

## 흡착제 향류흐름효과를 주는 다탑압력스윙흡착 공정의 성능해석

신희수<sup>†</sup> · 서성섭<sup>\*</sup>

홍익대학교 공업화학과, 화학공학과\*  
(1998년 6월 3일 접수, 1998년 9월 7일 채택)

### Performance Analysis of a Multi-Bed PSA Process to Simulate a Countercurrent Flow of Adsorbent

Heung-Soo Shin<sup>†</sup> and Sung-Sup Suh<sup>\*</sup>

Department of Industrial Chemistry, \*Department of Chemical Engineering, Hongik University  
(Received 3 June 1998; accepted 7 September 1998)

#### 요 약

이성분계 가스분리를 위한 압력스윙흡착(PSA) 공정에 흡착제 향류흐름효과를 주는 다탑시스템을 도입하여 이론적으로 성능분석하였다. 수치모사시 발생하는 어려움을 줄이기 위해 다탑사이클을 1탑사이클로 단순화하였고 선형흡착등온식, 등온조작의 가정 하에 기상과 흡착제상에서 물질수지를 세워 모델링하였다. 흡착제내로의 물질전달은 Linear Driving Force 모델로 표시된다고 보았다. 탄소분자체를 이용하여 공기로부터 질소를 생산하는 계에 대하여 탑수증가에 따른 공정성능변화를 생성물, 회수율 관점에서 조사하였다. 퍼지단계동안 흡착탑 완전 및 불완전재생이 성능에 미치는 영향을 조사하였고 산소에 대한 흡이용률과 성능과의 관계를 분석하였다. 탑수에 따른 공정성능은 운전조건에 따라 증가 또는 감소하였고 흡이용률은 성능과 밀접한 관계를 보여주었다.

**Abstract**—Process performance of a multi-bed pressure swing adsorption(PSA) process to simulate a countercurrent flow of adsorbent for separation of a binary gas mixture was analyzed theoretically. A multi-bed PSA cycle was simplified to an one-bed cycle in order to reduce difficulties in simulation. Material balances were formulated in gas and adsorbent phases under the assumption of linear isotherms for components and isothermal operation. The mass transfer within an adsorbent was described by linear driving force model. The system considered in this study was nitrogen production from air by carbon molecular sieve. Process performance was examined in view of productivity and recovery, and was related to the fraction of bed utilization for oxygen. The effect of complete and incomplete regeneration during a purge step on performance was investigated respectively. Process performance increases or decreases as the number of bed increases depending on the operating conditions and has a close relation with a fraction of bed utilization for oxygen.

Key words : Multi-Bed PSA, Simulation, Simulated Countercurrent Flow, Bed Utilization

#### 1. 서 론

압력스윙흡착(Pressure Swing Adsorption : PSA)법은 장치가 간단하고 에너지 소비가 작기 때문에 유망한 가스분리 방법으로 관심을 끌고 많은 연구가 진행되고 있다. 현재 PSA법은 가스의 건조, 수증기 개질 혼합가스로부터 수소의 회수, 공기로부터 산소와 질소의 분리, 암모니아 퍼지가스로부터 아르곤의 회수, 제철소 배출가스로부터 CO회수, 매립지 가스로부터 CH<sub>4</sub>와 CO<sub>2</sub>의 회수, paraffin 이성체 분리 등의 가스분리와 정제에 적용되어 상업화되어 있다. 이외에도 지구 환경문제가 대두되면서 전에는 대기 중으로 방출되던 산성가스(CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> 등)와 공정 부생가스 중 유용성분(CO, 탄화수소)의 회

수가 필요하게 되어, 이러한 가스분리 분야에 PSA법의 이용이 증가될 전망이다. PSA공정의 보급화가 진전됨에 따라 기존 PSA공정의 성능과 설비를 개선시키는 노력이 기울여지고 있다. 제품의 순도를 높이고 회수율을 증진시키며 생산성을 향상시키기 위한 연구들이 진행되고 있으며, 기존의 PSA에서는 얻을 수 없었던 분리효과를 얻어내는 새로운 공정들의 개발이 시도되고 있다. 이러한 노력들이 가시화 됨에 따라 PSA공정의 응용분야가 지속적으로 넓어지게 될 것이며 경제성도 더욱 높아져서 다른 분리공정과의 경쟁에서 유리해지며 여러 산업계에서의 사용이 늘어갈 것이다.

PSA법은 흡착제내의 가스성분들의 성질 차를 이용하는데 성분들의 평형흡착량 차를 이용하는 평형분리형과 흡착속도 차를 이용하는 속도분리형으로 구분할 수 있다. 전자의 대표적 예는 제올라이트 5A를 이용하여 공기로부터 산소를 생산하는 경우이며, 후자의 예는

