

두 탑 PSA 공정의 상세 동적 모사 및 초기 운전 조건 결정

Rigorous Dynamic Simulation and Determination of Initial Operating Conditions for  
Two-bed PSA Processes

\*황 덕 재\* · 문 일\*

\*연세대학교 화학공학과(Tel:+82-2-363-9375; Fax: +82-2-312-6401; E-mail: hwang@pseys0.yonsei.ac.kr)

**Abstracts** A rigorous dynamic simulation was performed in binary gas mixture H<sub>2</sub>/CO (70:30 vol.%) to determinate start-up operating conditions of PSA(Pressure Swing Adsorption) processes. The rigorous dynamic model for the PSA process contains an Ergun equation for expressing the pressure drop in a bed, and valve equations to compute the boundary pressure change of the bed. As the result of the continuous dynamic simulation of 100 operating cycles in various initial conditions, the unsteady-state appeared in the early period and the cyclic steady-state came out about 20th cycle in feed condition and vaccum condition, and 30th cycle in pure H<sub>2</sub> condition. As time goes by, valve equations made change the pressure at each end of the bed in pressurization, countercurrent-depressurization and pressure equalization steps. The H<sub>2</sub> purity and the recovery is 99.99% and 86.73% respectively, which is slightly higher than the experimental data. Main contribution of this study includes supplying fundamental technologies of handling combined variables PSA processes by developing rigorous models.

**Keywords** PSA, Dvynamic simulation, initial condition, discrete/continuous variables

1. 서 론

PSA(Pressure Swing Adsorption)공정은 짧은 순환주기와 빠른 압력변화로 흡착과 탈착의 2단계 조작을 이용해 공기를 건조한 공정이 그 기원이며 에너지 절약형 공정으로서 기체혼합물의 분리 정제에 널리 이용되고 있다. 본 연구는 주기적인 PSA 공정에서 필수적으로 발생하는 단계 전환과정에서의 밸브 개폐에 의한 조작 조건의 변화, 물성의 변화 등 공정운전 도중의 매우 급격한 다량의 변화를 표현하기 위한 상세 모델을 개발하였으며, 이를 계산하는 수학적인 어려움을 극복하기 위해 공정의 특징을 잘 나타내 줄 수 있는 뛰어난 동적 모사기를 사용하여 연속 동적 모사함으로써 실제 공정의 공정 변수들의 순간적인 변화 양상을 좀 더 세밀하게 파악하는데 용이한 장점이 있다.

본 연구에서는 이러한 연속/이산 혼합변수와 각종 수치식에 포함되어 있는 PDEs(Partial differential equations)의 처리가 뛰어난 동적 모사기인 gPROMS를 사용하며, LRC 모형과 탑 내 압력 강하와 유속의 관계를 표현하는 Ergun 식, 그리고 탑 양끝에서의 유속과 압력의 관계를 나타내는 밸브 식을 첨가하여 더욱 상세하고 정확한 동적 모사를 행하여 흡착양상과 특성을 예측하였으며, 공정 성능을 순도와 회수율로서 평가하였다. 세가지의 초기조건(공급기체 조건, 수소 100% 조건, 진공 조건)에 대하여 운전개시(start-up)부터 주기적 정상상태(cyclic steady-state)에 도달하기까지의 인자들의 양상을 검토하고 분석할 수 있도록 연속적인 100주기 동적 모사를 행하였다. 또한 주기적 정상상태에서 각 공정 변수들의 경향을 문헌치와 비교, 분석하였다.

들을 토대로 모델링 언어를 이용하여 동적 모사를 실시하는 단계이다. "State-Task-Network" 개념은 최근 모델링 언어의 발달된 형태이며, 각 장치에 대한 표현과 공정의 운전 부분을 분리하고 공유하는 값들을 통해 공정의 진행형태를 사실적으로 표현함으로써 좀 더 효율적인 모사를 가능하게 해주는 역할을 하게 된다. 이 단계에서는 공정에서 고려되는 방정식들을 계산하는 방법을 결정하며, 수치식에 포함된 편미분 방정식(PDEs)을 푸는 수치해석 방법들이 사용된다. 이렇게 계산을 통하여 생성된 수치적 결과들은 방대한 양이 되며, 선연된 변수들의 차원(dimension)에 따라 표현을 할 수 있어야만 한다[4]. 따라서 마지막 단계는 이러한 결과를 2차원, 또는 3차원 그래프로 표현하여 각 변수들의 양상과 특성을 시간에 따라 동적으로 나타내는 것으로 이 단계에서는 변수들의 양상을 효과적으로 분석할 수 있도록 확대, 또는 축소, 회전 등의 여러 변형된 그래프로 용이하게 표현하는 능력이 필요하게 된다. 본 연구에서 2차원, 3차원 그래프를 통하여 동적 모사 결과를 여러 각도로 나타내었다.

