

병류와 향류 흐름에서 수소분리를 위한 Pd 분리막 시스템의 모델링 및 모사

이 용 · 노승효 · 오 민[†]

한밭대학교 화학공학과
305-719 대전시 유성구 덕명동 산 16-1
(2010년 4월 30일 접수, 2010년 7월 14일 채택)

Modelling and Simulation of H₂ separation in Pd Membrane System with Co-current and Counter-current Flow

Yong Yi, Seunghyo Noh and Min Oh[†]

Department of Chemical Engineering, Hanbat National University, San 16-1, Dukmyung-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-719, Korea
(Received 30 April 2010; accepted 14 July 2010)

요 약

본 논문에서는 다량의 수소를 포함한 다성분계 원료가스로부터 수소를 분리해 내는 분리막 시스템에 대하여 CFD 모델링과 모사를 수행하였다. 분리막 시스템은 환형 실린더 타입으로 원료가스의 유입을 위한 외부 lumen side와 sweeping gas가 유입되는 내부 permeation side로 구성된다. Lumen side의 운전온도와 압력은 374 °C, 7 기압 permeation side의 sweeping gas의 도입 온도와 압력은 374 °C, 3기압이며, 이러한 조건에서 운전이 가능한 Pd 분리막을 사용하였다. Sweeping gas의 흐름 방향에 따른 향류 및 병류 흐름에 대하여 각각 CFD 모사를 수행하였으며 수소 물분율, 수소 분압, 수소 플럭스 등에 대하여 결과를 비교하였다. 또한 lumen side의 원료가스 도입유속을 변화시켜 모사를 수행하고, 이에 따른 막분리 시스템의 효율을 비교하고 이에 대하여 고찰하였다.

Abstract – In this paper, we carried out CFD modelling and simulation for the membrane system to separate H₂ gas from the multi-component feed gas. The membrane system is of the annulus tubular type consisting of the external lumen side for the feed gas and the internal permeation side for the sweeping gas. The operating temperature and pressure of the lumen side inlet flow are 374 °C and 7 bar respectively and those of the sweeping gas are 374 °C and 3 bar, and considering these conditions, Pd membrane system was employed. CFD simulations were performed for the co-current flow and counter-current flow membrane system based on the flow directions between the feed and the sweeping gas. Comparisons and discussions were made for the H₂ partial pressure, H₂ mole fraction and H₂ flux for both cases. Furthermore, we executed CFD simulations for the each case of the various inlet flow rates of the feed gas at the lumen side. Accordingly, we reviewed the effects of the flow rate and residence time on the performance of the membrane system.

Key words: Pdmembrane, h2 Separation, Co-Current and Counter-Current, Modeling, Simulation

1. 서 론

막을 이용한 물질의 선택적 분리는 공정 유지비 측면에서 가격이 비교적 저렴하고 순도 높은 물질의 분리에 있어 많은 장점을 갖는다. 또한 상변화나 추가적인 에너지의 투입이 없어 잠재적으로 에너지 절약의 공정이며, 비교적 간단하고 무해한 물질을 사용하기 때문에 친환경 기술이다[1]. 이 중 수소투과 막은 가까운 미래에 석유 에너지를 대체할 연료전지를 이용한 발전 공정인 PEMFC나 석탄을 이용한 발전 공정인 IGCC(Integrated Gasification Combined Cycle) 그리고 다성분 기체 상에서 수소 분리를 요구로 하는 많은 상황에서

기존의 공정을 대체할 수 있을 것으로 보여진다[2]. 에너지 원으로서 수소 활용도의 증가 및 녹색기술로서의 이산화탄소 포집의 필요성의 증대에 따라 수소와 이산화탄소 혼합가스로부터 수소를 분리해 내는 기술에 대한 요구가 차츰 높아지고 있다. 일반적으로 수소분리를 위해서 고분자 막과 팔라듐 막이 사용되는데, 고분자 막의 경우 효율은 fouling, compaction, chemical degradation, thermal instability 등에 의해 시간이 지남에 따라 떨어지게 된다[3]. 또한 고분자 막은 열 안정성 및 기계적 안정성이 낮아 water gas shift reaction과 steam reforming과 같이 고온에서 운전되는 공정과 함께 사용할 수 없는 제한사항을 갖게 된다[4,5]. 이에 반하여 팔라듐 막은 열 안정성과 기계적 안정성이 뛰어나 운전 온도 및 압력 범위에 제한이 적으며 선택도도 고분자 막에 비해 월등한 면을 보이고 있다.

