

H₂/CO 기체 분리 PSA 공정의 연속/이산 혼합변수 상세 동적 모사

황덕재 · 오 민* · 문 일†

연세대학교 공과대학 화학공학과

*LG엔지니어링 공정부

(1997년 6월 9일 접수, 1998년 2월 20일 채택)

Combined Continuous/Discrete Variable Rigorous Dynamic Simulation of H₂/CO Separation PSA Process

Deogjae Hwang, Min Oh* and Il Moon†

Department of Chemical Engineering, Yonsei University, Seoul, Korea

*Process Department, LG Engineering Co., Ltd., Seoul, Korea

(Received 9 June 1997; accepted 20 February 1998)

요 약

PSA 공정의 설계와 운전 기반을 마련하기 위하여 H₂/CO(70:30) 혼합기체 분리공정을 대상으로 상세한 동적 모사를 수행하였다. 흡착시 물질전달 표현으로 LDF 모형을, 평형흡착 등온식으로 LRC식을 사용하였으며, 이에 대한 각 파라미터들은 문헌치를 참고하였다. 또한 탑내의 압력 변화를 고려하기 위하여 Ergun 식을, 탑 양끝의 압력과 유속의 변화를 계산하기 위하여 벨브 모델을 도입하였다. 연속/이산 혼합변수를 동시에 고려한 본 연구는 급속한 유속, 압력, 농도, 온도 등의 변화를 용이하게 계산할 수 있는 수치적 방법으로 탑의 길이를 10개의 요소로 나눈 3차의 OCFEM을 사용하였다. 이러한 모델링을 통하여 초기 운전부터 100주기까지의 연속 동적 모사를 통해 초기 비정상상태의 변화들을 살펴보았으며, 주기적 정상상태에서는 밸브 개폐에 의한 순간적 압력 증감파, 가압, 향류감압, 압력평형 단계에서 시간에 따른 압력 변화를 표현할 수 있었다. 또한 주기적 정상상태에서 H₂의 순도와 회수율은 각각 99.99%와 86.73%로써 문헌치보다 약간 높은 경향을 나타내었다. 본 연구를 통해 상세 PSA 공정 모델을 개발함으로써 효과적인 공정 설계와 운전의 기반을 마련하였다.

Abstract—A rigorous dynamic simulation is performed in binary gas mixture H₂/CO(70:30 vol%) to improve design and operation technology of PSA(Pressure Swing Adsorption) processes. As rigorous models of PSA processes include combined continuous/discrete variables and some PDEs essentially, it is difficult to treat those heterogeneous variables and solve PDEs exactly. Through the use of the State-Task-Network concept and special numerical techniques such as OCFEM, those combined PDEs can be solved efficiently in this study. A rigorous dynamic model for a PSA process contains a LRC model for equilibrium adsorption isotherms, an Ergun equation for expressing the pressure drop in a bed, and valve equations to compute the boundary pressure change of the bed. As the result of the continuous dynamic simulation of 100 operating cycles, the unsteady-state appears in the early period and the cyclic steady-state come out about 11-13th cycle. As time goes by, valve equations change the pressure at each end of the bed in pressurization, countercurrent-depressurization and pressure equalization steps. The H₂ purity and the recovery is 99.99% and 86.73% respectively, which is slightly higher than the experimental data. Main contribution of this study includes supplying fundamental technologies of handling combined variable PSA processes by developing rigorous models.

Key words: PSA, Dynamic Simulation, Continuous/Discrete Variable, Valve Model, Pressure Drop

1. 서 론

PSA(Pressure Swing Adsorption)공정은 짧은 순환주기와 빠른 압

력변화로 흡착과 탈착의 2단계 조작을 이용한 공정이 그 기원이며 에너지 절약형 공정으로서 기체혼합물의 분리 정제에 널리 이용되고 있다. 따라서 PSA 공정에 대한 설계와 운전은 상당히 중요한 연구 주제이며, 설계와 운전 조건의 결정을 위한 실제 공정의 물리·화학적 특성과 양상을 표현하는 방법으로서 상세한 동적 모사는

†E-mail: ilmoon@bubble.yonsei.ac.kr

그 의미가 크다. 공정의 설계 단계에서는 최적 설계와 설계 공정의 타당성을 검토하기 위하여, 그리고 완성된 공정의 운전 단계에서는 운전 방식의 변화에 따른 공정의 효율 증대를 위하여 실제 공정의 현상을 정확하게 표현할 수 있는 모사 기술이 반드시 필요로 하게 된다. 특히 실제 공정의 설계 단계에서 실험적으로 측정이 불가능한 데이터들을 산정하고, 그 변수들의 양상을 예측하기 위해서는 좀더 정확하고 상세한 모사기술이 요구되며 이를 위하여 흡착탑의 여러 현상들을 표현해주는 식들을 사용함으로써 위의 목적을 달성할 수 있다. 그리고 흡착탑 이외의 공정 요소들(밸브, 압축기 등)을 함께 유기적으로 연결하여 동적 모사(dynamic simulation)함으로써 PSA 공정 전체의 설계와 운전 조건을 확립하는데 기여할 수 있다. Crittenden 등, Yang 등[1-4]은 시간에 따라 압력이 변하는 단계에서의 압력 경계조건을 실험으로 구한 자료를 토대로 사용하였는데, 새로운 공정 설계시에 실험식을 사용할 수 없어 일반적인 PSA 공정의 모사방법을 구현하기에는 적합하지 않으며, Chou, Huang 등[5,6]는 밸브식을 첨가하여 압력 변화를 표현하였으나 모델링 단계에서 많은 가정을 사용함으로써 공정의 변화에 대한 응용면에서는 미흡한 점이 있었다. 본 연구는 주기적인 PSA 공정에서 필수적으로 발생하는 단계 전환과정에서의 밸브 개폐에 의한 조작 조건의 변화, 물성의 변화 등 공정운전 도중의 매우 급격한 다량의 변화를 표현하기 위한 상세 모델을 개발하였으며, 복잡한 모델을 계산하는 수학적 어려움을 극복하기 위해 공정의 특징을 잘 나타내 줄 수 있는 뛰어난 동적 모사기를 사용하여 연속 동적 모사함으로써 실제 공정 변수들의 순간적인 변화 양상을 좀더 세밀하게 파악하는데 용이하며, 새로운 공정의 설계시에도 간단히 공정 특성값들만을 변화시켜줌으로써 PSA를 이용한 다양한 공정에 응용할 수 있는 장점이 있다.

