

PSA 공정에서 압력비, 원료기체 및 세정기체 속도의 영향

서성섭[†] · 신치범^{*}

홍익대학교 공과대학 화학공학과
*아주대학교 공과대학 화학공학과
(1993년 11월 16일 접수, 1994년 2월 23일 채택)

Effects of Pressure Ratio, Feed Rate, and Purge Rate on PSA Performance

Sung-Sup Suh[†] and Chee Burm Shin^{*}

Department of Chemical Engineering, Hongik University
*Department of Chemical Engineering, Ajou University
(Received 16 November 1993; accepted 23 February 1994)

요 약

공기로부터 산소를 분리 및 농축시키는 PSA 공정을 대상으로 분리성능에 대한 평가를 수치해석에 의해 순도, 회수율, 생산성 세 가지 측면에서 조사하였다. 원료기체 속도가 고정되어 있을 때 얻을 수 있는 최대의 순도가 존재하였으며 기체 속도와 압력비가 큰 경우에 세정기체량과 원료기체량의 비의 증가에 따라 순도가 증가하다가 감소하였다. 압력이 일정한 상태에서는 회수율 대 순도를 나타내는 평면상에서 조업이 가능한 영역이 있고 불가능한 영역이 있음이 보여졌다. 즉 일정한 순도에 대해서 얻을 수 있는 최대의 회수율이 있으며 그 값을 구할 수 있는 그래프를 제시하였다. 주어진 순도에서 생산성이 최대로 되는 지점이 존재하였으며 그 때의 원료기체 속도와 세정기체 속도는 회수율이 최대로 되는 조건과는 다르게 나타났다. 회수율은 압력비가 5 이상으로 증가하여도 거의 변화가 없었으나 생산성은 늘어나는 것으로 보여졌다.

Abstract—Pressure swing adsorption process for oxygen production from air was studied by numerical simulation to estimate product purity, recovery, and productivity. At a fixed feed rate, maximum purity exists. In case of large feed velocity and pressure ratio, purity increases, then decreases as purge-to-feed ratio increases. Feasible region could be found in a figure showing recovery versus purity with fixed pressure ratio. From this figure, maximum recovery could be obtained for a given purity. Maximum productivity for a given purity was obtained at different operating conditions. As pressure ratio increases above 5, recovery hardly changes and productivity increases considerably.

1. 서 론

기체 혼합물을 분리하거나 특정 성분들을 제거시켜 기체를 정제하는데 사용되는 공정인 pressure swing

adsorption(PSA)은 공기 건조, 산소 농축, 수소 정제 등의 분야에서 산업적으로 사용되고 있다. PSA 공정은 또 다른 기체 분리 방법인 냉동공정이나 흡수공정에 비해 유리한 점과 불리한 점이 있으나 사용 목적에 따라 경쟁적이 되거나 더 우수해 질 수 있다. 특히 적은 규모의 생산에서는 PSA가 더 경제적인 경우가 많다. 새

[†]Formerly Senior Research Scientist, Korea Institute of Science and Technology

로운 흡착제들과 조업방법들이 개발되어짐에 따라 경제성도 더욱 좋아지고 응용성도 넓어지고 있다. 초기의 PSA 공정은 '60년대 초반에 시작이 되었지만 아직까지도 증류나 추출공정만큼 확립이 잘 되었다고 볼 수 없다. 기체를 필요로 하는 산업체가 계속 늘어나고 있으며, 기체를 직접 생산하려는 필요성이 크게 대두됨에 따라 PSA 기술 발전에 대한 관심이 계속 높아지고 있다. 전세계적으로 상당히 많은 특허들이 해마다 출원되고 있으며 PSA 공정에 대한 review 문헌들이 많이 나와 있다[1-6]. PSA 공정에서 많이 사용되고 있는 흡착제는 합성 제올라이트, 활성탄, 실리카 젤 등이며 대표적인 응용분야는 공기로부터 산소의 분리 또는 질소의 분리, 수소 정제, 공기 건조, normal과 isoparaffins의 분리 등이다. 전세계적으로 가장 많이 보급되어 있는 것은 적은 규모로 적당한 순도를 갖는 산소를 생산하는 공정이며 중간정도의 규모까지는 냉동 공정과 경쟁이 된다. 한편 가장 큰 규모로 조업이 되고 있는 것은 고순도 수소를 제조하는 공정이다.

PSA 공정은 여러 개의 스텝들이 한 사이클을 구성하고 있으며 각 스텝마다 여러 개의 독립적인 또는 상호 의존적인 조업 변수들을 갖고 있다. 또한 흡착탑의 갯수를 임의로 조절할 수 있으며 흡착탑의 연결 방법 및 운전 방법들도 다양하게 변화되어 질 수 있다. 이와 같이 PSA 공정에 영향을 주는 조업 변수들이 서로 결합되면서 기하 급수적으로 늘어나게 되면 조업변수들의 변화에 따른 공정개선방향을 정확하게 파악하기 힘들어진다. 실용적인 측면에서 중요한 분리성능인 제품의 순도(purity), 회수율(recovery) 및 생산성(productivity)을 동시에 고려하여 조업변수 영향을 분석한 연구가 아직까지는 미흡한 실정이다. 회수율은 특정성분에 대하여 제품으로 얻어지는 양과 흡착탑으로 공급되는 양의 비를 나타내고 생산성은 단위 시간당 단위 흡착제 무게당 생산되어 지는 양을 나타낸다. 일반적으로 순도는 생산되는 기체의 사용 목적에 따라 미리 정해 지게 된다. 일정한 순도의 기체를 생산할 때에는 회수율과 생산성이 달라짐에 따라 제품 생산원가 즉 경제성이 달라지게 된다. 회수율이 클수록 들어간 기체가 제품으로서 많이 회수되므로 버려지는 원료의 양이 줄어들게 되어 경제성이 높아지며, 생산성이 클수록 단위 흡착제 무게당 생산되는 제품의 양이 많으므로 같은 양의 제품을 생산하기 위해 적은 무게의 흡착제, 작은 흡착탑을 사용할 수 있게 되어 경제성이 높아지게 된다.

Molecular sieve 흡착제를 이용한 공기분리 PSA 공정에 관한 논문들중에서 Fernandez와 Kenney[7]는 한 개의 흡착탑에서 3개의 스텝으로 조업되는 PSA 공정의 모델링을 수행하였고, Kayser와 Knaebel[8]은 2개의

흡착탑에서 4개의 스텝으로 조업되는 PSA 공정의 회수율을 평형이론에 의한 계산 및 실험에 의해서 구했다. Chihara 등[9]은 2개의 흡착탑에서 3개의 스텝으로 조업되는 공정을 다루었다. 본 연구에서는 공기로부터 산소를 농축하기 위한 PSA 공정이 pressurization-feed-blowdown-purge 사이클을 갖고 2개의 흡착탑에서 운전되어 질 때 압력비, 원료기체 속도, 세정기체와 원료기체의 몰비가 제품의 순도, 회수율 및 생산성에 미치는 영향을 전산모사를 통하여 조사하였다.

