

전산유체역학 기법을 이용한 촉매 멤브레인 반응기 해석

박정수 · 서정철* · 신동일** · 윤인섭†

서울대학교 응용화학부
151-742 서울시 관악구 신림동 산56-1
*한국가스공사 연구개발원
429-712 경기도 시흥시 대야동 332-1
**명지대학교 화학공학과
449-728 경기도 용인시 남동 산38-2
(2003년 8월 20일 접수, 2003년 10월 5일 채택)

Analysis of the Catalytic Membrane Reactor by CFD Method

Jeong Su Park, Jung Chul Suh*, Dongil Shin** and En Sup Yoon†

School of Chemical Engineering, Seoul National University, San 56-1, Shilim-dong, Gwanak-gu, Seoul 151-742, Korea

*Korea Gas Corporation R&D Division, 332-1, Daeya-dong, Shihung, Gyonggi 429-712, Korea

**Department of Chemical Engineering, Myongji University, San 38-2, Nam-dong, Yongin, Kyonggi 449-728, Korea

(Received 20 August 2003; accepted 5 October 2003)

요 약

본 연구에서는 수성가스전환 고정층 촉매 멤브레인 반응기를 CFD(computational fluid dynamics)기술을 이용하여 해석했다. 수성가스전환반응에 대한 반응 속도식을 조사하고, 이를 모사할 수 있는 촉매 반응기 모델을 만들어 모사했으며 문헌치와 비교했다. 그리고 이에 합당한 반응속도식을 선정하고, 이를 이용하여 반응최적온도가 630 K임을 알아냈다. 수소 선택적 투과 멤브레인에 대한 CFD 모사 모델을 개발하여 촉매 멤브레인 반응기에 대해 모사하고 문헌치와 비교, 분석했다. 멤브레인의 투과속도를 변화시켜 반응 전하율에 영향을 주는 변수들인 온도, 압력, 투과측 이송가스(sweep gas) 유속 및 흐름 방향, 멤브레인 두께를 가변시켜 해석했다.

Abstract – Results of the analysis of a catalytic membrane reactor for the water gas shift (WGS) reaction are presented and discussed using CFD (computational fluid dynamics) technique. Reaction kinetic expressions were researched, and Langmuir-Hinshelwood kinetic's expression gives the best result. The optimal operation temperature was found out to be 630K. A CFD module for the palladium (Pd) membrane, separating hydrogen, was also developed, simulated and compared to the references. It easily simulates the effects of the reaction temperature, pressure, sweep gas flow rate, sweep gas flow direction and palladium membrane thickness on the CO conversion of the catalytic membrane reactor. Results of the analysis are very useful in the commercialization of the hydrogen-generation process, and the developed simulation framework is easily adaptable for further design and modification when more detailed profiles are necessary.

Key words: CFD (computational fluid dynamics), Water Gas Shift Reaction, Catalytic Membrane Reactor

1. 서 론

멤브레인은 다양한 화학 성분 치환반응인 탈수소화, 수소화, 산화 탈수소화, 촉매 분해 등을 수행하는 화학공정에 이용되었다. 이는 생성물 중 한 성분을 선택적으로 제거하여 열역학적 평형을 생성물 쪽으로 이동시켜 주는 역할을 한다. 이러한 이유로 높은 전하율 및 선택도 그리고 고순도의 제품을 생산할 수 있게 해 주었다. 뿐만 아니라 시스템 특성상 반응과 분리를 동시에 수행하기에 시스템의 전체 크기를 줄이고, 기존 장치의 동일한 생산량당 에너지 소비를 감소시켜 주는 비용효과

를 가져왔다[9].

이에 본 연구에서는 수소제조공정에서 상용화가 진행중에 있으며, DME(dimethyl-ether) 개발공정에 응용되는, 수소 선택적 투과 팔라듐(Pd) 멤브레인을 이용한 수성가스전환 촉매 멤브레인 반응기에 대해 살펴봤다. 수소 선택적 투과 멤브레인에 관한 기존 연구로는 다음과 같다.

Itoh 등 [2]은 멤브레인의 기능인 분리에 의해 수행된 반응을 연구하기 위해 멤브레인 모사 모델을 세웠으며 이를 가지고서 반응전하율 및 수율면에서 더 좋은 성능을 가져왔다고 보고했다. 그리고 Viloante 등 [3]은 팔라듐 합성 멤브레인 반응기(Pd composite membrane reactor)를 수학적으로 분석하여 증가된 전하율을 예측했다. 이러한 결과들을 토대로 팔라듐 합성 멤브레인 반응기는 상용화가 되었다. 하지만 고가의 멤

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: esyoon@pslab.snu.ac.kr

브레인 제작비용으로 인한 시스템의 경제성과, 팔라듐 합성 멤브레인의 내구성 문제로 인해 중소규모의 플랜트에서만 해당 수소 투과 멤브레인을 사용하게 되었다.

이러한 상용 팔라듐 합성 멤브레인의 결점들을 해결하기 위해 팔라듐-은 멤브레인 박막(Pd-Ag membrane foil)이 개발됐다. 팔라듐-은 멤브레인 박막은 근본적으로 멤브레인에서 생기는 결점을 없앴으며 수소투과 선택성과 내구성을 크게 높였다. Basile 등 [4] 및 Criscuoli 등 [5]은 이러한 팔라듐-은 멤브레인 박막을 제작하여 원형으로 만들어 실험하였다. 그리고 1차원적으로 멤브레인 반응기 모델을 세우 등온반응이라고 가정하여 모사하였다. 이를 통해 최적조업조건 및 멤브레인의 효용성을 보였다. Criscuoli 등 [9]은 이러한 팔라듐-은 멤브레인 박막의 이용에 대한 경제성을 연구하였다. Basile 등 [8]은 발열반응에서의 촉매 반응기와 촉매 멤브레인 반응기에서 길이방향의 발열온도차이가 반응기 관 재질과 멤브레인 재질의 전도도 차이 때문에 발생됨을 보였다. 이러한 결과는 공장 스케일 규모로 가는 경우, 고온점(hot spot)과 편류를 낳게 되며 이로 인해 미반응 및 불활성화와 같은 중대한 문제를 발생시킨다. 따라서 Basile 등 [8]이 밝힌바와 같은 문제를 실제 규모의 반응기에 대해서 현실적으로 모사하여 최적화해야 하는 함을 알 수 있다. 특히 실험실 규모에서는 작은 양의 촉매를 사용하기에 길이방향에 따른 압력강하는 종종 무시되었다. 하지만 실제 공장규모의 반응기에 대해서는 위에서 언급한 문제들과 상호연관성이 있다. 따라서 유체와 열적인 개념을 모두 포함한 현실적인 모사의 필요성이 있다. 이는 독일 Degussa에서 있었던 실제 공장규모의 고정층 촉매 반응기에서의 편류에 관련된 흐름문제를 유체역학적인 모사를 통해 흐름 변류기 크기 및 위치를 가변시켜 해결한 예를 들 수 있다[14]. 특히, 최근 들어 수소연료전지(hydrogen fuel cell)와 같은 멤브레인 응용분야에서 실제 복잡한 3차원적인 기하형태를 만들고 CFD 모사하여 최적설계하고 있다[6, 7].

CFD를 이용하여 모사를 수행하는 경우 기존 ODE를 이용한 모사비용에 비해 비싼 단점을 가지고 있다. 하지만 ODE로는 표현하기 어려운 실제적인 복잡한 기하모형에서의 재순환과, 열 및 유체흐름이 중요한 시스템을 현실적으로 모사하고, 그 결과인 열 및 유체흐름에 대한 분포를 통해 최적화된 시스템을 설계하는데 결정적인 도움을 주고 있다는 점에서 CFD 모사의 중요성이 강조되고 있다.

따라서 본 연구에서는 실제적인 촉매 멤브레인 반응기 최적설계에 도움을 주는 것을 목표로 Basile 등[4], Criscuoli 등[5]이 실험에 사용하였던 촉매반응기와 촉매 멤브레인 반응기에 대해 실제치수의 3차원적 CFD 모델을 세우고 해석했다.

2. 이 론

2-1. 멤브레인 모델링 개요

수소 선택적 투과 멤브레인에 대한 모델링은 멤브레인을 투과하는 수소 플럭스에 연속적으로 있는 질량 이동 저항을 다음과 같이 고려함으로써 얻어진다.

- 내부 멤브레인 벽과 가스 혼합물 사이의 접촉면에서 막(film)을 통한 저항

- 팔라듐 층을 통한 저항

- 외부 멤브레인 벽과 투과측 이송 가스사이의 접촉면에서 막(film)을 통한 저항

이러한 저항들은 팔라듐 멤브레인의 두께에 따라 율속 저항이 결정되며 아래와 같은 멤브레인 특성을 갖는다[9, 10].

- 10 μm 보다 크거나 같은 경우 주로 팔라듐에 의한 저항이 지배적이며 이때에는 Sievert 법칙을 따른다.

- 5 μm 에서는 팔라듐과 표면저항 둘 다 중요하며, Sievert 법칙을 이용하여 구한 투과 플럭스는 대략 45%의 에러를 가지고 있다.

- 1 μm 에서는 표면저항이 지배적이며, Sievert 법칙을 이용하여 구한 투과 플럭스는 대략 85%이상의 에러를 갖는다.