본 연구에서는 연속식산 혼합변수와 각종 수치식에 포함되어 있는 PDEs(partial differential equations)의 처리가 뛰어난 동적 모사기인 gPROMs를 사용하며, LRC 모형과 탑내 압력 강하와 유속의 관계를 표현하는 Ergun 식, 그리고 탑 양끝에서의 유속과 압력의 관계를 나타내는 밸브 식을 첨가하여 더욱 상세하고 정확한 동적 모사를 행하여 흡착량상과 특성을 예측하였으며, 공정 성능을 순도와 회수율로써 평가하였다. 이를 위하여 운전 개시(start-up)부터 주기적 정상상태(cyclic steady-state)에 도달하기까지 인자들의 양상을 검토하고 분석할 수 있도록 연속적인 100주기 동적 모사를 행하였다. 또한 주기적 정상상태에서 각 공정 변수들의 경향을 문헌치와 비교, 분석하였다.

2. PSA 공정의 수학적 모델링

2-1. 모델링 및 동적 모사 절차

Fig. 1은 본 연구에서 수행한 PSA 공정의 모델링과 동적 모사 절차에 대한 간단한 개요를 나타낸 것이다. 첫 단계는 공정을 묘사하는 모델링 부분이다. 이 단계에서는 대상 공정의 묘사에 필요한 각종 정보들을 수집하여 모델링을 수행하게 되는데, 공정을 표현하는 각종 운동량 수지, 물질 수지, 에너지 수지 등과 특정 상태를 표현하는 방정식(예: 이상기체 상태식, 흡착 평형식, 흡착속도식 등)들을 선정하며, 계의 자유도를 계산하고, 수치식들과 방정식들에 포함되는 파라미터를 수집한다. 두 번째로는 모델링에서 얻어진 자료들을 토대로 모델링 언어를 이용하여 동적 모사를 실시하는 단계이다. 모델링 언어를 통하여 크게 MODEL과 TASK, PROCESS로서 모듈화하여 공정을 표현한다. 이러한 "State-Task-Network" 개념은 최근 모델링 언어의 발달된 형태이며, 각 장치에 대한 표현과 공정의 운전 부분을 분리하고 공유하는 값들을 통해 공정의 진행형태를 사실적으로 표현함으로써 좀더 효율적인 모사를 가능하게 해주는 역할을 하게 된다. 각 MODEL에서는 필요한 변수와 파라미터들을 이용하여

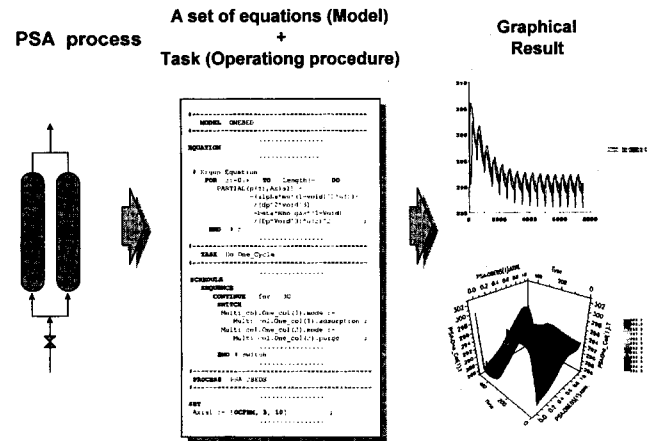


Fig. 1. Modeling and equation solving procedure.

모델링 단계에서 수립된 방정식들을 정의하고 표현한다. 또한 TASK에서는 공정의 스케줄링과 운전 순서를 표현하여 확립된 MODEL들을 연결하고, 연결된 MODEL들을 통한 공정의 운전 조작을 가한다[12]. PROCESS에서는 이러한 공정에서 고려되는 방정식들을 계산하는 방법을 결정하며, 수치식에 포함된 편미분 방정식(PDEs)을 푸는 수치해석 방법들이 사용된다. 이렇게 계산을 통하여 생성된 수치적 결과들은 방대한 양이 되며, 선인된 변수들의 차원(dimension)에 따라 표현을 할 수 있어야만 한다[7]. 따라서 마지막 단계는 이러한 결과를 2차원, 또는 3차원 그래프로 표현하여 각 변수들의 양상과 특성을 시간에 따라 동적으로 나타내는 것으로 이 단계에서는 변수들의 양상을 효과적으로 분석할 수 있도록 확대, 또는 축소, 회전 등의 여러 변형된 그래프로 용이하게 표현하는 능력이 필요하게 된다. 본 연구에서 2차원, 3차원 그래프를 통하여 동적 모사 결과를 여러 각도로 나타내었다.

2-2. 흡착 특성 파라미터 수집

본 연구에서 적용한 흡착제는 zeolite 5A로서 평균반경 1.57 mm (4-8 mesh)의 구형이며, 충분한 활성이 보장된 것으로 가정하였다. PSA 공정 모사를 위한 혼합기체는 H_2 기체 혼합물의 조성에 근거하여 H_2 와 CO의 부피비가 70:30인 혼합기체를 공급기체로 이용하였으며 흡착제와 흡착탑의 특성을 Table 1[10]에 나타내었다.

2-3. 모사 공정 및 범위

PSA 공정 모사를 위한 공정도를 Fig. 2에 나타내었다. 흡착탑은

Table 1. Characteristics of adsorbent and adsorption bed[25]

Adsorbent	
Form	zeolite 5A(sphere)
Nominal pellet size	4-8 mesh
Average pellet size	$R_p=1.57 \times 10^{-3}$ m $d_p=3.14 \times 10^{-3}$ m
Pellet density	$\rho_p=1.16 \times 10^3$ kg/m ³
Heat capacity	$C_{ps}=9.24 \times 10^3$ J/kg K
Adsorbed bed	
Overall heat transfer coefficient	$U_i=6.174$ J/m ² Ks
Bed length	$L=1$ m
Bulk density	$\rho_b=7.95 \times 10^3$ kg/m ³
External void fraction	$\alpha=0.315$
Total void fraction	$\alpha'=0.76$

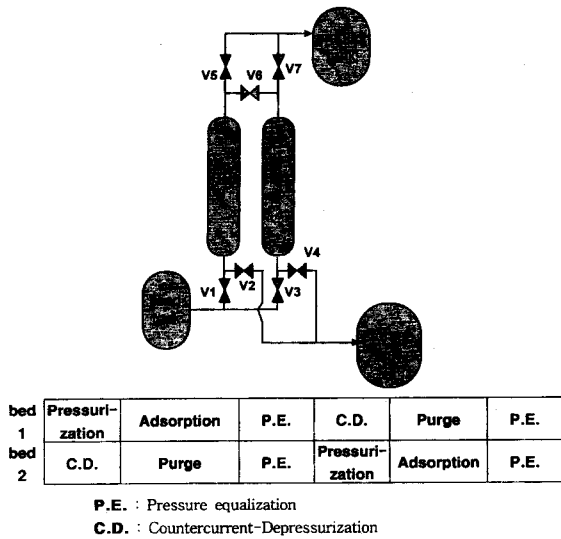


Fig. 2. Schematic diagram and basic steps in two-bed PSA system.

