

수소 생산용 막반응기의 해석

† 김형규 · 서정철 · 백영순

한국가스공사 연구개발원

(2003년 11월 21일 접수, 2004년 8월 12일 채택)

Analysis of a Hydrogen Generation Membrane Reactor

Hyung Gyu Kim · Jung Chul Suh and Young Soon Baek

KOGAS R&D Division, Incheon 406-130, Korea

(Receive 21 November 2003 ; Accepted 12 August 2004)

요 약

현재 많은 연구가 진행되고 있는 막반응기를 이용한 수소 생산기술은 열역학적 평형의 한계(thermodynamic equilibrium limit)를 뛰어 넘는 생산성을 얻을 수 있음과 동시에 생산되는 수소를 별다른 과정이나 장치 없이 분리할 수 있다는 점에서 경제적으로 매우 기대되는 공정이다. 메탄의 개질반응에서 생성되는 합성가스에 수증기를 첨가하면 널리 알려진 수성가스전환반응이 이루어진다. 이 반응은 수소 생산 공정에 사용되는 주요 반응 중 하나이다.

본 연구에서는 새롭게 제안된 cell을 이용한 해석 기법을 통해 막반응기를 모사하여 막을 이용하지 않은 반응기의 모사 결과와 비교분석하였으며, 막반응기의 우수성을 검증해 보았다. 막을 사용하지 않은 반응기에서 압력의 영향에 따른 반응속도의 변화는 수성가스 전환반응에서 무시할 수 있을 만큼 작았다. 막반응기에서 튜브 측(tube side)의 압력은 높을수록, 셸 측(shell side)의 압력은 낮을수록 CO의 전환율이 좋았다. 낮은 온도에서 반응의 속도가 낮았으며, 온도가 증가함에 따라 점차 증가하여 600±30K에서 최대의 CO전환율을 가졌으며 더 증가하면 열역학적 평형의 감소로 인하여 점차 감소하였다.

Cell을 이용한 막반응기 모델은 미분방정식을 이용한 모델보다 간단하게 모사를 할 수 있었으며, 신뢰할만한 모사 결과를 얻을 수 있었다.

Abstract - A membrane reactor concept, which combines the typical characteristics of chemical reaction with separation process, has been analyzed and simulated in this study. The advantages of the use of a membrane reactor include chemical equilibrium shift towards higher reactant conversion and purer product than the traditional reactors.

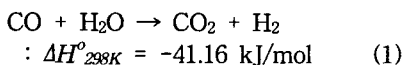
A membrane reactor model which incorporates a catalytic reaction zone and a separation membrane is proposed. The water-gas shift reaction to produce hydrogen was chosen as a model reaction to be investigated. The membrane reactor is divided into smaller parts by number of n and each part (named cell), which contains both reaction and product separation function is modeled. One of the membrane outlet streams is connected to the next cell, which is repeated up to the last cell. The simulation results can be used for various purposes including decision of optimum operating condition and membrane reactor design.

Key words : cell, membrane reactor, water-gas shift reaction

1. 서 론

1.1. 연구배경

청정연료인 수소의 현재 생산은 주로 나프타 개질의 부산물로 생산되고 있으나 이제는 석유 화학, 정제의 수요도 감당하지 못하는 형편이다. 이에 따라 세계적으로 수소 생산의 절반 정도는 메탄으로부터 확보하고 있는 상황이며, 앞으로 석유자원의 고갈로 인한 에너지 수급환경의 변화는 수소의 수요를 더욱 부채질 할 것으로 분석된다. 따라서 메탄을 이용한 수소원의 보충이 더욱 절실히 요구되고 있는 실정이다. 수성가스전환반응(water-gas shift reaction; WGSR)은 천연가스의 개질반응이나 석유의 정제과정에서 거치는 각종 개질반응에서 나오는 합성가스(synthesis gas, syngas)에 H₂O(수증기)가 첨가되어 H₂를 생산하는 잘 알려진 반응이다[1].



