

소규모 현장 생산 방식에 의한 수소 제조용 천연가스 수증기 개질기 개발

서 등주¹⁾, 서 유택¹⁾, 서 응석¹⁾, 박 상호¹⁾, 정 진혁²⁾, 윤 왕래¹⁾

Development of Natural Gas Steam Reformer for Small Scale On-Site Production of Hydrogen

Dong Joo Seo¹⁾, Yutaek Seo¹⁾, Yong Seog Seo¹⁾, Sang Ho Park¹⁾, Jin Hyeok Jeong²⁾
and Wang Lai Yoon¹⁾

Key words : On-site production(현장 생산), Natural Gas(천연가스), Steam reforming(수증기 개질), Fuel Cells(연료 전지)

Abstract : 수소의 소규모 분산 생산 기술은 본격적인 수소 인프라가 도입되기 전에 연료전지 자동차의 수소 충전용이나 분산 발전형 연료전지의 수소 공급을 위해 필요하다. 생산 용량은 수소 기준으로 10~100 Nm³/hr 정도로 현재로서는 천연가스의 수증기 개질법이 가장 경제적인 공정으로 알려져 있다. 소규모 생산에 따른 열효율 저하를 줄이기 위해 단위 공정들이 통합된 콤팩트 개질 시스템의 개발이 필요하다. 핵심 기술인 콤팩트 리포머의 국산화 기술 확보를 위하여 20 Nm³/hr 용량의 동심관형 리포머를 설계, 제작하였다. 내부구조는 제작의 단순화를 고려하여 증착된 동심관이 배열되었고 압력 손실과 열용량 발생을 억제하도록 유로를 배치하였다. 수증기 개질 반응에 필요한 반응열은 리포머 본체에 부착된 버너를 이용하여 공급하였다. 성능 측정을 위한 부속 기기로 상온 흡착식 탈황기, 폐열 회수형 수증기 발생기, 반응물 예열을 위한 열교환기, 생성 가스 응축기를 설계 제작하여 전체 리포밍 시스템을 구성하였다. 반응 온도 680 ~ 720 °C, 탄소 대 수증기 비(S/C ratio) 2.7 ~ 3.2 조건에서 수증기 개질 반응을 수행하였다. 해당 반응 조건에서 메탄 전환율 89 % 이상, 저위 발열량 기준 개질 열효율 70 % 이상을 달성하였고 개질 생성 가스 내 수소의 최대 유량은 23.4 Nm³/h 였다. 개발된 리포밍 시스템은 고온도 수소 생산이 필요한 경우, 수소 수율 향상을 위한 고온 수성 가스 전화 반응을 통합 가능하도록 열교환기 구성을 조절할 수 있으며 용융 탄산염 연료전지와 같이 고온형 연료전지의 경우 550 °C 이상으로 개질 생성 가스를 공급하도록 구성할 수도 있다. 향후 리포머 본체의 개질 효율 향상 및 장치 소형화, 부속 기기의 최적화를 통한 전체 리포밍 시스템 개선, 스케일업 설계를 위한 엔지니어링 설계 패키지 구성을 계획하고 있다.

Nomenclature

1. 서론

ΔH_{298}° : enthalpy of reaction at 298K, kJ/mol

η_r : reforming efficiency

subscrip

NG : natural gas

LHV : lower heating value

화석연료의 가체량 감소와 지속적인 에너지 사용량 증가에 따른 에너지 자원의 확보 및 온실

1) 한국에너지기술연구원 수소연료연자연구부
E-mail : diseo@kier.re.kr, ytseo@kier.re.kr,
ysseo@kier.re.kr, psh@kier.re.kr,
wlyoon@kier.re.kr

Tel : (042)860-3661 Fax : (042)860-3309

2) 경북대학교 화학공학과

E-mail : jhieong@kier.re.kr

Tel : (042)860-3669 Fax : (042)860-3309

가스 배출 억제를 위한 청정 에너지로서 수소 에너지의 개발이 가속화 되고 있다. 일상 생활에서 수소를 에너지 매개체로서 이용하기 위해서는 수소에너지의 제조, 저장, 수송, 이용 기술 전반을 포함하는 수소에너지 시스템 구축이 필요하다.

