

막반응기에서의 수성가스전이반응의 성능 분석

임한권

대구가톨릭대학교 화학시스템공학과
(2014년 2월 7일 접수, 2014년 2월 25일 심사, 2014년 2월 26일 채택)

Performance Analysis of Water Gas Shift Reaction in a Membrane Reactor

Hankwon Lim

Department of Chemical Systematic Engineering, Catholic University of Daegu Gyeongsangbuk-do 712-702, Korea
(Received February 7, 2014; Revised February 25, 2014; Accepted February 26, 2014)

본 연구는 1차원 반응기 모델을 이용한 수치 시뮬레이션을 통해 수소투과량, 수소선택도, 사용된 촉매의 양, 급송흐름에서의 H₂O/CO 조성비 및 Ar sweep gas가 막반응기(membrane reactor)에서의 수성가스전이반응의 성능에 미치는 영향을 분석하였다. 막반응기에서 평형상태보다 향상된 수소수율을 얻기 위해선 적어도 100 이상의 수소선택도를 가져야 함이 관찰되었으며, 수소투과량이 계속 증가될 경우에는 수소수율의 증가폭이 점차 감소됨이 보였다. 낮은 수소투과량의 경우에는 촉매량이 증가할수록 초기엔 증가된 CO 전환율을 보이다가 점차 그 증가폭이 감소되었으며, 높은 수소투과량의 경우에는 촉매의 양과 무관하게 높은 CO 전환율이 관찰되었다. 급송흐름에서의 H₂O/CO 조성비가 1.5 이상인 경우엔 수소투과량이 막반응기에서의 CO 전환율에 미치는 영향이 미미하였고, 막반응기에서 평형상태보다 향상된 CO 전환율을 얻기 위해선 적어도 $6.7 \times 10^{-6} \text{ mol s}^{-1}$ 의 Ar 몰유속이 필요함이 밝혀졌다.

This study investigated the effect of hydrogen permeance and selectivity, catalyst amount, H₂O/CO ratio in a feed stream, and Ar sweep gas on the performance of a water gas shift reaction in a membrane reactor. It was observed that a minimum hydrogen selectivity of 100 was needed in a membrane reactor to obtain a hydrogen yield higher than the one at equilibrium and the hydrogen yield enhancement gradually decreased as the hydrogen permeance increased. The CO conversion in a membrane reactor initially increased with the catalyst amount and reached a plateau later for a membrane reactor with a low hydrogen permeance while the high CO conversion independent of a catalyst amount was observed for a membrane reactor with a high hydrogen permeance. For the H₂O/CO ratio in a feed stream higher than 1.5, a hydrogen permeance had little effect on the CO conversion in a membrane reactor and it was found that a minimum Ar molar flow rate of $6.7 \times 10^{-6} \text{ mol s}^{-1}$ was needed to achieve the CO conversion higher than the one at equilibrium in a membrane reactor.

Keywords: membrane reactor, water gas shift reaction, hydrogen permeance, hydrogen selectivity, numerical simulation

1. 서 론

최근 기존의 반응기와 분리기를 독립적으로 운영하는 일반적인 화학공정에서 탈피하여 반응기와 분리기를 하나의 단위공정으로 결합하여 운영하는 막반응기(membrane reactor)에 대한 관심이 증가하고 있다. 막반응기는 반응기와 분리기를 하나의 공정으로 간소화시킴으로써 매우 간단한 공정설계와 공정비용의 절감을 기대할 수 있으며, 분리막을 이용하여 생성물 중의 한 물질을 반응과 동시에 연속적으로 분리함으로써 르사틀리에 법칙(Le Chatelier's principle)에 의한 평형 이동으로 말미암아 그 특정 생성물의 수율의 향상을 기대할 수 있는

새로운 개념의 화학공정이다[1]. 특히, 메탄건조개질반응(Equation 1), 메탄수증기개질반응(Equation 2), 메탄올수증기개질반응(Equation 3), 및 에탄올수증기개질반응(Equation 4)의 주생성물이 수소임을 착안하여, 수소만을 선택적으로 분리하는 수소분리막을 장착한 막반응기를 이용하여 기존의 반응기에서의 성능보다 향상된 전환율 및 수소수율을 보고한 다양한 연구결과들이 소개되었다[2-12]. 이러한 성능의 향상이 가능한 이유는 반응과 동시에 생성물 중의 하나인 수소를 연속적으로 분리함으로써 르사틀리에 법칙에 의해 전체적인 반응이 정반응 쪽으로 진행하기 때문이며, 반응이 진행됨과 동시에 수소분리막을 통과한 막반응기의 관(tube)부분에서는 순수한 수소를 얻게 되며 막반응기의 원통(shell)부분에서는 수소를 제외한 다른 혼합기체들을 얻을 수 있게 된다.



