

## 상용 폴리설폰 중공사막의 수소/일산화탄소 혼합가스 분리 성능 평가

강도형<sup>\*,1</sup> · 정관호<sup>\*\*1</sup> · 정유담<sup>\*</sup> · 송승현<sup>\*</sup> · 이승희<sup>\*</sup> · 남상용<sup>\*\*\*</sup> · 장재경<sup>\*\*\*\*</sup> · 양은태<sup>\*,†</sup>

\*경상국립대학교 해양환경공학과, \*\*조선대학교 환경공학과, \*\*\*경상국립대학교 그린에너지융합연구소 나노신소재융합공학과,

\*\*\*\*국립농업과학원 에너지환경공학부 농업공학과

(2023년 11월 20일 접수, 2023년 11월 28일 수정, 2023년 11월 28일 채택)

### Evaluating the Efficacy of Commercial Polysulfone Hollow Fiber Membranes for Separating H<sub>2</sub> from H<sub>2</sub>/CO Gas Mixtures

Do Hyoung Kang<sup>\*,1</sup>, Kwanho Jeong<sup>\*\*1</sup>, Yudam Jeong<sup>\*</sup>, Seung Hyun Song<sup>\*</sup>, Seunghye Lee<sup>\*</sup>, Sang Yong Nam<sup>\*\*\*</sup>,  
Jae-Kyung Jang<sup>\*\*\*\*</sup>, and Euntae Yang<sup>\*,†</sup>

\*Department of Marine Environmental Engineering, Gyeongsang National University, Tongyoung-si 53064, Republic of Korea

\*\*Department of Environmental Engineering, Chosun University, Gwangju 61452, Republic of Korea

\*\*\*Department of Materials Engineering and Convergence Technology, Research Institute for Green Energy Convergence Technology, Gyeongsang National University, Jinju-si 52828, Republic of Korea

\*\*\*\*Department of Agricultural Engineering, Energy and Environmental Engineering Division, National Institute of Agricultural Sciences, Rural Development Administration, Jeonju-si 54875, Republic of Korea

(Received November 20, 2023, Revised November 28, 2023, Accepted November 28, 2023)

**요약:** 청정 연료인 수소를 생산하기 위해 현재 가장 널리 사용되는 기술인 증기 개질이다. 이 방법으로 생산된 수소는 일산화탄소와 같은 불순물을 함유하고 있어, 이를 연료전지와 같은 응용분야에 사용하기 위해서는 적절한 정제 과정을 반드시 거쳐야 한다. 최근 효과적인 정제 방법으로 분리막 기술이 각광받고 있다. 본 연구에서는 수소와 일산화탄소 혼합가스에서 수소 분리 및 회수를 위해 바이오가스 고질화용(biogas upgrading) 상용 폴리설폰(polysulfone) 고분자막의 활용 가능성에 대해 평가하였다. 먼저, 사용한 상용막의 물리화학적 특성에 대해서 평가하였고, H<sub>2</sub>/CO를 이용하여 stage-cut, 운전압력과 같은 다양한 조건에서의 상용막 모듈의 성능 평가를 진행하였다. 마지막으로, 평가 결과를 바탕으로 공정설계를 위한 시뮬레이션을 진행하였다. 본 연구에서의 상용 분리막 공정의 최대 H<sub>2</sub> 투과도와 H<sub>2</sub>/CO 분리계수는 각각 361 GPU와 20.6을 기록하였다. 또한, CO 제거 효율은 최대 94%를 나타내었으며, 생산 수소 농도는 최대 99.1%를 달성하였다.

**Abstract:** Steam methane reforming is currently the most widely used technology for producing hydrogen, a clean fuel. Hydrogen produced by steam methane reforming contains impurities such as carbon monoxide, and it is essential to undergo an appropriate post-purification step for commercial usage, such as fuel cells. Recently, membrane separation technology has been gaining great attention as an effective purification method; in this study, we evaluated the feasibility of using commercial polysulfone membranes for biogas upgrading to separate and recover hydrogen from a hydrogen/carbon monoxide gas mixture. Initially, we examined the physicochemical properties of the commercial membrane used. We then conducted performance evaluations of the commercial membrane module under various conditions using mixed gas, considering factors such as stage-cut and operating pressure. Finally, based on the evaluation results, we carried out simulations for process design. The maximum H<sub>2</sub> permeability and H<sub>2</sub>/CO separation factor for the commercial membrane process were recorded at 361 GPU and 20.6, respectively. Additionally, the CO removal efficiency reached up to 94%, and the produced hydrogen concentration achieved a maximum of 99.1%.

**Keywords:** gas separation, carbon monoxide, hollow fiber membrane, hydrogen, polysulfone

<sup>1</sup> The authors equally contributed to this work.

<sup>†</sup> Corresponding author(e-mail: yet83@gnu.ac.kr; <https://orcid.org/0000-0001-5139-9910>)

## 1. 서 론

화석 연료의 지속적인 사용은 대기 중의 이산화탄소 농도를 급격하게 증가시켜 지구온난화를 촉진하였다 [1]. 그 결과로 인한 기후 변화는 해수면의 상승, 극단적인 기후 현상, 그리고 일부 지역에서의 폭염 및 강수 부족과 같은 다양한 환경적 재앙을 초래하고 있다[2]. 이는 전 세계 주요 지역의 침수, 농업 패턴의 변화, 물 부족과 연결되어 직간접적으로 인류 생존을 위협하고 있다.

따라서, 2015년 파리기후협정에서 세계 주요 국가는 2050년까지 지구온난화의 주된 요인인 이산화탄소 배출량 0이 되도록 하는 탄소 제로(carbon zero)를 달성하기로 합의하고 이를 위한 계획을 이행해 나가고 있다. 현재 화석연료에서 수소 에너지 중심 사회로의 전환 역시 탄소 제로를 달성하기 위한 수단 중 하나로 이행되고 있다. 수소는 에너지 효율이 높고 오염물질 배출이 없어 화석연료 대체 에너지 수단으로 각광받고 있으며, 그에 따라 전 세계적으로 수요도 증가하고 있다[3].

