

# PVSA 공정을 이용한 공기로부터 고순도 산소 생산

지정근, 이상진, 이창하  
연세대학교 화학공학과

## PVSA Processes for high purity O<sub>2</sub> generation from air

Jeong-Guen Jee, Sang-jin Lee, Chang-Ha Lee  
Department of Chemical Engineering, Yonsei University

### 1. 서론

공기 분리 분야에서 고순도 산소를 얻기 위해서는 보편적으로 심냉법이 사용되어져 왔다. 하지만, 심냉법을 이용한 고순도 산소 제조는 100톤/일 규모 정도의 상대적으로 작은 규모의 산소 공정에서는 경쟁력이 없음이 알려져 있다. 그리고 최근에는 LiX, LiAgX 와 LiCaX와 같은 향상된 성능의 흡착제들이 개발됨에 따라, 심냉법과 비교하여 에너지 소비의 측면에서 기존의 VSA 공정 보다 더욱 경쟁력을 가지고 있는 200톤/일 규모의 VSA 공정이 개발되기도 하였다.

현재까지 공기 중에 포함되어 있는 아르곤 불순의 영향으로 제올라이트를 이용한 평형 흡착탑의 순도는 94%가 한계였다. 이러한 94%의 산소는 철강 산업을 비롯한 여러 용도로 쓰이고 있지만, 현재 99% 이상의 고순도 산소를 필요로 하는 고부가가치 산업들의 발생으로 인하여 고순도 산소의 생산 필요성이 제기되었다. 더욱이 NO<sub>x</sub> 등에 의해 발생하는 환경오염이 사회적 이슈가 되면서, 질소 불순물의 함량 또한 산소 순도와 더불어 중요한 제어 요소가 되고 있다. 이에 따라, 최근에 질소 함량을 최소화 하는 고순도 산소 제조 연구가 각국에서 다양하게 이루어지고 있다.

따라서, 이번 연구에서는 제올라이트 10X를 이용한 두 탑 VSA 공정과 CMS를 이용한 단 탑 PSA 공정으로 이루어진 3탑 PVSA 공정을 통하여 순도와 회수율을 높일 수 있는 공정을 설계하고 운전하였으며, 이 실험 결과의 타당성을 공정 모사 simulation을 통하여 확인하였다.

### 2. 이론

산소 분리에 있어 사용되는 수학적 모델의 모사를 위한 수지식을 세우기 위한 가정은 다음과 같다.

- ① 기체 흐름의 P-V-T 관계식은 이상기체 법칙에 의해 설명된다.

- ② 입자내의 온도는 일정하며, 유체와 흡착제간에는 열적 평형상태이다.
- ③ 농도나 온도에 대한 반경방향으로의 구배(radial gradient)는 무시할 수 있다.
- ④ 탑 내에서의 유체와 흡착제간의 마찰에 의한 압력강하를 무시한다.
- ⑤ 흡착탑 내의 유체의 흐름은 축 방향 분산흐름(axially dispersed plug flow)이다.
- ⑥ 물질전달에 대한 주 저항은 흡착제 내에 존재하며, 외부경막 물질 전달 저항은 무시한다.

위의 가정을 바탕으로 세운 물질 및 에너지 수지는 다음과 같다.

1) 성분 물질수지식

$$-D_L \frac{\partial^2 y_i}{\partial Z^2} + U \frac{\partial y_i}{\partial z} + \frac{\partial y_i}{\partial t} + \rho_p \frac{RT}{P} \left( \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \right) \left( \frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} - y_i \sum_{i=1}^n \frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} \right) = 0$$

2) 총괄 물질수지식

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

3) 총괄 에너지수지식

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

4) 벽에서의 에너지수지식

$$\rho_w C_{pw} A_w \frac{\partial T_w}{\partial t} = 2\pi R_{Bi} h_i (T - T_w) - 2\pi R_{Bo} h_o (T_w - T_{atm})$$