길이 1 m, 내경 0.22 m의 문헌에 의한 실험실 탑을 선정하였으며, 일정 단계시간을 갖는 주기를 연속적으로 수행하고 기체흐름을 조절하기 위한 밸브가 적절한 위치에 있고, 밸브의 개폐는 밸브 식에서 표현하도록 하였다. 공정 모사에 대한 조작 범위는 상온(293.15 K)에서 흡착 압력은 11 atm, 세정 유속은 밸브의 개폐 비로써 조절하였다. 본 연구에서 선정한 두 탑 PSA 공정은 기본적으로 Fig. 3과 같이 한 주기를 이루도록 구성하였으며 각 단계에 소요된 시간들은 다음과 같다.

- (1) 가압단계 : 30 sec
- (2) 흡착단계 : 180 sec
- (3) 감압 압력평형단계 : 40 sec
- (4) 향류감압단계 : 30 sec
- (5) 세정 단계 : 180 sec
- (6) 가압 압력평형단계 : 40 sec

2-4. PSA 공정 모델링

2-4-1. 흡착탑의 모델링

흡착탑의 모사를 위해 적용한 기본적인 가정은 다음과 같다.

- (1) 기체는 이상기체이다.
- (2) 공정 중 흡착탑내의 구조적인 인자(단면적, 공극)는 균일하다.
- (3) 유속, 농도 그리고 온도에 대한 반경방향 구배는 무시할 수 있다.
- (4) 입자내의 온도는 일정하며 유체와 흡착제간에는 열적 평형상태이다.
- (5) 흡착제의 물질이나 속도식의 매개변수들은 온도의 영향을 거의 받지 않는다.

고정상의 벌크흐름 또는 입자간 유체상에 대한 성분 물질수지와 총괄 물질수지는 다음과 같다.

$$-D_L \frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} + \frac{\partial C_i}{\partial t} + \frac{\partial u C_i}{\partial z} + \frac{1-\epsilon}{\epsilon} \rho_p \frac{\partial q_i}{\partial t} = 0 \quad (1)$$

$$\frac{\partial u C}{\partial z} + \frac{\partial C}{\partial t} + \frac{1-\epsilon}{\epsilon} \rho_p \sum_{i=1}^n \frac{\partial q_i}{\partial t} = 0 \quad (2)$$

여기에 이상기체 방정식과 물분율에 관한 식은 다음과 같다.

$$C_i = \frac{P y_i}{RT} \quad (3)$$

$$\sum y_i = 1 \quad (4)$$

흡착탑에서는 열전달 및 흡착열에 대한 온도변화를 설명하기 위하여 에너지 수지식이 필요하며 다음과 같이 표현된다.

$$(\alpha' \rho_s C_{p_s} + \rho_B C_{p_B}) \frac{\partial T}{\partial t} + \rho_s C_{p_s} u \frac{\partial T}{\partial z} - \sum_{i=1}^n Q_i \rho_B \frac{\partial q_i}{\partial t} + \frac{2U_i}{R_{bi}} (T - T_0) = 0 \quad (5)$$

여기서 α' 는 입자내 기공의 공극까지 포함하는 총 공극률이며 좌변의 마지막 항은 흡착탑내에서 외부 대기로의 열전달을 설명하기 위한 것이고, U_i 는 총괄 열전달계수로써 관벽내부의 열전달계수(h_i)와 관의 열전도도(k_w), 외벽의 열전달계수(h_o) 등을 포함한다.

$$U_i = \frac{1}{\frac{1}{h_i} + \frac{x_w}{k_w} \left(\frac{D_i}{D_L} \right) + \frac{1}{h_o} \left(\frac{D_i}{D_o} \right)} \quad (6)$$

또한 여기에 속도와 압력간의 관계를 고려한 정상상태 운동량 수지식은 Ergun 식[1]으로 표현되며 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\frac{\partial P}{\partial z} = -180 \frac{(1-\alpha)^2 \mu}{dp^3 \alpha^2} u - 1.75 \frac{(1-\alpha) \rho_s}{dp \alpha^3} u^2 \quad (7)$$

여기서 두 항은 각각 유체의 점성과 유속에 의한 압력강하를 주로 반영한다.

흡착탑내 기상의 유체 흐름으로부터 흡착제로의 물질전달이나 그 반대방향의 물질전달을 설명하기 위해 여러 가지의 모델들이 제시되었으며, LDF 모델이 계산을 위해 많은 시간을 요구하지 않고 보다 간단하므로 실제의 물질전달 현상에 관계없이 많이 쓰이고 있다. 본 연구에서는 LDF 모델을 사용하였다.

$$\frac{\partial q_i}{\partial t} = \frac{K D_s}{R_p^2} (q_i^* - q_i) \quad (8)$$

PSA 공정을 모사하기 위해서는 다성분 혼합기체의 흡착평형을 정확히 예측하는 것이 필요하다. 다성분 흡착평형 예측을 위한 모델은 많은 문헌에서 찾아볼 수 있으나 PSA 공정 모사를 위해 지금까지는 주로 확대 Langmuir 모델과 LRC 모델이 주로 사용되었다. 확대 Langmuir 모델과 LRC 모델도 엄정한 이론적 기초가 결여되어 있으나, 수학적 단순성과 흡착량에 대한 양함수 형태를 띠고 있으며, 계산상의 편리함과 함께 정확성이 인정되었기 때문이다.

본 연구에서는 공정의 상세한 모사를 위하여 다음의 LRC식을 사용하였으며 각 파라미터들은 문헌치를 참고하였다[10].

$$q_i^* = \frac{q_{mi} B_i P_i^n}{1 + \sum_{j=1}^n B_j P_j^n}$$

$$q_{mi} = k_1 + k_2 T$$

$$B_i = k_3 \exp(k_4/T)$$

$$n_i = k_5 + k_6/T \quad (9)$$

이때 q_i^*/q_{mi} 는 용량비(loading ratio)라 불리며, 이 식을 용량비 상관식(LRC)이라고 부른다.

주기적인 PSA 공정에서 경계조건을 탭의 축방향에 대하여 탭의 양 끝에 주어 각 단계를 표현하였으며 각 단계의 마지막 시간의 값들은 자동적으로 다음 단계의 초기조건이 되어 완전한 한 주기를 이루게 된다. 각 경계 조건들은 각 운전 단계의 특성에 따라 다르게 주어져야 한다.