현재 약 전 세계에서 9,500만톤의 수소가 생산된다 [4]. 수소를 생산하는 3가지 주요 공정으로는 수증기 개질(steam methane reforming), 석탄 및 바이오매스 가스화(biomass gasification), 수전해(water electrolysis)가 있다[5]. 그 중 대부분이 화석연료인 천연가스와 석탄으로부터 생산되는 그레이 수소(gray hydrogen)이다[6]. 또한, 화석연료로부터 수소가 생산되는 과정 중에는 주요 온실가스인 이산화탄소와 일산화탄소를 포함하는 다양한 불순물이 포함되어 친환경적이지 않을 뿐만 아니라 추가적인 수소 정제과정이 필요하다. 향후 수전해와 같이 완벽한 친환경성과 고순도의 그린수소(green hydrogen) 생산을 보장하는 방식으로 전환되어야 하지만, 생산 비용과 공정 효율을 고려했을 때 그레이 수소에 대한 비중을 낮추는 것은 가까운 미래에는 어려울 것으로 예측된다. 따라서, 수증기 개질 중 발생하는 이산화탄소를 포집하고, 기타 불순물을 효과적으로 제거함으로써 그레이 수소의 친환경성과 경제성을 높여 블루수소(blue hydrogen)로 전환하는 연구가 필요하다.

최근 분리막 기술은 효과적인 이산화탄소 포집 및 수소 정제 기술로 주목받고 있다. 분리막은 저온 증류(cryogenic distillation)보다 공정이 간단하고 모듈화가 용이하다. 또한, 추가적인 화학물질의 사용이나 고온, 고압과 같은 운전 조건이 필요하지 않기 때문에 효율적

이고 경제적으로 이산화탄소 포집 및 고순도 수소를 생산할 수 있는 잠재력을 가지고 있다[7]. 게다가 분리막은 합성가스의 H<sub>2</sub>/CO 비율 조절에도 적합하다[8]. 1970년부터 몬산토(Air Products), Separex, UBE와 같은 몇몇 회사들은 암모니아 플랜트와 천연가스로부터 수소 회수나 H<sub>2</sub>/CO 비율 조절을 위해 고분자 분리막 공정을 성공적으로 적용하였다. 현재도 다양한 연구그룹에서 고선택성의 팔라듐 계열의 수소분리 금속무기막 개발 및 상용화를 위한 연구를 진행 중이다[9].

분리막 기술의 장점과 기존의 적용 사례를 고려하면, 분리막 기술을 활용한 수소 정제에 대한 관심이 더욱 확대될 것으로 보인다. 그러므로 본 연구에서는 바이오 가스 분리용으로 제작된 상용 폴리설펜(polysulfone) 중공사막 모듈을 H<sub>2</sub>/CO 혼합가스 분리에 적용 가능한지를 평가하였다. 이를 위해 실험실 규모에서의 H<sub>2</sub>/CO 혼합가스를 사용한 성능 평가와 함께, 얻어진 데이터를 바탕으로 모듈의 성능 최적화를 위한 모델링 작업을 수행하였다.

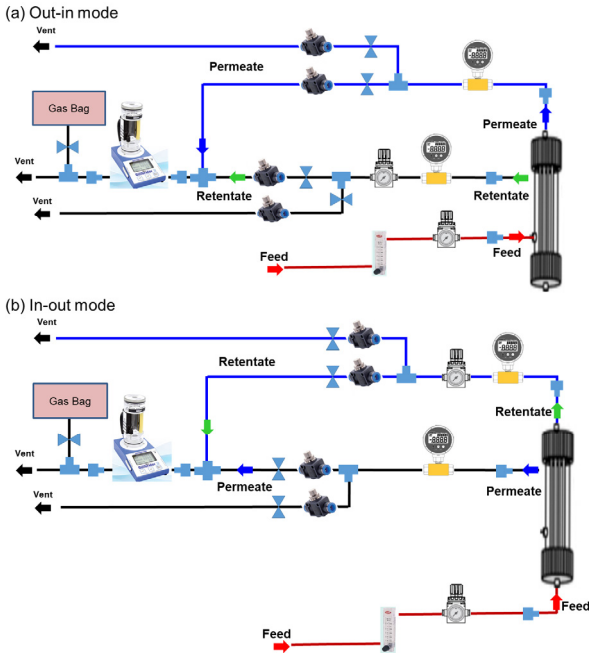
## 2. 연구방법

### 2.1. 가스 및 중공사 분리막 모듈

분리막의 성능 평가를 위해 사용된 H<sub>2</sub>/CO (85%:15%) 혼합가스는 RIGAS(대전)에서 공급받았다. H<sub>2</sub>/CO 혼합가스의 비율은 수증기 메탄 개질을 통해 얻을 수 있는 합성가스의 일반적인 조성비(3:1~5:1)와 실험실 안전상의 여건을 고려하였다[10]. 폴리설펜 중공사 기체분리막 모듈(1인치)은 Airrane Co. (대전)에서 제작 의뢰를 통해 공급받았다.

### 2.2. 중공사형 가스분리막 특성 분석

중공사 기체분리막 모듈의 해체하여 분리막의 물리 및 화학적 특성을 분석하였다. 중공사막의 형태를 관찰하기 위해 전자주사현미경(field emission-scanning electron microscopy, FE-SEM, JSM-7800F, 일본)을 이용하였다. 중공사막의 기계적 강도를 평가하기 위해 만능시험기(universal testing machine, UTM, branes wallis road segensworth east fareham hants, 영국)을 이용하여 인장강도 측정을 진행하였다. 중공사막의 화학적 특성은 푸리에 변환 적외선 분광기(fourier transform infra-red spectroscopy, FT-IR, Shimadzu IR Tracer-100, 일본)을 이용하여 분석하였다.



**Fig. 1.** Scheme illustrating the bench-scale gas separation membrane evaluation system: (a) Out-in mode and (b) In-out mode.

