

Water Gas Shift (WGS) 공정에 대한 분리막 반응기의 동적 모사

오 민·이 용·홍 성 옥[†]

한밭대학교 화학공학과

(2010년 9월 1일 접수, 2010년 9월 15일 수정, 2010년 9월 15일 채택)

Dynamic Simulation of Membrane Reactor for WGS Reaction

Min Oh, Yong Yi, and Seong Uk Hong[†]

Department of Chemical Engineering, Hanbat National University, Daejeon 305-719, Korea
(Received September 1, 2010, Revised September 15, 2010, Accepted September 15, 2010)

요약: 본 연구에서는 Water Gas Shift (WGS) 반응이 일어나는 분리막 반응기(MR) 대상공정에 대해서 동적모사(dynamic simulation)를 실시하고 시간과 위치에 따른 온도 및 수소 농도 변화 등을 살펴보았다. 모사 결과에 의하면 도입부에서 반경방향으로의 수소 농도, 수소 분압 및 온도차가 가장 컸으며 출구에서 가장 작았다. 또한, 수소분압의 차이가 가장 큰 도입부에서 수소의 flux가 가장 크게 나타나며 출구에서 일산화탄소의 전환률은 0.65였다.

Abstract: In this study, dynamic simulation of membrane reactor was performed for water gas shift reaction and temperature, hydrogen concentration, etc. were investigated as a function of time and position. Simulation results indicated that differences of hydrogen concentration, hydrogen partial pressure, and temperature in the radial direction, were larger in the entrance than in the exit. In addition, the hydrogen flux was the largest in the entrance, where the hydrogen partial pressure difference was the largest, and the conversion of carbon monoxide in the exit was about 0.65.

Keywords: membrane reactor, water gas shift reaction, hydrogen

1. 서론

최근 들어서 반도체, 석유화학, 연료전지 등의 다양한 산업분야에서 수소 사용에 대한 수요가 급증하고 있다[1,2]. 그러나, 지구상에 존재하는 대부분의 수소는 바이오 매스, 물, 화석연료 등과 같은 화합물의 형태로 존재한다. 따라서, 이러한 화합물에서 수소를 얻기 위해서는 이들 화합물 내의 수소 결합을 깨는 화학 반응이 필요하다[3,4]. 아래에 나타낸 수성 기체 전이(water gas shift, WGS) 반응도 이러한 반응 중 하나이다[5].



WGS 반응은 발열 반응이며 이론적으로 1몰의 일산

화탄소와 수증기가 반응하여 1몰의 이산화탄소와 수소를 생성한다. 생성물은 이산화탄소와 수소의 혼합기체이므로 순수한 수소를 얻기 위해서는 혼합 기체에서 수소를 분리하는 공정을 거쳐야 한다.

현재 세계 각국에서는 값싸고 효율적으로 수소를 얻을 수 있는 방안에 대해서 활발하게 연구하고 있으며 [6-11], 다른 기체에 대한 선택 투과성이 매우 우수하다고 알려진 Pd 계열 분리막이 크게 주목받고 있다[9-11]. 또한, 전통적인 반응기(traditional reactor, TR)에서 WGS 반응을 시킨 후에 Pd 계열 분리막을 사용하여 수소 기체를 분리하는 것보다 WGS 반응과 막 분리 공정이 동시에 일어나는 분리막 반응기(membrane reactor, MR)를 사용하는 것이 보다 편리하고 효율적이므로 최근의 연구 추세는 TR보다는 MR에 집중하고 있으며, 이에 대한 모사(simulation) 연구도 소수의 연구자에 의해서

[†]주저자(e-mail: suhong@hanbat.ac.kr)

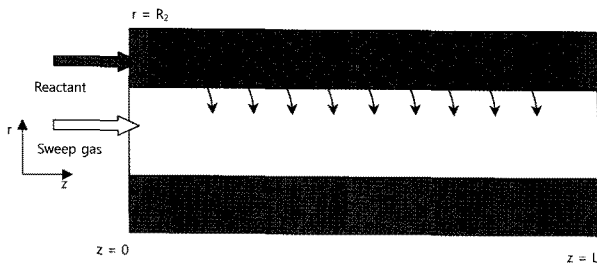


Fig. 1. Schematic diagram of MR.

수행되고 있다[5,11-13].

