

천연가스 수증기개질 반응용 LNG 버너의 운전 특성

신 장식¹⁾, 박 종원²⁾, 양 혜경¹⁾, 이 승영¹⁾, 성 봉현¹⁾, 신 석재¹⁾

Operating Characteristics of LNG burner for Steam Reforming of Natural Gas

Jangsik Shin, Jongwon Park, Hyekyong Yang, Seungyoung Lee,
Bonghyun Song, Seockjae Shin

Key words : steam reforming(수증기개질), LNG burner(LNG 버너), operating characteristics(운전특성)

Abstract : In this study, we investigated operating characteristics of the LNG burner for steam methane reforming. The developed LNG burner and catalytic reactor to supply an efficient heat transfer between the combustion gas and catalyst got a good response of various operating load within 5-7 minute and high efficiency for steam methane reforming as a conversion of methane over 90%. We calculated the volume of catalyst for 1Nm³/hr steam LNG reforming as 211cc/(Nm³/hr H₂) and got the operating condition and design data of the burner and steam reforming for LNG.

Nomenclature

GHSV : Gas Hourly Space Velocity, hr⁻¹
S/C : Steam/Carbon

1. 서론

현재와 같은 고유가 시대에 우리나라와 같은 에너지 빈국이 선택해야 하는 미래의 에너지는 필연적으로 신·재생에너지일수 밖에 없다. 이들 신·재생에너지 중 인류가 현재까지 사용해 온 화석연료와 같은 용이성과 편의성을 제공하며, 인류가 영구적으로 사용할 수 있는 에너지는 수소에너지가 유일하다.

이와 같이 미래의 에너지원으로 유력시 되는 수소에너지의 생산은 아직 초보적인 단계이고, 기존의 화석연료의 개질에 의한 생산에 의존하고 있다¹⁾. 최종적으로는 신·재생에너지인 풍력이나 태양력과 같은 제한된 조건에 의해 생산되는 에너지를 소비자의 다양한 요구에 즉각적으로 대응하기 위하여 에너지 저장의 의미로 생산된 수소에너지가 인류의 청정 수소에너지 생산 방식이라고 할 수 있다. 이렇게 생산된 수소를 사용하는

시기가 진정한 의미의 수소경제라고 예견되고 있다. 그러나 미래의 신재생에너지에 의한 청정 수소에너지 생산 방식만을 고집하기에는 아직 기술적으로 부족하며, 성숙기에 들어선 화석연료의 개질기술에 대한 지속적인 투자에 의한 연구/개발만이 현재의 에너지 위기와 미래의 수소 에너지 경제를 준비하는 가장 현실적인 방안이다.

이에 본 연구에서는 가정용 연료전지를 포함하는 장치형 연료 전지에 적용하기 위한 천연가스 수증기 개질기를 효율, 기동 및 응답특성이 뛰어난 장치로 proto-type 천연가스 개질용 수소제조 장치를 설계/제작하였으며, 본 장치에 적용할 고효율 LNG 버너를 개발/설계/제작하여 흡열 반응인 천연가스 수증기 개질 반응 특성에 적합한 최적 운전 조건을 산출하였다.

1) 유니슨 기술연구소 에너지구조연구부 수소연료전지팀

E-mail : jangsiks@unison.co.kr
Tel : (041)620-3442 Fax : (041)552-7416

2) RTI 엔지니어링 기술연구소

E-mail : pjw2131@rtieng.com
Tel : (031)479-6016 Fax : (031)479-6019

2. 실험

2.1 LNG버너 테스트용 SR 반응기

Fig. 1과 같은 구조의 LNG 버너 테스트용 SR 반응기를 설계 제작하였다. LNG 버너는 반응기의 구조에 따라 가스 토출 방향 및 방식을 바꿀수 있도록 버너 헤드를 설계 하였으며, 천연가스용 SR 반응기 역시 버너의 열 공급 방식에 따라 최대의 열 공급이 가능하도록 촉매를 충전할 수 있는 구조로 설계 되었다.