2.3. 분리막 모듈의 가스 분리 성능 평가 실험

중공사형 분리막 모듈의 가스 분리 성능을 평가하기 위해 실험실 규모의 가스분리 실험이 장치를 직접 제작하였다(Fig. 1). 공급 가스(feed gas)의 압력과 유량을 제어하기 위해 압력조절기(pressure regulator)와 유량 조절형 유량계(flowmeter)를 사용하였다. 가스는 중공 섬유의 중심을 통해 도입되었으며 분리막 모듈을 통과한 투과부(permeate)와 잔류부(retentate)의 압력 측정과 압력 조절을 위해 디지털 압력 게이지와 스피드 컨트롤러 밸브를 각각 설치하였다. 또한 투과부와 잔류부의 유량은 버블유량계(bubble flowmeter, Gilibrator, Sensidyne, 미국)를 통해 측정하였고, 공정 운전 중 투과부와 잔류부의 일부를 가스 주머니(gas bag)에 포집하여 기체 크로마토그래피 질량 분석기(GC-MS, Agilent Technologies,

미국)를 사용하여 정성 분석하였다. 모듈의 성능을 평가하기 위해 다양한 조건에서 진행하였고, 실험 조건은 Table 1에 나타내었다. 단, 모든 실험은 온도가 30°C로 일정하게 유지된 후드 내에서 진행되었다.

2.4. 혼합가스 분리 정제 성능 분석

기체에 대한 특성은 측정된 유량과 압력을 이용하여 기체 투과도(permeance)와 기체 분리계수를 계산하였다.

$$\frac{P}{l} = \frac{Q}{(\Delta P)A} \tag{1}$$

$P/l$  : 투과도(GPU =  $1 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ (STP)} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$ )

$\Delta P$  : 유입부와 투과부의 각 기체의 압력 차(pressure difference) (cmHg)

$Q$  : 투과유량(permeate volume) ( $\text{cm}^3$ )

$A$  : 유효면적(effective area) ( $\text{cm}^2$ )

$\Delta P$ 는 주입부와 투과부의 압력차로 중공사막에 미치는 압력 차이이며,  $Q$ 는 기체에 대한 투과량,  $A$ 는 막의 유효면적이다.  $P/l$ 는 막에 대한 투과도이며 단위는 GPU (gas permeation unit)이며  $1 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \frac{\text{(STP)}}{\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}}$ 의 값을 가진다.

기체에 대한 기체 분리계수(separation factor; S)는 기체의 투과량의 비이며 기체 B에 대한 기체 A의 기체 분리도( $S_{(A/B)}$ )는 아래 식 (2)과 같이 정의된다.

$$S_{(A/B)} = \frac{(\text{투과된 A기체의농도}) / (\text{주입 A기체의농도})}{(\text{투과된 B기체의농도}) / (\text{주입 B기체의농도})} \tag{2}$$

혼합기체 분리실험의 결과는 스테이지 컷(stage-cut)에 따른 투과부(permeate) 내의 수소의 농도와 회수율로 나타내었다. 스테이지 컷은 공급유량에 대한 투과유량의 비로 식 (3)에 의해 계산되었다.

**Table 1.** Experimental Conditions Used in Membrane Testing for Gas Separation Evaluation

Parameter		Experimental conditions
Retentate flow rate		250, 500, 1000, 2000, 3000 mL/min
Pressure difference		0.2, 0.5, 1.0 bar
Mixture gas composition	H <sub>2</sub>	85%
	CO	15%

$$\begin{aligned} \text{Stage-cut} &= \frac{\text{Permeate side flowrate [mL/min]}}{\text{Feed flowrate [mL/min]}} \\ &= \frac{Q_{\text{permeate}}}{Q_{\text{feed}}} = \frac{Q_{\text{permeate}}}{Q_{\text{permeate}} + Q_{\text{retentate}}} \end{aligned} \quad (3)$$

운전조건에 따른 수소의 회수율은 식 (4)에 의해 계산되었다.

$$\begin{aligned} \text{Recovery(\%)} &= \frac{\text{Retentate side (flowrate} \times \text{H}_2 \text{ conc.)}}{\text{Feed (flowrate} \times \text{H}_2 \text{ conc.)}} \times 100 \end{aligned} \quad (4)$$

## 2.5. 공정 디자인을 위한 모델링

본 연구에서는 시뮬레이션을 통해 중공사형 분리막의 단일 모듈 시스템뿐만 아니라 다단계로 구성된 공정 설계 조건에서의 H<sub>2</sub>/CO 분리성능을 평가하였다. 이를 위한 모델링은 이전 연구에서 제시하고 있는 분리막의 투과 현상을 설명하는 이론식과 중공사막 모듈 유동채널의 물질이동식을 플러그 흐름 모드에서 MathWorks사의 MATLAB을 이용하여 수치해석 방법을 통해 근사해(approximate solution)를 구하였다[8]. 시뮬레이션 조건은 실제 중공사막 모듈에서 투과되는 각 가스 조성 및 투과율에 대한 실험 결과를 바탕으로 하였다. 투과 유속은 다음의 식 (5)에 의해 계산될 수 있다.

$$J_i = P_i(p_r y_i - p_p x_i), \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (5)$$

여기서  $n$ 은 가스를 구성하고 있는 성분(요소)의 수이다.  $p_r$ 와  $p_p$ 는 각각 투과부와 잔류부에서의 압력을 나타내며, 각각의 유입압력을 각각 0 bar와 0.5 bar 조건으로 시뮬레이션 하였다.  $p_i$ 는 구성 성분  $i$ 의 투과도( $\text{m}^3\text{m}^{-2}\text{s}^{-1}\text{kPa}$ )이며,  $x_i$ 와  $y_i$ 는 각각 투과부와 잔류부에서의 구성 성분  $i$ 에 대한 농도를 나타낸다. 아울러 식(6)-(9)은 투과부와 잔류부에서의 체적유량(volumetric flow rate,  $\text{m}^3/\text{s}$ )과  $x_i$ 와  $y_i$ 에 대한 물질전달 방정식을 보여준다. 여기에서  $J_i$ 와  $J_j$ 는 각각 구성 성분  $i$ 와  $j$ 의 투과유속( $\text{m}^3\text{m}^{-2}\text{s}^{-1}$ )을 나타낸다[8].

$$\frac{dQ_R}{dz} = -\pi D_o \sum_{i=1}^n J_i \quad (6)$$

$$\frac{dQ_p}{dz} = -\pi D_o \sum_{i=1}^n J_i \quad (7)$$

$$Q_R \frac{dx_i}{dz} = -\pi D_o (J_i - x \sum_{i=1}^n J_j), \quad i = 1, 2, \dots, n-1 \quad (8)$$

$$Q_p \frac{dy_i}{dz} = -\pi D_o (J_i - x \sum_{i=1}^n J_j), \quad i = 1, 2, \dots, n-1 \quad (9)$$

여기서  $D_o$ 는 중공사형 모듈 내 섬유(fiber) 막의 외부 직경이다. 참고로 본 모델링에서는 중공사막 모듈의 유효길이가 100 mm로 비교적 짧아 잔류부 유동채널에서의 압력손실이 미비하기 때문에 길이에 따른 압력을 동일하게 가정하였다.