<sup>†</sup>E-mail : shinhs@wow.hongik.ac.kr

탄소분자체를 이용하여 공기로부터 질소를 생산하는 경우이다. 평형분리 PSA에서는 성분들의 분리가 평형흡착량의 차이에 근거하여 일어나게 되며 흡착제 안으로의 물질전달저항이 분리계수에 큰 영향을 미치지 않는다는 점이다. 이와는 대조적으로 속도분리형 PSA에서는 흡착제 안으로의 물질전달저항이 흔히 크게 나타나며 분리하고자 하는 성분들의 물질전달속도의 차이에 의해서 분리효과가 얻어지는 것이다. 따라서 흡착탑 안에서 물질전달대가 길게 나타난다. 긴 물질전달대는 탑의 이용효율을 감소시켜 필요한 흡착제 양을 증가시키게 되며 이에 따라 장치의 크기와 비경제적이 된다. 이와 같이 물질전달대가 흡착탑내에서 길게 존재하는 경우에는 흡착탑 향류효과를 주는 다탑스위칭 시스템을 적용하면 흡착탑 사용량을 증가시켜 필요한 흡착제 양을 감소시킬 수 있다. 다탑스위칭 시스템은 다탑 공정에서 흡착제의 향류흐름 효과를 주기 위한 방법이다. 이 시스템에서 고압원료공급 단계를 가장 많이 겪은 탑은 공정에서 분리하여 재생과정을 거치도록 하고 원료는 다음으로 많이 겪은 탑으로 주입되며, 재생과정이 끝난 탑은 생성물 출구측에 연결되도록 밸브를 조작한다. 다탑스위칭 시스템은 액상 계에서 활성탄을 이용하여 소량의 유기물질을 제거하는 이온교환과 수정제 장치에 사용되고 있고 [1-2], 액체 다탑시스템에 대한 성능해석도 연구되어진 바 있다 [3-6]. 그러나 이러한 다탑 시스템을 PSA공정과 같은 기체분리 공정에 적용하여 연구 발표된 예는 아직까지 없다. 흡착이 일어나는 기상의 분리공정은 액상의 분리공정과 는 조업 방법 및 흡착탑 안에서의 진행되는 분리과정에서 여러 가지 차이점이 있기 때문에 다탑 PSA공정에 대한 해석을 위해서는 액상 계와 다른 측면에서 별도의 연구 수행이 되어져야만 한다. 액상 계와는 달리 벌크조성의 기체 혼합물이 흡착에 의한 분리가 진행될 때에 기체 속도가 변해지게 되며 흡착탑에 대한 해석이 더욱 까다로워진다. 액상 공정에서는 압력의 변화가 크게 중요하지 않은 반면 PSA공정에서는 단계마다 압력이 달라지며 흡착탑 안에서 압력 구배가 존재하는 경우도 있다. 전체 공정사이클도 액상 계보다 복잡하게 구성되어 있다. 본 연구에서는 새로운 PSA 분리기술 확립을 위한 기초연구로서 전산모사를 이용하여 속도 분리형 PSA법에 향류흐름용 다탑시스템을 적용하여 성능을 평가하고자 한다. 성능해석을 통하여 탑수와 운전조건에 따른 흡착제 사용량 변화와 생성물, 회수율 등에의 영향을 규명할 계획이다.

## 2. 이 론

### 2-1. 공정설명

이 연구에서 고려된 다탑 공정은 2, 4, 6, 14, 18 탑공정이다. 탑수의 증가는 흡착제 향류흐름효과를 높이기 위한 것으로, 4탑공정은 2탑공정의 각탑을 2등분한 것이고 6, 14, 18탑공정은 2탑의 각탑을 3, 7, 9등분한 것이다. 액체 다탑공정에서는 정제를 위한 흡착단계와 흡착제 재생을 위한 퍼지단계만이 필요했으나 PSA공정에서는 흡착제 재생과정에서 향류감압, 원료공급압력으로의 생성물가압단계가 추가된다. 따라서 공정시스템이 더 복잡해지고 각 탑들간의 단계들을 동기화하기 위해 원료출입구와 생성물출구를 모두 닫아버리는 휴식단계가 필요하게 된다. Fig. 1(a)에는 대표적으로 6탑공정의 사이클이 나타나 있다. 첫 단계에서 탑1, 2, 3은 모두 고압원료공급단계에 있다. 고압원료는 탑1로 공급되고 탑1의 유출가스는 탑2의 원료가 되고 탑2의 유출가스는 탑3의 원료가 되며 탑3의 유출가스는 생성가스가 된다. 탑4, 5는 휴식단계에 있고 탑6은 향류감압단계에 있다. 향류감압단계 동안 탑내압력은 퍼지압력으로 감압된다. 두 번째단계에서 탑1, 2, 3은 고압원료단계에 있지만 탑4, 5, 6은 향류생성물 퍼지단계를 거친다. 탑4의 생성물출구측에서 저압생성물이 향류방향으로 주입되고 유출가스는 탑5의 퍼지가스로, 탑5의 유출가스

Bed 1	A <sub>3</sub>	A <sub>3</sub>	A <sub>3</sub>	B	P <sub>1</sub>	I	I	P <sub>2</sub>	I	I	P <sub>3</sub>	Pr
	A <sub>1</sub>	A <sub>1</sub>	A <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>	A <sub>2</sub>	A <sub>2</sub>						
Bed 2	A <sub>2</sub>	A <sub>2</sub>	A <sub>2</sub>	A <sub>3</sub>	A <sub>3</sub>	A <sub>3</sub>	B	P <sub>1</sub>	I	I	P <sub>2</sub>	I
	I	P <sub>3</sub>	Pr	A <sub>1</sub>	A <sub>1</sub>	A <sub>1</sub>						
Bed 3	A <sub>1</sub>	A <sub>1</sub>	A <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>	A <sub>2</sub>	A <sub>2</sub>	A <sub>3</sub>	A <sub>3</sub>	A <sub>3</sub>	B	P <sub>1</sub>	I
	I	P <sub>2</sub>	I	I	P <sub>3</sub>	Pr						
Bed 4	I	P <sub>3</sub>	Pr	A <sub>1</sub>	A <sub>1</sub>	A <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>	A <sub>2</sub>	A <sub>2</sub>	A <sub>3</sub>	A <sub>3</sub>	A <sub>3</sub>
	B	P <sub>1</sub>	I	I	P <sub>2</sub>	I						
Bed 5	I	P <sub>2</sub>	I	I	P <sub>3</sub>	Pr	A <sub>1</sub>	A <sub>1</sub>	A <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>	A <sub>2</sub>	A <sub>2</sub>
	A <sub>3</sub>	A <sub>3</sub>	A <sub>3</sub>	B	P <sub>1</sub>	I						
Bed 6	B	P <sub>1</sub>	I	I	P <sub>2</sub>	I	I	P <sub>3</sub>	Pr	A <sub>1</sub>	A <sub>1</sub>	A <sub>1</sub>
	A <sub>2</sub>	A <sub>2</sub>	A <sub>2</sub>	A <sub>3</sub>	A <sub>3</sub>	A <sub>3</sub>						

