

산소분리 PSA 사이클에 대한 연구

황유석, 서성섭
홍익대학교 화학공학과

A Study on PSA Cycles for Air Separation

You-Seok Hwang, Sung-Sup Suh
Dept. of Chem. Eng., Hongik Univ

서론

Pressure swing adsorption (PSA)은 적은 비용, 높은 효율과 뛰어난 기체 분리 성능을 가진 순환공정으로서 상업적으로 널리 이용되어져 왔으며 이 PSA공정 중에서 대표적인 것 중 하나가 공기를 원료로 사용하여 농축산소를 생산하는 공정이다[1]. 초기부터 널리 사용되던 4step-2bed 공정 이후 혼합가스의 분리성능을 향상시키기 위한 노력이 이어져 여러 발전된 공정들이 제안되고 개발되어져 왔다. Skarstrom사이클을 갖는 산소분리 PSA공정에서 압력비, 원료기체 및 세정기체속도의 영향이 조사되어진바 있다[2]. 그러나 지금까지 대부분의 연구는 주로 선택된 하나 혹은 두 개의 공정 중에서 파라미터들의 영향에 따른 분리 효과를 규명하는데 치중하였기 때문에 정해진 공정에 대한 이해에는 많은 도움을 주었으나 주어진 상황에서 기체혼합물의 분리를 위한 최적의 공정을 선택하는데 있어서 정확한 지침을 주지는 못하였다. 이성분혼합기체에서 서로 다른 공정사이클이 선형등온흡착식을 갖는 경우가 연구되어진바 있다[3].

최적의 공정의 선택에 있어서는 가능한 여러 가지 사이클을 갖는 PSA공정들의 분리성능을 동시에 비교하여야 한다. 이에 따라 본 연구에서는 물질전달을 linear driving force(LDF)이론으로 표현한 모델을 근거로 하여 4개의 공정을 전산모사를 통하여 비교 검토하였다. 사용 목적에 따라서 원하는 산소의 순도가 달라지게 되므로 적절한 공정의 선택과 조업조건 개선이 경제성을 높이는 데 중요하다. 본 연구 결과는 특정한 순도의 제품을 생산하기 위해서 효율적인 PSA공정을 선택하는데 도움이 되는 자료를 제공해 줄 수 있으리라 사료된다.

PSA공정 사이클

다음과 같은 4개의 사이클을 고려하였다.

- 공정1 (4step-2bed) FPZ→AD→CTBD→PG
- 공정2 (5step-2bed) AD I →AD II →CTBD→PG→PPZ →(ID)
- 공정3 (3step-3bed) AD→CTBD→PPZ
- 공정4 (3step-2bed) AD→CTBD→PPZ →(ID)

여기서

FPZ=Feed-Pressurization, PPZ=Product-Pressurization, AD=Adsorption, CTBD=Countercurrent Blowdown, PG=Purge, ID=Idling

Idling 단계는 연속적인 생산이 가능하기 위해 삽입되는 것으로서 흡착탑 안에서 아무런 변화가 없다고 가정하였다.

공정 모델식

PSA 공정을 전산모사하기 위한 모델을 세우기 위해서 공정의 분리성능에 영향이 미비한 조건들에 다음과 같은 가정을 세웠다.

- Mass transfer based on linear driving force between gas phase and adsorbed solid phase.
- Negligible axial and radial dispersion.
- Binary Langmuir adsorption between oxygen and nitrogen.
- Isothermal operation.
- Constant velocity.
- Negligible pressure drop.
- Ideal gas.
- Constant cross sectional area and porosity.

