이산화탄소 분리를 위한 Pd-Ag 분리막 공정의 CFD 모사

오 민·박준용·노승효·홍성욱⁺

한밭대학교 화학공학과,에너지정책연구소 (2009년 1월 9일 접수, 2009년 1월 23일 채택)

CFD Simulation of Pd-Ag Membrane Process for CO₂ Separation

Min Oh, Junyong Park, Seunghyo Noh, and Seong Uk Hong[†]

Department of Chemical Engineering, Center for Energy Policy, Hanbat National University, Daejeon 305-719, Korea (Received January 9, 2009; accepted January 23, 2009)

본 연구에서는 이산화탄소/수소 혼합기체가 관 모양의 Pd-Ag 막을 통과할 때 관 안에서의 이산화탄소 및 수소의 몰분 율, 수소 분압, 그리고, 속도 구배 등을 CFD (Computational Fluid Dynamics) 기법을 사용하여서 다양한 유입 속도에 대해서 모사하였다. 모사 결과에 의하면 유입 속도가 증가할수록 관의 길이 방향을 따라서 이산화탄소의 몰분율이 더디게 증가함을 알 수 있었다. 또한, 혼합 기체의 유입 속도와 관의 길이가 수소 회수율에 미치는 영향에 대해서 살펴보았으며 낮은 유입속도와 긴 관의 경우에 수소 회수율이 큰 것을 알 수 있었다.

In this study, for the flow of carbon dioxide/hydrogen mixture through a tubular type Pd-Ag membrane, hydrogen partial pressure, velocity profile, and concentration profile were simulated as a function of inlet flow rate using computational fluid dynamics (CFD) technique. The simulation results indicated that the mole fraction of carbon dioxide increased slowly in the longitudinal direction as the flow rate increased. In addition, the effects of inlet flow rate and the length of membrane on hydrogen recovery were investigated. At lower flow rate and for longer membrane, the hydrogen recovery was larger.

Keywords: carbon dioxide separation, hydrogen, Pd-Ag membrane

1.서 론

지난 수 십년 동안 Rifkin[1]과 같은 미래학자 또는 정책 입안자 들 사이에서는 주요 에너지원으로서 수소를 사용하는 수소 경제의 개념이 주장되어 왔으며 21세기 들어서면서 이러한 수소 경제로 이동하는 것을 심각하게 고려하는 움직임이 전 세계적으로 일어나 고 있다. 최근 들어 많은 나라에서 수소 경제에 관심을 가지는 이 유는 온실 가스 배출로 인한 환경 파괴(그리고, 이에 따르는 온실 가스 감축 의무 준수)를 최소화하면서도 자국의 에너지 독립을 이 루기 위함이다. 그러나, 수소 경제 시대가 도래하기 위해서는 저렴 한 비용으로 수소를 생산하는 기술과 수소를 고순도로 정제하는 기술의 개발이 필수적이다.

수소는 탄화수소를 수증기 개질함으로써 얻어질 수 있다. 예를 들면 메탄을 약 800 ℃ 정도의 고온에서 수증기 개질하면 아래와 같은 반응을 통해서 일산화탄소와 수소가 얻어진다.

 $CH_4 \ + \ H_2O \ \Leftrightarrow \ CO \ + \ 3H_2$

일산화탄소는 수증기와 더 반응(water-gas shift reaction)해서 이산 화탄소와 수소를 생성하게 된다. $CO\ +\ H_2O\ \Leftrightarrow\ CO_2\ +\ H_2$

따라서, 고순도의 수소를 얻기 위해서는 수소와 이산화탄소의 혼 합 기체를 분리하여야 한다. 수소와 이산화탄소의 혼합 기체에서 수소를 선택적으로 분리하는 방법으로 PSA (pressure swing adsorption)법과 분리막이 있으며 분리막이 PSA보다 투자비용과 회수비 용 측면에서 더 경제적인 것으로 알려져 있다[2].

