시한 그래프이다. 도 1에 나타낸 바와 같이, 어떤 기체 성분의 물리 흡착량은 해당 성분의 부분 압력이 상승할수

록, 온도가 낮을수록 증가하며, 이 원리를 이용하여 흡착 분리공정이 구성된다.

[0005] 흡착을 이용한 기체분리는 전통적으로 압력 변동 흡착(PSA, Pressure Swing Adsorption) 방법이 가장 많이 사용되어왔다. 이 공정은 기본적으로 하나의 흡착탑에서 가압, 고압흡착, 감압배출, 감압세정 혹은 이를 변형한 운전이 짧은 시간을 주기로 전환되며 분리정제를 수행하는 것이다. 한편 평형 흡착량이 온도에 따라 변하는 것을 응용한 온도 변동 흡착(TSA,Temperature Swing Adsorption) 방법이 사용되기도 하며, 이 둘을 혼합한 압력 온도 변동 흡착(PTSA, Pressure Temperature Swing Adsorption) 방법이 사용되기도 한다. 이들은 모두 흡착단계와 탈착단계가 주기적으로 반복되는 방법으로 운전되며, 탈착된 성분은 필요에 따라 탈착된 성분이 회수되어 제품화된다.

[0006] VOC회수시 이동상을 이용한 온도 변동 흡착공정(TSA)을 많이 쓴다 (도 2 참조). 이동상이라는 개념에서 본 발명의 이동상 온도 압력 변동 흡착공정과 비슷하나, 한 개의 베드를 사용함으로 인해 흡착부와 탈착부의 압력이 동일하게 되며, 이로 인해 흡착과 탈착의 효율이 떨어지는 단점을 지닌다.

[0007] 온도 변동 흡착공정(TSA; Temperature swing adsorption)을 살펴보면, 도 1에 나타낸 바와 같이, 압력이 일정한 상태에서 온도 ($T_L$, $q_{ads}$)에서 흡착탑을 가열하여 온도를 ($T_H$, $q_{des}$)로 하여 탈착하는 방법이 온도 변동 흡착이다. 온도변동흡착 공정에서 온도를 높이는 가장 편리한 방법은 예열된 기체로 흡착제를 정화해 주는 것이나 흡착제의 온도를 단시간에 상승 혹은 하강시키는 것이 용이하지 않기 때문에 온도변동흡착은 이동상 흡착장치를 이용하기도 하며, 활성탄소를 이용하여 휘발성 유기물 성분 제거 등에서 이러한 방법이 채택되기도 한다.

[0008] 그리고, 온도 변동 흡착공정은 베드(bed) 1개를 가지고, 1분 내외의 짧은 주기로 흡착(저온에서 유리)과 탈착(고온에서 유리)을 반복 운전하는데, 흡착제의 thermal mass로 인해 이처럼 짧은 시간을 주기로 온도를 변화시키는 것이 매우 힘들다. 또한 thermal mass가 큰 베드의 온도를 짧은 시간을 주기로 가열과 냉각시키는데 많은 비용이 소모되는 단점이 있다.

[0009] 압력 변동 흡착공정(PSA; Pressure swing adsorption)을 살펴보면, 도 1에서 나타낸 바와 같이, 같이 열은 가하지 않고 압력을 ($P_H$, $q_{ads}$)에서 저압인 ($P_L$, $q_{des}$)로 감압시킴으로써 탈착하는 방법이 압력 변동 흡착이다. 온도변동 흡착에 비해 압력 변동 흡착의 주기시간은 신속한 압력 감소가 가능하기 때문에 보통 수분 또는 수초까지로 짧으며 압력변동흡착 공정을 구성하는 기본적인 단계들은 원료가압, 흡착, 감압 그리고 세정단계(도 2 참조)로 이루어져 있다.

[0010] 이후 공정의 효율을 증대시키기 위하여 생성물 가압, 병류 감압, 압력 균등화, 진공탈착, 강흡착질 정화단계 등과 같은 새로운 단계들이 추가되었으며 현재 대부분의 압력변동흡착 공정은 이러한 단계들의 조합으로 구성된다. 그러나, 압력 변동 흡착은 여러 모드의 운전이 직렬적으로 전환되기 때문에 지속적인 동적 상태에 놓이게 되며 이에 따라 기체유량변화가 심하게 일어난다. 그 결과 송풍기, 압축기, 진공펌프 등 기체 펌프들의 운전점이 고효율 영역에 고정될 수 없고 저효율과 고효율 영역 사이를 이동하기 때문에 발전소 배출기체에서 이산화탄소를 분리하는 일과 같이 대용량 기체 처리의 경우, 부가가치가 낮은 공정의 경우 등에서 운전비용에 큰 부담으로 작용될 수 있다.

[0011] 또한, 종래의 압력 변동 흡착공정은 베드(Bed)에 유입되는 유량은 베드 입구에서의 압력과 베드 내부에서의 압력의 차이에 비례한다. 흡착을 위해 베드에 기체를 불어넣어 가압시킬 때, 처음에는 베드의 압력이 낮으므로 많은 유량의 기체가 흘러 들어가지만, 시간이 지나고 베드의 압력이 점점 높아짐에 따라 베드로 유입되는 기체의 유량이 점점 작아지게 된다. 이로 인해 펌프가 운전되는 운전조건이 시간에 따라 달라지게 된다.

[0012] 탈착을 위해 진공펌프를 통해 베드에서 기체를 빼내어 감압시킬 때 처음에는 기체가 많은 유량으로 흘러나오지만, 시간이 지나고 베드의 압력이 점점 낮아짐에 따라 베드로부터 유출되는 기체의 유량이 점점 작아지게 된다. 이로 인해 펌프가 운전되는 운전조건이 시간에 따라 달라지게 된다. 또한, 펌프는 운전조건에 따라 그 효율이 달라진다. 따라서, 상기에서 설명한 흡착과 탈착과정에서와 같이 운전조건이 변화할 경우, 펌프를 항상 최대효율로 운전하는 것이 어렵게 되며, 이로 인해 많은 운전비용을 소비하게 된다.

[0013] 흡착공정의 운전비용에서 가압(또는 감압)에 필요한 펌프 소요 전력이 대부분을 차지하므로, 상기에서 설명한 것과 같은 단점은 결과적으로 많은 운전비용을 초래한다.