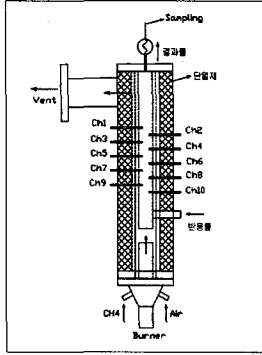


Fig. 1 LNG 버너 테스트용 SR 반응기

2.2 분석 및 평가 방법

천연가스 수증기개질 반응기의 최적 운전 조건을 산출하기 위하여 반응내 촉매층의 열적 특성, 생성된 합성가스의 조성, 연료의 전환율, 합성가스 내 H₂의 수율을 다음식으로부터 계산하였다.

$$H_2 \text{ Yield} = \frac{\text{Output } H_2 \text{ mol}}{\text{Input } CH_4 \text{ mol}}$$

먼저 천연가스 수증기개질 반응 촉매층내의 열원 공급 특성과 반응특성을 분석하기 위하여 원통형 촉매층 중앙부에 20mm 간격으로 열전대를 설치하여 촉매층내의 온도분포를 측정하여, 촉매층에 따른 열유동 현상을 조사하였다. 반응에 의해 생산된 합성가스는 열교환기를 통하여 상온에서 샘플링한 후 GC(영린 Acme 6000 GC, TCD, carboxen 1000)로 H₂, CO, CH₄, CO₂ 조성을 확인하였으며, 습식 가스매타(Sinagawa, W-NKDa-5A)를 이용하여 합성가스의 유량을 측정, CH₄의 전환율 및 H₂ 수율을 계산하여 최적의 운전 및 설계 조건을 산출하였다.

3. 결과

LNG 버너 테스트용 SR 반응기는 Fig. 2에 나타난 바와 같이 연소부, 반응물 전처리부, 분석 및 생성물 후처리부, 반응부로 구성된다. 연소 및 반응물로는 천연가스의 주성분인 메탄(99.95%)을 사용하였으며, 연소부에서는 주어진 연소조건에 의해 메탄과 공기를 질량유속기(MFC; Mass Flow meter)에 의해 조절/공급한 후 연소시켜 반응열을 공급하였다. 반응물 전처리부에서는 반응물인 메탄을 질량유속기에 의해 공급하며, 반응용 수증기는 이온수를 정량펌프에 의해 증발기

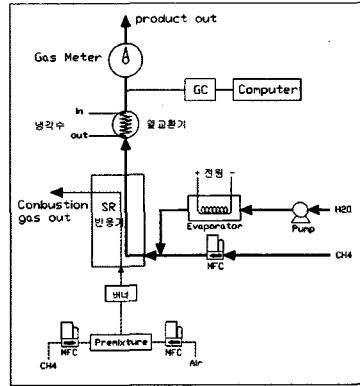
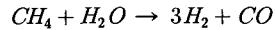


Fig. 2 실험 장치의 공정 구성도

(evaporator) 로 공급, 기체화 하여 반응기에 투입하였다. 분석 및 생성물 후처리부에서는 아래의 반응에 의해 생성된 합성가스를 열교환기 및 응축기를 통하여 상온으로 유지하며, 수분을 제거한다. 수분이 제거된 합성가스는 소량의 샘플가스를 채집, GC를 통하여 조성을 분석하게 된다. 반응부에서는 다음의 메탄 수증기 개질 반응



(SMR ; Steam Methane Reforming)에 의해 수소가 함유된 합성가스를 생산하며, 반응의 안정성을 위해 공급된 과량의 수증기에 의해 일어나는 부반응인 수성가스 전환 반응에 의해 소량의 H₂와 CO₂가 생성된다. 따라서 생성된 합성가스의 조성은 반응온도, S/C비, GHSV(Gas Hourly Space Velocity) 등에 의해 결정되며, 이들의 영향에 대해서도 조사하고자 한다.