2. PSA 공정의 모델링

대부분의 PSA 공정이 흡착평형 상태에서의 선택도를 바탕으로 하고 있고 equilibrium theory를 이용해 모델링할 수 있다[10-12]. 이 경우에는 PSA 공정의 조업 조건, 분리능 등 수학적 표현이 가능하다. 그러나 공정의 여러 가지 실제적인 특성을 반영하기 위해선 dynamic model을 사용해야 하고 이 경우는 수치해석에 의해서 해를 구할 수 있다. 본 연구에서는 물질전달의 영향을 표현해 주기 위하여 linear driving force(LDF) 모델을 사용하였으며 공정 모사를 위하여 다음의 가정들을 바탕으로 하였다.

- 산소와 질소는 binary Langmuir adsorption을 따름.
- 아르곤은 산소와 흡착특성이 같아 분리되지 않고 산소 속에 포함됨.
- 기상과 흡착된 고상 사이의 물질전달은 linear driving force에 의한.
- 축 방향과 반경 방향의 분산은 무시됨.
- 등은 조업임.
- 흡착탑내의 압력강하는 무시됨.
- 단면적과 공극율이 일정함.
- 이상기체임.

강하게 흡착하는 성분인 질소를 A로, 약하게 흡착하는 성분인 산소를 B로 표시할 때 흡착탑내에서 A와 A+B(=N)의 물질수지식은 다음과 같다.

$$\varepsilon \frac{\partial C_A}{\partial t} + \varepsilon \frac{\partial(vC_A)}{\partial z} + (1-\varepsilon) \frac{\partial n_A}{\partial t} = 0 \quad (1)$$

$$\varepsilon \frac{\partial C_N}{\partial t} + \varepsilon \frac{\partial(vC_N)}{\partial z} + (1-\varepsilon) \frac{\partial n_N}{\partial t} = 0 \quad (2)$$

C는 기상의 농도, n은 흡착제 단위 부피당 흡착한 몰수, t는 시간, z는 흡착탑내 위치, ε는 흡착탑내 공극율, v는 탑 내부에서의 기체의 속도이다. 위의 물질수지식들을 기체의 전체 압력 p, 질소의 몰분율 y, 흡착제 단위 무게당 흡착하는 기체의 몰수 q로 바꾸어 표현하면 다음의

식들이 된다.

$$\frac{\partial(py)}{\partial t} + \frac{\partial(vpy)}{\partial z} + \left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon}\right) \rho_p R_g T \frac{\partial q_A}{\partial t} = 0 \quad (3)$$

$$\frac{\partial p}{\partial t} + \frac{\partial(vp)}{\partial z} + \left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon}\right) \rho_p R_g T \left(\frac{\partial q_A}{\partial t} + \frac{\partial q_B}{\partial t}\right) = 0 \quad (4)$$

여기서 ρ_p 는 고체의 밀도, R_g 는 기체상수, T 는 절대 온도이다. A, B 각 성분의 흡착속도가 LDF식을 따르며, 등은 흡착식이 binary Langmuir isotherm을 따른다면,

$$\frac{\partial q_A}{\partial t} = k_A(q_A^* - q_A) \quad (5)$$

$$\frac{\partial q_B}{\partial t} = k_B(q_B^* - q_B) \quad (6)$$

$$q_A^* = \frac{K_A py}{1 + b_A py + b_B p(1-y)} \quad (7)$$

$$q_B^* = \frac{K_B py}{1 + b_A py + b_B p(1-y)} \quad (8)$$

윗 식들은 아래와 같은 무차원 식들로 변형되어 질 수 있다.

$$\frac{\partial(Py)}{\partial \tau} + \frac{\partial(UPy)}{\partial \zeta} + \frac{\partial Q_A}{\partial \tau} = 0 \quad (9)$$

$$\frac{\partial P}{\partial \tau} + \frac{\partial(UP)}{\partial \zeta} + \frac{\partial Q_A}{\partial \tau} + \frac{\partial Q_B}{\partial \tau} = 0 \quad (10)$$

$$\frac{\partial Q_A}{\partial \tau} = \lambda_A(Q_A^* - Q_A) \quad (11)$$

$$\frac{\partial Q_B}{\partial \tau} = \lambda_B(Q_B^* - Q_B) \quad (12)$$

$$Q_A^* = \frac{\psi_A Py}{1 + \xi_A Py + \xi_B P(1-y)} \quad (13)$$

$$Q_B^* = \frac{\psi_B Py}{1 + \xi_A Py + \xi_B P(1-y)} \quad (14)$$

여기서

$$P = \frac{p}{p_0}, \quad \zeta = \frac{z}{L}, \quad U = \frac{vt_0}{L}, \quad \tau = \frac{t}{t_0},$$

$$Q_A = \frac{q_A}{p_0} \left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \right) \rho_p R_g T,$$

$$Q_B = \frac{q_B}{p_0} \left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \right) \rho_p R_g T,$$

$$\lambda_A = k_A t_0, \quad \lambda_B = k_B t_0,$$

$$\psi_A = K_A \left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \right) \rho_p R_g T,$$

$$\psi_B = K_B \left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \right) \rho_p R_g T,$$

$$\xi_A = p_0 b_A, \quad \xi_B = p_0 b_B.$$

위의 편미분 방정식들을 cell model에 의해 초기치 문제의 상미분 방정식으로 변환시킨 후에 풀었다. Cell model은 PSA 공정 모사에 이용되는 모델중 하나이다[2, 9, 13, 14].

조업은 아래와 같은 Skarstrom cycle이 두 개의 흡착탑에서 일어나는 경우를 대상으로 하였다.

- Step 1: Pressurization step with feed.
- Step 2: Feed step or adsorption step at high pressure.
- Step 3: Countercurrent blowdown step.
- Step 4: Purge step at low pressure.

Step 1과 step 2 때 입구로 들어오는 기체는 압축 공기이며 step 2에서 나오는 고압의 농축 산소 생성물은 일정한 purge-to-feed ratio 만큼 step 4에 있는 낮은 압력의 탑으로 순환시켜 보내어져 세정기체로 사용되게 한다. 따라서 세정단계에 있는 탑 입구의 기체 조성은 흡착단계에 있는 탑 출구의 기체 조성고 같게 놓았다. Pressurization과 blowdown 때의 압력은 시간에 따라 선형적으로 변한다고 가정하였으며 무차원 시간으로 표현된 한 사이클 시간은 4로 하였고 각 스텝의 시간은 1로 하였다. 이 때 기준 시간인 t_0 는 1 min로 취하였고 각 스텝의 시간도 일반적인 산소분리 PSA 공정에서 취해지는 범위내의 값인 1 min로 하였다. 초기에는 흡착탑내에 원료공기로 차 있는 상태에서 계산을 시작하였다. 사이클 수가 증가하여도 각 스텝마다 나오는 기체의 양과 조성이 변화하지 않을 때, 즉 cyclic steady state에 도달할 때까지 계산을 수행하였다. Cyclic steady state에 도달한 뒤 한 사이클당 들어간 각 성분 기체의 양과 나온 각 성분 기체의 양을 계산하여 비교한 결과 물질수지가 잘 성립함을 알 수 있었다.

