

막 개질 반응기와 층상 PSA로 구성된 복합공정의 모사

최영재 · 이육준* · 오 민* · 정성택

인하대학교 화학공학과

*한밭대학교 화학공학과

(2002년 3월 2일 접수, 2002년 7월 15일 채택)

Process Simulation for Hybrid System Consisting of Membrane Steam Reformers and a Layered PSA

Young-Jae Choi, Uk-June Lee*, Min Oh*[†] and Sung-Taik Chung

Department of Chemical Engineering, Inha University, Incheon 402-751, Korea

*Department of Chemical Engineering, Hanbat National University, Daejeon 305-719, Korea

(Received 2 March 2002; accepted 15 July 2002)

요 약

본 연구에서는 고순도의 수소를 생산하기 위한 막 반응기-PSA 복합구조를 갖는 공정을 제안하고 이에 대한 이론적인 연구를 수행하였다. 제안된 복합공정은 막 반응기로 구성된 반응부분과 층상 PSA로 구성된 분리부분으로 이루어져 있으며, 이에 대한 상세 수학적 모델과 공정모사를 수행하였다. 반응부분은 2개의 막 반응기로 구성되어 있으며 한 개의 반응기로 구성된 경우에 비해 메탄 전환율이 약 16% 증가됨을 알 수 있었다. 막 반응기를 통하여 나온 혼합가스 중 수소의 몰 분율은 약 0.31 정도이나 이를 상업적으로 유용하게 하기 위하여 흡착능이 다른 두 흡착제를 연속으로 충전시킨 층상 PSA를 사용하여 수소를 분리하였으며 순도는 99.999%로 나타났다. 층상 PSA 공정에서 수소를 제외한 다른 유용한 가스들을 다시 막 반응기에 주입하는 순환구조를 구성함으로써 공정의 효율을 높였다. 메탄가스의 재순환으로 인한 수소의 회수율은 약 9% 가량 증가되었다. 따라서 제시된 막 반응기-PSA 복합공정이 효율적인 수소의 생산에 기여함을 알 수 있었다.

Abstract – In this study we propose hybrid system consisting of membrane steam reactors and a layered PSA process, and carry out theoretical analysis by means of modelling and process simulation. The proposed system is comprised of the reaction part including membrane reactors and separation part including a layer PSA column. Detailed mathematical description for each process is developed and dynamic simulation for the combined process is performed. The reaction part contains two membrane reactors and the methane conversion of the system is improved more than 1% comparing with the conventional one membrane reactor system. The hydrogen mole fraction at the exit of the membrane reactor is approximately 0.31 but in order to use it for a commercial purpose, layered PSA process, which includes two adsorbents, is employed. The purity of hydrogen gas at the exit of the layered PSA is 99.999%. By recycling all useful gases from the layered PSA except hydrogen to the membrane reactor as a feedstock, the process efficiency is highly improved. In particular, the hydrogen recovery is improved as much as 9% comparing with the non-recycle system. It is, therefore, concluded that the proposed hybrid system contributes to the efficient production of high purity hydrogen.

Key words: Membrane Reactor, PSA, Modeling, Simulation, Hybrid System, Novel Configuration

1. 서 론

수소는 석유화학공업을 비롯하여 암모니아 및 메탄올 제조를 위한 공정 등에 광범위하게 사용되고 있으며 또한 화학, 식품, 정제 산업 등에서 그 사용량이 날로 증가되고 있는 추세이다. 연료로서 수소의 사용은 NO_x , SO_x , CO, CO_2 등의 공해 물질 배출을 감소시킴으로써 미래의 주요 청정 에너지원으로서의 사용 또한 점차 증가하고 있다. 수소를 경제적

으로 대량 생산하기 위하여 천연 가스 또는 경질 탄화수소의 수증기 개질이 많이 사용되고 있으며, 특히 메탄 수증기 개질에 의해 생산하는 것이 현재 가장 광범위하고 경제적인 방법으로 알려져 있다[1].

최근 수소의 급속한 수요 증가에 따라 좀 더 경제적인 방법으로 수소를 생산하는 새로운 방법에 대한 연구가 활발히 진행되고 있으며, 최근 막 기술을 이용한 수소의 생산 공정은 이와 같은 연구의 주요한 결과들 중의 하나이다. 팔라듐 막을 이용한 수증기 개질 반응은 비다공성 팔라듐 막에 의해 반응기 내부가 반응영역과 침투영역으로 구분 지어지며, 두 영역의 수소분압 차이에 의해 반응영역에서 생성된 수소가 침투영역으로 선택적으로 분리, 제거된다. 반응영역에서 생성된 수소가 팔라

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: minoh@hanbat.ac.kr

틈 막을 통하여 선택적으로 분리됨으로써 열역학적 반응이 생성물 쪽으로 옮겨져 정방향으로의 반응이 더 원활히 진행되며, 수증기 개질 반응 조건에 영향을 미쳐 낮은 온도에서 반응이 가능하게 된다[2].

충전층 막 반응기는 수증기 개질 반응에서 반응 전환율을 향상시키기 위한 여러 선도적인 연구들에 의해 제안되어졌으며, Adris 등[3]은 비다공성의 팔라듐 막막을 사용하여 유동층 촉매 막 반응기에서의 메탄 수증기 개질 반응에 대해 수학적 모델을 수립하고 이에 대한 이론적 연구를 수행하였다. Shu 등[4]은 다공성 스테인리스 스틸관 위에 팔라듐 막을 지지한, 등온 촉매 막 반응기에서의 메탄 수증기 개질 반응에 대하여 실험적 연구를 수행하였고, Xu와 Froment[5, 6]의 반응모델과 플러그 흐름 반응기(plug flow reactor) 모델을 사용하여 그들의 실험결과와 비교, 검토하였다. 이들의 연구에 이어서 Barbieri와 Di Maio[7]는 공정모사를 통해 메탄 수증기 개질 공정에 대한 팔라듐-막 반응기들의 성능상 몇몇의 중요한 매개 변수들 예를 들어, 운반 가스 유량, 공간 속도, 온도와 유입물의 몰 비등에 대한 효과를 연구했다. 이를 위하여 향류 및 병류 반응기 배열에 대해 공정모사가 수행되었고 계산된 결과들을 문헌에 나타난 여러 실험 결과와 비교하였다. 향류 반응기의 경우, 반응기 후 반부에서의 수소 분압이 침투 영역의 수소 분압보다 오히려 낮아져서 역침투가 일어나며, 이 결과 전환율의 감소가 수반 될 수 있음을 알 수 있었다. Madia 등[8]은 Pd-Ag 막 반응기에서 온도, 반응물과 운반 가스의 유량 및 반응물의 몰 비등과 같은 여러 가지 매개변수를 변화시킴으로써 메탄 수증기 개질 반응에서의 열 효과에 대하여 연구를 했다. 오븐으로부터의 열전달이 반응기의 출구에서의 메탄 전환율에 매우 중요하며 전환율이 반응기의 길이방향에 따른 온도 구배에 크게 의존함을 알았다. 특히 반응물의 유량이 클 때 반응기에서의 온도를 유지하기 위한 에너지의 공급이 충분하지 못할 경우, 전체의 메탄이 감소함을 알았고, 실험 결과에 기초한 비 등온 수학적 모델을 나타냈다. Kim 등[9]은 팔라듐 막 반응기를 이용한 메탄 수증기 개질 반응에서 충전층 벽면의 경계에 작용하는 열전달 저항을 고려하여 열전달 모델을 설정하여 반응기 내부에서의 비등온 조건을 적용하여 모사하였으며, 충전된 반응기의 축 방향으로 일어나는 압력 강하식을 사용하였다. 또한 이를 이용하여 H_2O/CH_4 비, 운반 가스 유량 그리고 입자 직경 등의 공정변수가 전환율에 미치는 영향을 검토하였다.