[0014] 도 3은 종래의 개량형 유동층 흡착장치의 공정 흐름도(Process Flow Diagram)이다. 장치는 흡착부, 탈착부, 활성탄 반송부 및 용제분리부 등으로 구성되어 있다. 흡착부는 다단의 다공판으로 활성탄의 유동부와 유하부로 구성되어 있다. 활성탄은 하부로부터 상승하는 용제함유 가스에 의해 다공판상에서 유동층을 형성하여 용제를 흡

착한다. 그리고 활성탄은 순환량과 일치하는 양이 유하부로부터 하단의 다공판으로 흘러내려 간다. 탈착부는 다관식 열교환기를 주로 이용하고 있다.

[0015] 흡착부로부터 흘러내려 가는 활성탄은 열교환기에서 가열되어지는 관의 하부에서 탈착가스와 접촉한다. 탈착가스는 탈착된 용제를 함유하고 있는 탈착부 상부로부터 용제 분리부로 배출된다. 한편, 용제가 탈착된 활성탄은 탈착부 최하부에서 기류반송관을 통해 흡착부 최상단의 다공판으로 반송된다. 이와 같은 과정을 통해 활성탄은 연속순환을 하면서 흡착과 탈착을 반복하게 된다.

[0016] 이 장치의 가장 큰 특징은 흡착부와 탈착부가 하나의 베드에서 분리되어 있고, 간접가열 탈착방식이기 때문에 수증기, 공기, 질소 등과 같은 탈착가스의 선택이 자유로운 점이 있지만, 상기 공정은 흡착부와 탈착부가 동일 압력하에서 운전되는 단점이 있다.

## *발명의 내용*

### *해결 하고자하는 과제*

[0017] 상술한 문제를 해결하기 위한 본 발명의 과제는 첫째, 흡착공정은 연속공정으로, 기체 펌프들이 고정된 조건에서 운전 운전하는 것이 가능하여, 각각의 펌프를 최대효율이 되는 운전조건으로 운전 가능하며, 이를 통해 운전에너지 절감을 성취할 수 있도록 하는 것이고, 둘째, 동일 규모의 장치에서 더 높은 생산성을 얻을 수 있도록 하고, 셋째, 원하는 조건으로 압력 변동, 온도 변동 운전을 수행할 수 있게 하는 것이다.

[0018] 더하여, 다양한 종류의 기체 혼합물 분리에 응용될 수 있도록 하는 것으로, 예를 들어 연소 배출 기체로부터 이산화탄소 회수 등 대량으로 기체를 분리하기 위한 1 단계 농축 공정에 특별히 유용하도록 하는 공정 시스템을 제공하기 위함이다.

### *과제 해결수단*

[0019] 상술한 문제를 해결하기 위한 본 발명의 제1 특징은 유입된 혼합가스를 선택적으로 흡착하는 흡착베드; 상기 흡착베드 하부에 장착되어 상기 혼합가스를 주입시키는 블로워(Blower); 상기 흡착베드 하부에서 흘러나온 흡착제를 이송시키는 이송장치; 상기 이송장치에서 이송되어 유입되는 상기 흡착제에서 흡착질을 탈착시키고, 상기 흡착베드 보다 상부에 위치하는 탈착베드; 및 상기 탈착베드에서 탈착된 흡착제 분체를 상기 흡착베드로 이동시키는 환류관을 포함한다.

[0020] 여기서, 상기 탈착베드는 상기 흡착베드에 비하여 낮은 압력($P_D$) 및 높은 온도($T_D$)를 유지하는 것이 바람직하고, 상기 흡착베드 상부에서 배출된 분진을 제거하기 위한 사이클론 및 백필터를 포함하는 것이 바람직하다.

[0021] 더하여, 상기 탈착베드 상부에서 배출된 분진을 제거하기 위한 사이클론 및 백필터를 포함하는 것이 바람직하고, 상기 흡착베드의 온도를 낮추고, 상기 탈착베드의 온도를 높이는 열교환기가 각각 상기 흡착베드 및 탈착베드에 설치되는 것이 바람직하다.

[0022] 그리고, 본 발명의 제2 특징은 유입된 혼합가스를 선택적으로 흡착하는 흡착베드; 상기 흡착베드 하부에 장착되어 상기 혼합가스를 압축하여 주입시키는 압축기(compressor); 상기 흡착베드 하부에서 흘러나온 흡착제를 이송시키는 이송장치; 상기 이송장치에서 이송되어 유입되는 상기 흡착제에서 흡착질을 탈착시키고, 상기 흡착베드 보다 상부에 위치한 탈착베드; 및 상기 탈착베드에서 탈착된 흡착제 분체를 상기 흡착베드로 이동 시키는 환류관을 포함한다.

[0023] 여기서, 상기 탈착베드는 상기 흡착베드에 비하여 낮은 압력($P_D$) 및 높은 온도($T_D$)를 유지하는 것이 바람직하고, 상기 흡착베드 상부에서 배출된 분진을 제거하기 위한 사이클론 및 백필터를 포함하는 것이 바람직하다.

[0024] 더 나아가, 바람직하게는 상기 탈착베드 상부에서 배출된 분진을 제거하기 위한 사이클론 및 벡필터를 포함하는 것일 수 있고, 상기 흡착베드의 온도를 낮추고, 상기 탈착베드의 온도를 높이는 열교환기가 각각 상기 흡착베드 및 탈착베드에 설치되는 것일 수 있다.

[0025] 또한, 상기 흡착베드, 사이클론 및 백필터를 통과하여 배출된 흡착질의 회수를 위하여 확산기 및 발전기를 더 포함하는 것이 바람직하다.

## 효 과

[0026] 상기와 같은 본 발명은 효율적인 고정된 조건에서 운전하는 것이 가능하고, 연속 조업이 가능하므로 동일 규모의 타 기체 분리장치에 비해 더 높은 생산성을 얻을 수 있으며, 원하는 조건으로 압력변동, 온도 변동 운전이 가능하므로 효율적인 운전이 가능하여 에너지 절감을 성취할 수 있다. 이 공정은 다양한 종류의 기체 혼합물 분리에 응용될 수 있으며, 예를 들어 연소 배출 기체로부터 이산화탄소 회수 등 대량으로 기체를 분리하기 위한 1단계 농축 공정에 특별히 유용하다.

[0027] 또한, 본 발명에서는 흡착부와 탈착부를 2개의 베드로 분리, 운전함으로써 온도와 압력을 쉽게 변화시킬 수 있도록 구성함으로써 더욱 높은 순도로 기체혼합물을 분리할 수 있도록 하였다. 또한, 종래의 1 베드로 구성된 온도 변동 흡착공정(TSA) 또는 압력 변동 흡착공정(PSA)과 달리 연속적으로 분리, 운전 가능한 잇점이 있다.

