

CO₂ 회수를 위한 PSA공정에서 탈착 및 세정조건이 공정 성능에 미치는 영향

이화웅 · 최재호* · 여영구* · 송형근 · 나병기†

한국과학기술연구원 청정기술연구센터

*한양대 학교 화학공학과

(2000년 2월 1일 접수, 2000년 9월 18일 채택)

Effect of Evacuation and Rinse Conditions on Performance in PSA Process for CO₂ Recovery

Hawung Lee, Jae-ho Choi*, Yeong-Koo Yeo*, Hyung Keun Song and Byung-Ki Na†

Clean Technology Research Center, KIST, Seoul 136-791, Korea

*Dept. of Chem. Eng., Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

(Received 1 February 2000; accepted 18 September 2000)

요 약

강흡착질이 생성물인 PSA 공정에서, 탈착 및 세정단계가 공정의 성능에 미치는 영향을 모사를 통하여 고찰하였다. 세정과 탈착단계는 강흡착질을 고순도의 생성물로 얻기 위한 중요한 단계이다. 따라서 세정단계의 조건을 변화시켜 공정의 효율을 높이는 방향으로 세정압력, 세정환류비 그리고 세정방향을 변수로 선정하여 이들 변수에 따른 성능의 변화를 분석하였다. 또한 탈착압력의 변화를 세정의 조건변화와 결부시켜 고찰하는 과정을 통하여 최적의 성능을 얻는 조업조건을 찾을 수 있었다. 세정압력의 증가는 세정시의 흡착되는 CO₂의 양을 증가시켜 순도보다 회수율의 증가에 큰 효과를 보였으며, 탈착압력의 감소는 탈착량을 증가시켜 높은 순도의 증가효과를 가져오는 것으로 나타났다. 이 과정에서 압력조건에 따른 최적의 세정환류비가 존재함을 확인할 수 있었다.

Abstract – The effect of evacuation and rinse step on the process performance was studied using numerical simulation to recover heavy component in a PSA process. Rinse and evacuation steps are very important to obtain heavy component as a product. Therefore, to improve the process performance, the rinse pressure, reflux ratio and flow direction of rinse step were selected as variables, and the performance change of process according to changing variables was investigated. The effect of evacuation condition combined with the rinse condition was studied also. As a result, the optimum operating condition was obtained to have maximum process performance. Increasing rinse pressure conducted to increase the recovery by increasing adsorbed amount of CO₂ during the rinse step. Decreasing evacuation pressure contributed to increase the purity by increasing desorbed amount of CO₂ during the evacuation step. At this point, the optimum reflux ratio was existed at certain pressure conditions.

Key words: CO₂, PSA, Rinse, Evacuation, Simulation

1. 서 론

기체분리에 많이 이용되고 있는 PSA공정은 1957-1958년에 Skarstrom 등[1, 2]에 의해서 소개되었다. 이전에도 PSA 공정을 제안하거나 원리를 제시하기도 하였으나 이에 대한 연구가 본격적으로 시작된 것은 1950년대 후반이라 할 수 있다. 이때 대표적인 주기 공정인 Skarstrom cycle이 소개되었는데, 이 cycle은 흡착에 의한 기체의 분리 및 탈착에 의한 탑 내 흡착제의 재생을 주기적으로 반복함으로써 PSA 공정을 체계화시키는데 많은 기여를 하였다[2]. 1960년대 후반부터는 수소 정제나 산소 분리에 PSA 공정이 상용화되기 시작되었고, 1980년대 들어

균압단계, 진공단계 및 세정단계가 도입되면서 연구가 더욱 활발히 진행되었다. 최근 들어서는 강흡착질을 생산물로 얻으려는 연구가 많이 대두되고 있으며, 새로운 단계를 개발하려는 움직임이 보이고 있다[3, 4]. 이와 더불어 기존에 사용하고 있는 순환 공정들의 분석 및 성능 향상을 위한 연구가 진행되고 있다.

균압단계는 Skarstrom cycle의 변형을 위해 처음으로 도입되었던 단계이다. Berlin 등[5]에 제안된 이 단계는 기계적 에너지 손실을 감소시키고 감압단계에서 발생하는 손실을 줄이고자 도입되었다. 강흡착질을 생산물로 얻기 위한 공정에서의 균압단계는 감압단계의 손실을 줄이는 것은 물론 흡착탑 내의 원하는 생산물의 농도를 높여 회수율과 순도를 향상시키는 역할을 한다[6].

진공단계의 경우, 처음에는 약흡착질을 생산물로 얻기 위한 공정에서

†E-mail: nabk@kist.re.kr

강흡착질이 흡착탑 내에 남아있어 재생이 어려워지자 재생방법의 일종으로 도입되었다[7]. 이러한 진공단계는 재생의 역할에서 강흡착질을 생산물로 뽑아내는 역할로 전환되어, 강흡착질을 생산물로 얻기 위한 공정의 필수적인 단계로 자리를 잡았다.

본 연구에서 중점적으로 다루고 있는 세정단계는 강흡착질을 생산물로 얻기 위하여 도입된 단계이다. 처음 세정단계는 가압-흡착-감압-정화의 4단계 주기 공정에서 흡착단계 다음에 실행되었는데, 흡착단계를 통해 강흡착질이 많이 흡착된 탑에 다시 강흡착질을 넣어줌으로 탑 전체를 강흡착질로 포화시키고, 이어 감압단계에서 생산물을 얻는 공정으로 이루어졌다[2]. 강흡착질의 회수를 위한 세정단계의 중요성은 많이 인식되어 사용되고 있으나 이 단계에서의 조건 변화에 따른 최적화의 연구는 찾아보기 힘들다. 본 연구의 선행연구에서는 김 등[6]이 연소가스로부터 강흡착질인 CO_2 를 생산물로 얻는 공정에서 세정단계의 효과를 고찰하였다. 이 논문에서 세정단계의 도입으로 순도가 20%이상 향상되는 결과를 얻을 수 있었다. 이는 또한 세정단계의 조건의 변화를 통해 성능을 더욱 향상시킬 수 있음을 의미하며, 따라서 본 연구에서는 세정단계 조건을 변화시켜 가면서 이에 따른 성능의 변화를 전산모사를 통해 분석함으로써 성능을 최대화시킬 수 있는 세정단계의 조건을 찾아냄을 목적으로 하였다. 이와 함께 탈착압력 및 환류비가 이 공정의 성능에 미치는 영향을 함께 고찰하였다.

2. 대상 공정

본 연구에서는 실제적인 세정단계의 영향을 이해하기 위하여 8단계로 구성된 대상공정을 설정하였다. 대상 공정은 가압, 흡착, 감압, 진공탈착단계로 이루어진 순환공정에 균압단계와 세정단계를 추가한 공정이다. 대상공정의 세부 단계는 다음과 같이 구성되어있으며 선행연구[6]를 통해 얻어진 최적 공정을 기초로 구성하였다.