등은 흡착식에서 molecular sieve 5A에 대한 질소와 산소의 흡착 상수들인 K_A , K_B , b_A 및 b_B 는 각각 3.8×10^{-4} (mol/g atm), 1.21×10^{-4} (mol/g atm), 0.180 (atm $^{-1}$) 및 4.36×10^{-2} (atm $^{-1}$)을 사용하였으며 linear driving force 식에서 질소와 산소의 물질전달계수인 k_A 와 k_B 는 각각 1.44 (sec $^{-1}$)과 3.98 (sec $^{-1}$)을 사용하였다[9, 15]. 기준 압력인 p_0 는 1 atm으로 하였고 흡착탑내 공극율 ε 는 0.5로 하였으며 흡착제의 밀도는 1.6 (g/cm 3)으로 하였다.

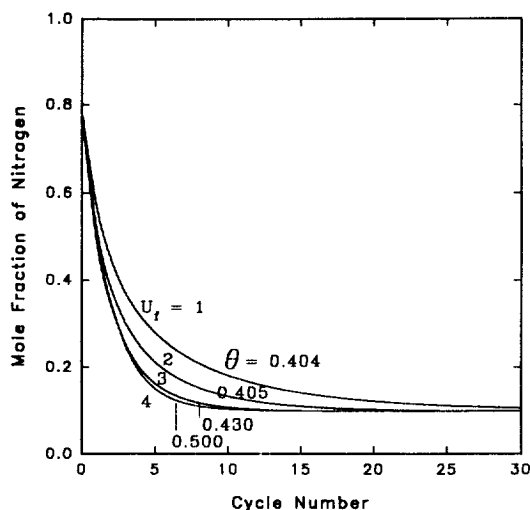


Fig. 1. Effects of feed velocity on cycle number to reach cyclic steady state.

$P_H=3$, $P_L=1$

이에 따라 무차원 상수 값들은 $\psi_A=14.87$, $\psi_B=4.73$, $\xi_A=0.180$, $\xi_B=0.0436$, $\lambda_A=86.4$, $\lambda_B=238.8$ 로 되었다. Molecular sieve 5A에서 아르곤과 산소의 흡착능이 거의 같기 때문에 아르곤은 산소로부터 분리되지 않고 농축 산소 제품속에 함께 포함되는 것으로 간주하였다.

U_f 는 feed step에서 흡착탑으로 들어가는 원료기체 속도가 무차원화 된 것이고 U_s 는 낮은 압력의 탑으로 들어가는 세정기체 속도가 무차원화 된 것이다. θ 는 purge-to-feed ratio로서 세정기체의 양과 feed step도중 원료로 공급되는 기체의 양의 몰비이며, 따라서 $\theta = U_s \times P_L / (U_f \times P_H)$ 가 된다. 회수율은 들어간 공기 속에 포함된 산소에 대하여 제품으로 나오는 기체 속에 포함된 순수한 산소의 회수율이다. 생산성도 무차원화시켜 표현하였으며 출구에서의 $P \times U \times (1-y)$ 를 τ 에 대해 적분하여 계산하였다.

3. 전산 모사 결과 및 토의

3-1. Cyclic steady state에 도달하는 속도

첫 사이클이 시작되기 직전에 흡착탑 안에는 원료기체인 공기로 포화되어 있는 상태에서 계산이 시작되어 시간이 지남에 따라 출구의 질소 농도는 차차 감소하여 어느 정도의 사이클이 반복된 후에는 더 이상 변화하지 않는 상태, 즉 cyclic steady state에 도달한다. 이러한 cyclic steady state에 도달하는데 걸리는 시간은 조업 조건에 따라 달라지게 된다. Fig. 1과 2에 보여지는 것들은 목적으로 하는 산소의 순도가 약 90%인 경우들

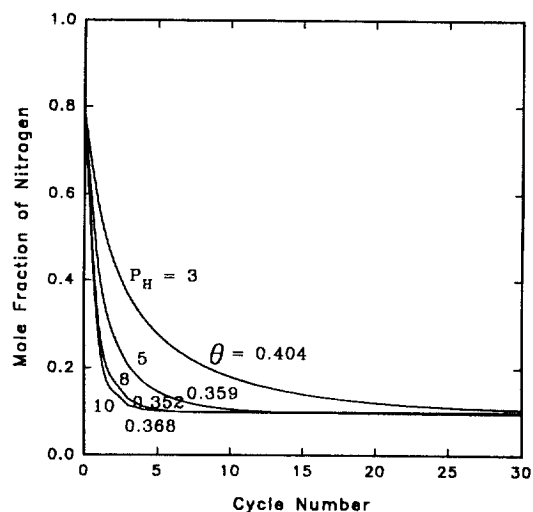


Fig. 2. Effects of pressure on cycle number to reach cyclic steady state.

$P_L=1$, $U_f=1$

이다. Fig. 1에서는 조업 압력이 $P_H=3$, $P_L=1$ 일 때 원료기체 속도를 크게 하면서 산소의 순도를 90%로 유지시키기 위해 θ 를 조절하여 주었다. 원료기체의 속도는 1에서 4로 크게 증가하였지만 θ 는 0.404에서 0.5로 약간만 증가시켜도 비슷한 순도가 유지될 수 있었다. Fig. 1에서 보여지듯이 기체 속도가 증가함에 따라 정상 상태에 빨리 도달하는 것이 뚜렷이 관찰되었다. Fig. 2에서는 원료기체 속도는 일정하면서 조업 압력이 증가하는 경우를 보여주고 있다. 압력이 증가함에 따라 정상 상태에 빨리 도달하는 것으로 나타나 있는데 P_H 가 10이고 U_f 가 4 이상 되면 사이클 계산이 시작되자마자 2-3 사이클만에 정상 상태에 도달하는 것으로 나타났고 P_H 가 3이고 U_f 가 1, θ 가 0.4인 경우에는 50 사이클 이상 반복되어야 정상 상태에 도달하는 것으로 나타났다. 흡착탑 내부의 농도 분포는 조업이 시작된 후 초기의 몇 사이클이 진행되는 동안에 커다란 변화를 보이며 그 후로는 사이클이 진행됨에 따라 미소한 변화를 보이며 정상 농도 분포에 접근하는 것으로 관찰되었다.