일반적으로 팔라듐 층을 통해 투과되는 수소 투과도는 수소분압에 대해 제곱근에 비례하는 Sievert 법칙 및 온도에 대해서는 Arrhenius법칙을 따른다. 이러한 Sievert 법칙은 수소의 분리이동 개념에서 나온 식이며 이 관계는 직접적인 실험을 통해서 확인되었다[5-8]. 여기서 본 연구에서는 10 μm 이상의 팔라듐막의 두께를 가지는 멤브레인에 대한 투과식을 고려하였으며 이에 대한 식은 다음과 같다.

$$J = \frac{P_c}{l}(\sqrt{P_1} - \sqrt{P_2}) \quad (1)$$

$$Pe = Pe_0 \times \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (2)$$

여기서, J 는 투과플럭스[kg-mole/m².s]이며, l 는 증착 또는 Pd-Ag 박막 멤브레인의 두께[m]를 P_1 , P_2 는 각각 공급측(retentate side)과 투과측(permeate side)의 수소 분압[Pa]을 나타낸다. 그리고 Pe 는 투과도[kg-mole/m².s.Pa^{0.5}]를 나타내며, Pe_0 는 수소 투과도 계수로서 단위는 Pe 와 같다. E 는 투과에 필요한 활성화 에너지[J/mole]를, R 은 기체상수(= 8.314[J/mol.K])를, T 는 투과 기력(driving force) 방향 소스(source) 기준으로 공급측 멤브레인 표면 또는 투과측 멤브레인 표면의 절대온도[K]를 가리킨다.

2-2. 수학적 모델링

고려하고자 하는 촉매 멤브레인 반응기에 대한 그림을 개략적으로 나타내면 Fig. 1과 같으며 수소투과모사모델 개념의 멤브레인 부분은 Fig. 2와 같다.

이에 대한 연속, 운동량, 투과성분 방정식, 사용된 난류모델과 반응모델 그리고 사용된 수성가스전환반응 속도식 모델을 나타내면 다음과 같다.

2-2-1. 연속방정식(Continuity equation)

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial x_i}(\rho u_i) &= S_m \\ S_m &= S_{H_2, Perm} \text{ at } y = y_2 \\ S_m &= S_{H_2, Reten} \text{ at } y = y_1 \end{aligned} \quad (3)$$

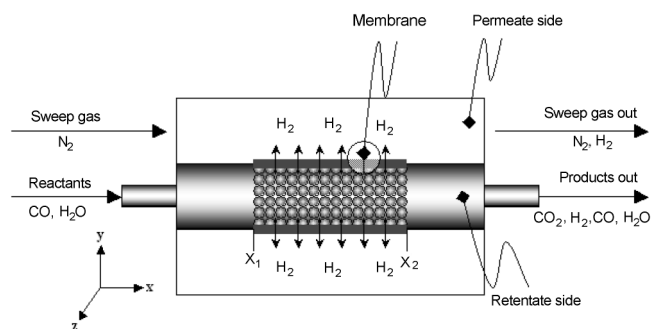


Fig. 1. Schematic diagram of catalytic membrane reactor.

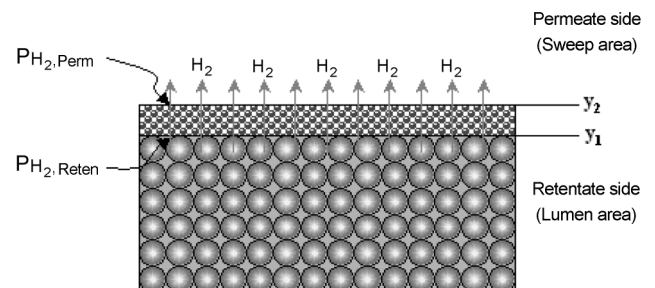


Fig. 2. Membrane part of the catalytic membrane reactor.

여기서 S_m [kg/m³·s]은 멤브레인을 기준으로 공급측($y=y_1$)에서는 음의 값을, 투과측($y=y_2$)에서는 양의 값을 갖는 소스 텀(source term)이다.

2-2-2. 운동량방정식 (Momentum equation)

$$\frac{\partial}{\partial x_i}(\rho u_i u_j) = -\frac{\partial P}{\partial x_i} + \frac{\partial \tau_{ij}}{\partial x_j} + \rho g_i + S_{pi} \quad (4)$$

$$S_{pi} = -\left(\sum_{j=1}^3 \frac{\mu}{\alpha_{ij}} u_j + \sum_{j=1}^3 C_{ij} \frac{1}{2} \rho |u_j| u_j \right) \quad (5)$$

S_{pi} 는 P방향(x , y 또는 z) 점성손실항과 내부손실항을 포함하는 운동량 소스텀을 가리킨다. 이를 단순 균일 다공성 매체의 경우로 가정하면 다음과 같다.

$$S_{pi} = -\left(\frac{\mu}{\alpha} u_i + C \frac{1}{2} \rho |u_i| u_i \right) \quad (6)$$

이때 소스텀(S_{pi})으로 촉매 충전 길이에 따른 압력강하인 Ergun식을 다음과 같이 고려하였다.

$$\frac{|\Delta P|}{L} = \frac{150\mu(1-\varepsilon)^2}{D_p^2 \varepsilon^3} v_\infty + \frac{1.75\rho(1-\varepsilon)}{D_p \varepsilon^3} v_\infty^2 \quad (7)$$

그리고 운동량 방정식에서 중력항은 무시되었다.

2-2-3. 투과성분방정식 (Permeate component equation)

고려된 CFD 모사를 위한 개략적인 멤브레인 투과모형(Fig. 3)과 투과성분 이동방정식은 다음과 같다.

■ 수소이동 (공급측)

$$u \frac{\partial(\rho m_{R,H_2})}{\partial x} + v \frac{\partial(\rho m_{R,H_2})}{\partial y} + w \frac{\partial(\rho m_{R,H_2})}{\partial z} = \frac{\partial(J_{x,R,H_2})}{\partial x} + \frac{\partial(J_{y,R,H_2})}{\partial y} + \frac{\partial(J_{z,R,H_2})}{\partial z} + R_{H_2} + S_{H_2,Reten} \quad (8)$$

$$S_{H_2, Reten} = -C_{SV, Reten} \frac{Pe}{I} M_{W,H_2} (\sqrt{P_{H_2, Reten}} - \sqrt{P_{H_2, Perm}}) \quad (8)$$

여기서 m_{R,H_2} 는 수소의 질량분율이며, R_{H_2} 는 공급측의 반응에 의해 생성된 수소생성속도[kg H₂/m³·s]이며, $S_{H_2, Reten}$ 은 공급측에서 수소가 투과되어 없어지는 양에 대한 소스 텀[kg H₂/m³·s]이다. $C_{SV, Reten}$ 은 투과 단면적(S)을 공급측의 소스 부피(V_1)로 나누어준 값[m²/m³]이며, J_{x,R,H_2} , J_{y,R,H_2} , J_{z,R,H_2} 는 각각 x , y , z 방향으로의 수소투과 속도[kg H₂/m²·s]이다. Pe 는 투과도[kg-mole H₂/m²·s·Pa^{0.5}]이며 I 는 멤브레인의 두께[m]이다. M_{W,H_2} 는 수소의 분자량[kg H₂/kg-mole H₂]이며,

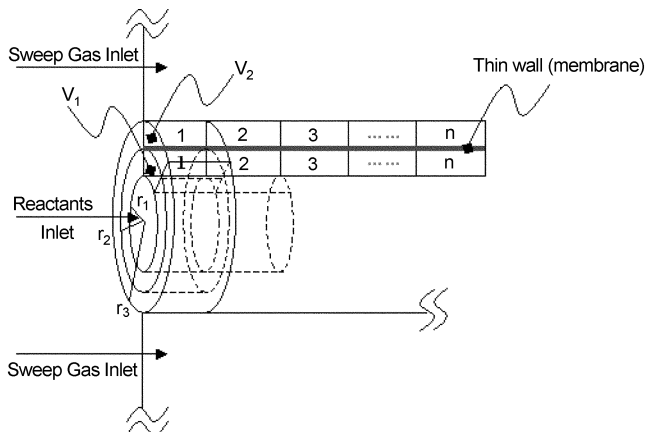


Fig. 3. Schematic of a permeation model for a cylinder-shaped, catalytic membrane reactor.

$P_{H_2, Reten}$, $P_{H_2, Perm}$ 은 각각 공급측과 투과측의 수소분압[Pa]을 나타낸다. 위의 $C_{SV, Reten}$ 에 대한 식을 나타내면 다음과 같다.

$$C_{SV, Reten} = \frac{S}{V_1} = \frac{2r_2}{r_1^2 - r_2^2} \quad (9)$$

그리고 Pe 는 식 (2)와 같이 온도에 관한 Arrhenius 식으로 나타낸다.

■ 수소이동 (투과측)

$$u \frac{\partial(\rho m_{P,H_2})}{\partial x} + v \frac{\partial(\rho m_{P,H_2})}{\partial y} + w \frac{\partial(\rho m_{P,H_2})}{\partial z} = \frac{\partial(J_{x,P,H_2})}{\partial x} + \frac{\partial(J_{y,P,H_2})}{\partial y} + \frac{\partial(J_{z,P,H_2})}{\partial z} + S_{H_2, Perm} \quad (10)$$

$$S_{H_2, Perm} = C_{SV, Perm} \frac{Pe}{I} M_{W,H_2} (\sqrt{P_{H_2, Reten}} - \sqrt{P_{H_2, Perm}})$$

여기서 $S_{H_2, Perm}$ 은 수소가 투과되는 동일한 질량만큼 공급측에서 투과측으로 투과되어 생성되는 양에 대한 소스 텀[kg H₂/m³·s]이며, $C_{SV, Perm}$ 은 투과 단면적(S)을 투과측의 투과대상 부피(V_2)로 나누어준 값[m²/m³]이다. 그리고 Pe 는 투과도[kg-mole H₂/m²·s·Pa^{0.5}]이며 I 는 멤브레인의 두께[m]이다. M_{W,H_2} 는 수소의 분자량[kg H₂/kg-mole H₂]이며, $P_{H_2, Reten}$, $P_{H_2, Perm}$ 은 각각 공급측과 투과측의 수소분압[Pa]을 나타낸다. 위의 $C_{SV, Perm}$ 에 대한 식을 나타내면 다음과 같다.

$$C_{SV, Perm} = \frac{S}{V_2} = \frac{2r_2}{r_3^2 - r_2^2} \quad (11)$$

그리고 Pe 는 식 (2)와 같이 온도에 관한 Arrhenius 식으로 나타낸다.

