

CMS를 이용한 고순도 산소 PSA 공정 설계 및 모델링

지정근, 권태훈, 김권일*, 이창하†

연세대학교 화학공학과

*한국에너지기술연구소

Design and Modeling of High Purity O₂ PSA Process Using CMS

Jeong Geun Jee, Tae Hoon Kwon, Kwon-Il Kim, Chang-Ha Lee

Department of Chemical Engineering, Yonsei University, Seoul

*Korea Institute of Energy Research Center, Tae-Jun

Introduction

최근 99%이상의 고순도 산소의 수요가 welding gas, 산소부화연소, cylinder filling material을 중심으로 급속도로 증가하고 있다. 그러나, 기존의 평형분리 PSA에서는 산소와 아르곤의 유사한 흡착능으로 인하여 생산된 산소의 순도는 95%정도가 한계였으므로 고순도 산소 시장은 거의 심냉법에 의해서 독점되어 왔다. 그러나, 심냉법의 경제적 효율성은 수백-수천톤/일 규모의 대규모 생산의 경우에 기인한 것이므로, 소량의 고순도 산소를 필요로 할 때는 그 필요처에 tankorry나 gas cylinder에 액체 상태로 충전된 후에 옮겨져야 하므로 생산단가가 높아지게 된다. 이러한 이유로 PSA를 이용한 고순도 산소생산에 대한 관심은 꾸준히 증가하고 있으며 실제로 제올라이트를 사용한 평형분리 PSA의 product를 CMS를 사용한 속도분리 PSA의 feed로 사용하여 99%이상의 고순도 산소를 생산해 내는 신공정이 1980년대 중반부터 미국 및 일본 등의 선진국에서 연구되어 최근 상용화 단계에 이르렀다. 그러나, 두 개의 독립된 process를 연속적으로 사용함으로써 인한 높은 설치비와 낮은 생산성이 본 공정의 문제점으로 지적되고 있으므로 생산성과 회수율을 높이기 위한 새로운 공정의 개발이 시급한 상태이다. 따라서, 본 연구에서는 zeolite PSA의 생산물로 가정된 2성분 혼합물(O₂/Ar, 95:5 vol.%)을 공급류로 하여 3개의 새로운 공정을 제안하였으며, 실험 및 모사를 통하여 그 성능을 확인하였다. 또한, 속도분리 공정의 정확한 모사를 위하여 각각 Darken's equation과 D.D.Do의 structural diffusion model을 L-F isotherm과 결합하여 effective diffusivity를 농도의 함수로 유도한 modified LDF model의 결과를 constant diffusivity를 가정한 기존의 Gluekauf의 LDF model의 결과와 비교하였다.

Mathematical Model

Mass 와 Energy balance 를 포함하는 governing equation 들은 기존의 문헌에서 찾아볼 수 있다. 흡착등온선으로는 L-F isotherm 을 사용하였으며, 흡착제 pellet 내부로의 흡착속도는 각각 Gluekauf 의 LDF model 과 2 개의 modified LDF model 을 사용하였으며 그 결과를 본문에 비교하였다.

<Model 1: Constant diffusivity assumption>

$$\frac{\partial q_i}{\partial t} = \omega_i (q_i^* - q_i) \quad , \quad \omega_i = \frac{KD_{ei}}{r_c^2}$$

이 모델에서는 유효확산계수 D_{ei} 는 상수로 가정되었고, 그 값은 각각의 기체에 대하여 조작압력 내에서 분압에 따른 확산계수의 값의 평균값으로 가정되었다.

