CLEAN TECHNOLOGY, SUMMER. 2004. 6(2) pp. 101-109

공기 분리를 위한 O_2 PSA (Pressure Swing Adsorption)공정과 VSA (Vacuum Swing Adsorption) 공정의 설계 및 성능 비교

*이상진 · 안형웅 · 지정근 · 김민배 · 문종호 · 배윤상 · 이창하**

** 우)120-749 서울시 서대문구 신촌동134 연세대학교 화학공학과,*

(접수일자 : 2004. 4. 22 / 채택일자 : 2004. 5. 10)

Comparison of PSA and VSA processes for air separation

Sang-Jin Lee · Hyungwoong Ahn · Jeung-Geun Jee · Min-Bae Kim · Jong-Ho Moon · Yoon-Sang Bae · and +Chang-Ha Lee

Dept. of Chemical Engineering, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea

요 약

PSA (Pressure Swing Adsorption) 공정과 VSA (Vacuume Swing Adsorption) 공정은 산소를 얻기 위한 중/소 규모의 분리 공정들 중에서 가장 널리 쓰이는 공정들이다. PSA 공정과 VSA 공정은 주기적인 압력 변화에 따른 각각의 흡착질의 흡착제에 대한 흡착량의 차이를 이용하여 분리하는 공통점을 가지고 있지만 가압과 탈착 압력에서 차이가 있다. 이번 연구에서는 압력평등화를 포함하는 6단계 PSA 공정과 5단계 VSA 공정을 제시하였고, 흡착 시간과 가압 시간, 그리고 압력 평등화 시간의 변화에 따른 산소의 순도와 회수율의 변화를 살펴보았다. 그 결과, 제올라이트 10X를 사용한 VSA 공정은 제올라이트 5A를 사용한 PSA 공정과 제올라이트 13X를 사용한 VSA 공정보다 우수한 성능을 보였다. 또한, 동일한 시간에서 PSA와 VSA 공정의 순도와 회수율간의 관계를 비교하여 200Torr 정도의 진공압력 상태에서는 VSA 공정이 PSA 공정보다 회수율과 생산성이 높았다. 이 사실을 바탕으로 높은 생산성과 대규모화에는 PSA 공정에 비해 VSA 공정이 적합하다는 사실을 알아내었다.

ABSTRACT : PSA and VSA processes have been used broadly to produce oxygen from ambient air in midium- or small-sized plants. PSA and VSA processes are the separation methods which use difference of amount adsorbed as pressure is changed periodically, but they have the differences in pressurization and regeneration. In this study, the performance of 6-step PSA process was compared with that of 5-step VSA process with respect to purity and recovery. In addition, the effects of each step (pressurization step, adsorption step, and pressure equalization step) on purity and recovery were investigated. As a result, the VSA process using zeolite 10X showed better performance than the zeolite 5A PSA and zeolite 13X VSA processes in comparison with purity, recovery and productivity. And it was enough to apply the vacuum pressure of 200 torr for the VSA, which produced over 90% oxygen with 70% recovery.

† corresponding author : leech@yonsei.ac.kr

1. 이론적 배경

산업의 발전과 더불어 산소, 질소, 아르곤과 같이 공기분리로부터 얻어지는 가스의 수요가 급증하고 있다.[1] 공기를 분리하는 방법에는 심냉법, PSA법, 막분리법, 흡수법이 있는데 99% 이상의 고순도 산소와 함께 대규모 분리를 위해서는 심냉법이 유리하나 중/소규모에서의 분리에서는 PSA 와 VSA 법이 에너지 소요면에 있어서나 설치와 조작의 간편함에 있어서 심냉법 보다 유리하다.[2] 공기 중의 산소를 분리하는 Pressure Swing Adsorption (PSA) 공정은 주기적으로 압력을 변화시킴으로써, 압력 차에 따른 흡착량의 차이를 이용하여 산소를 분리하는 공정이다.

현재까지 산소의 순도와 회수율을 높이기 위하여 여러가지 PSA 공정이 개발되어 왔으며, 여기서는 압력평등화를 포함하는 6단계 공정을 제시하고 각 단계에서의 공정 변수를 최적화하여 고순도 산소를 얻기 위한 실험을 하였다. 최근의 공기 분리 분야에서 널리 사용되는 Vacuum Swing Adsorption (VSA) 공정은 PSA 공정과 달리 대기압과 유사한 압력에서 가압하며 진공에 가까운 압력 상태에서 탈착시키는 공정이다.

대부분의 산소 VSA 공정들은 산소 PSA 공정에서의 흡/탈착 압력보다 상대적으로 낮은 1.1 - 1.8 atm 의 흡착 압력 범위와 0.05 -0.3 atm 의 탈착 압력 범위에서 운전된다. VSA 공정은 PSA 공정보다 낮은 압력에서 흡착이 이루어지기 때문에 compressor로 인한 에너지 비용은 절감되나, 진공 탈착에 사용되는 vacuum pump를 이용한 재생단계의 에너지 비용이 증가하게 된다. [3]

그러므로, VSA의 에너지 비용이나 시설비용을 줄이기 위해서는 탈착 단계의 최적화가 필요하다. 진공단계에서의 최적화가 이루어진다면 VSA 공정은 PSA 공정에 비해 공정의 효율성을 향상 시키고 투자비를 절감할 수 있기 때문에, 최근 많은 분야에서 적용이 이루어지고 있다. 이번 연구에서는, 압력 평등화 단계를 포함하는 6단계 PSA 공정과 5단계 VSA 공정을 설계하였고, 각각의 구성 단계 및 운전 변수들을 비교하고 최적화하였다.

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.

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. [4],[5],[6]

$$-D_L\frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2}+u\frac{\partial C_i}{\partial z}+\frac{\partial C_i}{\partial t}+\rho_p\left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon}\right)\frac{\partial \overline{q_i}}{\partial t}=0 \qquad (1)$$

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

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

$$-D_L\frac{\partial^2 y_i}{\partial z^2}+u\frac{\partial y_i}{\partial z}+\frac{\partial y_i}{\partial t}+\rho_p\frac{RT}{P}\left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon}\right)\frac{\partial \overline{q_i}}{\partial t}=0 \qquad (3)$$

$$\frac{\partial P}{\partial t}+P\frac{\partial u}{\partial z}+PT(-D_L\frac{\partial^2}{\partial z^2}(\frac{1}{T})+\frac{\partial}{\partial t}(\frac{1}{T})+u\frac{\partial}{\partial z}(\frac{1}{T}))$$
$$+\rho_p RT(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon})\sum_{i=1}^{n}\frac{\partial \overline{q}_i}{\partial t}=0 \qquad (4)$$

흡착공정의 다른 특성은 흡착열에 의한 온도변화라고 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.

$$-K_L\frac{\partial^2 T}{\partial z^2}+\epsilon\rho_g C_{pg}(u\frac{\partial T}{\partial z}+T\frac{\partial u}{\partial z})+(\epsilon_p\rho_g C_{pg}+\rho_B C_{pg})\frac{\partial T}{\partial t}$$
$$-\rho_B(-\triangle\overline{H}_i)\sum_{i=1}^{n}\frac{\partial\overline{q}_i}{\partial t}+\frac{2h_i}{R_{B_i}}(T-T_w)=0 \qquad (5)$$

여기서, ε_t는 입자내 기공의 공극까지 포함하는 총공극률(ε+(1- ε) ε_p), ρ_B는 탑밀도(bed density, (1- ε) ρ_p)이며, h_i는 관 내부 열전달계수로서 단열 조작일 경우 마지막 항을 무시할 수 있다.