2-2-4. 반응모형(Reaction model)

화학반응에 대한 성분수지식은 다음과 같다.

$$\nabla \cdot (\rho u_i m_j) = -\nabla \cdot \vec{J}_j + R_j + S_j \quad (12)$$

FLUENT[12]는 위 식과 같이 성분 j 에 대한 대류-확산식을 풀어서 각 성분들에 대한 질량분율인 m_j 를 예측한다. R_j 는 화학반응에 의해 생성 또는 소멸되는 반응속도[kg H₂/m³·s]이며, S_j 는 사용자 지정에 의해서 생성 또는 소멸되는 본 연구에서 사용되는 수소성분에 대한 투과 속도 소스 텀[kg H₂/m³·s]이다. 그리고 농도구배에 의해 발생되는 \vec{J}_j 는 성분 j 에 대한 확산 플럭스[kg H₂/m²·s]이다. 기본적으로, FLUENT내부에서는 이러한 확산플럭스를 층류흐름과 난류흐름에 대해서 다음과 같은 식을 사용한다.

$$\text{▶ 층류흐름에서의 물질 확산 : } \vec{J}_j = -\rho D_{j,m} \nabla Y_j \quad (13)$$

$$\text{▶ 난류흐름에서의 물질 확산 : } \vec{J}_j = -\left(\rho D_{j,m} + \frac{\mu_t}{Sc_t} \right) \nabla Y_j \quad (14)$$

여기서 $D_{j,m}$ 은 혼합물질의 성분 j 에 대한 확산계수[m²/s]이며 Sc_t 는 난류의 Schmidt 수($\mu_t/(\rho D_t)$)이다. 여기서 사용된 난류확산은 일반적으로 층류흐름에 따른 확산으로 계산된 확산 플럭스 값보다 훨씬 크기 때문에 층류형의 세부적인 사항들의 설정에 대한 영향은 아주 작다고 볼 수 있다.

본 연구에서 사용되는 반응속도식 모델은 FLUENT에서 제공하는 기본반응모델들과 일치하지 않는 형태이다. 따라서 c 코드를 이용한 UDF(User Defined Function)를 만들어 반응모델을 구성하였다. 우선 FLUNET의 반응 모델을 부피반응모델(volumetric reaction model)의 층류 유한속도(laminar finite-rate) 화학반응을 한다고 지정하면 다음과 같은 형식으로 화학성분 j 의 전체 반응 소스 텀이 구해진다.

$$R_j = M_{w,j} \sum_{r=1}^{N_R} \hat{R}_{j,r} \quad (15)$$

여기서, R_j [kg j/ m³·s]는 총 반응수인 N_R 각각에서 생성되거나 소멸된 j성분의 속도 $\hat{R}_{j,r}$ [kg-mole j/m³·s]에 해당성분의 분자량 $M_{w,j}$ [kg j/kg-mole j]를 곱한 값을 모두 더해서 반응속도가 나오게 된다. 위와 같은 방식으로 반응에 대한 속도 $\hat{R}_{j,r}$ 를 UDF로 만들어서 컴파일하여 dll 파일을 만든 다음 풀이할 때 이를 링크시켜 주었다.

2-2-5. 수성가스전환반응 속도식 모델

본 연구에서 사용된 수성가스전환반응의 속도식 모델은 Langmuir-Hinshelwood 모델식과 Temkin 모델식으로서 그 표현은 다음과 같다.

Langmuir-Hinshelwood 모델은 하나의 CO분자와 하나의 H₂O분자를 포함하는 유효한 합성물의 형성으로 반응이 가역적으로 진행된다고 가정하였으며 속도식은 다음과 같이 표현된다[5].

$$r = \frac{k K_{CO} K_{H_2O} \left(p_{CO} p_{H_2O} - \frac{p_{CO_2} p_{H_2}}{K_{eq}} \right)}{\left(1 + K_{CO} p_{CO} + K_{H_2O} p_{H_2O} + K_{CO_2} p_{CO_2} \right)^2} \times \rho_{bulk} \frac{1}{60000} \quad (16)$$

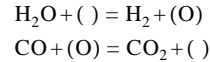
여기에 r 은 반응 속도[kg-mole/m³·s]이며, k 는 속도상수[g-mole/g-cat-min]이다. K_{CO} , K_{H_2O} , K_{CO_2} 는 각각 CO, H₂O, CO₂의 흡착평형상수이며, K_{eq} 는 평형상수를 나타낸다. p_{CO} , p_{H_2O} , p_{H_2} , p_{CO_2} 는 각 성분의 분압[Pa]이며, ρ_{bulk} 는 촉매층 벌크의 밀도[g-cat/cm³]이다.

Langmuir-Hinshelwood 속도식 모델 표현에서 사용된 파라미터값:

$$\begin{aligned} K_{eq} &= \exp(4577.8/T - 4.33) \\ k &= \exp(-29364/(1.987T) + 40.32/1.987) \\ K_{CO} &= \exp(3064/(1.987T) - 6.74/1.987) \\ K_{H_2O} &= \exp(-6216/(1.987T) + 12.77/1.987) \\ K_{CO_2} &= \exp(12542/(1.987T) - 18.45/1.987) \end{aligned}$$

여기서, T 는 절대온도[K]를 나타낸다.

Temkin 모델은 촉매 표면에서 산화와 환원이 번갈아서 진행됨을 가정하고 있으며 다음과 같은 반응기구를 가진다.



여기서 (O)는 촉매산화표면에서의 산소원자이며, ()는 산소원자의 제거에 따른 표면에서의 비어있는 활성점을 의미한다. 이 두 과정은 불균일한 것으로 추정하는 촉매표면에서 같은 속도로 진행된다고 보았으며 속도식은 다음과 같이 표현된다[1].

$$r = k \frac{p_{H_2O} p_{CO} - \frac{p_{H_2} p_{CO_2}}{K_{eq}}}{A p_{H_2O} + p_{CO_2}} \quad (17)$$

여기에 r 은 반응 속도[1/s]이다. k 는 속도상수값[1/atm·s]이며 K_{eq} 는 평형상수를 나타낸다. p_{CO} , p_{H_2O} , p_{CO_2} 는 각 성분의 분압[Pa]이다.

Temkin 속도식 모델 표현에서 사용된 파라미터값:

$$\begin{aligned} K_{eq} &= \exp(4577.8/T - 4.33) \\ k &= 6 \times 10^{11} \exp(-26800/(1.987T)) \\ A &= 2.5 \times 10^9 \exp(-21500/(1.987T)) \end{aligned}$$

여기서 T 는 절대온도(K)를 나타낸다.

2-3. 경계조건 및 매개변수 설정(boundary condition & parameter set)

경계조건들은 모두 모사 경우들에 대한 조건들과 동일하게 입력되었다. 운전온도 범위는 595-800[K]이고, 압력범위는 절대압력으로 1-10 [atm], 반응영역(Lumen area)에서의 Time factor범위는 4,140-15,450[g-cat-min/g-mole CO], 투과측 이송영역(Sweep area)에서의 유량유속범위는 0-436[ml/min]으로 하였다. 그리고 사용된 모사조성조건은 건조성으로 CO 32%, CO₂ 12%, H₂ 4%, N₂ 52%이며, H₂O/CO비율은 1.1이다. 그리고 본 모사에 사용된 조건 및 매개변수는 다음과 같다.

- ▶ 사용된 촉매의 양: $m_{cat} = 9.64$ [g-cat]
- ▶ 촉매밀도: $\rho_{cat} = 2.4$ [g/cm³]
- ▶ 팔라듐-은 멤브레인 박막 두께: $I = 75$ [μm]
- ▶ 투과도: $Pe = 2.95 \times 10^{-4} \exp(-5833.5/T)$ [mol·m/m²·s·Pa^{0.5}]

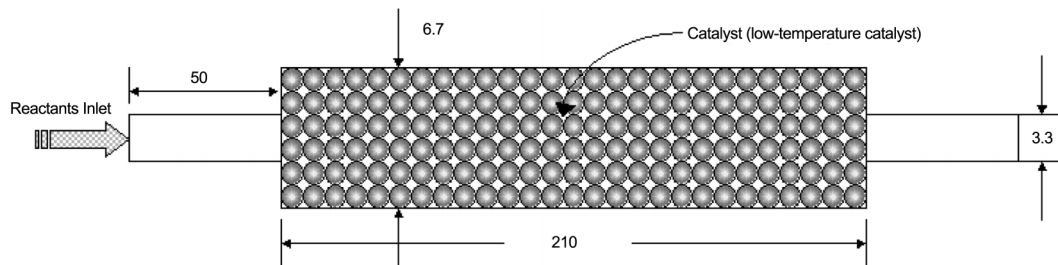


Fig. 4. Schematic of the catalytic reactor analyzed.