에너지 절약 및 환경의 측면에서 정유공장이나 석유화학공장등에서

유용한 물질이 포함되어 있는 부생가스로부터 유용한 가스를 농축 및 분리하기 위한 다양한 분리 방법 중 PSA는 매우 효율적이고 경제적인 방법으로 알려져 있다. PSA 공정은 생산량과 필요한 순도에 의존하여 여러 개의 흡착탑으로 구성되어있으며, 회수율과 순도를 높이기 위하여 한 사이클 동안 여러 가지 단계로 이루어져 있다.

본 연구에서는 메탄의 개질 반응으로부터 고순도의 수소를 생산해 낼 수 있는 막 개질 반응기와 증상 PSA로 구성된 복합공정을 Fig. 1과 같이 제안하고 이에 대한 이론적 고찰을 시도하였다. 제안된 복합공정은 2개의 팔라듐 막 반응기로 구성된 반응부분과 2개의 층을 포함하는 증상 PSA로 구성된 분리부분으로 나뉘어 진다.

반응부분에 사용된 2개의 팔라듐 막 반응기 시스템은 Choi 등[11]에 의해 연구되어 기존 반응기에 비해 월등한 메탄 전환율을 얻을 수 있다는 것이 보고된 바 있다. 따라서 본 연구에서는 Choi 등[11]에 의해 발표된 팔라듐 막 반응기 시스템의 구조와 반응부분의 수학적 모델을 사용하였다.

반응부분에서 배출된 가스는 주 목적물인 수소 외에도 미 반응물인 수증기, 메탄 부차 생성물인 일산화탄소, 이산화탄소 등의 성분이 포함된다. 고순도의 수소를 얻기 위하여 위의 가스는 수분제거를 위한 여과기를 거친 후 두개의 층으로 구성된 증상 PSA에 도입되어 수소 가스가 분리된다. PSA는 가압, 흡착, 감압, 탈착의 4단계로 구성되는데 이 중 흡착단계에서 99.99% 이상의 고순도 수소를 얻을 수 있으며, 감압단계에서 탈착된 메탄 및 혼합가스를 반응부의 입구로 재순환시켜 원료를 절감할 수 있다.

이와 같은 복합공정의 이론적 연구를 위하여, 본 연구에서는 각 공정에 대한 정확한 수학적 모델을 수립한 후 공정모사를 수행하였다. 모사의 결과를 문헌에 나타난 실험값과 비교하였으며 이를 통하여 수학적 모델과 공정모사의 정확도를 검증하였다. 검증된 각 공정의 수학적 모델에 기초하여 메탄의 개질로부터 고순도의 수소를 생산하는 전체 복합공정에 대한 구조를 제안하고 이에 대한 공정모사를 수행하였으며, 이를 기반으로 하여 목적물 생산을 위한 보다 경제적인 조건을 도출하였다.

2. 이 론

2-1. 막 반응기

막 반응기는 촉매가 충전되어 개질 반응이 일어나는 부분과 막을 통

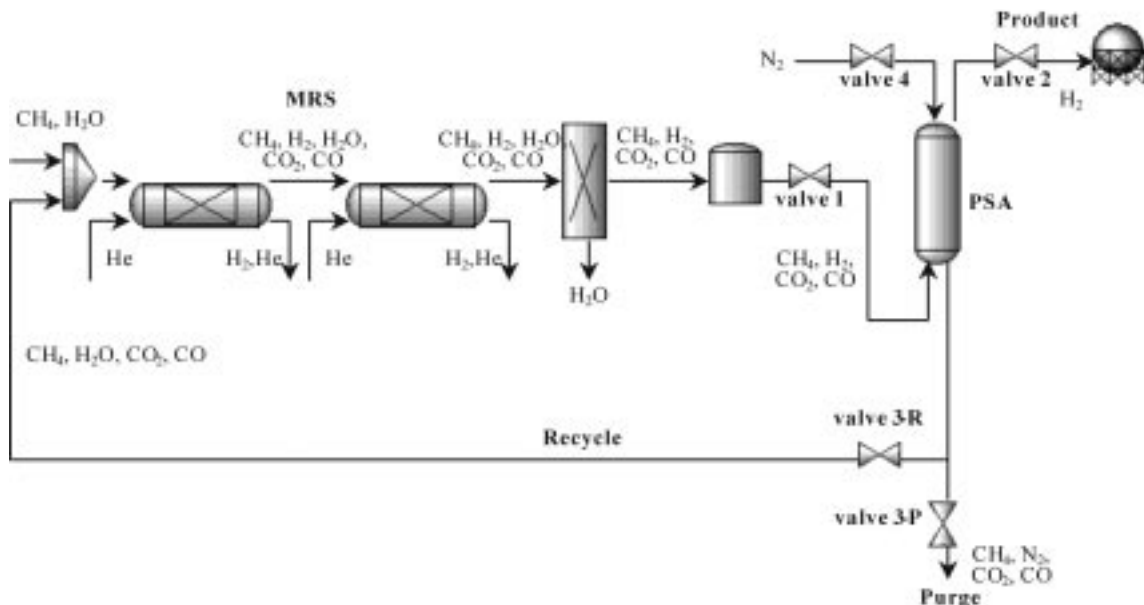


Fig. 1. Hybrid membrane-PSA system.