3-2. 산소의 회수율과 순도와 관계

PSA에 의해 산소를 생산할 때의 분리 성능에 대한 평가는 순도, 회수율, 생산성 등 세 가지에 의해 행해질 수 있다. Fig. 3-6에는 산소의 순도와 회수율사이 관계를 $P_H=3, 5, 8, 10$ 인 경우에 대해 나타내었다. 원료기체의 속도와 세정기체의 속도가 다같이 분리 결과에 영향을 미치므로 고정된 원료기체의 속도에서 θ 를 바꿔가며 계산을 한 뒤에 다시 원료기체의 속도를 바꿔가는 방

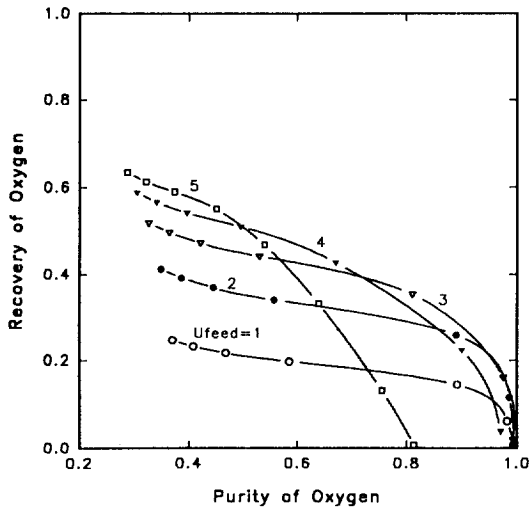


Fig. 3. Purity of oxygen vs. recovery of oxygen at $P_H=3$ and $P_L=1$.

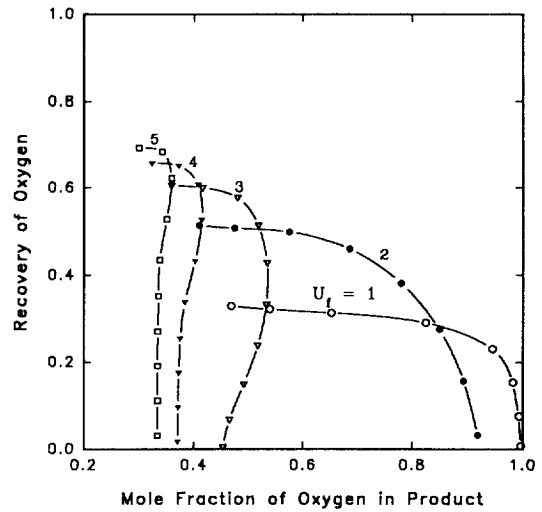


Fig. 5. Purity of oxygen vs. recovery of oxygen at $P_H=8$ and $P_L=1$.

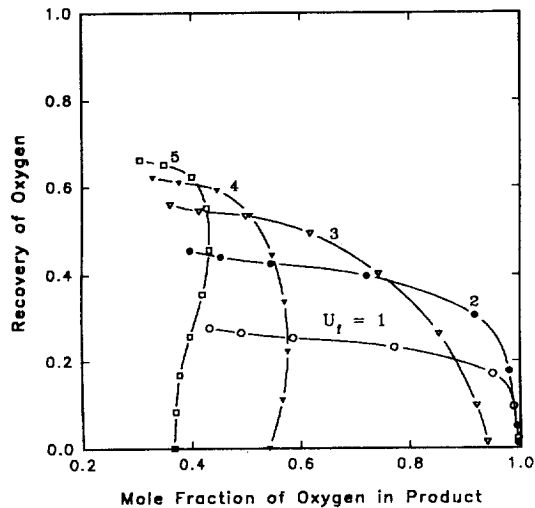


Fig. 4. Purity of oxygen vs. recovery of oxygen at $P_H=5$ and $P_L=1$.

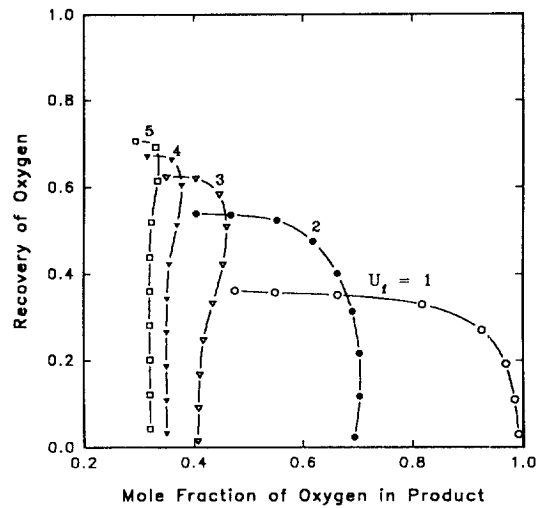


Fig. 6. Purity of oxygen vs. recovery of oxygen at $P_H=10$ and $P_L=1$.

식으로 계산을 하였다. Fig. 3-6에서는 U_f 를 1에서 5까지 변화시켰으며 θ 는 0에서부터 시작하여 증가시켜 가면서 회수율이 0 근처로 될 때까지 계산하였다. 고정된 U_f 를 나타내는 선의 왼쪽 끝은 θ 가 0인 경우에 해당하며 선이 오른쪽 아래로 내려 갈수록 θ 가 증가한다. U_f 는 일정하게 유지되면서 θ 가 증가하면 세정단계에서 흡착탑 안의 재생이 많이 되므로 순도는 높아지게 되며, 흡착단계에 있는 탑으로부터 나오는 기체중에서 제품으로 받아내는 기체의 양이 줄어들게 되므로 회수율은 떨어지게 된다.

궁극적으로 θ 가 어느 정도 이상의 값이 되면 생산되는 기체의 전량이 세정단계로 순환되어져 제품으로 얻어지는 기체는 전혀 없게 된다. 즉 회수율이 0이 된다.

세정기체를 전혀 안 쓰는 경우에는 U_f 가 커짐에 따라 회수율도 증가한다. 일반적으로 θ 가 증가하면 순도가 증가하게 되지만 경우에 따라서는 순도가 오히려 떨어지는 것이 나타나 있다. 즉 일정한 U_f 에서 최대의 산소 순도 값이 존재하게 된다. 이러한 현상은 압력이 높으면서 원료기체 속도가 클 때에 관찰이 되었다. Feed step

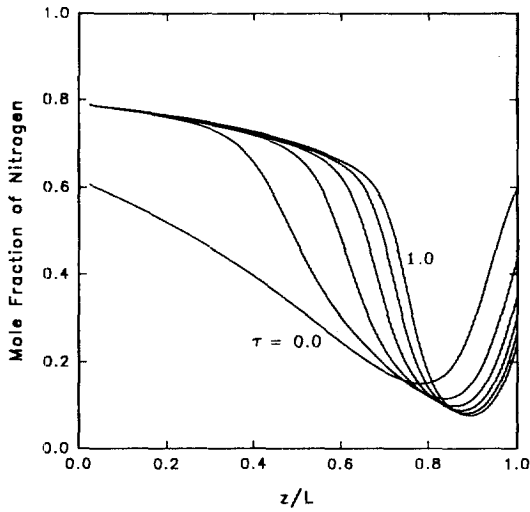


Fig. 7. Profiles of mole fraction of nitrogen in column during pressurization.