Step designations:

- A<sub>1</sub> = first high-pressure feed step
- A<sub>2</sub> = second high-pressure feed step
- A<sub>3</sub> = third high-pressure feed step
- B = countercurrent blowdown step
- I = idling step
- P<sub>1</sub> = first countercurrent low pressure purge step
- P<sub>2</sub> = second countercurrent low pressure purge step
- P<sub>3</sub> = third countercurrent low pressure purge step
- Pr = countercurrent product pressurization step

(a)

Bed	A <sub>3</sub>	B	P <sub>1</sub>	P <sub>2</sub>	P <sub>3</sub>	Pr	A <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>
-----	----------------	---	----------------	----------------	----------------	----	----------------	----------------

(b)

Fig. 1. (a) Step sequence of 6-bed PSA cycle. (b) Step sequence of one-bed cycle obtained by simplifying a 6-bed PSA cycle.

는 탑6의 퍼지가스로 향류방향으로 유입된다. 세 번째단계에서는 탑1, 2, 3은 고압원료단계에 계속 있고 3번의 퍼지단계가 끝난 탑4는 생성물에 의해 향류방향으로 원료공급압력으로 가압된다. 탑5와 6은 휴식단계를 거친다. 네 번째단계에서는 탑1은 3번의 고압원료단계를 거치면서 거의 원료로 포화되었기 때문에 재생을 위해 향류감압단계를 거친다. 그리고 탑2로 원료가 공급되며 탑3과 재생단계가 막 끝난 탑4가 함께 고압원료단계를 거친다. 이후 탑2는 첫 단계에서 탑1이 거친 것과 동일한 단계들을 거치게 된다. 다섯째 단계에서 탑2, 3, 4는 원료공급단계를 계속 거치고 탑5, 6, 7은 탑5의 생성물 출구로 생성물이 향류방향으로 주입되면서 퍼지단계를 거친다. 여섯 번째단계에서는 탑2, 3, 4는 계속 고압원료 공급단계에 있고 3번의 퍼지단계가 끝난 탑5는 생성물 가압단계를 거친다. 그리고 탑1과 6은 휴식단계에 있다. 일곱 번째단계에서 탑2는 재생을 위해 향류감압단계를 거치고 탑3으로 원료가 공급되면서 탑4와 5가 함께 고압원료단계를 거친다. 이후 탑3은 탑2가 네 번째단계부터 거친 단계를 반복하게 된다. 탑1과 6은 계속 휴식단계에 있다. 이같은 단계가 순차적으로 계속되면서 3회의 원료주입이 탑6에 이르면 전체공정의 1순환이 이루어진다. 다른 다탑공정도 탑수의 차이만 있을 뿐 동일한 과정으로 진행된다.

Fig. 1(a)의 6탑 사이클이 동기화되기 위해서는 각 단계시간들 간에 다음과 같은 관계가 만족되어야 한다.

$$t_A = t_f + t_p + t_r \quad (1)$$

$$t_A = t_B + t_p + t_f \quad (2)$$

$$t_A = t_f + t_p + t_f \quad (3)$$

위의 관계식으로부터 다음의 식이 유도된다.

$$t_f = t_r = t_B \quad (4)$$

식 (1)-(4)는 14, 18탑에서도 적용된다. 반면에 4탑에서는 식 (1)과 (2)만을, 2탑에서는 식 (5)만 만족시키면 된다.

$$t_A = t_B + t_p + t_{pr} \quad (5)$$

## 2-2. 수학적 모델

Fig. 1(a)의 6탑 공정의 각탑을 동시에 모사하기 위해서는 많은 계산시간과 복잡한 계산방법이 요구된다. 그런데 각탑들이 거치는 단계들을 살펴보면 위상만 다를 뿐 동일한 사이클을 거치고 있어 순환 정상상태에서 각 탑들은 동일한 성능을 보일 것이다. 따라서 계산시간을 줄이고 복잡함을 줄이기 위해서 1탑 사이클로 단순화할 수 있고, 단순화된 사이클이 Fig. 1(b)에 나와 있다. Fig. 1(a)에서 휴식단계는 퍼지단계가 끝난 후 저압에서 원료와 생성물출구측의 밸브들을 모두 닫은 상태에서 일어나므로 탑내의 변화정도가 전체성능에 미치는 영향이 크지 않을 것이다. 따라서 휴식단계 동안은 아무런 변화 없이 그 전단계의 상태가 그대로 유지된다고 보고 단순화된 사이클에 포함시키지 않았다.

수학적 모델은 다음과 같은 가정하에 단순화된 1탑 사이클에 대해 전개한다.

- (1) 가스는 이상기체처럼 행동한다.
- (2) 탑내의 압력은 시간에 따라 변하지만 축방향으로의 압력은 균일하다.
- (3) 탑내의 온도는 균일하며 일정하다.
- (4) 탑내의 유체는 축방향으로 확산을 고려한 plug 흐름 모델로 표현된다.
- (5) 가스 상에서 흡착제 상으로의 물질전달은 Linear Driving Force (LDF) 모델로 표시된다.

위의 가정 하에서 A성분(빠르게 흡착하는 성분)에 대한 물질 수지를 세우면 다음과 같다.