<Model 2: Darken model + L-F isotherm>

그러나, 속도 분리의 경우 다음의 경우와 같이 Darken model 을 L-F 또는 Langmuir isotherm 과 결합하여 유효확산계수를 압력의 함수로 나타내었을 때, 그 예측치가 Gluekauf 의 LDF model 보다 우수하다는 것이 이미 Farooq [1]에 의하여 밝혀졌으므로 본 연구에서는 이 model 을 사용하였다.

$$D_{ei} = D_{0i} \frac{d \ln P_i}{d \ln q_i} + q_i = \frac{q_{mi} B_i P_i^{n_i}}{1 + \sum_{j=1}^n B_j P_j^{n_j}} \Rightarrow D_{ei} = \frac{D_{0i}}{n_i} [1 + B_i P_i^{n_i}]$$

<Model 3: Structural diffusion model + L-F isotherm>

또한, Do [2]는 유효확산계수가 압력의 증가에 따라 급격히 증가하는 것을 예측하기 위해서 흡착 등온선의 초반기울기가 크다는 가정 하에서 다음의 structural diffusion model 을 제시하였고 이를 L-F isotherm 과 결합하였다.

$$D_{ei} = D_{oi} \frac{d P_i}{d q_i} + q_i = \frac{q_{mi} B_i P_i^{m_i}}{1 + \sum_{j=1}^n B_j P_j^{m_j}} \Rightarrow D_{ei} = D_{oi} \frac{(1 + B_i P_i^{m_i})^2}{P^{n-1}}$$

Experimental

본 실험에 이용된 PSA 실험장치는 내경 2.2cm, 길이 100 cm 인 두 탑으로 이루어져 있으며, 탑의 아래와 위에는 탑 내의 압력 변화를 알아보기 위한 pressure transducer 를 설치하여 공정 중의 압력의 변화를 기록하였으며, 탑 내의 온도 변화를 보기 위해 탑의 feed 도입부로부터 10cm, 50cm, 80cm 인 지점에 RTD (Resistance Temperature Detector) type 의 thermocouple 를 설치하여 temperature profile 을 기록하였으며 압력과 온도 data 모두 PC 와의 interface 를 통하여 저장되었다. 공정 중, 탑 내의 압력은 electronic BPR 을 이용하여 일정하게 유지되도록 하였으며 feed 유량은 MFC 에 의하여 조절하였다. 5.5LPM 의 공급유량과 5atm 의 흡착압력에 대하여 상온 (297±2 K) 조건에서 각각 3 개의 서로 다른 process 의 결과를 비교하였다.

공급기체로는 평형분리 공정의 생산물로 가정된 산소와 아르곤이 95:5 비율로 포함 되어있는 2 성분 혼합 가스를 사용하였으며, 비실험 상태에서는 순산소로 탑을 포화시켜 불순물의 유입을 방지하였으며, 실험 전 2 시간의 진공상태를 통하여 흡착탑 내의 불순물을 제거하였다. 정상상태에 도달하는 시간을 단축하기 위하여 운전 압력과 같은 압력으로 순산소로 포화된 상태에서 실험을 시작하였다. 각 step 에서의 흐름은 electric solenoid valve 의 개폐에 의해서 제어되었으며 농도의 변화는 portable oxygen detector (Teledyne)을 사용하여 측정하였다.

Descriptions of the PSA processes

본 연구에서 제안된 process 들은 각각 가압(PR), 흡착(AD), 감압(BD) 그리고 정화(PU)단계로 구성되어 있다. 그러나, 감압 단계를 제외하고는 모두 흐름방향이 cocurrent 였고 주기적인 대칭을 이루기 위하여 idle time 이 필요하였다. 모든 process 는 두 단계의 blowdown step 을 포함하고 있는데 Process I 에서는 첫번째 감압 단계 (BD1)의 배출물을 product 로 얻고 두번째 감압단계 (BD2)의 배출물을 정화용으로 사용하였다. 또한, 한 탑이 PR 에서 BD1 까지 운전되는 동안 다른 탑은 idle time 단계를 거쳐야만 했다. 그러나 processes II 와 III 에서는 BD1 의 배출물이 정화용으로, BD2 의 배출물이 product 로 사용되었다. Processes II 와 III 는 거의 비슷하나 process II 는 BD1 과 BD2 사이에 idle time 이, process III 는 BD2 이후에 idle time 이 존재하는 것이 차이이며 이는 idle time 이 실제 공정에서 어떤 역할을 보이는지 알아보기 위함이다.