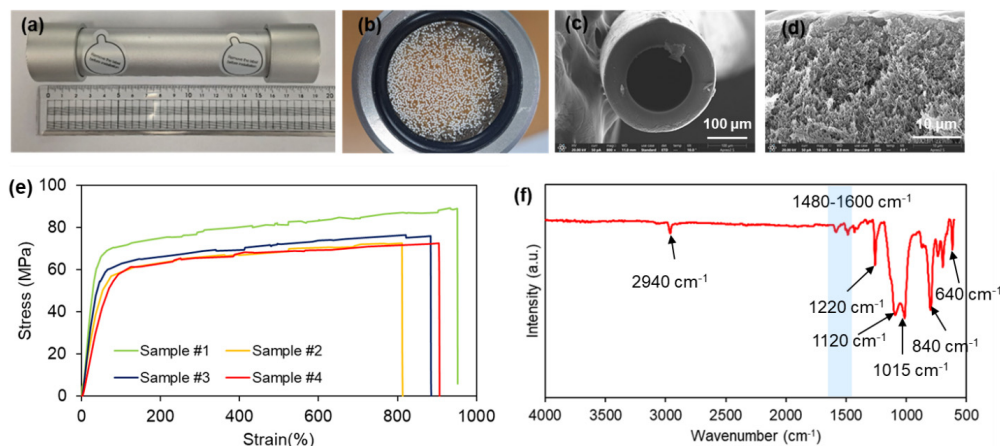
## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 분리막의 물리화학적 특성

Fig. 2(a)와 (b)는 중공사형 분리막 모듈을 보여주고 있다. 모듈은 1 인치로 유효길이는 약 100 mm이고, 내부에 약 1400여 가닥의 중공사 막이 포함되어 있는 것으로 관찰되었다. 제조된 기체 분리용 중공사 분리막의 단면의 구조를 분석하기 위해 전계방사형 주사현미경(FE-SEM)으로 분리막의 측면을 관찰하였다(Fig. 2(c)). 중공사의 외경은 0.28 mm, 내경 0.16 mm, 두께는 0.06 mm를 가진 것으로 나타났다. 이 결과를 바탕으로 모듈의 전체 유효면적이 약 0.123 m<sup>2</sup>임을 확인하였다(Table 2). 이는 같은 분리막을 쓴 것으로 추측되는 기존 연구에서 제시된 모듈의 재원과도 비슷하다[11].

Fig. 2(d)는 전계방사형 주사현미경을 이용하여 확대된 배율로 분리막 측면 관찰한 결과이다. 내부에서 외부 층으로 갈수록 단면의 구조가 치밀해지는 비대칭 구조임을 확인하였다. 지지층 역할을 하는 다공성 구조 역시 손가락 구조 보다는 스폰지형 구조를 가지고 있음이 관찰되었다. 이는 스폰지형 다공성 구조를 가지게 함으로써 높은 운전 압력에 대한 분리막의 내구성을 향상을 고려한 것으로 판단된다[12]. 중공사막의 기계적 강도를 평가한 결과 인장강도와 연신율이 각각 약 75 MPa와 68.52%로 확인되었다(Fig. 2(e)).

Fig. 2(f)는 분리막의 FT-IR 분석 결과를 보여주고 있다. 691 cm<sup>-1</sup> 방향족 평면 밖 C 단일 결합 H 굽힘, 840 cm<sup>-1</sup>에서 S 단일 결합 O 단일 결합 C 스트레칭,



**Fig. 2.** Physical and chemical characteristics of the membrane module: (a) The exterior of a hollow fiber membrane module (b) The cross section of a hollow fiber membrane module (c) The cross section of a hollow fiber membrane (d) Enlarged cross section of the hollow fiber membrane (e) Tensile strength and elongation of the hollow fiber membrane (f) FT-IR results of the hollow fiber membrane.

**Table 2.** Specification of Commercial Polysulfone Hollow Fiber Membrane

	Previous study[11]	This study
O. D. (nm)	0.30	0.28
I. D. (mm)	0.18	0.16
Number of hollow fiber membrane (ea)	1,500	1,400
Effective length (mm)	100	100
Effective membrane area (m <sup>2</sup> )	0.14	0.123

각각 1120 cm<sup>-1</sup>와 1220 cm<sup>-1</sup>에서 술포네이트 그룹 (sulfonate group)의 대칭 및 비대칭 스트레칭, 1015 cm<sup>-1</sup>에서 디페닐 에테르 그룹(diphenyl ether group)의 대칭 스트레칭 진동(C 단일 결합 O 단일 결합 C 스트레칭), 2940 cm<sup>-1</sup>에서 이소프로필리덴 유닛(isopropylidene unit)의 메틸 그룹(methyl group)의 C 단일 결합 H 스트레칭, 1480~1600 cm<sup>-1</sup> 영역의 강한 흡수는 벤젠 링 골격 스트레칭 모드와 같이 폴리설폰 고분자 FT-IR 스펙트럼에서 관찰되는 전형적인 피크들이 관찰되었다.

### 3.2. H<sub>2</sub>/CO 혼합가스 분리 성능

#### 3.2.1. 분리막 모듈의 기체 투과거동

상용 폴리설폰 중공사 분리막 모듈을 활용하여 H<sub>2</sub>와 CO 혼합가스의 분리 성능을 평가하였다. 실험 결과, H<sub>2</sub>의 투과도는 57~361 GPU, H<sub>2</sub>/CO 분리계수는 1.3~20.6을 보였다. 이는 H<sub>2</sub>의 운동 직경(kinetic diameter)가 약 0.289 nm인 매우 작은 분자로, 분리막을 통한 투과가 용이하다. 반면, CO의 운동 직경은 약 0.376 nm

로, 상대적으로 큰 분자 크기 때문에 분리막을 통과하는 데 더 큰 저항을 받는다. 따라서, 압력 증가에 따라 H<sub>2</sub>는 CO보다 상대적으로 더 큰 투과도 증가를 보이는 경향이 있다[13].