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} - D_L \frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2} + v \frac{\partial C_A}{\partial z} + C_A \frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\rho}{\epsilon} \frac{\partial q_A}{\partial t} = 0 \quad (6)$$

전체 물질수지는 다음과 같다.

$$\frac{\partial C}{\partial t} - C \frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\rho}{\epsilon} \left( \frac{\partial q_A}{\partial t} + \frac{\partial q_B}{\partial t} \right) = 0 \quad (7)$$

식 (7)에 이상기체 상태방정식을 적용하고 정리하여 다시 쓰면 식 (8)을 얻는다.

$$\frac{\partial v}{\partial z} = -\frac{1}{P} \frac{dP}{dt} - \frac{\rho}{\epsilon} \frac{RT}{P} \left( \frac{\partial q_A}{\partial t} + \frac{\partial q_B}{\partial t} \right) \quad (8)$$

식 (8)을 (6)에 대입하여 정리하면 식 (9)를 얻는다.

$$\begin{aligned} \frac{\partial C_A}{\partial t} - D_L \frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2} + v \frac{\partial C_A}{\partial z} \\ - C_A \left[ \frac{1}{P} \frac{dP}{dt} + \frac{\rho}{\epsilon} \frac{RT}{P} \left( \frac{\partial q_A}{\partial t} + \frac{\partial q_B}{\partial t} \right) \right] + \frac{\rho}{\epsilon} \frac{\partial q_A}{\partial t} = 0 \end{aligned} \quad (9)$$

흡착제내에서 물질수지는 식 (10)으로 표현된다( $i=A$  또는  $B$ ).

$$\frac{\partial q_i}{\partial t} = k_i (q_i^* - q_i) \quad (10)$$

$q_i^*$ 는 가스상과 평형상태에 있는 흡착량이다.

흡착등온식은 주어진 조건에서 선형으로 가정한다( $i=A$  또는  $B$ ).

$$q_i = K_i C_i \quad (11)$$

각 단계에 적절한 경계 조건은 운전조건에 따라 Dankwerts 식을 적용하였다.

고압원료공급 단계:

$$D_L \frac{\partial C_A}{\partial z} \Big|_{z=0} = v(C_A|_{z=0^+} - C_A|_{z=0^-}) \quad (12)$$

$$\frac{\partial C_A}{\partial z} \Big|_{z=L} = 0 \quad (13)$$

항류감압 단계:

$$\frac{\partial C_A}{\partial z} \Big|_{z=0} = 0 \quad (14)$$

$$\frac{\partial C_A}{\partial z} \Big|_{z=L} = 0 \quad (15)$$

항류저압생성물 퍼지 단계:

$$\frac{\partial C_A}{\partial z} \Big|_{z=0} = 0 \quad (16)$$

$$D_L \frac{\partial C_A}{\partial z} \Big|_{z=L} = v(C_A|_{z=L^-} - C_A|_{z=L^+}) \quad (17)$$

항류생성물가압 단계:

$$\frac{\partial C_A}{\partial z} \Big|_{z=0} = 0 \quad (18)$$

$$D_L \frac{\partial C_A}{\partial z} \Big|_{z=L} = v(C_A|_{z=L^-} - C_A|_{z=L^+}) \quad (19)$$

식 (8)-(19)를 풀면 탑내에서 가스성분의 유속, 농도를 구할 수 있다. 수치해석에 필요한 압력과 시간과의 관계는 선형으로 변환한다고 가정하였고, 고압원료공급과 저압생성물 퍼지단계에서는 각각 고압과 저압으로 일정하게 유지된다고 보았다. 편미분방정식을 풀기 위하여 Orthogonal collocation법을 적용하여 선형방정식과 상미분방정식으로 변형시켰다[7]. 선형방정식과 상미분방정식은 LU분해와 Gear 적분법을 이용해 해를 구하였다[8].

Collocation 점의 수는 10개로 하였을 때 충분히 정확한 해를 얻을 수 있었다. 생성물로 탑을 압축하거나 퍼지할 때는 완전히 혼합되어 평균농도로 탑내로 주입된다고 간주하였다. 반면에 고압원료공급과 퍼지단계동안 탑의 유출가스가 다른 탑의 원료나 퍼지가스로 공급될 때는 유출가스가 혼합됨이 없이 일정속도로 주입된다고 보았다. 전후 사이클간의 생성물 물분율 차이가  $2 \times 10^{-4}$  이내로 되면 순환 정상상태에 도달한 것으로 판단하였다.

## 3. 결과 및 토론

이 연구에서 고려된 계는 탄소분자체를 이용하여 공기로부터 질소를 분리하는 경우로 모사에 사용된 변수들은 문헌상에 발표된 값을 이용하였고 이를 Table 1에 나타내었다[9]. 다탑공정의 각탑길이는 전체공정의 흡착제량이 동일하게 되도록 정하였다. 탄소분자체에서는 산소의 흡착제내로 확산속도가 질소보다 빠르기 때문에 질소를 분리할 수 있고 평형흡착량도 질소가 산소보다 작아 질소를 생산하는데 유리하다. 축방향 분산계수는 아주 작은 값을 사용하여 그 영향을 배제하였다. 흡착탑을 완전재생하는 경우의 항류감압과 저압생성물 퍼지시간은 임의로 정하였고 항류생성물 가압시간은 5초로 고정하였다. 반면에 불완전재생하는 경우에는 완전재생시 구한 최적원료공급시간에 근거하여 각 단계의 시간을 정하였다. 그리고 초기에 탑

Table 1. Parameters used in simulation[9]