흡착탑 벽에서의 열의 축적이 있는 경우에는 다음과 같은 벽에서의 에너지 수지식이 적용된다.

$$\rho_w C_{pw}A_w\frac{\partial T_w}{\partial t}=2\pi R_{B_i}h_i(T-T_w)-2\pi R_{B_o}h_0(T_w-T_{atm}) \qquad (6)$$

여기서, $A_w=\pi(R_{B_0}^2-R_{B_i}^2)$

VSA 공정은 blowdown 과 purge step 대신에 vacuum regeneration step이 있기 때문에 PSA 와 VSA 모사에 쓰이는 경계조건과 초기조건은 동일하지 않다. 또한, 도입 부분에서의 경계조건은 축방향 분산흐름에 대한 Dancwarts 조건을 사용하였다. [7]

가압 단계(PR)와 흡착 단계(AD)에서의 경계조건 (PSA and VSA)

$$-D_L(\frac{\partial y_i}{\partial z})_{z=0}=u(y_{i\ z=0^-}-y_{i\ z=0^+});\ (\frac{\partial y_i}{\partial z})_{z=L}=0$$

$$-K_L(\frac{\partial T}{\partial z})_{z=0}=\rho_g C_{pg}u(T_{z=0^-}-T_{z=0^+});\ (\frac{\partial T}{\partial z})_{z=L}=0$$

정화 단계(PU)와 압력 평등화 단계(PE)에서의 경계조건 (PSA and VSA)

$$-D_L(\frac{\partial y_i}{\partial z})_{z=L}=u(y_{i\ z=L^+}-y_{i\ z=L^-});\ (\frac{\partial y_i}{\partial z})_{z=0}=0$$

$$-K_L(\frac{\partial T}{\partial z})_{z=L}=\rho_g C_{pg}u(T_{z=L^-}-T_{z=L^-});\ (\frac{\partial T}{\partial z})_{z=0}=0$$

PSA 공정의 감압 압력 평등화 단계(DPE), 향류 감압 단계(BD)와 VSA 공정의 감압 압력 평등화 단계(DPE), 향류 진공 감압 단계(VU) 에서의 경계 조건

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

틈새 속도(u) 에서의 경계 조건 (PSA)

$u_{z=0}=0$ (*DPE* and *PPEsteps*)
$u_{z=N}=0$ (*PR* and *BD steps*)
$u_{z=0}=0$ (*AD step*)
$u_{z=N}=0$ (*PU step*)

틈새 속도(u) 에서의 경계 조건 (VSA)

$u_{z=0}=0$ (*DPE* and *PPE steps*)

$u_{z=N}=0$ (*PR* and *VU steps*)

$u_{z=0}=u_{feed}$ (*AD step*)

흡착제 pellet 내부로의 흡착속도는 LDF model을 사용하였다.

$$\frac{\partial\overline{q}_i}{\partial t}=\omega_i\left(q_i^*-\overline{q}_i\right),\ \omega_i=\frac{KD_{ei}}{r_c^2}$$

여기서, D_{ei} = const.

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 형태임으로, 공정 모사에 있어 계산상의 편리함과 함께 정확성이 인정되기 때문이다.

본 연구에서는 다음과 같은 LRC 모형을 사용하였다.

$$q_i = \frac{q_{mi} B_i P_i^{n_i}}{1 + \sum_{j=1}^{n} B_i P_i^{n_i}}$$

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.[8]

또한, 흡착탑 모사를 위한 수학적 해석을 위하여 물질 수지식과 에너지 수지식 등의 편미분 방정식들을 유한 차분법을 통하여 해결하였다. 혼합형 편미분 방정식에서의 유한 차분법의 정확도를 높이기 위해 시간과 공간에 대한 1차 미분항을 세점 후방 차분법으로 근사하였고, 이렇게 얻어진 차분식을 3 대각 행렬을 이용하여 계산하였다. 초기치 문제를 해결하기 위해서는 IMSL 의 IVPAG routine을 사용하였다. LDF 모형의 경우에는 LDF 식을 물질 수지식에 포함하여 한꺼번에 연립하게 되면 3 대각 행렬의 형태가 유지되지 않으므로 수치 해석적인 어려움이 생긴다. 따라서 실제 계산에 있어서는 물질 수지식 내의 속도항을 상수로 보아 3 대각 행렬의 형태를 유지하면서 LDF 식과의 충분한 iteration을 통해 수렴값을 찾아나갔다.

III. 실험장치 및 방법

Fig. 1과 같이, PSA 실험에 이용된 실험 장치는 내경 2.2 cm, 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 10 cm, 50 cm, 80 cm인 지점에 RTD (resistance temperature detector) type의 thermocouple를 설치하여 temperature profile을 기록하였으며 압력과 온도 data 모두를 interface된 PC에 저장하였다.

또한, Fig. 2와 같이 VSA 실험에 사용된 실험 장치는 내경 3.4cm, 길이 100cm의 두 탑을 사용하였다. 흡착탑 및 흡착제에 대한 자세한 정보는 Table 1에 나타내었다. 공정에 있어 탑 내의 압력은 electrical BPR(back pressure regulator)을 이용하여 일정하게 유지되도록 하였으며, feed유량은 MFC (mass flow controller)에 의하여 조절하였다. PSA공정 실험은 2.2 LPM의 공급유량과 6 atm의 흡착압력에 대하여 zeolite 5A를 통해 수행하였으며, VSA 공정 실험은 1.3 LPM의 공급유량과 1.8 atm의 흡착압력에 대하여 zeolite 10X 와 13X 를 통해 수행하였다.

공급기체로는 2성분 혼합 가스(N_2/O_2, 79:21 vol.%)를 PSA 공정을 위해 사용하였으며, VSA 공정에서는 3성분 혼합 가스 ($N_2/O_2/Ar$-79:20:1)를 사용하였다, 그리고, 비 실험 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.