- (1) 가압단계
- (2) 흡착단계
- (3) 병류 감압단계
- (4) 병류 감압형 균압단계
- (5) 가압 세정단계
- (6) 등압 세정단계
- (7) 진공탈착단계
- (8) 향류 가압형 균압단계

세정단계가 두 부분으로 나누어 진 것은, 균압단계를 거치면서 탑 내의 압력이 상압 이하로 떨어지게 되므로(0.55 atm) 생산물을 이용하여

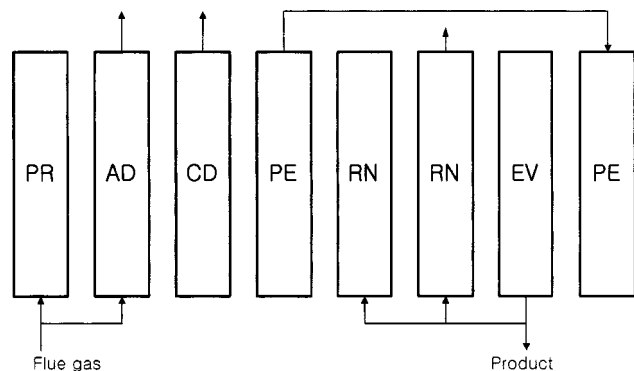


Fig. 1. Flow schedule of PSA process.

PR: Pressurization, AD: Adsorption, CD: Countercurrent depressurization, PE: Pressure equalization, RN: Rinse, EV: Evacuation

이를 상압까지 올려주는 과정이 첨가되었기 때문이다. 이에 대한 이해를 돕기 위하여 Fig. 1에 조업 순서를 나타내는 모식도를 실었다. 흡착압력은 1.5 atm, 균압압력은 0.55 atm으로 고정하였으며, 세정환류비의 영향을 보기 위하여 세정환류비는 0.6, 0.65, 0.7, 0.75, 0.8, 0.85 그리고 0.9로 세분하여 나누었으며, 세정압력의 영향을 고찰하기 위하여 세정압력을 1.0, 1.15, 1.3 그리고 1.5 atm의 4가지 경우로 나누어 공정을 분석하였다.

세정 조건의 변화에 따른 공정의 성능을 알아보기 위하여 두 세정단계를 여러 가지 경우로 세분하여 분석하였다. 조합할 수 있는 경우의 수는 여러 가지가 있지만 본 연구에서는 세정 조건으로서 세정의 방향과 세정 압력을 변화시켜 각 조건에서의 공정성능을 전산모사를 통하여 비교하였다.

먼저 가압 세정단계와 등압 세정단계의 기체 흐름 방향의 다른 영향을 고려하면 다음의 4가지 경우로 나타낼 수 있다.

- (1) 병류 가압형 세정단계, 병류 등압형 세정단계
- (2) 병류 가압형 세정단계, 향류 등압형 세정단계
- (3) 향류 가압형 세정단계, 병류 등압형 세정단계
- (4) 향류 가압형 세정단계, 향류 등압형 세정단계

다음으로 세정환류비에 따른 성능의 변화를 다양한 방법으로 접근하여 분석하였는데, 세정압력과 탈착압력에 따라 공정 성능이 어떻게 달라지는가를 비교하였다. 즉 탈착압력을 0.1기압과 0.05기압, 세정압력을 1기압과 1.5기압으로 선택하여 이를 조합하여 다음의 4가지 조건으로 분석을 시도하였다.

- (5) 탈착압력 0.1기압, 세정압력 1.0기압
- (6) 탈착압력 0.05기압, 세정압력 1.0기압
- (7) 탈착압력 0.1기압, 세정압력 1.5기압
- (8) 탈착압력 0.05기압, 세정압력 1.5기압

이와 같은 조건으로 환류비에 따른 성능을 분석한 이유는 세정압력과 탈착압력에 따라서 환류비가 미치는 영향이 다를 것으로 예측되었기 때문이다. 본 연구에서는 먼저 탈착압력과 세정압력이 1기압인 (5)의 조건을 기준으로, (1)에서 (4)의 조건에 따른 세정 방향의 효과를 분석한 후 최적의 흐름 방향을 선택하였다. 이를 기초로 (5)에서 (8)의 경우와 같이 세정 및 탈착압력에 따른 공정성능 분석을 수행하였다.

본 연구의 목적이 PSA 공정의 성능 향상을 위한 조건을 찾아내는 것이므로 PSA 공정의 성능에 대한 정의가 매우 중요하다. PSA 공정에 관한 논문마다 약간씩 다르게 성능을 정의하고 있는데, 본 연구에서는 가장 일반적으로 사용되는 정의를 사용하였으며 순도와 회수율의 두 가지를 평가의 기준으로 하였다. 순도는 전체 생산물 중에 존재하는 CO_2 의 평균 농도로 정의하였고, 회수율은 유입된 CO_2 의 양에 대한 얻어진 CO_2 의 양으로 정의하였다. 세정단계가 도입되지 않는 경우는 진공단계에서 나온 모든 CO_2 를 회수된 CO_2 로 정의하지만, 세정단계가 도입되는 공정의 경우 진공단계에서 회수된 CO_2 의 양에서 세정물로 이용된 CO_2 를 빼고 계산한다. 또한 세정단계에서 중요한 변수인 세정환류비는 세정단계에 도입되는 전체량을 생산물 전체량으로 나눈 것으로 정의하였다.

계산된 결과들을 알아보기 쉽게 나타내기 위하여 성능평가곡선을 이용하였다. 성능평가곡선은 유량에 따른 회수율과 순도의 변화를 나타내는 것으로서 곡선의 기울기가 급하고 오른쪽 상단으로 치우칠수록 성능이 더 좋은 것을 의미하게 된다. 본 연구에서는 성능평가곡선의 도시를 위하여 원료기체의 유량이 7.6, 10, 15, 20 SLPM인 경우에 대하여 계산하였다.

3. 모델링 및 전사모사

본 연구는 모사를 통해서 최고의 성능을 갖는 세정단계의 조건을 찾아내야 하기 때문에 다음과 같은 모델과 모사방법을 이용하였다.

PSA 공정에 대한 물질 수지식, 흡착 평형식, 물질전달식, 에너지 수지식을 이용하여 모델링함으로써 미리 선정된 대상공정들을 분석하였다. 모델식은 매우 많은 변수들이 편미방 형태로 연계되어 있어 모사에 상당한 어려움을 주게 된다. 따라서 실제 현상에 맞추어 생략할 부분을 설정하여 전산모사에 쉽게 접근하도록 하였다. 연소가스의 조성은 N₂(79-84%), CO₂(12-17%), O₂(4%), 그리고 미량의 SO₂, NO_x로 이루어져 있으나, SO₂, NO_x 성분 및 O₂는 CO₂의 실제적 분리에 영향이 거의 없으므로 무시하고, N₂와 CO₂의 이성분계로 보고 모사를 실시하였다[8]. SO₂, NO_x는 그 양이 상대적으로 매우 작고 흡착제로 활성탄을 이용하는 경우에는 흡착제 성능에 크게 영향을 주지 않으며, O₂는 활성탄을 사용한 평형흡착실험과 과과실험에서의 흡착성질이 N₂와 매우 유사하게 나타나 이 가정을 뒷받침해준다[9]. 또한 거동상의 기체는 이상기체로 놓고 계산하였으며, 탑의 길이에 비해 폭이 좁아서 축 방향과 반경방향으로의 분산은 없다고 가정하고 convection만 고려하였다. 실제 실험을 통하여 탑 내의 압력강하의 영향이 없음을 알 수 있었으며[9], 온도에 따른 변수들 특히 Cp, ρ 등은 조업범위에서의 변화가 전체 특성에 큰 영향을 주지 않아 일정하다고 간주하였다. 아울러 탑 내의 흡착 거동을 모사하는데 있어서 탑 내를 단열상태라 가정하였고 [10, 11], 거동상과 흡착상 사이의 물질전달은 Linear Driving Force(LDF) model을 따르며 혼합물의 흡착평형은 단순확장모델(Extended Langmuir Isotherm model)을 따르는 것으로 하였다. 모델식들을 정리하면 다음과 같다[6].