또한, 일반적으로 공급유량이 일정할 때 압력이 증가함에 따라 투과도는 증가하는 경향을 보였으나, 분리계수는 감소하는 경향을 보였다. 반대로, 압력이 일정할 때 공급유량이 증가함에 따라 H<sub>2</sub>의 투과도는 증가하는 반면, CO의 투과도는 감소하였으며, 이에 따라 H<sub>2</sub>/CO 분리계수가 증가하는 결과가 나타났다. 압력이 증가함에 따라 기체 분자들의 운동 에너지가 증가하고, 수소 분자들이 분리막을 더 쉽게 통과할 수 있게 되기 때문이고, 분리계수의 감소는 CO 투과도가 H<sub>2</sub>의 투과도 증가율이 더 높아 분리계수가 감소한 것으로 판단된다[14].

공급유량이 증가함에 따라 H<sub>2</sub>의 투과도가 상승하는 현상은, 혼합가스 내에서 H<sub>2</sub>의 농도가 CO보다 높은 것과 더불어 분리막 표면에 도달하는 H<sub>2</sub> 분자의 양이 증가했기 때문으로 판단된다. H<sub>2</sub> 분자의 운동 직경이 상

대적으로 작아서 분리막을 빠르게 통과할 수 있기 때문에, 더 많은 H<sub>2</sub> 분자가 통과된다. 이에 반해, CO 분자는 상대적으로 혼합기체 내에 낮은 농도로 존재하고, 큰 운동 직경을 가지고 있어 분리막을 통과하는 속도가 느리다. 따라서 유량이 증가하면 H<sub>2</sub>와의 경쟁적인 투과 과정에서 CO의 투과가 더욱 제한되는 것으로 보인다 [8,15].

### 3.2.2. 압력과 유량에 따른 성능 변화

본 연구에서는 분리막 모듈의 공정압력과 유량이 분리 성능에 미치는 영향을 조사하였다. 실험 조건으로 공정압력은 0.2~1.0 bar, 유량은 250 mL/min에서 3,000 mL/min까지 다양하게 설정하였다. 이러한 조건 하에서, 스테이지 컷, H<sub>2</sub>의 회수율 및 투과부 내 H<sub>2</sub> 농도, 그리고 H<sub>2</sub>/CO 혼합기체의 분리계수 변화를 관찰하였다.

먼저, 스테이지 컷 변화를 살펴보았다(Fig. 3). 스테이지 컷은 기체 분리막 공정에서 공급된 기체 중 얼마나 많은 양이 분리막을 통과했는지를 나타내는 비율을 의미한다. 따라서, 스테이지 컷 값은 분리 공정의 효율성과 회수율을 결정하는 핵심요소로 공정의 성능평가 및 최적화 시 반드시 고려해야 하는 요소이다[16]. 스테이지 컷은 투과부 유량이 증가함에 따라 감소하는 경향을 보였다. 이는 잔류부 유량이 증가할수록 막 내부에서 기체의 체류 시간이 줄어들어 투과부로 이동하는 기체의 양이 감소하기 때문이다. 반면, 공정압력이 증가할 때 스테이지 컷은 증가하였다. 이는 증가된 압력이 기체 분자들에게 더 큰 동력을 제공하여 분리막을 통과하도록 하기 때문이다.

H<sub>2</sub> 회수율과 잔류부 내 H<sub>2</sub> 농도에 대해서도 유사한 경향을 관찰할 수 있었다(Fig. 4). 잔류부의 유량이 증가하면, 분리막 내부에서 기체의 체류 시간 감소로 인해 투과부로 투과되는 H<sub>2</sub>의 양이 줄어들었다. 이는 H<sub>2</sub> 회수율의 감소로 이어졌다. 그러나 CO의 투과도 감소율이 H<sub>2</sub>의 투과도 감소율보다 더 커서 투과부의 H<sub>2</sub>의 농도는 상대적으로 증가하였다. 반대로, 공정압력이 증가함에 따라 투과부 쪽으로 투과되는 H<sub>2</sub>와 CO의 양이 모두 증가하여 H<sub>2</sub> 회수율이 증가하였으나, CO의 투과 증가율이 H<sub>2</sub>보다 크기 때문에 투과부에서 H<sub>2</sub>의 농도는 감소하였다.

마지막으로, H<sub>2</sub>/CO 분리계수 변화를 살펴보았다. 분리계수는 잔류부 유량이 증가함에 따라 투과부에서 H<sub>2</sub>의 농도가 증가하여 분리계수가 증가하는 경향을 보였다

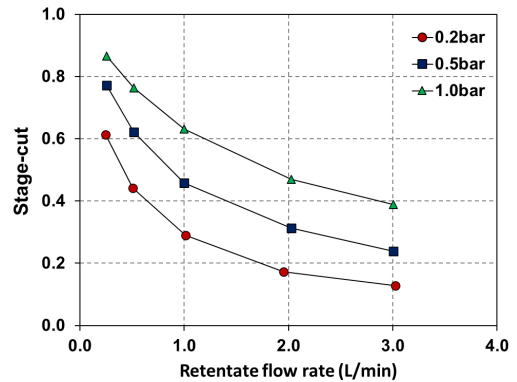


Fig. 3. Stage-cut variation with changes in operating pressure and retentate flow rate.

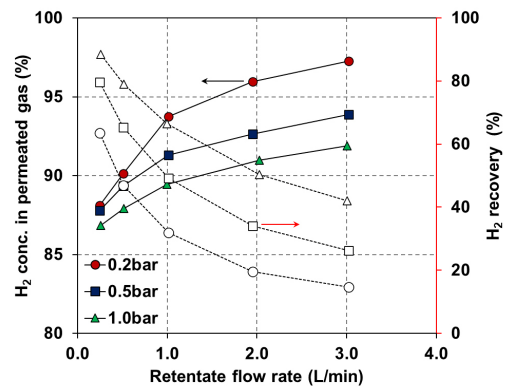


Fig. 4. Effect of pressure and retentate flow rate on H<sub>2</sub> recovery rate and H<sub>2</sub> concentration in permeate side.

