

## PSA 공정을 이용한 질소 분리에 관한 연구

이기범, 윤여일<sup>1</sup>, 김성현<sup>\*1</sup>  
 고려대학교 공과대학 환경시스템공학과  
 고려대학교 공과대학 화공생명공학과<sup>1</sup>  
 (kimsh@korea.ac.kr<sup>\*</sup>)

Experimental and Theoretical study of N<sub>2</sub>  
 separation using a PSA process

Ki Bum Lee, Yeo Il Yoon<sup>1</sup>, Sung Hyun Kim<sup>\*1</sup>  
 Dept. of Environmental System Eng., Korea University  
 Dept. of Chemical and Biological Eng., Korea University<sup>1</sup>  
 (kimsh@korea.ac.kr<sup>\*</sup>)

서론

Pressure Swing Adsorption(PSA) 공정은 낮은 비용과 높은 효율, 공정의 유연성, 선택도가 높은 기체 분리 방법으로서 공기 건조, 수소 정제, 화학 플랜트에서 배출되는 다양한 탄화수소 기체의 분리 등에 널리 이용되고 있다. 흡착제로는 제올라이트, 탄소 분자체, 활성탄 등이 주로 사용되며 각각의 흡착제에 따른 기체의 흡착성능이 다르기 때문에 최근에는 각 혼합 기체를 선택적으로 흡착시켜 효율을 높일 수 있도록 흡착제를 다중 충전 하는 방법을 널리 이용하고 있다. 또한 PSA 공정은 다양한 공정의 변형이 가능하여 가압, 흡착, 감압, 탈착의 기본적인 4단계에 공정의 효율을 높이기 위한 여러 조업단계가 추가로 개발되어 이용되고 있다. 흡착질이 고상의 흡착제에 달라붙는 현상인 흡착과 압력에 따라 흡착되는 흡착질의 양이 변하는 물리적 특성을 이용하여 기체를 분리하는 Pressure Swing Adsorption(PSA)공정은 최근에 널리 이용되는 에너지 절약형 산업이며 환경 친화적 산업이라 할 수 있다. 상업적인 실례로는 다탑 PSA공정과 단탑 RPSA공정이 등장하고 있다. 다탑 PSA공정에 비해 단탑 RPSA공정은 튜브나 밸브의 연결이 간단하며 각 단계의 시간이 매우 짧고 같은 순도와 회수율의 결과에서 높은 생산성을 갖는다. 본 연구는 공기로부터 PSA 공정을 이용하여 연속적으로 질소를 분리해내는 것을 목적으로 하며, 압력과 유량의 변화에 따라 통과시간의 변화를 볼 수 있었다.

이론

공기로부터 질소와 산소를 분리하는 것은 산소와 질소의 흡착속도의 차이와 분자 크기의 차이를 이용하여 분리하는 것이다. 산소의 확산속도는 질소의 확산속도보다 빠르고 산소와 질소의 분자는 산소가 3.46Å, 질소가 3.64Å로 산소가 질소보다 적은 분자 크기를 가지고 있다. 따라서 CMS의 세공의 크기가 3.46Å과 3.64Å사이의 값을 가지게 되면 흡착속도의 차이와 분자크기의 차이에 의하여 공기로부터 산소만을 흡착하게 되고 이로

부터 산소와 질소를 분리해 낼 수 있게 된다.

산소와 질소의 CMS 내에서의 확산도는 기체의 확산을 초기 수초간의 macropore로의 확산과 그 뒤의 micropore로의 확산으로 나눈 dual diffusion model에 의하여 구하였다.

$$\frac{m_t}{m_\infty} = 1 - \frac{18}{\beta + 3\alpha} \sum_{m=1}^{\infty} \sum_{n=1}^{\infty} \left( \frac{n^2 \pi^2}{p_{n,m}^4} \right) \times \frac{\exp\left[-p_{n,m}^2 D_c t / r^2\right]}{\left\{ \alpha + \frac{\beta}{2} \left[ 1 + \frac{\cot p_{n,m}}{p_{n,m}} (p_{n,m} \cot p_{n,m} - 1) \right] \right\}}$$

위 식으로부터 CMS내로의 산소의 확산도는 짧은 시간동안의  $m_t/m_\infty$ 와  $\sqrt{t}$ 를 plot하여 얻어진 그래프의 기울기  $[6/(1+3\alpha/\beta)]\sqrt{D/\pi r^2}$ 로부터 얻어지고 질소의 확산도는 긴 시간 동안의  $\ln[1-m_t/m_\infty]$ 와  $t$ 를 plot한 그래프의 기울기  $-\pi^2 D/r^2$ 로부터 얻어질 수 있다. 시료의 기체 분리능력, selectivity는 위 그래프로부터 구한 산소와 질소의 확산도의 비로부터 구하였다.