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

본 연구에서는 수소와 이산화탄소를 포함한 다성분계 가스로부터 수소를 분리해 내는 팔라듐 막에 대하여 수학적 모델을 수립하고 여러 운전조건에 대한 모사를 수행하였다. 모사는 sweeping gas 흐름에 따른 두 가지 방향인 병류와 향류에 대하여 각각 수행하였으며 혼합가스의 유속을 변화시켜 이에 대한 영향을 고찰하였다.

2. Pd 분리막 시스템

모델링 및 모사를 위한 분리막 공정과 설계조건을 Fig. 1과 Table 1에 나타내었다. 분리막 공정은 환형의 분리기 중단에 Pd 분리막을 설치하고 외부 층인 lumen side로는 다성분 원료가스가 유입되며 내부 층인 permeation side로는 sweeping gas인 질소가 유입된다. 분리막 시스템에서는 수소를 다량 함유한 lumen side로부터 permeation side로 수소 분압의 차이에 의해 수소가스의 permeation이 일어나게 되며, 이에 따라 permeation side의 수소분압이 증가하게 된다. Permeation side에 외부 강제 흐름이 없을 경우 수소가 쌓이게 되어, 이에 따라 수소의 분압이 증가하게 된다. 이 경우 driving force인 수소분압의 차가 줄어들게 되어 permeation 속도가 줄게 된다. 이를 방지하기 위하여 최소한의 sweeping gas를 permeation side로 강제 유입하게 되며 수소와의 반응성을 갖지 않은 질소를 사용하는 것이 일반적이다 [6,7]. Sweeping gas와 유입가스의 흐름방향에 따라 병류와 향류로 분류되는데, 본 연구에서는 두 경우에 대하여 각각 모델링과 모사를 수행하고 이에 대하여 비교하였다.

3. 수학적 모델링 및 모사

모델링과 모사를 위하여 전산유체역학(CFD) 기법에 [8,9] 기초한 상업 소프트웨어인 FLUENT [10]와 UDF(User Defined Function)을 사용하였으며, 이에 대한 소프트웨어 구조를 Fig. 2에 나타내었다. CFD 소프트웨어를 통해 분리막 시스템의 geometry 모델링을 수행하고, 운전조건을 기반으로 유체의 흐름 및 물질/모멘텀 보존에 관한 수식을 계산하였다. Permeation kinetics는 C 언어를 [11] 사용하여 UDF routine을 작성하였으며 매 계산시마다 CFD 소프트웨어에서 각각의 셀에 대하여 성분의 질량분율, 압력분포, 밀도 등을 UDF로 보내게 되며, UDF에서는 받은 정보를 기반으로 하여 permeation kinetics 수식을 계산하게 된다. 이 결과는 다시 CFD 소프트웨어로 보내진다. 이러한 과정은 해를 얻기 위한 수렴반복과정에서 동시적

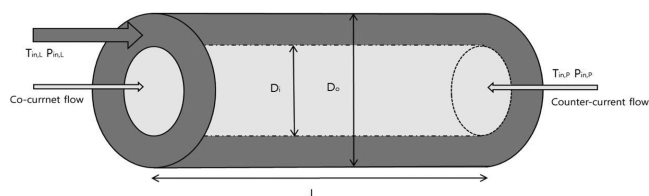


Fig. 1. Schematic of the membrane system.