<초기조건>

$$C_i|_{t=0} = C_{i,0}, \quad T|_{t=0} = T_0, \quad q_i|_{t=0} = 0 \quad (10)$$

<경계조건>

(1) 유속과 압력

기체 흐름에 대하여 탭 끝의 유속과 압력은 밸브식으로서 주어진다.

$$\begin{aligned} \text{if } \Delta P \geq 0 \quad F &= C_v \sqrt{\Delta P} \\ \text{if } \Delta P < 0 \quad F &= -C_v \sqrt{|\Delta P|} \end{aligned} \quad (11)$$

(2) 기체 공급부

흡착탑의 기체 공급부에서의 농도와 온도는 다음과 같은 식으로 주어진다.

$$C_i = Y_{feed,i} \frac{P}{RT} \quad (12)$$

$$T = T_{feed} \quad (13)$$

(3) 기체 배출부

각 성분의 탭 끝에서 농도와 온도 구배는 다음과 같이 0이 된다.

$$\frac{\partial C_i}{\partial z} = 0 \quad (14)$$

$$\frac{\partial T}{\partial z} = 0 \quad (15)$$

(4) 닫힌 탭 끝부분

닫힌 탭 끝부분에서 각 성분의 농도와 온도 구배는 다음과 같이 0이 된다.

$$\frac{\partial C_i}{\partial z} = 0 \quad (16)$$

$$\frac{\partial T}{\partial z} = 0 \quad (17)$$

또한 이때 탭 끝의 속도는 0이 된다.

$$u=0 \quad (18)$$

2-4-2. 밸브 모델

밸브 모델은 장치된 밸브의 연결을 통해 유입 또는 배출되는 탭 양 끝의 전이적인 흐름(예를 들면 공급 기체 흐름, 생성물 흐름 등)에 대한 유량을 계산하는데 사용된다. 탭의 양끝에서의 시간에 따른 유속과 압력의 변화를 고려하기 위하여 Crittenden 등, Yang 등[1-4]은 탭 끝의 압력 변화를 실험적으로 측정하고 시간에 대한 압력 식을 구하여 경계조건에 넣어주는 형태였다. 또는 이를 무시할 경우 시간에 따른 압력 변화를 고려할 수 없게 되어 또 하나의 가정을 추가시키는 결과를 초래한다.

이러한 이유로 본 연구에서는 새로이 밸브 식을 공정에 적용하여 실험치에 적합한 시간에 따른 압력의 변화를 얻어낼 수 있도록 하였다. 흡착 및 세정단계에서는 흡착 단계에서 배출되는 생성물 흐름 중의 일부를 다른 탭에 연결된 밸브를 열어 세정단계의 세정 기체로 사용한다. 이때 P/F 비를 고려하여 밸브의 개폐비를 조절한다. 또한 압력평형 단계에서는 탭간에 연결된 밸브를 열고 생성물 흐름의 밸브를 닫아 탭 사이 압력이 일정해질 때까지 유지한다.

주어진 밸브 식은 밸브의 형태와 용도에 따라 많은 식이 제안되고 있고, 본 연구에서는 일반적인 밸브 식을 사용하여 탭의 양단에 발생하는 압력 변화를 고려하였다.

$$F = C_v \sqrt{\Delta P}$$

$$(\Delta P = P_{up} - P_{down})$$

$$\text{if } \Delta P \geq 0 \quad F = C_v \sqrt{\Delta P}$$

$$\text{if } \Delta P < 0 \quad F = -C_v \sqrt{|\Delta P|} \quad (19)$$

여기서

F : 유량(m³/s)

C_v : 밸브 흐름 상수[(m³/kg)^{0.5}s]

P_{up} : 유입흐름의 압력(Pa)

P_{down} : 배출흐름의 압력(Pa)

2-5. 수치해석 방법

PSA 공정의 특성은 압력 및 농도 구배가 매우 급격한 변화를 수반한다는 것이다. 반응공학 등 많은 분야에서 모델링한 공정의 수치해석 방법으로서 관형 탭에서는 orthogonal collocation 방법이 가장 정확한 결과를 나타낸다고 검증되어 왔으며[7], 또한 모사 공정이 급격한 구배를 가질 때, finite Element method와 결합하여 사용하는 것이 더욱 효과적이다. 최근에는 Moving Finite Element Method(MFEM)을 시도하는 문헌[8,9]도 찾아볼 수 있다. Fig. 3(a)에서 보인 바와 같이 orthogonal collocation finite element 방법(OCFEM)은 도메인(domain)을 적절한 수 개의 서브-도메인으로 나누고 각 성분(element)에 특정 차수의 orthogonal collocation 방법을 적용하는 것이다.

Fig. 3(b)는 모사기로 사용된 gPROMS에서 편미분방정식을 푸는 절차를 나타낸 것이다. 본 연구에서는 물질 및 에너지 수치식과 같은 편미분방정식을 미분대수식으로 변환하는 단계에서 축방향을 10개의 등간격 성분으로 나눈 3차의 OCFEM(Orthogonal Collocation Finite Element Method)을 사용하였고 미분대수식은 solver인 Dasolv가 사용되었다. 또한 100 주기 연속 동적 모사에는 SUN사의 Enterprise 3000 기종을 사용하였으며 CPU time 1050.29초가 소비되었다.

3. 동적모사 결과 및 분석

3-1. 흡착평형 파라미터의 검증

PSA 공정을 모사하는데 있어 중요한 것들 중 하나는 흡착평형에 관한 식과 그에 따른 파라미터들을 선택하는 것이다. 본 연구에서 참고로 한 문헌[10]에 의하면 H₂, CO 기체에 대하여 부피측정법에 의한 고압 흡착평형 실험장치를 이용하여 평형흡착 등온선을 얻어

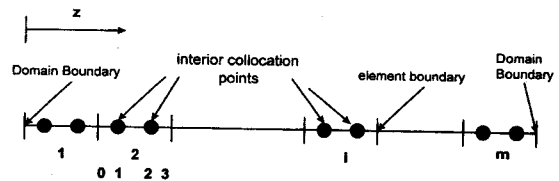


Fig. 3(a). Grid numbering system of orthogonal finite elements of polynomials of degree 3[7].

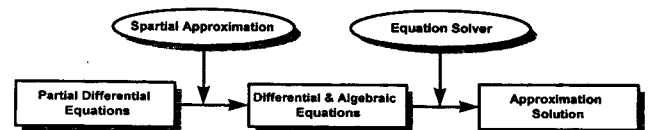
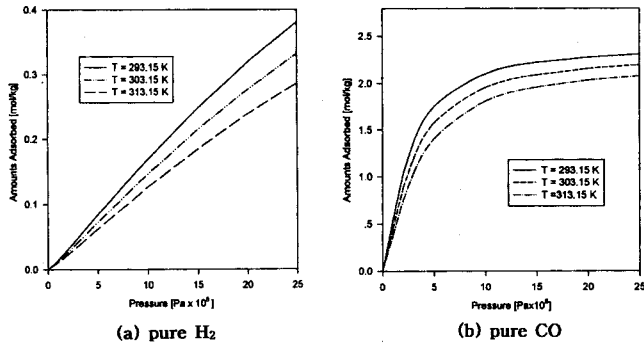


Fig. 3(b). Procedure of solving partial differential equation[7].