† Corresponding Author: Catholic University of Daegu, Department of Chemical Systematic Engineering, 13-13 Hayang-ro, Hayang-yep, Gyeongsangbuk-do 712-702, Korea
Tel: +82-53-850-2792 e-mail: hklim@cu.ac.kr



최근에는 석탄가스화기(coal gasifier)에서 배출되는 배출가스를 이용한 수성가스전이반응(water gas shift reaction, Equation 5)에 막반응기를 적용한 다양한 사례가 보고되고 있다[13-15].



수성가스전이반응은 앞서 언급한 다양한 개질반응과 유사하게 수소를 생산하는 반응으로서, 수소분리막을 장착한 막반응기에서 반응이 진행된다면 향상된 CO의 전환율과 H₂ 수율의 증가를 기대할 수 있게 된다. 또한, 최근에는 수성가스전이반응을 막반응기에서 실행하여 관부분에서는 순수한 수소를 얻고 원통부분에서는 고농도의 CO₂를 동시에 포집하는 새로운 CO₂ 포집기술이 시도되고 있다.

지금까지 막반응기에서의 개질반응에 대한 연구결과는 이론 및 실험적으로 매우 활발하게 이루어진데 반해, 막반응기에서의 수성가스전이반응에 대한 연구는 매우 미흡한 실정이다. 기존에 Tosti 등은[13] Pd-Ag 수소분리막을 장착한 막반응기에서의 수성가스전이반응에 대해 CO의 급송흐름(feed stream)에서의 몰유속, H₂O/CO 조성비 등의 다양한 반응조건에서 실험을 진행한 결과 100%에 근접한 CO 전환율을 관찰하였다고 보고하였다. Catalano 등은[14] Pd계의 수소분리막을 장착한 막반응기를 이용하여 반응을 진행하였고, 몰유속, 반응압력 및 기체공간속도가 막반응기에 미치는 영향을 분석한 결과 막반응기에서 평형상태보다 높은 CO 전환율을 관찰할 수 있었다. 또한, Basile 등은[15] Pd 및 Pd-Ag 수소분리막을 장착한 막반응기를 이용해 실험한 결과 100%에 가까운 CO 전환율을 보고하였으며, 더 나아가 수학적 모델을 이용한 시뮬레이션을 통해 실험값과 계산값이 일치함을 보였다. 지금까지 언급한 여러 연구들은 막반응기의 장점인 반응물의 전환율 향상을 수성가스전이반응에 대하여 보여준 매우 의미 있는 실험결과라고 할 수 있다. 하지만, 위의 연구결과들은 고정된 수소투과량(hydrogen permeance) 혹은 수소선택도(hydrogen selectivity)의 조건하에서 진행되었기 때문에 실제 막반응기 기술의 핵심요소인 수소분리막의 다양한 특성에 대한 연구는 미흡하다고 할 수 있다. 이러한 시점에서, 위의 수소투과량과 수소선택도가 막반응기의 성능에 미치는 영향을 연구하는 것은 매우 중요하다고 할 수 있다. 따라서 이 논문은 기존에 발표된 반응속도식을 기반으로 수소분리막의 대표적인 특성인 수소투과량과 수소선택도가 막반응기에서의 수성가스전이반응에 미치는 영향을 수치 시뮬레이션(numerical simulation)을 통해 좀 더 자세히 다루어보고자 한다. 또한, 반응기에 쓰인 촉매의 양, 실제 석탄가스화기의 배출가스에 근거한 급송흐름의 조성비 및 막반응기에 쓰인 Ar sweep gas의 몰유속이 막반응기에서의 수성가스전이반응에 미치는 영향에 대해서도 논의하고자 한다.