Table 1. Design conditions of the membrane system

Parameters	Value	Unit
D_i	0.03	[m]
D_o	0.0489	[m]
L	0.123	[m]
δ	60×10^{-6}	[m]

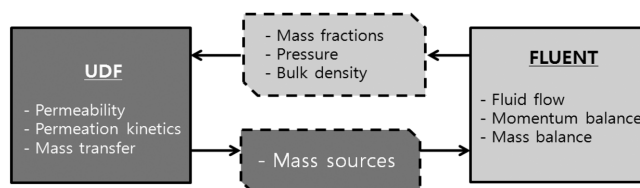


Fig. 2. Information flow between FLUENT and UDF.

Table 2. Mathematical description for CFD model

Governing equations	Mathematical expression
Mass balance	$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \vec{u}) = 0$
Species balance	$\frac{\partial}{\partial t} (\rho Y_i) + \nabla \cdot (\rho \vec{u} Y_i) = -\nabla \cdot \vec{J}_i + S_i$ $\vec{J}_i = -\rho D_{i,m} \nabla Y_i$ $S_i = \text{Pe} (\sqrt{P_{H_2, \text{lumen}}} - \sqrt{P_{H_2, \text{permeation}}})$
Momentum balance	$\frac{\partial}{\partial t} (\rho \vec{u}) + \nabla \cdot (\rho \vec{u} \vec{u}) = -\nabla p + \nabla \cdot (\bar{\tau}) + \rho \vec{g}$ $\bar{\tau} = \mu \left[(\nabla \vec{u} + \nabla \vec{u}^T) - \frac{2}{3} \nabla \cdot \vec{u} \vec{I} \right]$ $\frac{\partial}{\partial t} (\rho k_i) + \frac{\partial}{\partial x_j} (\rho k_i u_j)$ $= \frac{\partial}{\partial x_j} \left[\left(\mu + \frac{\mu_t}{\sigma_{k_f}} \right) \frac{\partial k_i}{\partial x_j} \right] + G_k + G_b - \rho \epsilon_f - Y_M$
Standard k - ϵ model	$\frac{\partial}{\partial t} (\rho \epsilon_f) + \frac{\partial}{\partial x_j} (\rho \epsilon_f u_j) = \frac{\partial}{\partial x_j} \left[\left(\mu + \frac{\mu_t}{\sigma_{\epsilon_f}} \right) \frac{\partial \epsilon_f}{\partial x_j} \right]$ $C_{1\epsilon} + \frac{\epsilon_f}{k_f} (G_k + C_{3\epsilon} G_b) - C_{2\epsilon} \rho \frac{\epsilon_f^2}{k_f}$

Table 3. Operating conditions for the CFD simulation

	Lumen side	Lumen	Permeation	Unit
Inlet temperature		374	374	[°C]
Inlet pressure		7E5	3E5	[Pa]
Inlet velocity		0.02~0.08	0.01	[m/s]
Mole fraction				
CO		0.127	0	[-]
H ₂ O		0.343	0	[-]
CO ₂		0.128	0	[-]
H ₂		0.402	0	[-]
N ₂		0	1	[-]

으로 일어난다. CFD 모델은 3차원 공간에서 수립하였으며, 등온공정을 가정하였다. Permeation은 다음과 같이 Sievert's law를 따른다고 가정하였다 [12-14].

$$J_{H_2} = \text{Pe} (\sqrt{P_{H_2, \text{lumen}}} - \sqrt{P_{H_2, \text{permeation}}})$$

본 연구를 위해 사용된 수식의 요약은 Table 2와 같다.

모사는 향류와 병류의 경우에 대해 각각 수행하여 결과를 비교하였으며, 또한 lumen side의 유입속도 변화에 따른 모사를 수행하고 이에 대하여 논하였다. 모사를 위하여 사용된 운전조건은 Table 3과 같다.