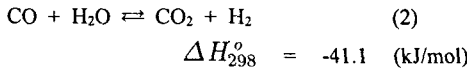
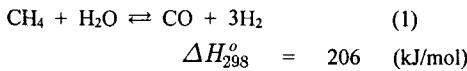
특히 정지형 연료전지의 수소 공급과 자동차용 연료전지의 보급을 위해서는 수소 공급 인프라의 구축이 병행되어야 한다^{1), 2)}. 현재의 수소 제조법 중에서 화석 연료, 특히 천연가스 수증기 개질법에 의한 수소 생산이 가장 가격 경쟁력이 있는 것으로 알려져 있다. 수소 에너지의 초기 도입 단계에서는 대용량 중앙 집중식 생산보다 소규모 현장 생산이 필요하다.

본 연구에서는 정지형 연료전지의 수소 공급과 수소 스테이션의 수소 제조 장치로 이용이 가능한 100 Nm³/h 이하 용량의 천연가스 수증기 개질기를 개발하고 운전 실험을 통하여 최적 운전 조건을 선정하였다.

2. 실험 방법

2.1 천연가스 수증기 개질기 제작

수증기와 메탄은 Ni/Al₂O₃ 촉매 상에서 수소를 포함하는 기체로 전환되며 이러한 수증기 개질에 관여하는 반응은 다음과 같이 나타낼 수 있다^{3), 4)}.



반응식 (1)은 수증기 개질 반응에 해당하며 반응식 (2)는 수성가스 전화 반응을 나타낸다. 실제 반응은 (1)식과 (2)식의 반응이 혼합된 형태로 진행되며 전체 반응은 흡열 반응이다.

수소 생산 용량을 기준으로 20 Nm³/h 규모의 동심관형 수증기 개질 반응기를 설계, 제작하였다. 다중관을 중첩 구조로 배치하여 원활한 내부 열교환을 유도하였으며 제작의 단순화를 고려하여 설계하였다. 수증기 개질 반응에 필요한 열과 수증기 발생을 위한 열은 천연가스 버너를 이용하여 공급하였다. 제작된 개질기 본체의 외형은 Fig. 1과 같다.

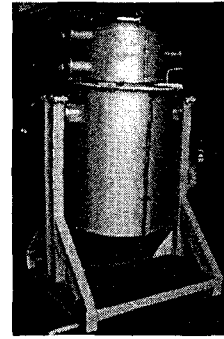


Fig. 1 천연가스 수증기 개질기 본체

2.1 개질기 성능 측정 방법

개발된 개질기의 성능을 측정하기 위해 천연가스와 물을 반응원료로 공급하면서 수증기 개질 반응을 진행하였다. 개질 반응용 천연가스는 취기제로 첨가된 황성분이 촉매독으로 작용한다. 상온 흡착식 탈황기를 이용하여 탈황된 천연가스를 개질 반응기로 공급하였다. 반응 원료로 사용되는 물은 개질기 본체에서 배출되는 연소 배가스의 열을 이용하여 수증기로 변환된다. 이를 위하여 폐열 회수형 수증기 발생기를 설치하였다. 수증기와 혼합된 천연가스는 개질 반응부에서 배출되는 고온 생성 가스와 열교환 후 예열되어 개질기로 도입된다. 천연가스와 수증기는 개질 반응기 내부에 충전된 촉매층에서 수소를 포함한 개질 생성 가스로 전환된 후 열교환기로 공급되어 도입되는 원료와 1차 열교환하여 300~350 °C 정도로 냉각된 후 응축기에서 추가 냉각되어 40 °C 이하로 배출되고 기액 분리기에서 기상과 액상으로 분리된다. 1차 열교환 후의 개질 생성 가스 온도 설정은 차후 추가될 고온 수성 가스 전화 반응의 입구 온도 조건을 고려하여 설정하였다. 기액 분리기에서 배출되는 기상은 유량을 측정하고 생성 가스의 성분은 가스 크로마토그래피를 이용하여 분석하였다. 개질기 성능 측정을 위한 시스템 구성은 Fig. 2와 같다.