3.1 LNG 버너 테스트

버너의 구조 변화에 따른 최적의 열공급 시스템을 구성하기 위하여 기존의 버너형식에 내부 유로 형용 외벽을 수정하여 실험하였으며, 그 결과를 비교하여 Fig. 3과 4에 나타내었다. Fig. 3은 Fig. 1에 나타난 반응기 구조에 버너의 가스 토출각을 60°로 유지하며 NG 1.8L/min, 공기 18L/min의 유량으로 연소시키며 얻어진 촉매층의 온도이고, 이때 반응물은 공급되지 않았다. 연소 개시 16분 후부터 촉매층으로 2L/min의 유량으로 상온의 N₂를 주입 촉매층의 온도 상승을 유도하였으며, 연소개시 54분 경과 후, 촉매층 입구(ch 10)의 온도가 752.2°C에 도달하였다. 이때 촉매층 출구(ch 1)의 온도는 508.7°C로 촉매층 입·출구의 온도차는 243.5°C를 나타내었다. 위의 결과에 의해 버너의 운전 조건과 불꽃의 형상을 수정하고자 위 실험에서 사용한 버너의 외부에 1 inch의 튜브를 설치(Fig. 4)하여 불꽃의 형상을 내부로 모이도록 유도하였다. 연소 조건은 앞선 실험에서와 동일 조건에서 실시하였으며, 이때 역시 반응물의 공급은 없었다. 운전 방식은 초기

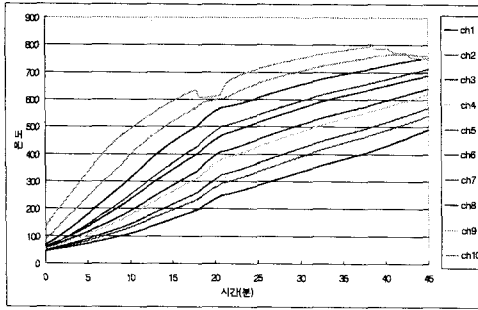
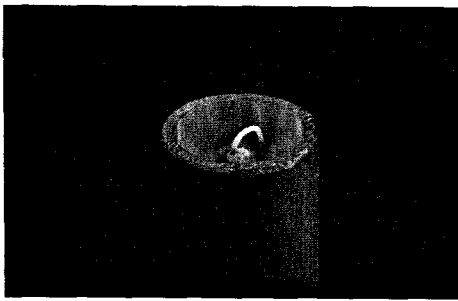


Fig. 3 60° 토출각에서의 LNG 버너 테스트



Picture. 1 수정된 LNG 버너에 의한 연소 불꽃 형상

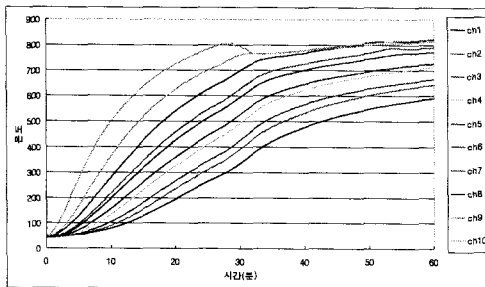


Fig. 4 수정된 LNG 버너에 의한 촉매층 온도 분포 변화

촉매층 입구의 온도가 800°C에 도달하면 1분간격으로 단계적으로 N₂의 유량을 2L/min에서 5L/min까지 증가시키면서 운전 하였다. 연소 개시 43분 후에 앞선 실험에서의 촉매층 입구 및 출구 온도에 도달하였으며, 연소 개시 55분 후에 정상상태인 촉매층 입구온도 812°C, 촉매층 출구온도 591.7°C에 도달하였다. 이때 촉매층 입·출구의 온도차는 223°C로서 불꽃 형상의 수정에 의해 열전효과가 증대되었음을 확인하였다.