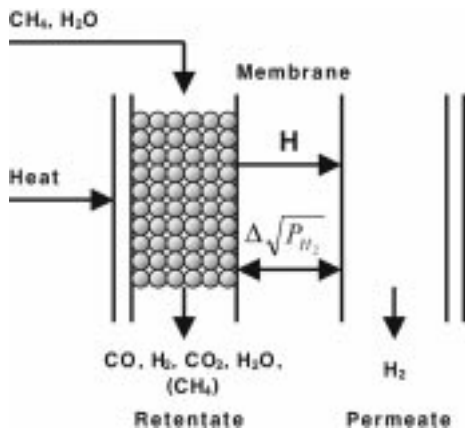


Fig. 2. Principle of membrane reforming.

하여 생성된 수소가 침투되는 침투부분으로 구분되며 이는 두 부분 사이에 설치된 팔라듐 막으로 구별된다. 따라서 일반 수증기 개질 반응기와는 달리 반응기 내에서 화학 반응과 분리가 동시에 일어난다. 가역반응에서 열역학적 평형에 제한을 받는 전환율은 생성물 중의 특정 성분을 제거하여 평형을 이동시킴으로써 증가시킬 수 있다. 막 반응기에서도 이와 같은 원리는 응용될 수 있으며, 수소의 선택적 제거에 의한 파라핀의 탈수소화 반응이 이에 대한 대표적 예라 할 수 있다. 특히 팔라듐 막은 여러 성분들로 구성된 기상 혼합물로부터 100%의 선택도를 가지고 수소를 분리할 수 있다는 점에서 수소 분리 및 탈수소 반응과 연계하여 많은 연구가 이루어져왔다. 팔라듐 막들을 통한 수소의 침투는 속도 결정 단계로 생각되는 금속을 통해 수소가 확산하는 동안 유효한 다음과 같은 관계로 나타내진다[2].

$$F = \frac{D \cdot A}{l} (\sqrt{P_{H_2, r}} - \sqrt{P_{H_2, p}}) [Nm^3/h] \quad (1)$$

Fig. 2에서는 수소를 선택적으로 분리하는 팔라듐 막 반응기에서의 막 개질 반응 원리를 나타내었다. 팔라듐 막은 촉매 반응 영역에서 생산된 수소를 연속적으로 제거함으로써 화학 평형을 촉진시키고, 낮은 온도에서 높은 메탄 전환율을 허용한다. 수소는 팔라듐 막에 100% 순수하게 침투하지만 침투는 막의 양쪽 영역의 수소의 분압의 제공근의 차이에 비례하므로 수소가 낮은 압력에서도 생산될 수 있다. 팔라듐 막을 사용한 대단위 규모의 개질 반응 플랜트에서 대두되는 주요한 문제점은 유용성과 팔라듐 금속의 가격이다. 더 나아가, 전통적인 팔라듐 막의 수소 침투력은 반응 영역에서의 높은 촉매 반응 속도와 공간 속도에 비교하여 낮다는 것이며, 따라서 높은 침투 속도를 가지는 막 반응기들의 발전이 매우 요구된다. 침투 속도를 과감하게 증가시키는 유일한 방법은 막의 두께를 줄이는 것으로 그래서 매우 얇은 팔라듐 막들의 제작에 대한 연구가 최근에 들어 매우 활발하게 수행되고 있다[2].

2.2. PSA 공정

본 연구에서 사용되는 수소 PSA 공정은 여러 가지의 생성물이 동시에 요구되지 않고 고순도의 수소를 생산하는 것을 목적으로 하고 있으나, 유입되는 가스가 4가지(수소, 메탄, 이산화탄소, 이산화탄소) 이므로 이에 대한 주의 깊은 고려가 요구된다. 즉, 특정 흡착제가 특정 성분에 대해서만 좋은 흡착 성능을 가지므로 이 경우 한 개의 흡착제를 사용해서는 원하는 고순도의 수소를 얻기 어렵다. 이 경우 다른 성질의 흡착제를 충전한 두개의 흡착탑을 사용할 수 있으나, 장치비용과 운전의 양면을 고려하였을 때 하나의 흡착탑에 2개의 다른 흡착제를 충전시킨 다층 층상 흡착 시스템을 사용하는 것이 바람직하다. 흡착제로는 흡착성능

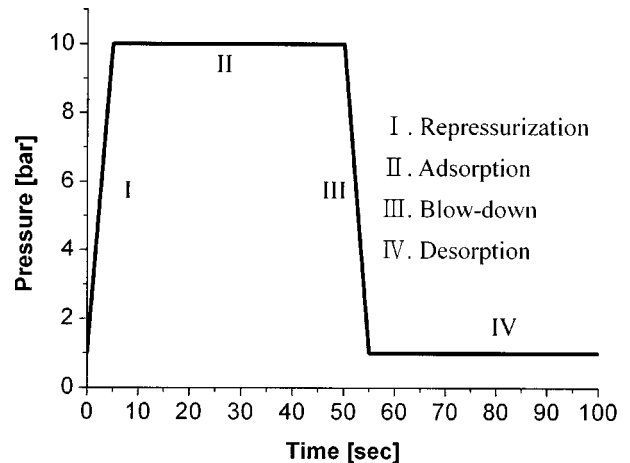


Fig. 3. Pressure history in the bed for the layered PSA process.

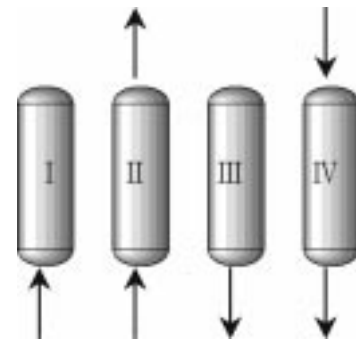


Fig. 4. Flow direction in the bed for the PSA process.

과 특성에서 차이를 보이는 활성탄과 제올라이트 5A가 사용되었으며, 한 사이클은 재 가압단계로부터 탈착단계에 이르기까지 4개의 단계로 구성되어진다. 한 사이클 동안에 각 탑에서 진행되는 기본적인 단계들에 대한 압력의 변화와 탑 내부에서의 유체 흐름방향을 Fig. 3과 Fig. 4에 각각 나타내었다[10].