Pd 원자는 촉매 활성을 가지며 수소에 대해서 거의 무한대의 투 과 선택도를 지니므로 Pd에 기초한 분리막이 상업적으로 수소 분 리에 사용되고 있다. 때로는 Pd에 Ag와 같은 금속을 섞어서 합금 을 만들어서 분리막으로 사용하기도 한다. 합금을 만들어서 사용 하는 이유는 특정 조성에서 수소의 투과량이 증가하기 때문이다 [3]. Pd 막 또는 Pd 막을 이용한 분리막 반응기에 관한 그 동안의 연구 결과가 Shu *et. al.*에 의해서 잘 요약되었다[4].

Pd 계열 막에 대한 커다란 관심 때문에 Pd 막에서의 전달 현상 에 대한 modeling 연구가 그 동안 여러 연구자에 의해서 수행되었 다. Ward와 Dao는 외부 물질전달과 Pd 막 표면에서 벌크 금속으로 의 전이 단계를 포함한 모델을 사용해서 Pd 막에서의 수소 원자의 플럭스를 계산하였고[5] Caravella 등은 다공성 지지체 속에 있는 유체에서의 물질 전달, 계면 근체에 있는 유체에서의 물질전달까 지를 포함하여서 수소의 플럭스를 계산하였다[6]. 또한, Barbieri *et*

[†] 교신저자 (e-mail: suhong@hanbat.ac.kr)

Table 1. Dimensions of the Pd/Ag Membrane

Design Parameters	Value [m]	Meaning
L	1	length of membrane
D	0.2	diameter of membrane
δ	$70~\times~10^{\text{-}6}$	thickness of membrane

al.은 일산화탄소에 의해서 수소의 플럭스가 감소하는 것을 고려하여서 기존의 Sievert 식을 수정하였다[7].

본 연구에서는 이산화탄소/수소 혼합기체가 관 모양의 Pd-Ag 막을 통과할 때 관 안에서의 이산화탄소 및 수소의 몰분율, 수소 분압, 그리 고, 속도 구배 등을 CFD (Computational Fluid Dynamics) 기법을 사용 하여서 다양한 유입 속도에 대해서 모사하였으며 혼합 기체의 유입 속도와 관의 길이가 수소 회수율에 미치는 영향에 대해서 살펴보았다.

2. 이론적 배경

2.1. 수소 투과 메커니즘

수소가 Pd 막을 투과하는 메카니즘은 흔히 다음의 5단계로 설명 될 수 있다[8].

 공급부의 Pd 막 표면에 수소 분자의 흡착(adsorption) 및 수소 원자로 해리(dissociation)

2) 수소 원자가 공급부의 표면에서 벌크 금속으로 전이

3) 투과부의 Pd 막 표면으로 수소 원자의 확산

4) 수소 원자가 벌크 금속에서 투과부의 표면으로 전이

5) 투과부 표면에서 수소 분자로 회합(association) 및 탈착 (desorption)

수소 기체의 플럭스는 압력차 ($p_{H_2, feed}^n - p_{H_2, permeate}^n$)에 비례하는데, 여기서 $p_{H_2, feed}$ 와 $p_{H_2, permeate}$ 는 각각 공급부와 투과부의 수소의 분압이 다. 상수 n은 0.5~1.0의 값을 가지는데 율속단계(rate-determining step)에 따라서 달라진다[9]. 확산단계가 율속단계인 경우 n = 0.5이며 이를 Sievert 법칙이라고 한다. Ward와 Dao에 의하면 저온에서는 탈 착 단계가 율속 단계이며 고온에서는 확산 단계가 율속 단계인데 율 속 단계가 바뀌는 온도는 Pd막의 두께가 감소할수록 증가한다[9].

2.2. 다른 기체의 존재가 수소 투과도에 미치는 영향

McBridge *et al.*[10]과 Amano *et al.*[11]는 250 ℃ 이하의 온도에서 일산화탄소가 10~50% 존재할 때 수소의 투과도가 떨어진다고 보 고하였다. 일산화탄소의 존재에 의한 이러한 수소 투과도의 감소 는 일산화탄소의 분압이 감소할수록 줄어들고 낮은 일산화탄소 분 압에서는 사라지는 것으로 Li *et al.*에 의해서 보고되었다[12].