Table 2. LRC parameter values[10]

	H ₂	CO
$q_{mi}=k_1+k_2 \times T$	$k_1=4.314$ $k_2=-1.060 \times 10^{-2}$	$k_1=5.051$ $k_2=-9.054 \times 10^{-3}$
$B_i=k_3 \times \text{Exp}(k_4/T)$	$k_3=2.515 \times 10^{-5}$ $k_4=4.582 \times 10^2$	$k_3=1.137 \times 10^{-3}$ $k_4=1.617 \times 10^3$
$n_i=k_5+k_6/T$	$k_5=0.9860$ $k_6=4.303 \times 10^1$	$k_5=0.5145$ $k_6=2.565 \times 10^2$

$q_{mi} \equiv [\text{mol/kg}]$, $B_i \equiv [1/\text{atm}]$, $n_i \equiv [-]$, $k_1 \equiv [\text{mol/kg}]$, $k_2 \equiv [\text{mol/kgK}]$,
 $k_3 \equiv [1/\text{atm}]$, $k_4 \equiv [\text{K}]$, $k_5 \equiv [-]$, $k_6 \equiv [\text{K}]$

Fig. 4. Equilibrium adsorption isotherms for H₂ and CO.

내었으며, 이는 온도의 영향을 받는 것으로 나타났다. 따라서 이러한 온도의 의존성을 LRC식의 매개변수들에 온도 항으로써 표현하여 반영하였으며, 각 관계식과 식에 이용된 파라미터들을 Table 2와 같이 제시하였다. 이처럼 주어진 파라미터로의 흡착등온선을 Fig. 4에 나타내었다.

각 기체에 대하여 293.15 K, 303.15 K, 313.15 K에서 계산하여 본 결과 문헌치의 양상을 잘 나타내주는 것으로 나타났으며, H₂의 경우 평형흡착량이 흡착압력의 증가에 따라 거의 선형적으로 증가함을 보였고, CO의 경우 흡착 등온선이 낮은 압력 범위에서 흡착량의 증가폭이 급상승하는 경향을 보여주고 있으므로 흡착에 상당히 유리한 형태를 하고 있다. 또한 zeolite 5A에 대한 절대적 평형흡착량은 CO가 H₂보다 약 10배정도 높은 경향을 보이는 것을 알 수 있다.

3-2. PSA 공정의 동적 특성 및 결과

3-2-1. 운전개시 후 동적 특성

본 연구는 PSA 공정의 설계와 운전을 목적으로 동적 모사를 행하였고, 이러한 목적을 위하여 초기 탑의 조건으로부터 100주기까지

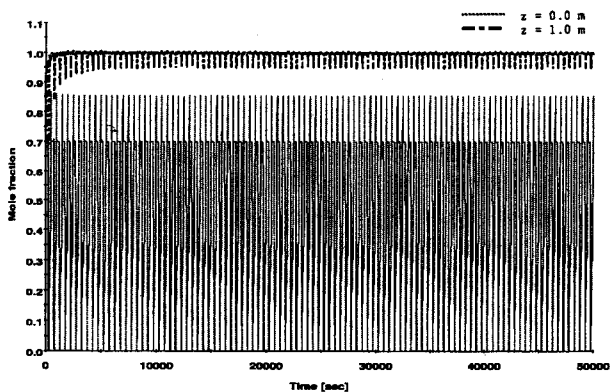
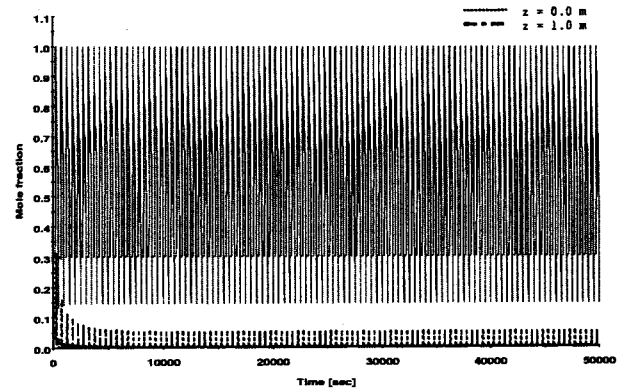
Fig. 5. H₂ concentration distribution(100 cycles).

Fig. 6. CO concentration distribution(100 cycles).

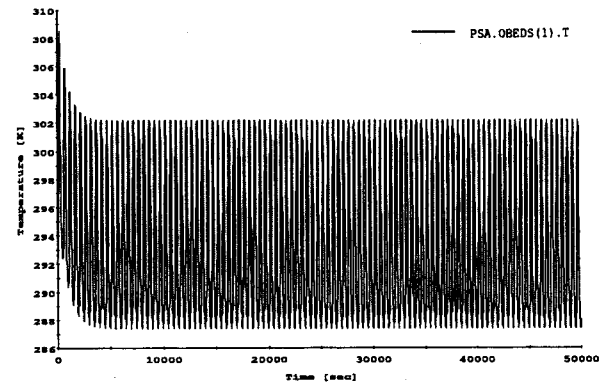


Fig. 7. Temperature distribution(100 cycles, z=0.1 m).

연속적인 모사를 실시하여 보았다. 이는 공정 초기의 비정상상태로부터 정상상태로 도달하기까지의 필요한 주기를 예측하고, 좀더 빠른 도달을 위한 공정의 조작 변수들의 영향을 살펴보기 위한 것이다.

Fig. 5, 6은 각각 H₂와 CO의 농도 분포를 나타낸 것이며, Fig. 7은 탑의 원료 기체 공급부(z=0)에 가까운 z=0.1m에서의 온도 분포를 나타낸 것이다. 농도 분포는 13주기(6,500 sec)이후부터 생성물 배출 흐름에서 일정한 상태가 됨을 알았다. 이는 온도가 11주기(5,500 sec)이후부터 정상상태를 유지하는 것에 비해 빠른 양상을 보여준다. 이

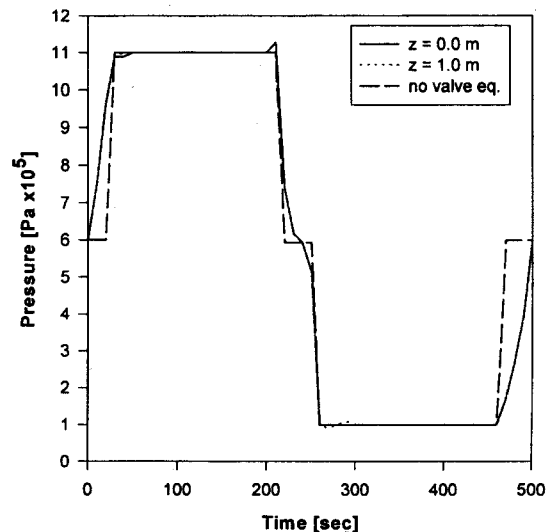


Fig. 8. Pressure distribution(15th cycle, cyclic steady-state, 4-8 mesh adsorbent).