예를 들면 Brunetti 등은 220~320°C의 온도 범위에서 non-isothermal 수학 모델을 사용해서 Pd-alloy MR에 대한 모사를 실시하였다[11]. 이들은 TR에 대한 MR의 효율성을 나타내기 위해서 부피 지수(volume Index)와 전환율 지수(conversion Index)라는 변수를 제안하기도 하였다. Chiappetta 등은 2차원 수학 모델을 사용해서 MR에 대한 모델링을 실시하였다[12]. 이들은 열전달과 물질전달에서 대류에 의한 기여항에서는 길이 방향의 성분만을 고려하고, 확산에 의한 기여항에서는 반경 방향의 성분만을 고려하였다. 이들은 전체 반응기의 길이와 촉매 입자의 크기의 비를 180으로 놓고 모델링을 실시하였는데, 이것은 반응기에서의 반경 방향의 분산을 제한하기 위함이었다. 또한, 이들은 민감도 조사(sensitivity analysis)를 통하여 각 변수들이 MR의 성능에 미치는 영향에 대해서 살펴보았다.

그러나, 기존의 모든 연구에서는 정상상태에서의 2차원적인 농도와 온도 profile 결과만 보고하였을 뿐 동적 모사를 실시한 경우는 전무하다. 본 연구에서는 MR 대상공정에 대해서 동적모사를 실시하고 시간과 위치에 따른 온도 및 농도 변화 등을 살펴보았다.

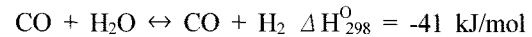
2. 수학적 모델링 및 모사

2.1. 대상 공정

본 연구에서 모델링과 모사를 위해 사용한 대상 공정을 Fig. 1에 나타내었다. 분리막 반응기(Membrane Reactor, MR)는 수소가 투과되는 내부와 반응이 일어나는 외부로 구성되는 관형반응기로, 외부에서 반응물이 들어가 아래와 같이 WGS (Water Gas Shift) 반응이 일어나며 발열반응이다.

Table 1. Design Conditions

	Reaction side	Permeation side
Length	0.5 m	0.5 m
Radius	0.02 m	0.04 m
Particle diameter	8.1×10^{-4} m	
Voidage	0.45	
Membrane thickness		70×10^{-6} m



WGS 반응을 위하여 고온에서 사용되는 상용촉매인 Fe 촉매가 사용되었으며, 반응에 의해 생성된 수소는 Pd 막을 통해서 투과부로 이동하게 된다. 이 공정에서는 반응부에서 생성된 수소가 분리막을 통해서 사라짐에 따라 반응평형이 수소를 더 생산하는 쪽으로 움직이게 되며, 이에 따라 일산화탄소의 전환율이 증가하게 된다.

2.2. 모델링 및 모사

본 연구에서 모사를 위하여 사용한 가정은 아래와 같다.

- 1) 온도, 농도 등 공정 변수는 길이와 반경의 위치에 의존하는 2차원 공간의 함수이다.
- 2) 길이방향과 반경방향에 대한 분산(dispersion)이 존재한다.
- 3) 반응부와 투과부 사이에 열전달이 일어나는 비등온 공정이다.
- 4) 수소의 투과는 Sivert's law를 따른다.

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

여기서, $Pe = Q_0 \text{Exp}(-E/RT)$

- 5) 수소의 투과계수는 온도의 함수이다.
- 6) 압력과 농도는 이상기체 방정식을 따른다.
- 7) Pd 막을 통해서 수소는 기체만 투과한다.
- 8) 반응기체와 sweeping 기체가 동일한 방향으로 움직이는 병류공정이다.

모사를 위한 설계조건 및 운전조건을 Table 1과 Table 2에 각각 나타내었으며 물성치는 Table 3에 나타내었다. Sweeping 기체로는 질소를 사용하였다. 모사를 위한 수치해법은 길이(axial) 방향에 대해서는 2차의 centered finite difference method를, 반경(radial) 방향에 대해서는 1차의 backward finite difference method를 사용하였다. 동적 모사를 위해 사용된 수학적 모델은 Table 4와 Table 5에 나타내었다.