3.2 LNG 버너에 의한 메탄의 수증기 개질 반응(SMR)

수정된 버너에 의해 메탄을 이용한 수증기 개질 반응(SR; Steam Reforming)에 대한 부하변동

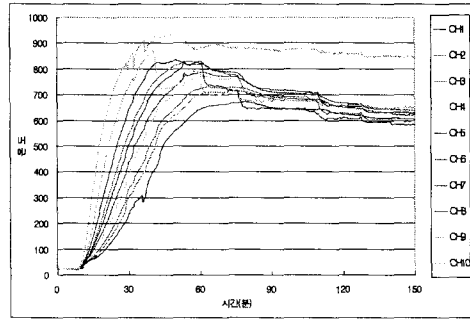


Fig. 5 수정된 LNG 버너에 의한 SR 반응용 촉매층의 부하 응답시 온도변화

실험을 실시하였다. 부하변동 범위는 1Nm³/hr의 수소 생산량을 기준으로 편의상 10%(CH₄=0.417L/min)에서 50%(CH₄=2.083 L/min)까지 10%씩 증가시키며 총 5단계로 구분하였다. 이때 공급되는 수증기의 량은 1.0~4.0cc/min으로 시켰으며, S/C 비의 변화에 따른 영향도 조사하였다.

사용된 SR 반응기의 촉매 충전층은 외부로부터 열원공급을 용이하게 하기 위한 구조로 설계되었으며, 63.3 cc의 촉매를 충전하여 반응기의 전체 부피를 190.04 cc로 설계하였다.

3.2.1 10% 부하 운전

각 단계별 부하변동 실험은 수정된 LNG버너에 의해 CH₄ 1.8L/min, 공기 18L/min의 유량으로 운전하여 얻어진 메탄의 SR 반응 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 연소 초기 반응물 입구의 온도가 900°C(연소 개시 25분 후)에 도달할 때 물 1.0cc/min을 외부 증발기와 예열기를 통해 600°C에서 공급하였으며, 반응물 출구 온도가 600°C(연소 개시 44분 후)에 도달할 때 반응물 0.417 L/min(10% 부하운전)을 공급하여 메탄 SR 반응을 시작하였다. 반응물 주입 후 6분만에 정상상태에 도달하였으며, 메탄 전환율 99.92%, 수소 수율 3.53 H₂-mol/C-mol을 얻었다. 이때의 반응 촉매층 전단부와 후단부의 온도차(ΔT)는 188°C이다.

3.2.2 20% 부하 운전

20%의 부하운전에서는 99.91%의 전환율과 3.54 H₂-mol/C-mol의 수소 수율을 얻었으며, 역시 부하변동 후 5분이내에 정상상태에 도달하였다. 이때 촉매층 전단부와 후단부의 온도차는 122°C로 감소하였으며, 이는 증가된 생성물의 열용량에 의한 전열효과 증대로 나타난 결과이다. 이와 같은 결과는 생성물의 유량이 증가됨에 따라 계속 증가하였다.

3.2.3 30% 부하 운전

30%의 부하운전에서는 96.89%의 전환율, 3.41 H₂-mol/C-mol의 수소 수율, 71.85°C의 온도차, 부하변동 후 7분이내에 정상상태에 도달하였다.