Feed composition	21 % O <sub>2</sub> , 79 % N <sub>2</sub>
Feeding pressure	$3.03 \times 10^5$ Pa
Purge pressure	$1.01 \times 10^5$ Pa
Length of each bed(m)	2 bed:0.35, 4 bed:0.175, 6 bed:0.1167, 14 bed:0.05, 18 bed:0.0389
Cross sectional area of a bed	$9.62 \times 10^{-4}$ m <sup>2</sup>
Bed porosity	0.4
Temperature	25 °C
Bulk density of adsorbent	592.6 kg/m <sup>3</sup>
K <sub>O2</sub>	$9.25 \times 10^{-3}$ (mol/kg of solid)/(mol/m <sup>3</sup> of gas)
K <sub>N2</sub>	$8.90 \times 10^{-3}$ (mol/kg of solid)/(mol/m <sup>3</sup> of gas)
k <sub>O2</sub>	0.056 s <sup>-1</sup>
k <sub>N2</sub>	0.001755 s <sup>-1</sup>
D <sub>L</sub>	$1.0 \times 10^{-8}$ m <sup>2</sup> /s
t <sub>B</sub>	120s*
t <sub>P</sub>	60s*
t <sub>Pv</sub>	5s

\*for the case of complete purging.

은 고압에서 원료로 포화되었다고 보았다.

수정제용 액체다탑시스템의 연구논문에서는 대부분 원료로 포화된 탑이 외부의 공정에서 완전히 재생된다는 가정 하에 성능해석을 하였다[1-5]. 탑의 완전재생은 PSA공정에서도 진공재생시 진공도를 매우 높여 근접시킬 수 있으나 비효율적인 방법이다. 본 연구에서는 우선 수처리 경우와 비슷한 결과를 보여주는지 확인하기 위하여 고압원료단계가 끝난 탑이 재생과정의 퍼지단계에서 순수질소로 완전재생된 다음 생성물로 원료공급압력까지 압축된다고 보고 성능을 해석하였다. 퍼지단계에서 소비된 질소는 성능평가에 고려하지 않았다. 그러나 재생과정에서 기체분리공정과 액체분리공정은 실제 조작상에서 차이점이 있다. 수정제용 액체공정에서는 포화된 흡착탑을 재생하기 위하여 외부에서 고온의 증기를 이용하여 쉽게 재생할 수 있으나 기체공정에서는 감압과 생성물인 질소를 이용하여 재생하므로 재생시 질소의 사용량을 고려하면 성능에 큰 차이를 보일 수 있다. 따라서 본 논문의 뒷부분에서는 재생과정에서 질소사용량을 고려한 성능을 함께 조사하였다.

Fig. 2는 모든 다탑에서 고압원료 공급시간을 60초로 고정하였을 경우 싸이클당 단위흡착제당 생산량과 생성물 순도와의 관계이다.

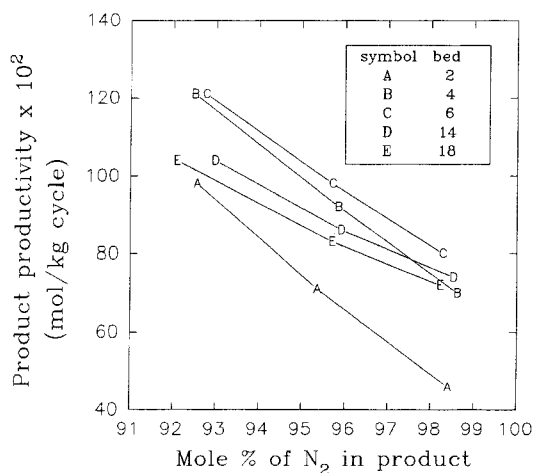


Fig. 2. Productivity vs. product purity at the high-pressure feed step duration of 60s in case of complete regeneration.

조사된 농도범위에서 4탑이상의 생산량은 2탑보다 높게 나왔으나 14, 18탑의 생산량이 4, 6탑보다 낮게 나오는 현상을 보였다. 이러한 현상을 해석하기 위해 Fig. 2의 운전조건에서 원료공급단계가 끝난 재생직전의 탑에 대해 산소에 대한 탑이용률을 조사하였고 그 결과가 Fig. 3에 나와 있다. 탑이용률은 원료압력에서 탑내 흡착제에 실제 흡착된 산소량과 원료로 포화되었을 때의 산소 흡착량의 비이다. 불순물에 대한 탑이용률을 가능한 최대 증가시켜 흡착제의 이용률을 극대화하는 것이 다탑의 목적이다. Fig. 3에서 보면 탑이용률이 2탑의 경우에는 상당히 작게 나왔고 6탑 이상에서는 거의 1에 가깝게 또는 1보다 크게 나와 2탑에서 60초의 원료공급시간은 너무 짧고 6탑 이상에서는 60초의 시간이 너무 길다는 것을 알 수 있다. 즉, 주어진 조건에서 다탑에 대한 최적의 원료공급시간이 존재한다는 것을 의미한다. 그리고 탑 이용률이 1보다 크게 나온 이유는 다음과 같다. 퍼지단계에서 완전재생 뒤 생성물 가압단계동안 흡착제는 질소의 흡착체대로 느린 물질전달속도에 의해 불포화상태로 끝난다. 따라서 뒤의 원료공급단계 동안에도 기상에서 흡착제상으로 질소의 흡착이 계속되어 기상 중 산소의 물분율이 공기보다 커지기 때문이다.