Table 2. Operating Conditions

	Reactant	Sweeping gas
Temperature	320°C	200°C
Pressure	6 bar	1 bar
Velocity	0.04 m/s	0.04 m/s
Components & Mole fraction	CO(0.35), H ₂ O(0.45)	N ₂ (1.0)
	CO ₂ (0.1), H ₂ (0.1)	

Table 3. Physical Properties

Property	Value
D_r	$1.528 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$
D_z	$1.528 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$
K_r	$0.297 \text{ J/K} \cdot \text{m} \cdot \text{s}$
K_z	$0.589 \text{ J/K} \cdot \text{m} \cdot \text{s}$
Q_0	$13.9 \text{ nmol/m} \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}^{1/2}$
ρ_f	3.306 kg/m^3
ρ_b	980 kg/m^3
μ_f	$1.0 \times 10^{-5} \text{ Pa} \cdot \text{s}$
h_w	$1.6 \times 10^3 \text{ J/K} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}$
E	10.3 kJ/mol

Table 4. Mathematical Description of the Reaction Side

Material Balance, $i=1..NC, \forall z \in (0, L), \forall r \in (0, R)$	$\frac{\partial C_i(z, r)}{\partial t} = -u(z, r) \frac{\partial C_i(z, r)}{\partial z} + \varepsilon D_z \frac{\partial^2 C_i(z, r)}{\partial z^2} + \varepsilon \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r D_r \frac{\partial C_i(z, r)}{\partial r} \right) + \rho_b v_i \cdot \mathfrak{R}(z, r)$	
Energy Balance, $\forall z \in (0, L), \forall r \in (0, R)$	$\rho_f C_{pf} \frac{\partial T(z, r)}{\partial t} = -\rho_f C_{pf} u(z, r) \frac{\partial T(z, r)}{\partial z} + \varepsilon K_z \frac{\partial^2 T(z, r)}{\partial z^2} + \varepsilon \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r K_r \frac{\partial T(z, r)}{\partial r} \right) + \rho_b \cdot \mathfrak{R}(z, r) (-\Delta H_r)$	
Ergun Equation, $\forall z \in (0, L), \forall r \in (0, R)$	$\frac{\partial P(z, r)}{\partial z} = -180 \frac{\mu_f (1-\varepsilon)^2}{d_p^2 \varepsilon^3} u(z, r)$	
Permeability, $\forall z \in [0, L]$	$Pe(z) = 2.95 \times 10^{-4} \exp \left(\frac{-5833.5}{T(z, 0)} \right)$	
Boundary conditions		
@ $z = 0, i=1..NC, \forall r \in [0, R]$	$-D_z \frac{\partial C_i(0, r)}{\partial z} = u_z(0, r) (C_{in,i} - C_i(0, r)) \quad -K_z \frac{\partial T(0, r)}{\partial z} = \rho_f C_{pf} u_z(0, r) (T_m - T(0, r))$	
@ $z = L, i=1..NC, \forall r \in [0, R]$	$\frac{\partial C_i(L, r)}{\partial z} = 0, \quad \frac{\partial T(L, r)}{\partial z} = 0$	
@ $r = 0, \forall z \in (0, L)$	$\frac{\partial C_i(z, 0)}{\partial r} = 0, \quad i = CO, CO_2, H_2$ $-D_r \frac{\partial C_{H_2O}(z, 0)}{\partial r} = \frac{Pe(z)}{\delta} \left(\sqrt{P_{H_2}(z, 0)} - \sqrt{P_{H_2}^{PS}(z, 0)} \right) \quad -K_r \frac{\partial T(z, 0)}{\partial z} = h_w (T(z, 0) - T^{PS}(z))$	
@ $r = R, i=1..NC, \forall z \in (0, L)$	$\frac{\partial C_i(z, L)}{\partial r} = 0, \quad \frac{\partial T(z, L)}{\partial r} = 0$	