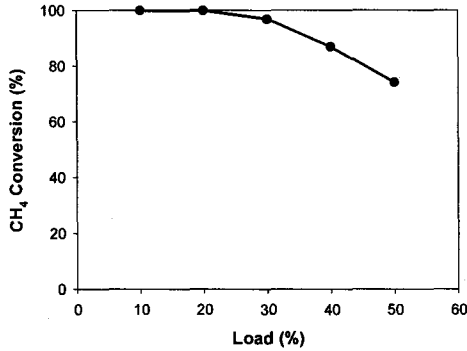


Fig. 6 수정 LNG 버너에 의한 SMR 반응의 부하변동에 따른 전환율 변화

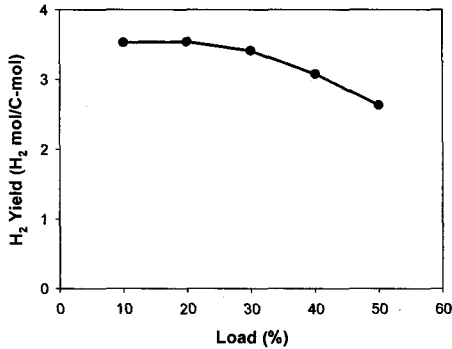


Fig. 7 수정 LNG 버너에 의한 SMR 반응의 부하변동에 따른 수소 수율 변화

3.2.4 40% 부하 운전

40%의 부하 운전(S/C=2.98)에서는 86.88%의 전환율과 3.08 H₂-mol/C-mol의 수소 수율, 43.48°C의 온도차, 정상상태 도달시간 6분의 결과를 얻었다. 전술한 결과 중 40%의 부하운전에서 급격한 반응 저하는 원통형 반응기의 축방향으로 적층된 촉매의 후단부(반응물 출구)에서 반응 온도 이하로 온도가 떨어진 것으로 추측되며, 이는 실제 통합 천연가스 개질기에서는 단열에 의해 촉매층 후단부의 온도가 상승하여 반응성이 향상될 것으로 예측된다.

3.2.5 50% 부하 운전

전술한 40%의 부하운전에의 활성 감소에도 불구하고 반응 전반에 걸친 S/C 비의 영향을 조사하기 위하여 50%의 부하운전 실험을 실시하였다. S/C=2.39에서 운전하여 74.1%의 메탄 전환율과 2.63의 수소 수율 결과를 얻었으나, 7분이내의 부하변동 시간, 43.48°C의 촉매층 전·후단부의 온도차를 보여 여전히 전열 효과면에서는 우수한 결과를 나타내었다. 특히 생성물의 조성에서 CO

Table 3 수정 LNG 버너를 이용한 메탄의 SR 반응 전환율 및 수소수율

부하등급	유량		전환율 (%)	수소수율 (H ₂ -mol/c-mol)
	CH ₄ (L/min)	H ₂ O (cc/min)		
10 %	0.416	1.0	99.92	3.53
20 %	0.833	2.0	99.91	3.54
30 %	1.250	3.0	96.88	3.41
40 %	1.667	4.0	86.88	3.08
50 %	2.083	4.0	74.11	2.63

의 농도가 증가하고 CO₂의 농도가 감소하여 부반응이 감소하는 결과를 얻었다. 이는 추후 1kW 천연가스 개질기 운전시 필요한 운전조건으로 연료전지 stack에 공급되는 수분의 량과 전체 에너지 효율에 의해 최적 조건을 산출하였다.

4. 결론

개발된 LNG 버너를 이용하여 메탄의 수증기 개질 반응기의 운전 특성에 대하여 조사하였다. 흡열 반응인 메탄의 수증기 개질 반응에 적합한 열원공급을 위하여 연소가스의 유로 형성을 유도하여 안정적인 메탄 수증기 개질 반응의 결과를 얻었다. LNG 버너는 반응기의 기저 제공 열원을 고려하여 1.8L/min의 메탄과 18L/min의 공기로 운전하였으며, 메탄의 수증기 개질 반응은 1Nm³/hr 급의 수소생산량을 기준으로 10%에서 50%의 부하 운전 실험을 수행하였다. 그 결과 전 부하변동 영역에서 부하변동 후 5~7분 이내에 정상상태에 도달하였으며, 반응물의 유량 증가와 촉매층 내부 구조에 의해 전열량이 극대화되어 촉매층 후단에서 빠른 온도회복 현상을 나타내었다. 또한 30%까지의 부하운전에서 90%이상의 메탄 전환율과 3.4이상의 수소 수율을 얻어 추후 진행될 1Nm³/hr급 천연가스 개질기의 소요 촉매량을 211cc/(Nm³/hr H₂)로 계산하였으며, 최적 열원공급을 위한 LNG 버너 유로형성 구조와 연소 및 수증기 개질 운전 조건을 산출하였다.

References

- [1] M. Lohr and I. Heil, Hydrocarbon Engineering, Feb, 2002