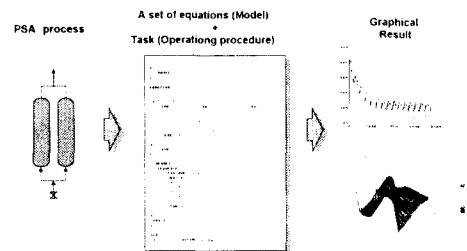


그림 1. 모델링과 방정식 풀이절차  
Fig. 1. Modeling and equation solving procedure.

2. PSA 공정의 수학적 모델링

2.1. 모델링 및 동적 모사 절차

Fig. 1을 본 연구에서 수행한 PSA 공정의 모델링과 동적 모사 절차에 대한 간단한 개요를 나타낸 것이다. 첫 단계는 공정을 묘사하는 모델링 부분이다. 두 번째로는 모델링에서 얻어진 자료

2.2. 모사 공정 및 범위

흡착탑은 길이 1m, 내경 0.22m의 분원에 의한 실험실 탑을 선정하였으며, 일일 단계시간을 갖는 주기를 연속적으로 수행하고 기체흐름을 조절하기 위한 밸브가 적절한 위치에 있고, 밸브의

계에는 밸브 식에서 표현하도록 하였다. 공정 모사에 대한 조작 범위는 상온 (293.15K)에서 흡착 압력은 11atm, 세정 유속은 밸브의 개폐 비로써 조절하였다. 본 연구에서 선정한 두 탑 PSA 공정은 기본적으로 한 주기를 아래와 같이 구성하였으며 각 단계에 소요된 시간들은 다음과 같다.

- 1. 가압단계 : 30 sec
- 2. 흡착단계 : 180 sec
- 3. 감압 압력평형단계 : 40 sec
- 4. 방출감압단계 : 30 sec
- 5. 세정 단계 : 180 sec
- 6. 가압 압력평형단계 : 40 sec

### 2.3. PSA 공정 모델링

고성상의 발크호를 또는 입자간 유체상에 대한 성분 물질수지와 총괄 물질수지는 다음과 같다.

$$-D_L \frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} + \frac{\partial C_i}{\partial t} + \frac{\partial u C_i}{\partial z} + \frac{1-\epsilon}{\epsilon} \rho_p \frac{\partial q_i}{\partial t} = 0 \quad (1)$$

$$\frac{\partial C u}{\partial z} + \frac{\partial C}{\partial t} + \frac{1-\epsilon}{\epsilon} \rho_p \sum_i \frac{\partial q_i}{\partial t} = 0 \quad (2)$$

여기에 이상기체 방정식과 물분율에 관한 식은 다음과 같다.

$$C_i = \frac{P y_i}{RT} \quad (3)$$

$$\sum y_i = 1 \quad (4)$$

흡착탑에서는 열전달 및 흡착열에 대한 온도변화를 설명하기 위하여 에너지 수지식이 필요하며 다음과 같이 표현된다.

$$(\alpha' \rho_g C p_g + \rho_B C p_s) \frac{\partial T}{\partial t} + \rho_g C p_g \epsilon u \frac{\partial T}{\partial z} \quad (5)$$

$$- \sum_i Q_i \rho_B \frac{\partial q}{\partial t} + \frac{2U_i}{R_b} (T - T_0) = 0$$

또한 여기에 속도와 압력간의 관계를 고려한 정상상태 운동량 수지식은 Ergun 식[1]으로 표현되며 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\frac{\partial P}{\partial z} = -180 \frac{(1-\alpha)^2 \mu}{d p^3 \alpha^2} u - 1.75 \frac{(1-\alpha) \rho_g}{d p \alpha^3} u^2 \quad (6)$$

여기서 두 항은 각각 유체의 점성과 유속에 의한 압력강하를 주로 반영한다.