PSA 공정 실험은 Table2 에서 보는바와 같이 6단계로 이루어져 있다. 또한 isobaric step과 nonisobaric step 에서의 시간의 영향을 알아보기 위한 실험은 흡착압력 6 atm 에 대하여, 공급유량은 2.2 LSTP/min, purge rate (P/F ratio) 0.85에 대하여 상온의 온도조건에서 실험을 행하였다. VSA 공정 실험은 Table 3에서처럼 5단계로 이루어져 있으며, zeolite 10X 와 13X 두가지 흡착제를 비교하여 실험하였다. 또한, 흡착 압력을 1.8 atm 으로 고정시켜 놓은 상태에서, 유량은 1.3 LSTP/min, 진공 재생 압

력은 0.2-0.4 atm 으로 변화시키며 실험하였다. [9].[10]

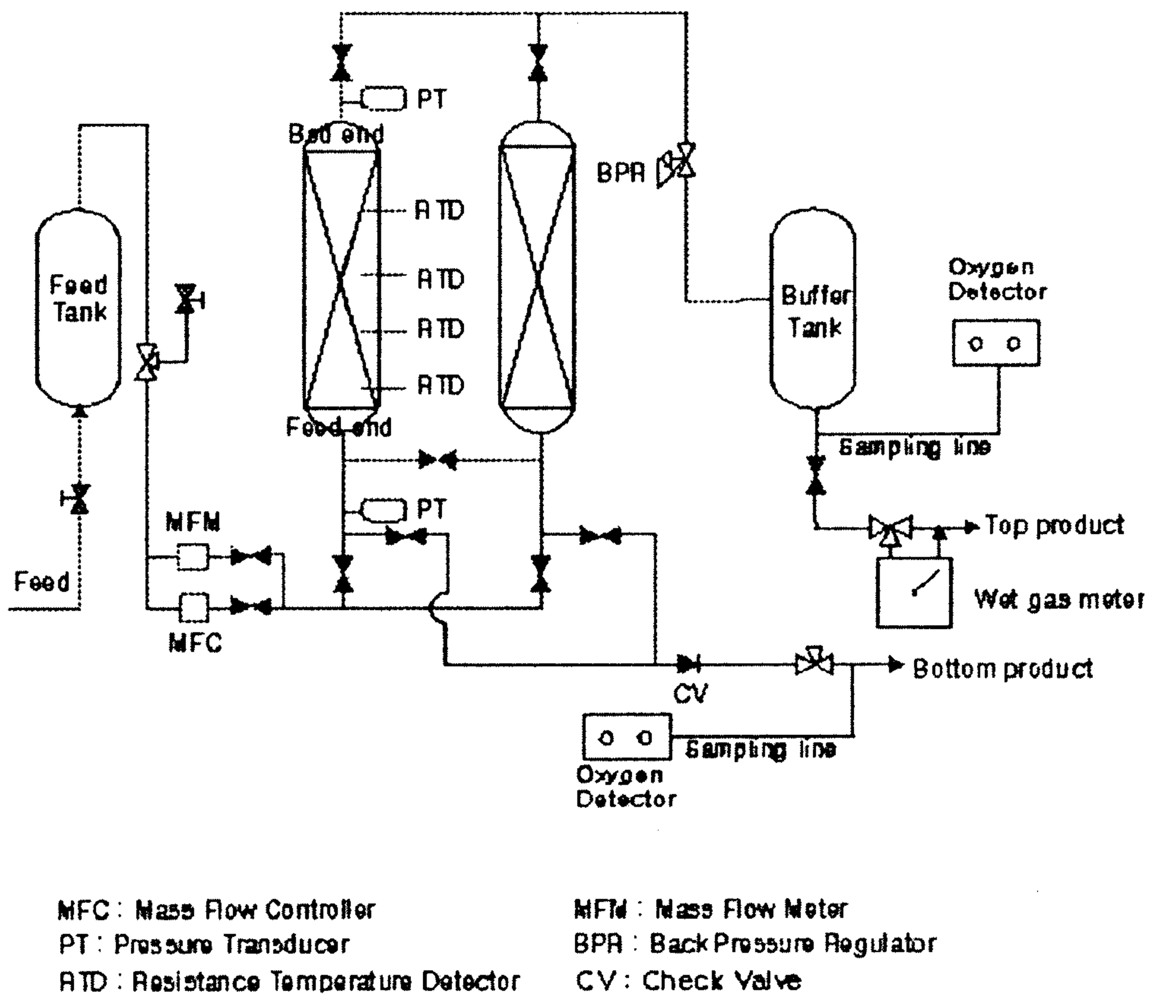

Fig.1 Schematic diagram of apparatus for PSA experiment.

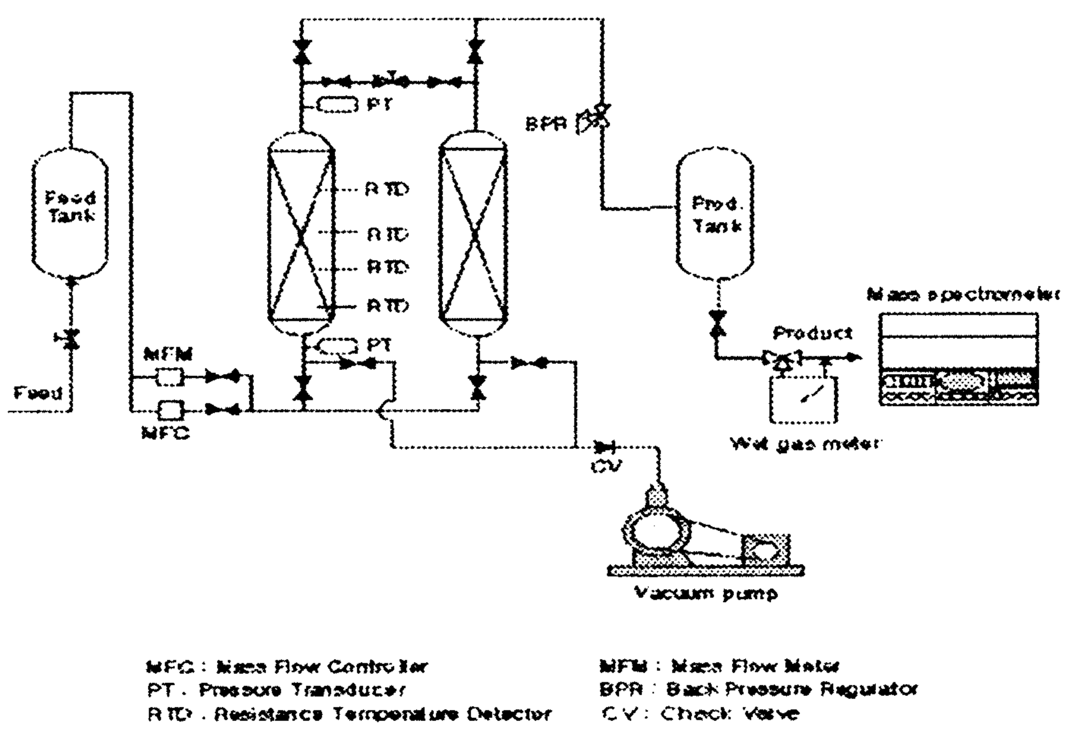

Fig.2 Schematic diagram of apparatus for VSA experiment.