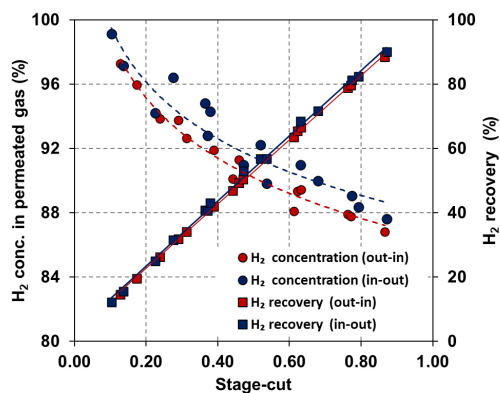
다(Table 3). 운전 압력이 0.2 bar, 0.5 bar, 1.0 bar일 때, 각각의 상황에서 유량이 증가함에 따라 분리계수는 1.56에서 20.6, 1.34에서 4.70, 그리고 1.25에서 2.90으로 상승하였다. 반면, 공정압력이 증가하면 투과부에서 H<sub>2</sub>의 농도가 감소하여 분리계수가 감소하는 경향을 보였다. 공정압력이 0.2 bar일 때 최대 20.6이었던 분리계수가 최대 2.9로 감소하였다.

### 3.2.3. 공급 방향에 따른 성능 비교

중공사 분리막 모듈은 가스 흐름에 있어서 분리될 혼합가스(즉, 공급 가스)가 중공사막의 바깥쪽에서 안쪽으로 흐르는 아웃-인 모드(out-in mode)와 반대로 바깥쪽에서 안쪽으로 흐르는 인-아웃 모드(in-out mode)로 운전이 가능하다(Fig. 1). Fig. 5는 혼합가스의 공급 방향에 따른 스테이지 컷 별 중공사 분리막 모듈의 H<sub>2</sub> 회수 성능을 나타내었다. 회수된 수소의 농도와 회수율은

**Table 3.** Performance of H<sub>2</sub>/CO Gas Mixture Separation Using a Commercial Polysulfone Hollow Fiber Membrane Module

Pressure (bar)	Feed Side		Permeate side			Retentate side		Recovery amount (%)	Stage -cut	Separation factor (H <sub>2</sub> /CO)	CO removal efficiency (%)
	Flow rate (mL/min)	H <sub>2</sub> Conc. (%)	Flow rate (mL/min)	H <sub>2</sub> Conc. (%)	H <sub>2</sub> Permeability (GPU)	Flow rate (mL/min)	H <sub>2</sub> Conc. (%)				
0.2	546.3		300.1	89.8	57	246.2	79.1	58.1	0.55	1.56	32
	795.5		305.4	92.4	60	490.1	80.4	41.7	0.38	2.15	49
	1356.5	85	316.5	94.2	63	1040.0	82.2	25.9	0.23	2.87	61
	2395.6		338.6	97.2	70	2057.0	83.0	16.2	0.14	6.02	81
	3320.9		356.9	99.1	75	2964.0	83.3	12.5	0.11	20.6	94
0.5	1256		995.0	88.4	187	261.1	72.2	82.3	0.79	1.34	22
	1531		1041.0	90.0	199	490.1	74.4	72.0	0.68	1.59	33
	2068	85	1073.0	92.2	210	994.8	77.2	56.3	0.52	2.09	48
	3092		1128.3	94.8	227	1963.3	79.4	40.7	0.36	3.24	66
	4168		1149.3	96.4	235	3018.3	80.7	31.3	0.28	4.70	76
1.0	1899		1653.7	87.6	308	245.0	67.2	89.8	0.87	1.25	18
	2135		1650.3	89.1	312	485.1	71.2	81.0	0.77	1.44	27
	2686	85	1692.7	91.0	327	993.7	74.8	67.4	0.63	1.78	40
	3724		1752.3	93.1	347	1971.3	77.8	51.5	0.47	2.38	54
	4708		1800.0	94.3	361	2908.0	79.2	42.4	0.38	2.90	62



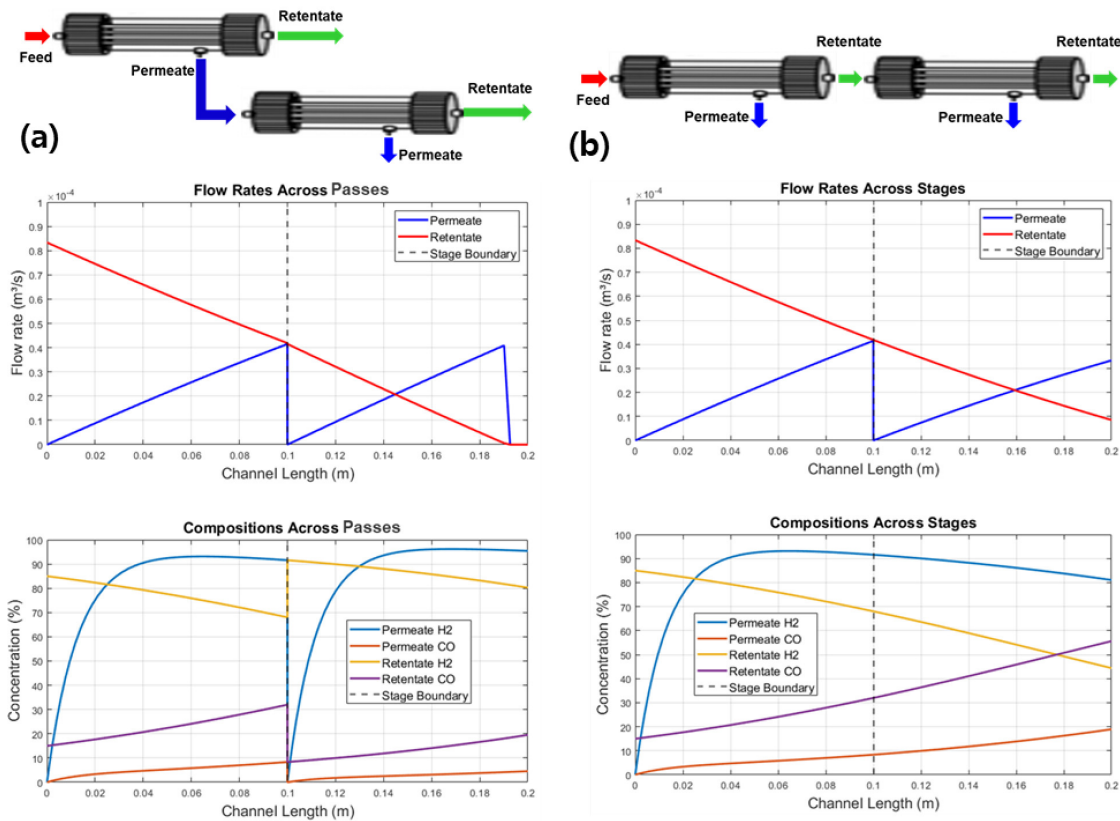
**Fig. 5.** Effect of the feed gas flow mode on hydrogen recovery.