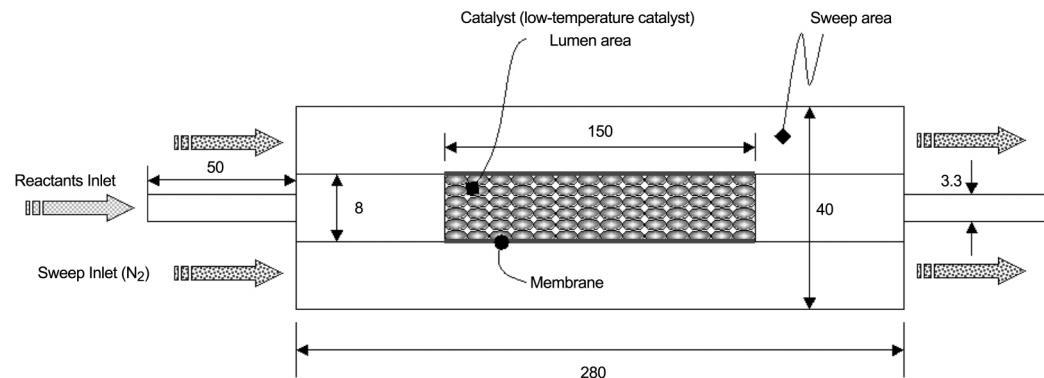


Fig. 5. Schematic of the catalytic membrane reactor analyzed.

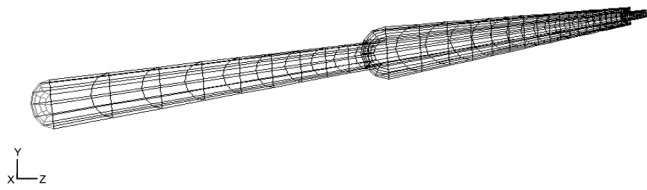


Fig. 6. Mesh generated for the catalytic reactor.

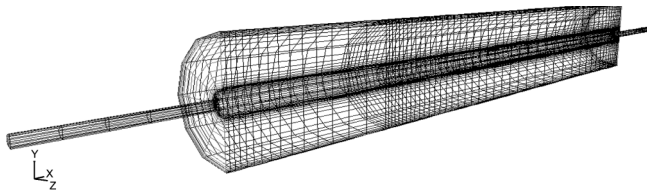


Fig. 7. Mesh generated for the catalytic membrane reactor.

그리고 각 성분들에서의 온도와 압력변화에 따른 다중확산계수는 Fuller식을 이용하여 구했다[11].

2.4. 전처리 작업(pre-processing)

본 연구에서의 전처리기(pre-processor)로서 Gambit 2.0.4를 사용하였다. 문헌[5]의 실험에서 사용된 실제 반응기 치수(촉매 반응기; Fig. 4, 촉매 멤브레인 반응기; Fig. 5)와 같이 3차원 격자를 생성시켰다(촉매 반응기; Fig. 6, 촉매 멤브레인 반응기; Fig. 7).

촉매반응기와 촉매 멤브레인 반응기의 격자 제작시 육면체타입의 부피요소를 사용하여 각각 1,560개의 셀과 11,040개의 셀을 만들어 구성하였다. 유체흐름 방향에 평행인 벽(wall) 부분과 반응이 급격하게 일어나는 촉매 시작 부분에, 역흐름(back flow)이 발생되어 해가 발산되기 쉬우므로, 격자 밀도를 높여 수렴이 잘 될 수 있도록 했다.

2.5. 수치기법(solver: FLUENT)

CFD 풀이는 FLUENT 6.0.12를 이용하였다[12]. FLUENT에서 사용된 수치기법은 유체에 대해 비압축성으로 가정했으며, 운동량, 질량, 에너지, 성분, 난류식에 대한 순차풀이를 기본으로 하는 분리된 음해 풀이자(Segregated implicit solver)를 사용하였다. 그 절차는 Fig. 8과 같다. 수치적 이산화, 압력속도에 대해서는 SIMPLE method를, 운동량, 난류운동에너지, 난류소산율 및 화학종들에 대해서는 First order upwind

method를 사용했다. 해의 수렴을 쉽게 해 주기 위해 Under-relaxation rate을 0.65-1.00까지의 범위의 값으로 조절했다. 그리고 난류모형은 2식 표준 k-ε모형을 이용하였다.

촉매 멤브레인 반응기에서 멤브레인 투과 모델을 고려하기 위해 User-defined initialization, User-defined Adjust, U-V-W-Momentum, Mass Conservation, Species부분에 UDF를 입력했으며 또한 반응모델에 대해서도 UDF를 입력하여 고려했다.

2.6. 동적평형(dynamic equilibrium)

고정층 촉매 반응기에 멤브레인을 사용하는 경우 반응온도, 반응압력, 멤브레인 두께 변화 등에 따라 투과속도가 변하게 되며 이에 반응평형이 변화하게 된다. 이러한 관계는 다음과 같은 함수관계를 갖게 되며 동적평형전환율로서 표현한다.

$$X_{eq, Dyn} = f(T, P, F_{Sweep}, F_{Sweep, Direction}, I)$$

여기서 T는 반응온도 [K]이고, P는 반응압력 [Pa]이며, F_{Sweep} 은 Sweep 측의 유량유속 [ml/min]이다. 그리고 $F_{Sweep, Direction}$ 은 Sweep 영역의 흐름방향(병류 또는 향류)을, I는 멤브레인의 두께 [m]를 가리킨다. 이와 같은 동적평형전환율을 변화시키는 인자들은 $P_{H_2, Reten}$ (공급측의 수소분압 [Pa])분포와 $P_{H_2, Perm}$ (투과측의 수소분압 [Pa])분포를 변화시켜 동적평형전환율을 변화시킨다. 동적평형전환율을 얻기 위한 모사조건은 다음과 같다.

- 멤브레인을 통해 투과되는 수소투과속도는 공급측과 투과측에서의 수소분압에 대한 제곱근 차에 비례하는 Sievert의 법칙과 온도에는 지수적인 의존관계를 갖는 Arrhenius의 법칙을 따른다.

- 반응기의 길이는 무한대이다.

- 수소투과로 인해 변화하는 흐름 조성에 대한 평형은 조성변화상태에 대한 열역학적 반응 평형상태로 바뀌며, 그 평형관계는, 병류일 경우, 공급영역과 투과이송영역의 수소분압이 동일해지는 상태인 투과평형에 도달될 때까지이며, 향류일 경우, 수소가 완전히 없어지는 상태까지이다.

- 멤브레인 반응기는 등온이다.

- 평형상수는 반응기를 따라서 모두 같은 값을 갖는 상수이다.

위와 같은 조건으로 HYSYS를 이용하여 동적평형전환율을 구하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 촉매 반응 해석

수성가스전환반응에 대한 반응 속도식인 L-H(Langmuir-Hinshelwood) 모델식과 Temkin 모델식에 대해 3차원적으로 고정층 반응기를 모사했다. 그 결과, 문헌치[5]와 본 연구에서 수행한 모사결과와 같은 경향을 보였다.

Fig. 9에서 보는 바와 같이 문헌치[5](simul. Data(A. Criscuoli))와 본 연구의 3차원적 CFD 모사결과(simul-1(L-H: FLUENT))와는 어느 정도

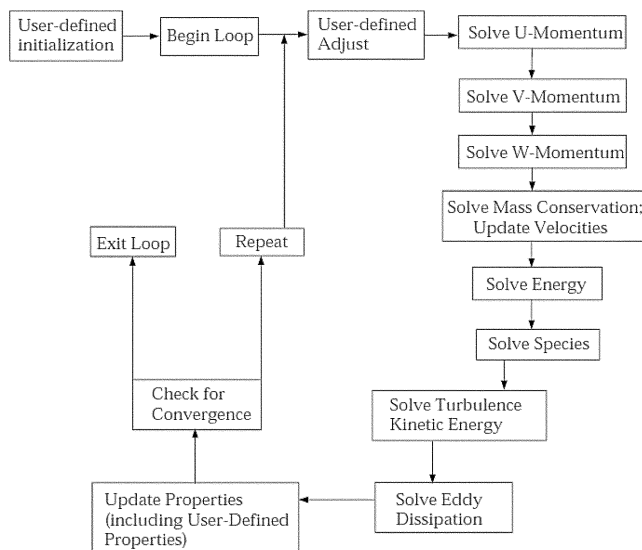


Fig. 8. Solution procedure of the Segregated Solve.

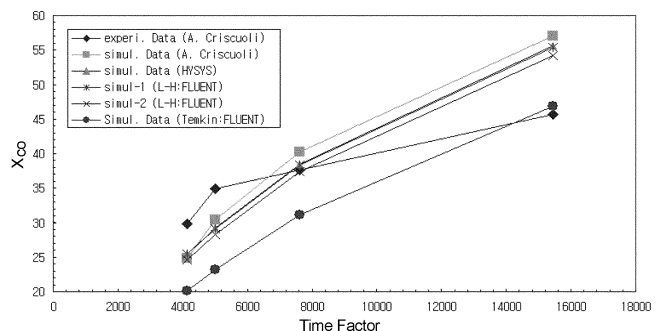


Fig. 9. CO conversion versus time factor for the reaction test (T=595 K, P=1 atm).

