

5Nm³/hr급 플레이트형 수소 제조장치 개발

오영삼, 송택용, 백영순, 전기원*, 박상언*, 최리상**

한국가스공사 LNG기술연구센터

*한국화학기술연구원

**(주)경동도시가스

Development of 5Nm³/hr Plate Type hydrogen generator

Young-Sam Oh, Taek-Yong Song, Young-Soon Baek, Ki-Won Jun*, Sang-Eon Park* and

Lee-Sang Choi**

LNG Technology Research Center, Korea Gas Corporation

*Catalysis Center for Molecular Engineering, Korea Research Institute of Chemical Technology

**KyungDong City Gas Co. Ltd

서론

수소는 산업용의 기초 소재로부터 일반 연료, 운송 및 발전시스템 등 거의 모든 분야에서 이용될 수 있으며 기존의 화석연료 에너지 시스템에 대체하여 사용할 수 있는 가장 적합한 에너지로서의 특성을 가지고 있다고 할 수 있다. 최근 환경에 대한 관심이 더욱 증가하고 있는 상황에서 환경문제 해결을 위해 소요되는 비용을 감안한다면 2010년부터 수소에너지가 경제성을 갖출 것으로 예측되고 있다. 이러한 장점에도 불구하고 수소는 저장의 어려움으로 인하여 수소 이용에 있어서 제한을 받아왔다. 그러나 최근 수소 생산 및 이용기술 기술개발로 수소의 수요는 앞으로 계속 증가할 것으로 전망되고 있다.

현재 사용되고 있는 수소 중 반 이상은 천연가스 혹은 탄화수소의 개질에 의해 얻어지고 그 외 나프타 개질, 석탄 가스화, 전기분해 및 바이오매스로부터 얻어지고 있으나 앞으로 수 십년 동안 수소수요의 대부분은 기존 화석연료로부터 공급될 수밖에 없는 실정에 있다[3].

개질방법으로는 수증기 개질, 산소개질, 혼합개질 등 다양한 방법으로 시도되고 있으나 현재 상업화된 공정은 수증기 개질방법이며 수소의 대부분은 이러한 수증기 개질방법에 의존하고 있다. 수증기 개질방법에서는 스팀발생기, 탈황반응기, 개질반응기, 고온 및 저온 전환반응기 등으로 구성되며 연료전지의 수소 공급원으로 사용할 수 있도록 일산화탄소의 효과적으로 제거하기 위해 추가적으로 산소를 넣어 일산화탄소를 산화시키는 PROX(Preferential Oxidation)공정이 추가되기도 한다. 또한 일산화탄소 외 기타 불순물을 제거하여 고순도의 수소를 얻기 위하여 PSA (Pressure Swing Adsorption)장치의 추가적인 적용이 필요하게 된다.

수소공급 측면에서 보면 대단위 정유공장 등에서는 pipe라인을 통해 공급받거나 대개 트레일러나 용기를 통해 수소를 공급하고 있지만 최근 연료전지 등 수소를 이용하는 설비의 소형화 및 다형화 됨에 따라 on-site형 소형 수소제조장치에 대한 수요가 증가하고 있다고 할 수 있다. 이제까지 대부분의 수증기 개질장치는 200Nm³/hr정도의 규모로 경제성에 초점을 두어 디자인되어 왔으나 현재는 천연가스를 원료로 하는 소형 수소제조장치 개발에 힘을 쓰고 있다. 이러한 소형 수소제조장치는 앞으로도 5-200Nm³/hr범위에서 수소를 경제적으로 제공할 수 있을 것으로 예측하고 있다.

본 연구에서는 가정용 연료전지 시스템 혹은 수소 수요처에 바로 설치하여 도시가스로부터 직접 수소를 생산할 수 있는 콤팩트형 수증기 개질장치를 제작하고 그 성능시험을 수행하였다.

실험

Fig. 1은 한국 가스공사에서 개발된 플레이트형 수증기 개질장치의 외관을 나타낸 것이다. 장치의 용량은 드라이기준으로 출구 수소기준 $5\text{Nm}^3/\text{hr}$ 용량으로 설계 제작되었다. 버너 연료로 천연가스 혹은 LPG가 이용될 수 있도록 하였고 개질 원료로는 메탄을 사용하도록 하였다. 제어기는 PLC를 사용하여 운전조건에 이상이 발생되었을 때 이를 감지하여 자동 정지될 수 있도록 루프를 구성하였다.



Fig. 1. Appearance of $5\text{Nm}^3/\text{hr}$ plate type hydrogen generator

시스템의 구성을 보면 버너와 수증기 발생기, 개질반응기, 고온 및 저온 전환반응기를 콤팩트하게 일체형으로 구성하였고 일산화탄소 제거를 위한 PROX반응기가 추가적으로 설치되었다. 또한 배가스 열교환기를 설치하여 시스템에서 발생하는 열을 최대한 회수하여 난방 등 기타의 목적으로 사용할 수 있도록 하였다. 또한 시스템의 온도제어를 위하여 공냉식 열교환기를 이용하였다. Table 1은 콤팩트형 수증기 개질장치의 특징을 요약한 것이다.