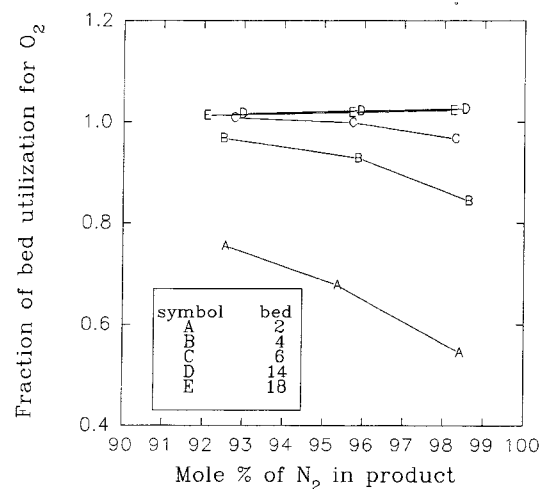


Fig. 3. Fraction of bed utilization for O<sub>2</sub> vs. product purity at the high-pressure feed step duration of 60s in case of complete regeneration.

각 다탐에 대한 최적의 원료공급시간을 찾기 위하여 원료공급시간을 변화시키면서 순도와 생성물과의 관계를 조사하였다. 그 결과 2탐에서는 240초, 4와 6탐에서는 각각 90, 60초, 14와 18탐에서는 각각 25초와 20초가 최적 시간으로 밝혀졌다. 이들 최적시간으로부터 각 다탐공정의 1탐이 1사이클 동안 거치는 총 원료공급시간이 계산된다. 2탐공정에서는 1탐당 한번의 원료공급단계가 존재하고 4, 6, 14, 18탐에서는 각각 두, 세, 일곱, 아홉번의 단계가 있다. 따라서 2, 4, 6, 14, 18탐공정의 총 원료공급시간은 240, 180, 180, 175, 180초가 된다. 최적 총 원료공급시간은 2탐공정을 제외하고 다탐공정에 관계없이 일정함을 보인다. 최적시간에서 각 다탐에 대한 생성물과 생성물 순도와와의 관계를 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4에서 2탐의 생산량은 60초의 경우보다 증가한 것을 볼 수 있으며 14, 18탐의 경우도 증가하여 4탐의 경우와 거의 동일한 생산량을 보여준다. 그리고 탐수를 2탐에서 4탐으로 증가시켰을 때 생성물의 증가가 가장 크게 나왔다. 이 결과는 탐수를 증가시켜 흡착제 향류흐름효과를 증으로써 성능을 향상시킬 수 있음을 보여준다. 그러나 탐수를 4탐이상 증가시키면 성능향상의 효과는 크지 않고 조작상의 복잡성만 증가시킨다. Fig. 5는 최적 원료공급시간에서 산소에 대한 탐이용량을 생성물

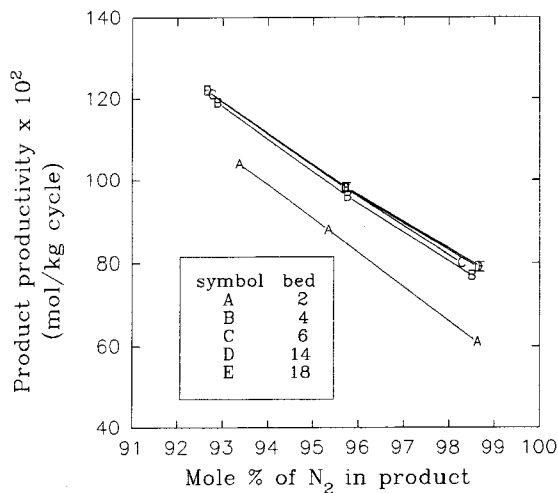


Fig. 4. Productivity vs. product purity at the optimum high-pressure feed step duration in case of complete regeneration.

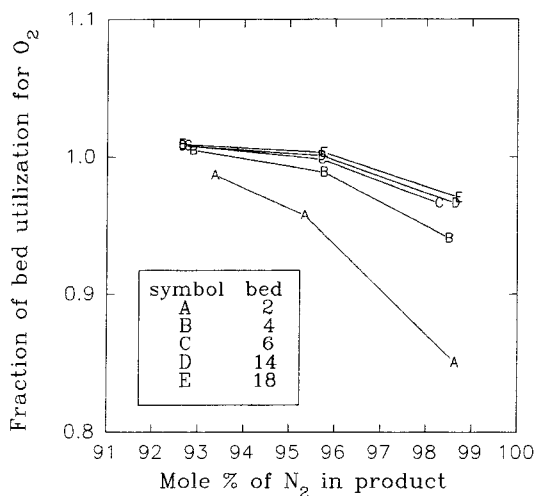


Fig. 5. Fraction of bed utilization for  $O_2$  vs. product purity at the optimum high-pressure feed step duration in case of complete regeneration.

Table 2. Step durations for the case of incomplete purging

No. of beds	$t_A$ (s)	$t_B$ (s)	$t_P$ (s)	$t_{P_r}$ (s)	$t_I$ (s)
2	240	24	192	24	-
4	90	9	72	9	9
6	60	6	48	6	6
14	25	2.5	2.5	2.5	2.5
18	20	2	16	2	2

의 순도에 대해 표현한 것이다. 이 결과에서 보면 탐수 증가에 따라 탐이용량이 증가함을 볼 수 있고 Fig. 4의 생성물 결과와 동일한 경향을 보여주고 있다. 따라서 탐수 증가에 따른 생성물 증가는 흡착제 향류흐름효과에 의한 탐이용량 증가로 해석할 수 있다. 탐이용량은 2탐에서 4탐으로 증가시 가장 크게 상승하였으며 4탐이상에서는 증가율이 감소하였다. 이 같은 경향은 액체분리계에서의 경향과 동일하다[5].

