

혼합사건 동적모사를 이용한 PSA공정 성능 평가

The Performance Assessment of PSA Process using Combined Dynamic Simulation

나광삼, 문일, 한재성

연세대학교 화학공학과 (Tel: 361-3554; Fax: 312-6401; E-mail: kwang@pseys.yonsei.ac.kr)
(주) 유공 대덕연구소* (Tel: (042) 865-7581; Fax: 865-7302)

Abstracts The performance of one-column isothermal PSA process is assessed by dynamic simulator, gPROMS. The four-step and five-step processes are compared. A five-step process is employed in order to show the effect of the additional cocurrent depressurization step on the four-step PSA process. Two process parameters, purity and recovery of SO₂ are used for the performance comparison. The results of dynamic simulation show that four-step process is superior to five-step process in recovery, but not in purity.

Key words : dynamic simulation, adsorption equilibrium, recovery, performance, PSA.

1. 서론

현재까지 기체분리는 심냉법, PSA법, 막분리법, 흡수법으로 이루어져 왔으며 이 가운데서도 PSA법은 다른 분리방법에 비해 경제적, 조업적 장점을 지니고 있어, 새로운 흡착제의 개발과 공정개량을 통해 기체분리의 가장 유망한 방법으로 기대되고 있다. 대부분의 기체분리공정들은 공정이 주기적으로 반복되는 사이클 방식으로 운전되며, 조업 특성상 동적, 주기적 성질을 지니고 있다. 특히, PSA 공정은 주기적 공정으로 이산/연속 성질이 혼합된 시스템이며, 조업시 밸브의 on/off 등의 지속적인 이산제어 동작이 가해지기 때문에 이산변화를 경험하게 된다. 이러한 이산요소들은 전체공정의 거동에 영향을 주는 변수로 작용한다. 이러한 동적방식으로 조업되는 공정의 거동과 성능을 평가, 분석 및 예측을 위해서는 동적 모사가 필수적으로 요구된다.

본 연구에서는 PSA 공정의 동적 모사를 위해 영국 Imperial college에서 개발된 동적모사기인 gPROMS(general PROcess Modelling System)를 이용하였으며, 공정모사는 Kikkides, Yang (1991)의 실험자료를 토대로 실시하였다. 기존의 모사는 각 단계별의 동력학적 해석을 중요시 해왔으나, 본 연구에서는 초기 start-up에서 주기적 정상상태에 도달할 때 까지의 공정변수들의 거동을 모사함으로써 단계별 Task의 한 부분인 밸브 on/off의 이산사건에 따른 이산변수들의 변화를 예측할 수 있었으며, 이를 토대로 PSA의 일반적인 4단계 공정과 순도향상을 위해 병류감압단계를 추가한 5단계 공정에서 SO₂의 회수율과 순도를 비교하였다.

2. 공정설명

모사를 위해 압력순환 주기의 기본형태인 4단계 Skarstrom

PSA주기와 5단계 공정을 고려하였다. 5단계 공정은 기본주기에 병류감압 단계를 추가한 공정으로 PSA공정 성능에 미치는 영향을 관찰하기 위해 도입하였다.

Skarstrom 주기는 (1) 가압단계 (2) 흡착단계 (3) 향류감압단계 (4) 퍼지단계 들을 포함한다. 5단계 공정은 4단계 공정의 (2)와 (3)단계 사이에 병류감압 단계가 추가된 공정으로 회수시 강 흡착 성분의 순도를 증가시킬 목적으로 이용된다. 4단계와 5단계의 PSA주기의 구성도를 Fig. 1. 에 나타내었다.

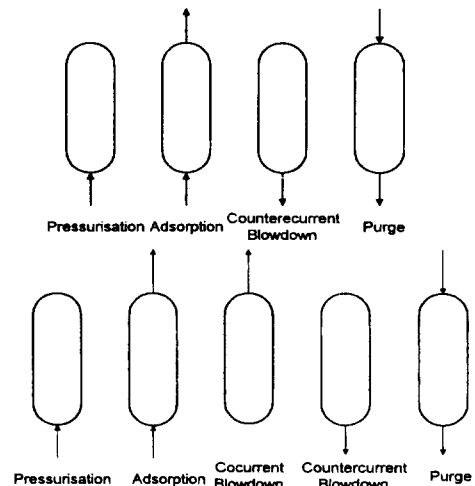


그림 1. 4단계, 5단계 공정 장치도

Fig. 1. Schematic diagram of four-step and five-step processes

일반적으로 PSA공정의 성능은 다음 3가지 인자로 평가된다. :

- (1) 흡착단계에서 약흡착 성분의 순도와 회수율
- (2) 탈착성분의 순도와 회수율
- (3) 유입기체 처리량

3. 공정모델

강흡착 성분인 SO₂와 NO₂는 농도가 낮아서 흡착과 탈착시 각각 +5℃, -5℃의 열흐름파를 나타내므로 등온모델을 사용하였으며, 조업 온도는 35℃로 하였다. 흡착탑의 연속 시간의존거동 모델에 사용된 가정은 다음과 같다. (Kikkinides and Yang, 1991)

- (1) 이상기체거동
- (2) 축분산무시
- (3) 반경방향에서의 농도, 속도변화 무시
- (4) 등온조업
- (5) 흡착탑내의 압력차 무시

모델을 풀기 위해서는 총괄물질수지식, 성분물질수지식, 흡착 평형식이 필요하며 아래와 같다.

