



HCNG 충전 시스템 공정모사

김상민 · [†]한정옥 · 이영철 · 이증성 · 김용철 · 채정민 · 홍성호

한국가스공사 연구개발원

(2013년 8월 2일 접수, 2013년 9월 27일 수정, 2013년 9월 27일 채택)

Process Simulation of HCNG Refueling System

Sang-Min Kim · [†]Jeong-Ok Han · Yeong-Cheol Lee · Joong-Seong Lee

Yong-Cheol Kim · Jeong-Min Chae · Seong-Ho Hong

KOGAS R&D Division New Energy Technology Center, Ansan 426-790, Korea

(Received August 2, 2013; Revised September 27, 2013; Accepted September 27, 2013)

요약

수소와 압축천연가스가 30:70비율로 혼합되는 HCNG 공급 시스템의 공정모사를 수행하였다. 수소 생산은 천연가스로부터 수증기 개질 공정을 이용하는 방법이며, 수증기 개질반응기 운전조건으로 SCR은 증가할수록 천연가스의 전환율은 증가하지만 SCR이 3이상부터는 큰 차이가 없었고, GHSV는 증가할수록 연료처리량이 증가하지만 전환율은 감소하여 1700h⁻¹일 때 전환율 및 연료처리량이 최적상태가 되었다. CNG는 저압 천연가스로부터 압축되어 공급되는 시스템이다. 혼합용 수소와 천연가스는 고압상태에서 HCNG로 혼합된다. 수소와 천연가스는 각각 400 bar와 250 bar의 고압으로 압축된다. 고압압축을 위해 단일압축보다 압축소요동력이 적게 사용되는 다단 압축을 사용하였다. 수소와 천연가스압축에 각각 사용된 압축기들의 압축 총 소요 동력을 최소화하는 중간 설정압력으로 각각 61 bar, 65 bar의 중간압력을 도출하였다.

Abstract - In this study, simulation work of HCNG refueling system was performed. The hydrogen was produced from steam reforming process by natural gas. The conversion of natural gas is increased as SCR is increased. but it was no significant difference more than 3 of SCR and fuel throughput is increased as GHSV is increased. Both conversion and fuel throughput levels was optimized when the 1700h⁻¹ of GHSV. CNG was compressed from low pressure natural gas. For the mixing of H₂ and CNG is mixed with the high pressure conditions such as 400bar of H₂ and 250bar of natural gas. Single-stage compression was required more power than multi stage. So, multi stage compression was suggested for high pressure compression. We calculated the intermediate pressure to minimize total required power of compressors. The intermediate pressure for H₂ and natural gas were derived at 61 and 65 bar, respectively.

Key words : HCNG, steam reforming, reactor, SCR(steam to carbon ratio), GHSV(gas hourly space velocity), multi-stage compression

1. 서론

최근 화석연료의 고갈과 온실가스 저감을 통한 대기환경 개선을 위해 지난 약 10년간 정부는 수도권 및

전국 대부분의 도시의 시내버스를 디젤버스에서 압축천연가스 버스로 대체하기 위한 지속적인 보급을 인프라 구축과 제도 개선을 통하여 추진을 해온 결과 현재 4만대 이상의 압축천연가스 버스가 운행 중에 있으며 충전 인프라도 180여기가 구축되어있다. 그러나 앞으로 자동차 배기가스 규제가 더욱 더 강화될 경우 기존의 천연가스 엔진 사용으로 규제를 만족시키기 위

[†]Corresponding author: johan@kogas.or.kr

Copyright © 2013 by The Korean Institute of Gas

해서는 별도로 고가의 후처리 장치가 필요하다. 이럴 경우 디젤엔진에 비해 천연가스 엔진의 유리한 점이 없어져 버린다. 이에 국내를 포함한 전 세계적으로 무공해 에너지인 수소 에너지에 대하여 많은 연구와 개발을 진행하고 있지만 바로 상용화하는데 어려운 점이 많다. 수소에너지의 본격화는 화석연료와 수소연료가 공존하는 과도기에 지속적인 연구개발을 통해 시작될 것으로 보인다. 이런 과도기에 자동차 배출가스 저감을 목표로 미국 및 유럽 등에서는 친환경 연료인 수소와 압축천연가스를 혼합한 HCNG[1]연료에 대한 연구개발이 시행되고 있다.