$P_H=5$, $P_L=1$, $U_f=3$, $\theta=0.412$

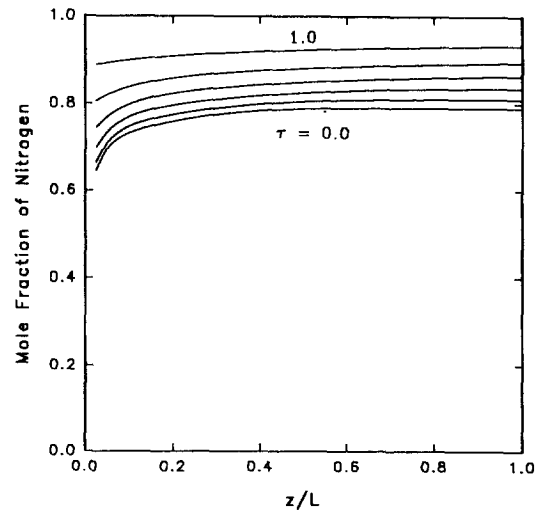


Fig. 9. Profiles of mole fraction of nitrogen in column during blowdown step.

$P_H=5$, $P_L=1$, $U_f=3$, $\theta=0.412$

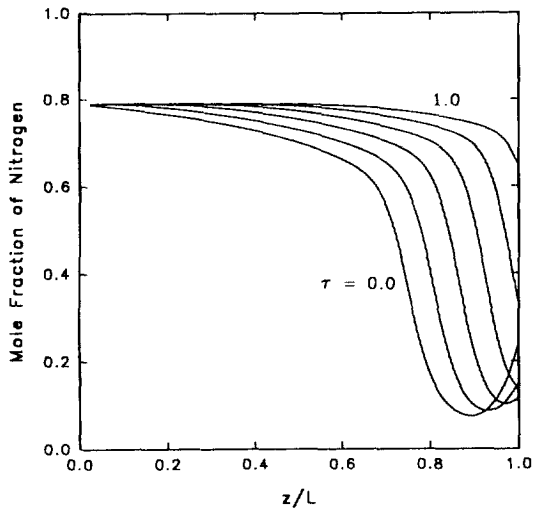


Fig. 8. Profiles of mole fraction of nitrogen in column during feed step.

$P_H=5$, $P_L=1$, $U_f=3$, $\theta=0.412$

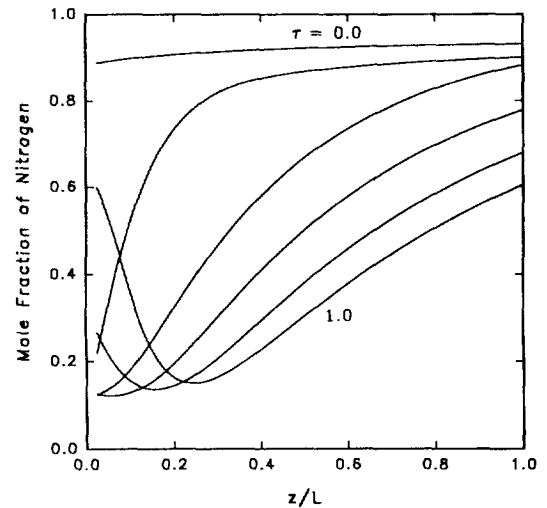


Fig. 10. Profiles of mole fraction of nitrogen in column during purge step.

$P_H=5$, $P_L=1$, $U_f=3$, $\theta=0.412$

때에 원료기체 속도가 커짐에 따라 출구에서 빠져 나오는 산소의 순도가 낮아지게 되어 세정탑으로 들어가는 세정기체 속 산소의 순도가 낮아지기 때문이다. 압력이 높아짐에 따라 나타나는 이러한 현상의 원인은 pressurization 때 압력이 높을수록 탑 안 깊숙이까지 질소의 물분율이 높아지기 때문이다. 이러한 현상은 Fernandez와 Kenney[7]의 연구에도 보여지고 있다. 따라서 그 다음의 feed step 때에 더 빨리 더 많은 질소가

빠져 나가서 세정기체로 사용되어 지게 된다. Fig. 7-10에서는 한 싸이클 동안 각 단계마다 흡착탑내에서 기상의 질소 물분율 분포 곡선이 시간에 따라 어떻게 변해가는지 나타나고 있다. Fig. 7과 8에서는 $z/L=0$ 인 지점이 원료가 주입되는 입구이며 $z/L=1$ 인 지점이 제품이 나오는 출구이다. Fig. 9와 10에서는 기체의 흐름 방향이 바뀌어서 흡착탑 길이 방향의 좌표 기준도 바뀌었다. 즉 원료가 주입되던 지점이 $z/L=1$ 로 된다. 따

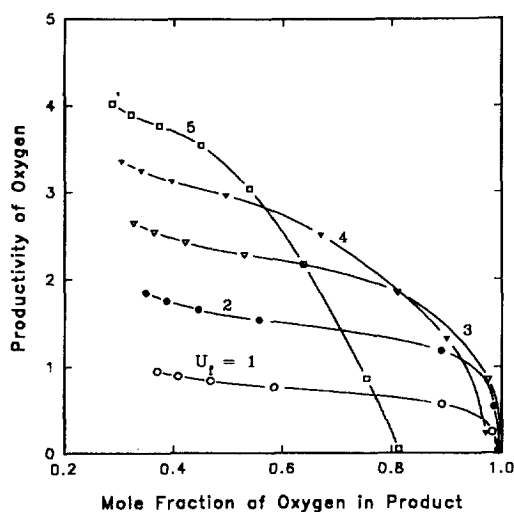


Fig. 11. Purity of oxygen vs. productivity of oxygen at $P_H=3$ and $P_L=1$.

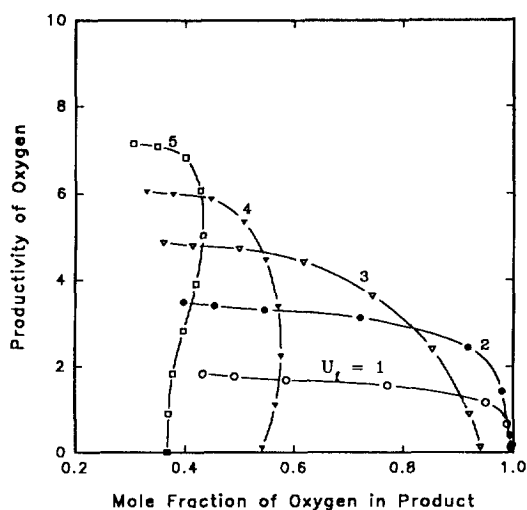


Fig. 12. Purity of oxygen vs. productivity of oxygen at $P_H=5$ and $P_L=1$.

라서 feed step인 Fig. 8의 $z/L=1$ 인 지점에서 나오는 기체가 세정단계인 Fig. 10의 $z/L=0$ 인 지점으로 들어가는 것이다. 압력이 높고 원료기체 속도가 커짐에 따라 Fig. 8의 오른쪽 부분이 더욱 질소로 오염되며 따라서 Fig. 10의 왼쪽 부분도 질소 오염 정도가 커지게 된다.