2. 실험

2.1. 1차원 반응기 모델(one dimensional reactor model)

본 연구에서는 반응기의 성능분석을 위해 광범위하게 사용되고 있는 1차원 반응기 모델을 사용하여 관심을 두고 있는 막반응기를 모사하였다[16]. 다음의 관계식들(Equation 6-12)을 사용하여 수소분리막을 장착한 막반응기를 구성함에 있어 수소분리막을 통과한 관 부분

에서의 기체성분들에 대해서는 위첨자로 tube를 사용하였고, 수소분리막을 통과하지 못한 원통 부분에서의 기체성분들에 대해서는 위첨자를 사용하지 않았다. 특히, 수소의 관 부분에서의 반응속도인 $r_{H_2}^{tube}$ 는 원통과 관 사이의 수소의 분압의 차이에 비례한다고 가정하였으며 (Equation 10), 수소이외의 기체성분 i에 대해선 수소선택도에 반비례하는 반응속도를 가진다고 가정하였다(Equation 12).

$$\frac{dF_i}{dW} = -r_i - r_i^{tube} \quad (6)$$

$$\frac{dF_i^{tube}}{dW} = r_i^{tube} \quad (7)$$

$$P_i = \frac{F_i}{\sum F_i} P_{total} \quad (8)$$

$$P_i^{tube} = \frac{F_i^{tube}}{\sum F_i^{tube}} P_{total}^{tube} \quad (9)$$

$$r_{H_2}^{tube} = K_{H_2}^{tube} (P_{H_2} - P_{H_2}^{tube}) \quad (10)$$

$$K_{H_2}^{tube} = \frac{Q_{H_2} A_c}{W} \quad (11)$$

$$r_i^{tube} = \frac{K_i^{tube}}{\alpha_i} (P_i - P_i^{tube}) \quad (12)$$

2.2. 수치 시뮬레이션(numerical simulation)

위에서 언급한 1차원 반응기 모델에 있어 가장 중요한 요소 중 하나는 반응속도식이며, 다양한 촉매와 반응조건하에서 지금까지 발표된 수성가스전이반응에 대한 반응속도식들[17] 중에서 실제 석탄가스화기에서 배출되는 배출가스와 비슷한 조성하에서 높은 온도 및 황에 대한 저항성이 큰 1% Pt/CeO₂ 촉매로부터 Phatak 등이[18] 얻어낸 경험적인 반응속도식(Equation 13)을 선택하여 수치 시뮬레이션을 수행하였다.

$$r_{co} \left(\frac{mol}{gs} \right) = 5.9 \times 10^{-7} (P_{co})^{-0.03} (P_{H_2O})^{0.44} (P_{CO_2})^{-0.09} (P_{H_2})^{-0.38} \left(1 - \frac{P_{CO_2} P_{H_2}}{K_{co} P_{CO} P_{H_2O}} \right) \quad (13)$$

수치 시뮬레이션에 사용된 반응조건 및 관형 수소분리막의 조건들을 Table 1에 나타내었으며, 특히 수성가스전이반응에 사용된 급송흐름의 조성은 GE Energy Radiant, Conoco-Phillips E-Gas, KBR Transport Gasifier, Shell 등이 운영하는 석탄가스화기에서 나오는 배출가스의 평균값을 이용하였다[19].

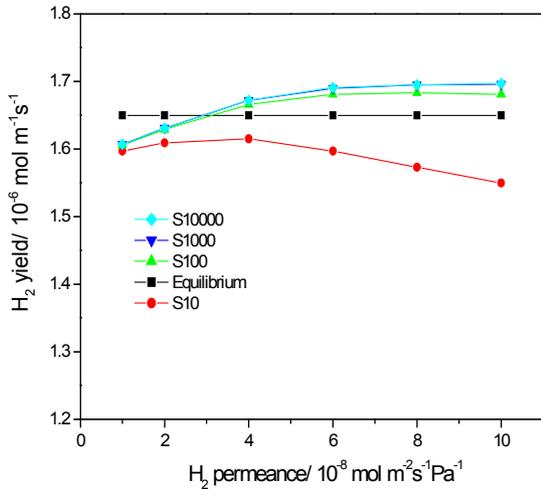
3. 결과 및 고찰

3.1. 수소투과량과 수소선택도

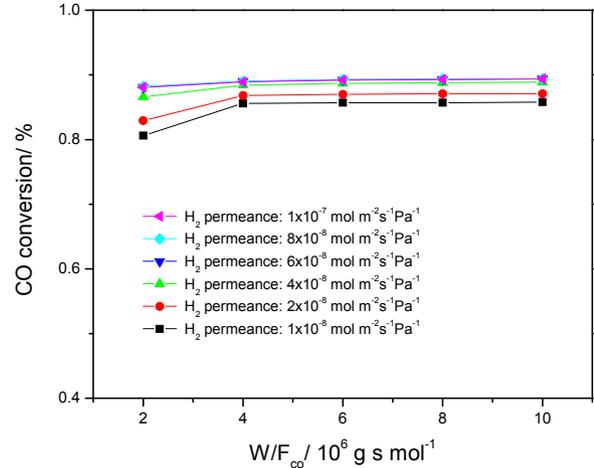
막반응기에서의 수성가스전이반응의 성능을 분석하기 위해 수소분리막의 성능을 나타내는 두 가지 중요한 요소인 수소투과량과 수소선택도가 수성가스전이반응의 수소수율(hydrogen yield)에 미치는 영향에 대해 분석하였으며 특히 $1 \times 10^{-8} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ 부터 $1 \times 10^{-7} \text{ mol}$

