

고순도 산소 생산을 위한 산소 정제 PSA 공정 개발

지 정 근 · 이 상 진 · 문 흥 만* · 이 상 훈* · †이 창 하

연세대학교 화학공학과

*대성산소(주) 초저온 연구소

(2004년 1월 28일 접수, 2004년 3월 17일 채택)

Development of O₂ Purifier by Pressure Swing Adsorption Process

Jeong-Geun Jee, Sang-Jin Lee, Heung-Man Moon*, Sang-Hoon Lee*
and Chang-Ha Lee

Dept. of Chem. Eng., Yonsei University, Seoul, 120-749, Korea

*Cryogenic Research Institute, DaeSung Sanso Co., Kyungki, 425-090, Korea

(Received 28 January 2004 ; Accepted 17 March 2004)

요 약

탄소분자체(CMS)를 사용하여 산소를 정제하기 위한 압력순환식 흡착 공정(PSA)을 연구하였다. 본 연구에서는 zeolite를 사용하는 일반적인 평형 분리 PSA 공정의 생산체품으로 가정된 2성분 혼합가스 (O₂/Ar- 95:5 vol.%)와 두 개의 서로 다른 3성분 혼합가스를 (O₂/Ar/N₂- 95:4:1, 90:4:6 vol.%) 공급기체로서 사용하였고, 99% 이상의 고순도를 얻기 위한 공정이 개발되었다. 두 번의 연속 감압 단계를 포함하는 개발공정의 결과로서 산소 95%를 포함한 공급류의 경우 약 99.8%의 고순도와 함께 56%정도의 회수율을 얻을 수 있었으며, 산소 90%를 포함한 공급류에 대하여도 97%이상의 고순도 산소를 생산해 낼 수 있었다. 본 연구에서 개발된 공정의 경우 흡착제에 대한 흡탈착속도 차이를 이용하여 분리 정제가 진행되며, 공정을 정확히 모사하기 위하여 Langmuir isotherm이 결합된 modified structural diffusion model을 적용하였다.

Abstract - Pressure swing adsorption (PSA) process using CMS as an oxygen purifier was developed to produce high purity oxygen over 99% with high productivity. The cyclic performances such as purity, recovery, and productivity of PSA process were compared experimentally and theoretically under the non-isothermal condition. A binary (O₂/Ar 95:5 vol.%) and two kinds of ternary (O₂/Ar/N₂ 95:4:1 and 90:4:6 vol.%) mixtures were used as feed gases. The developed process with the consecutive two blowdown steps produced the oxygen with 99.8% purity and 56% recovery from 95% oxygen containing feed. However, in the feed with 90% oxygen, the O₂ purity was decreased up to 97.3%. In addition, because the cyclic performances of the suggested process was significantly affected by the diffusion rate, the non-isothermal model with the the modified LDF model was applied for the process simulation. The concentration-dependent rate parameter of the applied rate model was incorporated with the Langmuir isotherm.

Key words : O₂ PSA, oxygen purification, CMS, concentration-dependent rate model, nitrogen impurity

I. 서 론

최근 99%이상의 고순도 산소의 수요는 특수 용접가스, 산소부화연소, cylinder filling material 산업을 중심으로 급속도로 증가하고 있다.[1] 기존의 평형분리 PSA에서는 산소와 아르곤의 유사한 흡착능으로 인하여 이론적 산소 생산순도는 95%정도가 한계이므로 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 하는 경우 필요처에 tankorry나 gas cylinder에 액체 상태로 충전된 후에 수송해야 하므로 생산단가가 높아지게 된다.[2] 이러한 이유로 PSA를 이용한 고순도 산소생산에 대한 관심은 꾸준히 증가하고 있으며, 실제로 제올라이트를 사용한 평형분리 PSA의 생산산소를 속도분리 PSA의 feed로 사용하여 99%이상의 고순도 산소를 생산해 내는 신공정이 활발하게 연구되어 왔다. 이러한 결과로 미국 및 일본 등의 선진국에서 1980년대 중반부터 최근에 이르러 상용화 단계에 이르렀다.[3] 그러나, 두 개의 독립된 공정을 연속적으로 결합한 공정이 개발됨으로 인하여 높은 설치비와 낮은 생산성이 공정의 문제점으로 지적되고 있어 생산성과 회수율을 높이기 위한 공정 개발이 시급한 상태이다.

본 연구에서는 zeolite PSA의 생산물로 가정된 2성분 혼합물(O₂/Ar, 95:5 vol.%)과 2개의 서로 다른 3성분 혼합물(O₂/Ar/N₂, 95:4:1, 90:4:6 vol.%)을 공급류로 하는 산소 정제 PSA 공정을 개발하였으며, 실험 및 모사를 통하여 그 성능 및 설계를 위한 동적거동을 연구하였다. 또한, 속도분리 공정의 정확한 모사를 위하여 modified structural diffusion model을 Langmuir isotherm과 결합하여 effective diffusivity를 농도의 함수로 유도한 modified LDF model[4]을 흡착속도식으로 사용하였다.