순도와 회수율에 미치는 영향은 여러 가지 현상들이 복합적으로 작용하는 것이기 때문에 어떠한 압력에서 U 와 θ 를 어떠한 값으로 취해야지 일정한 순도에 대한 최대의 회수율을 얻을 수 있는 것인지 예측하기가 어렵다. 한 조업 변수가 변함에 따라 항상 일정한 방향으로 분리 결과가 나타나는 것이 아니라 다른 변수의 영향이 함께 작용하고 있기 때문에 최대값을 나타내는 지점을 일반적으로 찾기가 힘들다. 따라서 Fig. 3-6에서처럼 압력, U , θ 세 가지 조업 조건을 변화시킨 결과, 압력이 일정한 상태에서는 회수율 대 순도를 나타내는 평면상에서 조업이 가능한 영역이 있고 불가능한 영역이 있음을 알 수 있었다. 즉 일정한 순도에 대해서 얻을 수 있는 최대의 회수율이 그림으로부터 구해질 수 있다. 각 순도에서의 최대 회수율을 나타내는 지점들을 연결하여 얻어지게 되는 정확한 곡선은 Fig. 3-6속의 선들의 최외각을 잇는 선으로써 이루어지게 될 것이다. 최대 회수율을 나타내는 선은 전산 모사에서도 여러 조업 조건들을 바꿔가며 계산을 수행함으로써 찾아질 수 있는 것이므로 실제 실험에 의해서 최대 회수율을 찾기는 대단히 어려울 것이다.

이러한 최대 회수율을 나타내는 선이 압력에 따라 어떻게 달라지는가를 살펴보기로 한다. Fig. 3과 4를

비교해 보면 P_H 가 3에서 5로 증가함에 따라 순도의 전체 범위에 걸쳐 최대 회수율이 약간 증가하는 것으로 보여진다. 그러나 그 증가폭은 별로 크지를 않아 약 10% 미만으로 보여진다. Fig. 5와 6에서 압력이 8이나 10으로 증가하면 최대 회수율이 거의 변하지 않는 것으로 보여진다. 이것은 앞에서 지적한 압력의 효과들이 원인이 된다. 경제적인 측면에서 생산성을 고려하지 않는다면, 압력이 3 이상으로 더 높아질 때 회수율은 별로 좋아 지지도 않으면서 기체의 압축 에너지만 커지게 되어 생산 비용이 증가하게 되므로 조업 압력 P_H 는 3 정도가 적당할 것이다. Local equilibrium analysis에 의하면 회석기체 시스템이고 선형 등은 흡착식을 가지는 경우에 압력이 높으면 높을수록 분리 효과가 좋아지고 농축 및 회수가 많이 되는 것으로 나타나 있다[10, 11]. 그러나 실제 경우에는 강한 흡착질의 농도가 높고 등은 흡착식이 비선형인 경우가 많으므로 압력이 높을수록 좋은 분리 결과가 나타나는 것만은 아니다. 비선형 흡착은 조업 온도에 따른 분리 결과에도 영향을 미쳐서 원료 기체의 조성이 달라지면 조업 온도의 증가가 회수율을 향상 또는 저하시킬 수 있음이 지적된 바 있다[12].

3.3. 산소의 생산성과 순도와와의 관계

Fig. 11-14에서는 산소의 순도에 따라 생산성이 어떻게 달라지는가를 $P_H=3, 5, 8, 10$ 인 경우에 대해서 보여주고 있다. 회수율을 살펴볼 때와 마찬가지로 U 와 θ 를 바꿔가면서 조사하였다. 일정한 압력에서 U 와 θ 가 생산성에 미치는 영향은 회수율 경우에서와 마찬가지로

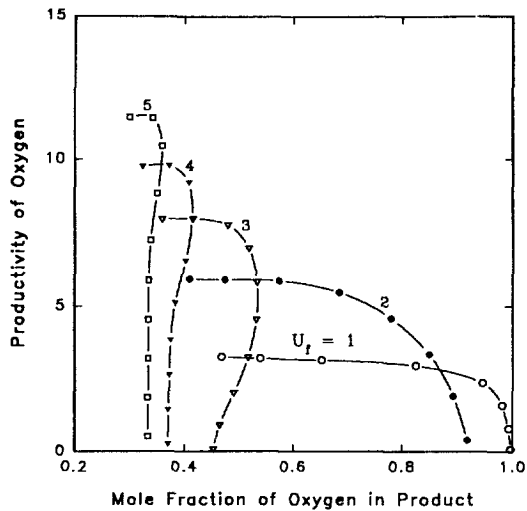


Fig. 13. Purity of oxygen vs. productivity of oxygen at $P_H=8$ and $P_L=1$.

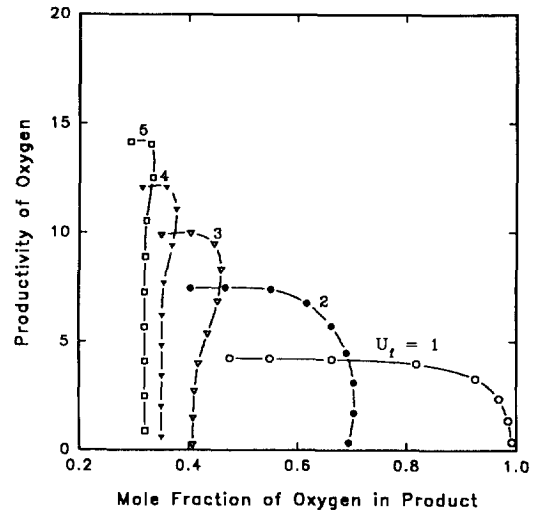


Fig. 14. Purity of oxygen vs. productivity of oxygen at $P_H=10$ and $P_L=1$.

나타났다. 즉 산소의 순도가 증가하면서 회수율이 감소할 때에 생산성도 같이 감소하고 있다. 또한 회수율 경우에서처럼 주어진 순도에서 생산성이 최대가 되는 지점이 존재하였다. 그러나 생산성이 최대가 되는 U_f 와 θ 조건은 회수율이 최대가 되는 조건과 약간 다르게 나타나고 있다. 예를 들어 Fig. 4에서 보면 $P_H=5$ 이고 원하는 산소의 순도가 80%일 때에 회수율을 최대가 하는 조건이 대략 $U_f=2$, $\theta=0.34$ 근처인 반면, Fig. 12에서 보면 생산성을 최대가 하는 조건은 대략 $U_f=3$, $\theta=0.45$ 근처가 된다. 산소의 생산성은 들어간 산소의 양과 나오는 산소의 회수율의 곱에 비례하기 때문에 생산성이 최대가 되는 조건은 회수율이 최대가 되는 조건으로부터 들어간 산소의 양이 다소 늘어나는 조건, 즉 U_f 가 다소 커지는 조건으로 이동하게 된다.