막반응기는 화학공정에서 반응과 생성물의 분리를 동시에 한 공정에서 가능하게 할 수 있다. 특히 주요 생성물의 선택적 제거를 통하여 온도에 대한 반응의 화학평형을 생성물의 선호 방향으로 이동시켜 원하는 반응 전환율에 도달할 수 있게 도와준다[2-4]. 이와 같은 특성을 가지는 촉매 막반응기를 이용한 공정의 상용화가 수소화, 탈수소화, 산화 탈수소화, 촉매 분해 등 여러 분야에서 연구되어지고 있다. 일반적인 촉매 막반응기의 구조는 Fig. 1에 나타낸 바와 같이 두개의 관으로 이루어져 있다. 튜브 측(tube side)은 내부에 촉매를 가지며 반응이 이루어지는 곳이고, 셸 측(shell side)은 sweep gas를 흘려보내 막을 통해 선택적으로 분리된 생성물이 흘러나오는 곳이다.

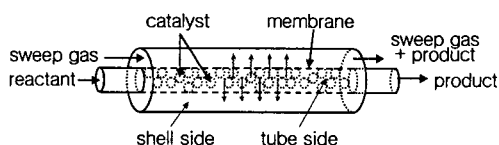


Fig. 1. scheme of membrane reactor.

현재 많은 연구가 진행되고 있는 막반응기를 이용한 메탄의 전환기술은 열역학적 평형의 한

계(thermodynamic equilibrium limit)를 뛰어넘는 생산성을 얻을 수 있음과 동시에 생산되는 수소를 별다른 과정이나 장치 없이 분리할 수 있다는 점에서 경제적으로 매우 기대되는 공정이다. 그러나 아직 실용화된 공정이 없으며 이의 정량적 결과를 예측하기란 매우 어려워 모사를 통한 공정의 운전조건 탐색이 요구되고 있다.

1.2. 연구 목표

본 연구는 수성가스전환반응을 다룰 수 있는 막반응기를 모델링하고, 실제 상황에 적합한 새로운 모델링 기법을 제안하여 막반응기 모사를 수행할 수 있는 방법을 제시하고자 한다. 또한, 제안된 모사 기법으로 모사를 수행하여 막반응기 설계 및 운전에 필요한 자료를 제공하는데 그 목표가 있으며, 이를 통해 막반응기를 이용한 공정의 타당성을 판단하고자 한다.

2. 이론적 배경

2.1. 수성가스전환반응의 반응속도

막반응기를 해석하기 위해서 선행되어 해결되어야 하는 문제점은 반응의 속도를 계산하는 방법이다. 반응의 속도는 속도식으로 표현이 가능하며, 대표적으로 Arrhenius형 속도식, Temkin형 속도식, Langmuir-Hinshelwood형 속도식 등이 있으며, 수성가스 전환반응의 경우 각각 다음의 형태를 따른다[5-7].

$$r_A = k_A \left(1 - \frac{P_{H_2} P_{CO_2}}{K_{eq} P_{CO} P_{H_2O}} \right) P_{CO} P_{H_2O} \quad (2)$$

$$r_T = k_T \frac{(P_{H_2O} P_{CO} - \frac{P_{H_2} P_{CO_2}}{K_{eq}})}{A P_{H_2O} + P_{CO}} \quad (3)$$

$$r_L = k_L \frac{K_{CO} K_{H_2O} (P_{CO} P_{H_2O} - \frac{P_{CO_2} P_{H_2}}{K_{eq}})}{(1 + K_{CO} P_{CO} + K_{H_2O} P_{H_2O} + K_{CO_2} P_{CO_2})^2} \quad (4)$$

속도식의 형태와 속도상수는 사용되는 촉매의 종류에 따라 달라진다. 따라서 한 가지 반응에 대하여 비교 가능한 반응속도의 모사를 위해서는 동일한 촉매를 사용하여 구한 속도상수를 각 속도식에 맞게 얻어내야 한다. 각각의 촉매에 따라, 실험 방법에 따라 많은 속도식과 속도상수가 발표되었으나[8-12], 본 연구에

서 대상으로 삼은 촉매는 저온 전환반응 촉매 (low-temperature shift catalyst)로 이와 관련된 속도상수만을 수집하여 사용하였다. 수성가스 전환반응의 평형상수[1,8]와 반응속도[5-7]를 구하는 식의 계수 등은 부록에 나타내었다. 위의 속도식들은 시간에 따른 농도의 변화를 구하는 식이고, 각 물질의 분압은 시간에 따라 변화하므로, 복잡한 미분방정식의 형태를 갖게 된다.