Fig. 4에 나타난 재 가압단계(I)에서는 반응기 출구에서 나와 여과기를 통과한 미 반응물 및 생성물인 CH_4 , CO_2 , H_2 , CO 가 흡착탑으로 유입되면서 흡착단계의 압력까지 가압하는 단계이다. 두 번째 단계로서 일정한 압력을 유지하는 흡착단계(II)로 일정한 압력을 유지하면서 CH_4 , CO_2 , H_2 , CO 가 계속 공급되어지며 강 흡착질인 CH_4 , CO_2 , H_2 , CO 는 흡착되고, 약 흡착질의 생성물인 H_2 가 얻어진다. 흡착탑 출구로 나온 생성물인 H_2 는 저장조에 저장된다. 다음으로는 대기압까지 압력이 떨어지게 되는 향류 감압단계(III)로 이어지며, 이 단계에서 흡착된 강 흡착질의 성분인 CH_4 , CO_2 , CO 가 향류방향으로 빠져 나오게 되고 이 성분들은 막 반응기로 순환되어 재사용된다. 마지막으로 향류방향으로 N_2 가스를 유입 시키며 탑 내부의 강 흡착질을 세정하는 탈착단계(IV)를 거치며 한 사이클을 마치고 재 가압단계로 이어진다.

3. 수학적 모델

제안된 복합공정의 반응부분인 팔라듐 막 반응기에 대한 수학적 모델링을 포함한 상세한 이론적 고찰은 Choi 등[11]에 의해 수행되었으며, 본 연구에서 반응부분에 대한 수학적 모델은 이를 참조하여 구성하였다. 또한 PSA 시스템은 다음의 가정을 사용하여 수학적 모델을 완성하였다.

- ① 기체는 이상기체이다.
- ② 시스템은 비등온 공정이다.

③ 기체상과 흡착제 사이의 물질전달은 LDF(Linear Driving Force) 모델로 표시된다.

④ 평형관계는 Extended Langmuir 등온식으로 표현된다.

⑤ 흡착탑 내에서의 압력강하는 Darcy's Law를 따른다.

⑥ 공정 중 흡착탑내의 구조적인 인자(단면적, 공극)는 균일하다.

⑦ 유속, 농도 그리고 온도에 대한 반경방향 구배는 무시할 수 있다.

물질 수지식

$$\varepsilon_i \frac{\partial C_i(z)}{\partial t} + \rho_a \frac{\partial q_i(z)}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial z} (\varepsilon_b u(z) C_i(z)) + \frac{\partial^2}{\partial z^2} [D_z \cdot C_i(z)] \quad \forall z \in (0, L) \quad (2)$$

흡착제 내부로의 i 성분의 물질전달 속도식은 다음과 같이 LDF모델로 표현된다.

$$\frac{\partial q_i(z)}{\partial t} = k_i (q_i^*(z) - q_i(z)) \quad \forall z \in [0, L] \quad (3)$$

q_i^* 는 i성분 가스상과 평형상태에 있는 흡착량이다.

동적 평형과 경쟁흡착을 고려할 경우의 다성분계 흡착은 다음과 같이 Extended Langmuir 등온식을 사용했다.

$$q_i^*(z) = \frac{q_{si} b_i P_i(z)}{1 + \sum_{i=1}^{NoComp} b_i P_i(z)} \quad \forall z \in [0, L] \quad (4)$$

에너지 수지식

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} [(\varepsilon_i \rho_g c_{pg} + \rho_b c_{ps}) \cdot T(z)] &= -\frac{\partial}{\partial z} [\varepsilon_b u(z) \cdot \rho_g c_{pg} T(z)] \\ &+ K_z \cdot \frac{\partial^2 T(z)}{\partial z^2} + \rho_a \cdot \sum_i \left[\Delta H_{a,i} \cdot \frac{\partial q_i}{\partial t} \right] - \frac{U}{D} \cdot [T(z) - T_{ext}(z)] \end{aligned} \quad \forall z \in [0, L] \quad (5)$$

흡착층 내부에서의 압력의 변화는 다음과 같이 Darcy's Law로 표현했다.

$$\frac{\partial P(z)}{\partial z} = -180 \mu \cdot \varepsilon_b \cdot u(z) \frac{(1 - \varepsilon_b)^2}{d_p^2 \varepsilon_b^3} \quad \forall z \in [0, L] \quad (6)$$

흡착층에서 각 단계의 주요 경계 조건은 다음과 같다.

경계조건:

I. 재 가압단계

$$-D_z \frac{\partial C_i(z)}{\partial z} = \varepsilon_b u(0) \cdot \left(\frac{y_{RE_0,i} P_{RE_0}}{R \cdot T_{RE_0}} - C_i(L) \right) \quad @z=0 \quad (7a)$$

$$P(0) = P_{RE_0} \quad @z=0 \quad (7b)$$

$$\frac{\partial C_i(L)}{\partial z} = 0 \quad @z=L \quad (7c)$$

$$\varepsilon_b u(L) = 0 \quad @z=L \quad (7d)$$

II. 흡착 단계

$$-D_z \frac{\partial C_i(0)}{\partial z} = \varepsilon_b u(0) \cdot \left(\frac{y_{AD_0,i} P_{AD_0}}{R \cdot T_{AD_0}} - C_i(0) \right) \quad @z=0 \quad (8a)$$

$$P(0) = P_{AD_0} \quad @z=0 \quad (8b)$$

$$\frac{\partial C_i(L)}{\partial z} = 0 \quad @z=L \quad (8c)$$

$$\varepsilon_b u(L) = \left(\frac{Q_{AD,L}}{A} \right) \cdot \left(\frac{P_{atm}}{P(L)} \right) \quad @z=L \quad (8d)$$

III. 향류감압단계

$$\frac{\partial C_i(0)}{\partial z} = 0 \quad @z=0 \quad (9a)$$

$$P(0) = P_{BD_0} \quad @z=0 \quad (9b)$$

$$\frac{\partial C_i(L)}{\partial z} = 0 \quad @z=L \quad (9c)$$

$$\varepsilon_b u(L) = 0 \quad @z=L \quad (9d)$$

IV. 탈착단계

$$\frac{\partial C_i(0)}{\partial z} = 0 \quad @z=0 \quad (10a)$$

$$\varepsilon_b u(0) = \left(\frac{Q_{D_0}}{A} \right) \cdot \left(\frac{P_{atm}}{P(0)} \right) \quad @z=0 \quad (10b)$$

$$-D_z \frac{\partial C_i(z)}{\partial z} = \varepsilon_b u(L) \cdot \left(\frac{y_{D,L,i} P_{D,L}}{R \cdot T_{D,L}} - C_i(L) \right) \quad @z=L \quad (10c)$$

$$P(L) = P_{D,L} \quad @z=L \quad (10d)$$

각 단계에서의 valve의 상태는 Table 1에 나타내었으며 물질치 및 설계변수는 Table 2에 나타내었다.