II. 이론적 배경

기공성 입자로 충전된 고정상 흡착탑의 동적거동을 이해함으로써 분리조작 결과를 제어 및 설계하기 위해서는 수학적인 모형이 필요하다.

흡착탑을 모사하기 위해 적용한 가정은 다음과 같다.[5, 6]

1. 기체 흐름의 P-V-T 관계식은 이상기체 법칙에 의해 설명된다.
2. 농도나 온도에 대한 반경방향으로의 구배는 무시할 수 있다.
3. 탑내에서 압력강하는 무시할 수 있으며, 압력은 흡착탑의 위치에 관계없이 일정하다.
4. 입자내의 온도는 일정하며, 유체와 흡착제간에는 열적 평형상태이다.
5. 흡착제의 물성이나 속도식의 매개변수들은 온도의 영향을 받지 않는다.
6. 물질전달에 대한 주저항은 흡착제 내에 존재하며, 외부경막 물질전달 저항은 무시한다.
7. 유체의 흐름은 축방향 분산흐름(axially dispersed plug flow)이다.

흡착탑 중의 벌크(bulk)흐름 또는 입자간 유체상에 대한 성분 물질수지는 다음과 같다.[7]

$$-D_L \frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} + u \frac{\partial C_i}{\partial z} + \frac{\partial C_i}{\partial t} + \rho_p \left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \right) \frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} = 0 \quad (1)$$

$$-D_L \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} + u \frac{\partial C}{\partial z} + \frac{\partial C}{\partial t} + \rho_p \left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \right) \sum_{i=1}^n \frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} = 0 \quad (2)$$

이상기체 방정식($c_i = P y_i / RT$)을 적용하여 식 (1)과 (2)에 대입하면, 다음과 같은 총괄 물질수지식과 성분 물질수지식을 얻을 수 있다.

$$-D_L \frac{\partial^2 y_i}{\partial z^2} + u \frac{\partial y_i}{\partial z} + \frac{\partial y_i}{\partial t} + \rho_p \frac{RT}{P} \left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \right) \frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} = 0 \quad (3)$$

$$-D_L \frac{\partial^2 P}{\partial z^2} + \frac{\partial P}{\partial t} + \rho_p \frac{\partial u}{\partial z} + P \left(T - D_L \frac{\partial}{\partial z^2} \left(\frac{1}{T} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{1}{T} \right) + u \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{1}{T} \right) \right)$$

$$-2D_L T \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{1}{T} \right) \frac{\partial P}{\partial z} + \rho_p R T \left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \right) \sum_{i=1}^n \frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} = 0 \quad (4)$$

흡착공정의 다른 특성은 흡착열에 의한 온도 변화라고 할 수 있다. 흡착열이 큰 성분의 농

변화라고 할 수 있다. 흡착열이 큰 성분의 농도가 크면 흡착시 온도상승과 탈착시 온도강하 폭이 커서 전체 공정에 영향을 준다. 또한 상용의 공정은 일반적으로 단열조건하에서 운전되므로 흡착탑내 온도의 변화가 크게 일어날 수 있다. 따라서 공정성능을 정확히 예측하려면 에너지 수지식을 포함하여야 한다.

$$-K_L \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + \varepsilon \rho_p C_{pg} \left(u \frac{\partial T}{\partial z} + T \frac{\partial u}{\partial z} \right) + (\varepsilon_i \rho_g C_{pg} + \rho_B C_{ps}) \frac{\partial T}{\partial t} - \rho_B (-\Delta \bar{H}_i) \sum_{i=1}^n \frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} + \frac{2h_i}{R_{Bi}} (T - T_w) = 0 \quad (5)$$

여기서, ε_i 는 입자내 기공의 공극까지 포함하는 총공극률($\varepsilon + (1 - \varepsilon) \varepsilon_p$), ρ_B 는 탑밀도 (bed density, $(1 - \varepsilon) \rho_p$)이며, h_i 는 관 내부 열 전달계수로서 단열 조작일 경우 마지막 항을 무시할 수 있다.

흡착탑 벽에서의 열의 축적이 있는 경우에는 다음과 같은 벽에서의 에너지수지식이 적용된다.

$$\rho_w C_{pw} A_w \frac{\partial T_w}{\partial t} = 2\pi R_B h_i (T - T_w) - 2\pi R_B h_o (T_w - T_{amb}) \quad (6)$$

여기서, where, $A_w = \pi (R_{Bo}^2 - R_{Bi}^2)$

모사에 주로 쓰이는 경계조건과 초기조건을 아래에 나타내었으며, 경계조건은 축방향 분산 흐름에 대한 Danckwerts 조건을 사용하였다.[8]

<Boundary conditions for feed pressurization (PR), adsorption (AD), cocurrent purge (PU) steps>

$$-D_L \left(\frac{\partial y_i}{\partial z} \right)_{z=0} = u(y_i|_{z=0^+} - y_i|_{z=0^-}); \left(\frac{\partial y_i}{\partial z} \right)_{z=L} = 0 \quad (7-1)$$

$$-K_L \left(\frac{\partial T}{\partial z} \right)_{z=0} = \rho_g C_{pg} u (T|_{z=0^+} - T|_{z=0^-}); \left(\frac{\partial T}{\partial z} \right)_{z=L} = 0 \quad (7-2)$$

여기서, $y_i|_{z=0^-}$ 는 i 성분의 공급 조성을 의미한다.