압력이 일정할 때 순도와 생산성의 관계는 순도와 회수율의 관계와 비슷한 형태로 나타나지만 압력이 달라질 때에는 전혀 다른 경향이 나타난다. 압력 P_H 가 5 이상으로 커져도 회수율은 별로 변화가 없음을 앞에서 살펴본 바 있다. 그러나 Fig. 11-14에서 보여지듯이 압력이 커짐에 따라 생산성이 뚜렷이 늘어나는 것을 알 수 있다. 순도가 62%일 때에 얻어지는 최대 회수율은 $P_H=5$ 인 경우에 $U_f=3$ 및 $\theta=0.3$ 에서 0.49이며, $P_H=10$ 인 경우에 $U_f=2$ 및 $\theta=0.3$ 에서 0.48이다. 또한 최대 생산성은 전자의 경우 4.4, 후자의 경우 6.8이다. 압력이 높은 후자의 경우 가압될 때 더 많은 공기가 들어 오며, feed step에서는 $P_H \times U_f$ 가 더 크므로 더 많은 공기가 들어 오게 되어 결과적으로 흡착탑 안으로 공급되는

원료기체의 전체 양이 압력이 낮은 전자의 경우보다 많아진다. 압력이 높은 경우 가압시에 질소 농도의 경계면이 탑 안으로 더 깊숙히 들어 오게 되지만 그 다음의 feed step에서 U_f 를 줄여줌으로써 압력이 낮은 경우와 같은 순도의 산소 생산이 가능해 지는 것이다(실 예로 든 앞의 두 경우에 θ 는 변화가 없었다). 순도와 회수율은 거의 변화 없이 많은 양의 원료기체가 흡착탑 입구로 공급되어 지므로 흡착탑 출구에서 얻어지는 기체의 생산성도 높아지게 되는 것이다.

압력이 높아질수록 회수율 측면에서는 개선이 안 되고 생산성은 좋아지므로 두 가지를 동시에 고려하여 경제적인 조업 조건이 결정되어야 할 것이다. 경제성 판단은 원료기체의 가격과 제품의 가격에 따라 달라질 수 있다. 공기로부터 산소를 생산하는 경우는 원료기체의 가격이 무시될 정도이므로 경제적인 측면에서 회수율이 차지하는 비중은 상대적으로 적을 것이다. 한편 흡착제 무게당 생산되는 양이 작으면 원하는 양의 제품을 얻기 위해서는 흡착탑이 커져야 하는 점이 고려되어야 한다. 그러나 생산성을 높이기 위해 압력이 높아지게 되면 압축 에너지가 커지게 되어 불리해진다. 즉 압력이 높아짐에 따라 흡착탑이 작아지는 효과와 에너지 비용이 커지는 효과 사이에서 최적의 상태가 정해 질 것이다. 산소를 생산하는 경우에는 비교적 낮은 압력인 3과 5 사이에서 결정되어 질 것이다. 그러나 원료기체와 제품의 가격이 비싼 경우에는 경제적인 측면에서의 최적 압력이 더 높아질 수도 있다. 한편 등은 흡착 곡선이 선형에 가까울수록 압력 증가에 따른 회

Table 1. Examples of cyclic steady states for the same purity and recovery

	U_f	θ	Purity of oxygen	Recovery of oxygen	Productiv- ity of oxygen
Case A	2	0.316	0.75936	0.38836	3.05860
Case B	3	0.412	0.75845	0.38859	3.51307
Case C	4	0.15	0.41101	0.60529	5.96706
Case D	5	0.23	0.41140	0.60508	6.64420

$P_H=5$, $P_L=1$

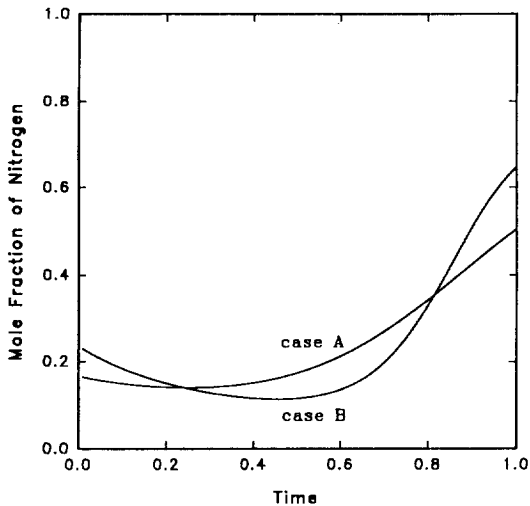


Fig. 15. Changes of mole fraction of nitrogen with time at outlet during feed step at $P_H=5$ and $P_L=1$.

수율 증가가 뚜렷해 지므로 최적 압력이 더 높아질 것이다.

3-4. 순도와 회수율이 같은 cyclic steady state의 고찰

Fig. 3-6에서 보이듯이 U_f 와 θ 가 다르면서 순도 또는 회수율은 똑같이 얻어질 수 있다. U_f 가 커지면 흡착단계에서 질소 경계면이 더 빨리 빠져 나오게 되는데 θ 가 함께 커지면 세정단계에서 세정이 많이 되어서 U_f 가 커진 효과를 상쇄시켜 줄 수 있다. Table 1에 이러한 경우들을 나타내었다. Case A와 B는 산소의 순도와 회수율이 각각 0.759 및 0.388로서 똑같고 case C와 D는 산소의 순도와 회수율이 각각 0.411 및 0.605이다. Fig. 15에서 흡착단계 도중 출구에서 나오는 기체의 조성을 살펴보면 U_f 가 큰 경우인 case B가 U_f 가 작은 경우인 case A에 비해 초기와 말기에 질소의 농도가 더 높았고 중간 시간에서는 질소의 농도가 낮았다. 따라서 흡착

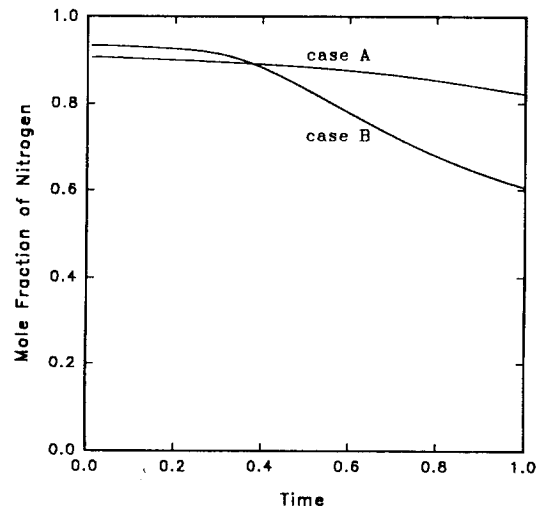


Fig. 16. Changes of mole fraction of nitrogen with time at outlet during purge step at $P_H=5$ and $P_L=1$.

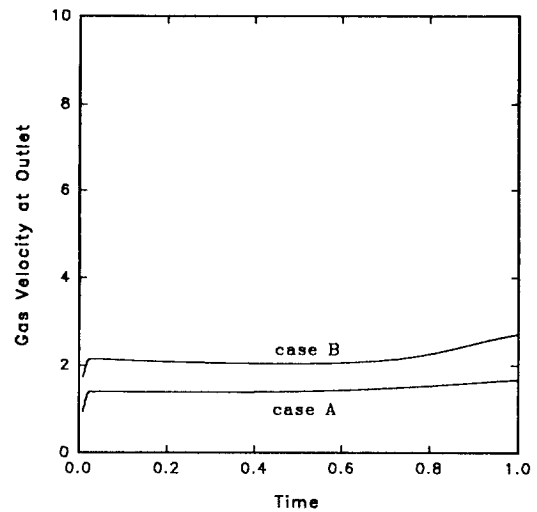


Fig. 17. Changes of gas velocity with time at outlet during feed step at $P_H=5$ and $P_L=1$.