앞의 결과는 재생단계 중 퍼지단계에서 흡착탐이 질소로 완전히 재생되었다고 보고 얻은 결과이다. 그러나 실제조작에서는 고압 원료공급단계에서 유출되는 생성물로 퍼지하므로 퍼지단계에서 소비량을 고려하여야 한다. 퍼지단계는 생성물을 이용하여 흡착탐을 재생하므로 퍼지량을 너무 작게 하면 흡착탐 재생이 미흡하여 성능이 감소되고 반면에 너무 크게 하면 생성물의 소모가 크게 되어 성능이 감소된다. 따라서 최적의 퍼지량이 존재할 것으로 예상된다. 이를 확인하기 위해 Table 1의 조건과 Table 2의 단계시간 하에서 퍼지량을 변화시키면서 생성물과 생성물순도와의 관계를 조사하였고 각 다탐에 대한 최적의 퍼지율을 얻을 수 있었다. Table 2의 단계시간에서 원료공급시간은 완전재생 경우에서 구한 최적시간이고 생성물 가압시간은 원료공급시간의 10%로 정하였다. 실제조작에서는 가압시간이 매우 짧은 경우 각탐이 원하는 압력변화를 보이게 하는 것이 불가능하다. 따라서 1탐의 길이가 제일 짧은 18탐공정에서 가압에 필요한 최소한 시간이 2초로 정한 다음, 이를 기준으로 다른 다탐공정의 가압시간을 동일한 원료공급시간의 비율로 정하였다. 감압, 퍼지 휴식시간은 사이클 동시화에 필요한 관계식에 따라 결정하였다.

언어진 최적 퍼지율은 2, 4, 6, 14, 18탐에서 각각 0.19, 0.30, 0.32, 0.33, 0.34 mol/cycle kg흡착제이었다. 최적 원료공급시간과 퍼지율 하에서 구한 생성물 순도에 대한 생성물이 Fig. 6에 나와 있다. Fig. 6에서 보면 2탐에서 4탐으로 증가시 생성물이 가장 크게 향상됨을 볼

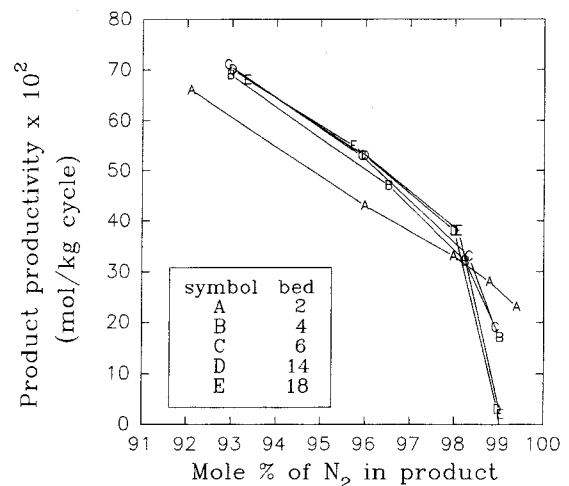


Fig. 6. Productivity vs. product purity for the step durations in Table 2 in case of incomplete regeneration.

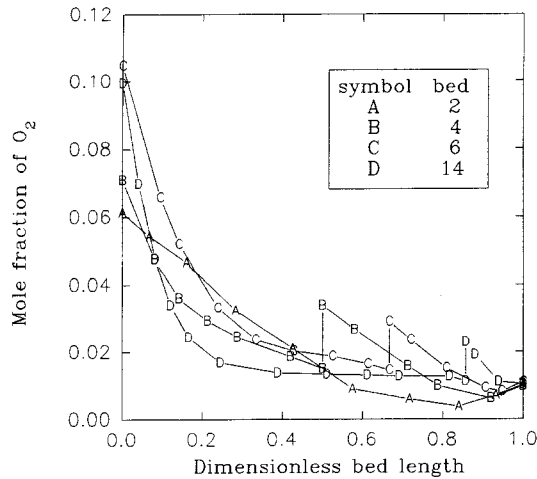


Fig. 7. O<sub>2</sub> concentration profiles along a bed at the end of pressurization step in case of incomplete regeneration (product purity=99 % N<sub>2</sub>).

수 있으며 4탑이상에서는 생성물의 증가가 크게 감소하였다. 이 경향은 완전재생 경우와 동일하다. 그러나 생성물순도가 높아질수록 탑수증가에 따른 생성물 향상정도가 작아지고 마침내는 99% 질소순도에서는 낮은 순도범위에서의 경향과 반대로 나타난다. 성능역전은 탑의 완전재생시 나타나지 않았던 현상이다. 이 현상을 설명하기 위하여 원료공급단계가 시작되기 직전의 연결된 탑내 산소농도분포를 조사하여 그 결과를 Fig. 7에 나타내었고, 4, 6, 14탑의 윗부분에서 산소농도분율이 갑자기 높아짐을 알 수 있다. 이는 재생단계가 끝난 단탑이 생성물출구측에 연결됨에 따라 이 탑의 하단과 전단계에서 원료공급단계에 있던 탑의 상단과의 농도 차이에 의해 발생된다. 그리고 생성물출구측에 연결된 탑은 불완전재생으로 향류생성물 가압 후 탑하단에 산소가 상당부분 남아 있게 되어 산소농도분율이 높아진다. 이 탑내 잔존산소는 고순도질소 생산시 원료공급량을 제한하고 이에 따라 생성물이 작아진다.