Result and Discussion

그림 1(a)는 각각 O₂, Ar, N₂의 CMS 에 대한 흡착등온선이다. 그림에서 볼 수 있듯이 흡착량의 크기는 O₂, Ar, N₂의 순서이지만 약 5atm 정도의 낮은 압력 범위에서는 그 차이가 거의 없음을 알 수 있다. 즉, 산소 PSA 의 일반적인 조작압력 범위에서는 평형분리도가 거의 존재하지 않는다는 것을 알 수 있다. 그러나, 그림 1(b)에서 볼 수 있듯이 Ar 과 O₂ 사이의 속도분리도는 거의 모든 압력범위에 걸쳐 매우 크다는 것을 알 수 있다. 또한, N₂가 CMS 탑에서 minor impurity 로 작용할 경우에도 Ar 과 함께 제거될 가능성이 매우 크다는 것도 알 수 있다.

그림 2 에서 실제 PSA run 이전에 파과 후 감압 단계에서의 농도 변화를 측정하여 실제 공정의 가능성을 알아보았다. 그림에서 볼 수 있듯이 파과 후 retention time 이 존재할 경우 그리고 retention time 의 정도에 따라 탈착 단계에서의 농도 개형이 달라지는 것을 볼 수 있다. 이는 파과 후에도 어느 정도의 시간동안 Ar 과 O₂의 kinetic selectivity 가 계속 증가하고 있음을 보여주나 어느 정도 시간이 흐른후에는 오히려 감소한다는 것을 보여준다. 그러므로 실제 공정에서 적당한 idle time 은 순도에 좋은 영향을 미친다는 것을 알 수 있다. 또한, 감압단계에서의 산소농도가 약 99%정도로 고순도이며 실제 공정시 99+%의 순도를 얻을 가능성이 충분하다는 것을 알 수 있다.

그림 3 은 3 개의 서로 다른 공정의 각 cycle 에서의 순도 변화를 나타낸 그림이다. 그림에서 볼 수 있듯이 모든 공정에서 10cycle 이내에서 빠르게 정상상태에 도달하였으며, process I 에서는 약 98%의 그리고 processes II 와 III 에서는 99%이상의 순도를 보이고 있음을 알 수 있다. 이는 BD1 에서 product 를 얻는 process I의 경우에 고압의 배출물을 얻으므로 인해 회수율을 줄으나 기상의 Ar 이 product 에 포함되게 되므로 순도는 떨어지게 되는 결과로 사료되며 이 결과를 표 1 에 나타내

었다. 또한, 각기 다른 속도모형을 적용한 모사의 결과를 비교할 때, 압력의존성을 보이는 유효확산계수를 도입한 두개의 모델이 유효확산계수를 상수로 가정한 Gluekauf의 LDF model 보다 더 정확한 것으로 나타났다.

그림 4는 process I의 경우에 각각 도입부로부터 10cm, 50cm, 80cm 부근에서의 cycle의 증가에 따른 온도 변화를 나타낸 그림이다. 농도에 비하여 정상상태에 도달하는 시간은 늦었지만 역시 10cycle 이내 였고 온도 변화의 폭은 약 4K 정도로 non-isothermal/non-adiabatic simulation 과 isothermal simulation 의 경우 그 농도 예측치가 약 0.3-0.4%정도 차이가 났으며 이는 고순도 산소 모사의 경우에는 무시할 수 없는 값으로 사료된다.

Table 1. Experimental and predicted cyclic performances among three different PSA processes.

Run No.	Cyclic performances	Experimental	Model 1	Model 2	Model 3
Run 1.	Purity [%]	98.01	96.068	97.390	97.357
	Recovery [%]	66.85	44.464	65.48	59.393
Run 2.	Purity [%]	99.24	98.515	99.369	99.185
	Recovery [%]	56.63	61.827	53.675	55.644
Run 3.	Purity [%]	99.87	98.847	99.801	99.706
	Recovery [%]	56.896	54.050	52.427	52.053

Reference

- [1] Farooq, S.; Rathor, M.N.; Hidajat, K. A Predictive Model for a Kinetically Controlled Pressure Swing Adsorption Separation Process. *Chem. Eng. Sci.* **1993**, 48, 4129.
- [2] Do, D.D., "A model for Surface Diffusion of Ethane and Propane in Activated Carbon," *Chem. Eng. Sci.*, **51**, 4145, (1996).

