

HCNG용 수소제조장치 실험 및 결과분석

이영철[†] · 한정옥 · 이종성 · 김용철 · 조영아 · 김상민 · 김형태
한국가스공사 연구개발원

Analysis of Experimental Results on Hydrogen Generator for HCNG

YOUNGCHUL LEE[†], JEONGOK HAN, JOONGSEONG LEE, YONGCHEOL KIM, YOUNGAH CHO,
SANGMIN KIM, HEONGTAE KIM

Korea Gas Corporation Research and Development Division

Abstract >> Pollution emission control of the 20th century, for transportation energy, are being enhanced, and then as alternative to this, because hydrogen emit only water gas emissions to be environmentally friendly energy, so hydrogen as a sustainable clean energy is in the limelight. Used in compressed natural gas engines to mix hydrogen and natural gas in both domestic and international technology development and demonstration is being carried out. The hydrogen-compressed natural gas(HCNG) charging infrastructure can be used to build a hydrogen infrastructure in the transitional aspects of a future hydrogen economy society. In this paper, for a demonstration of HCNG charging infrastructure we made and operated a 30Nm³/h hydrogen generating unit and analyzed the result of the operation. We was identified the operating conditions of a reforming reactor and water gas shift reactor from an analysis result, the thermal efficiency was calculated according to the operating conditions of the total hydrogen production process.

Key words : Hydrogen generator(수소제조장치), Water gas shift reactor(수성가스전환반응기), Hydrogen-compressed natural gas station(HCNG 충전소), Internal engine(내연기관)

Nomenclature Subscripts

NGV	: natural gas vehicle	C ₂ H ₆	: ethane
CNG	: compressed natural gas	C ₃ H ₈	: propane
LHV	: low heating value	C ₄ H ₁₀	: butane
HHV	: high heating value	H ₂ O	: water
H ₂	: hydrogen	CO	: carbon monoxide
CH ₄	: methane	CO ₂	: carbon dioxide
		DI-water	: de ionized water
		SMR	: steam methane reactor
		WGS	: water gas shift reactor
		PSA	: pressure swing adsorption
		NG	: natural gas

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

Received : 2015.03.26 in revised form : 2015.04.27 Accepted : 2015.04.30

Copyright © 2015 KHNES

1. 서 론

현재 세계 에너지원의 대부분을 차지하고 있는 석유는 2020년을 전후로 가스에 그 자리를 넘겨 줄 것으로 예상되고 있으며 궁극적으로 21세기 후반에는 수소에너지가 가장 큰 에너지 비중을 차지할 것으로 예상되고 있다.¹⁻²⁾ 더욱이 고유가 시대의 도래와 환경규제의 강화로 인해 대체에너지 엔진 및 수소엔진, 수소연료전지와 같은 새로운 연소 및 동력 기술이 큰 관심사로 등장했고 향후 20년간은 차량 동력 장치의 커다란 변혁기가 될 것으로 예상된다.

세계 천연가스 자동차 시장은 약 1,000만대 수준으로 빠르게 증가하고 있는 상태이며 2020년까지 약 6,500만대의 NGV가 보급될 것으로 전망이며, 이러한 NGV 보급은 이제 경쟁연료의 지속적인 기술개발과 시장경쟁으로 NGV 기술의 획기적인 개선이 없이는 점차 어려워질 것으로 예상된다.

이러한 압축천연가스(Compressed Natural Gas, CNG)는 주성분이 메탄(CH_4)으로서 탄소대비 수소비가 4로 매우 높은 친환경 연료이며 2013년 12월 현재 국내에서는 30,000여대의 시내버스와 청소차 등에 연료로서 쓰여지고 있으며 고정식 CNG 충전소 170여기가 운영 중인데 이와 같은 CNG 충전 인프라를 활용한다면 추후 다가올 수소경제 대비 수소 인프라 구축이 용이할 것으로 판단된다. 대도시의 대기를 원천적으로 개선할 수 있으며 파급효과가 큰 대형 수송차량의 개발이 절실한데 이를 위하여서는 기존의 CNG엔진에 반응성이 매우 활발한 수소를 첨가하여 연소시킴으로서 안정적인 희박연소를 유도하여 높은 연비와 초저배기가 가능한 엔진의 개발이 필요하다. 수소를 일정 비율 CNG에 혼합하여 연료로 사용하는 HCNG 엔진 기술은 기존 CNG 엔진과 그 엔진을 구비한 차량의 큰 개조와 변경 없이 사용이 가능하며 비용이 많이 드는 DeNOx 장치 없이 EURO-6³⁾와 US-2010 등의 배기규제를 용이하게 맞출 수 있는 유일

한 기술로 분석되고 있다.⁴⁻⁶⁾ 궁극적으로 HCNG 자동차 기술개발을 통해 대기질 개선을 도모할 수 있으며 친환경 HCNG 자동차 기술개발 및 상용화 선점을 통해 해외시장 개척이 가능할 것으로 판단된다.