Table 1. Characteristics of compact type steam reformer

Item	Characteristics	
Capacity	exit H_2 base	$5 \text{ Nm}^3/\text{hr}$
Size	main(LWH)	1000 x 1000 x 1100
	control(LWH)	500 x 700 x 1400
Weight	main	260 kg
	control	50 kg
Type	compact & plate	
Start time	1hr (cold start)	
Fuel	LPG or NG	
Raw material	CH_4 and D.I water	
Utility	electricity	1.1 kW(full load)
	purge	N_2 , $4\text{kg}/\text{cm}^2$
	cooling	air cooling type

생성가스의 분석은 헬륨을 운반기체로 가스크로마토그래피(HP 6890)의 TCD검출기를

이용하여 on-line으로 분석하였고 수소, 일산화탄소, 메탄, 이산화탄소의 분석하기 위하여 Carboxen 1000컬럼을 사용하였다.

결과 및 고찰

Fig. 2는 수증기와 메탄의 비를 3으로 유지하고 부하를 0에서 100%부하까지 변화시키면서 출구가스의 농도를 분석한 결과를 나타낸 것이다. 먼저 수증기를 투입 후 메탄 가스를 투입하면 바로 수소가 발생되며 시간이 경과함에 따라 수소 농도가 높아지는 현상이 나타났다. 이는 반응물이 개질되면서 수소가 발생되어 촉매 활성을 높이기 때문인 것으로 사료된다. 개질장치 내의 촉매들을 수소 전처리한 후 질소 가스로 밀봉된 상태로 유지되기 때문에 보관중에는 촉매의 활성에 변화가 거의 생기지 않게 된다. 그러나 개질장치 기동시 촉매층의 온도를 상승시키면서 코크의 생성으로 인한 반응기의 보호를 위하여 반응물 중에 물을 먼저 투입하게 된다. 이때 고온의 촉매층에 물이 투입되면 촉매가 일부 산화되어 약 2-5%가량 활성이 감소되나[8] 개질반응이 시작되면 발생하는 수소로 인하여 개질촉매가 다시 환원되기 때문인 것으로 사료된다. 부하를 60%로 증가시켰을 경우 수소 농도가 감소되는 것으로 보이지만 부하를 90%로 올렸을 경우 수소 농도에 변화를 보이지 않는 것으로 나타나 시스템 제어에 있어서 외란으로 인한 일시적인 현상인 것으로 파악되었다. 부하를 100%까지 상승시켰음에도 불구하고 부하변화에 따른 수소 농도가 거의 일정하게 유지되는 것으로 나타나 시스템이 $5\text{Nm}^3/\text{hr}$ 의 조건에 맞게 촉매량 및 시스템이 잘 설계된 것으로 판단되었다. 이때 이산화탄소 농도를 보아도 부하의 변화에 상관없이 이산화탄소의 농도가 일정하게 유지되는 것을 알 수 있으며 일산화탄소와 메탄의 농도에 있어서도 부하에 따른 영향이 거의 없는 것으로 판단되었다.

Fig 3은 부하의 변화에 따른 메탄 전환율과 수소 수율 변화를 나타낸 것이다. 메탄 전환율을 보면 부하의 증가에 따라 약간 감소되는 것으로 나타났으나 부하 30% 기준으로 부하 100%에서의 감소율이 약 1.5% 정도로 그 크기가 미미한 것으로 나타났다. 또한 수소 수율을 보면 부하가 60%일 때 오히려 수율이 가장 높게 나오며 부하 100% 에서도 부하 30%를 기준으로 보면 약 1.5% 정도밖에 감소되지 않는 것으로 나타났다.

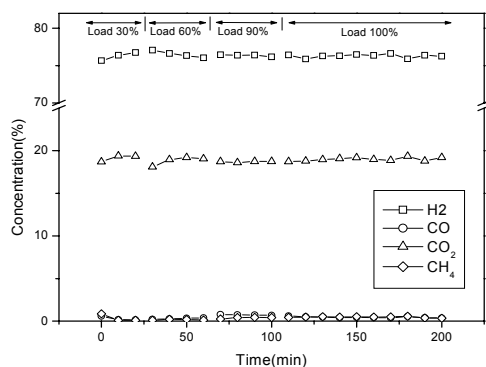


Fig. 2. Composition of the product gas from $5\text{Nm}^3/\text{hr}$ plate type hydrogen generator with load change, S/C ratio=3, SR reactor Temp.=720°C