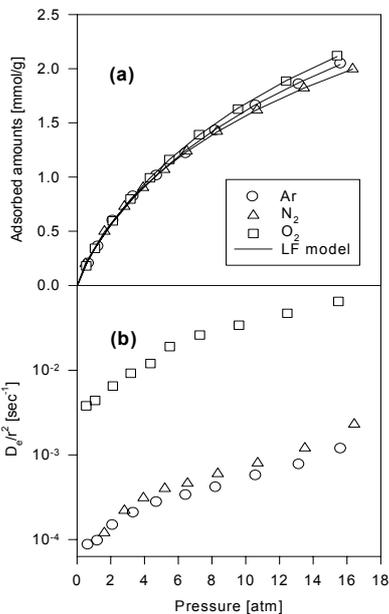


Figure 1. (a) Isotherms of three pure gases on CMS and (b) diffusional time constants of O₂, Ar, and N₂ at 303K

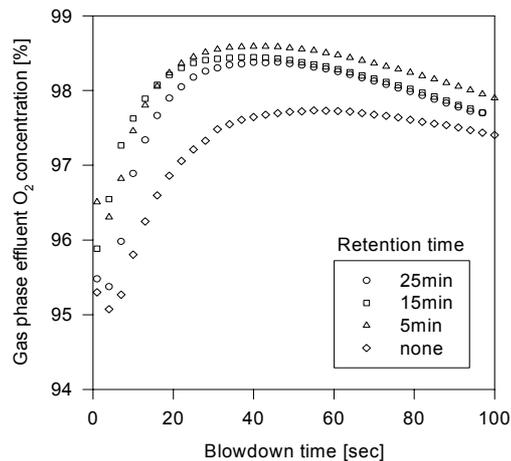


Figure 2. The oxygen concentration of blowdown step at 2.5atm adsorption pressure.

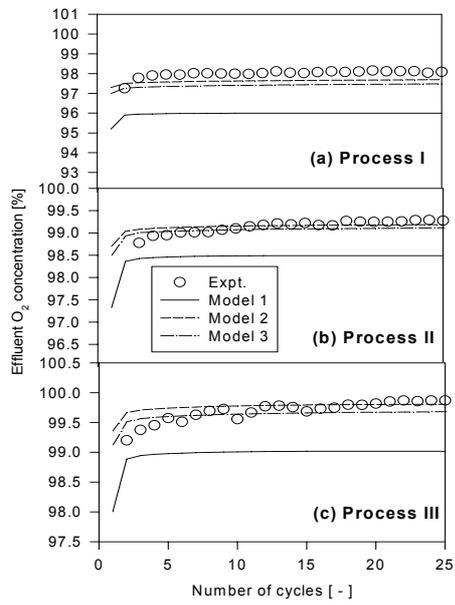


Figure 3. Cyclic variation of O₂ purity of three different PSA processes at 5atm and 5.5LSTP/min.

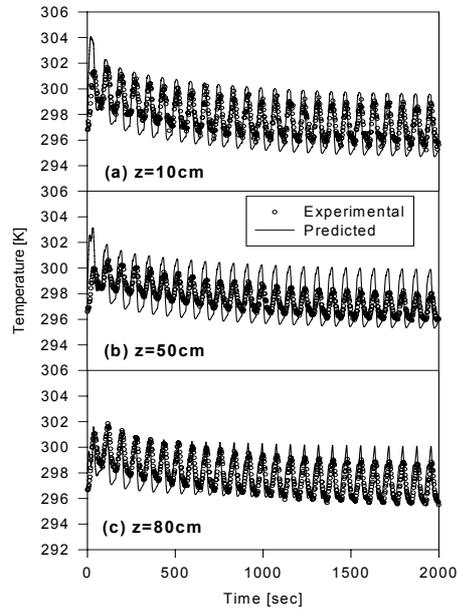


Figure 4. Temperature profiles of several axial positions at 5atm and 5.5LSTP/min.