본 연구에서는 HCNG 제조공정으로 천연가스로부터 생산된 수소는 고압으로 압축되고, 별도로 천연가스가 고압으로 압축되어 압축천연가스와 30 : 70의 비율로 혼합되는 공정을 모사하였다. HCNG 혼합에 사용되는 수소의 생산은 전 세계 수소 생산에 약 50%의 비중을 차지하는 천연가스 수증기 개질법을 이용한 시스템을 본 연구에서 적용하였다. HCNG 공정 개요도는 Fig. 1에 나타내었다. 수증기 개질 공정에서 천연가스는 1차 수증기 개질반응기에서 Steam Methane Reforming (SMR) 반응으로 수소와 일산화탄소를 생성하여 수성가스 전환반응기에서 2차로 일산화탄소와 수증기가 반응하는 Water Gas Shift (WGS) 반응 후 압력순환흡착장치(PSA)에서 합성가스 내 수소 80%를 회수하여 고순도 수소(99.99% 이상)와 개질용 버너의 보조연료인 Tail gas로 분리된다. 이 때 1차 반응(SMR 반응)을 위해 반응기로 최초 공급되는 수증기와 천연가스의 유량을 조절하여 Steam to Carbon Ratio(SCR)와 Gas Hourly Space Velocity(GHSV) 변화에 따른 개질 반응의 특성을 고찰하였고, 수소와 CNG를 고압으로 압축시키기 위한 다단압축 시스템에서 전체 압축기의 소요동력을 살펴보았다.

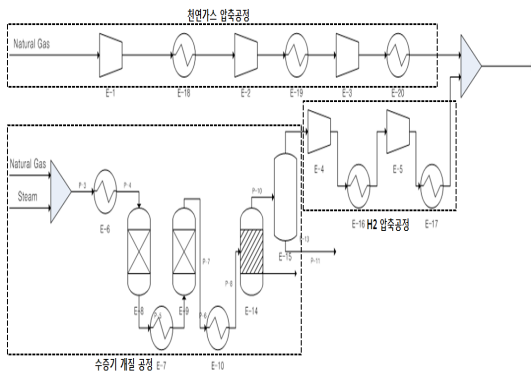


Fig. 1. HCNG manufacturing system flow sheet.

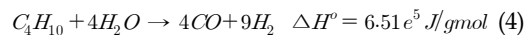
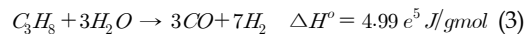
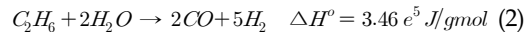
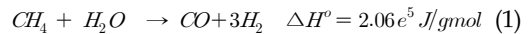
II. 공정모사

H₂와 CNG가 30 : 70비율로 혼합되는 HCNG 제조 공정을 목표로 수소 생산 공정의 H₂ 생산량은 약 30 Nm³/hr 생산되어 고압으로 압축되고, 천연가스는 비율에 맞춰 약 70 Nm³/hr가 공급되어 CNG상태로 수소와 혼합되는 공정을 모사하였다.

Table 1에는 본 연구에서 수증기 개질 반응기에 공급되는 천연가스의 온도, 압력 및 조성을 나타내었다. HCNG 제조 시스템에 대한 전산모사를 위해서 Invensys사의 PRO/II with PROVISION release 9.1[2]을 사용하였으며, 공정모사의 기본 열역학 모델식은 Soave-Redlich-Kwong 상태방정식[3]을 적용하였다.

2.1. 화학반응식

HCNG 혼합에 사용되는 H₂를 천연가스로부터 SMR반응을 통해서 생산한다. 이 수증기 개질공정의 수증기 개질 반응기에서 1차 반응인 SMR반응과 수성가스 전환 반응기에서 2차 반응인 WGS반응이 일어난다. 우선 SMR반응에서는 다음과 같은 반응이 진행된다.