4. 결과 및 고찰

4-1. 속도 분포

Lumen side의 원료가스 도입유속을 0.02 m/s, permeation side의 sweeping 가스 도입유속을 0.01 m/s로 하였을 때, 병류와 향류 흐름에 따른 막분리기 내에서의 속도 분포를 Fig. 3에 나타내었다. 병류의 경우 Fig. 3(a)에서 보는 바와 같이 lumen side의 경우 permeation된 수소의 양만큼 전체 가스의 양이 감소하고 이에 따라 속도가 0.02 m/s에서 0.0158 m/s로 감소함을 알 수 있었으며, Fig. 3(b)의 향류의 경우 속도가 0.0135 m/s로 감소하였다. Permeation side의 경우 수소가 permeation 됨에 따라 병류의 경우 속도가 0.01 m/s에서 0.038 m/s로 향류의 경우 0.047 m/s로 각각 증가하는 것을 볼 수 있다.

4-2. 수소 물분율 및 분압 분포

향류와 병류 흐름에 대하여 lumen side와 permeation side에서의 수소의 물분율을 Fig. 4에 나타내었다.

두 경우를 비교하였을 때, permeation 출구에서 각각 향류의 수소 물분율은 0.478, 병류의 수소 물분율은 0.346로 향류 흐름에서 27.6% 가량 더 높은 것으로 나타났다. 이를 통하여 향류흐름에서 수소 permeation이 더 효율적으로 나타나는 것을 알 수 있다.

Fig. 5에 향류와 병류 흐름에 대한 수소의 분압을 나타내었다. 분압은 물분율에 비례하므로 각 경우에 대한 분압 분포도 물분율과 같은 경향을 보이고 있다.

이와 같은 현상은 도입부에서의 lumen side와 permeation side 간의 수소분압의 차이로부터 시작되는데, 병류의 경우는 두 side의 흐름 방향이 같으므로 입구 근처에서는 수소 분압차가 크므로 많은 투과가 일어나지만 출구 쪽으로 향할수록 수소 분압차가 작아져 투과율이 감소하는 반면에, 향류의 경우는 lumen side와 permeation side의 기체 흐름방향이 서로 반대 방향을 향하므로 압력차가 꾸준히

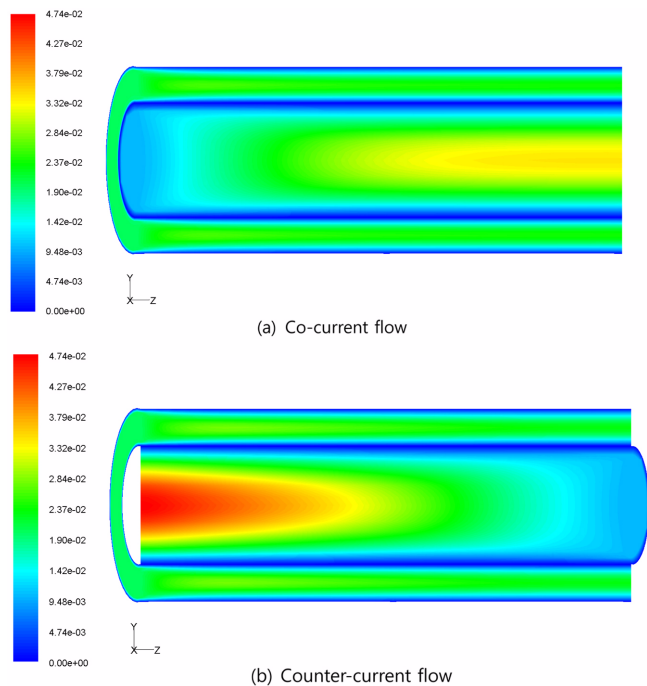


Fig. 3. Velocity profile of the membrane system with (a) co-current flow and (b) counter-current flow [m/s].