Table 1. Characteristics of adsorbents

Adsorbents	Zeolite 5A	Zeolite 10X	Zeolite 13X
Type	Sphere	Sphere	Sphere
Average pellet size, R_p (cm)	0.157	0.115	0.1
Pellet density, ρ_p (g/cm^3)	0.16	1.1	1.03
Heat capasity, C_{ps} (cal/g • K)	0.32	0.27	0.32
Particle porosity, α (-)	0.65	0.36	0.35
Bed density, ρ_b (g/cm^3)	0.795	0.82	0.695

Table 2. Operating conditions for PSA experiment

Run No.		Studied Variables	Step time [sec] (PR-AD-DPE-BD-PU-PPE)	Remark
1	isobaric step	AD step	30-20-30-30-20-30	
2			30-30-30-30-30-30	
3			30-40-30-30-40-30	
4			30-50-30-30-50-30	
5	nonisobaric step	PR step	(20+10) -30-30-30-30-30	real PR time + idel time
6			(25+5) -30-30-30-30-30	
7			30 -30-30-30-30-30	
8		PE step	30-30-20-30-30-20	nonidle time
9			30-30-25-30-30-25	
10			30-30-30-30-30-30	

Table 3. Operating conditions for VSA experiment

Run No.	Adsorbate	Studied Variables	Feed flow rate [LSTP/min.]	Vacuum pressure [atm]	Step time [sec] (PR-AD-DPE-VU-PPE)
1	Zeolite 10X	AD step	1.3	0.32	40-25-25-65-25
2				0.30	40-30-25-70-25
3				0.28	40-35-25-75-25
4				0.26	40-40-25-80-25
5		PR step	1.3	0.40	20-30-25-50-25
6				0.34	30-30-25-60-25
7		PE step	1.3	0.30	40-30-08-70-08
8					40-30-15-70-15
9	Zeolite 13X	AD step	1.3	0.28	40-15-25-55-25
10				0.26	40-20-25-60-25
11				0.24	40-25-25-65-25
12				0.22	40-30-25-70-25
13		PR step	1.3	0.29	20-30-25-50-25
14				0.26	30-30-25-60-25
15		PE step	1.3	0.22	40-30-08-70-08
16					40-30-15-70-15

IV.실험 결과 및 고찰

1) PSA 공정 결과

첫 번째로, 흡착 단계 시간의 영향에 관해 살펴보

았다. 10초에서 50초 사이의 흡착 단계 에서 공정을 운전하였으며, 그 결과는 Fig.3 과 같다. 그림에서와 같이 흡착 단계 시간이 길어질수록 순도가 감소함을 확인할 수 있다. 특히 흡착 단계 시간이 40초에서 50초로 증가할 때는 순도가 급격히 하락하는데, 그 이유는 흡착 시간이 증가하면서 파과 시간과 가까워지면 농도파 (MTZ) 전면이 출구에 다다르기 때문에 N_2나 Ar 같은 불순물들이 섞이게 된다.

두 번째로, 가압 단계 시간의 영향을 살펴보았다. 6 atm의 가압 압력에 다다르는 시간을 20, 25, 30 초에 이루어지도록 feed 의 도입 속도를 조절하여 정상 상태에서의 순도를 Fig.4 에 나타내었다.

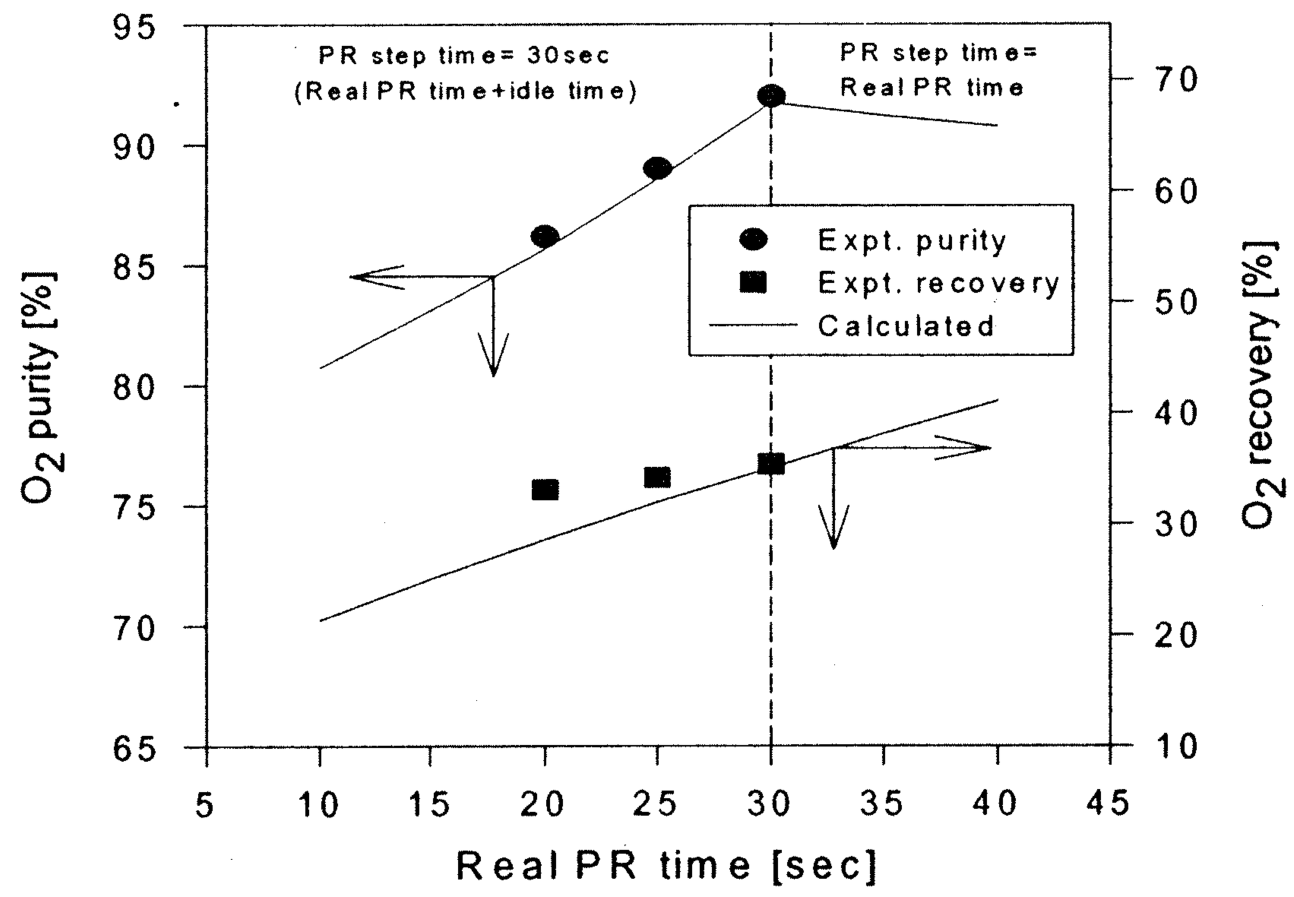

Fig.4 Effect of pressurization step time on the O_2 purity and recovery at 6 atm and 2.2 L(STP)/min