2.2. 수소투과막의 투과도

물질에 대한 막의 투과도는 일반적으로 투과되는 물질 분압의 제곱근 차에 비례한다. 또한 막의 재질과도 밀접한 관련이 있으며, 사용되는 막의 두께에 반비례하는 경향이 있다. 이를 수식으로 나타내면 다음과 같은 식이 나온다 [9,13].

$$Q = \frac{Q_0}{t} (P_{H_2}^{0.5} - P'_{H_2}^{0.5}) \quad (5)$$

위 식에 전체 막의 면적과 총 투과되는 시간을 곱하면 막을 통하여 투과되는 전체 투과량을 계산할 수 있다. 하지만, 대상 계가 무한히 크지 않다면 시간에 따라 물질의 분압이 변할 것이기 때문에 일반적으로 시간에 대한 1차 미분방정식의 형태를 취하게 된다.

2.3. 막반응기 모사

막반응기에서의 반응을 모사하기 위해서는 두 가지 종류의 미분방정식을 동시에 풀어야 한다. 기존의 막반응기 반응 모사에 가장 많이 사용된 방법은 초기조건이 주어진 상미분방정식의 대표적인 해법인 4차의 Runge-Kutta 방법이 많이 사용되었다[13]. 하지만, 정상상태의 흐름을 갖는 반응기를 가정하고, 흐름방향을 x축이라 하면, 위의 반응속도는 시간에 따른 각종 변수들의 변화가 없어져 시간의 미분방정식이 아닌 x축 방향에 대한 미분방정식이 된다. 또한, 정상상태의 흐름을 갖는 반응기라면 시간에 따른 압력의 변화가 없어지기 때문에 막의 투과도 계산식도 시간에 대한 미분방정식이 아닌 축 방향 x에 대한 미분 방정식으로 나타내게 된다. 따라서 이를 계산하기 위해 기존의 방법보다 막반응기 내에서 일어나는 현상을 더 적절히 해석 가능한 cell의 개념을 도입하였다.

막반응기를 x축 방향으로 n개의 작은 부분

으로 나눠서 촉매 반응속도를 계산한 후, 막 분리 투과량을 계산한다. 이렇게 계산된 흐름은 다음 부분으로 넘어가 앞의 과정을 반복한다. 이 방법은 부분적인 오차가 발생할 수 있으나, n이 무한히 크게 된다면 그 결과물의 오차가 0에 수렴하게 된다. n개로 나눈 이 작은 부분을 cell이라 한다. 다음 Fig. 2는 cell을 도식적으로 표현한 그림이다[14].

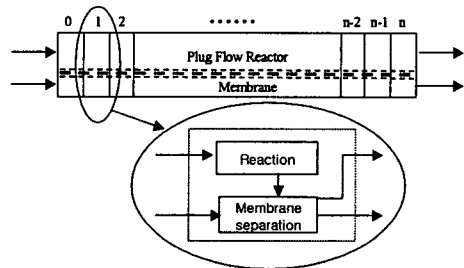


Fig. 2. Proposed membrane reactor model.

3. 실험 및 결과

3.1. 실험 조건

앞서 설명한 cell 모델에 수성가스 전환반응을 적용하여 모사해 보았다. 모사 대상 반응기의 크기는 길이 150mm, 내부직경 8mm로 하였으며, 저온의 수성가스전환반응 촉매 9.64g을 채웠을 경우로 하였다[13]. 이때 사용된 분리막은 Pd 막으로 두께는 0.07mm일 경우로 가정하였다. 이 때 튜브 축으로 공급되는 반응물의 조성 and 셀 축으로 공급되는 sweep gas의 조성을 Table 1.에 나타내었다.