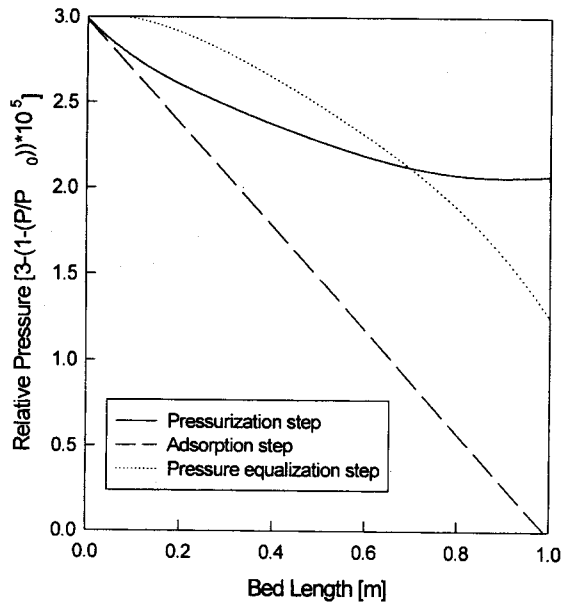


Fig. 9. Pressure drop (first three steps, 4-8 mesh adsorbent).

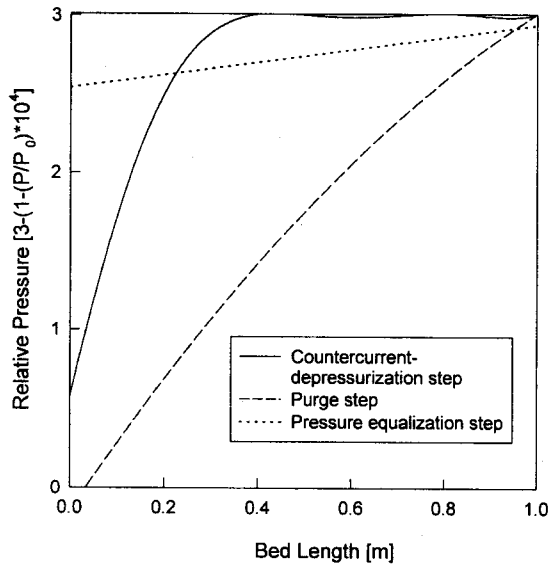


Fig. 10. Pressure drop (second four steps, 4-8 mesh adsorbent).

로부터 공정의 온도를 제어하는 것이 더 공정을 빠르게 정상상태에 도달하게 하는 지표라는 것을 알 수 있었다.

3-2-2. 주기적 정상상태에서 공정 변수의 경향

(1) 압력 경향

본 연구에서 상세한 모사를 위하여 주로 고려하였던 압력분포는 크게 두 가지로 나눌 수 있다. 첫 번째로 탑내의 유속에 대한 압력강하를, 두 번째로 탑 양단에 시간에 따른 압력의 변화양상을 표현하기 위한 식을 제시하였었다. Fig. 8은 주기적 정상상태(15주기)에서 한 주기, 6단계 동안 압력의 분포를 나타낸 것이다. 각 단계의 전환 과정에서 순간적인 밸브의 동작이 영향을 미쳐 압력의 요동현상을 나타내는 것을 볼 수 있다. 또한 가압 단계, 압력 평형 단계, 향류 감압 단계 등 시간에 따른 압력 변화가 발생하는 단계에서 밸브식을 사용하였을 경우, 사용하지 않았을 경우와 달리 압력 분포를 상세하게 나타낼 수 있음을 알 수 있다. Fig. 9, 10은 탑내의 압력 강하에 대한 영향을 살펴 보기 위하여 1, 2, 3단계는 탑의 원료 기체 공급부를 기준으로, 4, 5, 6단계는 생성물 배출부를 기준으로 하여 상대적

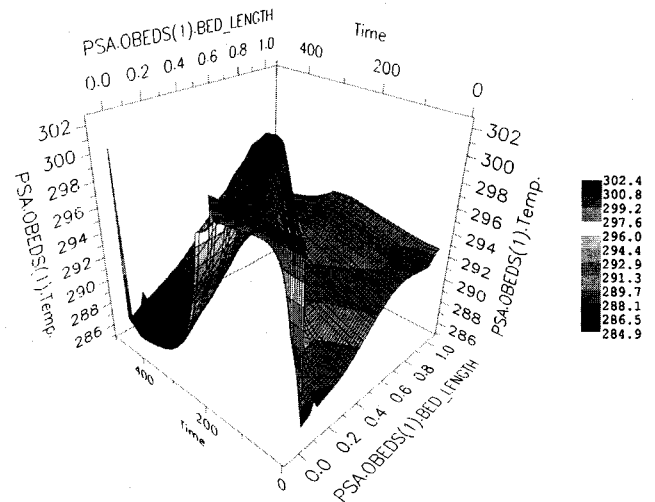
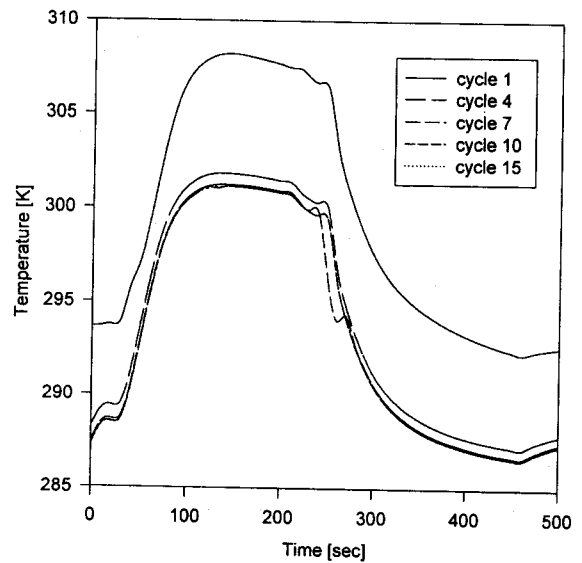


Fig. 11. Temperature distribution of 3D display (cyclic steady-state).

Fig. 12. Temperature distribution (at $z=0.1$ m).

인 수치를 도식화한 것이다. 전체적으로 압력강하의 영향은 약 10^{-3} ~ 10^{-4} 정도 범위에서 나타나고 있었으며, 탑의 양단이 모두 열려 있는 흡착단계와 세정단계에서 상대적인 압력 강하가 가장 심한 것으로 나타났다.