인-아웃 모드에서 아웃-인 모드 대비 약 2% 정도까지 높게 측정되었다. 중공사막 모듈을 아웃-인 모드 로 운전 할 때, 중공사 안쪽의 압력이 상당히 증가할 수 있으며, 바깥쪽에서의 공급 가스 분배와 채널링(channeling)이 문제가 될 수 있다[17]. 인-아웃 모드에서는 중공사막의 바깥쪽보다 안쪽 측에 가스 흐름을 허용한 공간이 일반적으로 적기 때문에 아웃-인 모드에서 발생할 수 있는 문제가 발생하지 않는다. 따라서, 큰 차이는 없지만 인-

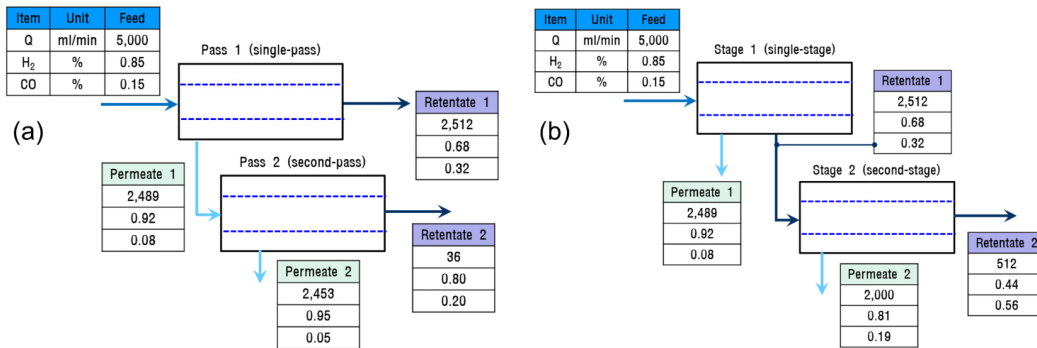
아웃 모드에서 수소 회수율이 좀 더 높았을 것으로 판단된다.

### 3.3. 모델링을 이용한 공정 디자인 평가

본 시뮬레이션 결과는 다단계 공정설계 조건에서 중공사막 모듈 채널내부의 투과부와 잔류부의 체적유량과 가스 성분(H<sub>2</sub>, CO)의 농도 분포를 보여주고 있다(Fig. 6). 투 패스(two-pass configuration: 첫 번째 모듈의 투과부가 두 번째 모듈의 유입부) 조건과 투 스테이지(two-stage configuration: 첫 번째 모듈의 잔류부가 두 번째 모듈의 유입부) 조건을 비교 시, 먼저 첫 번째 모듈에서는 두 조건 모두 동일한 유입부 조건이기 때문에 투과부와 잔류부의 체적유량과 각 가스의 농도가 동일한 것을 확인하였다. 그러나 두 번째 모듈부터는 투 패스 조건에서 (투 스테이지 조건과 비교 시) 더 높은 투과부 유량과 H<sub>2</sub> 농도도 후단에서 95% 이상을 유지하는 것을 확인하였다. 반면 투 스테이지의 경우에는 투과부의 H<sub>2</sub> 농도가 스테이지 1 (stage 1)에서 90% 이상까지 증가하였다가 후단으로 갈수록 점차 줄어들어 스테이지(stage 2)의 말단에서는 81.06%까지 감소한 것을 확인하였다. 이에 따라 투과부 말단의 CO 농도도 스테이지



**Fig. 6.** Axial profiles of the permeate and retentate flow rates and H<sub>2</sub>/CO concentrations within a hollow-fiber membrane module for the (a) two-pass and (b) two-stage process configurations.



**Fig. 7.** Flow rates and H<sub>2</sub>/CO concentrations of permeate and retentate for (a) two-pass and (b) two-stage process configurations.

1에서 스테이지 2로 갈수록 점차 증가하여 19.52%에 도달하였지만, 두 패스의 경우에는 투과부 후단에서 5% 이하로 낮은 수준을 유지하고 있다.

다음 결과에서는 앞서 분석한 투과부와 잔류부에 대한 유동채널의 길이 방향에 따른 체적유량과 각 가스 성분의 시뮬레이션 결과를 바탕으로 두 패스 및 두 스테이지 공정 디자인에 대한 결과를 종합하였다(Fig. 7).

유입부 5,000 mL/min 유량에서 투과부와 잔류부의 압력차가 0.5 bar일 경우, two-pass 조건에서는 투과부 유량이 총 2,453 mL/min이었고 H<sub>2</sub> 가스농도가 초기(공급 가스) 85%에서 약 95%까지 증가할 수 있음을 보여주고 있다. 반면 two-stage 조건에서는 single-stage의 잔류부를 second-stage에서 재 회수하는 공정의 특성상 투과부 유량이 4,489 mL/min까지 증가하였다. 그러나



투과부의 최종 H<sub>2</sub> 가스농도는 약 81%로 초기(공급가스) 85% 대비 감소 가능성을 보여주고 있다.

본 연구의 시뮬레이션 결과는 원하는 가스 분리 성능을 달성하기 위한 공정 디자인의 중요성을 강조한다. 이 분석은 다단계 구성이 단일 단계 방식에 비해 H<sub>2</sub>/CO 분리의 효율성과 가스 순도 측면에서 여러 장점을 지니고 있음을 명확히 보여준다. 특히, 투 패스 구성은 후반부에서 높은 H<sub>2</sub> 농도와 낮은 CO 농도를 유지함으로써 투 스테이지 구성보다 높은 순도의 수소생산 달성에 유리함을 나타낸다. 이러한 투 패스 공정 디자인은 혼합 가스로부터 고순도의 수소 등을 정밀하게 분리하고 회수해야 하는 산업 분야에서 특히 중요할 것이다.

