

PSR 공정의 최적 Cyclic Scheduling 결정

Determination of Optimum Cyclic Scheduling of PSR Processes

황 덕 재, 문 일

연세대학교 화학공학과 (Tel: 361-3554; Fax: 312-6401; E-mail: hwang@pseys.yonsei.ac.kr)

Abstracts A mathematical model was developed for the simulation of a Pressure Swing Adsorption process with dehydrogenation reaction. The minimum number of beds and optimum operating sequence were determined using MINLP under the given operating conditions. Based on these results, we estimated the minimum annual cost.

Keywords PSR, MINLP, Scheduling, Energy balance, Optimization

1. 서론

PSA(Pressure Swing Adsorption)공정은 기체의 벌크 분리와 기체 정제에 대해 화학 및 석유화학 공업에서 다른 분리법에 비해 경제면, 공정의 운전면에서 유리한 공정이다. 따라서 많은 기본 cycle에의 응용과 개선, 흡착제에 대한 개발이 이루어지고 있으며 각 단계에서의 특성연구도 활발히 이루어지고 있는 추세이다.

본 연구에서는 이러한 PSA를 이용한 반응기(PSR: Pressure Swing Reactor)에서 각 bed간의 조작의 순서와 효율적인 상호 연결 방법을 모색하고, 이를 통한 공정의 운전방법과 장치설계의 개선에 관한 지표로서 응용할 수 있는 기초가 되는 것을 목표로 하고 있다.

PSR system을 선정하는 기본은 고효율의 사이클과 최적의 계에 대한 설계와 조업조건을 결정하는 것이다. 이러한 PSR system의 선정은 많은 변수들에 의해 영향을 받는다. 부적당한 변수의 결정은 회수의 감소와 장치 크기의 증가로 인한 분리비의 증가를 유발하기도 한다.

또한 PSR system을 설계하는데 있어서 자본과 조업 비용은 모두 중요한 역할을 한다. 따라서 본 연구에서는 총 연간 공정비에 대하여 설계하고 최적화를 하였다. 만약 편미분 방정식(PDE) 모델이 bed에서의 물질과 에너지의 동적 거동을 표현하는 데에 나타난다면 이러한 이산적인 상황의 결정의 존재로 인하여 설계의 문제는 mixed-integer nonlinear program (MINLP) 과 PDE가 제약조건 안에 포함된 것이라 할 수 있다.

2. PSR 공정의 결정

PSR 공정을 결정하기 위해서 몇 가지 가정이 필요하다. 우선 각 bed는 미리 설계되어있어야 하고, 이러한 bed들을 하나의 unit으로 단계의 연결만을 결정한다. 따라서 흡착제를 포함한 이미 알고 있는 bed의 길이, 압력 레벨, 조작의 순서 등과 같은 설계 상수들이 사용된다. 또한 반응기에서 가역반응인 $A \rightleftharpoons B+C$ 가 일반적으로 고려된다. 실험실적인 예로서 에탄의 에틸렌과 수소의 탈수소반응을 zeolite층매 상에서 진행한다. 반응기에서 생성물 B와 C는 다른 흡착거동을 보이는데 수소는 에틸렌보다 흡착성이 작아 감압단계에서 제거할 수 있다[2]. 아래의 예에서는 이러한 가정들을 토대로 모델을 수립한다.

3. Cyclic Scheduling의 예

다음과 같은 일련의 cycle을 갖는 공정을 예로 살펴보자.

- 1) O1 (흡착과 반응, 생성 기체의 production 조작)
- 2) O2 (낮은 압력 조작 O6과의 압력 평형 조작)
- 3) O3 (낮은 압력 조작 O5와의 압력 평형 조작)
- 4) O4 (blowdown과 생성 기체로의 purge 조작)
- 5) O5 (높은 압력 조작 O3와의 압력 평형 조작)
- 6) O6 (높은 압력 조작 O2와의 압력 평형 조작)
- 7) O7 (feed gas로의 재가압 조작)

여기서 O2와 O6, 그리고 O3와 O5 조작은 압력 평형단계로서 상호 연결이 되어있어야만 한다. 그리고 연속적인 흡착을 위해서 O1조작은 매 단계마다 반드시 포함되어있어야 한다. 이는 높은

생산성과 압력 회복을 이루기 위해 종종 사용되어진다. 이러한 bed의 상호 연결 조작을 사용하여 두 bed 모두 동시에 연결이 되어야 하고 동일한 조작시간을 가져야 하기 때문에 사이클 조작 schedule이 더욱 복잡해진다. 이러한 복잡성이 증가함에 따라 비록 안정된 사이클 스케줄링이라 할지라도 구성을 하기에 더욱 어려움이 있다[3,5].