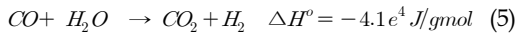


위 반응에서는 천연가스의 탄화수소 성분에 대한

Table 1. Property of natural gas for steam reforming

성분	조성(물%)
N ₂	0.2
CH ₄	91.31
C ₂ H ₆	5.47
C ₃ H ₈	2.06
N-C ₄ H ₁₀	0.96
Temperature(°C)	20
Pressure(bar)	9.29

개질반응과 표준 반응열을 각각 나타내었다. 표준 반응열의 값이 양수이면 이는 생성물의 엔탈피가 반응물의 엔탈피보다 더 높다는 것을 의미하므로, 이 반응은 흡열반응이다. 그러므로 수증기 개질반응기에는 외부에서 열을 공급해주는 버너 같은 외부 열원이 추가적으로 필요하다. 또한, 수성가스 전환반응은 수증기개질반응에서 발생하는 CO를 H₂O를 이용하여 CO₂로 전환시키면서 다시 1몰의 H₂를 생산하는 반응으로써 아래와 같은 반응식으로 나타낼 수 있다. 이 반응의 표준 반응열은 위 SMR반응과 반대로 음수이므로 발열 반응임을 알 수 있다.



전산모사를 수행하기 위해서는 수증기 개질 반응기와 수성가스 전환 반응기에 Kinetic Data의 입력이 필요하다. SMR반응과 WGS반응에 대한 각 반응기에서 사용할 Kinetic Parameter는 한국가스공사와 공주대학교의 2011년 대학협력과제[3]로부터 상용촉매 상으로부터 얻은 Kinetic data를 사용하여 식(6)의 Langmuir-Hinshelwood model과 식(7)의 Power rate law model 속도 반응식[4]을 세워서 수증기 개질반응기와 수성가스 전환반응기에 차례로 적용하였다.

$$-r_{C_i, H_{2i+2}} = \frac{k_n K_{C_i, H_{2i+2}} K_{H_2O} P_{C_i, H_{2i+2}} P_{H_2O}}{(1 + K_{C_i, H_{2i+2}} P_{C_i, H_{2i+2}} + K_{H_2O} P_{H_2O})} \quad (6)$$

Table 2. Operating conditions for SCR and GHSV

	SCR	GHSV(h ⁻¹)
REF. CASE	3	1700
CASE1-1	1	1700
CASE1-2	2	
CASE1-3	4	
CASE2-1	3	850
CASE2-2		2550
CASE2-3		3400
CASE2-4		4250
CASE2-5		5100

$$r = k C_{CO}^\alpha C_{H_2O}^\beta \quad (7)$$

$$\therefore k = k_0 \text{EXP}\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

2.2. 운전조건

반응기 내부 온도 조건은 공정의 폐열을 이용해 수증기와 천연가스가 423.1℃으로 예열되어 우선 개질 반응기로 공급되어 외부에서 반응열 이상의 충분한 열량을 공급받는 동시에 개질 반응이 일어난 후 843.3℃로 합성가스가 배출되고, 이후 621.7℃로 식혀져 수성가스 전환 반응기로 공급되어 반응 후 754.1℃로 배출되게 설정하였다.

개질반응에 공급되는 수증기와 천연가스의 비율인 SCR과 수소 생산량을 고려한 반응물(NG+Steam) 공급 유량에 따른 GHSV에 의한 개질 특성을 살펴보기 위해 위 Table 2에 SCR과 GHSV 변화에 따른 운전조건을 정리하였다. 수소 생산 공정의 H₂ 생산량 목표율을 약 30Nm³/hr급으로 정한 상태에서 Reference Case(SCR=3, GHSV=1700 h⁻¹)를 기준으로 SCR은 1, 2, 3, 4로, GHSV는 850, 1700, 2550, 3400, 4250, 5100 h⁻¹로 각각 변화시키면서 계산을 수행하여 수증기 개질 반응기 입구부터 출구까지의 H₂O를 제외한 각 반응물, 생성물의 조성을 살펴보았다.