[0028] 그리고, 본 발명의 공정은 현재 상업적으로 널리 사용되고 있는 기체흡착분리 공정인 압력 변동 흡착공정을 대체, 보완할 수 있는 공정으로, 기체의 건조, 수증기 개질 가스로부터 수소의 회수, 공기로부터 산소와 질소의 분리, 암모니아 세정기체로부터 아르곤의 회수, 제철소 배출기체로부터 CO회수, 매립지 기체로부터 CH4와 CO2 회수 등 다양한 기체혼합물을 분리, 회수하는데 있어서 효율성을 고려한 고정된 조건에서 운전하는 것이 가능하고, 연속 조업이 가능하여 동일 규모의 타 기체 분리장치에 비해 더 높은 생산성과 더 높은 품질의 생산물을 얻을 수 있으며, 원하는 조건으로 압력변동, 온도 변동 운전이 가능하다. 지속적인 동적 상태의 특성으로 인해 송풍기, 압축기, 진공펌프 등 기체 펌프류 들의 운전점이 저효율과 고효율 영역 사이를 이동하며 운전되는 압력변동흡착공정과는 다르게 고효율 영역에서 고정된 운전이 가능하여, 보다 효율적인 공정 운전이 가능하며 이로부터 에너지 절감을 성취할 수 있다.

[0029] 특히, 이산화탄소의 분압이 낮은 배가스로부터 이산화탄소를 분리, 회수하기 위해 사용되는 기존의 2단계 압력변동흡착 공정에서, 에너지소비의 70%를 차지하는 1단계 이산화탄소 농축공정에 특별히 유용하다고 할 수 있다. 이와 같이, 본 발명은 이산화탄소 저감 및 분리, 회수와 관련하여 주로 흡수기술에 많이 치중해 있는 현재의 연구에서 흡수기술, 흡착베드술, 막분리 기술 등의 다양하고 폭넓은 학문으로의 연구 기회를 제공할 것이며, 궁극적으로는 현재의 흡착분리기술을 한층 발전시키는 계기가 될 것이다.

## 발명의 실시를 위한 구체적인 내용

[0030] 이하 본 발명에 따른 바람직한 실시예를 도면을 참조하여 상세히 설명하기로 한다.

[0031] 도 4 및 도 6은 본 발명에 따른 흡착 공정 시스템의 구성을 예시한 도면으로, 도 4는 상압에서 흡착을 진행하며 진공에서 탈착을 진행하는 공정 시스템을 예시하며, 도 6은 고압에서 흡착을 진행하며 상압에서 탈착을 진행하는 공정 시스템을 예시한다. 이는 고순도로 물질을 분리하기 위해서는 흡착과 탈착이 원활하게 이루어져야 하며, 이를 위해 흡착시의 압력이 탈착시의 압력보다 높아야 하는 것에 착안 되었다.

[0032] 도 4에 나타낸 바와 같이, 흡·탈착 공정 시스템은 유입된 혼합가스를 선택적으로 흡착하는 흡착베드; 상기 흡착베드 하부에 장착되어 상기 혼합가스를 주입시키는 블로워(Blower); 상기 흡착베드 하부에서 흘러나온 흡착제를 이송시키는 이송장치; 상기 이송장치에서 이송되어 유입되는 상기 흡착제에서 흡착질을 탈착시키고, 상기 흡착베드 보다 상부에 위치하는 탈착베드; 및 상기 탈착베드에서 탈착된 흡착제 분체를 상기 흡착베드로 이동시키는 환류관을 포함하여 구성한다.

[0033] 여기서, 공장의 배가스와 같이 기체혼합물의 유량이 큰 경우, 이를 모두 가압하여 흡착베드에 주입하는 것은 굉장히 어렵기 때문에, 도 4에서 나타낸 바와 같이 송풍기(blower)를 통해 상압에서 기체혼합물을 흡착베드로 주입하고 진공에서 탈착베드로부터 강흡착질 기체를 회수하는 운전 방법을 선택해야 한다.

[0034] 만약 처리해야 하는 기체혼합물의 유량이 크지 않다면, 도 4에서 예시되 공정 시스템에 의한 공정뿐만 아니라 도 6에서 예시된 공정 시스템에 의한 공정과 같이 기체혼합물을 가압하여 흡착베드에 주입하는 방법으로도 공정을 구성할 수 있다.

[0035] 도 4를 참조하면, 기체 혼합물(1)은 먼저 송풍기(Blower)(10)를 통하여 흡착베드(4)에 공급되고, 흡착베드(4)를 통과하며 강흡착질이 흡착제에 다량 흡착된 후, 싸이클론(11)과 백필터(12)를 거쳐 분진이 제거된 후, 약흡착질 농축기체(2)로 배출된다.

[0036] 이때 흡착베드(4)에서 기체의 유속은 흡착제가 흡착베드(4) 하부로 잘 흐르며, 동시에 흡착제 분체가 지나치게 섞이지 않도록, 유동화 초기 속도를 유지하는 것이 바람직하다. 강흡착질을 많이 흡착한 상태로 흡착베드(4) 하

부로 흘러나온 흡착제는 밀폐된 분체 이송장치(6)를 이용하여 탈착베드(5)로 이송되어 주입된다. 탈착베드(5)는 흡착베드(4)에 비하여 상대적으로 낮은 압력($P_D$)과 높은 온도($T_D$)를 유지하여 흡착제 내의 강흡착질의 상당량이 탈착 되도록 한다.

[0037] 탈착된 기체는 싸이클론(14)과 백 필터(15)를 거쳐 분진이 제거된 후, 기체 펌프(13)를 통해 배출된다. 탈착된 흡착제 분체는 흡착제 환류관(7)을 따라 중력에 의해 흡착베드(4)로 되돌아 간다.

[0038] 도 5는 도 4에 도시된 흡·탈착 공정 시스템의 운전시, 이동상 온도 압력 변동 흡착공정에서 기체혼합물 및 흡착제의 흐름도이다. 도 5에 나타낸 바와 같이, 송풍기(10)를 통해 기체 혼합물이 흡착베드(상압,저온)(4)에 연속적으로 공급되고(S100), 흡착베드(4)에서 기체혼합물이 흡착제에 선택적으로 흡착되며 농축된 약흡착질 기체가 회수되고(S110), 선택된 기체가 흡착된 흡착제가 이송장치(6)를 통해 탈착베드(5)로 이동하고(S120), 탈착베드(저압 또는 진공, 고온)(5)에서 흡착된 기체가 분리되어 흡착제가 재생되며 농축된 강흡착질 기체가 회수된 후(S130), 이 재생된 흡착제가 흡착제 환류관(7)을 통해 흡착베드(4)로 이동하여 순환하게 된다.