결과적인 모델의 MINLP 문제는 다음과 같다.

$$\begin{aligned}
 \min \quad & N \\
 \text{s.t.} \quad & \tau_{tot} = \frac{N}{D} = \sum_{k=1}^n (\tau_k^o + \tau_k^s) \\
 & J_1 = \sum_{k=2}^n \tau_k, \quad \tau_2^o = \tau_2^s \\
 & J_2 = \sum_{k=3}^n \tau_k, \quad \tau_3^o = \tau_3^s \quad (1) \\
 & \tau_1^o \geq D \\
 & 1 \leq J_1 < N, \quad 1 \leq J_2 < N, \quad \tau_k^o \geq 0, \quad \tau_k^s \geq 0 \\
 & N, J_1, J_2 \in \{1, 2, 3, \dots\}
 \end{aligned}$$

모델이 매우 단순하기 때문에 위의 스케줄링 문제의 목적함수는 최소한의 bed수 N이 되며 비록 스케줄링 모델이 물질수지나 에너지 수지와 관련비용과 조작 시간에 의해 수정되어 설계 변수의 함수로 될 수 있다. 이러한 새로운 제약 조건과 목적함수로서 총 연간 비용을 표현하면 PSA 공정의 최소 비용설계는 완성된다. 물론 더 많은 선형화할 수 없는 비선형적인 제약조건들이 필수적으로 첨가되면 더욱 자세한 모델이 될 것이다[1].

Binary existence variable이 존재나 비존재나를 표현을 위해 사용되며 이는 매우 중요한 역할을 하게 된다. 그리고 다음과 같이 표현된다.

$$\begin{aligned}
 \text{if } z_k = 0 \quad & \text{then } \tau_k = 0, \\
 \text{else, if } z_k = 1 \quad & \text{then } \tau_k^o \geq \tau_k^{\min} \quad (2)
 \end{aligned}$$

실제 모델에 대하여 이러한 binary들은 system에 대해 최적의 조작순서를 찾는데 사용될 것이다.

4. 운전 모델

아래의 모델은 에탄의 탈수소화 반응 (A: 에탄, B: 에틸렌, C: 수소)에 대한 것이며, 여기서 product B가 강흡착성분으로 고려되었다. 주요한 가정은 다음과 같다.

- 1) 모든 기상은 이상기체 거동을 따른다.
- 2) 온도와 물질의 분포는 모두 동일한 속도를 가지고 움직인다.
- 3) 모든 흡착 및 탈착은 에너지 수지에서 계산된 단일 온도에서 일어난다.
- 4) 모든 생성 기체는 순수하고 bed의 초기 온도에서 bed에서 배출된다.

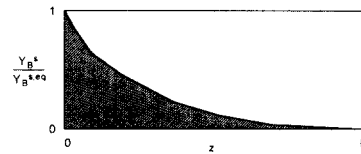
5) purge 단계에서 생성된 모든 waste 기체는 동일 온도와 성분으로 존재한다.

6) 반응기 자체의 금속 재질의 비열 효과는 에너지 수지에서 제외한다.

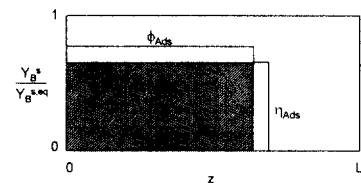
7) B(에틸렌) 성분만 흡착되고 C(수소) 성분은 흡착되지 않는다.