흡착탑내 기상의 유체 흐름으로부터 흡착제로의 물질전달이나 그 반대방향의 물질전달을 설명하기 위해 본 연구에서는 LDF 모델을 사용하였다.

$$\frac{\partial q_i}{\partial t} = \frac{K D_c}{R_p^2} (q_i^* - q_i) \quad (7)$$

PSA 공정을 모사하기 위해서는 다성분 혼합기체의 흡착평형을 정확히 예측하는 것이 필요하다. 본 연구에서는 공정의 상세한 모사를 위하여 다음의 LRC식을 사용하였으며 각 파라미터들은 문헌[6]을 참고하였다[6].

$$q_i^* = \frac{a_{im} B_i P_i^{n_i}}{1 + \sum_j B_j P_j^{n_j}} \quad (8)$$

$$a_{im} = k_1 + k_2 T$$

$$B_i = k_3 \exp(k_4/T)$$

$$n_i = k_5 + k_6/T$$

주기적인 PSA 공정에서 경계조건을 탑의 촉방향에 대하여 탑의 양 끝에 주어 각 단계를 표현하였으며 각 단계의 마지막 시간의 끝단을 처음으로 다음 단계의 초기조건이 되어 완전한 주기를 이루게 된다. 각 단계 조건들을 각 운전 단계의 특징에 따라 아래와 같이 다르게 주어져야 한다.

① 공급기체 조건

$$y_{H_2, H_2} = 0.7, \quad y_{H_2, CO} = 0.3 \quad (9)$$

② 수소 100% 조건

$$y_{H_2, H_2} = 1.0, \quad y_{H_2, CO} = 0.0 \quad (10)$$

③ 진공 조건

$$P_0 = 1 \times 10^{-4} Pa \quad (11)$$

### 2.4. 수치해석 방법

PSA 공정의 특징은 압력 및 농도 구배가 매우 급격한 변화를 수반한다는 것이다. 반응공학 등 많은 분야에서 모델링한 공정의 수치해석 방법으로서 관형 탑에서는 orthogonal collocation 방법이 가장 정확한 결과를 나타낸다고 검증되어 왔으며[1,4,5], 또한 모사 공정이 급격한 구배를 가질 때, 유한 요소 근사법과 결합하여 사용하는 것이 더욱 효과적임이 많은 문헌을 통하여 제시되고 있다. Fig. 2에서 보인 바와 같이 orthogonal collocation finite element 방법(OCFEM)은 도메인(domain)을 적절한 수 개의 서브-도메인으로 나누고 각 성분(element)에 특정 차수의 orthogonal collocation 방법을 적용하는 것이다.

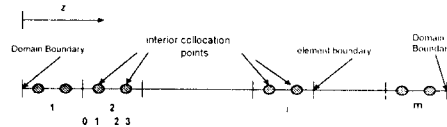


그림 2. 3차 유한요소법의 원리

Fig. 2. Grid numbering system of orthogonal finite elements of polynomials of degree 3[5].

본 연구에서는 물질 및 에너지 수지식과 같은 편미분방정식을 미분대수식으로 변환하는 단계에서 촉방향을 10개의 등간격 성분으로 나눈 3차의 OCFEM방법을 사용하였고 미분대수식은 solver인 Dasolv가 사용되었다. 또한 100 주기 연속 동작 모사에는 SUN사의 Enterprise 3000 기종을 사용하였으며 CPU time 10050.29 초가 소비되었다.

## 3. 동적모사 결과 및 분석

### 3.1. PSA 공정의 동적 특성 및 결과

#### 3.1.1. 운전개시 후 동적 특성

본 연구는 PSA 공정의 설계와 운전은 목적으로 동적 모사를 행하였고, 이러한 목적을 위하여 초기 탑의 조건으로부터 100주기까지 연속적인 모사를 실시하여 보았다. 이는 공정 초기의 비정상상태로부터 정상상태로 도달하기까지의 필요한 주기를 예측하고, 좀더 빠른 도달을 위한 공정의 조작 변수들의 영향을 살펴 보기 위한 것이다.

Fig. 3에서 5는 탑의 원로 기체 공급부(z=0)에서의 H<sub>2</sub>의 농도 분포를 나타낸 것이다. Fig. 3은 공급기체 조건을 주었을 경우 초기 운전시의 농도 분포이다. 또한 Fig. 4는 수소를 100% 탑에 채운 조건에서 운전했을 경우이며, Fig. 5는 진공상태의 탑 조건에서 운전을 시작했을 때의 농도 분포이다. 세 그래프를 비교하여 보면 공급 기체 조건과 진공 조건에서 수소 농도가 20 주기 정도에서 주기적 정상상태에 도달한 것을 볼 수 있으나, 수소 100%조건에서는 약 30 주기에서 주기적 정상상태에 도달한 것을 볼 수 있다. 공급 기체 조건을 정상 운전에 도달하는데 가장 효과적이며, 수소 100% 조건은 상대적으로 약한 흡과 정황을 가지고 있는 수소가 탑 내에 존재하므로 정상 운전을 위한 온도 분포와 흡착제의 조건에 도달하기까지 상대적으로 많은 시간이

소요량을 알 수 있다.