Table 1. Reaction Conditions and Properties of a Membrane Used in a Membrane Reactor

	Items	Conditions
Reactor	F_{CO} (mol s ⁻¹)	1×10^{-6}
	CO:H ₂ O:H ₂ :CO ₂	1:0.9-1.8:0.8:0.3
	Catalyst amount (g)	2-10
Tubular membrane	Length (cm)	1
	Diameter (cm)	4
	H ₂ permeance (mol m ⁻² s ⁻¹ Pa ⁻¹)	$1 \times 10^{-8} \sim 1 \times 10^{-7}$
	H ₂ selectivity	$10 \cdot 10^4$
	Sweep gas, F_{Ar} (mol s ⁻¹)	$6.7 \times 10^{-8} \sim 6.7 \times 10^{-4}$

**Figure 1. Effect of hydrogen permeance and hydrogen selectivity on H₂ yield in a membrane reactor (S: hydrogen selectivity).**

$m^2 \cdot s^{-1} \cdot Pa^{-1}$ 까지의 수소투과량과 10부터 10000까지의 수소선택도에 대한 결과를 Figure 1에 나타내었다. 막반응기의 성능을 비교 평가하기 위해 주어진 반응조건하에서 UniSim[®] design suite 프로그램을 통해 Peng-Robinson 열역학 상태방정식과 Gibbs reactor model을 사용하여 얻어진 평형상태의 수소수율의 값($1.65 \times 10^{-6} \text{ mol s}^{-1}$)을 Figure 1에 함께 나타내었다. 우선, 수소선택도가 10인 경우는 수소분리막의 수소에 대한 분리 능력이 매우 약한 경우에 해당하며, 수소투과량이 분자량의 제곱근에 반비례하는 Knudsen 확산 메커니즘을 따르는 경우가 이에 해당한다. 이러한 경우에 수소의 수율은 고려된 수소투과량 전 범위에 걸쳐 평형상태의 수율보다 낮음을 알 수 있다. 초기에는 수소투과량이 증가함에 따라 르사틀리에 법칙에 의하여 수소수율이 소폭으로 증가됨이 관찰되었으나, 평형상태의 수소수율에는 크게 미치지 못하였다. 심지어 수소투과량이 $4 \times 10^{-8} \text{ mol m}^{-2} \cdot s^{-1} \cdot Pa^{-1}$ 이상인 경우에는 수소수율이 급격하게 감소하는 현상이 관찰되었으며, 이러한 급격한 수소수율의 감소는 매우 낮은 수소선택도에 기인한다고 추측되며, 낮은 수소선택도로 말미암아 높은 수소투과량 구간에서는 반응물인 CO도 함께 수소분리막으로 그대로 통과되어 수소로 전환될 수 있는 기회가 급격히 낮아졌기 때문이라고 사료된다.

**Figure 2. Effect of the amount of a catalyst used and hydrogen permeance on CO conversion in a membrane reactor.**

수소선택도가 100 이상인 경우엔 비슷한 경향을 보이는데, 우선 수소투과량에 비례하여 수소수율이 향상됨을 볼 수 있다. 특히, 약간의 값의 차이는 있으나 약 $3 \times 10^{-8} \text{ mol m}^{-2} \cdot s^{-1} \cdot Pa^{-1}$ 이상의 수소투과량에 대해선 모두 평형상태의 수소수율보다 향상된 수소수율을 보여주었으며, 이처럼 평형상태보다 향상된 수소수율은 르사틀리에 법칙에 의한 막반응기의 장점이 확인된 중요한 결과라 할 수 있다. 특이한 점은 수소투과량이 증가할수록 수소수율의 상승폭이 작아졌다는 점이다. 이러한 결과는 증가된 수소투과량에도 불구하고 현재의 수소분리막의 지름 및 길이의 조건에서는 원통과 관사이의 수소분압 차이에 의한 구동력(driving force)이 포화상태에 이르렀기 때문이라고 판단된다. 이러한 결과는 막반응기에서 최대의 효과를 얻기 위해 필요한 수소분리막의 수소투과량의 범위를 제시하는 중요한 지침이라 판단되며, 더 나아가 주어진 반응조건하에서의 반응속도식을 안다면 목표로 삼고 있는 수소수율을 달성하기 위해 필요한 수소투과량과 수소선택도를 미리 예측해 볼 수 있는 가능성도 보여준 의미 있는 결과라 볼 수 있다.