## 실험

### 가. 탄화실험

본 연구에서는 베트남산 야자로부터 야자각을 분리하여 110°C의 drying oven에 넣어 수분을 완전히 제거한 후 해머를 사용하여 잘게 부순후 tublar furnace에 넣고 질소를 일정 유량으로 30분간 purging 시켜서 무산소 상태로 만들고 탄화를 시작하였다. 탄화를 진행시키는 동안에도 질소를 계속 일정 유량purging 시켜 탄화되는 동안에 야자각으로부터 배출되는 기체를 방출하였다. 탄화시 승온속도는 5°C/min로 고정하였으며 야자각의 탄화에 가장 큰 영향을 주는 것으로 알려진 온도와 시간을 변화시키면서 탄화를 진행하였다. 탄화에 사용된 탄화 반응기를 Figure 1에 나타내었다.

### 나. PSA 파과실험

본 실험장치는 압축공기를 일정한 유량으로 공급할 수 있도록 해주는 공급 장치부분과 흡착현상이 발생하는 흡착탑 및 valve 조작부분 그리고 기체생성물의 분석 및 data관리가 이루어지는 분석기 부분으로 구성되어 있다. 우선 공급 장치 부분의 유속은 MFC(mass flow controller)를 통하여 일정한 유량으로 흡착탑 으로 공급되도록 하였다. 흡착탑의 I.D. 1cm × H 120cm 탑을 중심으로 밸브 조작을 하기 위한 valve 및 장치들이 설치되었다. 얻어진 질소의 순도는 O<sub>2</sub> 분석기를 사용하여 분석하였다.

PSA 실험은 다음과 같이 진행되었다.

먼저 낮은 압력으로 반응기 안에 있던 불순물을 제거 한 후, 실제 실험에 맞는 압력으로 가압하여 반응기내의 압력을 원하는 압력으로 유지 한 후에, 압축공기를 가압하여 공기 중에서 질소를 분리해 내었다. 이 과정을 반복하여 계속적으로 질소를 분리해 내었다.

본 실험은 압력 3.7atm, 온도 320.15K로 유지한 후에, 유속을 2.51l/min, 2l/min, 1.8l/min으로 변화시키면서 파과시간의 변화를 보았다. 또한 실험에 사용된 PSA반응기를 Figure 2에 나타내었다.

## 실험결과 및 고찰

탄소 분자체를 흡착제로 사용하는 PSA에 의하여 공기 중에서 99.99%이상 고순도 질소와 99.9%의 질소를 얻어내는 실험을 행하였다. 현재 대부분의 질소 PSA는 탄소분자체를 사용하는 2탑식 PSA로 되어 있으나 흡착제 입수면과 제품질의 순도, 그리고 장치 scale-up등을 고려하여 국내에서 실용화할 수 있는 대상으로 탄소 분자체를 흡착제로 사용하여 고순도 질소 PSA 장치를 개발 하는 것을 목표로 하였다.

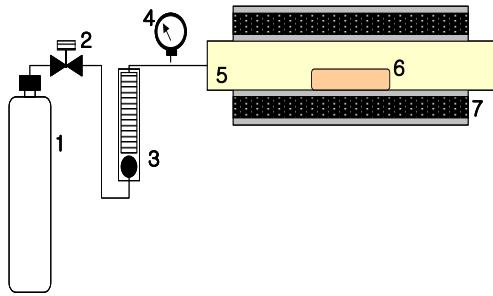
Figure 3, 4, 5에 3.7atm의 압력을 유지하면서 각각 2.5l/min, 2l/min, 1.8l/min로 유속을 다르게 하여 실험한 파과곡선을 나타내었다. 유속이 2.5l/min에서는 10초동안 99.99%의 질소가 20초동안 99.9%의 질소가 얻어졌고, 유속이 2l/min에서는 30초동안 99.99%의 질소가 얻어졌고 유속이 더 낮은 1.8l/min에서는 45초동안 99.99%가 얻어졌고 310초동안 99.9%의 질소가 얻어졌다. 즉 유속이 빠를수록 파과시간이 짧고, 유속이 늦을수록 파과시간이 증가됨을 볼 수 있었다. 또한 산소가 모두 CMS에 흡착되어서 밖으로 분출되기 시작하면 30초 이내에 산소 농도가 90%에 이르는 것을 보여주었다. 이처럼 유속이 빠를수록 파과시간이 짧게 나오는 이유는 그만큼 PSA 공정으로 공급되는 Feed량이 많아졌기 때문이라고 생각된다.