<Boundary conditions for idle (ID), first blowdown (BD1), second blowdown (BD2) steps>

$$\left(\frac{\partial y_i}{\partial z} \right)_{z=0} = \left(\frac{\partial T}{\partial z} \right)_{z=0} = 0; \quad \left(\frac{\partial y_i}{\partial z} \right)_{z=L} = \left(\frac{\partial T}{\partial z} \right)_{z=L} = 0 \quad (8)$$

<Initial condition for fluid flow>

$$c_i(z, 0) = 0; \quad \bar{q}_i(z, 0) = 0 \quad (9)$$

본 연구에서의 초기 흡착탑은 매 실험 이전에 10^{-3} mmHg 수준의 진공상태로 유지하였다.

<Initial condition for heat flow>

$$T(z, 0) = T_{amb} \quad (10)$$

흡착제 pellet 내부로의 흡착속도는 배운상 [4] 등에 의해 제시된 아래의 modified LDF model을 사용하였다.

$$\frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} = \omega_i (q_i^* - \bar{q}_i), \quad \omega_i = \frac{K D_{ei}}{r_c^2} \quad (11)$$

여기서, where, $D_{ei} = C \cdot P_r^{0.5} (1 + B_i P_i)^2$

본 모델은 유효 확산계수 D_{ei} 를 상수가 아닌 흡착질의 농도에 대한 함수로 표현하여 흡착속도의 농도 의존성을 고려한 식이다.

흡착 동특성을 모사하기 위해서는 다성분 혼합기체의 흡착평형을 정확히 예측하는 것이 필요하다. 일반적으로 흡착공정모사에는 엄정한 이론적 기반이 부족함에도 불구하고 확장 Langmuir 모형(extended Langmuir model)과 LRC>Loading Ratio Correlation) 모형이 많이 이용되고 있다. 이는 수학적으로 단순하고 흡착량에 대해 양함수 형태를 띄고 있어, 공정 모사에 있어 계산상의 편리함과 함께 정확성이 인정되기 때문이다.

본 연구에서는 다음과 같은 LRC 모형을 사용하였다.[9]

$$q_i = \frac{q_{mi} B_i P_i^{1/n_i}}{1 + \sum_{j=1}^n B_j P_j^{1/n_j}} \quad (12)$$

여기서, LRC 상수들의 온도의존성은 $q_m = k_1 + k_2 T$, $B = k_3 \exp(k_4/T)$, $n_i = k_5 + k_6/T$ 으로 표현된다. 각 흡착질들에 대한 흡착평형 및 속도상수들을 Table. 1에 나타내었다.[10, 11]

압력과 온도 data 모두를 interface된 PC에 저장하였다. 흡착탑 및 흡착계에 대한 자세한 정보를 Table 2에 나타내었다. 공정에 있어 탑 내의 압력은 electrical BPR(back pressure regulator)을 이용하여 일정하게 유지되도록 하였으며, feed유량은 MFC(mass flow controller)에 의하여 조절하였다. 공정 실험은 2-6LPM의 공급유량과 5atm의 흡착압력에 대하여 수행하였다. 자세한 공정운전 조건을 Table 3에 나타내었다.

Table 1. Isotherm parameters and diffusional rate constants of O₂, Ar and N₂ on CMS.

Equilibrium parameters (Langmuir-Freundlich isotherm)			
Equilibrium constants	O ₂	Ar	N ₂
$k_1 \cdot 10^3$ (mol/g)	15.2675	20.4150	11.6266
$k_2 \cdot 10^3$ (mol/gK)	-3.23	-5.30	-6.38
$k_3 \cdot 10^4$ (1/atm)	22.900	239.7	361
k_4 (K)	966.09	324.55	1443.8
k_5 (-)	1.1869	1.646	1.6916
k_6 (K)	-106.0	-238.2	-270.0
Heat of adsorption, $-\Delta\bar{H}$ (cal/mol)	3300	3400	3200
Adsorption rate parameters			
Diffusional time constants, D_{oi}/R_p^2 (sec ⁻¹)	0.015	0.000011	0.000016

III. 실험장치 및 방법

3.1. 실험 장치 및 방법

Fig. 1에서 볼 수 있듯이, 본 실험에 이용된 PSA 실험장치는 내경 2.2cm, 길이 100 cm인 두 탑으로 이루어져 있으며, 탑의 아래와 위에는 탑 내의 압력 변화를 알아보기 위한 pressure transducer를 설치하여 공정 중의 압력의 변화를 기록하였다. 또한, 탑 내의 온도 변화를 보기 위해 탑의 feed 도입부로부터 10cm, 50cm, 80cm인 지점에 RTD (resistance temperature detector) type의 thermocouple를 설치하여 temperature profile을 기록하였으며

공급기체로는 평형분리 공정의 생산물로 가정된 2성분 혼합 가스(O₂/Ar, 95:5 vol.%)와 서로 다른 3성분 혼합 가스 (O₂/Ar/N₂- 95:4:1, 90:4:6)를 사용하였으며, 비실험 상태에서는 순산소로 탑을 포화시켜 외부 불순물의 유입을 방지하였다. 또한, 실험 전 2시간 동안 진공펌프를 작동하여 흡착탑 내의 불순물을 제거하였다.