3.2. 사용된 촉매의 양과 급송흐름(feed stream)에서의 H₂O/CO의 조성비

막반응기에서의 수성가스전이반응의 성능분석을 할에 있어서 수소분리막의 특성 못지않게 중요한 부분은 반응조건이다. 이번 연구에서는 반응조건 중 온도는 473 K로 고정시킨 후 촉매의 양과 급송흐름에서의 H₂O/CO 조성비가 막반응기에서의 수성가스전이반응에 미치는 영향에 대하여 관찰하였다. 고정된 $1 \times 10^{-6} \text{ mol s}^{-1}$ 의 급송흐름 내의 CO 몰유속과 100의 수소선택도를 가진 수소분리막을 장착한 막반응기에 대하여, 촉매의 양을 2 g에서 10 g까지 변화시키면서 얻어진 막반응기에서의 CO 전환율에 대한 결과를 Figure 2에 나타내었다. 먼저 $1 \times 10^{-8} \sim 4 \times 10^{-8} \text{ mol m}^{-2} \cdot s^{-1} \cdot Pa^{-1}$ 의 수소투과량 값을 가지는 막반응기의 경우엔 초기엔 촉매의 양이 증가할수록 증가된 CO 전환율이 관찰되었지만, 촉매의 양이 더욱 증가할수록 CO 전환율의 상승폭이 점차 감소하여 포화상태에 도달하고 있음을 알 수 있다. 이러한 현상은 낮은 수소투과량을 가진 막반응기가 촉매량의 증가로 인한 수소 생성량의 증가 효과를 충분히 이용하지 못한 경우라 추측되며, 막반응기를 효과적으로 운영하기 위해선 수소 생성량과 비슷한 수준의 수소투과량을 지닌 수소분리막을 사용해야 한다는 Kikuchi[20]의 주장을 뒷

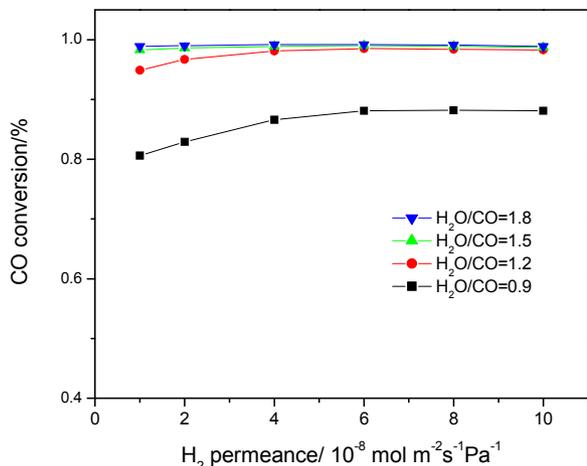


Figure 3. Effect of a hydrogen permeance and H₂O/CO ratio on CO conversion in a membrane reactor.

받침할 수 있는 근거라 판단된다. 한편, $6 \times 10^{-8} \sim 1 \times 10^{-7} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ 의 수소투과량 값을 가지는 막반응기에서는 낮은 수소투과량을 가진 막반응기에 비해 생성된 수소를 충분히 통과시킬 수 있기 때문에 촉매 양에 거의 영향을 받지 않으면서 높은 CO 전환율을 유지할 수 있다고 판단된다.