2.3. 개질반응기 사이징

Fig. 2는 수증기 개질 반응기의 개질 튜브 모형이다. 실제로는 이중관 형태의 개질튜브가 반응기 내부를 구성하고 있지만 PRO/II 공정모사기에는 이 반응기 모양의 모듈이 내장되어 있지 않아 이를 해결하기 위해서 부피와 길이를 동일하게 하여 내경에만 변화를 주어 입력하였다. HCNG 제조 시스템 공정모사에 수소 제조 시스템에 포함되는 수증기 개질반응기와 수성가

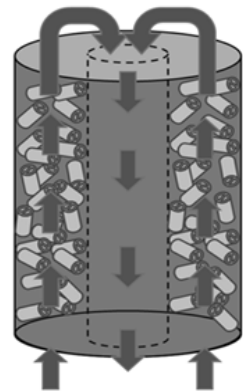


Fig. 2. Reforming tube in SMR reactor.

스 전환반응기 부분에 적용할 반응기 길이, 직경, 개질 튜브 개수 및 체적을 아래 Table 3에 정리하였다.

2.4. 수소, Natural Gas 고압 압축시스템

HCNG 혼합용 CNG와 개질 수소는 추후 H₂ CNG 및 HCNG 충전용 복합충전소에 대비하기 위해 각각 고압 압축이 이루어진 다음 30:70 비율의 HCNG로 혼합된다. 고압 압축을 위한 압축기 설치는 단일 압축보다 Fig. 3과 같이 다단압축으로 설치하는 것이 초기 설치비용은 높지만 압축 소요동력 사용량에서는 효율적이다. 이에 각 가스의 최종 고압 압력은 정해져있는 상태에서 압축공정 전체 압축기들의 소요동력을 최소화 하는 중간압력을 PRO/II of the Case Study 기능을 이용하여 도출하였다.

Table 3. SMR and WGS reactor conditions

SMR	Diameter (mm)	65.0
	Length (m)	1.47
	Tubes (EA)	6
	Total volume (m ³)	0.0293
WGS	Diameter (mm)	118.4
	Length (m)	0.91
	Tube (EA)	1
	Total volume (m ³)	0.0067

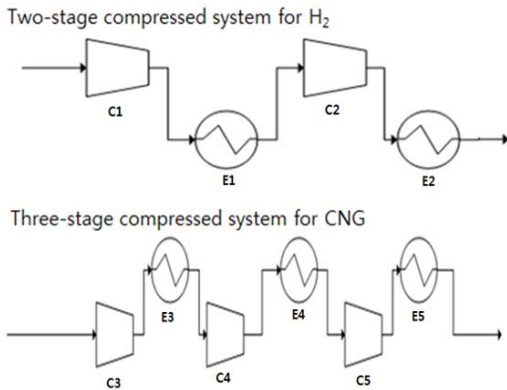


Fig. 3. Multi-stage compression process for high-pressure build up.

III. 결과 및 고찰

3.1. 운전조건에 따른 개질 특성

Fig. 4, 5는 Reference Case(SCR=3, GHSV= 1700h⁻¹)를 기준으로 각각 SCR과 GHSV 변화에 대한 수증기 개질 반응기 내부의 주 반응물 CH₄과 주 생성물 H₂의 상대길이에 따른 건조 상태의 몰분율 변화이다. 이는 반응물과 생성물의 양이 SCR에 따라 절대적으로 다르기 때문에 비교를 위해 H₂O를 제외하였다. SCR 변화에 의한 개질 특성을 살펴보면 일정한 GHSV(1700h⁻¹)에서 SCR 1, 2, 3으로 변할수록 CH₄가 개질반응으로 반응기 후단으로 갈수록 감소하는 성향이 크게 구분되지만 SCR이 3과 4 사이에서는 큰 차이가 없었고, H₂는 이에 대칭된 형태를 나타내며 증가하는 것을 알 수 있다. 이는 SCR이 증가함에 있어 공급되는 천연가스 양이 절대적으로 감소하기 때문이다. 또, SCR=3을 기준으로 GHSV를 850, 1700, 2550, 3400, 4250, 5100 h⁻¹로 변화를 주었다. 공급가스의 공간속도(GHSV) 증가는

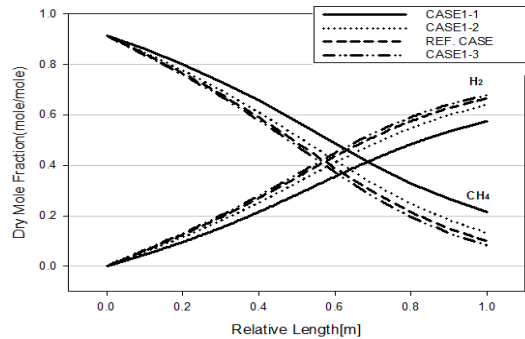


Fig. 4. SMR reactor CH₄, H₂ profile by SCR (const. GHSV=1700h⁻¹).