Table 5. Mathematical Description of the Permeation Side

Material Balance, $i=1..NC, \forall z \in (0, L), \forall r \in (0, R)$
$\frac{\partial C_i(z, r)}{\partial t} = -u(z, r) \frac{\partial C_i(z, r)}{\partial z} + D_z \frac{\partial^2 C_i(z, r)}{\partial z^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r D_r \frac{\partial C_i(z, r)}{\partial r} \right)$
Energy Balance, $\forall z \in (0, L), \forall r \in (0, R)$
$\rho_f C_{pf} \frac{\partial T(z, r)}{\partial t} = -\rho_f C_{pf} u(z, r) \frac{\partial T(z, r)}{\partial z} + K_z \frac{\partial^2 T(z, r)}{\partial z^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r K_r \frac{\partial T(z, r)}{\partial r} \right)$
Boundary conditions
@ $z=0, i=1..NC, \forall r \in [0, R]$
$-D_z \frac{\partial C_i(0, r)}{\partial z} = u_z(0, r) (C_{in,i} - C_i(0, r)) \quad -K_z \frac{\partial T(0, r)}{\partial z} = \rho_f C_{pf} u_z(0, r) (T_{in} - T(0, r))$
@ $z=L, i=1..NC, \forall r \in [0, R]$
$\frac{\partial C_i(L, r)}{\partial z} = 0, \quad \frac{\partial T(L, r)}{\partial z} = 0$
@ $r=0, \forall z \in (0, L)$
$\frac{\partial C_i(z, 0)}{\partial r} = 0, \quad \frac{\partial T(z, 0)}{\partial r} = 0$
@ $r=R, i=1..NC, \forall z \in (0, L)$
$\frac{\partial C_{N_2}(z, R)}{\partial r} = 0$
$-D_r \frac{\partial C_{H_2}(z, R)}{\partial r} = \frac{Pe(z)}{\delta} \left(\sqrt{P_{H_2}^{RS}(z)} - \sqrt{(P_{H_2}(z, R))} \right) \quad -K_r \frac{\partial T(z, R)}{\partial z} = h_w (T(z, R) - T^{RS}(z))$

3. 결과 및 고찰

투과부의 중심부에서 ($r=0$) 시간과 위치에 따른 수소 농도변화를 Fig. 2에 나타내었다. 좌표의 z축은 MR의 길이(m), t축은 시간(sec.), C축은 수소의 몰 농도(mol/m^3)를 각각 나타낸다. 동적모사의 초기 조건으로 투과부에 질소만 충전된 경우를 고려하였으며 시간이 0일 때 수소의 농도는 0이 된다. 수소의 농도는 시간과 공간의 함수이며 시간이 흐를수록, 위치가 도입부로부터 멀어질수록 증가함을 알 수 있다. 시간이 약 15초 흐른 후에는 수소의 농도가 5.7 mol/m^3 이며 이후에는 시간에 따라 변화가 일어나지 않으므로 이때 정상상태가 시작되는 것으로 볼 수 있다.

Fig. 3은 정상상태에 이르렀을 때($t=20 \text{ sec}$) 투과부의 길이방향과 반경방향에 대한 수소농도의 변화를 보여준다. 투과부의 반경방향 끝부분에서는 반응부로부터 수소 투과가 일어나므로 가장 높은 수소농도를 보인다.

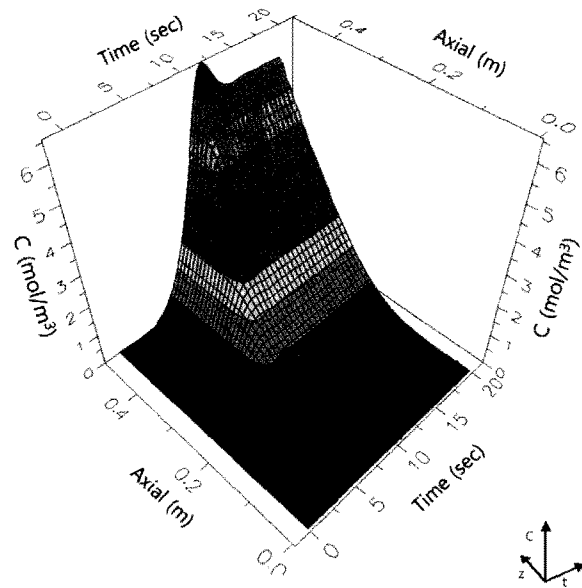


Fig. 2. Transient concentration profile of H_2 in the permeation side (at $r=0$).

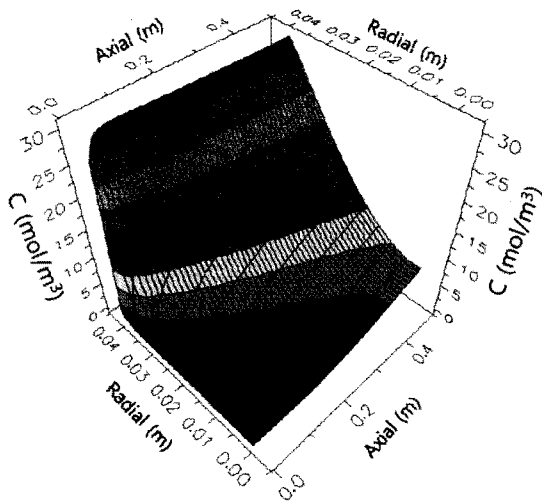


Fig. 3. Concentration profile of H₂ in the permeation side at steady state.