또한 Langmuir isotherm과 LDF 모델에 관련된 여러 파라미터 값은 Table 3에 나타내었다[10].

PSA 공정의 성능을 측정 및 비교하기 위하여 목적물인 H2의 순도, 회수율을 성능지수로서 다음과 같이 정의 하였다.

Table 2. Parameters used in the simulation

Physical properties of bed and adsorbent			
		AC layer	ZE layer
Bed length	(cm)	5	
Bed inner dia.	(cm)	1	
Bed density	(g/cm ³)	544	691
Bed porosity		0.36	0.36
Particle density	(g/cm ³)	850	1,080
Heat capacity of adsorbent	(cal/g·K)	6.590	6.904

*AC: Activated carbon, ZE: Zeolite 5A

Table 1. Operating sequence for valves

STEP	Valve 1	Valve 2	Valve 3-R	Valve 3-P	Valve 4	
I	Open	Close	Close	Close	Close	
II	Open	Open	Close	Close	Close	Product
III	Close	Close	Open	Close	Close	Recycle
IV	Close	Close	Close	Open	Open	Purge

Table 3. Langmuir isotherm parameters, mass-transfer coefficient of LDF model and heats of adsorption

Component	$a_{i,1} \times 10^3 [\text{mol/g}]$		$a_{i,2} [\text{K}]$		$b_{i,0} \times 10^7 [1/\text{mmHg}]$		$b_{i,1} [\text{K}]$		$-\Delta H_{i,j} [\text{cal/mol}]$		$k_i [1/\text{sec}]$	
	AC	ZE	AC	ZE	AC	ZE	AC	ZE	AC	ZE	AC	ZE
CH ₄	-1.78	-0.29	1.98	1.04	26.60	6.44	1,446.7	1,862.1	4,482	4,635	0.4	0.2
CO ₂	-14.2	2.09	6.63	0.63	33.03	0.67	1,496.6	3,994.3	6,112	12,128	0.1	0.1
H ₂	4.32	1.24	0.0	0.36	6.72	2.20	850.5	1,159.3	1,879	1,486	1.0	1.0
CO	0.92	-0.58	0.52	0.83	7.86	2.53	1,730.9	2,616.3	3,986	6,954	0.3	0.15

*AC: Activated Carbon, ZE: Zeolite 5A

$$\text{purity}_{H_2} = \frac{\int_{t_{ad_start}}^{t_{ad_end}} u(L)C_{H_2}(L)dt}{\int_{t_{ad_start}}^{t_{ad_end}} u(L) \sum_{i=1}^{NoComp} C_i(L)dt} \quad (11)$$

$$\text{recovery}_{H_2} = \frac{\int_{t_{ad_start}}^{t_{ad_end}} u(L)C_{H_2}(L)dt}{\int_{t_{cycle_start}}^{t_{cycle_end}} u(0)C_{H_2}(0)dt} \quad (12)$$

여기에서 purity_{H_2} 는 한 주기 동안의 흡착단계에서 흡착탑을 지나 저장조에 저장된 전체가스 중 H₂ 가스의 비율이며, recovery_{H_2} 는 한 주기 동안 흡착탑 내로 유입된 H₂ 가스의 양에 대한 흡착단계에서 저장조에서의 비율이다.

4. 모사 및 결과

4-1. 해 전략

복잡한 PDAs 시스템의 수치해를 구하기 위해서 여러 가지 방법이 사용될 수 있으나, Method of Lines(MOL) 방법을 기본 틀로 사용하였다. MOL 방법에서는 편미분 방정식에 나타나 있는 공간에 대한 미분항을 다항근사식으로 변환함으로써 전체 수학적 모델을 시간 만에 대한 미분항을 포함하는 상미분/미선형 대수 방정식 시스템으로 변환하게 된다[12].

공간에 대한 미분항을 다항근사식으로 전환하기 위한 대표적인 수치해법으로는 유한차분법, 유한요소법, MWR(Method of Weighted Residual), OC(Orthogonal Collocation) 방법 등이 있다. 그러나 현재까지의 편미분 방정식의 수치해법에 대한 이론적 연구가 주어진 문제와 특정 수치해법과의 관계를 명확히 규명하는 이론적 근거를 마련해 주고 있지 않으며, 사용자의 선택에 따라 수치해법이 결정되는 것이 일반적이다. 따라서 본 연구에 있어서도 몇 가지의 수치해법을 사용하여 동적모사를 수행하였으며, 수렴성과 정확성에 있어 가장 신빙성이 있는 방법에 기초하여 이론적 연구를 진행하였다[12].

공간근사에 대한 수치적 방법으로는 BFD(Backward Finite Difference Method) 방법과 유한요소법을 결합한 OC 방법을 사용하였다. BFD 방법의 경우 수렴이 용이하게 이루어지기는 했으나, 이 방법의 치명적인 결함인 수치적 확산(Numerical diffusion) 현상이 나타남으로써 정확도에 문제점이 있을 것으로 생각되었다. OC 방법의 경우 본 시스템과 유사한 흡착탑에 사용되어 매우 좋은 결과를 나타낸 것으로 보고 되었고, 본 흡착탑의 경우에도 납득할 만한 결과를 보였다. 그러나 이 방법은 전체 영역에 대한 근사를 시도함으로써 근사다항식의 차수가 높아지게 되며 정확도가 떨어지는 단점이 있어, 전체의 구간을 유한요소법을 사용하여 몇 개의 구간으로 나누고, 각 구간에 대하여 OC 방법을 사용하여 그 단점을 보완하였다. 그 결과 위에 언급된 문제들을 해결할 수 있었으며, 따라서 본 연구의 공정모사도 이 방법을 사용하여 수행되었다[12].