CNG에서 수소를 제조하는 수소제조장치와 이렇게 제조된 수소를 CNG와 혼합하는 혼합설비, 그리고 HCNG 가스를 시내버스에 충전하는 충전설비 등으로 이루어진 HCNG 충전인프라를 구축하기 위해 우선 수소제조설비를 제작하고 이에 따른 운전을 실시하여 이에 대한 실험 결과를 나타내고자 한다.

2. 수소제조장치 제작 및 설치

2.1 수소제조장치 제작

다음은 수소-천연가스 혼합연료인 HCNG 충전인프라용 수소제조장치의 제작 및 설치에 대한 설명이다. HCNG 충전 인프라에 사용되는 수소의 생산 시스템은 Fig. 1과 같이 외형 5m*2.4m*3m (W*L*H)에 약 5ton의 패키지 형태로 제작 및 설치를 되었다. 여러 화석연료에 의한 수소제조 방법 중 가장 널리 사용되는 수증기 개질 방식을 선택하여 제작하였다.⁷⁾

제작된 패키지 내부 주요 장치로 Fig. 2와 같이 수



Fig. 1 Appearance of hydrogen generation system for HCNG fueling station

증기-천연가스 개질반응기(SMR, Steam Methane Reformer), 수성가스 전환반응기(WGS, Water Gas Shift Reactor) 및 압력순환 흡착장치(PSA, Pressure Swing Adsorption)로 크게 세 부분으로 구분된다.

천연가스-수증기 개질반응과 수성가스 전환 반응을 통해 합성가스의 조성은 가스분석기를 통해 분석이 되는데 H₂가 약 75%로 대부분을 차지하고 CO₂,

CO, CH₄가 나머지 조성을 이루고 있다. 이러한 합성 가스는 PSA를 통과하여 고순도 수소와 tail gas로 분리되는데 고순도 수소 내의 CO 함유량은 CO 분석기를 통해 ppm 단위로 측정된다. 고순도 수소 내의 CO는 1ppm 이하가 목표이며 PSA의 가동 시간이 길어지며, 내부의 흡착제가 활성화되면서 CO의 수치가 감소하는 것을 확인하였다.

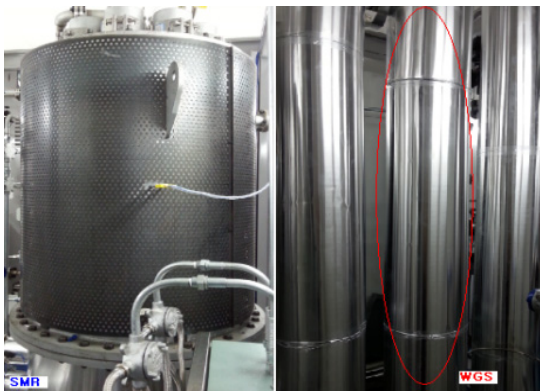


Fig. 2 Appearance of steam methane reformer and water gas shift reactor for HCNG hydrogen generator

2.2 수소제조장치 운전 HMI

제작된 수소제조장치를 제어할 수 있는 시스템인 HMI(Human Machine Interface) 프로그램 메인 화면을 Fig. 3에 나타내었다. 천연가스와 수증기는 버너가 부착된 개질반응기에서 버너에서 열량을 공급받아 흡열반응인 개질반응을 일으킨다. 개질반응으로 생성된 합성가스는 수성가스 전환반응기로 공급되어 합성가스 내의 일산화탄소가 이산화탄소로 전환되는 발열반응인 전환반응이 일어나며 수증기가 분해되어 수소를 추가적으로 생산한다. 개질반응과 전환반응