Chabot *et al*.은 비교적 두꺼운 막 (> 80 μm)을 사용하여 이산화 탄소가 수소 기체의 투과도에 미치는 영향을 조사한 결과 623 K 이상의 온도에서는 투과도 감소가 거의 없다고 보고하였다[13,14]. 반면에 Gielens *et al*.은 1 μm 정도의 얇은 막을 사용하여 수증기와 이산화탄소가 수소 기체의 플럭스에 미치는 영향을 조사하였는데 623 K에서 최대 70%의 수소 투과도 감소를 보였다[15].

3. 수학적 모델링 및 모사

3.1. 대상공정

모사를 위해 직경 0.2 m, 길이 1 m, 두께 70 µm인 원통형의

Pd/Ag 분리막을 사용하였다(Table 1 참조). Sweeping gas를 사용하 여서 투과된 수소를 즉시 제거하므로 투과부 표면에서 수소의 분 압은 0이라고 가정하였다.

3.2. 수학적 모델

등온공정을 가정할 때, 분리막 시스템의 모델식은 물질수지, 모 멘텀수지, permeation을 위한 Seivert's law, k- ε모델로 구성된다 [16,17].

$$\begin{split} & \frac{\Xi}{\Xi} \underline{\vec{\Delta}} \underline{\vec{\Delta}} \mathbf{\vec{\Delta}} \\ & \frac{\partial C_i}{\partial t} = -\frac{\partial (uC_i)}{\partial z} + \frac{\partial}{\partial z} \left(D_z \frac{\partial C_i}{\partial z} \right) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(rD_r \frac{\partial C_i}{\partial r} \right), \quad \forall z \in (0, L), \forall r \in (0, R) \\ & -D_z \frac{\partial C_i}{\partial z} = u \left(C_{i,in} - C_i \right), \quad @ z = 0, \forall r \in [0, R] \\ & \frac{\partial C_i}{\partial z} = 0, \quad @ z = L, \forall r \in [0, R] \\ & \frac{\partial C_i}{\partial r} = 0, \quad @ r = 0, \forall z \in (0, L) \\ & -D_r \frac{\partial C_i}{\partial r} = Pe \left(P_{u_{2,lown}}^n - P_{H_{2,shell}}^n \right), \quad @ r = R, \forall z \in (0, L), n = 0.5 \end{split}$$

$$\frac{\underline{\nabla} \underline{\nabla} \underline{\nabla} \underline{F}}{\frac{\partial}{\partial t} \left(\rho u \right)} + \nabla \cdot \left(\rho u u \right) = -\nabla p + \nabla \cdot \left(\overline{\tau} \right) + \rho g + S_d$$

$$\overline{\overline{\tau}} = \mu \left[\left(\nabla u + \nabla u \right)^{\Gamma_T} - \frac{2}{3} \nabla \cdot u I \right]$$

$$S_d = - \left(\sum_{j=1}^3 \operatorname{iii}_{ij} \mu u_j + \sum_{j=1}^3 \quad_{ij} \frac{1}{2} \rho u_{mag} u_j \right)$$

Standard k- E model

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho k_{i}) + \frac{\partial}{\partial x_{i}}(\rho k_{i}u_{i}) = \frac{\partial}{\partial x_{j}} \left[\left(\mu + \frac{\mu_{i}}{\sigma_{ki}} \right) \frac{\partial k_{i}}{\partial x_{j}} \right] + G_{k} + G_{b} - \rho \varepsilon_{i} - Y_{M}$$
$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho \varepsilon_{i}) + \frac{\partial}{\partial x_{i}}(\rho \varepsilon_{i}u_{i}) = \frac{\partial}{\partial x_{j}} \left[\left(\mu + \frac{\mu_{i}}{\sigma_{ei}} \right) \frac{\partial \varepsilon_{i}}{\partial x_{j}} \right] + C_{1e} \frac{\varepsilon_{i}}{k_{i}}(G_{k} + C_{3e}G_{b}) - C_{2e} \rho \frac{\varepsilon_{i}^{2}}{k_{i}}$$