흡착탑의 축 방향에 따라 10개의 유한요소로 나누었으며, 각 유한요

소에서 3차 근사의 OC on finite elements method를 사용하였다. 정상상태에 이르기까지의 동적거동에 대한 모사를 수행하였고 동적거동을 1초 간격으로 계산하였다. 전체공정이 정상상태에 이르기까지(PSA의 경우 주기적 정상상태) 모사를 수행하였으며 컴퓨터상에서 총 실행시간은 9,212초 이었다.

4-2. 동적모사 결과

Shu 등[4]의 실험에서 막 반응기 외벽의 온도가 500 °C로 일정할 때 반응기 출구에서의 전환율은 43.5%로 보고 되었으며, 동일한 조건에서 동적모사 결과는 43.61%로 0.11%의 오차를 보였다. 또한 Jang 등[10] 및 Park 등[14]의 제올라이트 및 활성탄으로 충전된 층상 PSA 실험에서와 동일한 조건(활성탄/제올라이트 비)에서 수소의 순도를 비교하였을 때 -0.25%-0.17% 사이의 오차를 각각 보였다. 이와 같은 비교를 통하여 막 반응기와 PSA 공정 각각에 대한 공정 모델링 및 모사의 정확

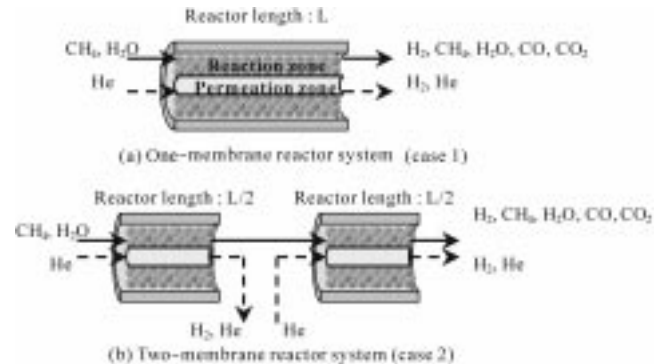


Fig. 5. Membrane reactor system.

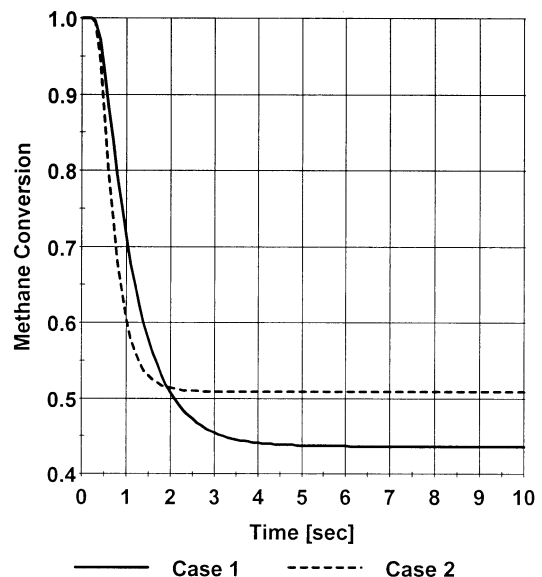


Fig. 6. Methane conversion profile for Case 1 and Case 2.

도를 검증하였다.

4-2-1. 막 반응기의 메탄 전환율 비교

본 연구 대상 시스템인 팔라듐 막 반응기와 PSA 공정 중 먼저 반응부에 해당하는 팔라듐 막 반응기 구조에서 Fig. 5와 같은 1개 막 반응기로 구성된 시스템(Case 1)과 2개 막 반응기로 구성된 시스템(Case 2)에서의 메탄의 전환율을 비교하여 보면 Fig. 6과 같이 같은 전환율로 시작하여 시간의 흐름에 따라 각각의 전환율 감소율이 차이를 보이게 된다. Case 1의 출구에서 메탄 평형 전환율은 43.61%이고 case 2의 출구에서 평형 메탄 전환율은 50.83%로 2개의 막 반응기 시스템이 같은 길이로 이루어진 1개의 막 반응기보다 메탄의 전환율이 약 16.6% 가량 향상된 것을 알 수 있다. 이는 case 2의 구조상 두 번째 반응기의 침투영역으로 순수한 운반가스만을 주입함으로써 두 영역에서의 수소분압의 차를 높게 만들어 줌으로써 일어나게 된다. 즉, 두 번째 반응기에서의 수소분압의 차는 반응영역에서 생성된 수소가 침투영역으로 계속 이

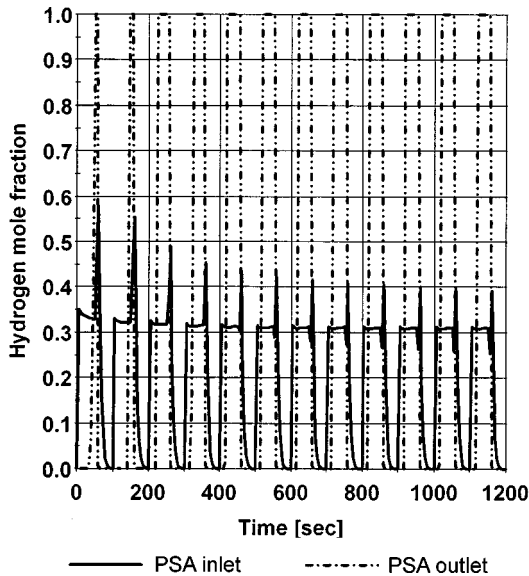


Fig. 7. H₂ mole fraction profile of PSA inlet and outlet.

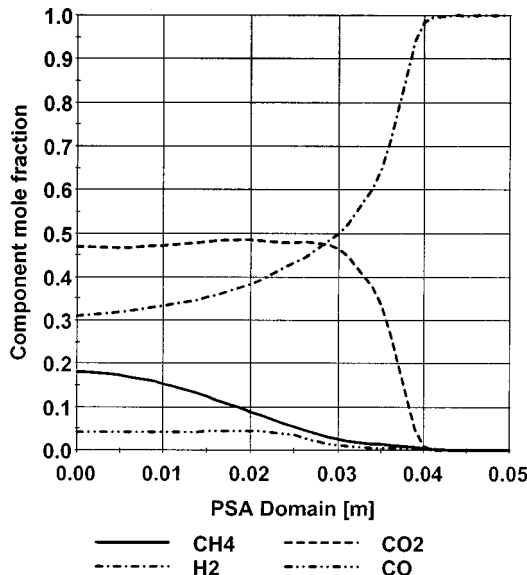


Fig. 8. Component mole fraction profile at adsorption step(cyclic steady-state).