• 물질수지식 :

$$\varepsilon \frac{\partial C_i}{\partial t} + \frac{\partial u C_i}{\partial z} - S_i = 0 \quad i=1,2,\dots,n \quad (1)$$

위 두식에 $C_i = P y_i / RT$, $\sum y_i = 1$, $q = \sum q_i$ 를 적용하면 n 개의 식들은 아래와 같이 한 개의 총괄물질수지식과 $n-1$ 개의 성분물질수지식으로 다시 쓸 수 있다.

$$\frac{\varepsilon}{P} \frac{dP}{dt} + \frac{\partial u}{\partial z} - \frac{RT}{P} \sum_{i=1}^n S_i = 0 \quad (2)$$

$$\varepsilon \frac{\partial y_i}{\partial t} + \varepsilon \frac{y_i}{P} \frac{dP}{dt} + \frac{\partial u y_i}{\partial z} - \frac{RT}{P} S_i = 0 \quad i=1,2,\dots,n-1 \quad (3)$$

4. 흡착평형 모델

PSA공정을 모사하기 위해서는 다성분 혼합기체의 흡착평형을 정확히 예측하는 것이 필요하다. 특히, PSA 평형분리의 경우 흡착평형이 가장 중요한 공정변수의 하나로 작용한다. 그러므로 PSA공정상의 온도 및 압력 조건하에서 충분한 순수 및 다성분 흡착평형 실험을 통해 정확한 흡착평형 등온선과 적절한 흡착평형 모델을 찾는 것이 중요하다. 공정모사를 위해 지금까지는 널리 사용되었던 다성분계 흡착평형식은 extended langmuir식과 loading ratio correlation(LRC)으로 계산상의 편리함과 정확성이 인정된 식이다. 본 연구에서는 LRC식을 사용하였다.

$$q_i^* = \frac{q_{s_i} B_i P_i^{1/n_i}}{1 + \sum B_j P_j^{1/n_j}} \quad i=1,2,\dots,n \quad (4)$$

각 성분에 대한 매개변수들을 Table 1에 나타내었다.

평형모델들은 흡착속도항인 S_i 에 따라 여러 모델로 분류할 수 있으며, 가장 간단한 형태의 모델로는 평형모델을 들 수 있다. 평형모델에서는 물질전달 저항을 무시하여 흡착상과 기상사이의 순간적인 평형을 가정하면

$$\frac{\partial q_i}{\partial t} = \frac{\partial q_i^*}{\partial t} \quad (5)$$

으로 표현된다. 결과적으로 S_i 를 $-\rho_B \frac{\partial q_i}{\partial t}$ 으로 쓸 수 있다. 여기서 q_i 는 평형흡착량을 나타낸다. $\frac{\partial q_i}{\partial t}$ 는 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$\frac{\partial q_i}{\partial t} = \frac{\partial q_i}{\partial P} \frac{\partial P}{\partial t} + \sum_{j=1}^n \frac{\partial q_i}{\partial y_j} \frac{\partial y_j}{\partial t} \quad (6)$$

Table 1. LRC Parameters for Adsorption Isotherms.

	SO ₂		NO ₂		CO ₂	
	35℃	50℃	35℃	50℃	35℃	50℃
q_s	15.6	15.6	35.5	35.5	37.0	37.0
B	2,04	1.10	0.453	0.256	2.7×10^{-4}	2.2×10^{-4}
n	1.0	1.0	1.0	1.0	0.38	0.38

5. 초기 및 경계조건

주기적 조업을 start-up하기 위해서 두 개의 초기조건과 각 단계에 대한 경계조건이 필요하다.