공정의 각 step에서의 흐름은 electric solenoid valve의 개폐에 의해서 제어되었으며, 농도의 변화는 portable oxygen detector (Teledyne)을 사용하여 측정하였다.

Table 2. Characteristics of adsorbents and adsorption bed.

Adsorbent	CMS
Type	Sphere
Average pellet size, R_p [cm]	0.157
Pellet density, ρ_p [g/cm ³]	0.90
Heat capacity, C_{ps} [cal/g · K]	0.22
Particle porosity, α [-]	0.30
Voidage of adsorption bed, ϵ [-]	0.297
Total void fraction, ϵ_t [-]	0.508
Bed density, ρ_b [g/cm ³]	0.633
Adsorption Bed	
Length, L [cm]	100
Inside radius, R_{Bi} [cm]	1.1
Outside radius, R_{Bo} [cm]	1.275
Heat capacity of column, C_{pw} [cal/g · K]	0.12
Density of column, w [g/cm ³]	7.83
Internal heat transfer coefficient, h_i [cal/cm ² Ksec]	9.2×10^{-4}
External heat transfer coefficient, h_o [cal/cm ² Ksec]	3.4×10^{-4}

Table 3. Operating conditions.

Run No.	Feed	Adsorption Pressure [sec]	Feed flow rate [LSTP/min.]	Step time [sec] (PR-AD-BD1-BD2-ID-PU)
Run 1.	Binary	5	4	20-15-5-10-25-5
Run 2.	*Ternary 1			
Run 3.	*Ternary 2			
Run 4.			20-20-5-10-30-5	
Run 5.			20-25-5-10-35-5	
Run 6.			2	20-15-5-10-25-5
Run 7.			6	20-15-5-10-25-5

* Ternary 1 (O₂/Ar/N₂- 95:4:1), Ternary 2 (O₂/Ar/N₂- 90:4:6)

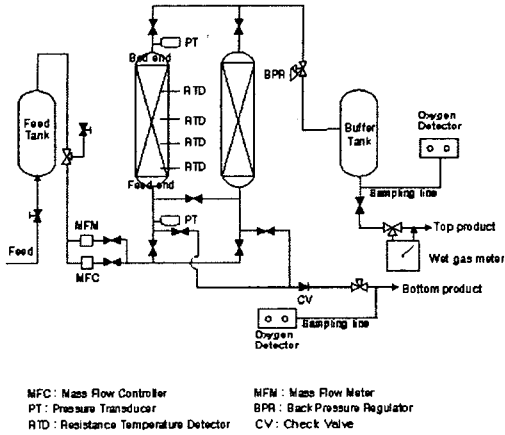


Fig. 1. Schematic diagram of apparatus for PSA experiment.

3.2. PSA cycle의 구성

Table 4에서 볼 수 있듯이 각각의 개발된 공정들은 각각 가압(PR), 흡착(AD), 감압(BD) 그리고 정화(PU)단계로 구성되어 있다. 그러나, 감압 단계를 제외하고는 모두 흐름방향이 cocurrent이며, 주기적인 대칭(cyclic process)을 이루기 위하여 idle time이 필요하였다. 본 연구에서 제안된 공정에서는 첫번째 감압 단계 (BD1)의 배출물을 다른 탑의 정화용으로 사용하고, 두번째 감압단계 (BD2)의 배출물을 생산물로서 얻었다. 또한, 한 탑이 PR에서 BD1까지 운전되는 동안 다른 탑은 idle time 단계를 거치도록 구성하였다.

Table 4. Cyclic sequence and step time of PSA process.

↑: Cocurrent flow, ↓: Countercurrent flow (Cycle time: 80sec)

BED I	PR ↑	AD ↑	BD1 ↓ (Purge)	BD2 ↓ (O ₂ produced)	ID	PU ↑
BED II	BD2 ↓	ID	PU ↑	PR ↑	AD ↑	BD1 ↓

Step time: PR 20sec, AD 15sec, BD1 5sec, BD2 10sec, and ID 25sec

IV. 실험 결과 및 고찰

Fig. 2에서 실제 PSA 공정을 수행하기 이전에 O₂/Ar의 2성분 파과 후 감압 단계에서의 농도 변화를 측정하여 실제 공정의 가능성을 알아 보았다. 그림에서 볼 수 있듯이, 탈착 초반에는 기상에 농축되어 있던 아르곤이 우선적으로 배출

되므로 인하여 저순도의 산소가 생산되고 있음을 알 수 있다. 그러나, 흡착상의 산소가 같이 배출되기 시작하면서 배출물 중의 산소 농도가 급격히 증가하여 약 20초의 시간이 흐른후에는 99% 이상의 고순도 산소가 배출되는 것을 알 수 있다. 이후 흡착상에 흡착되어 있던 아르곤 성분이 느리게 같이 배출되므로 산소 농도는 완만히 감소하게 되나 약 100초의 시간이 흐른뒤에도 98% 정도의 고순도 산소를 얻을 수 있었다. 그러므로, 본 연구에서는 초반의 아르곤 등의 불순물이 포함된 배출물을 다른 탑의 정화목적으로 사용하고 98%이상의 배출물을 제품으로 생산하는 2단계로 이루어진 감압단계 공정이 실시되었다.