[0039] 도 7은 도 6에 도시된 흡·탈착 공정 시스템의 고압흡착-상압탈착 운전시, 이동상 온도 압력 흡착공정의 공정흐름도이다. 도 7에 나타낸 바와 같이, 기본적인 운전 상황은 도 4의 상압흡착-진공탈착의 경우와 매우 유사하나, 탈착베드에 기체혼합물을 주입할 때 압축기(compressor)를 통해 고압의 상태로 공급한다는 것이 다르다. 또한, 농축된 약흡착질이 갖는 운동에너지를 확산기 (Expander)(13) 와 발전기(16)를 통해 회수한다는 점이 다르다.

[0040] 즉, 압축기를 통해 압축된 기체 혼합물이 흡착베드에 연속적으로 공급되고(S200), 흡착베드(고압, 저온)(4)에서 기체혼합물이 흡착제에 선택적으로 흡착되며 농축된 약흡착질 기체가 회수되고(S210), 선택된 기체가 흡착된 흡착제가 이송장치(7)를 통해 탈착베드(5)로 이동하고(S220), 탈착베드(상압, 고온)(5)에서 흡착된 기체가 분리되어 흡착제가 재생되며 농축된 강흡착질 기체가 회수된 후(S230), 이 재생된 흡착제가 흡착제 환류관(7)을 통해 흡착베드(4)로 이동하여 순환하게 된다.

[0041] 한편, 도 4와 도 6과 같은 본 발명에 따른 이동상 온도 압력 변동 흡착공정 시스템에 의한 공정에서 흡착베드(4)의 압력이 탈착베드(5)의 압력보다 높기 때문에, 흡착제 환류관(7)을 따라 일부 기체혼합물이 흡착베드에서 탈착베드로 역류하여 새는(leak) 현상이 발생할 수 있다. 이러한 새는 현상은 흡착베드(4)와 탈착베드(5)의 압력차에 의해 발생한 것으로써, 그 유량은 흡착베드(4)와 탈착베드(5)의 압력차에 비례한다.

[0042] 이때 흡착제 입자(particle)의 크기를 적절히 설계함으로써, 역류시 흡착제 환류관(7)을 통한 압력강하를 조절할 수 있으며, 결국 문제가 되지 않을 정도로 새는 유량을 줄일 수 있다. 이때 입자의 크기는 대략 0.1㎜ ~ 10㎜ 정도가 된다. 또한, 보통 배가스의 경우 160℃정도로 배출되며, 탈착베드(5)에서 탈착이 효율적으로 일어나기 위해 필요한 온도는 약 50~70℃정도이다. 따라서 배가스를 흡착베드(4)로 주입하기 전, 배가스를 이용하여 탈착베드(5)를 가열함으로써 탈착베드의 온도 유지를 위해 필요한 에너지를 절약할 수 있다.

[0043] 이하에서는 도 4 및 도 6에서 예시된 공정 시스템의 공정 조건 및 이에 따른 시뮬레이션을 통한 효과를 설명하기로 한다.

[0044] **압력**

[0045] 대상 기체혼합물과 대상 흡착제의 특성에 따라 공정의 운전조건은 상압흡착-진공탈착 운전과 고압흡착-상압탈착 운전, 고압흡착-진공탈착등으로 구분된다. 도 4에서 나타낸 바와 같이, 상압흡착-진공탈착 운전의 경우, 상압의 기체혼합물(1)이 흡착베드에 공급되어 흡착베드(4)는 상압($P_A$)에서 운전되고, 강흡착질 회수를 위한 탈착베드(5)는 저압($P_D$<$P_A$)에서 운전된다. 탈착베드(5)에서 나오는 강흡착질 농축기체는 기체펌프(13)을 이용하여 회수한다.

[0046] 도 6에서 나타낸 바와 같이, 고압흡착-상압탈착 운전의 경우, 고압의 기체혼합물(1)이 흡착베드(4)에 공급되어 흡착베드는 고압($P_A$)에서 운전되고, 강흡착질 회수를 위한 탈착베드(5)는 상압(($P_D$<$P_A$)에서 운전된다. 흡착베드(4)에서 나오는 약흡착질 농축기체는 확산기(13)와 발전기(16)를 통해 회수함으로써, 확산기 양단의 압력차로 인해 발생하는 기계적 에너지도 함께 회수하게 된다.

[0047] **온도**

[0048] 흡착시 발생하는 흡착열은 흡착베드(4) 열교환기(8)를 통해 회수하여 탈착베드 열교환기(9)에 공급함으로써 탈착시 필요한 열에너지로 사용한다. 원료 기체혼합물(1)이 고온일 경우에는 원료 공급 전 열교환기를 통해 기체

혼합물의 온도를 흡착베드의 온도($T_A$)로 낮추어 원료로부터 열에너지를 회수하고, 회수된 열에너지는 탈착베드 열교환기(9)를 통해 탈착베드(5)에 공급하여, 탈착온도($T_D$)를 유지하도록 한다.

[0049] 여기서, 온도가 낮을수록 기체가 흡착제에 잘 흡착되는데, 기체 혼합물이 흡착베드에서 흡착제에 흡착될 때 흡착열이 발생하여 베드 온도가 상승하기 때문에, 냉각기(cooler)를 통해 흡착베드의 온도를 낮추어 주게 된다.

[0050] 그리고 온도가 높을수록 기체가 흡착제로부터 잘 탈착되는데, 기체가 흡착제로부터 탈착될 때 탈착으로 인해 베드 온도가 하강하기 때문에, 가열기(heater)를 통해 흡착베드의 온도를 높여 주게 된다.

[0051] **분체 이송**

[0052] 탈착베드(5)에서 재생된 흡착제는 흡착제 환류관(7)을 따라 중력에 의해 흡착베드(4)로 이송된다. 흡착베드(4) 하부로 흘러 나온 흡착제는 밀폐된 분체 이송 장치(6)를 이용하여, 탈착베드(5)로 이송되어 주입되며, 이때 분체 이송장치(6)는 버켓엘레베이터(Bucket Elevator) 또는 버켓 컨베이어(Bucket conveyor)를 이용한다.

[0053] **시뮬레이션 결과**

[0054] 도 8은 흡착제 제올라이트(Zeolite 13X)에서 이산화탄소($CO_2$), 질소($N_2$)의 정적흡착실험 참고문헌의 결과(Kim et al., J. Chem. Eng. Japan, 1994 )를 나타낸 그래프이고, 이하의 시뮬레이션의 제올라이트(Zeolite 13X)의 경우 도 4의 상압흡착-진공탈착 공정이 적합함을 알 수 있다.