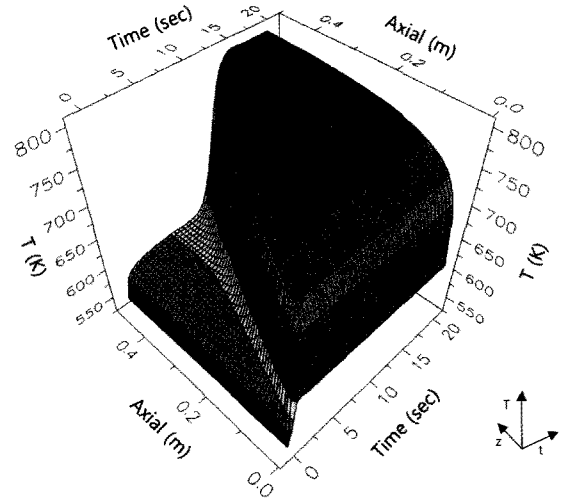


Fig. 5. Transient temperature profile in the reaction side.

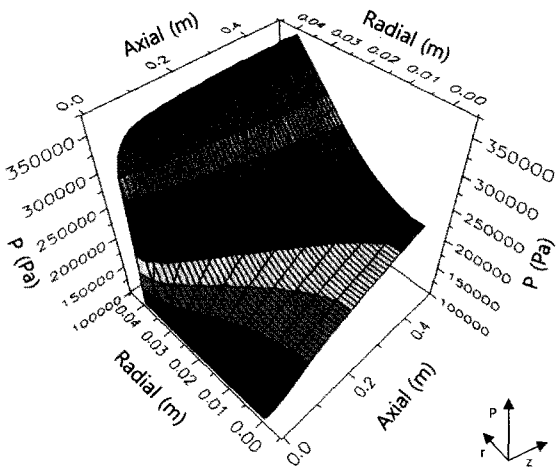


Fig. 4. Total pressure in the permeation side at steady state.

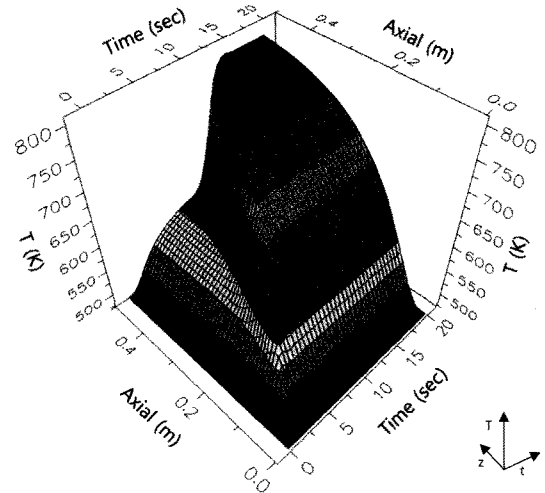


Fig. 6. Transient temperature profile in the permeation side (at $r=0$).

투과된 수소는 투과부 내에서 수소농도 차에 의한 확산에 의해 중심방향으로 이동하게 된다. 이에 따라 그림에서 보여지는 바와 같은 농도 profile을 갖게 된다. 길이방향의 변화를 살펴보면, 반응부로부터 투과부로 투과가 계속 일어나게 되므로 수소가 누적되어 출구부분에서 가장 높은 수소 농도를 보이게 된다. 반경방향 중심부(radial=0 m)와 끝부분(radial=0.04 m)에서의 수소 농도차는 입구(axial=0 m)에서보다 출구(axial=0.5 m)에서 더 크게 나타난다. 이는 Fig. 4에서 보여지는 바와 같이 MR 끝부분으로 갈수록 투과부에서의 수소 압력이 증가함에 따라 투과가 더 적게 일어나며 이에 따라 반경방향의 농도 차가 적게 나타난다.