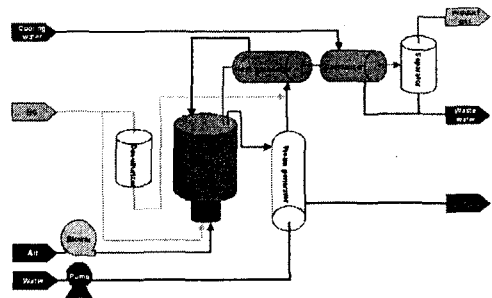


Fig. 2 개질기 성능 측정 시스템 구성

3. 결과 및 고찰

3.1 개질기 시동 특성

수증기 개질 반응기의 시동 특성을 Fig. 3에 나타내었다. 초기 시동시에 버너를 저 부하로 작동하여 반응부 온도가 600 °C가 될 때까지 승온한다. 이때는 반응부에 질소를 공급하여 개질 촉매의 산화를 방지한다. 폐열 회수형 수증기 발생기에서 발생한 수증기와 질소가 열교환 매체로 이용되어 전체 시스템의 온도가 승온된다. 개질 반응기의 반응물 공급부 온도가 300 °C 이상이 되면 질소를 정지하고 천연가스를 정상 운전 조건의 20% 정도로 공급하여 추가 승온하였다. 원하는 반응온도에 도달하면 버너 부하와 반응물 공급 조건을 순차적으로 상승시켜 원하는 개질기 부하로 운전한다. 초기 시동에서 정상 상태에 이르기까지 4.5시간 정도가 소요되었다.

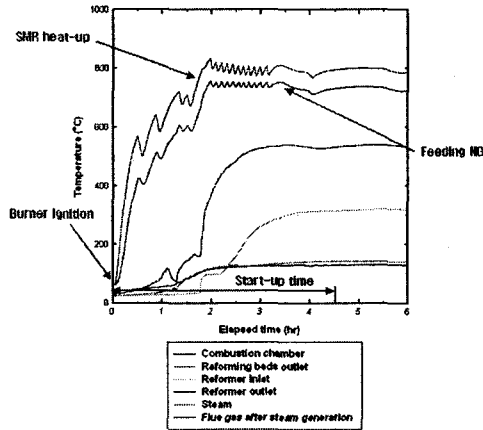


Fig. 3 개질기 시동 특성

3.2 절 운전 조건에 따른 개질 효율

반응 온도와 반응 공급물 중의 스팀에 대한 카본 비를 변화하면서 개질 생성가스의 유량, 성분비, 버너 연료 사용량 등을 측정하고 개발된 반응기의 성능을 조사하였다. Fig. 4에 반응온도 변화에 따른 메탄 전환율, 개질 열효율, 수소 생산 유량의 변화를 도시하였다. 개질 반응용 천연가스 공급량 6.6 Nm³/h, 수증기에 대한 탄소 비(S/C ratio) 2.7의 조건에서 개질 반응 온도를 680 °C에서 700 °C까지 증가시키에 따라 메탄 전환율이 증가하므로 개질 효율이 향상되었다. 반응 온도가 720 °C가 되면 메탄 전환율은 증가하나 시스템 온도 유지를 위한 버너 연료량이 동시에 증가하므로 개질 효율이 크게 향상되지 않았다. 반응 온도

720 °C 이상에서는 개질 효율 증가폭이 크지 않고 반응부의 고온 변성 문제, 장기 운전시 안정성 등을 고려하면 700 °C가 적정 개질 온도에 해당한다.