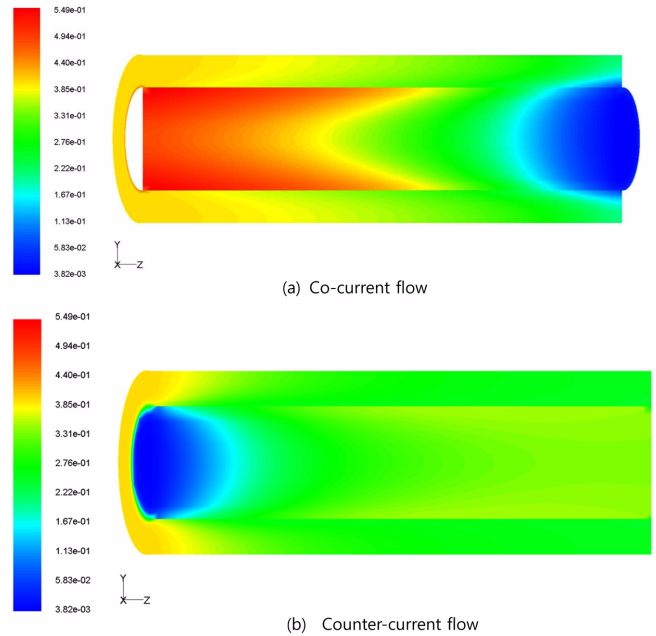


Fig. 4. Hydrogen mole fraction with (a) co-current flow and (b) counter-current flow.

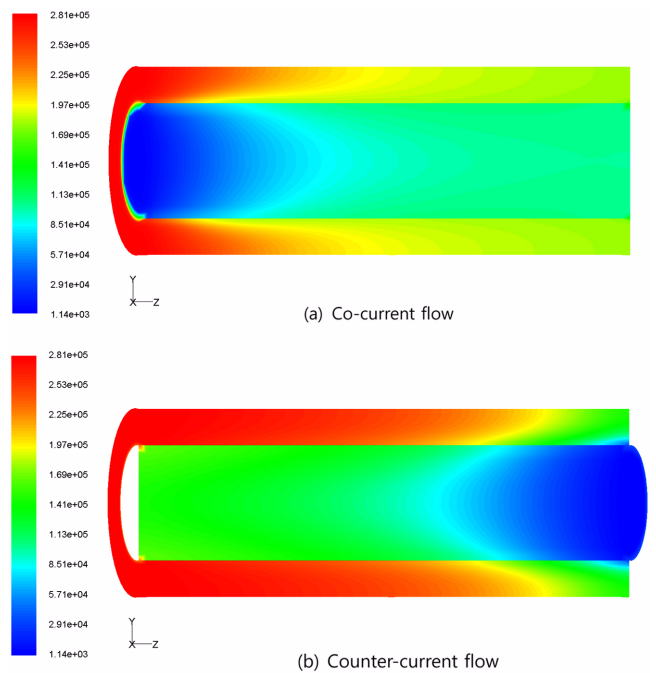


Fig. 5. Hydrogen partial pressure with (a) co-current flow and (b) counter-current flow.

존재 하므로 향류는 병류보다 높은 성능을 보여주게 되는 것으로 생각된다.

4-3. 수소의 플럭스 분포

Fig. 6에서는 병류와 향류 흐름에서 위치에 따른 수소 플럭스 변화를 나타내었다. 이와 같은 현상은 Fig. 4~5에서 설명 되어진 바와 같이 막분리기 내의 수소 분압 분포의 차이로 인해 발생된다. 즉, 병류의 경우 입구부분에서의 수소 플럭스는 $0.148 \text{ mol/m}^2\text{s}$ 로 향류의 $0.019 \text{ mol/m}^2\text{s}$ 보다 월등히 높으나 막분리기 전체 길이의 37.5% 부