Overall mass balance:

$$\frac{\partial(uC_{total})}{\partial z} + \frac{\partial C_{total}}{\partial t} + \frac{\rho_{bulk}}{\epsilon} \sum_{i=1}^n \frac{\partial q_i}{\partial t} = 0 \quad (1)$$

$$\text{where } C_{total} = \sum_{i=1}^n C_i$$

Mass Balance of i-component:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + u \frac{\partial C_i}{\partial z} + C_i \frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\rho_{bulk}}{\epsilon} \frac{\partial q_i}{\partial t} = 0, \quad i = 1, \dots, n \quad (2)$$

Energy Balance:

$$(\epsilon \rho_g C_{pg} + \rho_{bulk} C_{ps}) \frac{\partial T}{\partial t} + (\epsilon \rho_g C_{pg}) u \frac{\partial T}{\partial z} + \rho_{bulk} \sum_{j=1}^n \frac{\partial q_j}{\partial t} \Delta H_j = 0 \quad (3)$$

Mass Transfer Rate:

$$\frac{\partial q_i}{\partial t} = k_i (q_i^* - q_i) \quad (4)$$

C_i와 q_i는 각각 거동상과 흡착상에서의 농도이며 u는 선속도, ρ_{bulk}는 거동상 밀도, ε은 흡착탑 내의 공극률이다. C_{pg}와 C_{ps}는 각각 기체와 흡착제의 열용량, ρ_g는 기체혼합물의 밀도, ΔH_j는 각 성분의 흡착열이다. 흡착열은 Clausius-Clapeyron 식을 이용하여 계산하였다. 물질 전달식에서 k_i는 물질전달계수이며, CO₂와 N₂는 활성탄에 모두 흡착되므로 상대적인 k값은 매우 중요한 의미를 가진다. 본 연구에 사용된 k값은 CO₂의 경우에는 0.2 s⁻¹, N₂의 경우는 0.015 s⁻¹였다. 이 값을 계산하기 위한 관계식도 제시되긴 하였지만[2] 이론식으로부터 얻어진 물질 전달계수는 대상의 특성을 고려하지 않고 바로 적용하기에는 무리가 따르므로 본 연구에서는 과과실험을 수행하여 얻어진 과과곡선을 이용하여 물질전달계수를 근사시켰다. q_i^{*}는 흡착제 표면에 흡착된 평형흡착량을 의미하고 extended Langmuir isotherm을 이용하여 계산하였다.

위의 편미방정식을 풀기 위해서는 적절한 초기조건과 경계조건이 주어져야 한다. 각 단계에 대한 초기조건은 전 단계의 결과값과 일치하고 경계조건은 각 단계에 따라 Table 1에 나타난 조건을 만족한다[13].

여기서 P(t)는 pressure history를 의미하는데 PSA 모사에 필요한 조건이므로 물리적 현상과 일치하도록 근사시키는 것이 중요하다. 이 함수는 일반적으로 지수함수로 근사시킬 수 있으며 다음과 같은 시간에 대한 급수의 형태를 띈다[3].

$$P(t) = C_0 + C_1 \exp(-C_2 t) \quad (5)$$

$$\text{where } C_0 = aP_{ts}$$

$$C_1 = P_0 - aP_{ts}$$

$$C_2 = -\ln \left[\frac{(1-a)}{(\gamma-a)} \right] / t_s$$

P₀와 P_{ts}는 초기압력과 최종압력을 나타내며, γ는 P₀와 P_{ts}의 비를 의미한다. 또한 계수 a는 압력구배의 완만한 정도를 나타내는 척도로서, 이는 각 단계마다 다른 값을 가진다. 일반적으로 가압단계는 MFC(mass flow controller)에 의해 일정량이 조절되어 유입되므로 그 기울기가 완만하게 유지가 된다. 그러나 감압단계는 비선형성이 클 것으로 예상되어 가압단계 시는 1.1, 감압단계 시는 0.99를 사용하였다. 또한 진공단계는 진공펌프의 용량과 관계되므로 0.8을 사용하였다. 여기서 사용된 조업압력은 흡착압력이 1.5 atm, 탈착압력이 0.05 atm, 감압압력은 1.0 atm, 압력균등화 압력은 탈착압력과 감압압력의 중간압력, 그리고 세정단계는 압력균등화압력에서 세정압력까지 조업이 이루어지고 일정시간이 지나면 등압 상태로 세정단계를 유지하게 된다. 또한 본 연구에서 계산을 위해서 사용된 흡착탑과 흡착제 등에 대한 특성과 조업조건은 Table 2에 실었으며[9], 모사에 사용된 중요 매개변수들의 값은 Table 3에 실었다.

위에서 정의된 모델식들은 PSA 공정을 모사하기 위해 동시에 풀어야 하는데 물리적인 현상을 고려하여 다음과 같은 순서로 순차적으로 풀이하였다. 먼저 식 (4)의 흡착속도식을 계산한 후 그 결과값을 이용하

Table 1. Boundary conditions of each step

Step		Concentration	Temperature	Pressure	Velocity
Pressurization		y _i (t, 0)=y _{fi}	T(t, 0)=T _{feed}	P=P(t)	u(t, L)=0
Adsorption		y _i (t, 0)=y _{fi}	T(t, 0)=T _{feed}	P=P _H	u(t, 0)=u _{feed}
Blowdown				P=P(t)	u(t, 0)=0
Evacuation				P=P(t)	u(t, L)=0
Pressure equalization	Depressurized	y _i (t, L)=y _{Eq}	T(t, L)=T _{Eq}	P=P(t)	u(t, 0)=0
	Pressurized	y _i (t, L)=y _{Eq}	T(t, L)=T _{Eq}	P=P(t)	u(t, 0)=0
	Pressurized, cocurrent	y _i (t, 0)=y _{product}	T(t, 0)=T _{Ev}	P=P(t)	u(t, L)=0
	Constant pressure, cocurrent	y _i (t, 0)=y _{product}	T(t, 0)=T _{Ev}	P=P _{Rn}	u(t, 0)=u _{OR2}
	Pressurized, countercurrent	y _i (t, L)=y _{product}	T(t, L)=T _{Ev}	P=P(t)	u(t, 0)=0
	Constant pressure, countercurrent	y _i (t, L)=y _{product}	T(t, L)=T _{Ev}	P=P _{Rn}	u(t, L)=u _{OR2}

Table 2. Characteristics of adsorption bed and operating conditions

Adsorbent	Activated carbon
Particle size [mesh]	8-12
Feed gas composition	17% CO ₂ , in N ₂
Bed diameter [mm]	41.2
Bed height [mm]	900
Adsorbent amount [kg]	0.57
Bed bulk density [g/cm ³]	0.47
Bed porosity, ϵ	0.4
Heat capacity of adsorbent, C_{ps} [J/g/K]	1.05
Heat capacity of gas, C_{pg} [J/g/K]	0.9942
Adsorption pressure, P_H [atm]	1.5
Evacuation pressure, P_{ev} [atm]	0.1
Equalization pressure, P_{eq} [atm]	0.55
Time for adsorption [s]	300
Time for blowdown [s]	20
Time for pressure equalization [s]	20
Time for rinse/evacuation [s]	360

Table 3. Langmuir parameters and heat of adsorption used in the calculation

Parameter	CO ₂	N ₂
t_1^* [mmol/g]	23.944	7.052
t_2^* [mmol/g]	-0.0517	-0.0106
t_3^{**} [atm ⁻¹]	2.1265×10^{-3}	4.2169×10^{-4}
t_4^{**} [K]	1588.315	1680.038
ΔH [kJ/mol]	24.103	16.928

* $q_m = t_1 + t_2 T$ ** $b = t_3 \exp(t_4/T)$

여 식 (1)의 틸드속도를 계산한다. 이렇게 계산된 결과값들을 이용하여 식 (2)의 성분수지식과 식 (3)의 에너지 수지식을 계산하였다. PSA는 여러 단계를 거쳐 운전되는 공정이므로 이에 효율적인 finite difference method(FDM)를 전산 기법으로 이용하였다. 특히 convection의 영향을 클 경우 FDM이 가지는 안정성 문제를 극복하기 위해 물리적인 현상을 고려하여 차분하는 upwind method를 적절히 이용하여 모사하였다 [6, 13-15].