<u>Sievet's 법칙</u>

$$J_{H_2} = Pe(P_{H_2,lumen}^n - P_{H_2,shell}^n), \quad n = 0.5$$

3.3. CFD 모사

유체의 흐름이 있으며 반응, 분리 등이 일어나는 화학공정은 유 동장에 많은 영향을 받게 되며, 이를 정확하게 계산하기 위하여 CFD 기법을 사용하는 것이 최근의 연구동향이다. CFD는 유체역학 의 수학적 모델을 디지털 컴퓨터에서 풀 수 있는 지식과 기법을 연 구하는 학문분야로서 장치의 상세한 형상까지를 반영한 3차원 공 간에서 문제를 해결할 수 있다는 장점을 가지고 있다.

본 연구에서는 CFD 전용 프로그램인 FLUENT와 공정시스템 모 델링 프로그램을 동시에 사용하여 3차원 공간에서 모사를 수행하 였다[18-20]. 3.2절에 기술된 수학적 모델과 Tables 1과 2에 각각 기 술된 설계 및 운전 조건을 사용하여 모사를 수행하였다. CFD 모사 는 정상상태와 동적상태에 대하여 각각 수행하였다. 분리막의 속 도가 너무 빠르게 되면 분리막을 통하여 투과부로 빠져나가는 수

Operating parametersValueTemperasture [K]600Pressure [Pa]0.5 MPaVelocity [m/s]0.1, 0.12, 0.14Mole Fraction $-CO_2$ $-CO_2$ 0.2 $-H_2$ 0.8



Figure 1. Hydrogen mole fraction with various inlet velocity.



Figure 2. Carbon dioxide mole fraction with various inlet velocity.

소가 투과 메커니즘에 의해 빠져나기 전 출구로 유출된다. 다양한 조건의 모사를 통하여 체류 시간이 8~10초 정도일 때 유속에 대 한 영향이 가장 확실하게 나타났다. 따라서, 정상상태 모사는 유입 속도가 0.1, 0.12, 0.14 m/s의 경우에 대하여 각각 수행되었으며, 동 적상태 모사는 유입속도가 0.1 m/s에 대하여 정상상태에 이르는 40 sec까지 동적인 거동에 대하여 모사를 수행하였다. 600 K에서 Pd/Ag 분리막의 수소 투과도 값으로는 1 × 10⁴ (mol/m² · s · Pa⁰⁵) 를 사용하였다[21].

4. 결과 및 고찰

4.1. 정상상태 모사(Steady-state simulation)

유속을 0.1 m/s에서 0.14 m/s로 변화시키면서 분리막 내에서 흐름 방향에서의 수소와 이산화탄소의 몰분율의 변화를 살펴보았으며



Figure 3. Profile of hydrogen mole fraction in 3 dimensional space (v = 0.1 m/s).



Figure 4. Hydrogen partial pressure with various inlet velocity.

이를 Figures 1과 2에 각각 나타내었다. 예상했던 대로 유속이 느린 경우에 이산화탄소 몰분율의 증가(따라서, 수소 몰분율 의 감소)가 컸다. 예를 들어서 유속 0.1 m/s (유량 3.14 × 10³ m³/s)인 경우에는 0.5 m 지점에서 수소의 몰분율이 0.3 정도인 반면 유속이 0.14 m/s (유량 4.4 × 10³ m³/s)인 경우에는 0.4가 넘었다. 0.1 m/s의 경우엔 막 하단에서 수소의 몰분율이 거의 0으로 대부분의 수소가 모두 분리막을 통해서 빠져나감을 알 수 있었다. 수소 몰분율의 3차원 profile을 유속이 0.1 m/s의 경우에 대해서 Figure 3에 보였다.