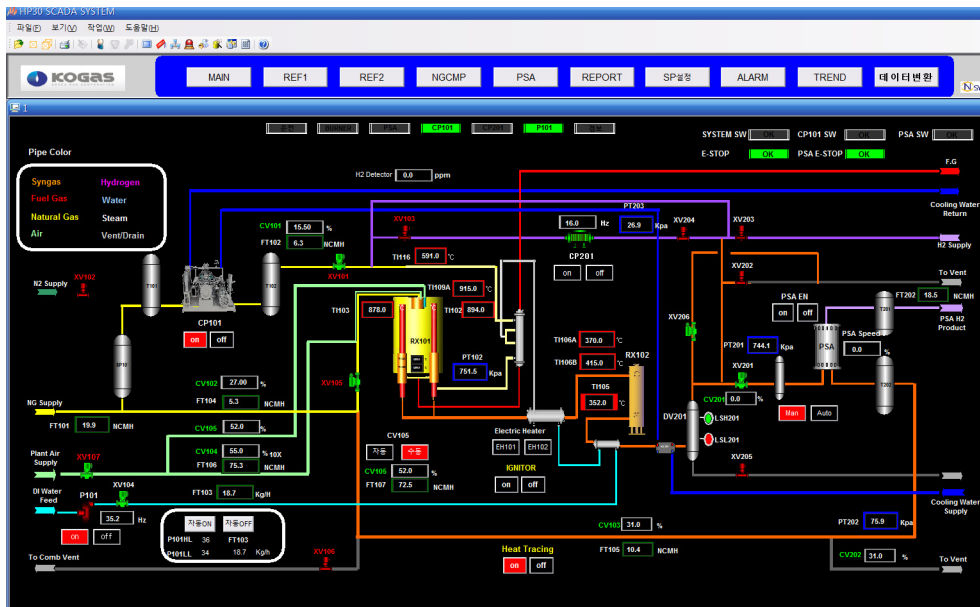


Fig. 3 Appearance of hydrogen generation system for HCNG fueling station

이후 최종 생산된 수소를 포함한 합성가스는 압력순환 흡착장치(PSA)로 공급되어 product gas인 고순도 수소와 버너의 보조 열원으로 사용될 tail gas로 최종 분리된다.

3. 수소제조장치 운전 및 결과

3.1 수소제조장치 운전절차

HCNG 수소 생산 패키지 전체를 질소로 퍼지하여 가압(50kPa)한 후 버너의 열 공급과 순환펌프를 이용한 질소 순환을 통해 전체 시스템을 예열한다. 반응기 내부 온도(약 800°C) 및 WGS의 온도(약 300°C)가 시스템 조건에 달성되면 DI-water를 패키지 내부 열교환기들을 통과시키며 수증기화 하여 개질 반응기로 공급한다. 수증기 공급량 및 목표 운전압력(약 900kPa)을 고려하여 NG압축기를 통해 900kPa 이상의 개질용 NG의 유량을 컨트롤 밸브 조작을 통해 공급한다. 이렇게 개질용 NG 및 수증기의 공급이 완료되면 개질반응기와 전환 반응기를 통과하여 반응으로 생성된 합성가스의 조성을 확인할 수 있다. 생성된 합성가스의 조성이 확인되면 PSA에서 고순도 수소로 만드는 정제 단계를 실행하게 된다. PSA로 합성가스를 공급하기 전에 PSA의 상태가 지속적인 운전을 유지하지 않았던 상태라면 위밍업하고 PSA를 운전하며, PSA에서 정제된 고순도 수소의 CO 함유량을 확인한 후 다음 단계로 진행한다. PSA에서 운전하여 생산된 고순도 수소를 제외한 tail gas는 버너의 보조연료로 공급이 되는데, 버너 연료용 NG의 공급량을 줄이고 적절한 공연비를 유지시켜줌에 있어 시스템의 열효율을 증가시킬 수 있다.

3.2 수소제조장치 운전결과

수소와 천연가스의 혼합연료인 HCNG 충전 인프라에 필요한 수소는 on-site 방식으로서 현장에서 천연가스 수증기 개질 반응을 이용하여 생산한다. 다음

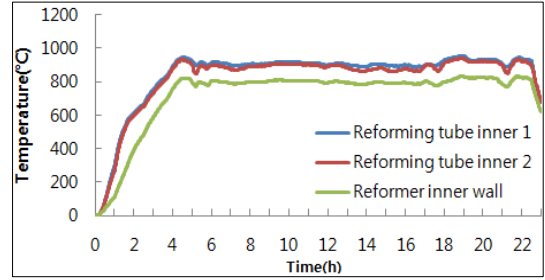


Fig. 4 Local temperature distributions at steam reforming reactor and reforming tube