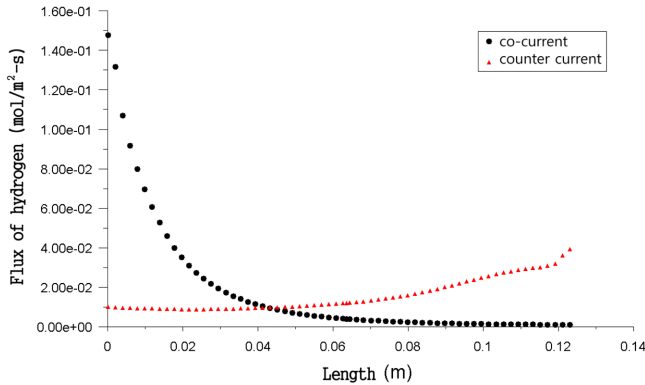


Fig. 6. Hydrogen flux with co-current flow and counter-current flow.

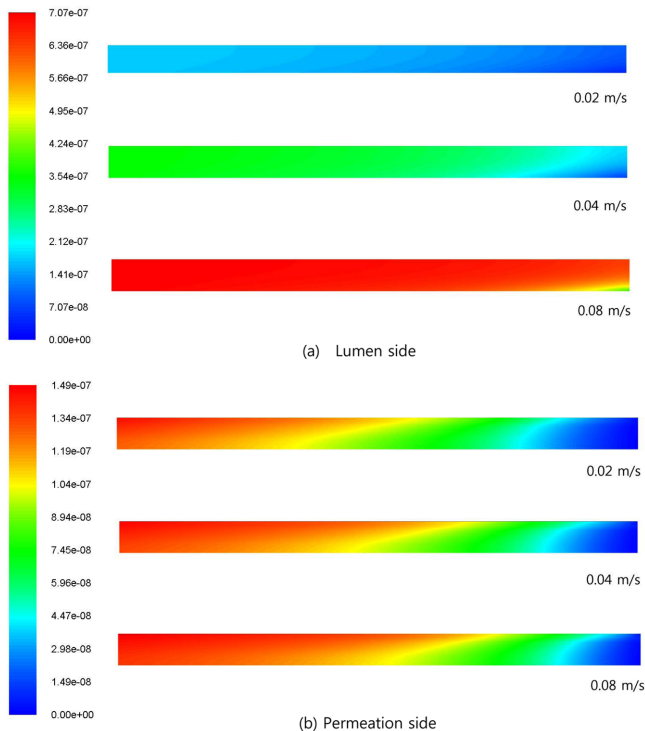


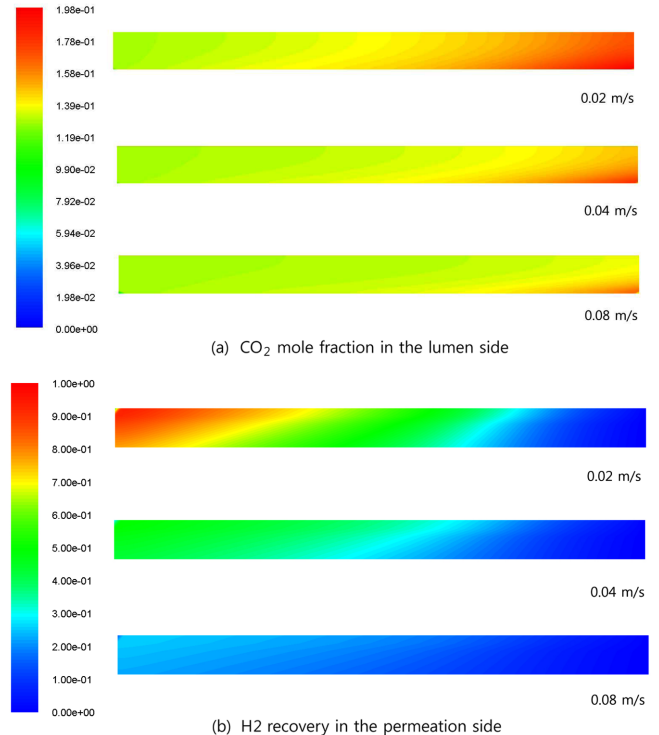
Fig. 7. Hydrogen molar flow rate with various inlet velocities in the (a) lumen side and (b) permeation side (Kmol/s).