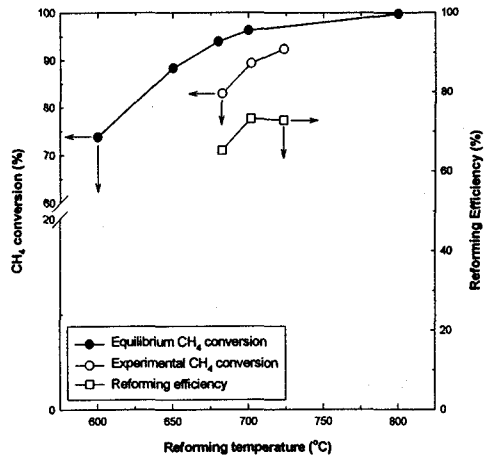


Fig. 4 반응 온도에 대한 메탄 전환율 및 개질 효율 변화

반응 온도 700 °C, 개질 반응용 천연가스 공급량 6.6 Nm³/h의 조건에서 반응 공급물 중의 스팀에 대한 카본 비를 2.7에서 3.2까지 변화시키면서 메탄 전환율과 개질 효율의 변화를 측정하였다. 스팀 생산을 위한 물의 공급량이 증가하더라도 메탄 전환율이 크게 증가하지 않았고 개질 효율이 약간 감소하였다. 일반적으로 수증기 개질기에서 과잉 스팀의 양을 줄일수록 개질 효율이 향상되는 것으로 알려져 있다.

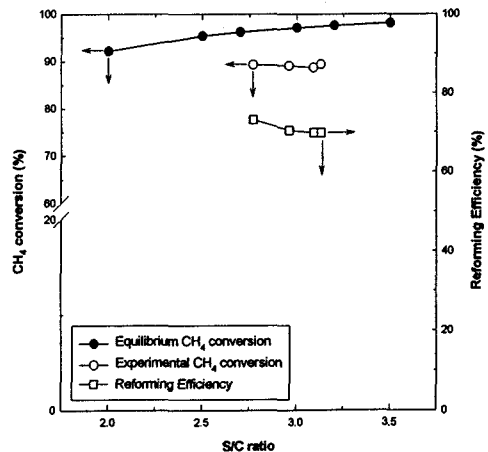


Fig. 5 S/C에 대한 메탄 전환율 및 개질 효율 변화

본 연구에서 개발된 개질기가 안정적으로 운전되는 최소 S/C 비는 2.7 이었다.

개발된 천연가스 수증기 개질기의 특성과 최적 운전 조건을 Table 1에 정리하였다.

Table 1 천연가스 수증기 개질기의 성능 특성

Hydrogen production rate at steam reformer outlet (Nm ³ /h)	23.4	
Volume of Natural gas reformer (Liters, including thermal insulation)	680 (O.D. 780 mm × 1425 mm)	
Steam to carbon ratio	2.7	
reforming temperature (°C)	700	
Typical composition of product gas (vol. %, dry basis)	H ₂	75.8
	CO	10.7
	CO ₂	10.9
	CH ₄	2.6
Methane conversion (%)	89.3	
Thermal efficiency of reforming (% LHV)	73.2	

$$\eta = \frac{\Delta H_{H_2-LHV} \cdot n_{H_2}}{\Delta H_{NG-LHV} \cdot (n_{NG-ref.} + n_{NG-burn})}$$

4. 결론

개발된 천연가스 수증기 개질기는 개질기 출구 기준으로 수소 생산량 23.4 Nm³/h을 달성하였다. 개질 온도 700 °C, 스팀에 대한 탄소 비 2.7의 반응 조건이 최적 운전 조건으로 이 때 개질 효율은 73.2%였다. 개질 열효율 향상은 내부 열교환 향상 및 유체 분배 균일화를 통해 개선 가능하다. 공급 원료 대비 수소 수율 향상을 위해서는 고온 수성가스 전화 반응기가 추가 되어야 하며 장치 컴팩트화 및 일체화가 필요하다.

References

- [1] J.J. Winebrake and B. P. Creswick, 2003, "The Future of Hydrogen Fueling Systems for Transportation: An Application of Perspective-based Scenario Analysis Using the Hierarchy Process", *Technological Forecasting & Social Change*. 70, 359-384
- [2] C. Song, 2002, "Fuel Processing for Low-temperature and High-temperature Fuel Cells Challenges, and Opportunities for Sustainable Development in the 21st Century", *Catalyst Today*, 77, 17-49
- [3] J. Xu and G. F. Froment, 1989, "Methane Steam Reforming, Methanation and Water-Gas Shift: I. Intrinsic Kinetics". *AIChE J.* 35, 88-96
- [4] J. Xu and G. F. Froment, 1989, "Methane Steam Reforming, Methanation and Water-Gas Shift: II. Diffusional Limitations and Reactor Simulation", *AIChE J.* 35, 97-103