고정된 수소선택도 100의 값을 가지는 수소분리막을 장착한 막반응기에 대하여 수소투과량 및 급송흐름에서의 H₂O/CO 조성비가 CO 전환율에 미치는 영향에 대한 연구결과를 Figure 3에 나타내었다. 동일한 수소투과량에 대해선 전반적으로 H₂O/CO 조성비의 증가는 CO 전환율의 증가효과를 가져왔으며, 동일한 H₂O/CO 조성비의 조건에서는 그 효과가 낮은 수소투과량의 범위에선 상대적으로 크다가 높은 수소투과량의 범위로 옮겨가면서 작아짐을 볼 수 있다. 한편, 급송흐름의 H₂O/CO 조성비가 1.5 이상인 경우에는 수소투과량이 CO 전환율에 미치는 영향이 미미하며, 이 경우에는 낮은 수소투과량에도 불구하고 과량의 H₂O에 기인하여 1.0에 근접한 CO 전환율을 보인 것이라 판단된다. 결론적으로 이러한 결과는 앞서 언급한 촉매의 양과 더불어 막반응기에서의 최적의 반응조건을 계획하는데 매우 중요한 정보로 활용될 수 있다고 판단된다.

3.3. 막반응기의 관(tube) 부분에서 사용되는 Ar sweep gas의 영향

막반응기의 기본개념은 원통과 관 사이에 존재하는 수소분압의 차이가 구동력이 되어 수소분리막을 통하여 수소가 연속적으로 분리되면서 르샤틀리에 법칙에 의해 수소수율이 증가하는 것이다. 원통과 관 사이의 수소분압의 차가 커지면 그만큼 증가된 구동력을 얻게 되어 보다 향상된 수소수율을 기대할 수 있기 때문에 수소분압의 차를 증가시키기 위한 방법으로서 원통 부분의 전체압력을 증가시켜 원통 부분에서의 수소분압을 증가시키거나 관 부분에 비활성기체를 주입시켜 관 부분에서의 수소분압을 감소시키는 방법을 사용하게 된다. 이 중 후자의 방법은 비활성기체를 반응과 동시에 관 부분에 주입시킴으로써 수소분압의 감소를 기대할 수 있는 매우 간단한 방법이며, 이 논문에서는 비활성기체인 Ar을 sweep gas로 사용하여 Ar의 몰유속이 막반응기에서의 CO 전환율에 미치는 영향에 살펴보았으며, 그 결과를 Figure 4에 나타내었다. Ar 몰유속이 $6.7 \times 10^{-8} \text{ mol s}^{-1}$ 와 $6.7 \times 10^{-7} \text{ mol s}^{-1}$ 인 경우에는 증가된 수소투과량에 관계없이 막반응기에서의 CO 전환율은 평형상태의 경우보다 낮았으며, 이것은 낮은 Ar 몰

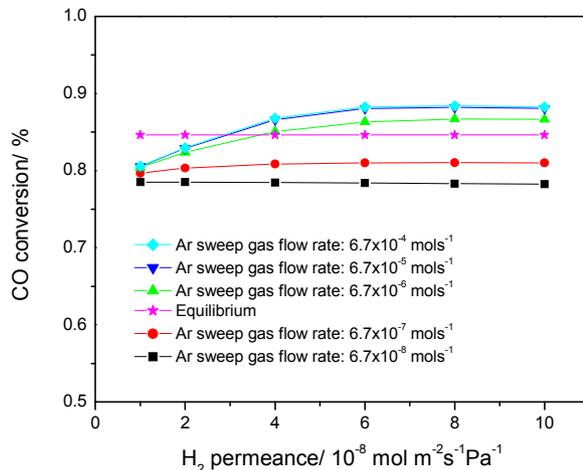


Figure 4. Effect of a hydrogen permeance and Ar sweep gas flow rate on CO conversion in a membrane reactor.

유속에 의하여 원통과 관 사이의 수소분압의 차이가 적어졌기 때문이라고 사료된다. 한편, Ar 몰유속이 $6.7 \times 10^{-6} \text{ mol s}^{-1}$ 인 경우에는 초기의 낮은 수소투과량에선 평형상태보다 낮은 CO 전환율을 보이다가 약 $3.8 \times 10^{-8} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ 이상의 수소투과량에 대해선 평형상태보다 높은 CO 전환율이 관찰되었으며, 이러한 결과는 증가된 수소투과량 및 Ar 몰유속이 원통과 관 사이의 수소분압의 차이를 증가시켜 막반응기에서의 성능을 향상시킨 것으로 판단된다. 또한, Ar 몰유속이 더욱 증가함에 따라 CO 전환율이 평형상태보다 높아지는 최초의 수소투과량의 값이 점차 감소함을 볼 수 있으며, Ar 몰유속이 $6.7 \times 10^{-4} \text{ mol s}^{-1}$ 인 경우엔 약 $3 \times 10^{-8} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ 이상의 수소투과량에 대해 평형상태보다 높은 CO 전환율이 막반응기에서 관찰되었다.