4.1 흡착 단계에서의 방정식

그림 1.은 흡착 모델의 특성을 보여주는 것으로 흡착이 고정 평형 분율 η_{Ads} 와 유효 흡착제의 분율 ϕ_{Ads} 를 통하여 알 수 있다. 흡착량(회색 부분)을 η_{Ads} 와 ϕ_{Ads} 의 곱으로서 나타낸 모델의 경우와 실제 농도 구배로부터 구해진 양과는 완전히 일치하게 된다[1].



(A) 실제 거동



(B) 모델 거동

그림 1. bed에서 흡착의 실제 거동과 모델에서의 적용

Fig. 1. Description of real behavior and model behavior in adsorption

흡착에 사용된 효율 η_{Ads} 를 가진 흡착 부피 V_{Ads} 에 흡착조작을 통해 흡착된 성분 B의 몰수는 아래와 같이 계산할 수 있다.

$$m_B^i = \frac{\eta_{Ads} q_A V_{Ads} (1 - \epsilon) \rho_{Ads}}{M_A} \quad (3)$$

또한 흡착이 단일 온도 T_e 에서 일어날 때 흡착 단계에서의 에너지 수지는 다음과 같다.

$$\begin{aligned}
 & m_B^i H_B + (m_B^i - m_B^o) c_{p,B} (T_{feed} - T^e) \\
 & + (m_C^i - m_C^o) c_{p,C} (T_{feed} - T^i) + R x H_{vac} \quad (4) \\
 & = V_{Ads} c_{p,Ads} (T^e - T^i)
 \end{aligned}$$

4.2 압력 평형 단계에서의 방정식

압력 평형 단계는 상호 연결이 되어있기 때문에 방정식도 두 bed에 대해서 표현되어야 한다. 따라서 감압이 되는 bed를 1번

으로 가압이 되는 bed를 2번으로 정의하기로 한다. 여기서 가정해야 할 것은 bed 2로 들어가서 재가압되는 모든 기체 B가 고상에 매우 빠르게 흡착되며, 제 1단계의 마지막에서 완전히 흡착된다는 것이다. 이것은 또한 압력 평형 단계 동안에는 탈착이 일어나지 않는다는 것을 의미하기도 한다.

압력 평형 단계는 다음과 같은 세 가지 단계로 구성된다.

- 1) bed들이 연결되어 기체가 단일 팽창 또는 압축을 하는 단계
 - 2) 연결 밸브가 닫혀있는 단계
 - 3) bed내의 기체가 현재 평형 상태이고 새로운 압력과 온도를 수립하는 단계
- 이 단계에서 압력이 평형이 된다고 가정하므로

$$P_1^e = P_2^e \quad (5)$$

또한 이 단계의 bed 1과 bed 2의 에너지 수지식은 다음과 같다.

$$V_{bed}(1-\epsilon)c_{p,Ads}(T_1^e - T_1^i) = m_{A,1}^i Y_B c_{p,B} + (1-Y_B)c_{p,C}(T_1^e - T_{feed,1}^e) \quad (6)$$

$$m_{C,2}^o Y_B c_{p,B} + (1-Y_B)c_{p,C}(T_{C,2}^e - T_1^i) = V_{bed}(1-\epsilon)c_{p,Ads}(T_2^e - T_2^i) + m_{A,2}^i Y_B c_{p,B} + (1-Y_B)c_{p,C}(T_2^e - T_{feed,2}^e) \quad (7)$$

그리고 압력 평형 방정식은 다음과 같이 주어질 수 있다.

$$P_{eq,1} = \frac{T_1^e m_{A,1}^i R}{V_{bed} \epsilon} \quad (8)$$

$$P_{eq,2} = \frac{T_2^e m_{A,2}^o + (1-Y_B)m_{A,2}^i R}{V_{bed} \epsilon}$$

4.3 감압단계에서의 방정식

감압단계의 모델은 blowdown과 purge단계로 이루어진다.