(2) 온도 경향

탑의 전반에 걸친 온도 변화의 양상은 초기 운전시 원료기체 공급부에서 강흡착질인 CO의 강한 흡착 경향으로 인한 흡착열의 발생으로 온도가 급상승하는 결과를 가져왔으며 이에 비하여 생성물 배출부에서는 흡착이 거의 일어나지 않아 온도의 변화가 거의 없는 것을 볼 수 있었다. 그러나 그 이후 주기적 정상상태에 도달하면서 탈착하지 않고 잔존하는 양과 흡착량이 일정한 값으로 유지되어 온도 분포도 거의 일정한 상태를 유지하고 있다. Fig. 11에서는 정상상태의 한 cycle에서 탑의 길이와 단계의 진행 시간에 따른 온도 분포를 3차원으로 나타낸 것이며, Fig. 12, 13은 각각 탑의 시작 부분($z=0.1$ m)과 끝 부분($z=0.9$ m)에서 주기에 따른 온도 분포를 나타낸 것이다. 각 그래프에서 온도의 특징적인 경향을 잘 보여주고 있다.

(3) 농도 경향

Fig. 14는 본 연구에 사용한 문헌치[10]에서의 실험결과와 정상상태에서의 H_2 의 농도 분포를 비교한 것이다. 여기에서 실험치와 거의

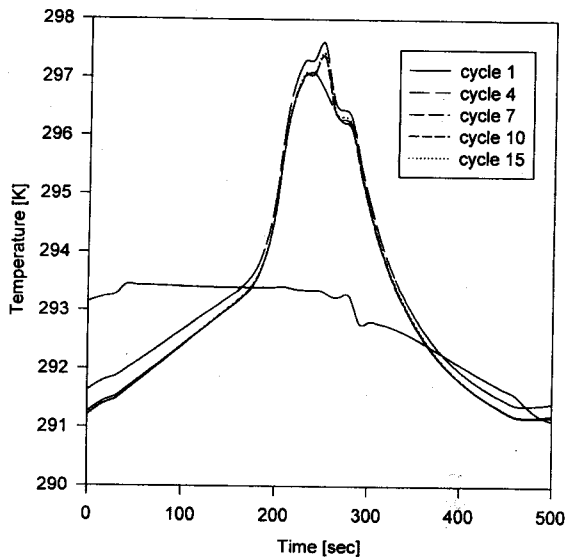
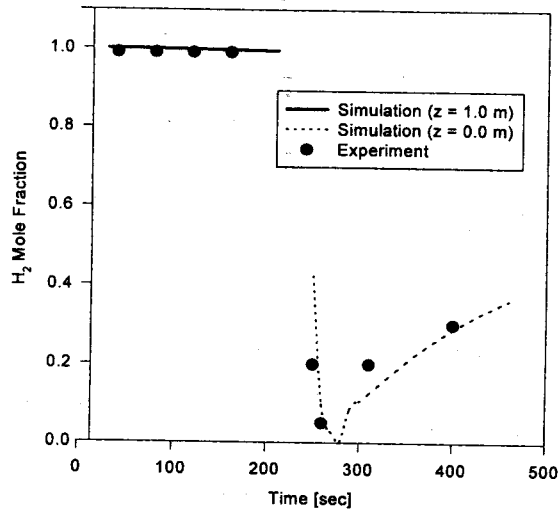
Fig. 13. Temperature distribution (at $z=0.9$ m).

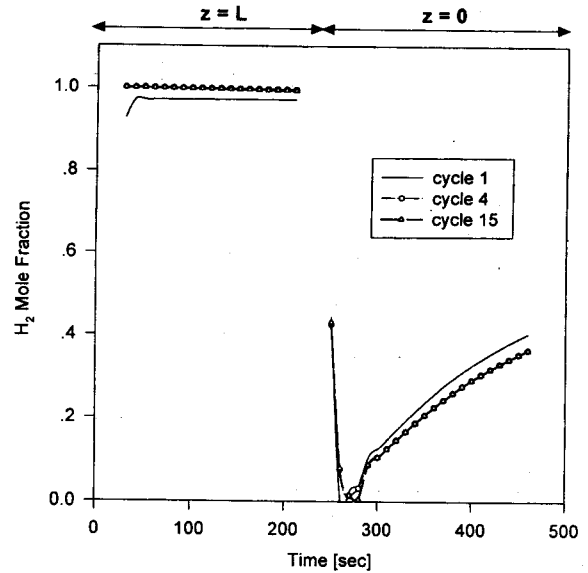
Fig. 14. Comparison of the concentration distribution by experiment and simulation (cyclic steady-state).

유사한 결과를 보였으며, 세정단계의 초반에서 농도차이가 생기는 원인은 문헌치에서의 세정 유량이 본 연구에서의 세정 유량보다 많았기 때문으로 추정된다. 참고로 본 연구에서는 P/F (product amount/ feed amount) 비율을 0.05로 선택하였다. Fig. 15는 정상상태에 이르기까지 1, 4, 7, 15주기에서 H_2 의 배출 흐름에 대한 농도를 나타낸 것이다. 여기에서 운전 초기에 흡착단계에서 수소의 농도가 낮게 나타나고 세정단계에서 수소 농도가 높게 나타나는 현상은 공정의 초기 조건을 공급기체 조건 ($H_2/CO=70:30$)으로 주었기 때문이다.

(4) 순도와 회수율

순도와 회수율은 공정의 목적에 따라 목표치를 가지고 공정의 설계와 운전 조건을 찾는 중요한 인자이다. 순도는 H_2 의 경우 흡착단계의 배출 흐름으로 선택하였으며, CO 는 향류감압 단계와 세정단계의 배출흐름으로 선택하였고, 부피 평균으로 시간에 따라 산출하였다. 또한 회수율은 부피 평균으로 산출하였으며 각 기체에 대하여 아래와 같은 식을 적용하였다.

$$H_2 \text{ Recovery (\%)} = \frac{\text{Product (II step)} - \text{Purge feed (V step)}}{\text{Feed (I, II step)}} \times 100 \quad (19)$$

Fig. 15. H_2 concentration distribution at effluent stream.Table 3. Purity and recovery in each gas (H_2 , CO)

Comp.		Cycle 1	Cycle 4	Cycle 7	Cycle 15
H_2	Purity(%)	97.05	99.00	99.72	99.99
	Recovery(%)	81.48	85.98	86.42	86.73
CO	Purity(%)	76.22	78.97	79.32	79.58
	Recovery(%)	80.14	94.41	96.36	97.71

$$CO \text{ Recovery (\%)} = \frac{\text{Products (IV, V step)}}{\text{Feed (I, II step)}} \times 100 \quad (20)$$