생성물과 농도관계에 대응하는 산소에 대한 탑이용률이 생성물 순도에 대해 Fig. 8에 나와 있다. 이 결과는 생성물과 순도와의 관계와 동일한 경향을 보여주어 완전재생에서와 같이 성능증감은 탑이용률로 해석할 수 있음을 보여준다. Fig. 9는 생성물순도에 따라 질소의

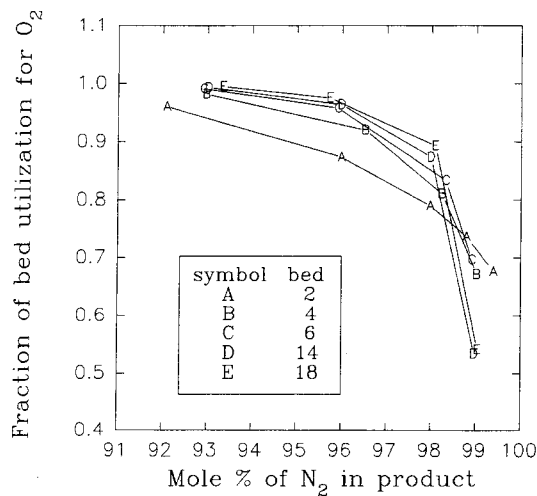


Fig. 8. Fraction of bed utilization for O<sub>2</sub> vs. product purity for the step duration in Table 2 in case of incomplete regeneration.

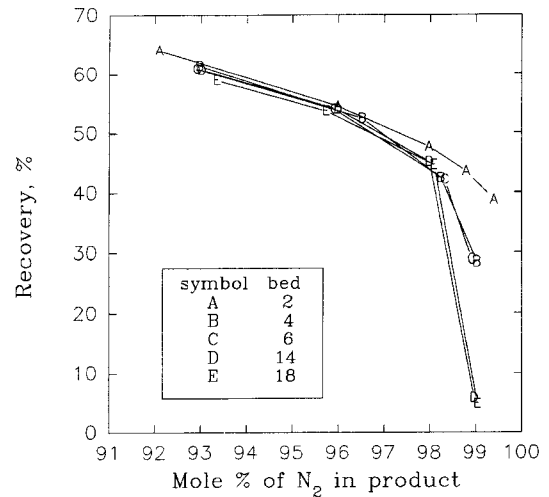


Fig. 9. Recovery vs. product purity for the step duration in Table 2 in case of incomplete regeneration.

순도를 나타낸 것이다. 낮은 생성물순도 범위에서는 다탑공정들 사이에 회수율차이가 미미하나 순도가 높아질수록 탑수가 큰 다탑공정의 회수율이 낮아짐을 볼 수 있다. 이는 낮은 생성물과 탑내의 질소가 재생시 폐가스로 많은 부분이 유출되는 것에 기인한다.

## 4. 결 론

속도분리형 PSA공정에 흡착제 향류흐름효과를 주는 다탑시스템을 적용하여 전산모사를 통해 성능을 분석하였다. 본 연구에서 고려된 계는 탄소분자체를 이용하여 공기로부터 질소를 생산하는 경우이다. 흡착제 완전재생을 하는 경우 문헌상의 결과와 동일하게 탑수가 증가하면 성능은 향상되었으나 탑수가 어느 이상 증가하면 성능향상 정도는 미미하였고 공정의 복잡성만 증가시켰다. 재생에 사용되는 질소생성물을 고려한 불완전재생 경우 저순도범위에서는 완전재생을 하는 경우와 동일한 경향을 보였다. 그러나 고순도 범위에서는 탑수증가에 따른 생성물이 저순도 경우와 반대로 나타났다. 이 성능역전현상은 단탑을 재생후 생성물출구측에 연결하는 조작 때문에 나타난다. 따라서 고순도가스 생산시 다탑시스템에 의한 향류흐름 효과의 이점이 없어진다. 불순물(산소)에 대한 탑이용률을 분석한 결과, 탑이용률이 성능과 밀접한 상관관계를 보여주어 탑수증가에 따른 성능변화는 향류흐름 효과에 의한 탑이용률의 증가 또는 감소로 해석할 수 있었다.

## 사용기호

- C : concentration of sorbate in gas phase [mol/m<sup>3</sup>]
- D<sub>t</sub> : axial dispersion coefficient [m<sup>2</sup>/s]
- k : mass transfer coefficient between gas and adsorbent [s<sup>-1</sup>]
- K : slope of equilibrium isotherm [(mol/kg of solid)/(mol/m<sup>3</sup> of gas)]
- L : bed length [m]
- P : pressure in a bed [Pa]
- q : concentration of sorbate in solid phase [mol/kg]
- R : gas constant [J/mol K]
- T : absolute temperature [K]
- t : time [s]
- v : interstitial gas velocity [m/s]

$z$  : axial distance [m]

#### 그리스 문자

$\epsilon$  : bed void fraction

$\rho$  : bulk density [ $\text{kg/m}^3$ ]

#### 하첨자

A : high-pressure feed step or fast adsorbing component

B : countercurrent blowdown step or slowly adsorbing component

i : A or B

I : idling step

P : countercurrent low pressure purge step

Pr : countercurrent product pressurization step

## 감 사

이 논문은 1997년도 한국학술진흥재단의 공모과제연구비에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.

## 참고문헌

1. Culp, R.L. and Culp, G.: "Advanced Wastewater Treatment", van Nostrand, New York(1971).
2. Lawson, C.I. and Fisher, S.A.: *AIChE Symp. Ser.*, **70**(136), 577 (1973).
3. Svedberg, U.: *Chem. Engng. Sci.*, **31**, 345(1976).
4. Klaus, R., Aiken, R. and Rippen, D.: *AIChE J.*, **23**, 579(1977).
5. Liapis, A. and Rippen, D.: *AIChE J.*, **25**, 455(1979).
6. Ortlieb, H., Bunke, G. and Gelbin, D.: *Chem. Engng. Sci.*, **36**, 1009 (1981).
7. Villadsen, V. and Michelsen, M.: "Solution of Differential Equation Models by Polynominal Approximation", Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ(1978).
8. IMSL Library User's Manual, IMSL Inc., Houston Texas(1984).
9. Hassan, M., Ruthven, D. and Raghavan, N.: *Chem. Engng. Sci.*, **41**, 1333(1986).