유속의 변화에 따른 분리막 내에서 흐름 방향에서의 수소 분압의 변화를 Figure 4에 나타내었으며 수소 몰분율의 경우와 유사함을 알 수 있다. 막 상단에서 0.4 Mpa 이었던 수소 분압이 막 하단으로 갈수록 줄어들어서 유속이 0.1 m/s인 경우 막 하단에서는 0.1 Mpa 이하로 줄어들었다. 유속의 변화에 따른 수소 플럭스의 경우에도 수소 몰분율 및 분압과 유사한 경향을 나타내었으며 모사 결과를 Figure 5에 보였다. 막 도입부에서 6.25 × 10⁻² (mol/m² · s)이었던 수 소 플럭스는 하단에서는 약 3.0 × 10⁻² (mol/m² · s)로 줄어들었다.

유속을 변화시키면서 수소의 회수율을 막 길이의 함수로 살펴보았으며 Figure 6에 나타내었다. 유속이 0.12 m/s인 경우 막의 길이가 0.5 m일 때는 도입된 수소의 50%, 0.7 m인 경우에는 70% 정도만이 회수되는 반면에 막의 길이가 1 m인 경우에는 도입된 수소 대부분 이 회수됨을 알 수 있다.

Table 2. Operating Conditions of Membrane Process



Figure 5. Hydrogen flux with various inlet velocity.



Figure 6. Hydrogen recovery with various inlet velocity.

유입속도가 0.1 m/s 인 경우 분리막 내에서의 3차원 속도 profile 을 Figure 7에 나타내었다. Pd/Ag 분리막을 통하여 수소가 빠져나 가서 막 하단으로 갈수록 수소의 분압이 떨어지므로 막 하단으로 갈수록 유체의 속도가 줄어듦을 알 수 있다.

4.2. 동적 모사(Dynamic simulation)

시간변화에 따른 분리막 시스템의 동적거동을 예측하기 위하여 동적모사를 수행하였다. 초기에는 수소의 몰분율이 막 내부 전체 에서 0.8로 균일하다고 가정하였으며 정상상태에 이르기에 충분한 시간으로 사료되는 40 sec까지에 대하여 모사를 수행하였다. Figure 8의 상단부분이 기체가 유입되는 부분이며 하단이 기체가 배출되 는 부분이다. 분리막을 통하여 수소가 이동하게 되며 시간이 지나 감에 따라 막 내부의 수소농도가 변하게 됨을 알 수 있다. 시간이 30 sec 흐른 후 수소의 농도구배가 일정하게 나타나는 것을 보면 이때에 정상상태에 이름을 알 수 있다. 또한 분리막 주변으로부터 수소가 이동함에 따라 반경방향으로의 수소농도 구배가 나타나고 있음을 볼 수 있다. 이와 같은 현상의 직경이 커질수록 더 심화될 것이므로, 공정의 규모가 커질 경우 이에 대한 정확한 해석 및 대 비가 필요하게 된다.

5. 결 론

CFD 기법을 사용하여 이산화탄소/수소 혼합기체가 관 모양의 Pd-Ag 막을 통과할 때 관 안에서의 이산화탄소 및 수소의 몰분율,



Figure 7. Velocity profile in the membrane system in 3 dimensional space (v = 0.1 m/s).



Figure 8. Dynamic response of hydrogen mole fraction with respect to time.

수소 분압, 그리고, 속도 구배, 등을 모사한 결과 다음과 같은 결론 을 얻었다.

 유속이 작은 경우에 관의 길이 방향에서 이산화탄소 몰분율의 증가(수소 몰분율의 감소)가 컸다.

 2) 유속이 작은 경우에 관의 길이 방향에서 수소 분압과 수소 플럭 스의 감소가 컸다.

3) 유속이 작고 관의 길이가 큰 경우에 수소의 회수율이 컸다.4) 막 하단으로 갈수록 유체의 속도가 떨어졌다.