그러나 가스 분리 공정의 효율성을 최적화하기 위해서는 단계별 투과부와 잔류부의 유량 변화 및 H<sub>2</sub> 농도 변화를 고려하여 분리막 모듈의 디자인과 운영 파라미터를 신중하게 설계해야 한다. 모델링을 통한 이러한 시뮬레이션 분석은 바이오가스 정제 및 가스-액체 변환 기술과 같은 응용 분야에서 가스 분리 공정의 설계와 최적화에 대한 전략적 통찰을 제공한다. 이를 통해 공정 설계자와 연구자들이 보다 효율적이고 효과적인 가스 분리 솔루션을 개발할 수 있는 기반을 마련하고 있다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 바이오가스 분리용 상용 폴리설폰 중공사막 모듈의 H<sub>2</sub>/CO 분리 공정에 적용성을 평가하였다. H<sub>2</sub>/CO (85%:15%) 혼합 기체를 1단 분리막 시스템을 이용하여 다양한 운전조건에서 H<sub>2</sub> 회수율 및 투과부 내 H<sub>2</sub> 농도를 분석하여 운전 조건 변화에 따른 성능 기체 분리 성능 변화를 확인하였다. 또한, 공정 설계를 위한 모델링을 진행하여 다단계 공정디자인을 결정하였다.

1) 잔류부 유량이 증가할수록 공급유량의 증가로 인해 스테이지 컷은 감소하였다.

2) 잔류부 유량이 증가하고 압력이 감소할수록 CO의 제거효율은 증가하였고, 투과부에서 회수되는 수소의 농도는 증가하였다.

3) 본 실험에서 사용한 모듈의 CO 제거 효율은 최고 94%를 나타내었으며, 투과부에서 수소 농도 99.1%를 나타내었다.

4) 중공사막 모듈을 사용한 수소 생산 공정에서 투

패스 배열을 적용할 경우, 투과부에서 H<sub>2</sub> 농도가 95% 이상으로 달성되었으며, 이는 투 스테이지 배열의 경우 (최대 81% H<sub>2</sub> 농도)와 비교하여 눈에 띄게 높은 효율성을 보여주었다.

#### 감 사

이 논문은 정부 농촌진흥청의 지원을 받아 수행된 연구임(PJ016259)

#### Reference

1. J. Houghton, Global warming, *Rep. Prog. Phys.*, **68**, 1343 (2005).
2. S. I. Zandalinas, F. B. Fritschi, and R. Mittler, "Global warming, climate change, and environmental pollution: Recipe for a multifactorial stress combination disaster", *Trends Plant Sci.*, **26**, 588-599 (2021).
3. T. N. Veziroğlu and S. Şahin, "21st Century's energy: Hydrogen energy system", *Energy Convers. Manag.*, **49**, 1820-1831 (2008).
4. H. H. Cho, V. Strezov, and T. J. Evans, "A review on global warming potential, challenges and opportunities of renewable hydrogen production technologies", *Sustain. Mater. Technol.*, **35**, e00567 (2023).
5. P. Nikolaidis and A. Poullikkas, "A comparative overview of hydrogen production processes", *Renew. Sust. Energy Rev.*, **67**, 597-611 (2017).
6. R. W. Howarth and M. Z. Jacobson, "How green is blue hydrogen?", *Energy Sci. Eng.*, **9**, 1676-1687 (2021).
7. S. Singla, N. P. Shetti, S. Basu, K. Mondal, and T. M. Aminabhavi, "Hydrogen production technologies - Membrane based separation, storage and challenges", *J. Environ. Manage.*, **302**, 113963 (2022).
8. W. Choi, P. G. Ingole, J.-S. Park, D.-W. Lee, J.-H. Kim, and H.-K. Lee, "H<sub>2</sub>/CO mixture gas separation using composite hollow fiber membranes prepared by interfacial polymerization method",

- Chem. Eng. Res. Des.*, **102**, 297-306 (2015).
9. Y. S. Cheng, M. A. Peña, J. L. Fierro, D. C. W. Hui, and K. L. Yeung, "Performance of alumina, zeolite, palladium, Pd-Ag alloy membranes for hydrogen separation from Towngas mixture", *J. Membr. Sci.*, **204**, 329-340 (2002).
  10. A. S. K. Raju, C. S. Park, and J. M. Norbeck, "Synthesis gas production using steam hydrogasification and steam reforming", *Fuel Process. Technol.*, **90**, 330-336 (2009).
  11. S. J. Kim, S. H. Han, J. H. Yim, C. S. Lee, W. S. Chang, G. J. Kim, and S. Y. Ha, "Highly efficient biogas upgrading process using polysulfone hollow fiber membrane at low temperature", *Membr. J.*, **32**, 140-149 (2022).
  12. A. Mansourizadeh and A. F. Ismail, "Effect of additives on the structure and performance of polysulfone hollow fiber membranes for CO<sub>2</sub> absorption", *J. Membr. Sci.*, **348**, 260-267 (2010).
  13. F. Hamidavi, A. Kargari, and A. Eliassi, "Sorption and permeation study of polyetherimide/hydrophobic silica nanocomposite membrane for effective syngas (H<sub>2</sub>/CO/CO<sub>2</sub>) separation", *Sep. Purif. Technol.*, **279**, 119774 (2021).
  14. G. He, Y. Mi, P. Lock Yue, and G. Chen, "Theoretical study on concentration polarization in gas separation membrane processes", *J. Membr. Sci.*, **153**, 243-258 (1999).
  15. H. Z. Chen and T.-S. Chung, "CO<sub>2</sub>-selective membranes for hydrogen purification and the effect of carbon monoxide (CO) on its gas separation performance", *Int. J. Hydrog. Energy*, **37**, 6001-6011 (2012).
  16. C. Castel, L. Wang, J. P. Corriou, and E. Favre, "Steady vs unsteady membrane gas separation processes", *Chem. Eng. Sci.*, **183**, 136-147 (2018).
  17. M.-Y. Wey, H.-H. Chen, Y.-T. Lin, and H.-H. Tseng, "Thin carbon hollow fiber membrane with Knudsen diffusion for hydrogen/alkane separation: Effects of hollow fiber module design and gas flow mode", *Int. J. Hydrog. Energy*, **45**, 7290-7302 (2020).