4. 결 론

1차원 반응기 모델을 기반으로 한 수치 시뮬레이션을 통해 막반응기에서의 수성가스전이반응의 특성을 분석하였다. 반응에 쓰이는 급송흐름의 조성은 실제 석탄가스화기로부터 배출되는 조성을 사용하였으며, 막반응기의 두 가지 중요한 요소인 수소투과량과 수소선택도 및 촉매의 양, H₂O /CO 조성비, Ar sweep gas 몰유속이 막반응기에서의 수성가스전이반응에 미치는 효과를 분석하였다.

낮은 수소선택도를 가진 막반응기에서는 모든 수소투과량 범위에서 수소수율이 평형상태보다 낮게 관찰되었으며, 수소선택도가 높아지고 수소투과량이 높아질수록 증가된 수소수율을 보였다. 하지만, 원통과 관 사이의 구동력의 포화상태로 말미암아 높은 수소투과량으로 갈수록 수소수율의 증가폭은 오히려 감소되었다.

촉매양이 CO 전환율에 미치는 영향에 대한 분석에서는 낮은 수소투과량($1 \times 10^{-8} \sim 4 \times 10^{-8} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$)을 가진 막반응기의 경우엔 사용된 촉매의 양이 증가할수록 초기에는 증가된 CO 전환율을 보이다가 점차 그 증가폭이 감소되었으며, 높은 수소투과량($6 \times 10^{-8} \sim 1 \times 10^{-7} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$)을 가진 막반응기의 경우에는 촉매의 양과 거의 무관하게 높은 CO 전환율이 관찰되었다. 한편, 급송흐름의 H₂O/CO 조성비가 CO 전환율에 미치는 영향에 대한 분석에서는 조성비가 1.5 이상인 경우에는 수소투과량이 CO 전환율에 미치는 영향이 매우 미미하였고, 심지어 낮은 수소투과량에서도 과량의 H₂O로 인해 CO 전환율이 1.0에 가까운 값을 보여주었다.

마지막으로, 막반응기의 관 부분에 쓰인 Ar sweep gas가 CO 전환율에 미치는 영향에 대한 분석에서는 평형상태보다 향상된 CO 전환율을 얻기 위해서는 최소한 $6.7 \times 10^{-6} \text{ mol s}^{-1}$ 의 Ar 몰유속이 필요하며, Ar 몰유속이 증가함에 따라 평형상태보다 향상된 CO 전환율을 얻기 위해 필요한 수소투과량의 최소값이 낮아짐이 밝혀졌다.

이 논문을 통해 보고된 막반응기의 성능을 좌우하는 다양한 요소들에 대한 분석 결과들은 앞으로 막반응기를 설계하고 폭넓게 응용하는데 있어 매우 중요한 지침이 될 것이라 판단된다.

감 사

이 논문은 2013년도 대구가톨릭대학교 신입교원 정착연구비 지원에 의하여 수행되었습니다. 연구비를 지원해 준 대구가톨릭대학교에 감사드립니다.

술어 및 용어해설

F_i : 막반응기의 원통(shell) 부분에서의 몰유속(mol s^{-1})

F_i^{tube} : 막반응기의 관(tube) 부분에서의 몰유속(mol s^{-1})

r_i : 막반응기의 원통 부분에서의 반응속도($\text{mol g}^{-1}\text{s}^{-1}$)

r_i^{tube} : 막반응기의 관 부분에서의 반응속도($\text{mol g}^{-1}\text{s}^{-1}$)

W : 사용된 촉매의 양(g)

P_i : 막반응기의 원통 부분에서의 성분 i의 부분압(atm)

P_i^{tube} : 막반응기의 관 부분에서의 성분 i의 부분압(atm)

P_{total} : 막반응기의 원통 부분에서의 전체압력(atm)

P_{total}^{tube} : 막반응기의 관 부분에서의 전체압력(atm)

$K_{H_2}^{tube}$: 수소투과계수($\text{mol s}^{-1}\text{g}^{-1}\text{atm}^{-1}$)

Q_{H_2} : 수소투과량($\text{mol m}^{-2}\text{s}^{-1}\text{Pa}^{-1}$)

A_e : 막의 단면적(m^2)