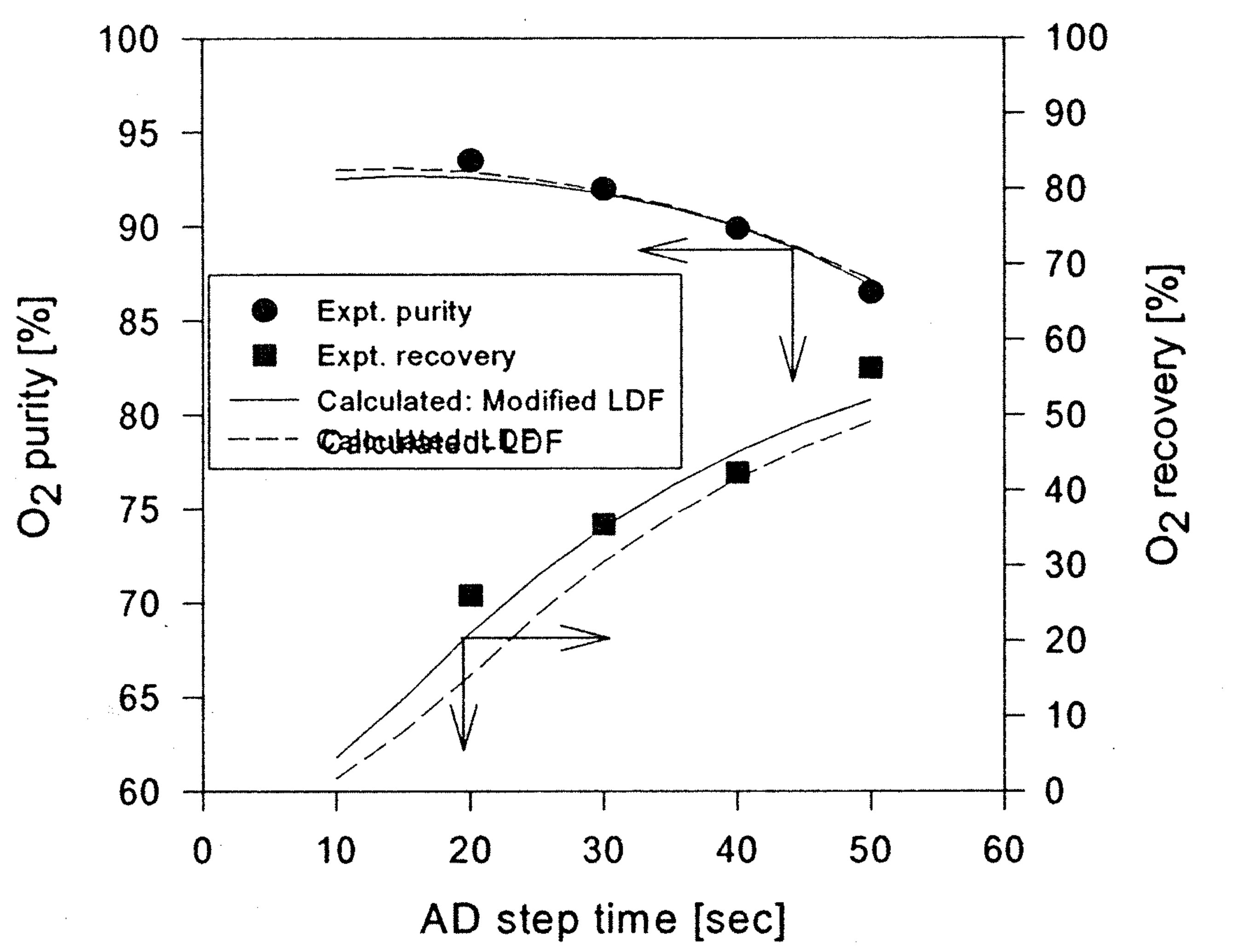

Fig.3 Effect of adsorption step time on the O2 purity and recovery at 6 atm and 2.2 L(STP)/min

실제적인 가압이 느리게 이루어질수록, 산소의 순도가 향상됨을 알 수 있다. 이러한 경향은 느린 흐름이 MTZ를 더욱 steep 하게 형성되도록 하여 더욱 효과적인 분리를 가능하게 하기 때문이다. 또한, 가압단계와 흡착단계 사이에 idle time의 존재 여부는 순도에 영향을 미치지 않는다. 하지만, 가압 시간이 30초가 지난 뒤에는 순도가 떨어지는 현상이 발생한다. 그 이유는, 30초가 지나면 농도파가 탑의 출구까지 도달하기 때문에 불순물들이 나오기 시작하기 때문이라고 사료된다.

세 번째로, 압력 평등화 단계 시간의 영향을 살펴보았다. 압력 평등화 시간을 20, 25, 30초로 이루어지도록 유속을 조절하면서 정상 상태에서의 순도의 변화를 Fig. 5에 나타내었다. 가압단계의 영향과 마찬가지로 기체의 흐름이 느릴수록 급격한 MTZ를 형성하게 되고, 그 결과 시간이 증가할수록 순도가 향상됨을 알 수 있다.