분부터 더 작은 값을 갖게 되며 수소 분압차가 적어짐에 따라 수소 플럭스가 급격히 떨어지게 된다.

4-4. 속도변화에 따른 수소 몰유속 분포와 수소 recovery

Fig. 7에서는 permeation side의 sweeping 가스의 유속은 0.01 m/s로 고정되어 있는 상태에서 lumen side 가스 유속 변화에 따른 수소 몰유속 분포를 나타내었다. 가스 흐름의 방향은 permeation performance가 더 우수한 것으로 나타난 향류에 한정하였으며 lumen side 가스 유속은 0.02, 0.04, 0.08 m/s로 변화시켜 결과를 비교하였다.

Fig. 7(a)에서 lumen side의 입력 몰유속은 입력속도에 비례하며 이에 따라 입력속도가 0.02, 0.04, 0.08 m/s일 때 각각 1.70e-07 Kmol/s, 3.39e-07 Kmol/s, 7.07e-07 Kmol/s로 나타난다. 수소의 permeation이 진행됨에 따라 출구에서의 몰 유속은 입력속도가 0.02 m/s, 0.04 m/s, 0.08 m/s일 때 각각 6.45e-08 Kmol/s, 2.48e-07 Kmol/s, 5.94e-07 Kmol/s가 된다. 각각의 속도에 대하여 들어간 몰유속에 대


 Fig. 8. CO₂ mole fraction and H₂ recovery.

해 CO₂의 몰 분율을 Fig. 8(a)에 나타내었다.

출구에서의 CO₂ 몰 분율은 입력속도가 0.02, 0.04, 0.08 m/s 일 때 각각 약 0.177, 0.154, 0.140로 속도가 낮을수록 높아짐을 알 수 있다.

Fig. 7(b)는 permeation side에서의 수소 몰유속을 나타낸 것으로 lumen side에서의 입력속도가 높아짐에 따라 증가함을 알 수 있다. 이는 원료의 입력속도가 높아지면 몰유속이 증가하게 되고 이에 따라 permeation side에서의 몰유속이 증가한다는 사실만을 나타내며 이것이 permeation 효율이 높다는 것을 의미하는 것은 아니다. Fig. 8(b)에 나타난 H₂ recovery를 보면 lumen side에서의 입력속도가 0.02, 0.04, 0.08 m/s일 때 각각 0.812, 0.441, 0.242로 속도가 낮을수록 효율은 증가함을 알 수 있다.

5. 결 론

다성분계 가스로부터 수소를 분리하는 팔라듐 막분리 공정에 대한 모델링 및 CFD 모사를 수행하였다. Lumen side와 permeation side로 가스 도입 압력은 각각 7 bar, 3 bar였으며 온도는 374 °C였다. Lumen side의 가스유입속도 0.02~0.08 m/s, permeation side의 sweeping 가스유입속도가 0.01 m/s일 경우에 대하여 병류와 향류 흐름에 대한 모사를 수행하였다. Lumens side로 원료가스를 같은 입력 속도 투입하였을 때, 향류 흐름의 경우가 병류 흐름에 비하여 수소 몰농도, 수소 플럭스 등이 더 우수하게 나타났다. 따라서 동일한 운전조건인 경우 향류흐름의 막분리 공정이 병류흐름보다 효과적임을 알 수 있었다.

또한, 향류 흐름에서 도입유속의 변화를 주었을 경우, 도입 유속이 낮은 경우 출구에서의 CO₂ 몰 농도나 수소 recovery 등이 더 우수한 것으로 나타난 것을 알 수 있었다.

감 사

참고문헌

본 연구는 지식경제부 에너지·자원 기술개발사업의 “분리 막을 이용한 연소전 CO₂ 포집 기술개발” 기획의 연구비 지원(2008-C-CD11-P-11-0-0000)으로 수행되었습니다.