Table 1. Mole fraction of streams.

material	CO	H ₂ O	CO ₂	H ₂	N ₂
Feed	0.237	0.260	0.089	0.030	0.384
Sweep Gas	0.000	0.000	0.000	0.000	1.000

cell 모델은 5단으로 설정하여 모사를 실시해 보았다. 이를 위하여 상용 모사 소프트웨어의 사용자 정의 함수 기능을 사용하여 Langmuir-Hinshelwood형 속도식과 Temkin형 속도식을 계산할 수 있는 모듈과 막 분리를 계산할 수 있는 모듈을 각각 개발하여 적용하였

다. Fig. 3은 본 연구를 통하여 개발된 분리막 해석용 모듈과 이 모듈로 구현된 cell 모델 한 단의 그림이다.

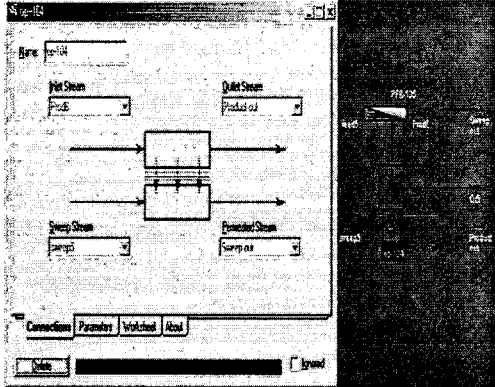


Fig. 3. Developed membrane module and cell.

3.2. 결과

반응기의 모사에서 중요한 부분 중 하나는 반응의 진행을 계산할 수 있는 속도식의 정확성이다. 저온 전환반응 촉매의 반응속도 계산을 위한 반응속도식은 여러 가지가 알려져 있지만, 그 중 Temkin형 속도식과 Langmuir-Hinshelwood형 속도식의 두 가지에 대해서 대상으로 삼았다. 이들 속도식을 막반응기 모사에 적용하기 전에 먼저 속도식과 속도상수의 정확성을 알아야 할 필요성이 있다.

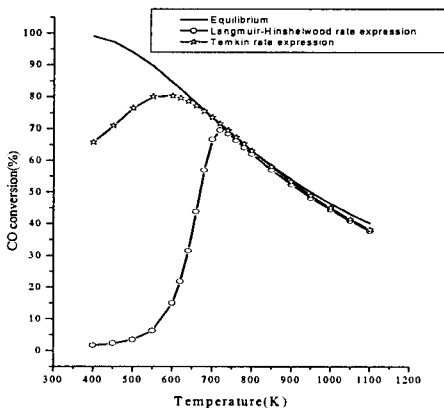


Fig. 4. Simulation result of water-gas shift reaction in plug-flow reactor.
($P_{feed}=1atm(g)$, $Q_{feed}=0.1582mol/h$)

Fig. 4에 수성가스전환반응의 평형과 이들 속도식으로 계산한 반응의 진행 결과를 CO의 전환율로 표현한 그림이 있다. 그림에 잘 나타나 있듯이 Langmuir-Hinshelwood형 속도식으로 계산한 결과는 반응의 온도에 따른 영향을 비교적 잘 표현하고 있지만, Temkin형 속도식은 그렇지 못함을 알 수 있다.

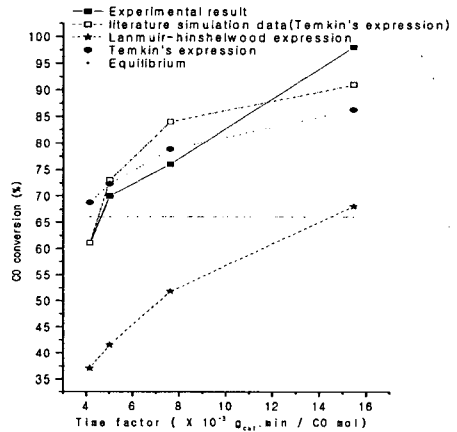


Fig. 5. A comparison between simulation result and literature data[13].