Table 1. Simulation results (CO conversion) for the reaction test (T=595 K, P=1 atm)

Time factor	Experi. Data (A. Criscuoli)	Simul. Data (A. Criscuoli)	Simul-1 (L-H:FLUENT)	Simul. Data (HYSYS)	Simul-2 (L-H:FLUENT)	Simul. Data (Temkin:FLUENT)
4,140	29.80	24.90	25.45	25.48	24.65	20.06
5,000	34.90	30.40	29.15	29.21	28.28	23.19
7,610	37.60	40.20	38.37	38.50	37.37	31.18
15,450	45.70	57.10	55.35	55.60	54.25	46.83

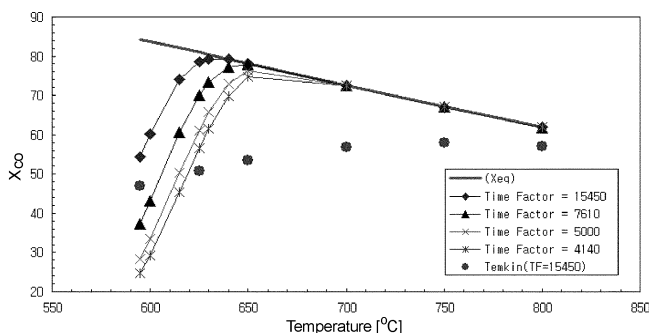
차이가 있음을 알 수 있다. 이러한 차이는 수치계산시 오차로 볼 수 있으며 이를 증명하기 위해 HYSYS를 이용한 1차원적인 모사에서 정도 (precision)를 10^{-6} 으로 하여 풀었다. 그 결과 HYSYS를 이용한 풀이 결과(simul. Data (HYSYS))와 본 연구의 모사결과(simul-1(L-H:FLUENT); precision= 10^{-9} - 10^{-12})가 일치한 값을 보였다(Table 1). 그리고 이러한 모사결과는 L-H 모델식에 대해서 모사한 결과이며 문헌치의 모사결과에 합당하게 모사됨을 알 수 있다. 반면 Temkin을 이용한 모사결과는 L-H에 비해서 훨씬 낮은 전하율값을 보였다.

그리고 HYSYS 및 FLUENT를 이용해서 1차적으로 모사한 결과는 둘 모두 다중성분화산계수와 같은 물성치를 고려해주지 않은 모사 결과이다. 이러한 모사결과는 실제의 유체흐름이 있는 반응에서 큰 오차를 가져올 수 있다. 따라서 물성치를 고려한 상태에서 FLUENT를 이용해 모사했다[11]. 모사 결과는 Fig. 9의 simul-2(L-H:FLUENT)와 같으며 물성치를 고려해 주지 않은 경우에 비해 대략 1.1%의 전하율이 더 낮게 나왔다.

문헌[5]에서는 최적의 반응온도조건을 구할 때 최적 time factor인 15,450[g-cat·min/g-mole CO]에서 온도변화에 따른 실험한 결과, 595[K]에서 최대 전하율을 얻었다고 밝혔다. 즉, 실험에서 595[K]전으로, 온도 증가에 따라 반응속도가 증가하고 이에 반응전하율이 상승하였으며, 595[K] 이후로는, 온도증가에 따라 역수성가스전환반응이 발생하여 반응전하율이 감소함을 보였다. 이에 본 연구에서는 이와 동일한 방법으로 최대 전하율을 갖는 온도를 찾기 위해 온도변화에 따른 CO 전하율 변화를 알아보았다. 반응 속도식으로 L-H 모델식을 이용했으며 그 결과는 Fig. 10과 같다.

Fig. 10의 결과를 보면 time factor가 15,450일 때, 그리고 630[K] 부근에서 가장 높은 전하율을 가짐을 알 수 있다. 이러한 결과는 CO의 유속감소로 인한 체류시간의 증가에 기인한 것이다. 반면에 time factor가 낮은 경우에는 CO 유량유속이 빨라지게 되어 체류시간이 작게 되기 때문에 CO 전하율이 작게 나오게 되는 것이다. 그리고 time factor가 15,450인 경우 640[K]이상 올리게 되면 역수성가스전환반응이 일어나게 되어 도리어 전하율이 감소함을 알 수 있다. 결론적으로, 문헌[5]에서 제안한 595[K]보다는 더 높은 630[K]에서 최적반응온도조건을 도출 하였다.

위와 같은 결과는 다음과 같은 이유에서 차이를 가짐을 확인할 수 있다. 그 첫 번째 이유는 온도제어를 위한 센서 위치이다. 그리고 두 번째

**Fig. 10. CO conversion versus temperature plot for the optimal temperature point (P=1 atm).**

이유는 본 수성가스전환 반응이 발열반응임에도 불구하고 등온조건이라고 가정하여 실험한 결과이다. 이러한 사실들은 공동논문저자인 Basile 등 [4]의 연구 논문에서 밝혔다. 그는 Criscuoli 등 [5]이 연구한 실험장치와 동일한 실험 장치이자, 자신이 연구한 실험 장치이기도 한 장치 설명에서 “촉매 멤브레인 반응기의 온도제어용 온도센서를 투과측 이송 영역에 존재하는 멤브레인 표면에 위치시켰고, 이 온도가 가리키는 값을 촉매가 들어있는 반응기 내부 온도라고 가정했다”라고 밝혔다. 따라서 수성가스전환반응이 발열반응인 것을 감안하면 온도센서위치에 따라 반응기 내부의 실제 온도는 투과이송영역에 존재하는 멤브레인 표면의 온도와 결코 동일할 수 없음을 알 수 있다[13].

3-3. 촉매 멤브레인 반응 해석

촉매반응기 모사에서 도출된 최적온전조건인 $T = 630[K]$, $P_{Lumen} = 1[atm]$, $P_{Sweep} = 1[atm]$ 을 촉매 멤브레인 반응기 모사에 적용시켰다. 여기에 문헌[5]에서 사용된 동일한 투과측 이송가스(N_2) 유량유속 ($F_{sweep} = 43.6[ml/min]$)을 주고 모사했으며 그 결과는 Fig. 11과 같다.

Fig. 11의 결과는 대략 10,000근처의 time Factor[g-cat·min/g-mole CO]에서 5%정도의 전하율 향상과 평형전하율을 극복하기 시작함을 보여 준다. 또한 time factor가 15,450인 최적온전조건인 경우, 멤브레인의 효력은 더욱 발휘하여 약 7%가량의 전하율 향상을 가져왔다.

이 결과를 문헌[5]에서 실험하고 모사한 결과와 비교 분석해 보자.

Fig. 12와 Table 2에서 보는 바와 같이 낮은 time factor에선, 문헌에

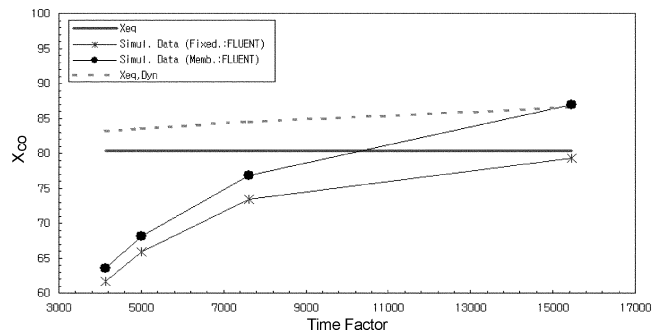
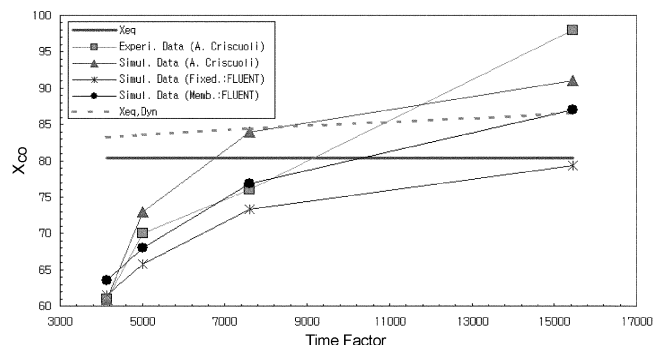
**Fig. 11. Effect of membrane on the catalytic membrane reactor (T=630 K, P=1 atm, co-current, $F_{sweep}=43.6$ ml/min).****Fig. 12. Comparisons of the simulated CO conversions and literature values.**

Table 2. Simulation results (CO conversion) for the reaction test (T=630 K, P=1 atm)

Time factor	X_{eq}	$X_{eq,Dyn}$	Experi. Data (A. Criscuoli)	Simul. Data (A. Criscuoli)				Simul. Data (Memb.: FLUENT)				Simul. Data (Fixed.: FLUENT)
				X_{CO}	Error (%)	Aver. Error 1 (%)	Aver. Error 2 (%)	X_{CO}	Error (%)	Aver. Error 1 (%)	Aver. Error 2 (%)	
4,140	80.39	83.22	61.00	61.00	0.00			63.49	4.08			61.59
5,000		83.55	70.00	73.00	4.29	5.49	4.94	68.06	2.77	4.81	2.66	65.84
7,610		84.47	76.00	84.00	10.53			76.85	1.12			73.37
15,450		86.60	98.00	91.00	7.14			86.97	11.26			79.30

서 사용된 모사값보다 본 연구에서 모사한 결과가 더욱 잘 맞는 것을 알 수 있다. 그리고 time factor가 15,450인 경우 CO 전화율이 실험에서는 96%를 넘었는데 모사결과는 어떠하든지 90%를 넘지 못하는 것을 확인할 수 있다. 이러한 이유는 발열반응 및 온도제어 센서위치오차와 더불어 반응속도식 계수오차로 볼 수 있다. 본 연구에서 사용된 반응속도식인 L-H모델은 본 연구의 비교대상 문헌인 Criscuoli 등 [5]에서 실험한 촉매에 대해서 도출된 반응속도식이 아니라 기존 문헌[5]에서 가져온 반응속도식이기 때문이다. 이로 인해 온도 분포가 생기는 촉매 멤브레인 반응기에서 반응온도 오차는 온도변화에 따른 멤브레인의 특성과 반응속도가 그 주요한 역할을 한 것으로 풀이된다. 이러한 근거는 멤브레인의 투과속도식(2-2)과 반응속도상수 k 에서 온도에 관해 모두 지수적인 관계가 있음을 통해 알 수 있다.