4. 결 과

4-1. 세정방향에 따른 영향

세정단계에서의 세정기체의 흐름 방향에 대한 효과를 알아보기 위하여 먼저 대상공정에서 기체 흐름방향에 대한 네 가지 경우[(1)-(4)]에 대해서 비교를 행하였다. 이때 흡착압력은 1 atm, 탈착압력은 0.1 atm이었다. 이 결과를 각각 유량에 따라 비교하여 Fig. 2에 나타내었다. 그림에서 보듯이 향류 등압형 세정단계를 이용한 공정의 성능 결과는 세정의 방향이 전체 공정에 미치는 영향을 전적으로 보여준다고 하겠다. 즉, 향류 등압형 세정단계는 세정의 역할을 거의 하지 못하는 것으로 볼 수 있다. 일정한 회수율과 높은 순도를 얻기 위해서는 흡착시간 및 세정시간을 조절해야 하는데, 세정단계에서 탑 내부를 CO₂로 완전히 포화하기 위해서는 상당한 시간이 필요하리라 예측된다. 일정량의 회수율을 얻기 위해서는 세정시간을 무작정 길게 할 수 없으므로 세정물이 들어가는 방향부터 포화될 수밖에 없다. 따라서 병류로 세정하는 경우 흡착탑에서 세정물이 들어가는 부분과 생산물을 뽑아내는 부분이 동일하므로 포화된 탑으로부터 고농도의 생산물을 얻을 수 있으나, 향류로 세정하는 경우는 탈착된 N₂로 오염된 부분으로 생산물을 뽑게 됨으로써 세정작용을 하지 않은 것과 마찬가지로의 효과를 얻게 된다. 따

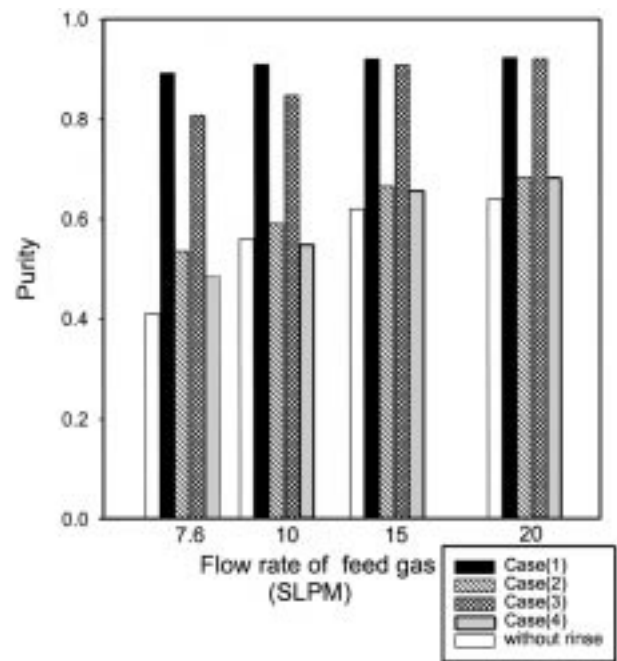


Fig. 2. The effect of flow directions on rinse step.

Case (1): cocurrent pressurization by product, cocurrent pressurized rinse, Case (2): cocurrent pressurization by product, countercurrent pressurized rinse, Case (3): countercurrent pressurization by product, cocurrent pressurized rinse, Case (4): countercurrent pressurization by product, countercurrent pressurized rinse(Reflux ratio=0.75).

라서 회수율과 순도 모두가 세정단계를 도입하지 않은 공정의 결과와 비슷하거나 조금 높게 나올 수 있다. 또한 향류 가압형 세정단계는 유량이 작을 때는 병류 가압형보다는 순도가 떨어지지만 유량이 크게 되면 방향에 상관없이 성능이 일정해짐을 볼 수 있다. 이는 원료기체의 유량이 많아지게 되면 보통 생산물의 CO₂ 순도가 높아지게 되므로 세정시 이용되는 생산물의 CO₂ 순도가 높아지게 되고 따라서 높은 순도의 생산물로 향류 가압을 하게 되어 발생하는 현상이라고 여겨진다. 진공단계 방향을 향류로 고정하였기 때문에 세정방향은 모두 병류로 하는 것이 성능을 향상시키는데 가장 효과적이라는 결과를 얻었다. 따라서 앞으로 모사하게 되는 대상 공정은 모두 병류가압형 세정과 병류 등압형 세정을 이용하여 구성된 공정을 기초로 하게 될 것이다.

4-2. 세정압력의 영향

앞절에서 언급한 바와 같이 세정 방향을 고정한 상태에서 세정압력에 따른 공정의 성능을 비교하였다. 세정압력이 PSA 공정의 성능에 미치는 영향은 Fig. 3에 나타난 것과 같다. 이 그림은 탈착압력 0.1기압, 환류비가 0.75인 경우에 세정압력에 따른 순도와 회수율을 나타낸 그림으로, 세정압력을 높일수록 순도와 회수율이 향상되어 성능평가곡선이 우측 상단으로 이동함을 볼 수 있다. 이는 세정단계가 전체 공정에 미치는 영향을 고려해 볼 때 당연한 결과로 받아들여진다. 즉, 세정단계는 생산물을 환류시켜 탑 내 생산물의 농도를 증가시킴으로써 높은 순도의 생산물을 얻는 효과를 가져오는데, 이러한 효과는 CO₂와 N₂의 평형흡착량의 차이에 의해 발생한다. 평형흡착량은 이동상의 CO₂의 농도와 압력에 의해서 결정이 되는데, 동일한 CO₂의 조성 하에서, 압력을 올려주면 보다 많은 CO₂가 흡착될 수 있다. 이는 흡착등온선으로도 예측할 수 있는 결과로서 Fig. 4에 나타난 흡착등온선을 보면, 압력의 증가에 따라서 흡착량이 많아지는 것을 볼 수 있는데 세정기체 중의 CO₂ 농도는 원료기체의 CO₂ 농도와 달리 고순도의 제품을 이용하게

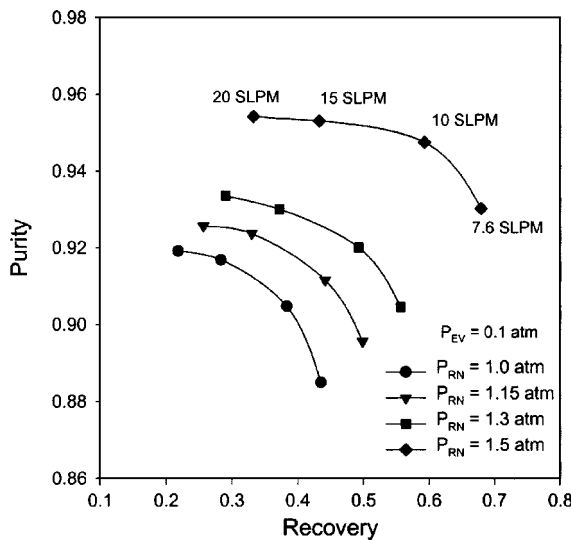


Fig. 3. The effect of rinse pressure at $P_{EV}=0.1$, $R=0.75$.