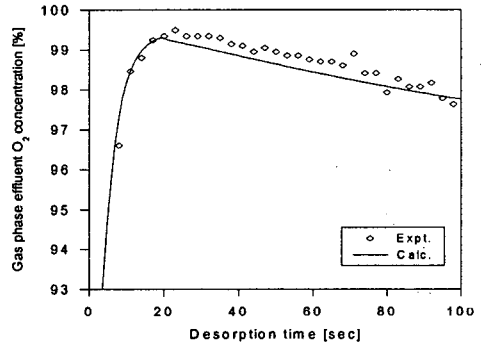


Fig. 2. The oxygen concentration of desorption curves at 25atm adsorption pressure, 4LSTP/min feed flow rate, and 10atm desorption pressure. (React O₂/Ar - 955 vol. %)

Fig. 3은 2성분 가스를 공급류로 하여 5atm의 흡착압력과 4LSTP/min.의 공급유량에서 제안된 공정을 수행하였을 경우의 결과이다. 그림에서 볼 수 있듯이, 약 5cycle 이내에 생산 산소의 순도가 급격히 증가하였으며, 약 20cycle 이 지난 후에는 완전한 주기적 정상상태에 도달하였다.

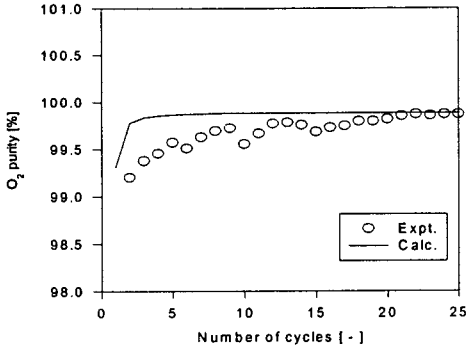


Fig. 3. Experimental and predicted cyclic performances at 5atm and 4LSTP/min.

Fig. 4는 본 공정에서 산소를 흡착상에 농축시키기 위한 흡착단계에서 탑 상층부 배출물의 시간에 따른 농도 변화를 나타낸 그림이다. 흡착단계 초기에는 산소의 흡착으로 인하여 아르곤이 농축된 약 60%의 저순도 산소가 배출되고 있으나, 흡착시간이 증가함에 따라 흡착상이 산소로 포화됨으로 인하여 흡착량은 급격히 감소하게 된다. 이로 인해 배출물의 산소 농도는 공급류의 산소 농도인 95%에 근접해가는 것을 볼 수 있다. 약 15초의 시간이 흐른 후 배출물의 산소 농도는 약 91%였으며, 이는 15초의 흡착단계 시간후에도 흡착탑이 완전히 산소로 포화되지 못하고 있음을 알 수 있다.

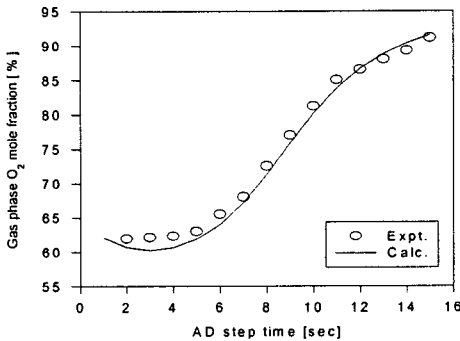


Fig. 4. Variations of O₂ concentration during the adsorption step at 5atm and 4LSTP/min.