흡착탑 안에서 시간과 위치에 따른 기상과 흡착상의 농도변화를 식으로 표현해 주고 A,B 각 성분의 binary Langmuir isotherm과 LDF 모델에 의한 물질전달 속도식을 무차원으로 표현하면 아래와 같다.

$$\frac{\partial(Py)}{\partial\tau} + \frac{\partial(UPy)}{\partial Z} + \frac{\partial Q_A}{\partial\tau} = 0$$

$$\frac{\partial P}{\partial\tau} + \frac{\partial(UP)}{\partial Z} + \frac{\partial Q_A}{\partial\tau} + \frac{\partial Q_B}{\partial\tau} = 0$$

$$Q_A^* = \frac{\phi_A Py}{1 + \xi_A Py + \xi_B P(1-y)}$$

$$Q_B^* = \frac{\phi_B P(1-y)}{1 + \xi_A Py + \xi_B P(1-y)}$$

$$\frac{\partial Q_A}{\partial\tau} = \lambda_A (Q_A^* - Q_A)$$

$$\frac{\partial Q_B}{\partial\tau} = \lambda_B (Q_B^* - Q_B)$$

위와 같이 무차원변수로 표현되는 편미분방정식들을 cell 모델을 사용하여 상미분방정식으로 전환시킨 후 전산모사를 수행하였다.

전산모사결과

생성물로 가압시키는 단계와 세정단계가 포함되는 공정에서는 흡착단계에서 빠져 나오는 생성물이 저압의 다른 탑으로 환류시켜야 하는 기체의 양보다 적은 경우에 원천적으로 조업이 불가능했다. 조업이 가능한 이러한 범위를 조사한 결

과 조사한 정해진 압력 하에서 최소의 원료기체속도가 존재하였다.

Fig.1은 공정1에서 압력비를 5로 고정시킨 상태에서 세정기체속도와 원료기체속도의 비인 pfratio가 변할 때 순도와 회수율과의 관계를 나타낸 것이다. 일정한 pfratio를 유지할 때에 생산해 낼 수 있는 순도의 한계가 존재하였으며 pfratio가 증가할수록 순도는 증가하면서 회수율은 감소하는 경향을 보였다. 순도 95% 이상의 생산은 pfratio 0.4이상에서 가능하였다.

Fig.2는 공정3,4에 대하여 압력비가 3에서 10까지 증가할 때 순도와 회수율이 어떻게 변해가는지 보여준다. 공정3,4에는 세정단계가 포함되지 않으므로 pfratio는 고려되지 않는다. 압력비가 3에서 5로 올라갈 때는 회수율이 평균적으로 0.1정도 뚜렷하게 증가하였지만 5에서 8로 증가할 때에는 증가하는 정도가 크게 둔화되었다. 압력이 10으로 증가하여도 회수율의 증가는 더 이상 거의 나타나지 않았다. 따라서 압력을 높임으로 인한 성능의 향상에는 한계가 있음을 알 수 있다. 이러한 경향은 다른 공정에서도 마찬가지로 나타났다.

Fig.3에서는 공정1,2,3이 압력비 5인 경우에 대해서 동시에 비교되고 있다. 공정2에서는 저순도의 산소만이 생산 가능한 것으로 나타나고 있다. 그러나 일단 산소의 생산이 가능한 조업상태에서는 같은 순도를 생산하는 다른 공정들에 비하여 회수율이 가장 높았다. 공정1은 저순도에서는 공정3보다 우월하였으나 산소의 순도를 높게 유지하기 위해서 많은 세정기체를 사용해야 하는 문제 때문에 고순도로 갈수록 세정단계를 사용하지 않는 공정3이 유리해졌다.

산소의 순도와 생산성 사이 관계는 Fig4에 보여진다. 회수율의 경우와 마찬가지로 공정2가 조업될 수 있는 범위 내에서는 다른 공정들보다 높은 생산성을 보였다. 원료기체로 가압을 하는 공정1은 생성물로 가압을 하는 공정3,4보다 저농도에서 중간 농도까지 생산성이 높게 나오는 것이 회수율이 높게 나오는 것보다 더 뚜렷하였다. 공정3,4는 기본적인 사이클은 같으나 탑의 개수가 더 많은 공정3이 흡착제 단위무게당 생산하는 양이 더 많다.