[0055] 도 9는 이동상 온도압력변동 흡착을 이용한 연소배출기체로부터 이산화탄소 회수공정의 시뮬레이션 결과를 나타낸 그래프이다. 다음의 가정하에서 공정의 시뮬레이션을 수행한다.

[0056] 1. 흡착제는 제올라이트(Zeolite 13X)이다.

[0057] 2. 흡착베드에서 배출되는 흡착제 내에 흡착된 이산화탄소($CO_2$), 질소($N_2$)는 흡착제 유량에 따라 평형 흡착값의 70 ~ 100% 이다.

[0058] 3. 탈착베드에서 배출되는 흡착제 내에 흡착된 이산화탄소($CO_2$), 질소($N_2$)는 탈착베드 배출가스 농도와 평형이다.

[0059] 시뮬레이션에 사용된 연소배출기체의 조건은 다음과 같다.

[0060] 1. 연소배출기체는 이산화탄소 10%, 질소 90%의 조성을 갖는 기체혼합물이다.

[0061] 2. 최초 연소배출기체의 온도는 160 °C이며, 이동상 흡착공정에 공급되기 전 열교환기를 거쳐 최종적으로 온도가 25°C인 연소배출기체가 이동상 흡착공정에 공급된다.

[0062] 상술한 가정하에서 연소배출기체의 처리량이 1,000 kmol/hr (22,400 $Nm^3$/hr)이며, 흡착베드→흡착제 이송설비→탈착베드→흡착제 환류관을 따라 이동하는 흡착제의 순환량이 60MT/hr (Metric ton/hour)인 경우 탈착베드에서 회수되는 농축된 강흡착질($CO_2$)의 회수율과 순도를 계산 결과는 도 9의 (a), (b)와 같다.

[0063] 도 9의 가로축은 탈착베드에서의 탈착압력이며, 세로축은 (a)의 경우 이산화탄소 회수율을, (b)는 이산화탄소 순도를 나타낸다. 탈착압력($P_D$)과 탈착 온도($T_D$)에 따른 결과를 살펴보면,

[0064] 첫째, 탈착 압력의 영향은 도 9의 (a), (b)로부터 탈착베드의 탈착 압력($P_D$)이 낮아질수록 회수율과 순도가 증가하는 것을 확인할 수 있고, 둘째, 탈착 온도의 영향은 도 9의 (a), (b)로부터 탈착베드의 탈착 온도($T_D$)가 증가할수록 순도와 회수율이 증가하는 것을 확인할 수 있다.

[0065] 그리고, 연소배출기체의 경우 최초 연소배출기체의 온도는 160 °C이므로, 최종 온도가 25°C인 연소배출기체를 이동상 흡착공정의 원료로 공급하기 위해, 열교환 과정을 거치게 된다. 이때, 탈착베드의 온도를 올리기 위한 열에너지는 열병합(heat integration)을 통해 공급하도록 한다.

[0066] 상술한 바와 같이, 본 발명에 따른 흡·탈착 공정 시스템을 제공하게 되면, 현재 상업적으로 널리 사용되고 있는 기체흡착분리 공정인 압력 변동 흡착공정을 대체 또는 보완할 수 있고, 기체의 건조, 수증기 개질 가스로부터 수소의 회수, 공기로부터 산소와 질소의 분리, 암모니아 세정기체로부터 아르곤의 회수, 제철소 배출기체로

부터 CO회수, 매립지 기체로부터 CH4와 CO2 회수 등 다양한 기체혼합물을 분리, 회수하는데 있어 효율성을 고려한 고정된 조건에서 운전하는 것이 가능하다.

[0067] 그리고, 연속 조업이 가능하여 동일 규모의 타 기체 분리장치에 비해 더 높은 생산성과 더 높은 품질의 생산물을 얻을 수 있으며, 원하는 조건으로 압력변동, 온도 변동 운전이 가능할 뿐만 아니라, 지속적인 동적 상태의 특성으로 인해 송풍기, 압축기, 진공펌프 등 기체 펌프류들의 운전점이 저효율과 고효율 영역 사이를 이동하며 운전되는 압력변동흡착공정과는 다르게 고효율 영역에서 고정된 운전이 가능하여, 보다 효율적인 공정 운전이 가능하며 이로부터 에너지 절감을 성취할 수 있다.

[0068] 특히, 이산화탄소의 분압이 낮은 배가스로부터 이산화탄소를 분리, 회수하기 위해 사용되는 기존의 2단계 압력변동흡착 공정에서, 에너지소비의 70%를 차지하는 1단계 이산화탄소 농축공정에 특별히 유용하다고 할 수 있다.

[0069] 즉, 본 발명은 이산화탄소 저감 및 분리, 회수와 관련하여 주로 흡수기술에 많이 치중해 있는 현재의 연구에서 흡수기술, 흡착기술, 막분리 기술 등의 다양하고 폭넓은 학문으로의 연구 기회를 제공할 것이며, 궁극적으로는 현재의 흡착분리기술을 한층 발전시키는 계기가 될 것이다.

[0070] 더하여, [표 1]은 이산화탄소(CO2) 1MT을 생산하기 위해 필요한 1단계로 이루어진 압력 변동 흡착공정(PSA), 1단계로 이루어진 본 발명의 이동상 온도 압력 변동 흡착공정(MBA)의 운전 비용 및 회수율을 비교한 표이다.

*표 1*

| | PSA 1단계 공정 | MBA 1단계 공정 |
|---|---|---|
| 전기 (kwh, $) | 53, 3.7 | 32, 2.24 |
| 스팀 (kwh, $) | - | 176, 1.32 |
| 냉각수(kwh, $) | 160, 1.76 | 336, 3.70 |
| 합계 ($) | 5.46 | 7.26 |
| 비고 | 회수율, 순도<br>81, 52% 경우<br><br>2단계 공정의 부담<br><br>전처리 공정 | 회수율, 순도<br>90, 93% 이상<br><br>흡착제 순환량: 60MT/h<br>TD=323 K, PD=10 kPa,<br><br>전처리 공정 |

Fluor-Daniel 단가 기준
-. 전기: $0.07/kwh
-. 스팀: $0.0075/kwh
-. 냉각수: $0.011/kwh

[0071]

[0072] 보통 배가스는 10%의 이산화탄소($CO_2$)와 90%의 질소($N_2$)로 이루어져있으며, 이산화탄소($CO_2$)의 경우 분리 후 99% 정도의 고순도를 요구하므로, 1단계 PSA만으로는 이를 만족시키기 어렵다. 따라서 보통 2단계 또는 그 이상으로 PSA공정을 운전함으로써 이산화탄소를 분리, 회수하게 된다. 이 중 첫 번째 단계의 PSA공정이 전체 운전비용의 상당부분을 차지하는데, 본 발명의 MBA는 이러한 첫 번째 단계의 PSA공정을 대체할 수 있고, 1단계 PSA공정에 비해 더 높은 순도로 분리가능하기 때문에, 결과적으로 1단계 MBA를 통해 생산된 이산화탄소를 2단계 분리공정에 주입하여 순도를 높일 때, 2단계 분리공정의 순도에 대한 부담이 줄어 전체적인 운전비용이 절감되는 효과가 있다.