($T=595K$, $P_{feed}=P_{sweep}=1atm(g)$,
 $Q_{sweep}=0.1168mol/h$, $Q_{feed}=0.1582mol/h$)

Fig. 5는 온도 595K에서 실험 결과를 보고하고 있는 문헌 값[13]과 모사 결과를 비교한 그림이다. 실험 조건은 문헌의 값과 동일한 조건으로 삼았으며, cell의 단수는 5단으로 하여 모사하였다. Fig. 5를 보면 해당 온도에서 Langmuir-Hinshelwood형 속도식보다 Temkin형 속도식으로 계산한 결과 값이 595K의 온도에서는 좀 더 유사한 값을 나타내고 있음을 알 수 있다. 따라서 Langmuir-Hinshelwood형 속도식은 반응의 온도에 따른 영향을 비교적 잘 표현하였고 Temkin형 속도식은 600K 부근의 온도에서 실험값과 유사한 결과를 나타내었다. 두 속도식이 이런 장단점이 있기 때문에 특징에 맞도록 경우에 따라서 모사에 사용하여 비교해 보았다.

Fig. 6은 셀 축을 흐르는 sweep gas의 유속과 막반응기에서의 CO 전환율과의 관계를 나타낸 그림이다. Langmuir-Hinshelwood형 속도식과 Temkin형 속도식과 정도의 차이는 있지만 sweep gas의 유속이 올라감에 따라 CO의

전환율이 더 올라감을 알 수 있다. sweep gas의 유속이 올라감에 따라 동일한 양의 수소가 통과되어도 유속이 낮을 때보다 셀 측에서의 수소 농도가 낮아지게 된다. 이러한 수소의 농도는 분압에 영향을 미치게 되어, sweep gas의 유속이 낮을 때보다 높을 때 상대적으로 수소의 분압을 낮아지게 한다. 그 결과 막의 투과도에 영향을 미치는 셀 측과 튜브 측의 수소 분압 차가 더 커지므로 막을 통해 통과되는 수소량도 상대적으로 많아지게 된다. 이는 반응이 일어나는 튜브 측의 수소 농도를 낮아지게 하므로 생성물인 수소가 생기는 정반응이 우세하게 일어나게 되어 CO의 전환율이 올라가게 된다.

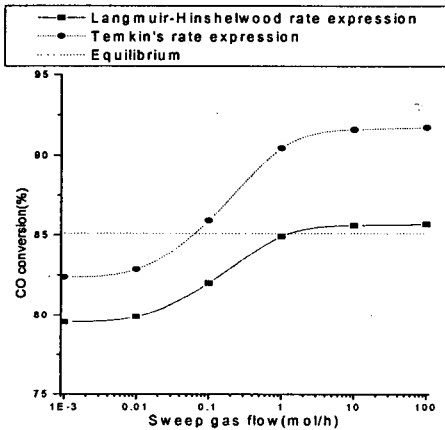


Fig. 6. Effect of sweep gas flow rate on the CO conversion for Pd membrane reactor model. ($T=595K$, $P_{sweep} = P_{feed} = 1atm(g)$, $Q_{feed} = 0.1582mol/h$)

사용한 속도식에 따라 약간의 차이가 발생하고 있지만, 6~9% 정도의 CO전환율 상승을 볼 수 있었으며, 막반응기를 사용하지 않았을 때의 전환율에 비해서 최고 17%정도의 CO전환율 상승을 볼 수 있었다. 셀 측의 sweep gas 유량을 증가시키면 CO의 전환율은 상승하여 모사를 진행한 595K의 온도에서 1 mol/h 이상의 유량을 통과시켰을 경우 평형전환율보다 높은 전환율로 반응이 진행하였다.

sweep gas의 유량이 계속 증가하여 무한에 가까워질수록 CO 전환율의 증가폭은 점차 감소하여 더 이상 증가하지 않는 CO의 전환율 값을 나타내게 되는데, 이는 sweep gas의 양

을 아무리 증가시켜도, 튜브 측에 남아 있는 수소의 양을 완전히 없앨 수 없기 때문이다. 또한 반응의 속도에 있어서도 유한한 값을 가지고 있기 때문에 더 이상의 반응이 진행되지 않는 것으로 보인다.