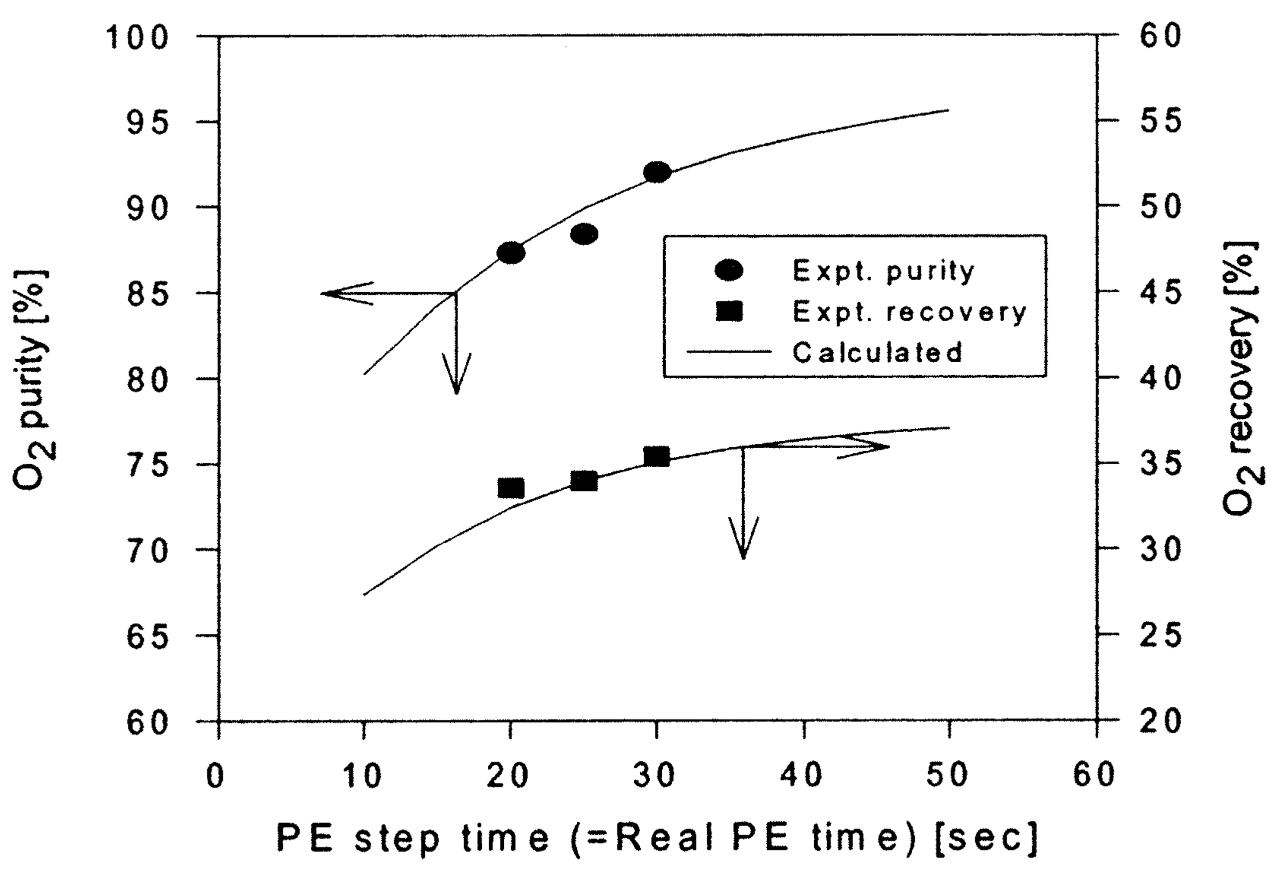

Fig.5 Effect of pressure equalization step time on the purity and recovery at 6 atm and 2.2L(STP)/min

2) VSA 공정 결과

흡착 단계 시간이 산소의 순도와 회수율에 미치는 영향을 Fig. 6에서 나타내었다. Fig 6-(a)에서와 같이, 가압 단계 시간이 증가함에 따라, 순도는 감소함을

알 수 있다. 그 이유는, PSA 공정 결과와 마찬가지로 흡착 시간이 증가할수록 흡착시간이 파과시간에 가까워지면서 농도파 전면이 출구에 다다르기 때문이다.

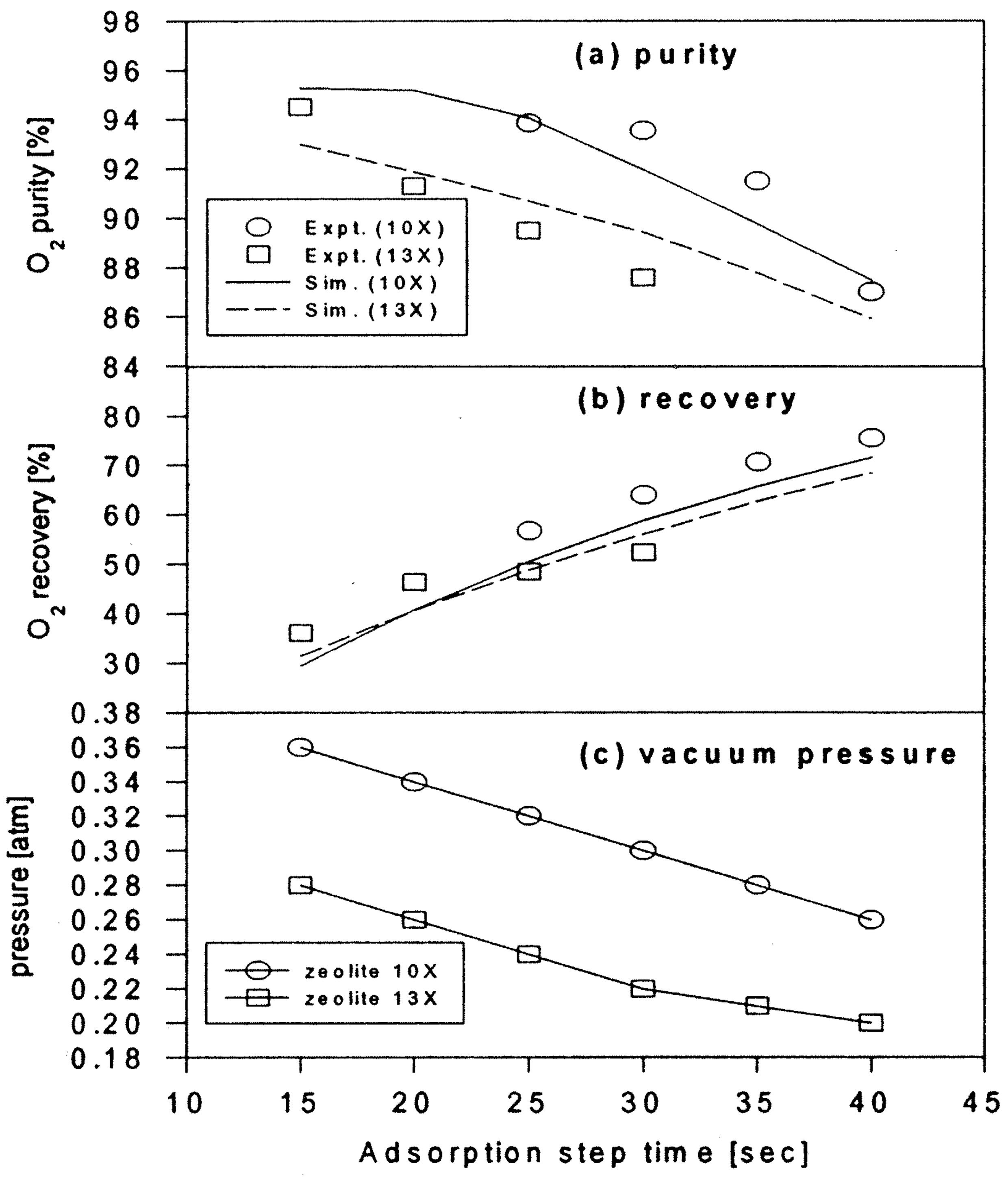

Fig.6 Effect of adsorption step time on the O_2 purity and recovery at 1.8 atm and 1.3 L(STP)/min

가압 단계 시간이 순도와 recovery 에 미치는 영향을 Fig. 7에서 나타내었다. 가압시간이 증가할수록 순도와 recovery는 증가한다. 이는 한 탑의 가압 시간이 증가하면 다른 탑의 진공 압력이 줄어들기 때문이다. 그러나, 순도와 회수율의 변화량은 1-3 %정도로써 큰 의미를 가지고 있지는 않다. 또한 Fig.6-Fig.7 에서처럼 가압과 흡착 단계는 진공 단계와 밀접한 관계가 있기 때문에 가압 단계의 시간이 줄어들수록 탈착 압력은 증가하고, VSA 공정 능력은 떨어진다고 할 수 있다. 그러므로, 고순도 산소 생산뿐만 아니라 생산성을 고려해서 최적의 가압 단계 시간이 고려되어야 할 것이다.

압력 평등화 단계 시간이 순도와 회수율에 미치는 영향을 Fig.8 에서 나타내었다. 그림에서처럼, 압력평등화 시간이 증가할수록, 순도와 회수율은 증가함을 알 수 있다. 그 이유는, 압력 평등화 시간이 길어질수록 옆 탑으로 이동하는 feed의 유속은 느려지고 흡착상의 질소 또한 늦게 탈착되어지기 때문에 산소의 몰분율이 상대적으로 증가하기 때문이다.