반응부와 투과부에서의 시간과 위치에 따른 온도변화를 Figs. 5~6에 나타내었다. 반응부에서 일어난 발열반응에 의해 반응부의 온도가 상승하게 되며(Fig. 5) 이에 따라 투과부의 반경 끝에서 열전달이 일어난다. 열전달은 벽면 온도 차에 의한 전도와 뜨거운 유체의 이동(수소 투과)에 의해 일어난다. Co-current 흐름의 경우 이러한 열전달이 길이방향으로 진행하면서, 시간이 지나갈수록 누적되어 온도가 계속 증가하게 된다. 정상 상태에서 투과부의 길이방향 및 반경방향에 따른 온도의 변화를 Fig. 7에 나타내었다. 반경방향 중심부(radial=0 m)와 끝부분(radial=0.04 m)에서의 온도차는 농도의 경우와 마찬가지로 입구(axial=0 m)에서보다 출

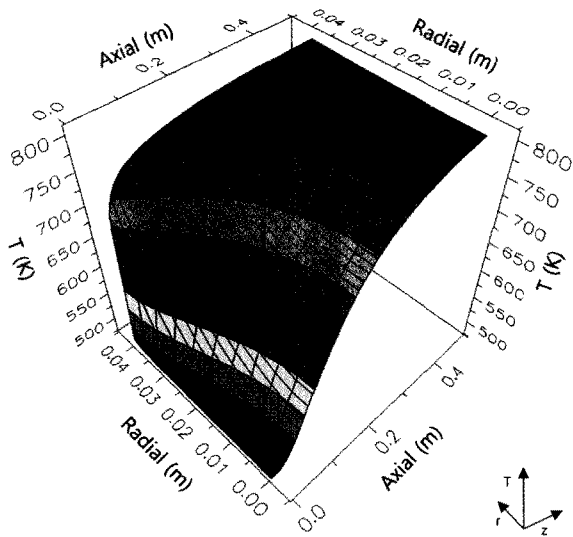


Fig. 7. Temperature profile in the permeation side at steady state.

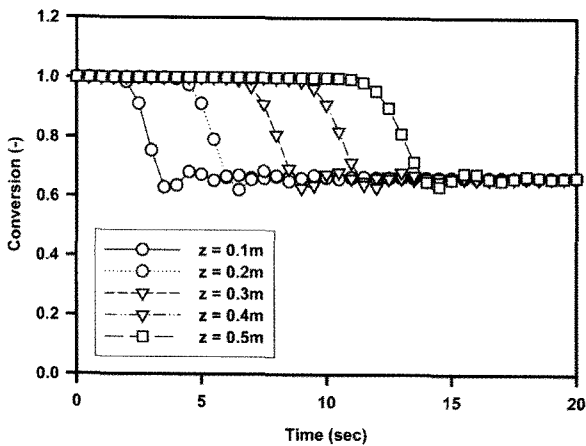


Fig. 8. Transient CO conversion (at $r=0$).

구(axial = 0.5 m)에서 더 크게 나타난다.

반응부에서 길이가 0 (도입부), 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5 m (출구)일 때, 시간변화에 따른 CO의 전환률을 Fig. 8에 나타내었다. 정상상태에 이르렀을 때 CO 전환률은 약 0.65 정도로 나타났다. Fig. 9에서는 투과되는 수소의 flux를 길이가 0 (도입부), 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5 m (출구)일 때에 대해서 나타내었다. 수소분압의 차이가 가장 큰 도입부에서 수소의 flux가 가장 크게 나타나며 그 반대의 경우인 출구에서 flux가 가장 적게 나타나는 것을 알 수 있다.

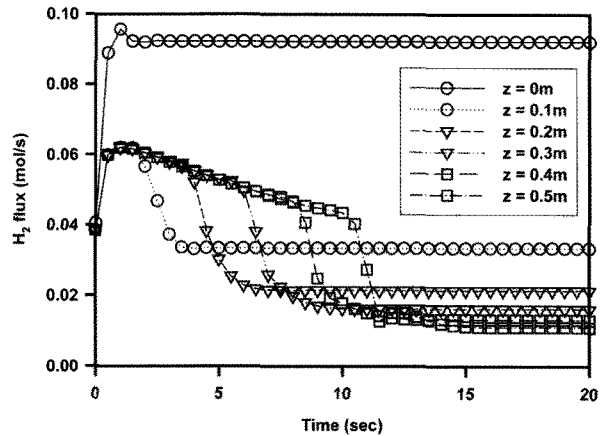


Fig. 9. Transient H_2 flux in the permeation side.