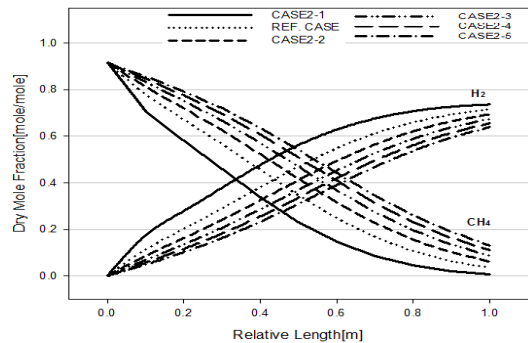


Fig. 5. SMR reactor CH₄, H₂ profile by GHSV (const. SCR=3).

반응기 내부에서 체류시간이 감소하는 것을 의미한다. GHSV가 낮아질수록 체류시간의 증가로 반응시간이 충분해지기 때문에 전환율은 높았지만 연료처리량은 감소한다. 반대로 GHSV가 증가할 경우 연료처리량은 높지만 체류시간 감소로 천연가스가 충분한 반응을 하지 못하고 미반응 상태로 배출되어 전환율이 감소하는 것을 확인할 수 있다. 천연가스의 주성분인 CH₄의 전환율과 연료처리량을 고려하였을 때 GHSV는 1700h⁻¹가 적절한 것으로 판단되었다.

3.2. 기준조건의 개질반응기 내부 조성변화

앞에서 수행한 SCR과 GHSV 변화에 따른 수증기 개질반응기 내부 반응물과 생성물 조성변화를 관찰한 결과 위 공정모사 수행 조건 중 Reference Case (SCR=3, GHSV=1700h⁻¹) 조건이 가장 적절하였다. 수증기 개질반응기로 공급된 반응물과 생성물의 SMR 반응기 길이에 따른 조성변화를 Fig. 6에 나타내었다.

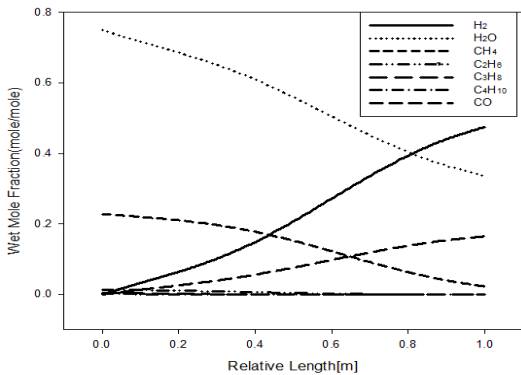


Fig. 6. Component profile in Steam-Reformer (Reference Case).

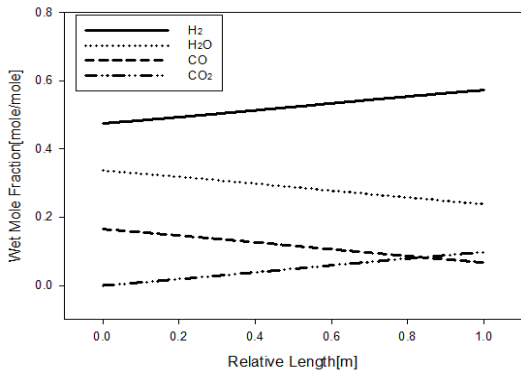


Fig. 7. Component profile in WGS Reactor (Reference Case).

외부 열원으로 충분한 열을 공급받은 상태에서 천연가스 12.43 Nm³/h와 H₂O 37.31 Nm³/h는 개질반응으로 반응기 후단으로 갈수록 감소하였고, 동시에 생성물인 H₂와 CO가 생성되었다.