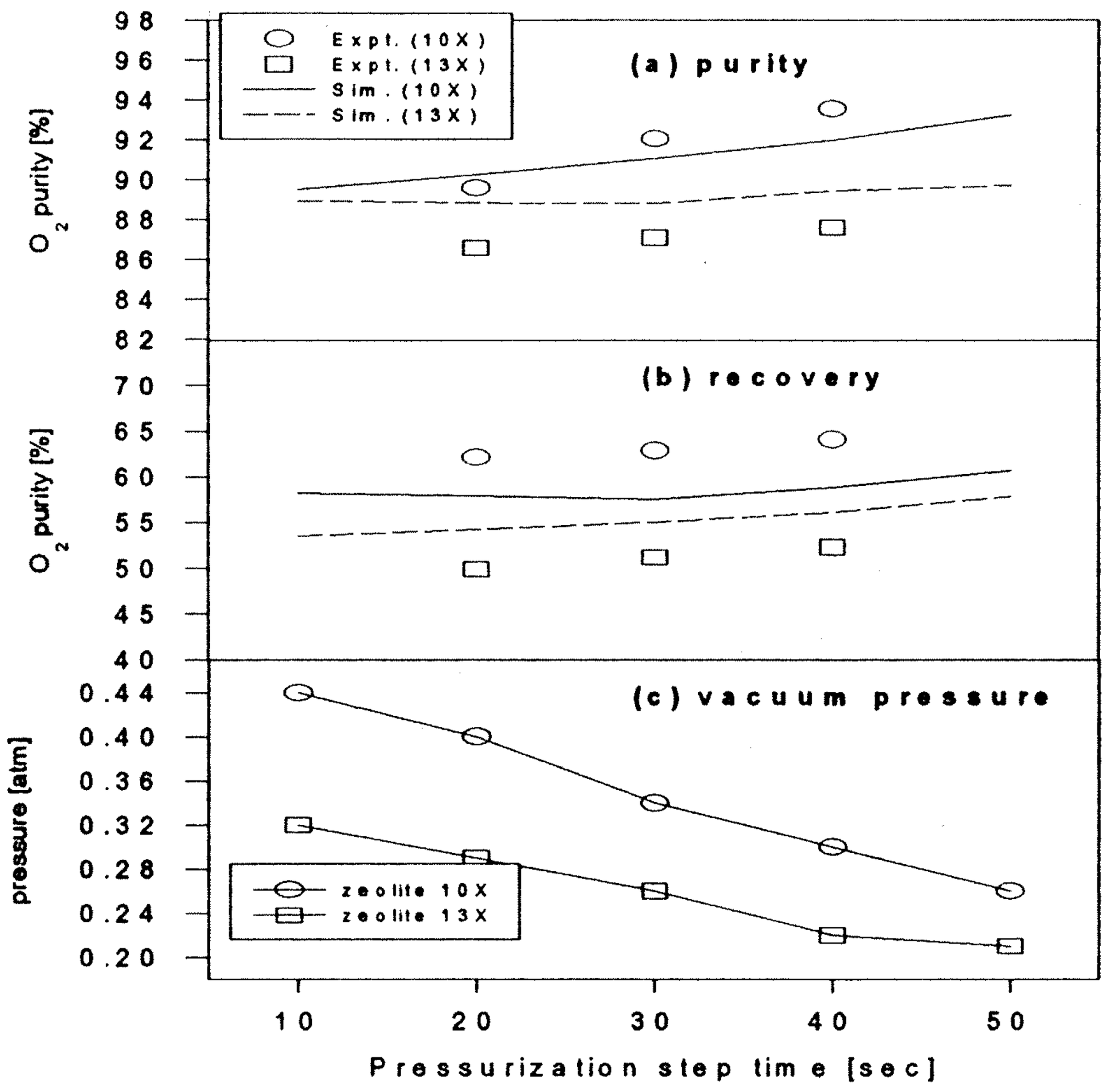

Fig.7 Effect of pressurization step time on the O2 purity and recovery at 1.8 atm and 1.3 L(STP)/min

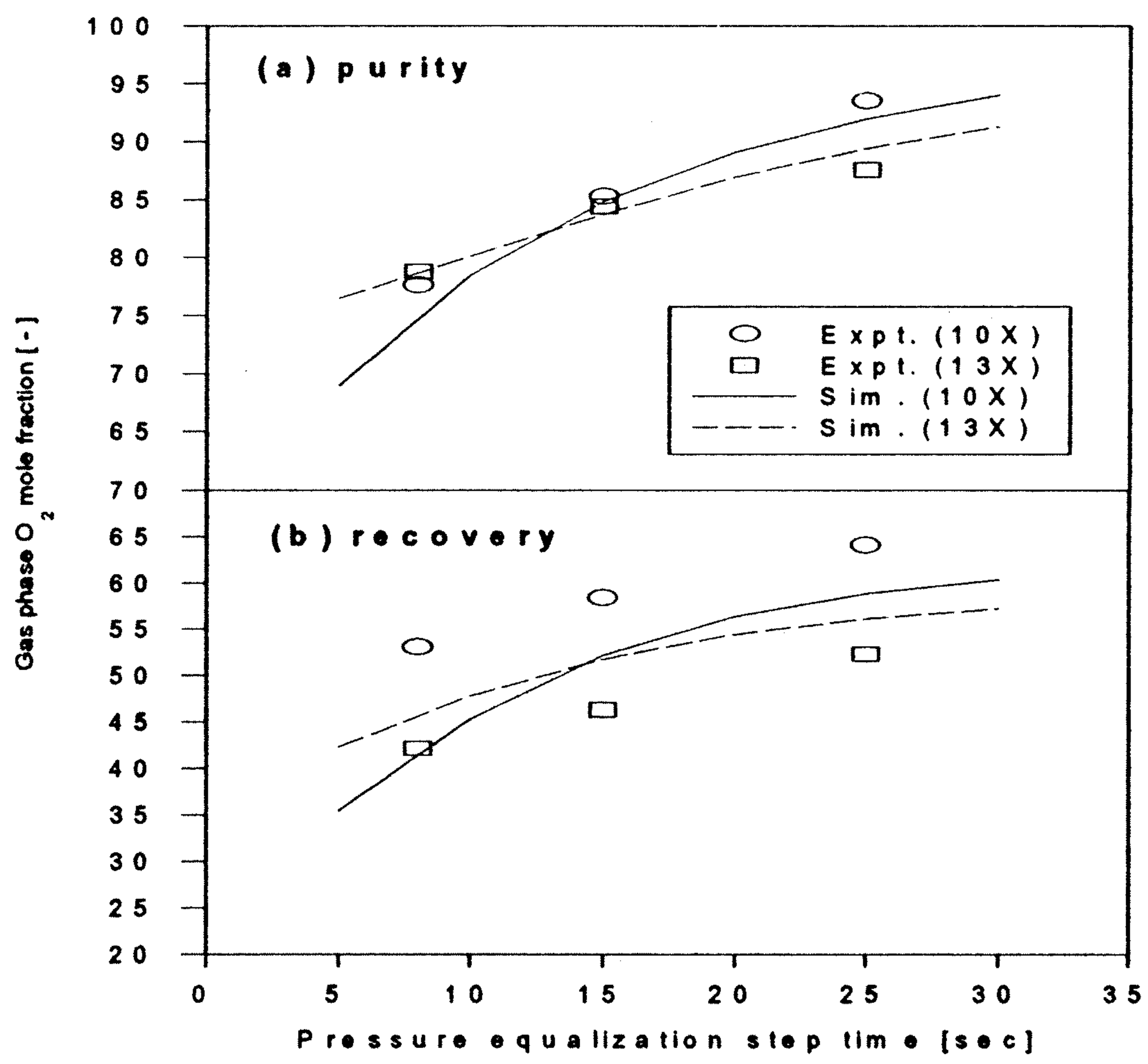

Fig.8 Effect of pressure equalization step time on the O_2 purity and recovery at 1.8 atm and 1.3 L(STP)/min