4. 결 론

동적모사를 통해서 메탄을 개질한 혼합기체가 분리막 반응기(MR)를 통과할 때의 반응부와 투과부에서의 수소의 농도 구배 및 온도 구배 등을 살펴본 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 도입부에서 반경방향으로의 수소 농도, 수소 분압 및 온도차가 가장 컸으며 출구에서 가장 작았다.
- 2) 본 연구에 사용한 실험 조건에서 일산화탄소의 전환률은 약 0.65였다.
- 3) 수소 분압의 차이가 가장 큰 도입부에서 수소의 flux가 가장 크게 나타나며 출구에서 flux가 가장 적게 나타났다.

감 사

본 연구는 2010년도 지식경제부의 재원으로 한국에너지 기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구 과제입니다(2008-C-CD11-P-11-3-0010).

사 용 기 호

- L : length [m]
- R : radius [m]
- C : molar concentration [mol/m^3]
- u : velocity [m/s]
- P : pressure [Pa]
- T : temperature [K]

t	: time [s]
C_p	: heat capacity [J/mol·K]
z	: axial coordinate [m]
r	: radial coordinate [m]
y	: local mass fraction [-]
D_r, D_z	: mass diffusivity of each coordinates [m^2/s]
K_r, K_z	: kinetic energy of each coordinates [m^2/s^2]
h_w	: heat transfer coefficient [$J/m^2 \cdot s \cdot K$]

그리스 문자

ε	: porosity [-]
ρ	: density [kg/m^3]
μ	: fluid viscosity [$kg/m \cdot s$]

아래첨자

b	: bulk
i	: component
g	: gas
f	: fluid
in	: inlet
z	: axial
r	: radial

참고 문헌

1. W. H. Chen and J. G. Jheng, "Characterization of water gas shift reaction in association with carbon sequestration", *J. Power Sources*, **172**, 368 (2007).
2. J. H. Tong, L. L. Su, K. Haraya, and H. Suda, "Thin Pd membrane on alpha-Al₂O₃ hollow fiber substrate without any interlayer by electroless plating combined with embedding Pd catalyst in polymer template", *J. Membr. Sci.*, **310**, 93 (2008).
3. M. Ni, D. Y. C. Leung, and M. K. H. Leung, "A review on reforming bio-ethanol for hydrogen economy", *Int. J. Hydrogen Energy*, **30**, 225 (2005).
4. A. Naidja, C. R. Krishna, T. Butcher, and D. Mahajan, "Cool flame partial oxidation and its role in combustion and reforming of fuels for fuel cell systems", *Prog. Energy. Combust.*, **29**, 155 (2003).
5. M. D. Falco, L. D. Paola, and L. Marrelli, "Heat transfer and hydrogen permeability in modeling industrial membrane reactors for methane steam reforming", *Int. J. Hydrogen Energy*, **32**, 2902 (2007).
6. J. I. Ha and T. B. Kang, "Separation of H₂ and N₂ by PDMS-NaY zeolite composite membranes", *Membrane Journal*, **20**, 47 (2010).
7. S. I. Jeon, J. H. Park, S. J. Lee, and S. H. Choi, "Fabrication and stability of V/YSZ cermet membrane for hydrogen separation", *Membrane Journal*, **20**, 62 (2010).
8. S. J. Lee, S. I. Jeon, and J. H. Park, "Fabrication and stability of Pd coated Ta/YSZ cermet membrane for hydrogen separation", *Membrane Journal*, **20**, 69 (2010).
9. W. H. Chen and I. H. Chiu, "Modeling of transient hydrogen permeation process across a palladium membrane", *Appl. Energy*, **87**, 1023 (2010).
10. A. Caravella, G. Barbieri, and E. Drioli, "Modeling and simulation of hydrogen permeation through supported Pd-alloy membranes with a multicomponent approach", *Chem. Eng. Sci.*, **63**, 2149 (2008).
11. A. Brunetti, A. Caravella, G. Barbieri, and E. Drioli, "Simulation study of water gas shift reaction in a membrane reactor", *J. Membr. Sci.*, **306**, 329 (2007).
12. G. Chiappetta, G. Clarizia, and E. Drioli, "Theoretical analysis of the effect of catalyst mass distribution and operation parameters on the performance of a Pd-based membrane reactor for water-gas shift reaction", *Chem. Eng. J.*, **136**, 373 (2008).
13. S. Hara, K. Haraya, G. Barbieri, and E. Drioli, "Reaction rate profiles in long palladium membrane reactors for methane steam reforming", *Desalination*, **233**, 359 (2008).