Fig. 7은 수증기 개질 공정에서 SMR반응을 거쳐 생성된 생성가스가 수성가스 전환 반응기로 공급되어 WGS반응이 진행되는 반응물과 생성물의 조성을 반응기 길이에 따라 나타냈다. CO와 H₂O의 반응으로 추가적으로 수소의 물분율이 증가하는 동시에 CO₂가 생성되었다.

수증기 개질반응기와 수성가스 전환 반응기를 거쳐 생성된 합성가스는 PSA에서 조성에 포함된 H₂ 80%가 회수되어 고순도 수소 34.06 Nm³/hr를 생산하고 그 외에 분리된 Tail Gas 22.74 Nm³/hr는 배출되어 수증기 개질기의 외부 열원인 버너의 보조연료로 사용된다.

3.3. 중간압력에 의한 압축기 소요동력 비교

수증기 개질 공정에서 9.29 bar의 상태로 생성된 H₂를 400 bar의 고압으로 압축하기 위해서 각각 2개의 압축기와 Inter-cooler를 사용하여 2단 압축을 실행하였다. 각 압축기의 효율은 실제 공정 압축기의 효율을 고려하여 약 70%로 설정하였다. 9.29 bar의 H₂는 61 bar로 압축되어 최종 400 bar로 압축될 경우 전체 H₂ 압축기의 압축 소요 동력으로 8.33 kW가 사용되었다. Fig. 8에는 중간압력 변화에 따른 전체 H₂ 압축기들의 압축 소요동력 합을 비교하였고 Table. 4에 H₂ 압축기에 대한 전산모사 결과를 요약하였다.

상압으로 공급된 79.47 Nm³/hr의 천연가스는 HCNG 혼합용 H₂와 초기 압력조건을 동일하게 맞추기 위해 9.29 bar로 1차 압축을 수행하였다. H₂압축과 마찬가지로 각 압축기의 효율을 70%로 설정하였고

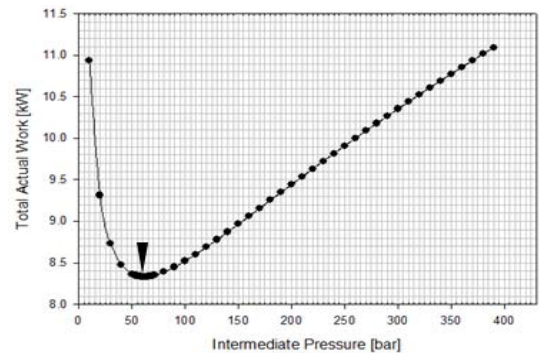


Fig. 8. Total actual work variations of H₂ compressor by intermediate pressure.

Table 4. H₂ compressor information

Compressor	C1	C2
Net Power Required[kW]	4.03	4.30
Efficiency[%]	70	70
Outlet Pressure[bar]	61	400
Outlet Temperature[°C]	369.27	374.63

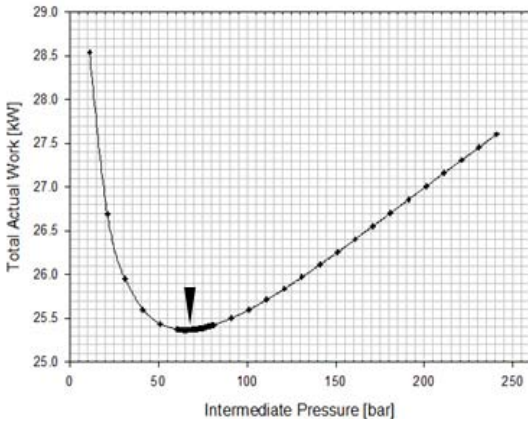


Fig. 9. Total actual work variations of natural gas compressor by intermediate pressure.

Table 5. Natural Gas compressor information

Compressor	C3	C4	C5
Net Power Required[kW]	10.36	8.78	6.21
Efficiency[%]	70	70	70
Outlet Pressure[bar]	9.29	65	250
Outlet Temperature[°C]	274	247	221

250 bar의 최종압력으로 압축하기 전 중간 압력 65 bar로 압축을 수행한 결과 전체 CNG 압축기의 압축 소요 동력으로 25.36 kW가 사용되었다. Fig. 9는 중간압력 변화에 따른 전체 천연가스 압축기의 총 소요 동력을 비교하였고 Table. 5에 각 천연가스 압축기에 대한 전산모사 결과를 요약했다.