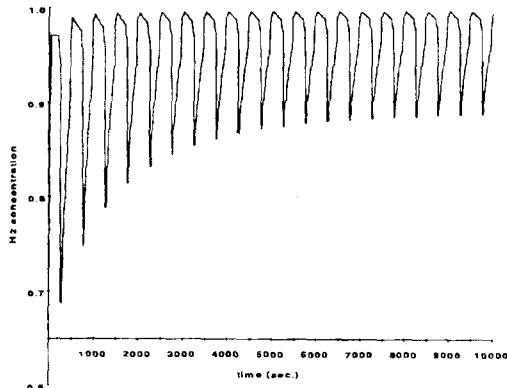


그림 3. 수소 농도 분포(공급기체 조건, 1-20주기)  
Fig. 3. H<sub>2</sub> concentration distribution (feed condition, 1-30cycle)

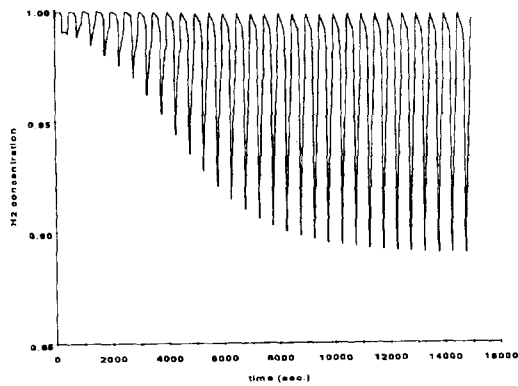


그림 4. 수소 농도 분포(수소 100% 조건, 1-20주기)  
Fig. 4. H<sub>2</sub> concentration distribution (H<sub>2</sub> 100% condition, 1-20cycle)

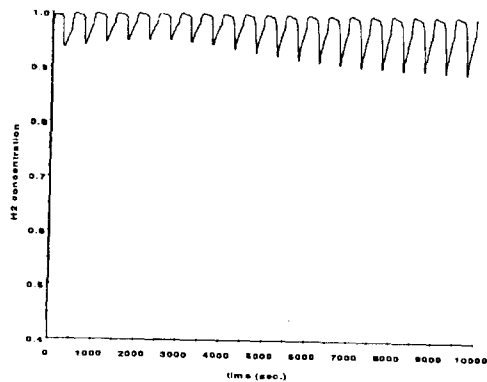


그림 5. 수소 농도 분포(진공 조건, 1-20주기)  
Fig. 5. H<sub>2</sub> concentration distribution (vacuum condition, 1-20cycle)

### 3.1.2. 주기적 정상상태에서 공정 변수의 경향

#### (1) 압력 경향

본 연구에서 상세한 보사를 위하여 주로 고려하였던 압력분포

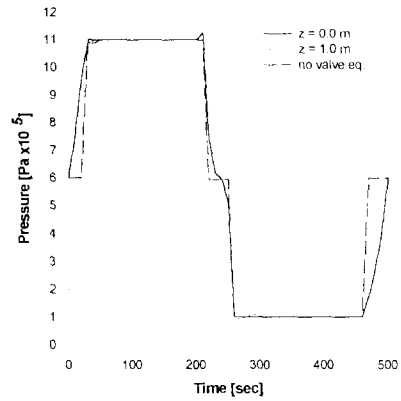


그림 6. 압력 분포  
(15번째 주기, 주기적 정상상태)  
Fig. 6. Pressure distribution (15th cycle, cyclic steady state, 4-8 mesh adsorbent).

는 크게 두가지로 나눌 수 있다. 첫 번째로 탑내의 유속에 대한 압력강하를, 두 번째로 탑 양단에 시간에 따른 압력의 변화양상을 표현하기 위한 식을 제시하였다. Fig. 6은 주기적 정상상태(15주기)에서 한 주기, 6단계 동안 압력의 분포를 나타낸 것이다. 각 단계의 전환과정에서 순간적인 밸브의 동작이 영향을 미치지 않음의 요동현상을 나타내는 것을 볼 수 있다. 또한 가압 단계, 압력 평형 단계, 항류 집압 단계 등 시간에 따른 압력 변화가 발생하는 단계에서 밸브식을 사용하였을 경우, 사용하지 않았을 경우와 달리 압력 분포를 상세하게 나타낼 수 있음을 알 수 있다.