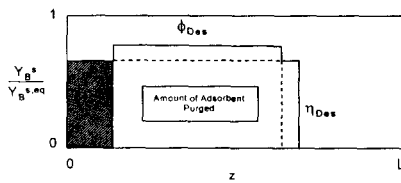


그림 2. bed에서 탈착거동의 모델화

Fig. 2. Description of model behavior in desorption

blowdown 단계는 압력 평형단계에서의 bed 1에 의해 주어질 것과 필수적으로 동일해야 한다. 또한 감압단계는 가압단계와 동일하게 일정한 평형 분율과 탈착하는데에 유효한 총량의 분율에서 일어나며, 그림 2는 이러한 탈착단계가 끝났을 때 농도 구배를 나타내었다. 흡착과 동일하게 purge 단계에서 사용된 흡착제의 양을 효율과 유효 분율의 곱으로 표현하였다.

purge 흐름에서 기체 B의 물분율은 다음과 같이 계산된다.

$$Y_B^{out} = \frac{\eta_{Ads} \eta_{Des} Q_A T^e R}{K_{AA}^{eq} P} \quad (9)$$

또한 단일 탈착 온도도 다음의 에너지 수지식을 통해 계산될 수 있다.

$$V_{bed}(1-\epsilon)c_{p,Ads}(T^o - T^e) = \phi_{Des} m_B^o H_B + \phi_{Des} M_B^o c_{p,B}(T^e - T^o) + m_{C,Des}^i c_{p,C}(T^e - T^i) \quad (10)$$

4.3 공급물 재가압 단계의 방정식

공급물의 재가압 단계는 필수적으로 압력 평형의 bed 2와 동일한 단계이다. 따라서 방정식들도 유사하며, 이 단계에서의 feed 기체의 물수를 계산하기 위한 식이 첨가되기만 하면 된다.

$$m_{A,FR}^i = \frac{V_{bed} \epsilon}{(1-Y_B)R} \left(\frac{P^e}{T^e} - \frac{P^i}{T^i} \right) \quad (11)$$

여기에 생성 기체 C의 한 cycle동안 recovery는 다음과 같이 나타내어진다.

$$Rec_C = \frac{m_{C,Ads}^o - m_{C,Des}^i}{(1-Y_B)(m_{A,Ads}^i + m_{A,FR}^i)} \quad (12)$$

5. 공정 비용의 산정

최적화의 문제가 최저 연간 비용이므로 자본과 조업 비용에 대한 정확한 정산을 할 필요가 있다. bed의 급속 반응기에 대한 자본 비용 C_{Shell} 과 compressor의 비용 C_{comp} , 그리고 compressor 운전비용을 연관지어서 계산한다.

반응기의 비용은 다음과 같이 계산된다.

$$C_{Shell} = P^{0.584}(4.93dl + 3.74d^2 + 739) \quad (13)$$

여기서 d 와 l 은 각각 반응기의 지름과 길이를 나타낸다.

압축기 비용은 유입 flowrate Q_{in} 과 조작 마력 hp_{comp} 의 함수로서 다음과 같이 주어진다.

$$C_{comp} = 14.020Q_{in}^{0.435} \quad (14)$$

$$C_{drive} = 11.68hp_{comp}^{1.61} + 2470hp_{comp}^{0.32}$$

조업 비용은 한 사이클을 기준으로 주어지며 여기에는 모든 시스템으로의 입·출력 기체에 대한 생산과 판매비용과 함께 feed gas의 압축비용도 포함된다. 원료와 생성물 기체의 비용과 가격은 상수에 의해 결정된다.

총 연간 시스템에 대한 비용 C_{Annual} 은 따라서 다음과 같이 계산된다.

$$C_{Annual} = \frac{C_{cap}}{\tau_{pb}} + (1 - tax)C_{op} + drtaxC_{cat} \quad (15)$$

여기에서 τ_{pb} 는 보상시간이고, tax는 수입률이며 dr은 감소율이다.

6. 모델 구성

Scheduling, 운전 모델링, 비용의 관계를 연결시키기 위해 다음과 같은 새로운 제약조건을 첨가하여야 한다.

- 1) bed의 지름과 길이에 대한 제약조건
- 2) 압력변화에 따른 조업시간에 대한 제약조건
- 3) 총 cycle time은 물질수지에서 제한을 받는다.