감 사

본 연구는 지식경제부 에너지 · 자원 기술개발사업의 "분리 막을 이 용한 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]
- C : molar concentration $[mol/m^3]$
- u : velocity vector [m/s]
- P : pressure [Pa]

- T : temperature [K]
- t : time [s]
- C_P : heat capacity $[J/mol \cdot K]$
- z : axial coordinate [m]
- r : radial coordinate [m]
- Y : local mass fraction [-]
- J : diffusion flux $[mol/m^2 \cdot s]$
- τ : stress tensor [Pa]
- g : gravitational acceleration $[m/s^2]$
- iii, : matrices

ш

- C_2 : inertial resistance factor [1/m]
- S_d : other model-dependent source such as porous media $[N/m^3]$
- k_t : turbulent kinetic energy $[m^2/s^2]$
- Y_M : contribution of the fluctuating dilatation in compressible turbulence to the overall dissipation rate

그리이스 문자

- ε : porosity [-]
- ε_t : turbulent dissipation rate $[m^2/s^3]$
- ρ : density $[kg/m^3]$
- μ : fluid viscosity [kg/m · s]
- μ_t : turbulent viscosity [kg/m · s]

위첨자

T : transposed matrix

아래첨자

- *i*, *j* : component
- t : turbulent
- g : gas

참 고 문 헌

1. J. Rifkin, The Hydrogen Economy, Wiley & Sons, New York

(2002).

- 2. R. W. Spillman, Chem. Eng. Prog., 85, 41 (1989).
- S. Uemiya, T. Matsuda, and E. Kikuchi, J. Membr. Sci., 56, 315 (1991).
- J. Shu, B. P. A. Grandjean, A. van Neste, and S. Kaliaguine, *Can. J. Chem. Eng.*, **69**, 1036 (1991).
- 5. T. L. Ward and T. Dao, J. Membr. Sci., 153, 211 (1999).
- A. Caravella, G. Barbieri, and E. Drioli, *Chem. Eng. Sci.*, 63, 2149 (2008).
- 7. G. Barbieri, F. Scura, F. Lentini, G. De Luca, and E. Drioli, Sep. Puri. Tech., 61, 217 (2008).
- R. M. Barrer, Diffusion in and Through Solids, Cambridge University Press, London (1951).
- S. H. Jung, K. Kusakabe, S. Morooka, and S. D. Kim, J. Membr. Sci., 170, 53 (2001).
- R. B. McBridge and D. L. McKinkey, *Chem. Eng. Prog.*, **61**, 81 (1985).
- M. Amano, C. Nishimura, and M. Komaki, *Mater. Trans. JIM.*, **31**, 404 (1990).
- 12. A. Li, W. Ling, and R. J. Hughes, J. Membr. Sci., 165, 135 (2000).
- J. Chabot, J. Lecomte, C. Grumet, and J. Sannier, *Fusion Technol.*, 14, 614 (1988).
- H. Yoshida, S. Konishi, and Y. Naruse, J. Less-Comm. Met., 89, 429 (1983).
- F. C. Gielens, R. J. J. Knibbeler, P. F. J. Duysinx, H. D. Tong, M. A. G. Vorstman, and J. T. F. Keurentjes, *J. Membr. Sci.*, 279, 176 (2006).
- H. Fogler, Elements of Chemical Reaction Engineering, 3rd ed., Prentice-Hall, (1999).
- C. V. Ovensen, P. Stolze, J. K. Norskov, and C. T. Campbell, J. Catal., 134, 445(1992).
- 18. Fluent, Fluent 6.2 User's Guide, Fluent Incorporated (2006).
- H. K. Versteeg and W. Malalasekera, An Introduction to Computational Fluid Dynamics, Prentice-Hall (1995).
- 20. gPROMS User' Guide, Process Systems Enterprise Ltd. (2006).
- G. Barbieri, A. Brunetti, G. Tricoli, and E. Drioli, J. Power Source, 182, 160 (2008).

108