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

### 3. 실험

실험에 사용된 흡착탑은 그림 1. 과 같이 길이 100cm, 내경 3.44cm의 stainless steel 관으로 제작하였고, 흐름라인은 1/4" sus tube를 사용하였다. 기체흐름을 조절하기 위해 적절한 위치에 솔레노이드 밸브를 설치하였고, 탑 내부의 압력과 온도의 변화를 측정하기 위해 pressure transducer 및 pressure gauge를 설치하였고, RTD를 공급단에서부터 10, 50, 80cm 지점에 설치하였다. 실험 중 일정한 유량과 압력에서 혼합기체를 공급하기 위해서 mass flow controller와 back pressure regulator를 설치하였다. 그리고 배출부 끝단의 기체조성은 시료채취구로부터 mass spectrometer를 사용하여 일정시간 간격으로 분석하였다. 또한, 흡착제는 제올라이트 10X(Baylith, WE-G 639)와 CMS(Takeda Chem. 3A)를 사용하였다.

### 4. 결론

두 탑 VSA 공정과 단 탑 PSA 공정을 결합하여 8step의 PVSA I 과 10step의

PVSAⅡ의 두 가지 PVSA 공정을 공정 변수들을 변화시키며 운전하여 순도와 회수율의 최적화를 이루었다.

(1) single-stage of blowdown/backfill step을 포함한 PVSA I

제올라이트 10X를 이용한 2탑 VSA 공기 분리 공정을 통하여 90.2-93.7% 순도의 산소와 각각 2.5-6.3%, 3.5-4.2%의 질소와 아르곤 불순물을 생산하였다. 그리고 이 product를 feed 로 사용하는 단탑 PSA 산소 정제 공정을 통하여 산소 순도 95.4-97.4%, 회수율 43.4-84.8% 의 최종 product를 생산하였다.

제올라이트 탑의 흡착 시간을 고정한 상태로 CMS 탑의 가압 시간을 감소시키면 산소 순도는 증가되며 회수율은 감소한다. 이는 제올라이트 10X의 backfill 양이 증가하고, CMS 탑의 흡착 압력이 감소하기 때문이라고 사료된다. 또한, CMS 탑의 흡착 시간을 증가시키면 흡착 시 배출되는 불순물(아르곤) 양이 증가하게 되므로, 산소의 순도는 증가하게 되었다. 그러나 CMS 탑에서의 과도한 흡착 시간의 증가는 backfill과 감압 시간의 증가를 유발시켜 회수율에 심대한 감소가 나타나게 되었다.

(2) two-stage of blowdown/backfill step을 포함한 PVSAⅡ

PVSA I 과 마찬가지로 제올라이트 10X를 이용한 두 탑 VSA 공기 분리 공정을 통하여 95.2-97.1% 순도의 산소를 생산하였다. 이는 일반적인 두 탑 제올라이트 10X PSA의 한계 순도(94%)보다 높다. 이 결과는 CMS 탑에서의 두 번의 backfill step이 제올라이트 탑의 순도 향상에 도움을 주기 때문이라고 사료된다. 이 product를 feed 로 사용하는 단 탑 PSA 산소 정제 공정을 통하여 산소 순도 98.2-99.2%, 회수율 47.2-63.6% 의 최종 product를 생산하였다. 또한, 질소 불순물의 함량은 약 100ppm 정도로 아주 작은 양임을 알 수 있다.

PVSAⅡ에서도 제올라이트 탑의 흡착 시간을 고정한 상태로 CMS 탑의 가압 시간을 감소시키면 산소 순도는 증가되며 회수율은 감소한다. 그러나 PVSAⅡ의 경우 제올라이트 탑에서 제공되는 feed 의 산소 순도가 PVSA I 보다 높기 때문에, PVSAⅡ의 CMS 탑은 product step 이후에도 상당히 깨끗한 상태로 보존될 수 있다. 이는 공급되는 feed 의 정제에 유리한 조건을 제공한다.