- 초기조건
초기에 흡착탑은 순수한 N₂로 채워져 있다고 가정한다.

$$t=0, \quad 0 < z < L, \quad y_i = x_i = 0 \quad \text{for } i = \text{SO}_2, \text{NO}_2, \text{CO}_2$$

$$t=0, \quad 0 < z < L, \quad P = P_H$$

여기서, $x_i = q_i / q$

- 경계조건
 - 유입기체로의 가압단계
- $$z=0, \quad y_i = y_{f,i}$$
- $$z=L, \quad u=0$$
- $$P=P(t)$$

• 흡착단계

$$z=0, \quad y_i = y_{i,i}$$

$$z=0, \quad u = u_i$$

$$P = P_H$$

• 병류감압단계

$$z=L, \quad \frac{\partial y_i}{\partial z} = 0$$

$$z=0, \quad u = 0$$

$$P = P_M$$

• 향류감압단계

$$z=L, \quad \frac{\partial y_i}{\partial z} = 0$$

$$z=L, \quad u = 0$$

$$P = P(t)$$

• 퍼지단계

$$z=L, \quad y_i = y_{p,i}(t)$$

$$z=L, \quad u = u_{purge}$$

$$P = P_L$$

각 단계의 초기조건들은 전 단계 끝의 조건과 같다.

가압단계, 병류감압단계, 향류감압단계에서의 압력은 보통 아래 식과 같이 시간에 대해 2차 함수형태로 변화한다

$$P(t) = a_0 + a_1t + a_2t^2 \quad (7)$$

본 연구에서는 $a_2=0$ 으로 하여 선형적으로 변한다고 가정하였다.

모사에 사용되는 모델 파라미터와 조업조건들을 Table 2.에 나타내었다.

표 2. 모사를 위한 흡착탑 특성 및 조업조건

Table 2. Adsorption bed characteristics and operating conditions for the standard simulation.

adsorption column	
bed length :	500cm
bed diameter :	100 cm
void fraction (ϵ) :	0.43
resin density :	0.64 g/cm ³
bed density (ρ) :	0.37 g/cm ³
operating conditions	
feed compositions(%) :	
$N_2/SO_2/NO_2/CO_2 =$	81.37/0.50/0.13/18.00
feed rate :	8.395e5 L(STP)/h
purge/feed :	0.02
$P_H :$	0.2 atm, $P_M :$ 0.06 atm, $P_L :$ 0.03 atm
ambient temperature :	308 K

4단계에서 각 단계에 대한 조업시간은 30, 240, 30, 240초이며 1주기에 실행하는데 540초, 5단계의 경우 각 단계가 240초로 1주기당 1200초가 요구된다.

6. 모델풀이

모델을 풀기 위한 도구로서 영국 Imperial College에서 개발된 동적모사기인 gPROMS(general PROcess Modelling System) 사용하였다. 본 모델의 편미방을 미분대수식으로 변환하기 위해 backward finite difference method를 사용하였으며 미분대수식은 gPROMS에서 지원되는 solver인 Dasolv를 이용하여 풀었다. 이 절차를 Fig. 2에 나타내었다.

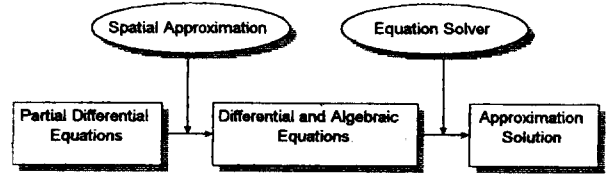


그림 2. 편미방 풀이 절차

Fig. 2. Procedure of solving partial differential equations.

모든 계산은 SPARC 10 컴퓨터로 하였다. 4단계와 5단계 주기의 경우 각 주기당 CPU time은 24.78초, 53.12초 이었다. 주기적 정상상태에는 모두 4주기 후에 도달하였으며 각각 99.12초, 212.48초가 소요되었다.

7. 모사결과

LRC식을 통해 흡착선택도는 $SO_2 > NO_2 > CO_2$ 순서로 예측할 수 있었으며, Fig. 3.에 나타난것 처럼 동일한 흡착조건에서 흡착용량이 큰 성분일 수록 파과시간은 늦게 나타났다.

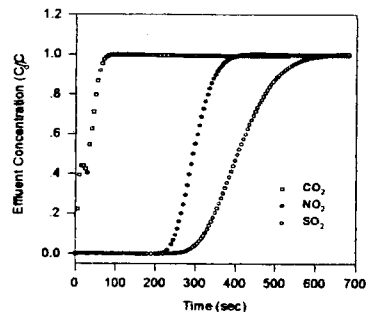


그림 3. 모사에 의한 각 성분에 대한 파과곡선

Fig. 3. Breakthrough curves for each component by simulation.

모사를 통해 얻은 SO₂, NO₂, CO₂의 파과시간은 각각 273, 252, 4초로 출구농도가 입구농도의 5%에 도달한 시간으로 하였다. PSA공정 성능은 한 주기에서 다음 주기의 공정변수가 실질적인 차이가 없어지는 상태인 주기적 정상상태에서 평가된다. Fig. 4. 는 기상에서의 주기에 따른 SO₂ 농도 변화를 나타낸 것이다. 주기적 정상상태는 4주기 이후에 도달함을 알 수 있다. 본 연구에서는 4주기 이후의 자료를 통해 PSA공정 성능을 평가하였다.