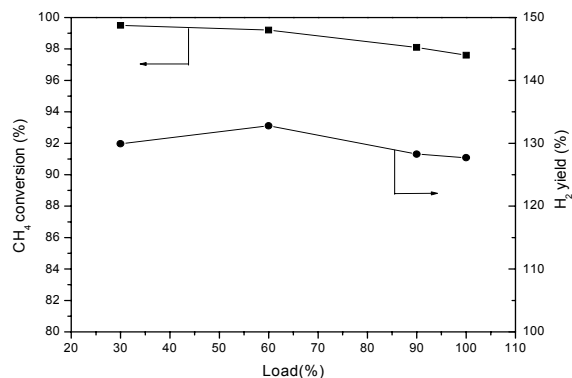


Fig 3. CH_4 conversion and H_2 yield of $5\text{Nm}^3/\text{hr}$ plate type hydrogen generator with load change, S/C ratio=3, SR reactor Temp.=720°C

Table 2는 각각의 부하에서 30분 이상 운전한 결과에 대한 배가스 조성의 평균값을 나타낸 것이다. 이전의 결과에서 보여준 것과 같이 수소농도를 보면 부하의 변화에 따라 큰 변화를 보이지 않음을 알 수 있으며 전 부하범위의 평균 수소농도가 76.38%임을 알 수 있었다. 또한 일산화탄소도 0.41%로 전환반응이 잘 일어나고 있음을 확인해 볼 수 있었다.

Table 2. Average composition of the product gas from 5Nm³/hr plate type steam reformer with load change(S/C ratio=3, SR reactor Temp=750°C)

Load(%)	H ₂	CO	CO ₂	CH ₄
30	76.57	0.16	19.38	0.10
60	76.29	0.32	19.08	0.17
90	76.36	0.72	18.71	0.38
100	76.30	0.45	19.00	0.47
avg	76.38	0.41	19.04	0.28

결론

본 연구에서는 가정용 연료전지 시스템 혹은 수소 수요처 현지에 설치하여 천연가스로부터 직접 수소를 생산할 수 있는 콤팩트형 수증기 개질장치를 제작하고 그 성능시험을 수행하였다. 각각의 반응기를 플레이트형으로 구성하여 연소배가스를 이용하여 각각의 반응기를 예열시킬 수 있는 구조를 채택함으로써 개질반응기의 기동성을 높이고 에너지를 효율적으로 사용할 수 있는 장치를 제작할 수 있었다. 성능시험 결과 시스템 부하의 변화에 관계없이 일정한 개질성능을 보여주었다. 수증기와 메탄의 비가 3인 조건에서 출구가스의 평균조성을 보면 수소가 76%, 일산화탄소가 0.41%, 이산화탄소가 19% 그리고 미반응 메탄이 0.28%로 나타났으며 이때 메탄 전환율은 약 99%가 되는 것으로 나타났다. 본 연구에서 개발된 개질장치의 기동시간은 약 1시간 정도이며 열교환 효율을 좀 더 보완할 경우 기동시간을 더욱 감소시킬 수 있음을 알 수 있었다. 개질장치에 소요되는 유틸리티로서 기동을 위한 전력량이 약 1kW정도로 작으며 냉각수등 추가적인 유틸리티가 필요 없기 때문에 설치가 간단하여 현지 설치용 수소 제조장치로 적합할 것으로 사료된다. 본 시스템에 PSA를 적용할 경우 순도 99.99% 이상의 수소를 생산할 수 있으며 PROX반응을 적용할 경우 일산화탄소의 농도를 20ppm미만으로 감소시킬 수 있다. PROX반응을 적용한 시스템 운전결과는 추후 발표할 예정이다.

참고문헌

- [1] Hydrogen & Fuel Cell Letter, Vol.15, No.9 (2000) 5.
- [2] M.A. Peña, J.P. Gómez and J.L.G. Fierro, Appl. Catal. A, 144 (1996) 7.
- [3] M. Lohr and I. Heil, Hydrocarbon Engineering, Feb.(2002)
- [4] 노현석, 전기원, 박상언, 오영삼, 백영순, 최리상, 한국수소에너지학회, Jun 1(2001)
- [5] 오영삼, 송택용, 백영순, 전기원, 박상언, 최리상, 한국가스학회, Oct. 12(2001)
- [6] 유중문, 노현석, 백승찬, 전기원, 박상언, 오영삼, 최리상, 한국화학공학회, Vol. 7. No. 2. Oct. 19(2001)
- [7] 노현석, 전기원, 박상언, 조영일, 오영삼, 한국화학공학회, Vol. 7. No. 2. Oct. 19(2001)
- [8] 오영삼, 송택용, 백영순, 전기원, 박상언, 최리상, 한국수소에너지학회, Nov. 16.(2001)
- [9] W.S.Dong, H.S. Hoh, K.W.Jun, S.E.Park and Y.S. Oh, Applied Catalysis A; General 226(2002)