본 연구는 순도와 회수율의 변화 양상을 초기 운전으로부터 정상 상태까지 계속 계산하였으며, 그 결과를 Table 3에 나타내었다. 초기 운전에서 순도와 회수율이 정상상태보다 낮은 결과를 나타낸 것은 공정 초기 조건을 공급 기체 조건 ($H_2/CO=70:30$)으로 주었기 때문인 것으로 정상상태에서 세정 후 잔존 기체의 비 ($H_2/CO \approx 30:70$)보다 CO 가 상대적으로 많이 존재하여 공급기체로 들어오는 혼합기체의 함량보다 적었기 때문이다. 이러한 영향을 Fig. 7, 8에서 볼 수 있다. 첫 주기에서 생성물 배출부의 CO 농도가 주기적 정상상태보다 높게 나타나고 있으며, 이는 미흡착 CO 의 양이 상대적으로 많다는 것을 나타낸다. 그러나 주기적 정상상태로 도달해 가면서 H_2 의 순도와 회수율이 상승하는 것을 볼 수 있다. 이에 CO 의 순도와 회수율도 증가추세를 보이다가 정상상태에서 일정한 수치를 유지하는 것으로 나타났다. 정상상태에서 수소의 회수율이 문헌치 [10]의 약 84.5%보다 높게 나타났다.

4. 결 론

H_2/CO 기체의 분리를 위한 PSA 공정의 상세 동적 모사를 통하여 얻은 결론은 다음과 같다. PSA 공정의 설계와 운전을 위하여 기존의 모사 방법보다 상세한 모델들을 사용하여 동적 모사하였으며 수치해석 방법으로 3차의 OCFEM을 선택하여 급격한 농도와 압력의 변화를 용이하게 표현할 수 있었다. 실제 공정의 모사를 위한 기초 작업으로써 주로 압력의 상세한 표현을 위하여 탑내의 압력 변화를 표현한 Ergun 식과 탑 끝의 유속과 압력의 변화를 고려한 밸브식을 첨가하여 단계 전환에 따른 압력의 순간적인 변화와 가압단계, 압력

평형단계, 향류감압단계에서 시간에 따른 압력변화를 발견할 수 있었다. 초기 운전으로부터 주기적 정상상태에 이르는 경향을 보기 위하여 연속 100 주기를 모사하였으며 초기의 비정상적인 상황을 검색, 분석할 수 있었다. 또한 순도와 회수율은 주기적 정상상태에 도달함에 따라 증가하는 추세를 보였으며, 주기적 정상상태에서의 H_2 의 순도와 회수율은 각각 99.99%와 86.73%로서 계산되었다. 주기적 정상상태에서 H_2 의 농도를 문헌치와 비교하여 거의 일치하는 양상을 보였으나 세정 유량의 차이로 세정단계의 초반에서는 다른 양상을 나타내었다.

이상의 결론을 통하여 PSA 공정의 모델링에서 나타나는 특징적인 연속/이산 혼합변수 계에 대한 상세한 동적 모사 방법을 개발하였다. 이러한 상세 동적 모사기술을 기반으로 최적 설계 조건 선정 등 공정 설계와 초기 또는 주기적 정상상태에서의 최적 운전조건 결정 등의 공정 운전과 관련된 연구에 대한 연계 가능성을 확립하였다.

감 사

본 연구에 도움을 주신 (주)유공의 한재성 박사님과 홍익대학교 서성섭 교수님께 진심으로 감사드립니다.

사용기호

B_i	: Langmuir constant [1/atm]
C_i	: i component concentration in bulk phase [mol/m ³]
$C_{p, gas}$: gas heat capacity [J/kgK]
$C_{p, s}$: pellet heat capacity [J/kgK]
C_v	: valve coefficient [(m ⁵ /kg) ^{0.5} s]
D_e	: effective diffusivity in zeolite pellet defined by solid diffusion model [m ² /s]
D_i	: inside diameter of the bed [m]
D_o	: outside diameter of the bed [m]
\overline{D}_L	: logarithmic mean diameter of the bed [m]
F	: volume flow rate [m ³ /s]
h_i	: heat transfer coefficient for inside of bed [J/m ² Ks]
h_o	: heat transfer coefficient for outside of bed [J/m ² Ks]
k_g	: thermal conductivity of gas mixture [J/mKs]
k_w	: thermal conductivity of wall [J/mKs]
K	: proportionality parameter for Nakao-Suzuki model [-]
L	: bed length [m]
P	: total pressure [Pa]
P_{up}	: upstream pressure [Pa]
P_{down}	: downstream pressure [Pa]
q	: amount adsorbed [mol/kg]
q^*	: equilibrium amount adsorbed [mol/kg]

Q	: isosteric heat of adsorption [J/mol]
r	: radial distant in zeolite pellet [m]
R	: gas constant [J/molK]
R_p	: radius of pellet [m]
t	: time [s]
T	: pellet or bed temperature [K]
T_o	: temperature of atmosphere [K]
u	: superficial velocity [m/s]
U_i	: overall heat transfer coefficient based on inside area of the bed [J/m ² Ks]
y_i	: mole fraction of species i [-]
z	: axial distance in bed from the inlet [m]

그리스 문자

α	: intrapellet void fraction [-]
α'	: total void fraction [-]
ϵ	: macropore void fraction [-]
ρ_g	: gas density [kg/m ³]
ρ_p	: pellet density [kg/m ³]
ρ_s	: bulk density [kg/m ³]

참고문헌

1. Crittenden, B. D., Guan, J., NG, W. N. and Thomas, W. J.: *Chem. Eng. and Sci.*, **49**, 2662(1994).
2. Cen, P. L. and Yang, R. T.: *Separation Sci. and Tech.*, **21**, 851 (1986).
3. Cen, P. L. and Yang, R. T.: *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **25**, 759 (1986).
4. Yang, R. T. and Doong, S. J.: *AIChE J.*, **31**, 1832(1985).
5. Chou, C. T. and Huang, W. C.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **33**, 1252 (1994).
6. Chou, C. T. and Huang, W. C.: *Chem. Eng. Sci.*, **49**, 76(1994).
7. Oh, M.: Ph. D. Dissertation, Imperial College, London, United Kingdom(1995).
8. Chou, C. T. and Huang, W. C.: *Comp. and Chem. Eng.*, **21**, 302 (1997).
9. Kaczmarek, K., Mazzotti, M. and Storti, G.: *Comp. and Chem. Eng.*, **21**, 642(1997).
10. Han, S., Yang, J., Lee, C.-H. and Lee, H.: *HWAHAK KONGHAK*, **34**, 277(1996).
11. Park, S. Y., Oh, M. and Moon, I.: *HWAHAK KONGHAK*, **34**, 585 (1996).