사용기호

L	: reactor length[m]
D	: reactor diameter[m]
δ	: membrane thickness[m]
P	: pressure[Pa]
C	: molar concentration[mol/m ³]
J	: diffusion flux[mol/m ² ·s]
Pe	: permeance[mol/m ² ·s·P ^{0.5}]
t	: time[s]
u	: velocity vector[m/s]
Y	: local mass fraction[-]
$D_{i,m}$: diffusion coefficient for in the mixture[m ² ·s]
S_i	: rate of generating of each component[kg/m ³ ·s]
g	: gravitational acceleration[m/s ²]
$\bar{\tau}$: stress tensor[Pa]
I	: unit tensor[-]
T	: temperature[K]
k_t	: turbulent dissipation rate[m ² /s ²]
ε_t	: turbulent dissipation rate[m ² /s ²]
Y_M	: contribution of the fluctuating dilatation in compressible turbulence to the overall dissipation rate
x	: axial coordinate

그리스 문자

ρ	: density[kg/m ³]
ε	: porosity[-]
μ	: fluid viscosity[kg/m·s]
σ_{kt}	: turbulent Prandtl number for turbulent kinetic energy[-]
σ_{ε}	: turbulent Prandtl number for turbulent kinetic energy[-]

아래첨자

i, j	: component
t	: turbulent

1. Ravanchi, M. T., Kaghazchi, T. and Kargari, A., “Application of Membrane Separation Processes in Petrochemical Industry,” *Desalination*, **235**, 199-244(2009).
2. Mallada, R. and Menendez, M., “Inorganic Membranes: Synthesis, Characterization and Application,” Elsevier, 2008.
3. Pandey, P. and Chauhan, R. S., “Membranes for Gas Separation,” *Prog. Polym. Sci.*, **26**, 853-893(2001).
4. Chiappetta, G., Clarizia, G. and Drioli, E., “Analysis of Safety Aspects in a Membrane Reactor,” *Desalination*, 2005.
5. Barbieri, G., Brunetti, A., Tricoli, G. and Drioli, E., “An Innovation Configuration of a Pd-based Membrane Reactor for the Production of Pure Hydrogen Experimental Analysis of Water Gas Shift,” *J. Power Sources*, 2008.
6. Min, O., Junyong Park, Seunghyo Noh, and Seung Uk Hong, “CFD Simulation of Pd-Ag Membrane Process for CO₂ separation,” *KSIEC*, 2009.
7. Rahimpour, M. R., Mostafazadeh, A. K. and Barmaki, M. M., “Application of Hydrogen-permselective Pd-based Membrane in an Industrial Single-type Methanol Reactor in the Presence of Catalyst Deactivation,” *Fuel Processing Technol.*, 2008.
8. Ferziger, J. H. and Peric, M., “Computational Methods for Fluid Dynamics,” *Springer*, 2002.
9. Coroneo, M., Montante, G., Baschetti, M. G. and Paglianti, A., “CFD Modeling of Inorganic Membrane Modules for Gas Mixture Separation,” *Chem. Eng. Sci.*, 2008.
10. Fluent, Fluent 6.3 User’s Guide, Fluent Incorporated (2008).
11. Lippman, S. B., Lajoie, J. and Moo, B. E., “C++ PRIMER,” *Addison Wesley*, 2007.
12. Basile, A., Tosti, S., Capannelli, G., Vitulli, G., Iulianelli, A., Gallucci, F. and Drioli, E., “Co-current and Counter-current Modes for Methanol Steam Reforming Membrane Reactor: Experimental study,” *Catal. Today*, 2006.
13. Basile, A., Paturzo, L. and Gallucci, F., “Co-current and Counter-current Modes for Water Gas Shift Membrane Reactor,” *Catal. Today*, 2003.
14. Chiappetta, G., Clarizia, G. and Drioli, E., “Design of An Integrated Membrane System for a High Level Hydrogen Purification,” *Chem. Eng. J.*, 2006.