그리고 Fig. 12에서 흥미로운 사실은 time factor가 15,450일 때 동적 평형전화율 결과($K_{eq,Dyn} = 86.6\%$)가 CFD를 이용하여 풀이한 모사결과($X_{co} = 87.0\%$)보다 더 작게 나왔다는 점이다. 이러한 사실은 동적평형전화율의 풀이자(HYSYS)가 반응방향에 대해 모두 동일한 농도를 갖는 1차원으로 하여 풀이되는 반면 CFD 풀이에선, 투과된 수소가 멤브레인을 떠나는 투과측 이송유체에 실려서 투과측 이송 유체의 유체특성(난류, 층류, 물질확산 등)이 고려되어 풀이되었기에 동적평형전화율을 넘는 결과를 가져온 것이다. 이러한 특성은 Fig. 20의 촉매 멤브레인 반응기에서의 수소분압분포에 관한 윤곽(contour)을 통해서 확인된다.

다음은 촉매 멤브레인 반응기에서 전화율에 영향을 줄 수 있는 변수 즉, 동적평형을 변화시킬 수 있는 변수인 온도, 압력, 투과이송가스 유량유속 및 흐름방향 그리고 멤브레인 두께의 변화에 따른 반응전화율에 대해 모사해보고 이에 대해 해석했다.

3-3-1. 반응온도 변화에 따른 영향

본 모사의 목적은 촉매 멤브레인 반응기에서 반응온도 변화(595K-800[K])에 따른 CO 전화율이 어떻게 변화되는지 알아보고, 밀도, 열용량, 열전도도, 점도, 다중성분질량확산계수와 같은 물성치를 고려한 경우와 그렇지 않은 경우에서의 모사결과를 비교·해석하는 것이다. 그 결과는 Fig. 13과 같다.

Fig. 13에서 보는 바와 같이 온도변화에 따른 전화율은 time factor가 가장 높은 15,450에서, 그리고 온도범위는 630-650[K]지점에서 가장 높은 전화율을 가짐을 보여준다. 이는 수성가스전환 촉매 반응기에서 최적온도로 도출된 630[K](Fig. 10)과 멤브레인을 씌웠을 때의 최적 운전 온도조건 결과가 큰 차이가 없음을 멤브레인 반응기의 최적운전 time factor(= 15,450)에서의 가장 높은 전화율을 가지는 운전온도범위(630-650[K])에서의 전화율 변화가 1[%]를 넘지 않음을 통해 알 수 있다.

그리고 최적의 유량유속에 해당되는 time factor가 15,450인 경우뿐만 아니라 유량유속이 더 큰 경우인 7,610에서도 640[K] 근처에서 열역학적 평형전화율을 극복함을 보여주었다.

다중성분확산계수와 같은 물성치를 고려하지 않은 경우($T_f=15,450$ (simul-1), $T_f=7,610$ (simul-1))와 고려한 경우($T_f=15,450$ (simul-2), $T_f=7,610$ (simul-2))를 보면, 물성치를 고려하지 않은 경우에서의 반응 전화율이 고려한 경우보다 과도하게 올라간 것을 알 수 있다. 이러한 현상은 밀도, 열용량, 열전도도, 점도, 다중성분질량확산계수값들을 운전조건에 따라

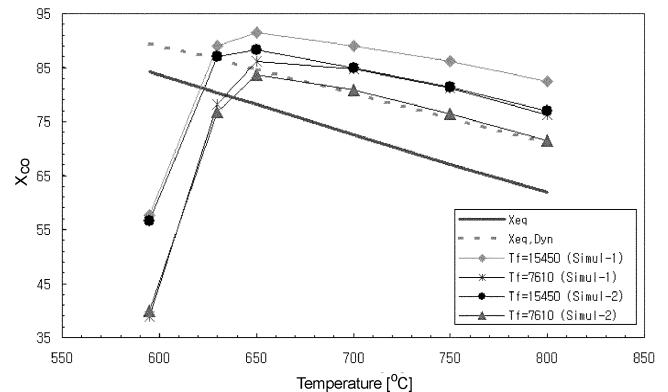


Fig. 13. Effect of lumen temperature (T=630 K, P=1 atm, co-current, $F_{sweep}=43.6$ ml/min).

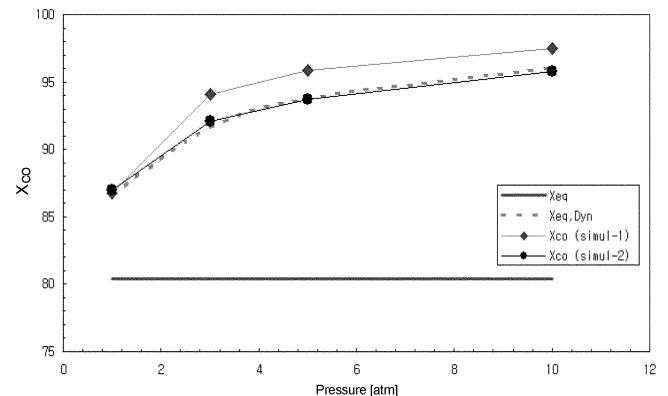


Fig. 14. Effect of pressure in lumen area (T=630 K, P=1 atm, co-current, $F_{sweep}=43.6$ ml/min).

현실적으로 고려해 준 이유이다.

3-3-2. 반응압력 변화에 따른 영향

본 모사의 목적은 반응압력변화(1-10[atm])에 따른 CO 전화율이 어떻게 변화되는지 알아보고 다중성분확산계수와 같은 물성치를 고려한 경우와 그렇지 않은 경우에서의 모사결과를 비교·해석하는 것이다. 그 결과는 Fig. 14와 같다.

반응기 내부 압력증가에 따른 CO 전화율은 10기압에서 95.76%까지 증가되었다. 여기서 투과이송영역의 출구압력을 항상 대기압으로 일정하게 유지시켰다. 본 모사에서 알 수 있는 것은 반응압력이 증가하면 할수록 반응영역의 수소분압은 증가되고, 이에 의한 투과 기력인 Sievert 분압차가 증가하여 수소투과량이 증가된다. 이로 말미암아 생성물 선호측으로 반응을 더욱 진행시켜 반응 전화율을 상승시키는 것이다.

다중성분확산계수와 같은 물성치를 고려하지 않은 경우(X_{co} (simul-1))와 고려한 경우(X_{co} (simul-2))를 보면 물성치를 고려하지 않은 경우에서의 전화율이 그러한 경우보다 과도하게 반응전화율이 올라간 것을 알 수 있다. 이러한 차이에 관한 내용은 반응온도 변화에 따른 촉매 멤브레인 반응기의 모사결과에서 설명한 바와 같다.

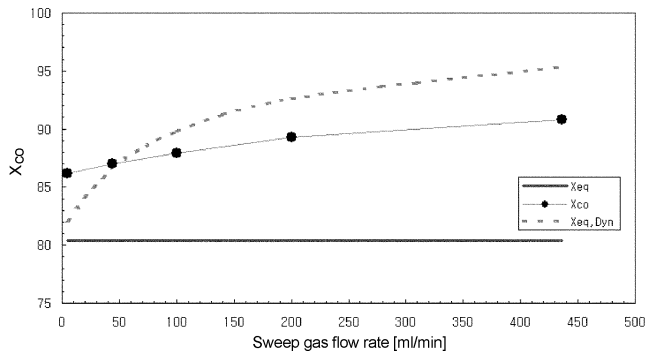


Fig. 15. Effect of sweep gas flow rate (Time factor=15,450, T=630 K, P=1 atm, co-current, $F_{sweep}=43.6$ ml/min).

3-3-3. 투과측 이송가스 유량유속 변화에 따른 영향

본 모사의 목적은 투과측 이송 영역에서 수소를 이송시키는 N_2 가스의 유량유속변화에 따른 CO 전화율이 어떻게 변화되는지를 알아보는 것이다. 그 결과는 Fig. 15와 같다.

모사결과에서 알 수 있듯이 투과측 이송 가스의 유량유속이 증가하면 할수록 반응전화를 또한 증가한다. 이는 투과측 이송 가스의 유량유속이 증가함에 따라 수소를 투과측 이송 영역에서 이송 및 확산시키는 속도를 증가시키고, 이에 따라 투과측의 수소분압을 감소시킨다. 이에 공급측의 수소분압차를 증가시켜 수소투과 기력을 증가시켰기 때문이다. 이는 곧 반응기 내부의 전화를 상승이라는 결과를 가져온다. 기본 투과측 이송가스 유량유속을 43.6[ml/min](X_{co}=89.04%)에서 10배로 증가시킨 436[ml/min](X_{co}=91.85)에서 대략 2.8%의 전화를 상승을 가져왔다.

3-3-4. 투과측 이송가스 흐름방향 변화에 따른 영향

본 모사의 목적은 투과측 이송가스의 흐름방향에 따른 CO 전화율이 어떻게 변화되는지를 알아보고 그 유량유속이 증가되었을 때 미치는 영향에 대해서 알아보는 것이다. 그 결과는 Fig. 16과 같다.