3) PSA 공정과 VSA 공정의 비교

흡착 시간의 변화, 가압 시간의 변화, 그리고 압력평등화 시간의 변화에 따른 순도와 회수율의 상관관

계는 서로 유사함을 결과 1)과 결과 2)에서 볼 수 있었다. 그러나 VSA 공정의 경우 흡착 시간의 증가는, 옆 탑의 진공 시간을 증가시킨다. 이 효과로 인하여, 흡착 시간이 증가할수록 VSA 공정의 순도는 VSA 공정의 순도에 비해 다소 천천히 감소함을 알 수 있다. 따라서, 제올라이트 10X VSA 공정이 제올라이트 5A PSA 공정에 비해 우수한 성능을 보인다.

또한, Fig.6에서 진공 압력이 0.26 atm(약 200 torr) 일 때 두 공정의 순도와 회수율을 주목할 필요가 있다. 왜냐하면 200 torr 일 때 VSA 공정의 설치비가 PSA 공정에 비해 경쟁력을 갖기 때문이다. 진공 압력은 흡착 시간이 약 35초정도일 때이며, 이 때 PSA 공정에서 순도는 약 93%로 VSA 공정에서의 순도와 비슷하다. 그러나, 회수율은 35%로 VSA 공정의 회수율 70% 보다 훨씬 낮다. 그 이유는 VSA 공정은 진공 단계만으로 PSA 공정의 감압과 정화 단계를 대신하지 때문인 걸로 사료된다. (Table 4. 참조) 그러므로, PSA 공정에 비해 낮은 VSA 공정의 가압 압력에 따른 초기 에너지 비용의 감소와 높은 회수율로 인하여 대규모 공정에 쓰일 수 있는 장점이 있다.

Table 4. Comparisons of productivity between PSA and VSA processes

Process	Adsorbent	Purity(%)	Recovery(%)	Productivity (mmol/g • sec)
PSA	Zeolite 5A	90	28	$3.04*10^{-4}$
VSA	Zeolite 10X	92	70	$3.85*10^{-4}$
	Zeolite 13X	90	50	$3.67*10^{-4}$

V. 결 론

본 연구를 통하여 PSA 공정과 VSA 공정에서 각 단계들에서의 공정 변수들을 최적화하였으며, 두 공정 간의 비교를 통하여 장단점을 알아보았다.

가압 시간이 증가하여 파과시간에 가까워질수록, 질소와 아르곤등의 불순물들의 증가로 인하여 산소의 순도는 감소함을 알 수 있다. 하지만, VSA 공정의 경우에는 가압 시간이 증가함에 따라 옆 탑의 진공 시간도 증가한다. 이는 탈착되는 탑의 재생에 도움을 주고 순도를 증가시키는 역할을 하기 때문에 PSA 공정에 비해 산소 순도의 감소가 덜함을 알 수 있다.

또한 가압 시간에 따른 순도의 변화를 알아보았다. 두 공정 모두 가압하는데 걸리는 시간을 증가시킬수록 산소의 순도가 증가함을 알 수 있다. 가압 시간의 증가는 Feed 의 유속을 감소시키고, 느린 MTZ 의 기울기를 더욱 더 급격하게 만들어 분리가 더욱 더 효과적으로 이루어지게 된다.

마지막으로, 압력 평등화 시간에 따른 산소 순도의 변화를 알아보았다. 압력 평등화 시간이 길어질수록 탈착되어지는 질소의 양이 감소하게 되며 상대적인 산소의 몰분율은 증가하게 된다. 이 현상으로 압력 평등화 시간의 증가는 산소 순도 증가에 영향을 준다.

PSA 공정과 VSA 공정은 이처럼 각 공정 단계에 있어서 유사한 점이 많다. 또한 공정 변수의 변화에 따른 순도의 변화에도 유사한 점이 많다. 하지만, 가압 압력의 차이와 재생방법의 차이로 인하여 발생하는 초기 에너지 비용의 차이를 고려하여, 원하는 규모에 맞는 PSA 공정과 VSA 공정을 선택하여야 한다.

사용기호

A_w cross sectional area of the wall (cm^2)

B equilibrium parameter for Langmuir-Freundlich model (atm^{-1})

C_i component concentration in bulk phase (mol/cm^3)

C_{pg}, heat capacity of gas (cal/g K)

C_{ps}, heat capacity of pellet (cal/g K)

C_{pw} heat capacity of bed (cal/g K)

D_e effective diffusivity defined by solid diffusion model (cm^2/sec)

D_L axial dispersion coefficient (cm^2/sec)

h_1 internal heat-transfer coefficient ($cal/cm^2 \cdot K \cdot s$)

h_2 external heat-transfer coefficient (cal/cm

	$^2 \cdot$ K $\cdot$ s)
$-\Delta H$	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)
n	equilibrium parameter for Langmuir-Freundlich model
P	total pressure (atm)
q	amount adsorbed (mol/g)
q*	equilibrium amount adsorbed
q	average amount adsorbed (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, 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 (-)
ρ_g	gas density
ρ_g	pellet density
ρ_g	bulk density
ρ_g	bed wall density(g/cm^3)
ω	LDF coefficient (s^{-1})

참 고 문 헌

[1] Ruthven, D. M., Farooq, S., Knaebel, K. S. : *"Pressure Swing Adsorption"*, VCH, New York, (1994)

[2] 김종남, 주국택, 김종득, 조순행 : PSA 법에 의한 공기분리, 화학공업과 기술, 제 12 권, 제 4호 (1994)

[3] Sircar, S., Hanley, B. F. : *Sep. Sci. and Tech.* 28, 2553(1993)

[4] Jee, J., Park, M., Haam, S., Lee, C-H. : *Sep. Sci. and Tech.* 37, 3465 (2002)

[5] Rota, R., Wanket, P. C. : *AIChE J.* 36, 1299 (1990)

[6] Jee, J., Lee, J.-S., Lee, C.-H. : *Ind. Eng. Chem. Res.* 40, 3647(2001)

[7] Farooq, S., Ruthven, D.M., Boniface, H.A.: *Chem. Eng. Sci.* 44, 2809(1989)

[8] Yang, J., Lee, C.-H. : *AIChE J.* 44, 1325(1998)

[9] Yang, J., Chang, J., Lee, C.-H. : *Ind. Eng. Chem. Res.*36, 2789(1997)

[10] Ahn, H., Lee, C.-H., Seo, B., Yang, J., Baek, K. : *Adsorption.* 5, 419(1999)