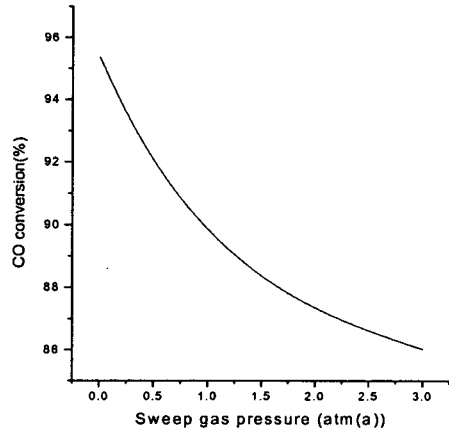


Fig. 7. Effect of sweep gas pressure. ($T=610K$, $P_{feed} = 2atm(a)$).

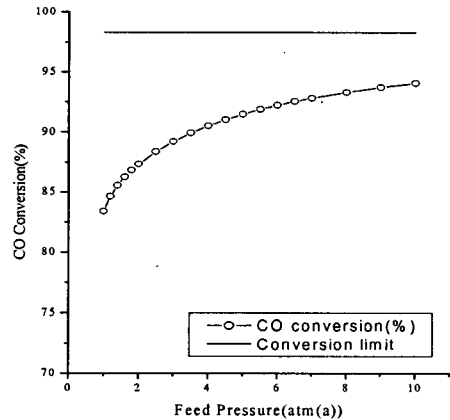


Fig. 8. Effect of reactant feed pressure. ($T=610K$, $P_{sweep} = 2atm(a)$)

Fig. 7과 Fig. 8은 반응기 공급압력과 sweep gas의 공급압력에 따른 반응의 진행 정도를 나타내었다. 610K 온도에서 좀 더 신뢰할만한 결과를 나타내어 주는 Temkin형의 속도식을 사용하여 모사하였다.

Fig. 7은 반응기 내부의 압력과 유량, sweep

gas의 유량은 일정하게 유지하고 sweep gas의 압력을 0 ~ 3atm(a)까지 변화시켜가며 CO의 전환율을 조사하였다. sweep gas의 압력이 증가함에 따라 전환율은 점차 감소하였다. 이는 sweep gas의 압력이 높으면 셀 측에서의 수소량이 조금만 증가하여도 수소 분압이 증가하기 때문에 튜브에서의 수소량이 막을 통하여 빠져나오지 못하기 때문이다. 따라서 반응은 생성물인 수소의 농도가 높아 빨리 진행되지 못해 CO의 전환율이 떨어지게 되는 것이다.

Fig. 8은 sweep gas의 압력과 유량, 공급물질의 유량을 고정하고 압력을 변화시켜가며 조사해 보았다. Fig. 7의 경우와 반대로 공급물질의 압력이 상승할수록 CO의 전환율이 같이 올라가는 것을 볼 수 있다. 이 경우는 막을 통하여 수소가 많이 빠져 나가도 상대적으로 압력이 높아 셀 측과 튜브 측의 압력차가 많이 발생하여 더 많은 수소가 빠져나가 반응이 생성물이 생기는 방향으로 진행하기 때문이다. 일반적으로 분리막의 두께가 10~100 μ m로 얇기 때문에 막이 안전하게 유지될 수 있는 압력은 3~4atm 정도이며, 따라서 이 한계 내에서 sweep gas의 압력은 가능한 낮게, 공급물질 또는 반응기 튜브 압력은 높게 운전하는 것이 최적의 운전조건에 가깝다고 할 수 있다.

온도에 따른 막반응기의 CO 전환율 변화를 살펴보기 위해 유량과 압력을 고정하고 반응기 내부의 온도를 변화시켜가며 조사해 보았다. 수성가스전환반응의 열역학적 평형을 계산해보면 온도가 올라갈수록 CO의 전환율은 감소한다. 이는 가역반응에서 온도가 올라갈수록 역반응의 반응속도가 더 증가함을 뜻한다. 따라서 막반응기에서도 반응 온도가 올라가면 CO의 전환율이 감소하는 방향으로 진행될 것이라 예상할 수 있다. 반면 반응이 정반응이나 역반응으로 진행하려면 활성화에너지보다 많은 에너지가 필요하므로 낮은 온도의 조건보다는 높은 온도의 조건에서 더 활발한 반응을 기대할 수 있다.