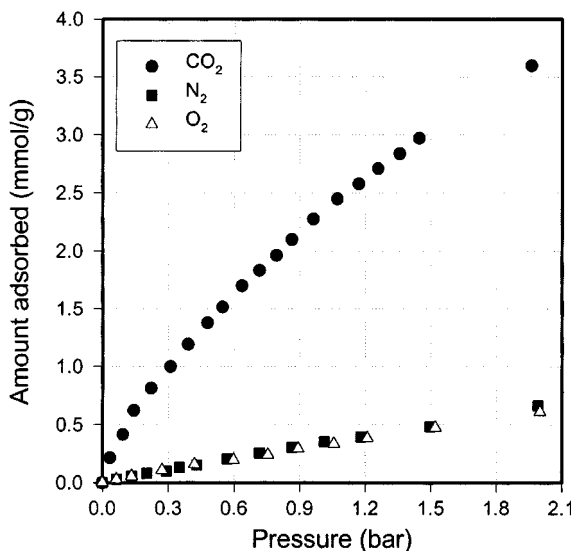


Fig. 4. Equilibrium adsorption isotherm of CO_2 , N_2 and O_2 on activated carbon at 25°C .

되므로 흡착탑 내에 흡착할 수 있는 CO_2 의 양이 많아지게 된다. 이는 CO_2 의 분압을 높여 주게 되어 생성물로 얻을 수 있는 흡착된 CO_2 의 농도가 증가하리라는 것을 예측할 수 있다. 세정압력을 임의의 압력으로 설정할 경우, 각각 그 압력에 해당하는 평형흡착량에 의해서 성능이 결정된다. 이러한 경향은 Fig. 3에서 각 세정압력에 따른 성능곡선의 간격에서 볼 수 있다. 즉, 1기압에서 1.15기압, 1.3기압으로 세정압력을 올릴 때는 성능의 차이는 일정하게 상승하다가 평형흡착량의 차이가 보다 증가하는 1.5기압에서는 순도가 많이 상승하는 것으로 나타났다. 회수율의 경우도 마찬가지로 세정압력의 상승과 함께 증가하는 경향을 나타내었다. 같은 양의 생산물을 환류시켰을 경우, 압력이 높은 경우에 보다 많은 CO_2 가 흡착되므로 등압세정단계에서 배출되는 CO_2 의 양이 줄어들게 된다. 따라서 회수율도 조금씩 상승하는 경향을 가져온다고 하겠다.

이상에서 세정압력을 증가시키면 전반적으로 성능을 향상시킬 수 있음을 알 수 있었다. 그러나 그림에서 한 가지 특이한 사항을 발견할 수 있었는데 이는 세정압력의 증가에 따른 성능평가곡선의 기울기이다. 유량이 많을수록 순도가 증가하는 현상은 보편적으로 PSA 공정에 나타

나는 경향이다. 이는 흡착단계에서 흡착되는 CO_2 의 양이 유량이 작을 때보다 클 때 많아지기 때문이다. 흡착단계에서의 흡착된 CO_2 가 여러 단계를 거쳐 점점 농축이 되어 생산물로 나오는 것이므로 같은 흡착시간 하에서 과파가 일어나지 않는 범위 내에서 유량이 클 경우가 흡착된 CO_2 의 양을 증가시켜 순도를 더욱 높이는 작용을 한다. 세정압력이 1.5기압일 때를 보면, 유량이 작은 범위에서는 유량에 따른 순도의 변화가 다른 세정압력에서와 비슷한 경향으로 증가하는 것으로 나타났으나 유량이 커지면서 곡선이 보다 완만하게 증가하는 경향을 보여주고 있다. 이는 세정단계에서의 흡착탑의 과파시간에 의존하는 것이라고 생각된다. 회수율의 경우, 세정압력이 높은 경우가 낮은 압력에서보다 그 차이가 증가하는 경향을 나타냄을 알 수 있다. 다시 말해서 세정압력이 높을수록 유량에 따른 순도의 차이는 줄어들고 회수율의 차이는 늘어나는 결과를 얻을 수 있었다. 이는 PSA를 조업함에 있어서 중요한 정보를 제공하는 결과로서 흡착탑의 규모가 정해지면 유량에 따른 최적의 세정조건이 결정된다는 사실이다. 세정압력의 증가는 순도 및 회수율의 증가를 동반하지만 세정압력이 증가할수록 필요 이상의 유량 증가는 순도의 향상에 따른 이득보다 회수율이 감소하는 효과가 더 커지기 때문에 오히려 성능에 역효과를 가져오게 된다. 실험을 통해서 이 값을 확인하려면 여러번의 반복 실험을 통해서 결정할 수밖에 없다. 그러나 모사를 통해 이 값을 쉽게 확인할 수 있음을 알 수 있었다.

4.3. 세정환류비의 영향

그렇다면 이번에는 일정한 세정압력과 진공도 하에서 세정환류비에 따른 성능평가를 시도하였다. 이에 대한 성능평가곡선을 Fig. 5에 나타내었다. 그림에서 보듯이 세정환류비가 증가할수록 순도가 계속 상승하는 방향으로 진행됨을 알 수 있다. 환류비가 0.8인 경우까지는 환류비의 증가에 따라 순도는 현저히 상승하고 있으나 회수율의 감소는 거의 없음을 볼 수 있다. 또한 세정환류비에 따른 성능의 변화 추세는 유량에 거의 상관없이 일정한 경향을 가지고 있음을 볼 수 있다. 그러나 세정환류비가 0.85이상인 경우는 유량의 증가에 관계없이 거의 일정한 순도를 유지하여, 순도의 증가에 비해 회수율의 감소가 현저함을 볼 수 있다. 그림에서 환류비 0.85일 때보다 0.9일 때가 순도는 약 1% 가량 높은 값을 나타내나 회수율은 각 유량에 있어서 10% 이상 현저히 감소함을 볼 수 있다. 보다 구체적으로 세정환류비에 따른 영향을 알아보기 위하여 순도와 회수율을 각각 환류비에 대해서 나타낸 그림이 Fig. 6과 7이다. 세정환류비가 증가함에 따라 처음에는 급속도로 순도가

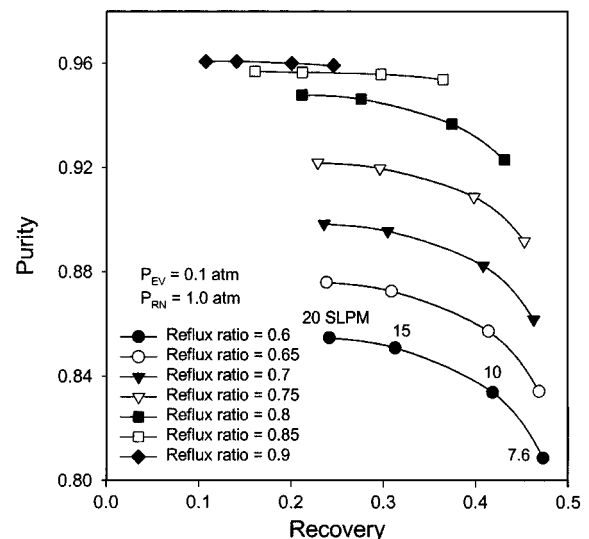


Fig. 5. The performance curve of the Case (5), $P_{EV}=0.1$ atm, $P_{RN}=1.0$ atm.