Fig. 5는 Fig. 4의 공정을 수행하였을 경우, 주기적 정상상태에 도달한 후 각 공정 단계시간이 종료된 시점에서 흡착탑 내의 동적 거동을 모사한 그림이다. Fig.5(a)에서 볼 수 있듯이, 기상의 O₂ 농도는 탑 상으로 전진하며 favorable하게 감소하고 있다. 이는 O₂의 흡착으로 인하여 탑 끝에서 기상의 아르곤 농도가 증가하기 때문이다. 반면, 탑 내에서의 틈새속도(interstitial velocity)는 선형적으로 감소하였다. 그러나, 흡착단계를 수행한 이후에는 (Fig. 5(b)) O₂의 MTZ(mass transfer zone)가 가압단계 보다 좀 더 가파르게 형성되었으며, 탑 상으로 더욱 전진하였다. 또한, O₂에 있어 흡착상으로의 물질전달이 기상에서의 유체흐름보다 커지면서 틈새속도 또한 favorable하게 형성되었다. 흡착단계 이후에 흡착압력 (5atm)에서 중압 (약 3atm)으로의 감압을 거치면서 (BD1, Fig. 5(c)) 흡착단계와 비교하여 기상의 아르곤 농도가 현저히 줄어든 것을 확인할 수 있으며, 전체 압력이 고압에서 중압으로 급속히 감소함에 따라 틈새속도는 feed inlet 쪽으로 선형 감소하였다. 그러나, BD1 단계를 거친 이후에도 기상의 아르곤이 완전히 제거되지는 않았다. BD1 단계에 이어 중압에서 대기압으로의 두 번째 감압단계(BD2, Fig. 5(d))를 행하였다. 그림에서 볼 수 있듯이, 대기압으로의 BD2 단계 끝에서는 흡착탑 전반에 걸쳐 불순물이 대다수 제거되었고, 이는 Fig.4에서의 결과와 일치한다. 또한, BD1 단계와 마찬가지로 전체압력이 급속히 감소하므로, 틈새속도는 선형적으로 감소하였다. BD1 단계에서의 배출물이 정화가스로 다른 탑에 전달됨에 따라 PU 단계 이후에는 흡착탑 내의 불순물이 탑 상 근처에서 농축되고 도입 부분은 고순도의 산소로 정화되었다. 또한, 탑 내에서의 틈새속도는 다소 점진적으로 탑 상층부를 향하여 증가하였다.

위의 결과는 아르곤이 불순물로 존재하는 2 성분 가스를 공급원료로 사용하였을 경우의 공정 결과 및 탑 내에서의 동적인 특성들을 알아 보았다. 그러나, 실제 평형분리 PSA 경우, N₂ 또한 완전히 제거되지 못하고 산소 90-93%, 아르곤 4-5%, 질소 2-5%정도의 제품이 생산되고 있다. 따라서, 질소 불순물이 포함된 그리고 질소 불순물의 함량에 따른 공정 성능의 변화를 살펴보고, 이에 따른 공정 설계 방법을 알아보는 것이 중요하다. 그러므로, Fig. 6에서 볼 수 있듯이, 공급 원료 중 질소 함량이 0에

서 6% 범위에서 변할 때의 본 공정의 성능 변화를 살펴 보았다. 공급 원료 중 질소 함량의 증가는 곧 산소 함량의 감소를 의미하므로, Fig. 6(a)에 나타내었듯이 6%의 질소 불순물이 포함되었을 경우 순도는 약 97.3% 정도로 감소하였다. 그러나, 감압단계에서 생산되는 제품의 양은 큰 변화가 없으므로 회수율 (Fig. 6(b))은 크게 변하지 않았다.

산할 수 있다면 전체적인 생산성이 크게 향상될 것이다. 본 공정에서 고순도 산소를 생산하기 위해서는 흡착단계에서 흡착상이 산소로 포화 되는 것이 중요하므로, 흡착단계에서의 산소흡착량을 높이기 위하여 흡착단계 시간 및 공급유량을 변화시켜 나가면서 그 영향을 살펴 보았다.