## 감사

본 연구는 유변공정연구센터(한국과학재단 ERC)의 연구지원에 의해 수행되었으며 이에 깊은 감사드립니다.

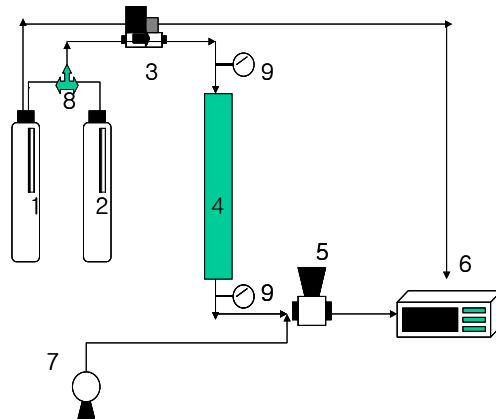
## Reference

1. Ruthven,D.M., Raghavan,N.S. and Hassan,M.M. : Chemical Engineering Science, 41,1325(1986)
2. D. M. Ruthven, Shamsuzzaman Faroop and K. S. Knaebel : "Pressure Swing Adsorption " VCH Publishers, Inc. 1994



- 1. 질소
- 2. 유량제어밸브
- 3. 유량계
- 4. 압력계
- 5. 관형반응기
- 6. CMS 제조 용기
- 7. 기질토

Figure 1. Carbinization Reactor



- 1. Nitrogen bomb
- 2. Air bomb
- 3. MFC
- 4. Reactor
- 5. BPR
- 6. O<sub>2</sub> analyzer
- 7. Vacuum pump
- 8. 3way valve
- 9. Pressure gauge

Figure 2. PSA reactor

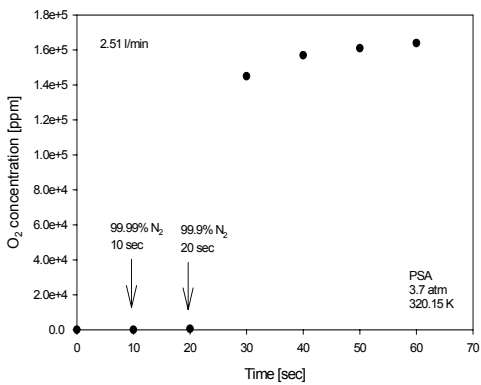


Figure 3. The adsorption isotherm at 2.51l/min

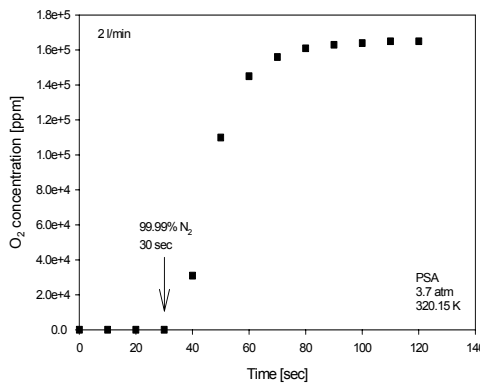


Figure 4. he adsorption isotherm at 2l/min

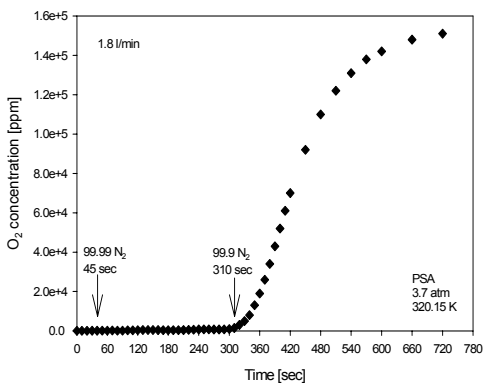


Figure 5. The adsorption isotherm at 1.8l/min