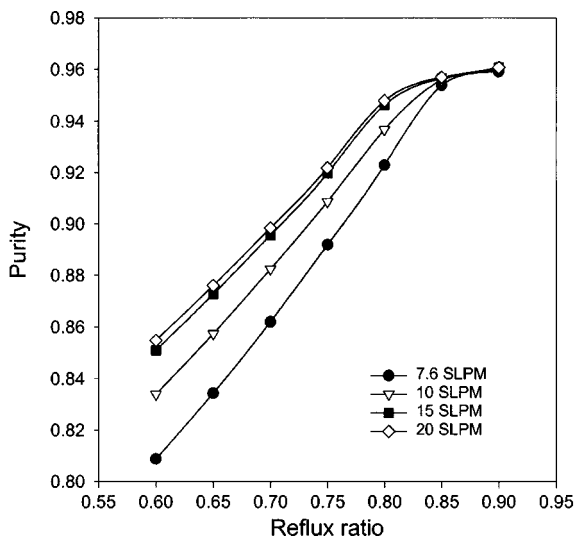


Fig. 6. The effect of reflux ratio on the purity in the Case (5), $P_{EV}=0.1$ atm, $P_{RN}=1.0$ atm.

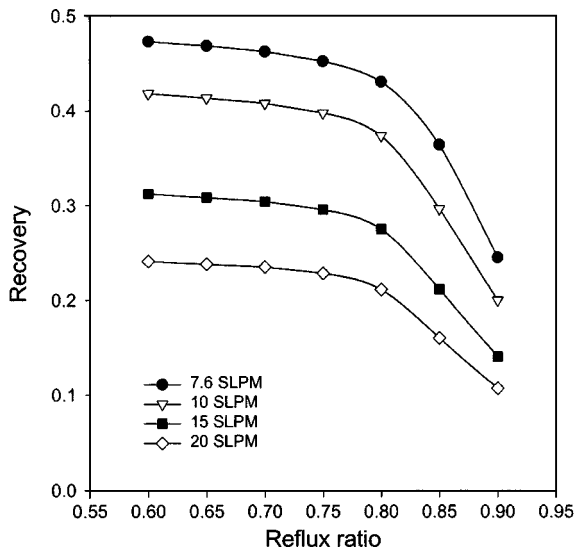


Fig. 7. The effect of reflux ratio on the recovery in the Case (5), $P_{EV}=0.1$ atm, $P_{RN}=1.0$ atm.

상승하는 경향을 보이나, 세정환류비 0.8-0.85 사이에서 기울기가 완만해지기 시작하는 경향으로 바뀔 수 있다. 또한 이 지점부터는 유량에 관계없이 순도가 일정하게 상승됨을 알 수 있다. 회수율의 경우도 세정환류비 0.8이하에서는 완만하게 감소하는 경향을 지니나 0.8이상에서는 급격히 떨어지는 양상을 가져왔다. 따라서 본 연구에서 사용한 공정에서는 탈착압력이 0.1기압, 세정압력이 1기압일 때 세정환류비를 0.8이상으로 조절하는 것이 회수율 측면에서 불리하다고 말할 수 있다. 이와 같은 결과는 유량이 10 SLPM에서 세정시간을 똑같이 190 초로하고 세정환류비를 변화시킬 경우, 0.8부근에서 파과가 일어남을 의미한다. 따라서 세정환류비 역시 최적점이 존재하며, 실험이 아닌 전산모사를 통하여 이 점을 쉽게 찾을 수 있다는 것을 알 수 있었다.

4.4. 세정압력과 탈착압력에 따른 세정환류비의 효과 비교

위에서 설명하였듯이 세정압력이나 환류비에 따라 공정 성능의 최적점이 존재하게 된다. 그렇다면 이번에는 이 두 가지 효과와 탈착압력의 변화를 동시에 비교하여 최적의 성능을 가지는 조업 조건을 찾으려

고 한다. 이를 위하여 대상공정에서 설정한 탈착 및 세정압력에 따른 4가지 경우를 분석한 결과를 각각 비교하였는데 이를 Fig. 8에 나타내었다. 이 4가지 경우의 전반적인 경향은 순도의 경우는 세정환류비의 증가에 따라 계속적으로 성능이 증가하는 추세를 보인다는 것과 회수율의 경우는 최적의 세정환류비가 존재한다는 것이다. 그림에서 각 곡선의 네 점은 오른쪽에서부터 유량이 각각 7.6, 10, 15, 20 SLPM인 경우를 나타낸다.

세정압력과 탈착압력의 변화에 따른 네 가지 경우에 있어서 (5)와 (6)의 경우를 비교하여 탈착압력에 의한 영향을 알아보면, 진공단계에서 탈착압력이 낮아지는 경우, 보다 많은 양이 탈착되어 순도와 회수율을 높여 주게 된다. 따라서 (6)의 경우가 (5)의 경우보다 좋은 성능을 보인다. 이와같은 경향은 Fig. 8의 (c)와 (d)에서도 마찬가지로 나타나는 데 두 그림 역시 탈착압력이 낮은 경우 좋은 성능을 보이고 있다.

이 가운데 한 가지 특이한 점은 탈착압력의 감소는 세정압력이 증가하는 경우보다 순도에 더 큰 영향을 준다는 사실이다. 다시말해서, Fig. 8을 보면 (a)와 (b) 그리고 (c)와 (d)를 비교할 때 (a)와 (c), (b)와 (d)의 경우보다 순도의 상승이 보다 현저함을 볼 수 있다. 이는 탈착압력을 낮추면 비교적 낮은 환류비에서도 높은 순도의 생성물을 얻을 수 있음을 보여주는 것이다. 이러한 사실은, 탈착압력을 낮출 경우 탈착량의 증가에 따라 전체 회수량이 늘어나므로 같은 세정환류비라도 세정시 유입되는 환류량 자체가 늘어나게 됨으로써 나타나는 현상으로 볼 수 있다.

반면 세정압력의 증가는, 탈착압력이 감소한 경우와 비교했을 때, 위와는 반대로 순도의 증가보다 회수율의 증가가 우세하다는 사실을 알 수 있다. 같은 탈착압력 하에서 세정압력의 변화를 살펴보면, Fig. 8의 (a)와 (c), 그리고 (b)와 (d)를 비교해볼 때, 회수율이 현저히 증가하는 현상을 볼 수 있다. 이는, 세정압력을 높여주면 전반적으로 회수율이 증가한다는 사실을 보여주고 있다. 이러한 현상은 세정 압력을 높여줌으로써 흡착되는 CO_2 의 양이 증가하게 되어 파과시간이 짧아지므로 해서 일어난 결과로 볼 수 있다. 세정압력이 1.5기압인 경우에 회수율은 앞에서 언급한 바와 같이 최적값을 가지게 되는데 Fig. 8의 (c)와 (d)에서 환류비의 증가는 어느 시점까지 회수율의 증가를 동반하게 되고 흡착탑이 파과되는 시점을 전후해서 갑자기 회수율이 떨어지는 현상을 나타내게 된다. 즉 환류비가 낮은 영역에서는 환류비의 증가에 따라 농도도 급격히 증가하고 회수율도 완만히 증가하는 것이다. 이때 최대값이 존재하며 이 최대값 이후의 환류비에서는 순도의 증가는 거의 없어지고 반대로 회수율은 급격한 감소를 나타내게 된다. 환류비가 낮은 영역에서 회수율이 증가하는 이유는 세정압력이 높은 경우, 세정시의 CO_2 흡착량 증가로 얻어지는 회수율의 증가 효과가 환류비의 증가에 의한 회수율에 의한 감소 효과보다 크기 때문으로, 세정시간동안 흡착탑이 완전히 파과되는 시점까지는 순도의 증가와 함께 약간의 회수율 증가가 나타나는 것이다[16].