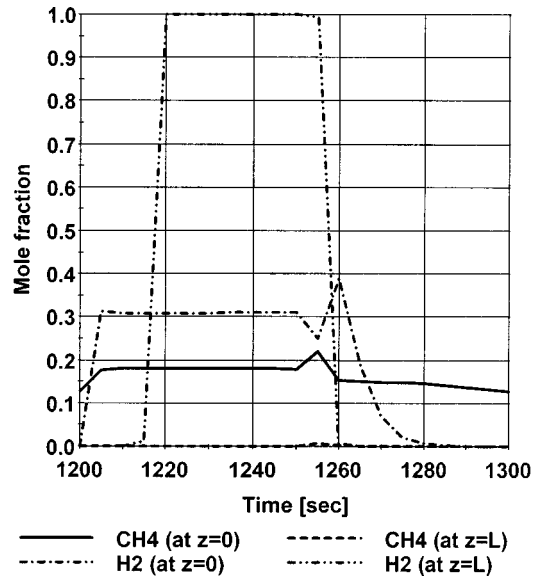


Fig. 9. Component mole fraction profile for one cycle at cyclic steady-state.

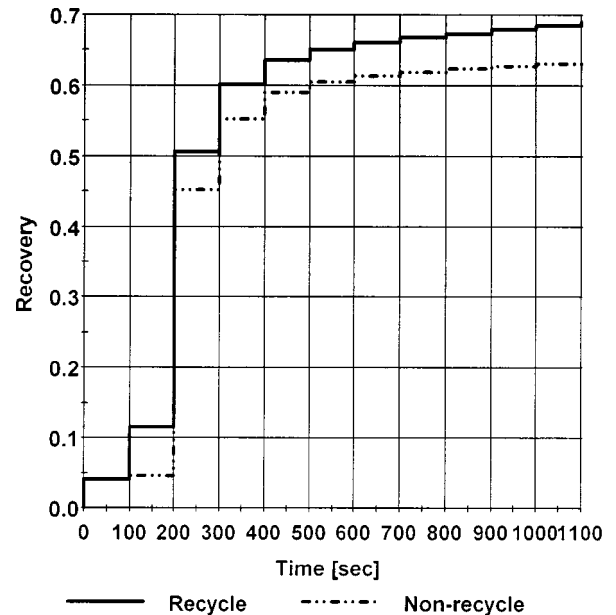


Fig. 10. Hydrogen recovery profile.

동하게 되며 따라서 화학평형이 정반응 방향으로 움직이게 된다. 따라서 추가적인 반응이 계속 유지되어 전체의 전환율을 높지게 된다.

4-2-2. 흡착탑에서의 수소 물 분율 변화

흡착탑에서의 수소 물 분율 변화를 비교하여보면 Fig. 7과 같이 흡착탑 입구에서의 수소의 물 분율은 0.328이고 흡착탑 출구를 통과한 저장조에서의 수소의 물 분율은 0.9999 이었다. Fig. 8에서는 주기적 정상상태에 이르렀을 때, 흡착단계에서의 성분별 물 분율을 나타내었으며, 관찰된 바와 같이 흡착단계(II 단계)에서 강 흡착질인 성분들이 두 층에 충전되어 있는 흡착제에 흡착되고 약 흡착질인 수소는 흡착탑을 통과하면서 수소의 물 분율이 증가함을 알 수 있다.

Fig. 9는 주기적 정상상태에 도달했을 때, 한 주기에 대한 흡착탑 feed end와 product end에서의 수소와 메탄의 물분율을 표시한 것이다. 흡착탑의 product end(z=L)에서 수소의 물분율은 가압단계에 점점 증가하여 흡착단계에서 수소의 물분율이 최고로 높아지면서 고순도의 수소가 얻

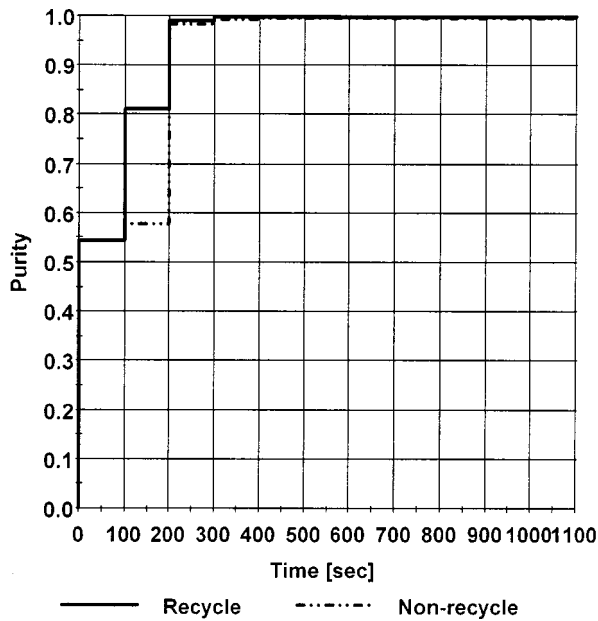


Fig. 11. Hydrogen purity profile.

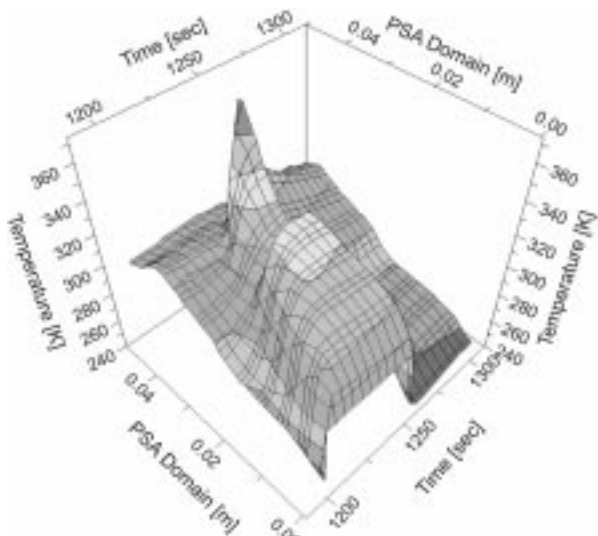


Fig. 12. Temperature profile in 3-dimensional field for cyclic steady-state.

어짐을 알 수 있으며, 또한 메탄은 흡착제에 흡착되어 거의 나오지 않음을 알 수 있다.