결론

본 연구에서 비교된 4개의 공정을 사용하여 공기로부터 산소분리를 위한 PSA를 수행할 때 다음과 같은 선택 지침을 얻을 수 있었다. 공기 중의 산소의 농도를 조금 넘는 저순도의 산소에서 중간 순도까지는 공정2가 조업에서 비교 우위에 있으며 공정2의 조업이 불가능해지는 고순도에서는 공정3,4에서 더 높은 생산성과 회수율을 얻는 조업을 행할 수 있다. 조업압력은 어느 공정에서나 5기압 이상으로 증가시키는 것이 회수율 향상에 별 도움이 되지 못하여 최적의 압력은 공정 사이클 형태와 무관하게 거의 일정하게 존재하는 것으로 드러났다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단의 핵심전문연구과제(KOSEF 941-1100-023-2) 지원으로 수행되었으므로 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Yang, R.T.: "Gas Separation by Adsorption Processes", Butterworths, Boston (1987)
2. S.-S. Suh and C.-B. Shin, J. of KICChE., 32(3), 414 (1994)
3. H.-S. Shin, Adsorption, 1(4), 321 (1995)

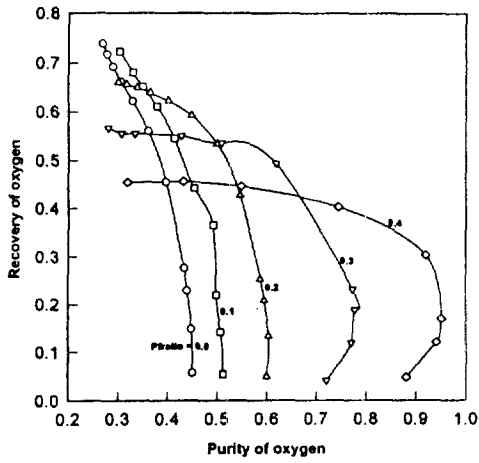


Fig. 1. Recovery vs. purity of oxygen for process1 at various pfratios

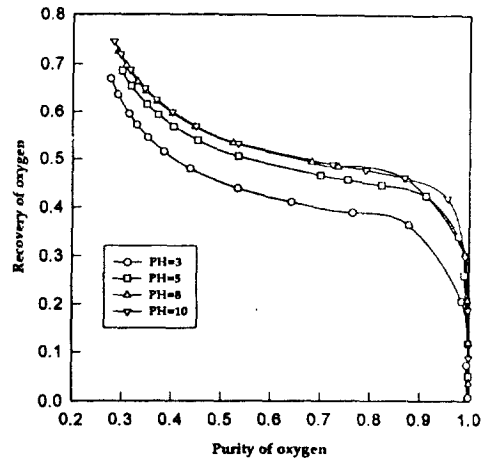


Fig. 2. Recovery vs. purity of oxygen for process3 at various pressure ratios

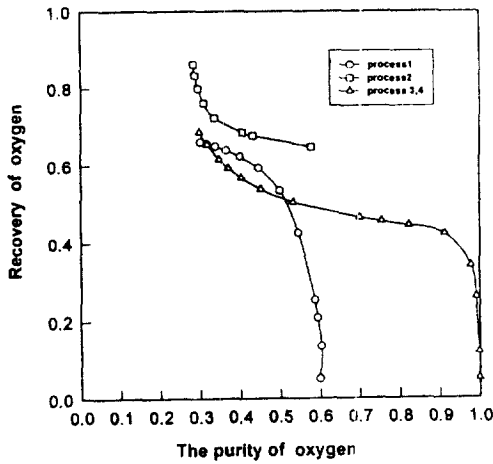


Fig. 3. Recovery vs. purity of oxygen for various processes

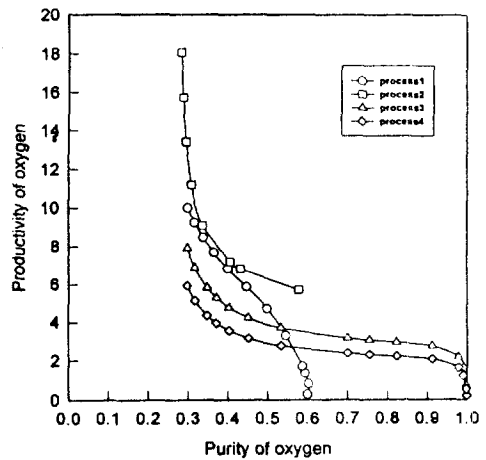


Fig. 4. Productivity vs. purity of oxygen for various processes