Fig. 9는 막반응기를 이용하였을 경우 각 반응 속도식의 온도에 대한 영향을 모사한 결과이다. 그림에서 나타난 바와 같이 모사 결과는 저온의 온도에서 반응이 천천히 일어나다가 온도가 올라갈수록 점차 활발히 반응하게 된다. 하지만 특정한 온도 이상에서는 오히려 역반응의 반응이 더 우세하게 일어나 CO의 전환율이 점차 감소함을 볼 수 있다.

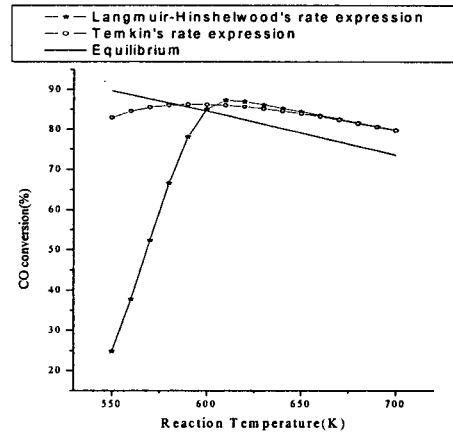


Fig. 9. Effect of reactant temperature on the CO conversion. ($P=1\text{atm(g)}$, $Q_{\text{feed}}=0.1582\text{ mol/h}$, $Q_{\text{sweep}} = 0.1168\text{mol/h}$)

막반응기를 사용하였기 때문에 열역학적 평형보다는 높은 전환율을 얻을 수 있음을 볼 수 있다. 두개의 속도식 모두 저온에서는 낮은 CO 전환율을 보이고 있으며, 온도가 올라갈수록 점차 CO 전환율이 최대 값을 가지며 감소하는 것을 볼 수 있다. 막반응기를 사용하였다 하더라도 CO 전환율이 계속 증가하지 못하고 감소하는 것은 수성가스전환반응이 온도가 올라감에 따라 오히려 반응속도가 감소하기 때문에 반응의 평형곡선과 비슷한 경향으로 점차 감소하는 것을 볼 수 있다.

모사 결과로 예상한다면, 대상으로 삼은 공급물질의 공급 조성파 유량 및 압력에서 막반응기는 약 570~630K의 온도에서 최대의 전환율을 나타낼 것으로 예상된다. 수성가스전환반응에 대한 저온측대는 250~300 $^{\circ}$ C에서 운전하는 것이 생산성이 가장 높다.

5. 결 론

수성가스전환반응에서 CO의 전환율이 저온의 영역에서 낮게 나타났으며, 일정 온도에서 최대 값을 가지고 더 높은 온도로 올라갈수록 점차 낮아지는 결과를 보였다. 본 연구 조건에서 최고의 전환율을 보이는 수성가스전환반응의 온도는 600 \pm 30K였으며, 평형전환율의 압력에 대한 영향은 적었다.

막반응기를 사용함으로써 얻을 수 있는 CO 전환율의 향상은 Langmuir-Hinshelwood형 속도식과 Temkin형 속도식을 사용하여 모사한 결과 막반응기를 사용하지 않은 경우보다 7%~13%까지 더 높은 전환율을 얻을 수 있었다. 막반응기에서 튜브 측과 셸 측의 압력차이가 클수록 더 높은 CO 전환율을 얻을 수 있었으며 이는 막의 투과량이 수소 분압의 제곱근 차에 비례하기 때문이다.

막반응기를 모사하기 위해 많은 연구들이 진행되어 왔으나, 본 연구는 기존의 방법과는 다른 촉매반응과 막 투과의 두 미분방정식을 연결하지 않고 새로운 개념으로 모델링 및 해석이 가능한 방법에 대해 제안하였다. 제안된 cell을 이용한 기법은 막반응기에서 일어나는 현상을 해석할 수 있는 적당한 기법으로 확인되었다. 정확한 촉매 반응속도식과 관련 상수를 이용하여 실시한 모사는 신뢰할 수 있는 결과 값을 얻을 수 있었다. 이러한 기법은 막을 포함한 공정의 해석에 많은 도움 될 것으로 여겨진다.