4-2-3. 순도 및 회수를 비교

Fig. 10에서는 PSA공정의 향류압단계에서 탈착된 가스성분을 막 반응기로 재순환 시켰을 때와 시키지 않았을 경우의 수소의 회수율을 시간에 따른 함수의 형태로 나타내었다. 초기 200초까지는 낮은 회수율을 보이고 있으나, 그 후에는 재순환 시에 높은 회수율을 보이고 있으며 주기적 정상상태에 이르렀을 때(약 1,300초)에 재순환은 0.695, 비순환의 경우는 0.634로 재순환시 약 9.6% 가량 증가함을 알 수 있다. Fig. 11은 재순환계와 비순환계에서의 수소 순도를 나타내었다. 두 경우 모두에 있어 수소의 순도는 99.999%로 나타났으며, 재순환의 경우에도 순도에 아무런 문제가 없는 것으로 나타났다.

4-2-4. 흡착탑에서의 온도변화

Fig. 12는 흡착탑내에서의 온도변화를 3차원 공간에서 나타내었다. 각각의 단계에 따라 가스상들이 흡착제에 흡착 및 탈착과정을 거치면서

내부의 온도의 변화를 보였다. 흡착성분들이 흡착되면서 흡착열에 의해 온도가 상승하였다가 탈착과정을 거치면서 탈착열로 인해 온도가 내려감을 알 수 있다.

5. 결 론

본 연구를 통하여 2개의 팔라듐 막 반응기와 PSA 공정이 결합된 복합공정이 제안 되었으며 이에 대한 이론적 연구가 수행되었다. 이론적 연구의 구체적인 방법론으로 제안된 공정에 대한 수학적 모델링 및 동적모사가 수행되었다. 앞에서 논의한 바와 같이 제안한 시스템의 반응부인 2개의 팔라듐 막 반응기에서의 메탄의 전환율이 기존의 1개의 막 반응기 구조 보다 약 16.6% 높음을 알 수 있었다. 또한 팔라듐 막 반응기의 반응영역에서 나온 혼합가스를 PSA를 통하여 분리함으로써 99.999%의 고순도를 가진 수소를 얻을 수 있었다. 이 분리과정을 통하여 회수된 메탄은 팔라듐 막 반응기에 재순환시킴으로써 원료의 재활용이라는 추가적인 이익을 얻을 수 있었다. 본 연구를 통하여 제안된 고순도 수소 제조를 위한 반응분리 시스템의 결합에 대한 이론적 연구는 새로운 상업 공정에서의 개발 및 개선을 위한 하나의 시작점으로 유용하게 사용될 수 있을 것으로 사료된다.

감 사

이 논문은 1999학년도 인하대학교의 지원에 의하여 연구되었음 (INHA-20348).

사용기호

- A : cross-sectional area of bed, area of the membrane [m^2]
- b : Langmuir isotherm parameter [mmHg^{-1}]
- C : gas-phase concentration [mol/m^3]
- c_p : heat capacity [$\text{J}/\text{g} \cdot \text{K}$]
- d_p : particle diameter [m]
- D : apparent diffusion coefficient [$\text{m}^2/\text{hr}\sqrt{\text{bar}}$]
- D : bed diameter [m]
- D_z : diffusivity [m^2/sec]
- ΔH : heat of adsorption [J/mol]
- k : mass-transfer coefficient [sec^{-1}]
- K_z : thermal conductivity [$\text{J}/\text{m} \cdot \text{sec} \cdot \text{K}$]
- l : membrane thickness [m]
- P : pressure in the bed, at each step [Pa]
- P_{atm} : Atmospheric Pressure [Pa]
- q^* : equilibrium adsorbed-phase concentration [mol/g]
- q : concentration of adsorbate in solid phase [mol/g]
- q_s : saturation concentration of adsorbate in solid phase [mol/g]
- Q : volume flow-rate [m^3/sec]
- R : ideal gas constant [$\text{m}^3 \cdot \text{Pa}/\text{mol} \cdot \text{K}$]
- T : gas-phase temperature [K]
- t : time [sec]
- U : overall heat transfer coefficient [$\text{W}/\text{m}^2 \cdot \text{K}$]
- u : interstitial velocity [m/sec]
- y : mole fraction [-]
- z : length of the bed [m]

그리스 문자

- ϵ : porosity [-]

ρ : density [g/m^3]
 μ : gas viscosity [$\text{Pa} \cdot \text{s}$]

하첨자

a : adsorbent
 AD : adsorption step
 b : bed
 BD : blow-down step
 D : desorption step
 g : gas phase
 i : component
 p : permeation side
 RE : repressurization step
 r : reaction side
 s : particle
 t : total bed

참고문헌

1. Armor, J. N.: *Appl. Catal. A*, **176**, 159(1999).
2. Aasberg-Petersen, K., Nielsen, C. S. and Jorgensen, S. L.: *Catal. Today*, **46**, 193(1998).
3. Adris, A. M., Elnashaie, S. S. E. H. and Hughes, R.: *Can. J. Chem. Eng.*, **69**, 1061(1991).
4. Shu, J., Grandjean, B. P. A. and Kaliaguine, S.: *Appl. Catal. A*, **119**, 305(1994).
5. Xu, J. and Froment, G. F.: *AIChE J.*, **35**, 88(1989).
6. Xu, J. and Froment, G. F.: *AIChE J.*, **35**, 97(1989).
7. Barbieri, G. F. and Maio, P. D.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, 2121(1997).
8. Madia, G. S., Barbieri, G. and Drioli, E.: *Can. J. Chem. Eng.*, **77**, 698(1999).
9. Kim, J. H., Choi, B. S. and Yi, J. H.: *J. Chem. Eng. Jpn.*, **32**, 760(1999).
10. Jang, D. G., Shin, H. S., Kim, J. N., Cho, S. H. and Sub, S. S.: *HWAHAK KONGHAK*, **37**, 882(1999).
11. Choi, Y. J., Oh, M. and Chung, S. T.: *Proceedings PSE ASIA 2000*, 457(2000).
12. Oh, M.: Ph. D. Thesis, University of London(1995).
13. Reid, R. C., Prausnitz, J. M. and Poling, B. E.: "The Properties of Gases & Liquids," McGRAW-HILL, New York(1988).
14. Park, J. H., Kim, J. N. and Cho, S. H.: *AIChE J.*, **46**, 790(2000).