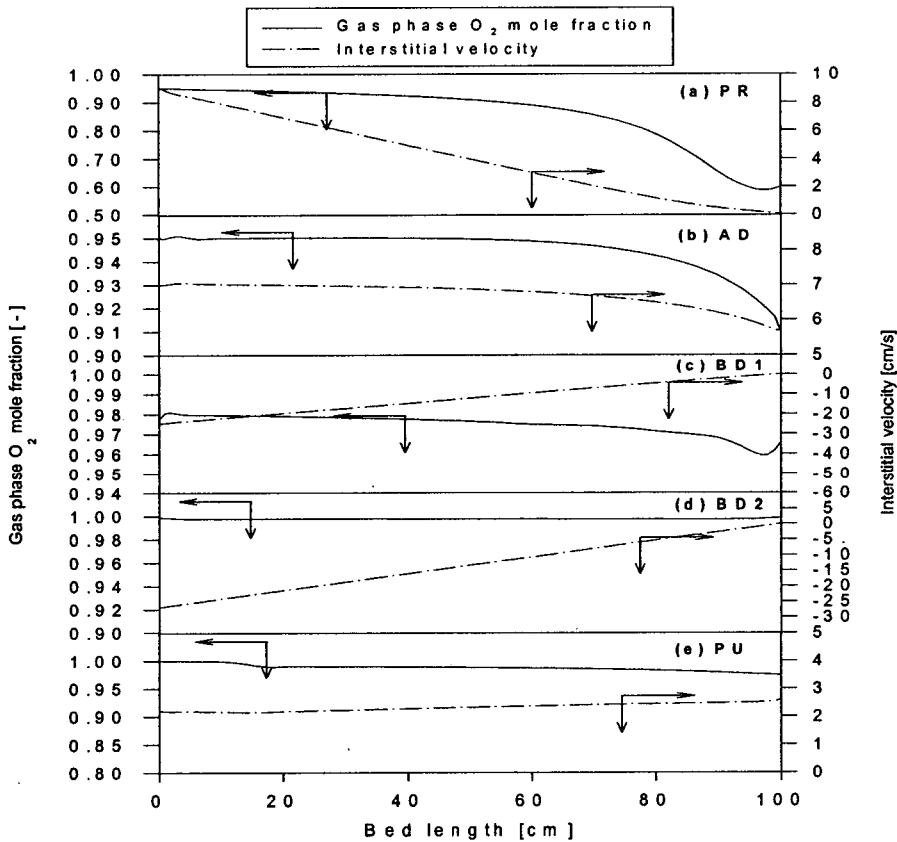


Fig. 5. Predicted O₂ concentration profiles in the gas phase at each step of PSA process at 5atm and 4LSTP/min. * (-) in velocity means the countercurrent direction of flow.

실제 평형분리의 경우, 90% 산소를 생산할 경우 회수율은 약 30-40% 이나, 95% 산소를 목표로 할 경우 회수율은 20% 이하로 급속히 감소하게 된다. 그러므로, 90% 산소 (6% 질소 포함)을 이용하여 목표로 하는 99% 산소를 생

Fig. 7(a)에서 볼 수 있듯이, 흡착단계시간을 약 20초 정도로 증가시켰을 경우, 산소 순도는 98% 정도로 증가시켰으나, 흡착 단계시간을 좀더 증가시켜도 (약 30초) 그 증가폭은 크지 않는 반면, 생산되지 않고 버려지는 양의 증가로 인해 오히려 회수율만 감소하였다. 그러

나, 공급유량을 6LSTP/min.으로 증가시켰을 경우, 약 99%까지 산소순도가 증가하였으며, 6LSTP/min. 이상의 공급유량에서도 순도가 완만히 증가하는 경향을 보였다. 또한, Fig. 7(a)와 유사한 이유로 회수율이 감소하였지만, 그 감소폭은 위에서 언급된 흡착 단계시간의 영향보다 적은 것을 알 수 있다.

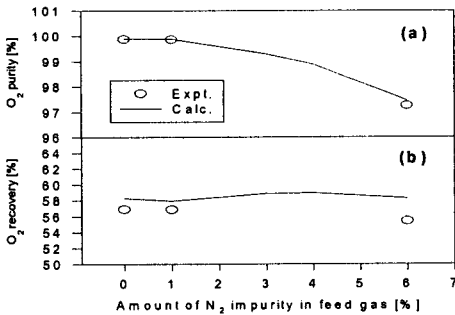


Fig. 6. Effect of nitrogen composition in feed gas on (a) O₂ purity, and (b) O₂ recovery at 5atm and 4LSTP/min.

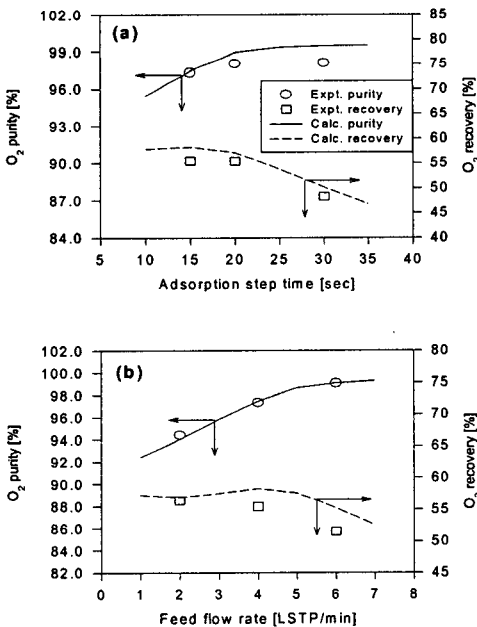


Fig. 7. Effect of (a) adsorption step time and (b) feed flow rate on the O₂ purity, and recovery at 5atm and 4LSTP/min.

V. 결 론

CMS를 충전한 2탑 PSA 공정을 통하여 산소정제 공정을 설계하고 운전하였다. 또한, 그 결과로서 다음과 같은 결론을 얻었다.

2성분 혼합기체(O₂/Ar)를 공급원료로 하여 CMS탑의 파과 실험을 행한 이후, 감압을 통하여 배출물의 농도를 측정된 결과 두 단계의 감압단계를 도입한 PSA 공정이 산소를 정제할 수 있다는 가능성을 확인하였다.

공정 운전 결과로서 2성분 혼합기체를 공급원료로 사용할 경우 99.8%이상의 고순도 산소를 50+%의 높은 회수율로 생산해 낼 수 있었으나, 공급원료 중 질소의 함량이 6%로 증가하였을 경우, 산소 순도는 약 97% 정도로 감소하였다. 또한, 흡착단계에서 탑 상층부로의 배출물 또한 약 60-91% 정도의 순도를 가지고 있어, 이는 저순도 산소로 제품화 되거나 평형분리탑의 정화를 위해서 재사용될 수 있다. 이러한 전체 공정의 생산성을 증대시킬 수 있다.