[0073] 이상의 설명에서 본 발명은 특정의 실시 예와 관련하여 도시 및 설명하였지만, 특허청구범위에 의해 나타난 발명의 사상 및 영역으로부터 벗어나지 않는 한도 내에서 다양한 개조 및 변화가 가능하다는 것을 당 업계에서 통상의 지식을 가진 자라면 누구나 쉽게 알 수 있을 것이다.

## 도면의 간단한 설명

[0074] 도 1은 한 기체성분의 분압과 흡착된 양 사이의 관계를 나타내는 흡착등온선을 도시한 그래프,

[0075] 도 2는 종래의 압력 변동 흡착공정의 공정 흐름도이고,

[0076] 도 3은 종래의 개량형 유동층 흡착장치의 공정 흐름도이고,

[0077] 도 4는 본 발명에 따른 상압흡착-진공탈착 운전시, 이동상 온도 압력 변동 흡착공정의 공정흐름도이고,

[0078] 도 5는 본 발명에 따른 상압흡착-진공탈착 운전시, 이동상 온도 압력 변동 흡착공정에서 기체혼합물 및 흡착제의 흐름도이고,

[0079] 도 6은 본 발명에 따른 고압흡착-상압탈착 운전시, 이동상 온도 압력 변동 흡착공정의 공정 흐름도이고,

[0080] 도 7은 본 발명에 따른 고압흡착-상압탈착 운전시, 이동상 온도 압력 변동 흡착공정에서 기체혼합물 및 흡착제의 흐름도이고,

[0081] 도 8은 참고문헌에서 인용된 제올라이트(Zeolite 13X)에서의 정적흡착실험 결과를 나타낸 그래프이고,

[0082] 도 9는 이동상 온도압력변동 흡착을 이용한 연소배출기체로부터 이산화탄소 회수공정의 시뮬레이션 결과를 나타낸 그래프이다.

[0083] < 도면의 주요 부분에 대한 부호의 설명>

[0084] 4: 흡착베드, 5: 탈착베드, 6: 흡착제 이송장치, 7: 흡착제 환류관

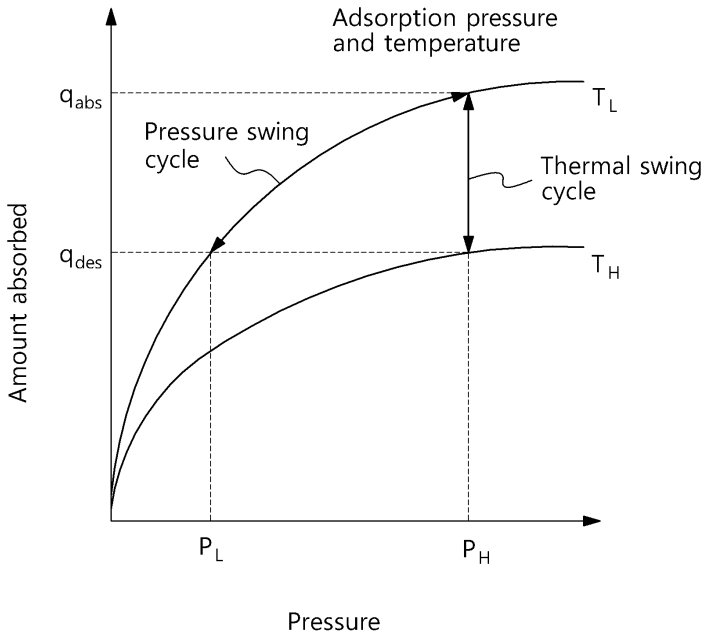
[0085] 8: 냉각기(열 교환기), 9: 가열기(열 교환기),

[0086] 10: 송풍기(blower) 또는 압축기(compressor), 11,14: 싸이클론(cyclone),

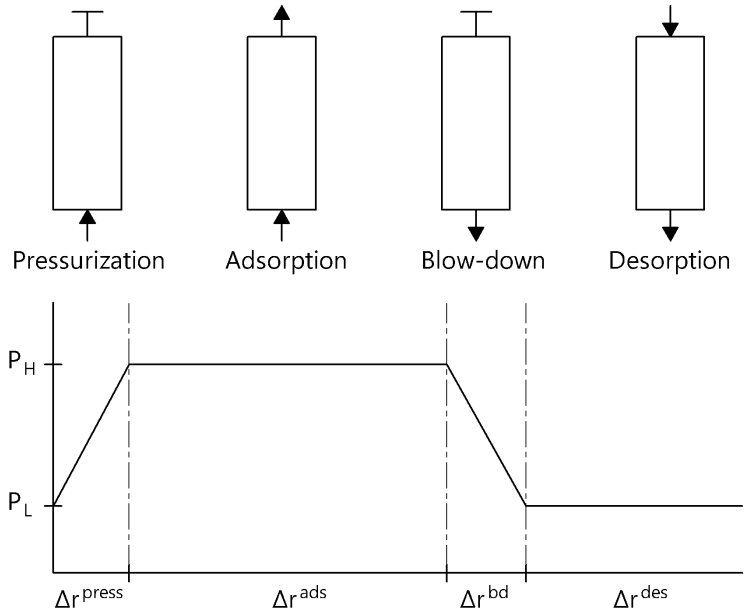
[0087] 12,15: 백필터(bag filter), 13: 확대기(expander), 16: 발전기