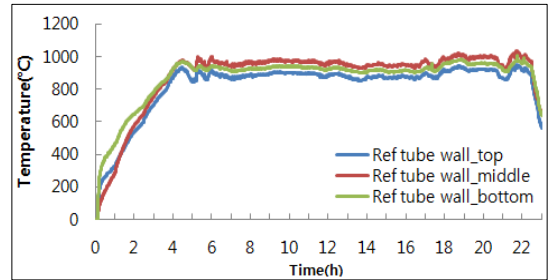


Fig. 5 Local temperature distributions of reforming tube at steam reforming reactor

의 운전 조건들은 생산 조건으로 천연가스 100% load 조건에서 운전을 약 23시간 동안 수행하였다. 버너의 열 공급과 질소 순환을 통한 수소생산 패키지 시스템 예열부터 운전종료까지의 개질반응기 내부 온도와 개질 튜브 온도를 Fig. 4에 나타내었다. 개질반응기 안에 튜브가 있는 형상에서 버너에 의한 연소가 이루어지는 반응기 내부의 온도를 측정하는 것으로 반응기 벽면에 센서가 있으므로 개질 튜브의 온도보다 낮은 상태이다. 또한 반응기 안에 설치한 개질촉매가 존재하는 튜브 온도를 측정하기 위한 센서는 촉매층 튜브안 상부에 있다. 따라서 각각의 온도를 측정하면 수소가 생산되는 정상 상태에서 약 800°C와 900°C로 일정하게 온도를 유지시켰다. 개질기 안에서는 개질 튜브의 온도가 개질기의 내부 온도보다 높은 것을 알 수 있는데, 이는 개질기 내부 온도는 개질기 벽면에 온도센서가 있는 관계로 튜브 상부보다 보다 낮은 온도를 나타낸 것으로 판단된다. 그러나 Fig. 5에서와 같이 개질 튜브 외벽 중간부분

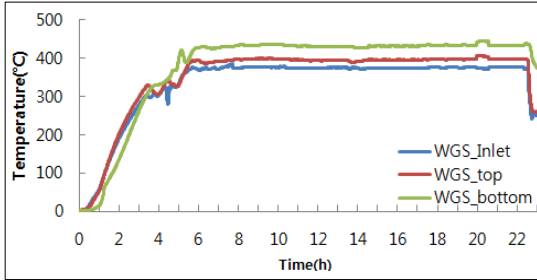


Fig. 6 Local temperature distributions at water gas shift reactor

의 온도는 개질 튜브내 온도보다 높고, 반응기 벽면의 온도보다는 매우 높다.

이때 개질튜브 내부 외에도 개질튜브 외벽 온도 역시 높이에 따라 측정된 결과 900°C 내외에서 유지되는 것을 Fig. 5에서처럼 확인할 수 있었다. 버너로부터 열량을 공급받은 개질기 튜브 안에서 천연가스-수증기 개질반응으로 생성된 합성가스의 온도는 후단의 전환반응에서 온도에 따라 CO의 전환율에 영향을 주기 때문에, 개질반응기 온도 조건은 시스템 전체 온도 유지와 전환반응기 내에서의 수소 생산에 관련이 크므로 매우 중요하다고 할 수 있다. Fig. 5에서 나타난 것과 같이 개질 튜브의 중간 부분이 가장 온도가 높게 나타났으며, 가장 위 부분이 가장 낮은 온도를 관찰할 수 있었다. 이것으로 보아 버너에서의 화염이 주로 중간부분에 집중된 것을 알 수 있고, 버너의 화염이 버너의 2차 공기에 의해 주로 아래로 영향을 미치는 것으로 해석할 수 있다.