#### (2) 온도 경향

탑의 전반에 걸친 온도 변화의 양상은 초기 운전시 원료기체 공급부에서 강흡착열인 CO의 강한 흡착 정황으로 인한 흡착열의 발생으로 온도가 급상승하는 결과를 가져왔으며 이에 비하여

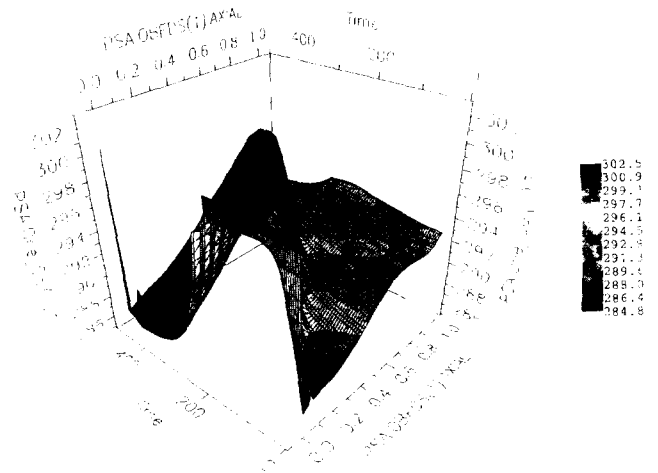


그림 7. 3차원 온도 분포 (주기적 정상상태)  
Fig. 7. Temperature distribution on 3D (cyclic steady state)

정정분 배출부에서는 흡착이 거의 일어나지 않아 온도의 변화가 거의 없는 것을 볼 수 있었다. 그러나 그 이후 주기적 정상상태에 도달하면서 탈착이 시작되고 산출되는 양과 흡착량이 일정한 값으로 유지되어 온도 분포도 거의 일정한 상태를 유지하고 있다. Fig. 7에서는 정상상태의 한 cycle에서 탑의 길이와 단계의 진행 시간에 따른 온도 분포를 3차원으로 나타낸 것이며, 각 부분에서 온도의 등질적인 경향을 잘 보여주고 있다.

#### (3) 농도 분포

Fig. 8은 본 연구에 사용한 분취치[6]에서의 실험결과와 정상상태에서의 H<sub>2</sub>의 농도 분포를 비교한 것이다. 여기에서 실험치와 거의 유사한 결과를 보였으며, 제정단계의 초반에서 농도차이가 생기는 원인은 분취치에서의 제정 유량이 본 연구에서의 제정 유량보다 많았기 때문으로 추정된다. 참고로 본 연구에서는 P/F(product amount/feed amount) 비율을 0.05로 선택하였다.

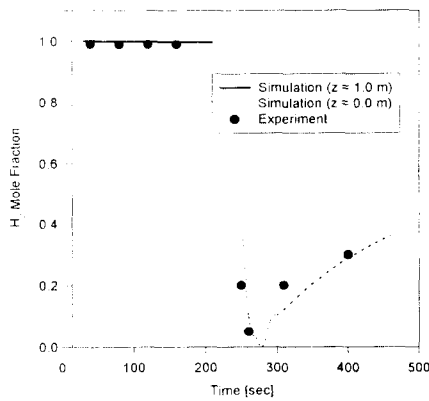


그림 8. 실험치와 모사결과의 농도 분포 비교 (주기적 정상상태)

Fig. 8. Comparison of the concentration distribution by experiment and simulation(cyclic steady-state).