## 도면

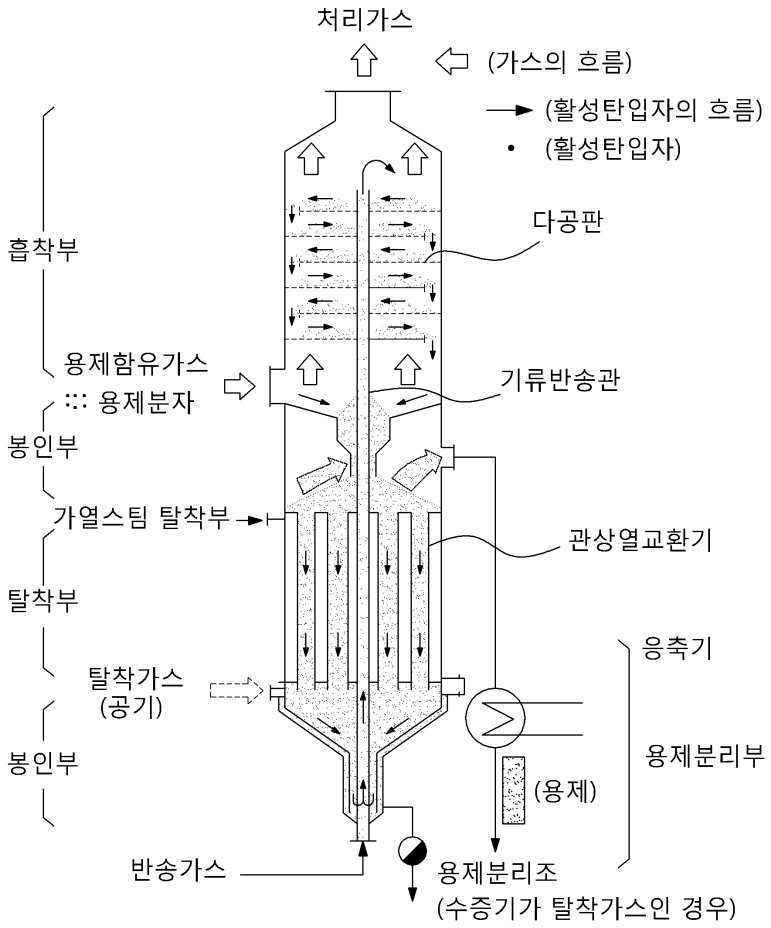
### 도면1



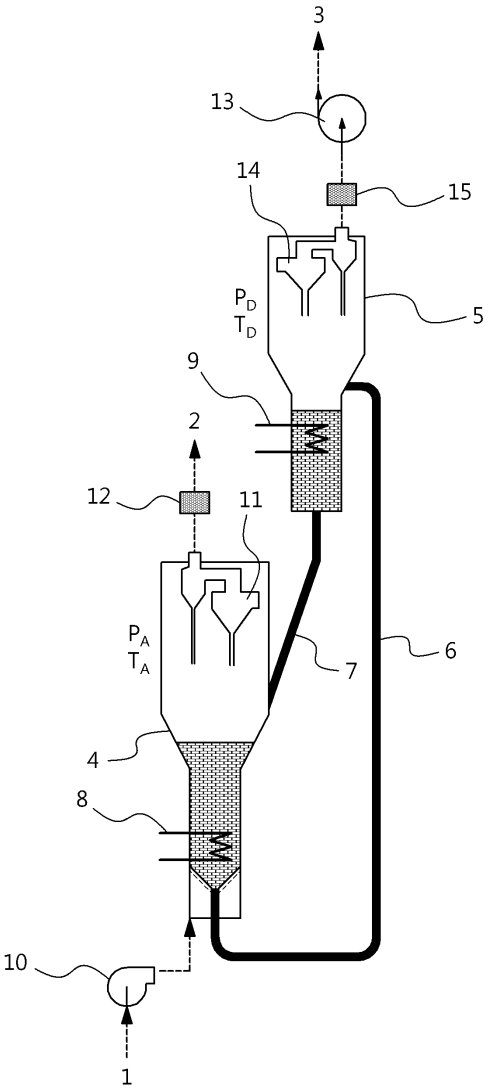
도면2


Pressurization
Adsorption
Blow-down
Desorption
P H
P L
Δr press
Δr ads
Δr bd
Δr des

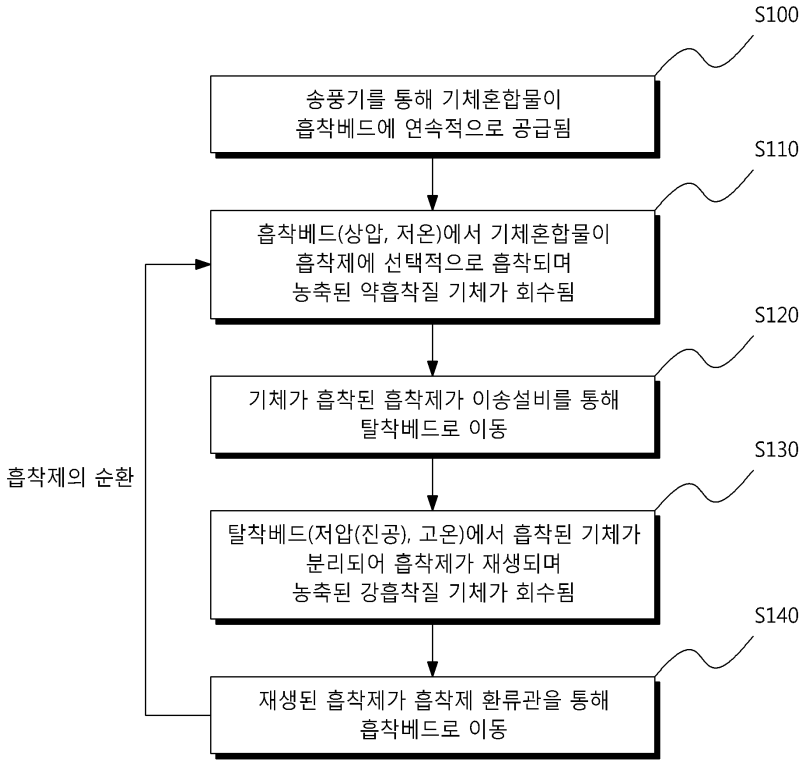
도면3


처리가스
(가스의 흐름)
(활성탄입자의 흐름)
(활성탄입자)
다공판
흡착부
용제함유가스
::: 용제분자
기류반송관
봉인부
가열스팀 탈착부
관상열교환기
탈착부
응축기
탈착가스
(공기)
봉인부
용제분리부
(용제)
반송가스
용제분리조
(수증기가 탈착가스인 경우)