개질반응으로 생성된 합성가스는 바로 전환 반응기로 공급되지 않고 열교환기들을 통해서 DI-water의 증기화에 필요한 열량을 공급하고 난 뒤에 약 370°C의 온도로 전환 반응기에 공급된다. Fig. 6에 나타난 것과 같이 수성가스 전환반응기에서 수성가스 전환반응은 발열반응이므로 온도가 상승하여 약 430°C의 온도로 수소를 포함한 합성가스가 배출된다. 따라서 수성가스 전환반응기에서의 온도분포는 하부가 가장 온도가 높고 전환반응기 입구 부분이 가장 낮

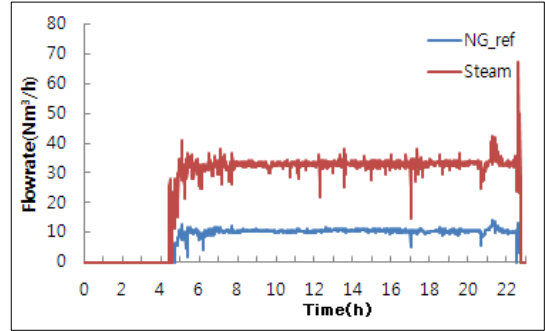


Fig. 7 The flow rate of natural gas and steam

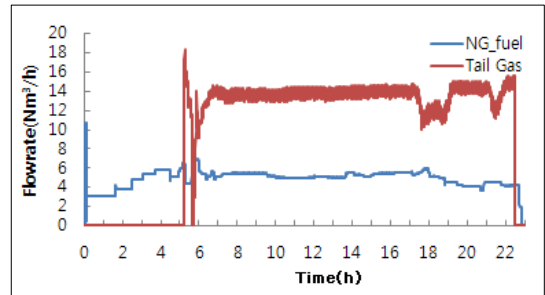


Fig. 8 The flow rate of natural gas and tail gas for burner

은 온도를 나타내는 것을 관찰 되었다.

수소제조장치 가동이 시작되면 버너 예열 시간부터 약 4시간 30분 동안 수소제조 시스템 예열 및 개질반응 준비가 완료되고, 본격적인 수소 생산을 위해 초기 공급연료인 천연가스와 수증기의 공급이 시작되고 이 유량들을 Fig. 7에 나타내었다. 천연가스 100% load로 수소제조 시스템을 운전하는 경우 천연가스는 약 11 Nm³/h가 공급되고 수증기는 수증기-천연가스 비율(SCR)이 3이므로 3배의 유량이 공급된다.

개질반응 완료 이후부터 개질반응기와 전환반응기로부터 생성된 합성가스를 PSA로 공급하여 고순도 수소를 정제하기 시작했다. Fig. 8에 나타난 것과 같이 고순도 수소를 정제하고, 그것을 제외한 tail gas는 버너의 보조 열원으로 공급되어 버너에서 사용되는 천연가스의 유량을 감소시켜 효율을 증가시킬 수 있다. 초기 버너로 인입되는 천연가스는 3Nm³/h로 인입되어 단계적으로 상승하여 가동후 약 6시간 이

Table 1 Caloric value and composition for tail gas

Tail gas's heating value	Composition (%)	High heating value (kcal/Nm ³)	High heating value of gases (kcal/Nm ³)
H ₂	52.3	3050	1595.15
CO	9.4	3008	282.752
CO ₂	36.6	0	0
CH ₄	1.5	9497.3	142.4595
C ₂ H ₆	0	16636	0
N ₂	0.3	0	0
Total high heating value			2020.3615

후에 약 7Nm³/h가 되고 tail gas가 인입되면 버너로 인입되는 천연가스가 그 시점에서 7Nm³/h에서 5Nm³/h로 감소하며, tail gas는 약 10Nm³/h로 인입되다가 증가하여 13.8Nm³/h로 공급된다. tail gas 투입으로 인해 열량측면에서는 약 7076kcal/h 정도 추가 투입되는데, 그 이유로는 버너에서 천연가스와 tail gas의 혼합으로 인해 투입되는 필요한 공기량에 대한 정확한 분석과 혼합 방법 등이 검토되어야 최적의 연소 조건이 이루어지므로 향후 tail gas 연소 조건을 최적화 시키는 연구가 추가적으로 이루어져야 할 것으로 판단된다.

PSA에서 버너로 공급되는 tail gas의 조성을 분석하고 tail gas를 이루는 각 가스의 발열량을 가지고 tail gas의 발열량을 계산하여 Table 1에 정리하여 나타내었다. 이 Table에서 알 수 있듯이, tail gas 조성은 수소가 약 52.3%로 가장 많으며, 이산화탄소가 약 36.6%이므로 그 성분에서 tail gas의 발열량은 약 2020.3615kcal/Nm³이다. 따라서 버너로 들어가는 tail gas는 천연가스보다 매우 낮은 발열량이므로 혼합되는 천연가스와 필요한 공기량을 투입할 경우에 매우 조절을 잘 하여야 버너의 기능을 최적화할 수 있다.