또한 세정압력이 높은 경우가 낮은 경우보다 환류비의 증가에 따른 순도의 변화폭이 크고 유량에 증가에 따른 순도의 변화폭이 작아지는 사실을 알 수 있다. 즉, 상압 세정에서는 유량의 변화에 따른 순도의 변화가 큼을 곡선의 기울기를 통해서 알 수 있다. 그러나 세정압력이 1.5기압인 경우는 곡선의 기울기가 완만해져 유량의 증가에 따라 순도의 변화폭이 작아짐을 알 수 있다. 유량에 따른 순도의 상승폭이 작아지는 현상은 실제 조업에 있어서도 세정압력을 높이는 경우에는 도입 유량을 줄여서 조업하는 것이 회수율 면에서 유리한 방향임을 의미한다. 이를 좀더 알아보기 쉽게 나타내기 위하여 탈착압력이 0.05기압일 경우, 유량이 7.6 SLPM인 경우와 20 SLPM인 경우를 비교하여 순도와 회수율을 Fig. 9에 나타내었다. 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 세정압력이 높은 경우에는 환류비에 따른 회수율에 최대점이 나타나게 되는데 이 이상의 환류비는 이미 흡착탑을 포화시키게 되어 오히려 성능의

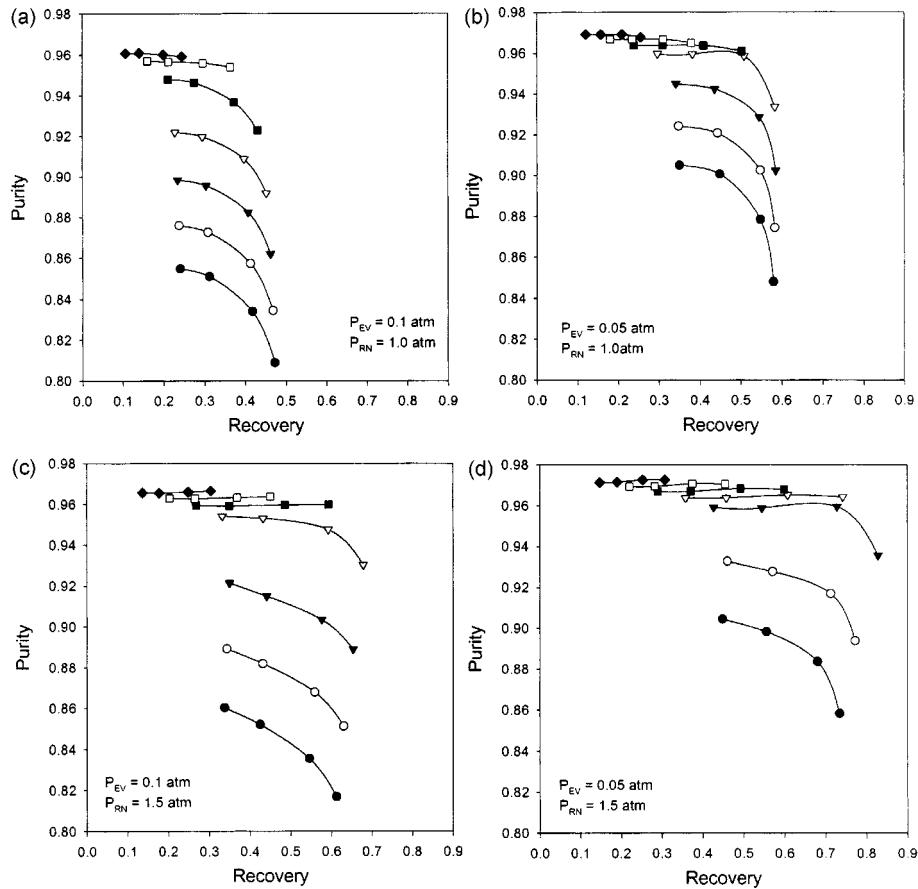


Fig. 8. Comparison of the performance curves at different rinse and evacuation conditions.

(a) $P_{EV}=0.1$ atm, $P_{RN}=1.0$ atm; (b) $P_{EV}=0.05$ atm, $P_{RN}=1.0$ atm; (c) $P_{EV}=0.1$ atm, $P_{RN}=1.5$ atm; (d) $P_{EV}=0.05$ atm, $P_{RN}=1.5$ atm. ●: reflux ratio=0.6; ○: reflux ratio=0.65; ▼: reflux ratio=0.7; ▽: reflux ratio=0.75; ■: reflux ratio=0.8; □: reflux ratio=0.85; ◆: reflux ratio=0.9.

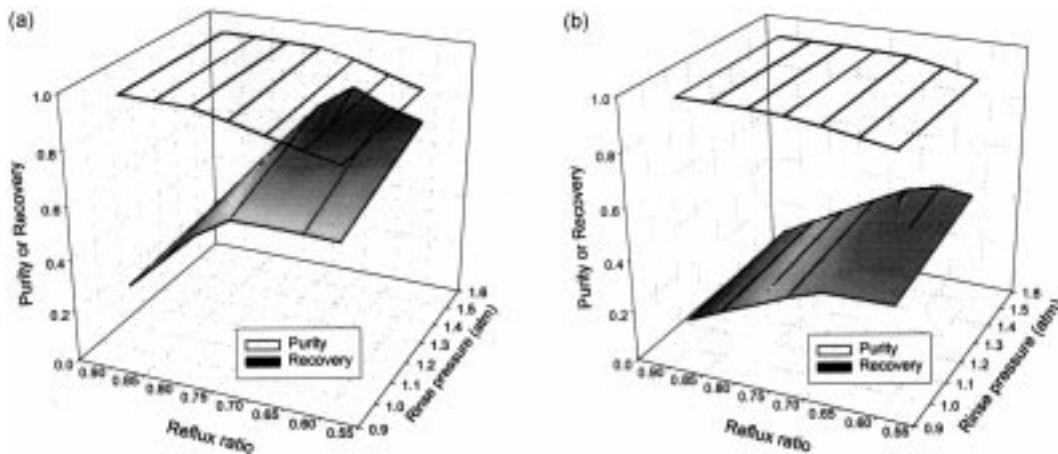


Fig. 9. The effect of feed flow rate on the purity and recovery at $P_{EV}=0.05$ atm.

(a) feed flow rate: 7.6 SLPM; (b) feed flow rate: 20 SLPM

감소를 가져오게 된다. 이러한 현상은 유량이 낮은 경우가 큰 경우보다 확실히 나타나는데 유량이 작은 경우가 회수율 면에서 훨씬 유리함을 알 수 있다.

앞서 언급한 바와 같이 탈착압력의 감소와 세정압력의 증가에 의한 효과는 물리적으로 서로 다른 효과에 의해서 발생하게 된다. 즉, 전자는 탈착량의 증가에 의해 세정시 세정물의 양이 많아져서 생기는 효과이고 후자는 흡착량의 증가에 의해 세정시의 흡착량이 많아져서 생

는 효과이다. 이러한 이유가 탈착압력이 감소하였을 때보다 세정압력을 증가시키는 경우가 환류비의 증가에 따른 순도의 변화량이 커지는 원인이 되는 것이다.