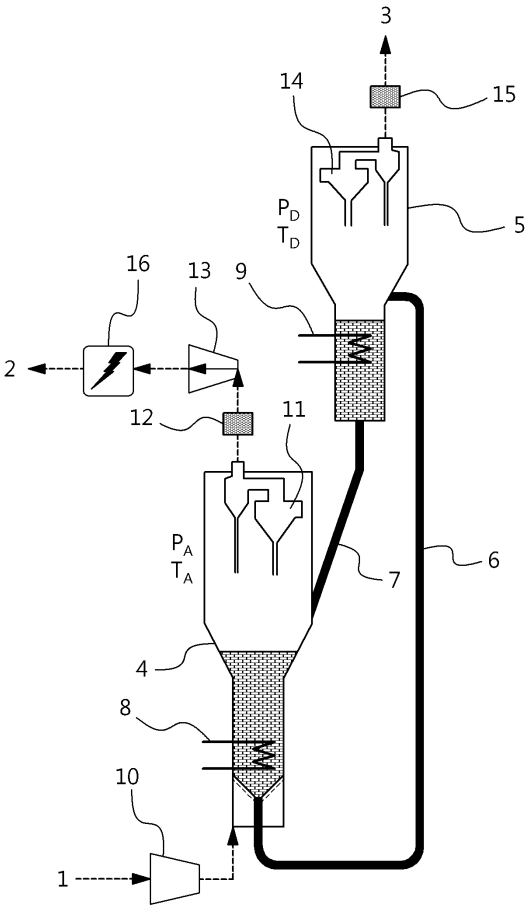
도면4



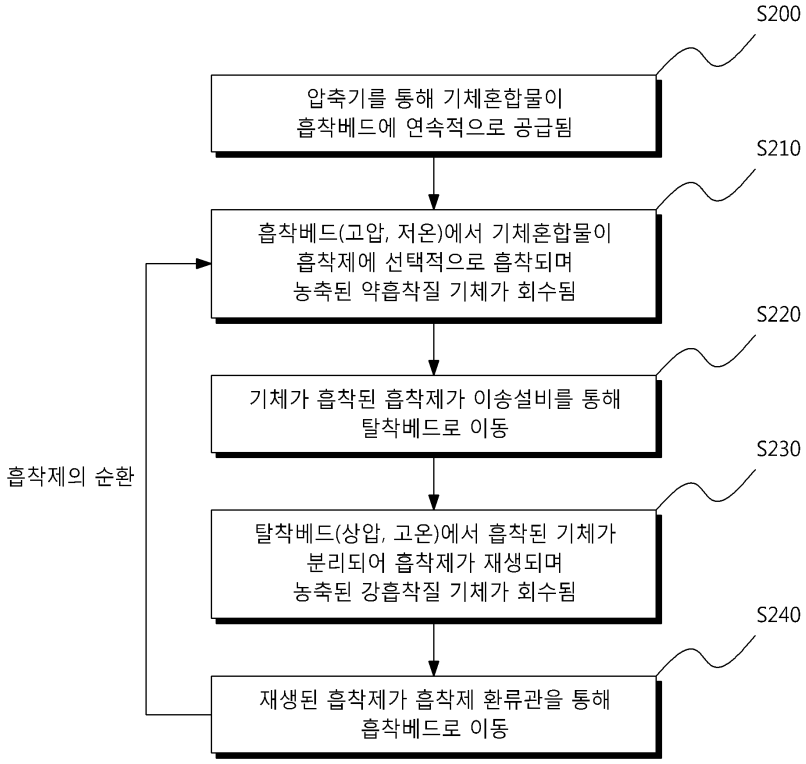
도면5


S100
송풍기를 통해 기체혼합물이
흡착베드에 연속적으로 공급됨
S110
흡착베드(상압, 저온)에서 기체혼합물이
흡착제에 선택적으로 흡착되며
농축된 약흡착질 기체가 회수됨
S120
기체가 흡착된 흡착제가 이송설비를 통해
탈착베드로 이동
S130
탈착베드(저압(진공), 고온)에서 흡착된 기체가
분리되어 흡착제가 재생되며
농축된 강흡착질 기체가 회수됨
S140
재생된 흡착제가 흡착제 환류관을 통해
흡착베드로 이동
흡착제의 순환

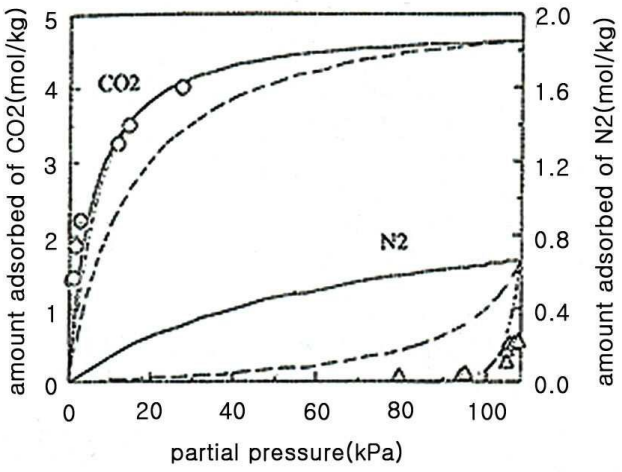
도면6



도면7

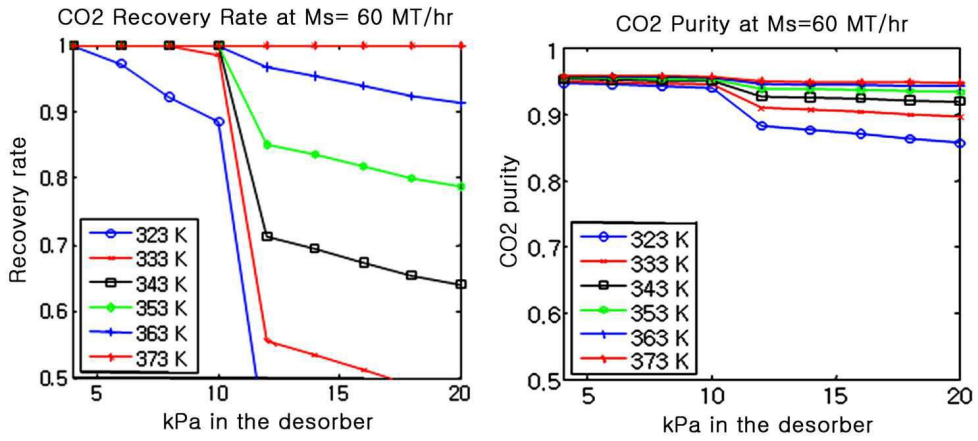



도면8




Binary adsorption equilibrium in $CO_2$-$N_2$ mixture: (15°C, 108.4 kPa) (○, △: experiment; ——: pure; ·····: IAST; - - - : Extended Langmuir)

도면9


CO2 Recovery Rate at Ms= 60 MT/hr
Recovery rate
kPa in the desorber
323 K
333 K
343 K
353 K
363 K
373 K
CO2 Purity at Ms=60 MT/hr
CO2 purity
kPa in the desorber
323 K
333 K
343 K
353 K
363 K
373 K

(a) (b)