그러나, 흡착단계에서 흡착상을 고순도의 산소로 포화시키기 위하여 흡착단계 시간 및 공급유량을 증가시켰을 경우, 6% 질소를 포함하는 3성분 혼합기체의 경우에도 99% 이상의 고순도 산소를 생산해 낼 수 있었다. 따라서 산소정제에 있어서는 아르곤 보다는 질소가 주요 불순물로 작용하며, 90% 이상의 산소가 공급류로 제공될 경우에는 개발된 공정을 통하여 99% 이상의 산소를 제조할 수 있다.

Modified LDF model을 흡착속도식으로 사용하여 모사를 행한 결과 실험값을 잘 예측할 수 있었으며, 이를 통해 탑 내의 동적인 흡착 및 탈착현상을 규명할 수 있었다. 따라서 본 연구에서 사용된 수학적 모형을 통해 산소정제 PSA 공정을 설계할 수 있음을 알 수 있다.

감사의 글

본 연구는 이산화탄소 저감 및 처리 기술 개발 사업단 (C002-0103-001-1-0-0)의 연구비 지원으로 수행되었으며 지원에 감사 드립니다.

사용기호

- A_w : cross sectional area of the wall (cm²)
- B : equilibrium parameter for Langmuir-Freundlich model (atm⁻¹)

c_i : component concentration in bulk phase (mol/cm³)
 C_{gB}, C_{pB}, C_{wB} : gas, pellet, and wall heat capacity, respectively (cal/g K)
 D_e : effective diffusivity defined by solid diffusion model (cm²/sec)
 D_L : axial dispersion coefficient (cm²/sec)
 $-\Delta H$: average heat of adsorption (cal/mole)
 k : parameter for LRC model
 K : proportionality parameter for LDF model (-)
 K_L : axial thermal conductivity (cal/cm sec K)
 L : bed length (cm)
 P : total pressure (atm)
 P_A, P_D : final adsorption and desorption partial pressure, respectively (atm)
 P_c : critical pressure (atm)
 q, q^*, \bar{q} : amount adsorbed, equilibrium amount adsorbed and average amount adsorbed, respectively (mol/g)
 q_m : equilibrium parameter for Langmuir-Freundlich model (mol/g)
 r : radial distance in pellet (cm)
 R : gas constant (cal/mol K)
 R_p : radius of pellet (cm)
 R_{Bi}, R_{Bo} : inside and outside radius of the bed, respectively (cm)
 t : time (sec)
 T_A, T_D : final adsorption and desorption temperature, respectively (K)
 T_{atm} : temperature of atmosphere (K)
 T_c : critical temperature (K)
 T, T_w : pellet or bed temperature and wall temperature, respectively (K)
 u : interstitial velocity (cm/sec)
 w_c : wave velocity for concentration front (cm/sec)

y_i : mole fraction of species i
 z : axial distance in bed from the inlet (cm)

그리이스 문자

ϵ, ϵ_t : voidage of adsorbent bed and total void fraction, respectively (-)
 $\rho_g, \rho_p, \rho_B, \rho_w$: gas density, pellet density, bulk density and bed wall density, respectively (g/cm³)

참 고 문 헌

- [1] Hayashi, S., Kawai, M., and T. Kaneko, "Dynamics of high purity oxygen PSA", Gas. Sep. Purif. 20, 19-23, (1996)
- [2] Haruna, K. "Process for Producing High Purity Oxygen Gas from Air", U.S. Patent No. 4,985,052 (1991)
- [3] Hayashi, S., Tsuchiya, H., and K. Haruna, "Process for Obtaining High Concentration Argon by Pressure Swing Adsorption", U.S. Patent No. 4,529,412 (1985)
- [4] Bae, Y., and C.-H. Lee, "Adsorption Equilibria and Kinetics of Eight Pure Gases on a Carbon Molecular Sieve at Elevated Pressure", Langmuir, submitted (2003)
- [5] Rota, R., and P. C. Wanket, "Intensification of pressure swing adsorption processes", AIChE J., 36, 1299-1312, (1990)
- [6] Jee, J., Lee, J.-S., and C.-H. Lee, "Air Separation by a Small-Scale Two-Bed Medical O₂ PSA", Ind. Eng. Chem. Res., 40, 3647-3658, (2001)
- [7] R.T. Yang, Gas Separation by Adsorption Processes, Butterworths, (1987)
- [8] Yang, J., and C.-H. Lee, "Adsorption

- Dynamics of a Layered Bed PSA for H₂ Recovery from Coke Oven Gas," *AIChE J.*, 44, 1325-1334, (1998)
- [9] D. M. Ruthven, *Pressure Swing Adsorption*, VCH, (1994)
- [10] Ruthven, D. M., Raghavan, N. S., and M. M. Hassan, "Adsorption and Diffusion of Nitrogen and Oxygen in a Carbon Molecular Sieve", *Chem. Eng. Sci.*, 41, 1325-1332, (1986)
- [11] Chen, Y. D., Yang, R. T., and P. Uawithya, "Diffusion of Oxygen, Nitrogen and Their Mixtures in Carbon Molecular Sieve", *AIChE J.*, 40, 577-582, (1994)