#### (4) 순도와 회수율

순도는 H<sub>2</sub>의 경우 흡착단계의 배출 흐름으로 선택하였으며, CO는 탈착압 단계와 제정단계의 배출흐름으로 선택하였고, 부피 평균으로 시간에 따라 산출하였다. 또한 회수율은 부피 평균으로 산출하였으며 각 기체에 대하여 아래와 같은 식[4]을 적용하였다.

$$RE_H (\%) = \frac{\text{Product(II step)} - \text{Purge feed(V step)}}{\text{Feed(I, II step)}} \times 100 \quad (11)$$

$$RE_{CO} (\%) = \frac{\text{Products(IV, V step)}}{\text{Feed(I, II step)}} \times 100 \quad (12)$$

본 연구는 순도와 회수율의 변화 양상을 공급 기체 조건에서 초기 운전으로부터 정상상태까지 계속 계산하였으며, 그 결과를 Table 1에 나타내었다. 초기운전에서 순도와 회수율이 정상상태보다 낮은 결과를 나타낸 것은 공정 초기 조건을 공급 기체 조건(H<sub>2</sub>:CO 70:30)으로 주었기 때문인 것으로 정상상태에서 제정 후 산출 기체의 비(H<sub>2</sub>:CO 약 30:70)보다 CO가 상대적으로 많이 흡착되어 공급기체로 들어오는 혼합기체의 흡착량보다 적었기 때문이다. 첫 주기에서 정정분 배출부의 CO 농도가 주기적 정상상태보다 높게 나타났고 있으며, 이는 비흡착 CO의 양이 상대적으로 많다는 것을 나타낸다. 그러나 주기적 정상상태로 도달해

가면식 H<sub>2</sub>의 순도와 회수율이 상승하는 것을 알 수 있다. 이에 CO의 순도와 회수율도 증가추세를 보이나는 정상상태에서 일정한 수치를 유지하는 것으로 나타났다. 정상상태에서 수소 회수율이 분취치[6]의 약 84.5%보다 높게 나타났다.

표 1. 각 기체에 대한 순도와 회수율 (H<sub>2</sub>, CO)

Table 1. Purity and recovery in each gas (H<sub>2</sub>, CO)

Comp.		cycle 1	cycle 3	cycle 7	cycle 15
H <sub>2</sub>	Purity(%)	97.05	99.09	99.72	99.99
	Recovery(%)	81.48	83.98	86.42	86.73
CO	Purity(%)	76.22	78.97	79.32	79.58
	Recovery(%)	80.14	91.41	96.36	97.71

## 4. 결 론

다양한 초기 조건에 대하여 두 탑 PSA 공정의 상세 동작 모사를 통하여 얻은 결론은 다음과 같다. 기존의 모사 방법보다 상세한 모델들을 사용하여 초기 조건의 변화에 따른 동작 모사를 하였으며 수치해석 방법으로 3차의 OC/FEM을 선택하여 급격한 농도와 압력의 변화를 용이하게 표현할 수 있었다. 압력의 상세한 표현을 위하여 탑내의 압력 변화를 표현한 Ergun 식과 탑 끝의 유속과 압력의 변화를 고려한 맵프식을 결합하여 단계 전환에 따른 압력의 순간적인 변화와 가압단계, 압력평형단계, 환류감압단계에서 시간에 따른 압력변화를 발견할 수 있었다. 초기 운전으로부터 주기적 정상상태에 이르는 경향을 보기 위하여 초기 조건을 달리하여 연속 100 주기를 모사하였으며 수소 100% 초기 조건의 주기적 정상상태에 도달하기 가장 이른 것을 알 수 있었다. 또한 공급 기체 조건에서 순도와 회수율은 주기적 정상상태에 도달함에 따라 증가하는 추세를 보였으며, 주기적 정상상태에서의 H<sub>2</sub>의 순도와 회수율은 각각 99.99%와 86.73%로 계산되었다. 이상의 결론을 통하여 PSA 공정의 모델링에서 나타나는 특징적인 연속 이질 혼합비수 계에 대한 상세한 동작 모사 방법을 개발하였다. 또한 이러한 방법을 토대로 초기 비정상적인 운전 조건에 따라 정상상태에 나타날 때까지의 상황을 예측하여 볼 수 있으며, 최적 운전조건 결정 등의 공업 운전에 관한 연구에 대한 연계 가능성을 확립하였다.

#### 감사의 글

연구에 도움을 주신 (주)유광에 감사드립니다.

#### 참고문헌

- [1] C. T. Chou, W. C. Huang.: *Comp. and Chem. Eng.*, 21, 6(1997).
- [2] K. Kaczmarski, M. Mazzotti, G. Storti.: *Com. and Chem. Eng.*, 21, 6(1997).
- [3] Min Oh.: Centre for Process Systems Engineering, Imperial College, London(1995).
- [4] P. Cen, R. T. Yang.: *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 25(1986).
- [5] 박선용, 오민, 문일.: *화학공학*, 34, 2(1995).
- [6] 양세영, 한상삼, 조진희, 이완하, 이환주.: *화학공학*, 33, 5(1995).