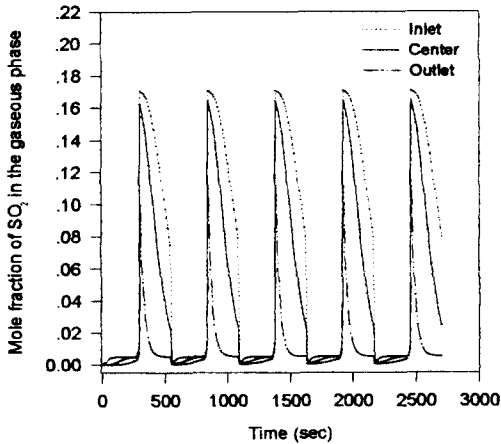


그림 4. 축방향에 따른 기상에서의 SO₂ 농도변화

Fig. 4. Mole fractions of SO₂ in the gaseous phase for the axial positions.

SO₂의 회수율은 아래 식으로 계산하였다.

SO₂ 회수율 =

$$\frac{(3), (4), (5) \text{ 또는 } (3) (4)\text{단계에서 배출된 SO}_2 \text{의 양}}{(1), (2)\text{단계에서 사용된 유입기체내의 SO}_2 \text{의 양}}$$

이 식을 통하여 4단계와 5단계 공정에서의 회수율을 Table 3.에 비교하였다.

Table 3. Comparison of SO₂ recovery on four-step and five-step processes (Feed : SO₂ = 0.5%, NO₂ = 0.13%. and CO₂ = 18%, Temperature : 308K).

	volume-averaged effluent conc. (%)					SO ₂ recovery, %
	product stream		desorption stream			
	SO ₂	NO ₂	SO ₂	NO ₂	CO ₂	
4 step	0.067	0.068	6.98	1.07	27.15	88.25
5 step	0.063	0.054	9.00	1.59	30.10	87.65

위의 결과로부터 SO₂ 회수율은 4단계 공정이 병류감압이 추가적으로 포함된 5단계 공정보다 높게 나타났다. 이것은 병류감압시 유입기체에 포함된 SO₂의 일부가 product stream으로 빠져나가 결과적으로 회수한 양이 감소되었기 때문으로 해석된다. 그러나 순도에 있어서는 5단계 공정이 53.2 %로 4단계 공정의 47.5 %보다 우수하였다. 회수율과 순도는 서로 상반되는 인자이기 때문에 어떤 것을 목적으로 하느냐에 따라 공정단계의 선택이 결정된다.

8. 결론

연속시간 변수와 이산사건에 따른 공정변수들의 거동을 초기 start-up에서 주기적 정상상태에 도달할 때 까지의 경향을 살펴 보았다. 변수들은 4단계와 5단계 공정에서 모두 초기에 큰 변화 폭을 보이다가 4주기 이후에 일정한 형태를 보였다. PSA공정 성능은 주기적 정상상태에서 평가되는 만큼 전체 조업 시간에 따른 공정변수들의 거동을 관찰하는 일이 중요하며, 이를 위해 동적모사가 필수적으로 요구되었다. 동적모사를 통해 4단계 공정과 병류감압단계가 추가된 5단계 공정에서의 PSA공정 성능을 비교한 결과 SO₂의 회수율에 있어서는 4단계 공정이 88.25 %로 87.65 %의 5단계 공정보다 높았으나 순도에 있어서는 낮은 예측을 하였다.

감사의 글

본 연구는 (주)유공 프로젝트의 일부로 진행되었으며 지원에 감사드립니다.

9. 참고문헌

- [1] E. S. Kikkinides and R. T. Yang, "Simultaneous SO₂/NO₂ Removal and SO₂ Recovery from Flue Gas by Pressure Swing Adsorption", *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 30, pp. 1981-1989, 1991.
- [2] R. T. Yang and S. J. Doong, "Gas Separation by Pressure Swing Adsorption", *AIChE Journal*, vol. 31, No. 11, pp. 1829-1831, 1985.
- [3] L. Volognes, "Simulation and Optimisation of a Concentration Swing Reactor", Centre for Process Systems Engineering, Imperial College, London, 1994.
- [4] P. I. Barton and C. C. Pantelides, "Modeling of Combined Discrete/Continuous Process", *AIChE Journal*, vol. 40, No. 6, pp. 966-967, 1994.
- [5] C. C. Pantelides and P. I. Barton, "Equation-oriented Dynamic Simulation Current Status and Future Perspectives", *European Symposium on Computer Aided Process Engineering-2*, S264, 1994.