투과측 이송가스의 흐름방향은 일반적으로 병류와 향류로 나뉜다. 본 연구에서는 병류(co-current: 43.6[ml/min])로 투과측 이송 가스를 흘려주었을 때와 향류(counter-current: 43.6[ml/min] & 436[ml/min])로 흘려주었을 때 각 온도에 따른 반응전화를 모사하였다.

Fig. 16에서 보는 바와 같이 병류일 때 보다 향류에서의 반응전화율이 더 높으며 온도가 700[K] 향류이고, 투과이송기체 유속이 436[ml/min]일 때, CO 전화율이 99.94%에 다다름을 알 수 있다. 완전한 100% 전화율은 완전한 H_2 의 제거 없이는 이루어지지 않는다. 그런데 병류에서의 수소제거는 공급측과 투과측의 수소분압이 동일해 질 때까지 멤브레인을 통해 이루어지게 되므로 완전한 전화율(100%)은 획득하기 어렵다. 반면, 향류흐름인 경우 이론적인 동적평형전화율은 100%이며, 이러한 기조로 향류에서 투과이송기체의 유량유속에 따라 완전전화율을 획득 가능하다.

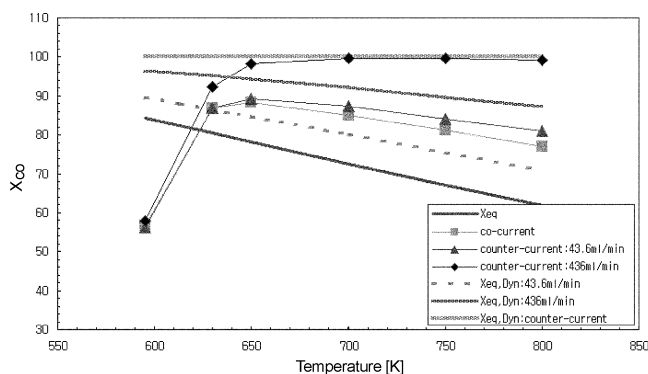


Fig. 16. Effect of sweep gas flow direction and flow rate (Time factor =15,450, P=1 atm).

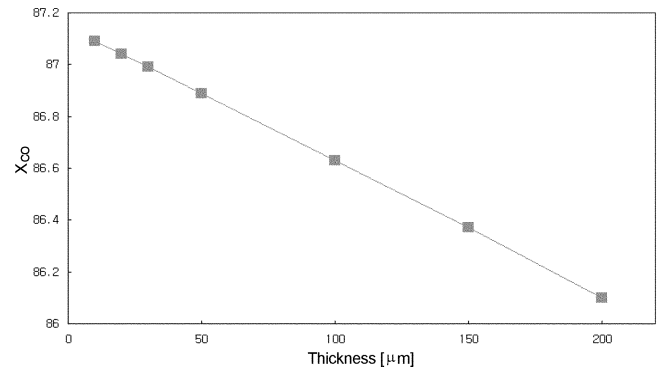


Fig. 17. Effect of the varying thickness of Pd-Ag membrane foil to the CO conversion (Time factor=15,450, T=630, P=1 atm, co-current, $F_{sweep}=43.6$ ml/min).

그리고 투과이송기체 흐름을 향류로 하여 유량을 조절하면, 병류흐름에서보다 넓은 범위로 전화율을 조절 가능하다는 것을 알 수 있다.

3-3-5. 멤브레인 두께 변화에 따른 영향

본 모사의 목적은 멤브레인의 두께 변화에 따른 CO 전화율이 어떻게 변화되는지를 알아보는 것이다. 그 결과는 Fig. 17과 같다.

Fig. 17에서 보는 바와 같이 멤브레인의 두께가 증가함에 따라 CO 전화율이 1차적으로 감소하는 것을 볼 수 있다. 그리고 멤브레인을 아무리 줄인다 할지라도 멤브레인 두께 변화에 따른 전화율은 한정적임(X_{co}=87.2%이하)을 알 수 있다. 즉, 아무리 얇은 멤브레인을 사용한다고 하여도 본 연구에서 사용되는 운전조건에서의 전화를 상승에 한계점을 가지고 있음을 말한다.

이러한 근거는 Ward[10]에서도 찾아볼 수 있다. Ward[10]는 표면과학적으로 팔라듐 멤브레인에서의 수소투과거동을 모델링하였으며, 확산을 속 플럭스곡선(diffusion-limited flux curve)을 서로 다른 두께의 팔라듐 멤브레인에 대해서 계산하여 보고 문헌치와 비교하였다. 그 결과, 문헌에서 두께 변화에 따른 멤브레인의 투과 플럭스는 제안된 모델과 일치하였으며, 그 투과속도한계는 탈착에 필요한 활성화 에너지(E_d)에 따름을 보여주었다. 즉, E_d 가 증가하면 할수록 고정된 온도에 따른 수소 확산 플럭스가 멤브레인 한계두께 이하에서는 변함없이 일정하였다.

3-3-6. 멤브레인 표면의 수소분압

CFD의 장점은 반응영역 내부에서 일어나는 특성 값들에 대한 분포를 통해 최적설계에서 활용할 수 있다는 점이다. 그래서 본 절에서는 공급측 멤브레인 표면과 투과측 멤브레인 표면에서의 수소 분압 분포를 반응기 길이에 대해서 도시하였으며, 수소 분압분포의 형태를 통한 최적 설계과정을 고찰해 보았다.

Fig. 18은 각 반응기 길이에서의 수소분압을 해당 위치에서의 각 셀

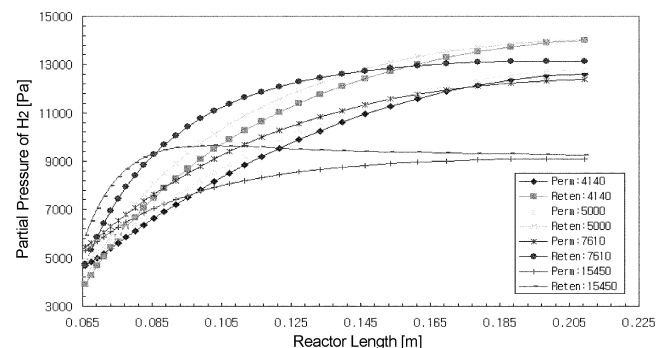


Fig. 18. Hydrogen partial pressures on two surfaces of the membrane (Time factor=15,450, T=630 K, P=1 atm, co-current, $F_{sweep}=43.6$ ml/min).

들의 평균 분압으로 나타난 것이다. 이로부터 알 수 있는 사실은 반응 체류시간이 긴 time factor인 15,450에서 반응 체류시간이 짧은 time factor들에서보다 반응기 길이에 방향으로 수소감소 경향이 두드러진다는 점이다. 그리고 체류시간이 길수록 투과측과 공급측의 멤브레인 표면에서의 반응흐름방향에 대해 수소분압이 같아지며 일정해지는 것을 확인할 수 있다.

이러한 결과를 통해 반응전환율을 높일 수 있는 최적설계과정은 다음과 같다.

처리하고자 하는 CO양이 정해지고 이를 촉매 멤브레인 반응기의 길이에 따라서 모사하면 각 길이에 따른 CO의 반응 체류시간이 결정된다. 이때 투과측과 공급측 멤브레인 표면에서의 수소분압분포가 같아지고 일정해지는 지점을 반응기 촉매층전 최적부피로 잡으면, 해당 조성과 촉매에 대해서 최적 time factor를 구할 수 있다. 하지만 이 결과는 결정된 반응기 최적 길이에 처리되는 CO유량 한 최적 지점만을 의미할 뿐이다. 촉매의 길이방향에 따른 압력강하와 같은 유체역학적인 현상으로 인한 오차로 인해 스케일-업(scale-up)을 하는 경우 해당 최적 time factor를 사용하면 문제를 발생시킬 여지가 있다. 따라서 스케일-업된 상태에서 유체역학적인 특성을 온도, 압력, 투과측 이송가스 유량유속 및 흐름방향, 멤브레인 두께 및 이때 견딜 수 있는 온도 및 압력과 같은 반응기 설계제한사항에 맞추어 time factor와 반응기 길이에 대해서 모사하여 구하면 된다.

Fig. 19는 반응기의 길이에 대해 Sievert 법칙을 이용한 기력분포를 각 time factor에 대해 나타낸 것이다. 이 결과에서 흥미로운 사실은 time factor에 있어 반응을 하는데 충분한 체류시간을 갖지 않는, 즉 CO 유

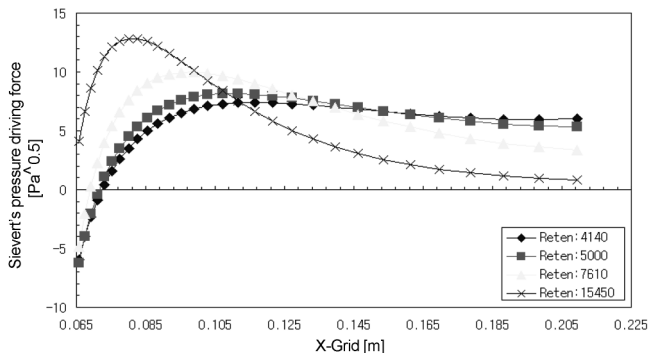


Fig. 19. Sievert's pressure driving force on the catalytic membrane reactor (Time factor=15,450, T=630 K, P=1 atm, co-current, $F_{sweep}=43.6$ ml/min).