이러한 최종의 모델은 MINLP 형태가 된다. 정수형 변수로는 binary existence variable과 cycle integer, 그리고 bed의 수가 된다. 주요 상수들은 문헌치를 참고하였으며 최적화에는 GAMS(General Algebraic Modeling System)[4]을 사용하였다.

7. 모델 적용의 결과

이상의 모델을 구성하는데 있어서 우선 cyclic scheduling을 먼저 적용하여 적절한 공정의 시간과 다른 설계변수들을 선정하였고, 그것을 토대로 에너지 수지와 비용에 대한 최적화를 실시하였다. 여기서 binary existence variable은 각각 고정을 시켰다. 그리하여 최소의 bed수와 cycle integer는 다음의 표 1.과 같이 선정이 되었으며 아래의 결과는 주어진 bed에서 가장 안정한 schedule을 보이는 것으로 이미 많은 PSA system에서 응용하고 있는 바와 같다.

총괄적인 MINLP 문제는 정수 변수들이 선형으로 나타나고 연속 변수들은 선형과 비선형모두로 나타나는 특수한 구조를 보여준다.

표 1. 최적 cyclic scheduling에 의한 최소 bed수와 cycle integer, 비용 결정

Table 1. Optimal minimum bed number, cycle integer, and total cost by the cyclic scheduling

압력 평형 조작수	N (최소bed수)	Cycle integer		비용 (million \$)
		J1	J2	
2	4	2	1	1.396

이상의 결과와 위의 표 1.을 토대로 최적 4bed, 7단계의 operating schedule을 선정하여 다이어그램으로 작성하면 다음의 그림 3.과 같다. 그림 3.에 나타난 바와 같이 연속 조작 O1은 cycle 운전시간 전반에 걸쳐 분포되어 있고, 압력 평형 단계인 조작 O2와 O6, O3와 O5의 상호 연결이 잘 나타나 있다.

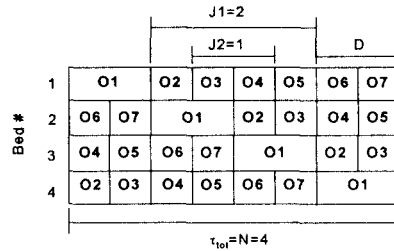


그림 3. cyclic scheduling에 의한 조작 순서

Fig. 3. The operation sequence by optimal cyclic scheduling

중요한 파라미터는 공정의 capacity 또는 크기이다. 공정의 크기가 줄어들수록 따라 자본 비용은 계의 설계에 더욱 커다란 영향을 미치게 된다. 자본과 압축기의 비용이 압력에 따라 증가하므로 최적의 조업 지점은 이들이 균형을 이루는 곳에 있을 것이다.

이상의 물질수지와 에너지 수지는 다루기 쉬운 크기의 최적화 문제를 다룰 수 있도록 충분히 단순하였다. 이러한 파라미터들에 대한 연구는 자본과 조업 비용이 계의 설계를 위해 동시에 고려되어야 함을 보여준다.

감사의 글

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

참고문헌

- [1] Oliver J. Smith IV and Arthur W. Westerberg, "The Optimal Design of Pressure Swing Adsorption Systems", *Chemical Engineering Science*, vol. 46, pp. 2967-2976, 1991.
- [2] E. Alpay, D. Chatsiriwech and L. S. Kershenbaum, "Combined Reaction and Separation in Pressure Swing Processes," *Chem. Eng. Sci.* vol. 49, 1994
- [3] Oliver J. Smith IV and Arthur W. Westerberg, "Mixed-Integer Programming for Pressure Swing Adsorption Cycle Scheduling," *Chemical Engineering Science*, vol. 45, pp. 2833-2842, 1990.
- [4] Brooke A., Kendrick, D. and Meeraus, A., "GAMS: A User's Guide," *Scientific Press*, Redwood City, CA.
- [5] I. E. Grossmann and J. Viswanathan, "A Combined Penalty Function and Outer-Approximation Method for MINLP Optimization," *Computers and chemical Engineering*, vol. 14, pp. 769-782, 1990.
- [6] Yang, R. T., *Gas Separation by Adsorption Processes*. Butterworths, Boston, MA., 1987.