결과적으로, 세정압력의 증가나 탈착압력의 감소 모두 환류비를 감소시킬 수 있는 효과를 가져오게 되는데 순도면에서는 탈착압력을 낮추는 것이, 반대로 회수율 면에서는 세정압력을 높이는 것이 보다 효과적임을 알 수 있었다. 기술적으로 이 두 가지를 모두 적용할 수 있다

면 가장 좋은 조합이 되고, 그러나 이때는 무조건 환류비를 높이는 것이 성능의 향상에 도움이 되지 않는다는 사실도 알 수 있었다. 환류비는 조업 조건에 따라 최적점이 존재하게 되고 생성물의 순도 혹은 회수율 중에서 원하는 쪽을 선택하여 최적 조건을 선정해야 할 것이다.

본 연구에서는 세정 압력을 1기압에서 1.5기압으로 높여주었을 때와 탈착압력을 0.1기압에서 0.05기압으로 낮추었을 때, 기존의 상압세정 단계를 통해 얻을 수 있던 회수율보다 최대 세 배 이상의 회수율 상승을 얻을 수 있었는데, 이 과정에서 환류비에 따른 최적의 회수율이 존재한다는 사실을 확인할 수 있었다. 수치적으로 보면, 7.6 SLPM의 유량의 경우 상압세정 및 0.1기압의 탈착압력에서 0.9의 환류비를 이용하여 얻을 수 있는 순도를 얻기 위해서는, 탈착압력을 0.05기압으로 낮추어 주었을 때 환류비를 0.8정도로 낮출 수 있는 효과를 얻을 수 있었으며 이때의 회수율은 두 배정도 증가하였다. 반대로 세정압력을 1.5기압으로 높이는 경우는 환류비를 역시 0.8로 낮출 수 있었으며 이때의 회수율은 2.5배가 증가하였다. 이 두 가지 경우를 모두 적용한 경우는 환류비를 0.75이하로 낮출 수 있으며 회수율은 3배까지 증가하였다. 본 연구에서 이용한 규모의 장치를 이용할 때, 가장 좋은 조업 조건은 0.05기압의 탈착압력과 1.5기압의 세정압력에서 0.75 정도의 환류비를 이용하여 낮은 유량으로 조업하는 것이 경제적으로 가장 우수함을 확인할 수 있었다.

5. 결 론

강흡착질인 CO₂를 생성물로 얻기 위한 PSA 공정에서 최적 조업조건을 찾기 위해 거쳐야 하는 반복 실험을 줄이고, 모사를 통해 최적조건을 찾기 위한 목적으로, 공정 성능을 향상시키는데 필수적인 단계인 세정 및 진공단계의 조건에 따른 영향을 분석하였다. 대상공정은 활성탄을 흡착제로 이용한, 압력균등화와 세정단계가 포함된 순환공정으로써 세정단계 및 진공단계의 조건들을 변화시켜가면서 성능의 변화를 비교하였다. 세정단계에서 압력의 증가는 세정시의 흡착량을 증가시켜 생성물의 회수율을 증가시킨다는 사실을 확인할 수 있었으며 이때 환류비의 증가는 파과점 전까지 급격한 순도의 상승으로 나타났다. 탈착압력의 감소는 탈착량을 증가시켜 환류시의 유량을 증가시키는 효과를 가져오며 이는 급격한 순도의 향상으로 나타났다. 따라서 이 두 가지 경우는 모두 세정단계의 환류비를 줄일 수 있는 효과로 작용하며 이때 최적의 성능을 얻는 환류비가 존재함을 확인하였다. 따라서 이를 잘 조합하여 흡착탑의 파과점 이내에서 조업이 이루어진다면 가장 최적의 조업조건을 얻을 수 있음을 알 수 있었다.

감 사

본 연구과제는 한국 전력연구원의 지원 아래 수행되었으며 이에 감사드립니다.

사용기호

b_i	: Langmuir parameter [atm ⁻¹]
C_i	: gas concentration of component i [mol/cm ³]
C_{total}	: total gas phase concentration [mol/cm ³]
C_{ps}	: heat capacity of adsorbent [J/g/K]

C_{pg}	: specific heat of gas mixture [J/g/K]
ΔH_i	: heat of adsorption of component i [KJ/mol]
k_i	: overall mass transfer(LDF) rate coefficient of component i [s ⁻¹]
L	: bed height [cm]
q_i	: amount adsorped of component i on the solid phase [mol/g]
q_i^*	: amount adsorped of component I in equilibrium with gas phase [mol/g]
q_m	: langmuir parameter [mol/g]
t	: time [s]
t_1	: Langmuir parameter [mol/g]
t_2	: Langmuir parameter [mol/g]
t_3	: Langmuir parameter [atm ⁻¹]
t_4	: Langmuir parameter [K]
T	: temperature [K]
T_o	: feed temperature [K]
u	: interstitial gas velocity [cm/s]
u_{feed}	: interstitial velocity of feed gas [cm/s]
u_{OR}	: interstitial velocity of rinse gas [cm/s]
$y_{EQ,i}$: mole fraction of component i fed in pressurized equalization step
$y_{f,i}$: mole fraction of component i in gas mixture
$y_{Product,i}$: mole fraction of component i fed in rinse step
ρ_g	: density of gas mixture [g/cm ³]
ρ_{bulk}	: bulk density [g/cm ³]
ϵ	: bed porosity [-]

참고문헌

1. Yang, R. T.: "Gas Separation by Adsorption Process," Butterworths, Boston(1987).
2. Ruthven, D. M., Farooq, S. and Knaebel, K. S.: "Pressure Swing Adsorption," VCH, New York(1994).
3. Kikinides, E. S., Yang, R. T. and Cho, S. H.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **32**, 2714(1993).
4. Suh, S.-S. and Shin, C. B.: *HWAHAK KONGAK*, **32**, 414(1994).
5. Hassan, M. M., Raghavan, N. S. and Ruthven, D. M.: *Chem. Eng. Sci.*, **42**, 2037(1987).
6. Kim, Y., Yeo, Y.-K., Lee, H., Song, H.K., Chung, Y. and Na, B.-K.: *HWAHAK KONGAK*, **36**, 562(1998).
7. Suh, S.-S. and Wankat, P. C.: *AIChE J.*, **35**(3), 523(1989).
8. Chue, K. T., Kim, J. N., Yoo, Y. J., Cho, S. H. and Yang, R. T.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **34**, 591(1995).
9. Jhang, Y.: M. S. Dssertation, Sogang Univ., Seoul, Korea(1997).
10. Karanth, N. G. and Hughes, R.: *Chem. Eng. Sci.*, **29**, 197(1974).
11. Farooq, S., Hassan, M. M. and Ruthven, D. M.: *Chem. Eng. Sci.*, **43**, 1017(1987).
12. Doong, S.-J. and Yang, R.T.: *AIChE J.*, **32**, 397(1986).
13. Fernandez, G. F. and Kenney, C. N.: *Chem. Eng. Sci.*, **38**, 827(1983).
14. Sun, L. M. and Meunier, F.: *AIChE J.*, **37**, 244(1991).
15. Press, W. H. and Fannery, B. P.: "Numerical Recipes in C," Cambridge Univ. Press, London(1990).
16. Chou, C. and Huang, W.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **33**, 1250(1994).