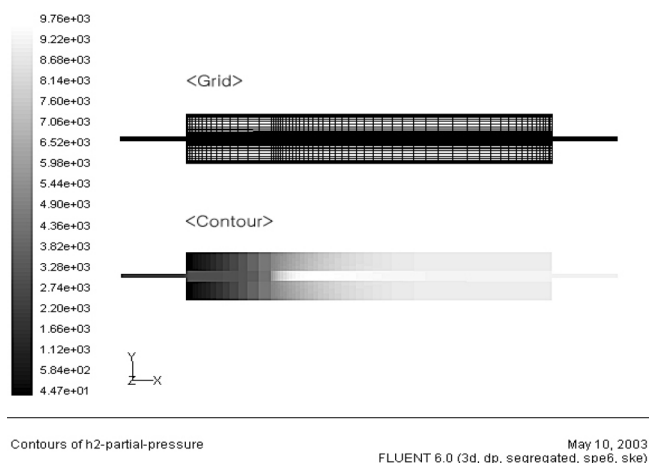


Fig. 20. Contour of H_2 partial pressure (Time factor=15,450, T=630 K, P=1 atm, co-current, $F_{sweep}=43.6$ ml/min).

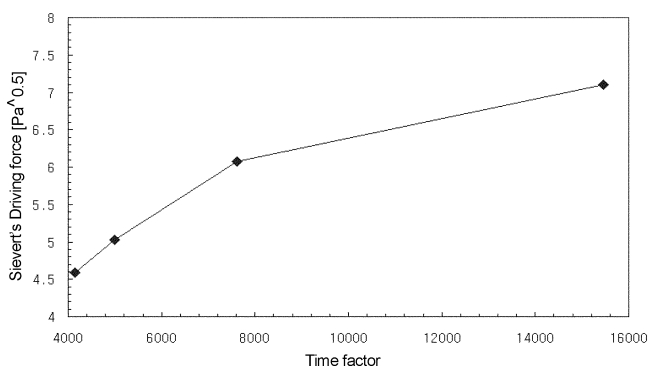


Fig. 21. Mean values of Sievert's pressure driving force on the catalytic membrane reactor (T=630 K, P=1 atm, co-current, $F_{sweep}=43.6$ ml/min).

속이 빠른 경우, 반응이 시작되는 부근에서 역투과현상이 생긴다는 점이다. 이는 CO 유속이 빠를수록 반응이 활발하게 일으키는 영역이 흐름방향으로 멀어지고 투과이송영역에서의 수소분압이 촉매가 시작되는 부분에서 반응영역보다 높아졌기 때문이다(Fig. 20참조).

그리고 Fig. 21은 Sievert 법칙을 이용한 모든 셀들의 평균 기력(driving force)을 각 time factor에 대해서 나타내었다. 여기서 알 수 있는 점은 체류시간 분포가 증가할수록 보다 높은 수소투과 기력을 얻을 수 있다는 것을 보여준다.

4. 결 론

CFD(computational fluid dynamics)기술을 이용한 반응기 모사는 반응기에서 유체역학적 문제를 해결해야 하는 경우와 미지의 반응기에 최적설계차원에서 고려하여야 하는 경우 유용하게 사용된다. 특히 모사 후에 나타나는 물리 화학적 특성 값들에 대한 분포는 일반 사용자로 하여금 그 이해 수준을 높여 줄 수 있는 정보 제공자로서 중요한 역할을 한다. 그리고 CFD 모사는 시스템의 복잡도가 증가할수록 정밀도 측면에서 1, 2차원적 ODE보다 더욱 좋은 결과를 제공해 준다.

따라서 본 연구에서는 현재 상용화를 위한 연구가 진행 중에 있는 수소 제조공정인 수성가스전환 고정층 촉매 멤브레인 반응기를 CFD 기법을 이용하여 해석하였다. 수성가스전환반응 속도식들을 조사하여 모사한 결과, L-H(Langmuir-Hinshelwood) 모델 표현식이 가장 좋은 결과를 보여 주었고, 이를 이용하여 630[K]이라는 최적온도 운전조건을 얻었다. 그리고 수소 선택적 투과 멤브레인에 대한 CFD 모사모듈을 개발하여 촉매 멤브레인 반응기에 대해 모사하고 문헌치와 비교, 분석했다.

촉매 멤브레인 반응기에서 화학평형을 변화시킬 수 있는 원인으로 멤브레인 투과도를 들 수 있다. 따라서 이 투과도에 영향을 주는 변수들인 온도, 압력, 투과이송영역 가스 유량유속 및 흐름방향 그리고 멤브레인 두께에 변화를 주어 시스템을 해석했다. 이러한 해석에 기초하여 수성가스전환 촉매 멤브레인 반응기에 대한 최적반응기 설계는 온도, 압력, 투과측 이송가스 유량유속 및 흐름방향, 멤브레인 두께 및 이때 견딜 수 있는 온도 및 압력과 같은 반응기 설계제한사항에 맞추어 time factor와 반응기 길이에 대해 모사하여 얻을 수 있다.

본 연구 결과를 토대로 고정된 반응기 길이에서의 최적운전조건을 살펴본 바 있으며 그 결과는 다음과 같다. time factor는 15,450[g-cat·min/g-mole CO], 반응온도는 630[K], 운전압력은 $P_{lumen}=3[atm]$, $P_{sweep}=1[atm]$, 투과측 이송가스 흐름방향은 향류, 투과측 이송가스 유량유속은 43.6[ml/min] 그리고 멤브레인 두께는 75[μm]인 경우 CO 전환율은 92.06%이었으며, 열역학적 평형전환율($X_{eq}=80.39\%$)에 비해 14.5% 향상을 가져왔다.

본 연구는 실제 공장규모의 반응 시스템에 대한 매크로 레벨에서의 모사기와 상호 협력하여 반응시스템의 최적운전조건, 최적설계 그리고 최적제어설계를 도출할 수 있는 자료를 제공하며, 산업현장에서 발생하는 반응기사고와 같은 문제를 미연에 방지하고, 발생시 원인조사를 하는 안전성 해석에 응용될 수 있으리라 기대한다.

향후연구로서, 본 연구는 등온반응 시스템으로 가정하고 모사되었다. 하지만 실제 공정은 고정층 촉매 멤브레인 반응기의 등온유지를 위한 제어시스템이 들어가 있는 비등온 반응 시스템이다. 즉, 온도제어를 위한 온도센서 위치에 따른 반응기 내부 온도분포가 기하형태의 고정층 촉매 멤브레인 반응기에 입체적으로 발생하게 된다. 이러한 이유로 실제 반응기의 온도센서 위치가 고려된 온도제어 모델이 도입된 상태에서의 모사인 경우 보다 정확하고 신뢰성 있는 결과를 얻을 수 있으리라 사료된다.

감 사

본 연구는 교육인적자원부의 Brain Korea 21의 지원에 의한 것입니다.

참고문헌

1. Newsome, D. S. and Kellog, P., "The Water-Gas Shift Reaction," *Cata. Rev. Sci. Eng.*, **21**(2), 275-318(1980).
2. Itoh, N., Shindo, Y., Haraya, K., Obata, K., Hakuta, T. and Yoshitome, H., "Simulation of a Reaction Accompanied by Separation," *Int. Chem. Eng.*, **25**, 13(1985).
3. Violante, V., Basile, A. and Drioli, E., "Composite Catalytic Membrane Reactor Analysis for the Water Gas shift Reaction in the Tritium Fusion Fuel Cycle," *Fusion Eng. Design*, **30**, 217-223(1995).
4. Basile, A., Chiappetta, G., Tosti, S. and Violante, V., "Experimental and Simulation of Both Pd and Pd/Ag for a Water Gas Shift Membrane Reactor," *Separation and Purification Technology*, **25**, 549-571 (2001).
5. Criscuoli, A., Basile, A. and Drioli, E., "An Analysis of the Performance of Membrane Reactors for the Water-gas shift Reaction using Gas feed Mixtures," *Catalysis Today*, **56**, 53-64(2000).
6. Dutta, S., Shimpalee, S. and Zee, J. W. V., "Numerical Prediction of Mass-exchange between Cathode and Anode Channels in a PEM Fuel Cell," *International Journal of Heat and Mass Transfer*, **44**, 2029-2042(2001).
7. Kumar, A. and Reddy, R. G., "Effect of Channel Dimensions and Shape in the Flow-field Distributor on the Performance of Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells," *Journal of Power Sources*, **113**, 11-18 (2003).
8. Basile, A., Paturzo, L. and Lagana, F., "The Partial Oxidation of Methane to Syngas in a Palladium Membrane Reactor: Simulation and Experimental Studies," *Catalysis Today*, **67**, 65-75(2001).
9. Criscuoli, A., Basile, A., Drioli, E. and Loiacono, O., "An Economic Feasibility Study for Water Gas shift Membrane Reactor," *Journal of Membrane Science*, **181**, 21-27(2001).
10. Ward, T. L. and Dao, T., "Model of Hydrogen Permeation Behavior in Palladium Membranes," *Journal of Membrane Science*, **153**, 211-231(1999).
11. "The Properties of Gases and Liquides II," 5TH Edition, McGRAW-HILL, 11.13-11.1(2000).
12. Fluent Inc., *FLUENT 6.0 User's Guide*, **3**(2001).
13. Tosti, S., "Rolled Thin Pd and Pd-Ag Membranes for Hydrogen Separation and Production," *International Journal of Hydrogen Energy*, **25**, 319-325(2000).
14. FLUENT Inc., *Journal article by FLUNET software users*, JA092 (1999).