V. 결론

수증기 개질공정을 통해 천연가스로부터 생산한 수소와 압축천연가스인 CNG를 혼합하는 HCNG 공급시스템에서 운전조건에 따라 수소 생산을 위한 수증기 개질반응기의 개질튜브 내부 개질특성을 해석하여 고압압축에 필요한 동력을 최소화하는 공정모사를 수행하였다. 이에 대한 결론은 다음과 같다.

(1) 수소생산을 위한 SMR공정 운전조건인 Steam Carbon Ratio 및 Gas Hourly Space Velocity의 변화에 따른 공정 해석 결과 SCR이 증가할수록 반응기 내부에서 천연가스의 전환율이 증가하는 경향을 보였고 GHSV는 감소할수록 천연가스의 전환율은 증가하였지만 반대로 연료처리량이 감소됨을 확인하였다.

(2) GHSV를 일정하게 유지하여 SCR을 1, 2, 3, 4로 변경한 공정모사 비교결과 SCR=3 이상부터 천연가스 전환율 증가에 큰 차이를 보이지 않아 SCR의 값은 3이 적절한 것으로 판단된다.

(3) 천연가스 수증기 개질반응의 수소 생산량을 약 30 Nm³/hr급으로 고려하여 공정을 모사한 결과 GHSV는 약 1700h⁻¹가 적절한 것으로 판단되며 이때 수소 생산 능력은 약 34 Nm³/hr로 모사되었으며 30:70의 혼합비율을 고려하여 천연가스를 79 Nm³/hr로 공급할 경우 전체 HCNG 공급량은 113 Nm³/hr이 얻어지는 결과를 얻었다.

(4) 생산된 수소와 천연가스를 각각 400 bar, 250 bar로 고압 압축하는데 있어 압축기 소요동력 최소화를 위하여 단일압축이 아닌 다단압축을 이용하였다. 다단압축을 이용하기 위해서 중간압축압력을 결정하여 전체 압축기 소요 동력의 합을 최소화하였다. 9.29 bar로 공급된 수소 34.06 Nm³/hr는 중간설정압력이 61 bar일 때 최종 압력 400 bar까지 압축에 사용된 전체 수소 압축기의 압축 소요동력은 8.33 kW로 가장 적게 사용되었고, 초기 상압으로 공급된 혼합용 천연가스 79.47 Nm³/hr는 수소와 동일조건으로 9.29 bar로 1차 압축을 하고 중간설정압력 65 bar일 때 최종압력 250 bar 압축에 사용되는 전체 천연가스 압축기의 압축 소요 동력이 25.36 kW로 가장 적게 사용되었다.

감사의 글

본 연구는 환경부 친환경자동차기술개발사업단(글로벌탑 환경기술개발사업, 2011년~2016년)의 연구비 지원으로 수행되었으며, 지원에 감사를 드립니다.

사용기호

ΔH° : Enthalpy change of reaction [J/gmol]
Ea : Activation energy [kJ/mol]
k_o : Pre-exponential factor
P : Pressure [bar]
T : Temperature [°C]

그리스 문자

α, β : Reaction order

참고문헌

- [1] A. Del Toro, M. Frailey, F. Lynch, S. Munshi, S. Wayne, *Development and Demonstration of Hydrogen and Compressed Natural Gas(H/CNG) Blend Transit Buses*, NREL, (2005)
- [2] Cho. Jung-Ho and Kim, Sung-Tea and Park, Jong-Ki, "*Chemical process simulation by PRO/II with PROVISION*", *AJIN* (2004)
- [3] Soave, G., "Equilibrium Constants from a Modified Redlich-Kwong Equation of State", *Chem. Eng. Sci.*, vol.35, pp. 1197-1203,1972.
- [4] Jeon, Jong-Ki and Cho. Jung-Ho, "Comparison of Kinetic Data over Commercial Catalysts for Reforming Reactor Design", 2011 대학협력과제, (2011)
- [5] H. Scott Fogler, "*Elements of Chemical Reaction Engineering*", PearsonGroup(2009)