단계 전체 시간 동안 나온 질소의 농도는 같아지게 되는 것이다. Fig. 16에서 세정단계 동안에 출구에서 나오는 질소의 농도를 살펴보면 세정단계 말기로 다가감에 따라 θ 가 큰 case B가 θ 가 작은 case A에 비해 질소 농도가 크게 더 떨어졌다. 세정하는 기체의 양이 많으므로 나타난 결과이다.

한편 출구에서 나오는 기체의 속도를 조사한 것이 Fig. 17에 보여지고 있다. Case B가 case A에 비해 U_f 가 더 크기 때문에 흡착단계 때 출구에서 나오는 기체의 속

도도 더 커지게 된다. 세정단계 때에도 θ 가 더 크기 때문에, 즉 입구로 들어가는 기체의 속도가 더 크기 때문에 출구에서 나오는 기체의 속도가 더 커지게 된다. 얻어지는 제품들의 순도와 회수율은 같으면서 feed step 도중에 입구로 들어 가는 기체의 속도가 더 커지기 때문에 생산성은 더 높아지게 되는 것이다. Table 1에서 보면 case D가 case C보다 U_f 는 25%가 더 큰 반면 생산성은 11% 정도가 더 크다. 또한 Case B는 case A보다 U_f 가 50%가 더 큰 반면 생산성은 불과 14% 정도가 더 크다. 이는 U_f 가 커지면서 똑같은 순도를 유지시켜 주기 위해 θ 가 함께 커져서 흡착탑 출구의 기체 중에서 세정탑으로 보내지는 양도 늘어났기 때문이다.

4. 결 론

본 연구에서는 PSA에 의해 공기로부터 산소를 분리시켜 생산할 때에 공정의 분리성능에 대한 평가를 순도, 회수율, 생산성 세 가지 측면에서 조사하였다.

등온 조업 상태에서 U_f 와 θ 가 분리 결과에 미치는 영향을 조사한 결과 일정한 U_f 에 대해 얻을 수 있는 최대의 순도가 존재하는 것으로 나타났다. U_f 가 작고 압력이 작을 때에는 θ 가 증가함에 따라 순도는 계속 좋아져서 회수율이 0이 될 때에 최대의 순도가 나타났으나 U_f 가 크고 압력이 클 때에는 θ 의 증가에 따라 순도가 늘어났다가 줄어 들었다. 세정기체를 전혀 안 쓰는 경우에는 U_f 가 커짐에 따라 회수율이 증가하였다.

압력이 일정한 상태에서는 회수율 대 순도를 나타내는 평면상에서 조업이 가능한 영역이 있고 불가능한 영역이 있음이 들어났다. 즉 일정한 순도에 대해서 얻을 수 있는 최대의 회수율이 있으며 그 값을 구할 수 있는 그래프를 제시하였다. 최대 회수율을 나타내는 선은 압력 P_H 가 5 이상이 되면 압력 증가에 따른 변화가 거의 없었다.

산소의 생산성도 주어진 순도에서 최대로 되는 지점이 존재하였으며 압력이 커짐에 따라 회수율과는 달리 생산성은 뚜렷이 증가하는 것을 볼 수 있었다. 압력이 높아질수록 회수율은 개선이 안 되고 생산성은 좋아지므로 두 가지를 동시에 고려하여 경제적인 조업 조건이 결정되어야 할 것이다.

사용기호

- b : constant in Langmuir equation [atm⁻¹]
 C : gas phase concentration [mol/cm³]
 K : constant in Langmuir equation [mol/g atm]

- k : mass transfer coefficient of component [sec⁻¹]
 L : column length [cm]
 n : adsorbate concentration in solid phase [mol/cm³]
 P : p/p₀
 P_H : dimensionless high pressure for adsorption step
 P_L : dimensionless low pressure for purge step
 p : pressure in adsorption column [atm]
 p₀ : base for dimensionless variables [atm]
 Q : $\frac{q}{p} \left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \right) \rho_p R_g T$
 q : adsorbate concentration in solid phase [mol/g]
 R_g : gas constant, 82.06 cm³ atm/mol K
 T : absolute temperature [K]
 t : time [sec]
 t₀ : base for dimensionless variables [sec]
 U : vt₀/L
 U_f : dimensionless feed velocity
 U_g : dimensionless purge velocity
 v : interstitial gas velocity [cm/sec]
 y : mole fraction of heavy component in gas phase
 z : axial distance [cm]

그리스 문자

- ε : column void fraction
 ζ : z/L
 θ : dimensionless purge-to-feed ratio
 λ : kt₀
 ξ : p₀b
 ρ_p : particle density of adsorbent [g/cm³]
 τ : t/t₀
 Ψ : $K \left(\frac{\varepsilon}{1-\varepsilon} \right) \rho_p R_g T$

상첨자

- * : equilibrium state

하첨자

- A : heavy component
 B : light component
 N : mixture(A+B)

참고문헌

1. Cassidy, R. T. and Holmes, E. S.: *AIChE Symp. Ser.*, **80**(233), 68(1984).
2. Yang, R.: "Gas Separation by Adsorption Process", Butterworths, Stoneham, MA(1987).

3. Ray, M. S.: *Sep. Sci. Technol.*, **21**, 1(1986).
4. Ruthven, D. M.: "Principles of Adsorption and Adsorption Processes", John Wiley & Sons, New York, NY(1984).
5. Suzuki, M.: *AIChE Symp. Ser.*, **264**(84), 119(1988).
6. Tondeur, D. and Wankat, P. C.: *Sep. and Purif. Meth.*, **14**, 157(1985).
7. Fernandez, G. F. and Kenney, C. N.: *Chem. Eng. Sci.*, **38**(6), 827(1983).
8. Kayser, J. C. and Knaebel, K. S.: *Chem. Eng. Sci.*, **41**(11), 2931(1986).
9. Chihara, K., Yoneda, Y., Morishita, S. and Suzuki, M.: New Developments in Zeolite Science and Technology, Proc. of the 7th International Zeolite Conference, 567(1986).
10. Chan, Y. N. I., Hill, F. B. and Wong, Y. W.: *Chem. Eng. Sci.*, **36**, 243(1981).
11. Knaebel, K. S. and Hill, F. B.: *Chem. Eng. Sci.*, **40**(12), 2351(1985).
12. Suh, S. S. and Wankat, P. C.: *Chem. Eng. Sci.*, **44**(10), 2407(1989).
13. Cheng, H. C. and Hill, F. B.: *ACS Symp. Ser.*, **223**, 195(1983).
14. Cheng, H. C. and Hill, F. B.: *AIChE J.*, **31**(1), 95(1985).
15. Verelst, H. and Baron, V.: *J. Chem. Eng. Data*, **30**(1), 66(1985).