α_i : 성분 i의 수소선택도

참 고 문 헌

- J. G. Sanchez Marcano and T. T. Tsotsis, *Catalytic Membranes and Membrane Reactors*, 1st ed., 5, WILEY-VCH, Weinheim (2002).
- D. Lee, P. Hacırlıoğlu, and S. T. Oyama, The effect of pressure in membrane reactors: trade-off in permeability and equilibrium conversion in the catalytic reforming of CH_4 with CO_2 at high pressure, *Top. Catal.*, **29**, 45-57 (2004).
- S. Irusta, J. Munera, C. Carrara, E. A. Lombardo, and L. M. Comaglia, A stable, novel catalyst improves hydrogen production in a membrane reactor, *Appl. Catal. A: Gen.*, **287**, 147-158 (2005).
- T. Tsuru, K. Yamaguchi, T. Yoshioka, and M. Asaeda, Methane steam reforming by microporous catalytic membrane reactors, *AIChE J.*, **50**, 2794-2805 (2004).
- J. Tong and Y. Matsumura, Effect of catalytic activity on methane steam reforming in hydrogen-permeable membrane reactor, *Appl. Catal. A: Gen.*, **286**, 226-231 (2005).
- P. Hacırlıoğlu, Y. Gu, and S.T. Oyama, Studies of the methane steam reforming reaction at high pressure in a ceramic membrane reactor, *J. Nat. Gas Chem.*, **15**, 73-81 (2006).
- E. Kikuchi, S. Kawabe, and M. Matsukata, Steam reforming of methanol on $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst in a Pd-membrane reactor, *J. Jpn. Pet. Inst.*, **46**, 93-98 (2003).
- A. Basile, F. Gallucci, and L. Paturzo, A dense Pd/Ag membrane reactor for methanol steam reforming: experimental study, *Catal. Today*, **104**, 244-250 (2005).
- D. W. Lee, S. E. Nam, B. Sea, S. K. Ihm, and K. H. Lee, Preparation of Pt-loaded hydrogen selective membranes for methanol reforming, *Catal. Today*, **118**, 198-204 (2006).
- S. Tosti, A. Basile, F. Borgognoni, V. Capaldo, S. Cordiner, S. Di Cave, F. Gallucci, C. Rizzello, A. Santucci, and E. Traversa, Low temperature ethanol steam reforming in a Pd - Ag membrane reactor: Part 1: Ru-based catalyst, *J. Membr. Sci.*, **308**, 250-257 (2008).
- C. Y. Yu, D. W. Lee, S. J. Park, K. Y. Lee, and K. H. Lee, Ethanol steam reforming in a membrane reactor with Pt-impregnated Knudsen membranes, *Appl. Catal. B.*, **86**, 121-126 (2009).
- H. Lim, Y. Gu, and S.T. Oyama, Reaction of primary and secondary products in a membrane reactor: studies of ethanol steam reforming with a silica - alumina composite membrane, *J. Membr. Sci.*, **351**, 149-159 (2010).
- S. Tosti, A. Basile, G. Chiappetta, C. Rizzello, V. Violante, Pd - Ag membrane reactors for water gas shift reaction, *Chem. Eng. J.*, **93**, 23-30 (2003).
- J. Catalano, F. Guazzone, I. P. Mardilovich, N. K. Kazantzis, and Y. H. Ma, Hydrogen production in a large scale water - gas shift Pd-based catalytic membrane reactor, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **52** (3), 1042-1055 (2013).
- A. Basile, G. Chiappetta, S. Tosti, and V. Violante, Experimental and simulation of both Pd and Pd/Ag for a water gas shift membrane reactor, *Sep. Purif. Technol.*, **25**, 549-571 (2001).
- S. T. Oyama, H. Lim, An operability level coefficient (OLC) as a useful tool for correlating the performance of membrane reactors, *Chem. Eng. J.*, **151**, 351-358 (2009).
- B. R. J. Smith, M. Loganathan, M. S. Shantha, A review of the water gas shift reaction kinetics, *Int. J. Chem. React. Eng.*, **8**, 1-32 (2010).
- A. A. Phatak, N. Koryabkina, S. Rai, J. L. Ratts, W. Ruettinger, R. J. Farrauto, G. E. Blau, W. N. Delgass, and F. H. Ribeiro, Kinetics of the water-gas shift reaction on Pt catalysts supported on alumina and ceria, *Catal. Today*, **123**, 224-234 (2007).
- D. Driscoll, B. Morreale, and L. Headley, *NETL Test Protocol-Testing of Hydrogen Separation Membranes DOE/NETL-2008/1335*, U.S. Department of Energy, Morgantown (2008).
- E. Kikuchi, Membrane reactor application to hydrogen production, *Catal. Today*, **56**, 97-101 (2000).