## 5. 참고문헌

Yang, R.T. *Gas separation by adsorption Processes* Butterworth: Boston, (1987)

Ruthven, D. M., N. S. Raghavan, and M. M. Hassan, "Adsorption and Diffusion of Nitrogen and Oxygen in a Carbon Molecular Sieve," *Chem. Eng. Sci.*, **41**, 1325 (1986)

Chen, Y. D., R. T. Yang, and P. Uawithya, "Diffusion of Oxygen, Nitrogen and Their Mixtures in Carbon Molecular Sieve," *AIChE J.*, **40**, 577 (1994).

Ruthven, D. M., S. Farooq, and K. S. Knaebel, *Pressure Swing Adsorption*, VCH, New York (1994)

Do, D. D., "A model for Surface Diffusion of Ethane and Propane in

Activated Carbon," *Chem. Eng. Sci.*, 51, 4145 (1996)

Hayashi, S., M. Kawai, and T. Kaneko, "Dynamics of high purity oxygen PSA," *Gas. Sep. Purif.* 20, 19 (1996).

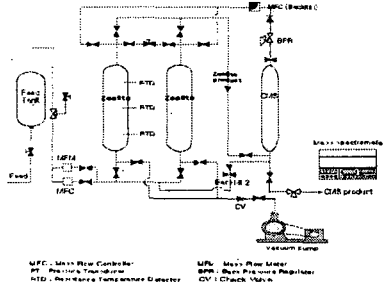


그림 1. 3탑 PVSA 장치도

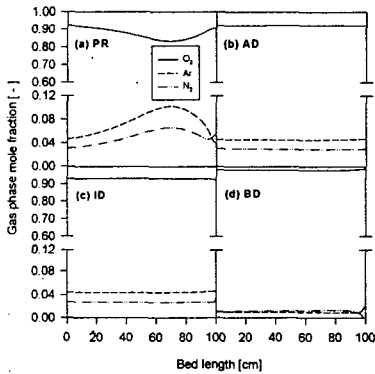


그림 2. PVSA I CMS 탑에서의 각 단계별 농도 profile

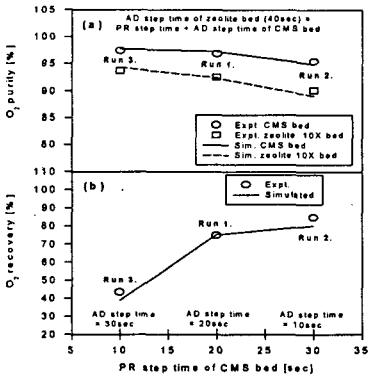


그림 3. PVSA I에서의 AD time 증가에 따른 순도와 회수율 변화

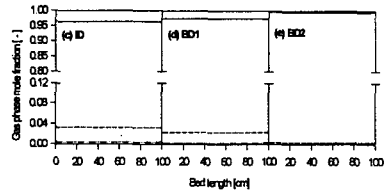
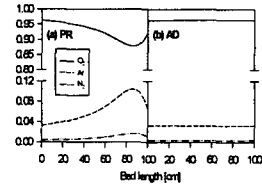


그림 5. PVSA I II CMS 탑에서의 각 단계별 농도 profile

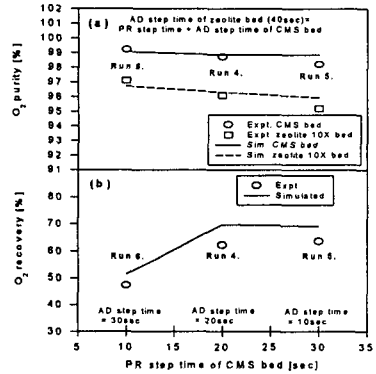


그림 6. PVSA I II에서의 AD time 증가에 따른 순도와 회수율 변화