감사의 글

이 논문은 과학기술부 지원으로 수행하는 21세기 프론티어 사업(이산화탄소 저감 및 처리 기술개발)의 일환으로 수행되었습니다.

사용된 기호

A	상수
K_{eq}	반응 평형 상수
K_i	i 물질의 흡착 평형 상수
k_i	속도식별 반응속도 상수
	$i = A$: Arrhenius형, L : Langmuir-Hinshelwood형, T : Temkin형
P_i	i 물질의 분압, 또는 막반응기 튜브 측에서의 분압 (kPa)
P'_i	i 물질의 막반응기 셸 측에서의 분압 (kPa)
Q	투과 flux ($\text{mol/m}^2 \cdot \text{s}$)
Q_i	i 흐름의 유량(mol/h)
Q_o	투과도($\text{mol} \cdot \text{m/m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{kPa}^{0.5}$)
r_i	각 속도식별 반응속도($\text{mol/g}_{\text{cat}} \cdot \text{s}$)
T	온도 (K)
t	막의 두께(m)

부 록

A. Kinetic parameters of water-gas shift reaction

$$A = 2.5 \times 10^9 \exp(-21500/1.987T)$$

$$k_L = \exp(-29364/1.987T + 40.32/1.987)$$

$$k_T = 6 \times 10^{11} \exp(-26800/1.987T)$$

$$K_{eq} = \exp(4577.8/T - 4.33)$$

$$K_{CO} = \exp(3064/1.987T - 6.74/1.987)$$

$$K_{CO_2} = \exp(12542/1.987T - 18.45/1.987)$$

$$K_{H_2O} = \exp(-6216/1.987T + 12.77/1.987)$$

B. Hydrogen permeability for Pd membrane

$$Q_0 = 2.95 \times 10^4 \exp(-5833.5/T)$$

참 고 문 헌

- [1] J. Xu, G.F. Froment, *AIChE J.*, **35**, 88-96 (1989)
- [2] A. Basile, G. Chiappetta, S. Tosti, V. Violante, *Separation & Purification Tech.*, **25**, 549-571 (2001)
- [3] Ann M. De Groote, Gilbert F. Froment, *App. Catal. A*, **138**, 245-264 (1996)
- [4] A. Criscuoli, A. Basile, E. Drioli, O. Loiacono, *J. Membrane Sci.*, **181**, 21-27 (2001)
- [5] W. Jin, X. Gu, S. Li, P. Huang, N. Xu, J. Shi, *Chem. Eng. Sci.*, **55**, 2617-2625 (2000)
- [6] W.F. Podolski, Y.G. Kim, *Ind. Eng. Chem.*, **13**(4), 414-421 (1974)
- [7] D.S. Newsome, P. Kellog, *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **21**(2), 275-318 (1980)
- [8] K. Hou, R. Hughes, *Chem. Eng. J.*, **82**, 311-328 (2001)
- [9] A. Basile, A. Criscuoli, F. Santella, E. Drioli, *Gas. Sep. Purif.*, **10**, 243-254 (1996)
- [10] Y. Li, Q. Fu, M. Flytzani-Stephanopoulos, *Appl. Catal. B*, **27**, 179-191 (2000)
- [11] S.S.E.H. Elnashaie, F.M. Alhabdan, *Mathl. Comput. Modelling*, **12**, 1017-1034 (1989)
- [12] B.S. Lima Neto, K.H. Ford, A.J. Pardey, R.G. Rinker, P.C. Ford, *Inorg. Chem.*, **30**, 3837-3842 (1991)

수소 생산용 막반응기의 해석

- [13] A. Criscuoli, A. Basile, E. Drioli, *Catal. Today*, **56**, 53-64 (2000)
- [14] H.G. Kim, J.C. Suh, M.W. Shin, W. Cho, Y.S. Baek, K.J. Kim, *Proceedings of '03 KIGAS Spring Conference*, 252-255, 2003.