PSA를 통해 정제된 고순도 수소의 생산량을 아래 Fig. 9에 나타내었다. 시간당 약 30 Nm³/h의 고순도 수소 생산 유량을 확인하였고, 마지막에 약간 고순도

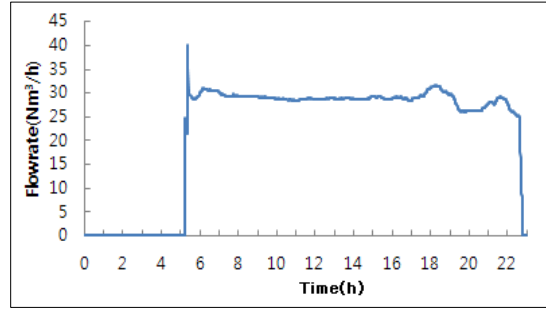


Fig. 9 The flow rate of product of H₂

Table 2 Caloric value for natural gas and hydrogen

Heating value(kcal/Nm ³)	LHV	HHV
Natural gas	9400	10400
Hydrogen	2576	3050

수소의 생산량이 줄어든 이유는 운전 조건에 따른 변화 관찰을 위한 시스템 조작에 의해서 약간의 변화가 나타났다.

Table 2에는 HCNG 충전 인프라에 혼합될 수소 제조 시스템의 열효율을 계산할 경우에 필요한 천연가스와 수소의 발열량을 저위 발열량과 고위발열량으로 각각 구분하여 표기하였다. 수소의 발열량은 대략 천연가스의 27.4% 정도였다.

수소제조 시스템의 전체 열효율은 아래 식 (1)을 이용해 계산을 할 수 있다.

$$\frac{H_{2pro} \times H_{2HV}}{[NG_{ref.} + NG_{bur.}] \times NG_{HV}} \times 100 \tag{1}$$

H_{2pro} = 생산된 수소 유량(Nm³/h)

H_{2HV} , NG_{HV} = 가스의 발열량 LHV or HHV(kcal/Nm³)

$NG_{ref.}$ = 개질반응에 사용된 천연가스 유량(Nm³/h)

$NG_{bur.}$ = 버너에 사용된 천연가스 유량(Nm³/h)

수소 생산량 30Nm³/h, 개질용 천연가스가 10Nm³/h와 버너용 천연가스가 5Nm³/h의 열효율은 저위 발열

량 기준으로는 약 54.8%, 고위 발열량 기준으로는 58.7%였다. 수소제조 시스템 열효율을 높일 수 있는 우선 방안으로는 버너의 공연비를 최적화하여 버너로 공급되는 천연가스 유량을 감소시키는 방법이 있다. 현재 열효율은 매우 낮은 상태이므로 향후 부분적인 개선을 통해 열효율을 높이는 노력이 요구된다. 따라서 현재 진행 중인 수소제조 시스템 개선공사가 완료 후 천연가스와 tail gas를 버너의 공급할 때 공연비 최적화 실험도 예정하고 있어 시스템 열효율 증가를 기대할 수 있다.

4. 결 론

HCNG충전 인프라 구축을 위해 필요한 수소제조를 위한 시스템을 제작 및 운영한 결과 분석하여 결론을 다음에 나타내었다.

- 1) 수소제조 시스템의 개질기의 튜브내의 온도가 개질기 벽면보다 높게 관찰되었다.
- 2) 개질기 튜브 외부에서도 버너의 위치에 의해 개질 튜브의 중간부분이 가장 온도가 높고 튜브의 위부분이 온도가 가장 낮게 관찰되었다.
- 3) 개질기 다음단계인 전환반응기 내에서 온도 분포는 전환반응기가 발열 반응이므로 전환 반응기 출구가 가장 온도가 높으며, 입구가 가장 온도가 낮게 관찰되었다.
- 4) 개질 튜브로 천연가스와 스팀의 비가 3으로 들어가고, 개질기 버너에 PSA에서 나온 tail gas를 투입할 경우 천연가스 유량을 감소시켜 열량을 맞추어 운전할 경우 tail gas의 열량이 천연가스에 비해 매우 낮기 때문에 필요한 공기량 과 투입방법 등 버너에서의 운전 조건을 최적화하여 운전하여야 할 것이다.
- 5) 마지막으로 수소제조 시스템의 전체 열효율은 고

위 발열량을 기준으로 하였을 때 약 56%로 낮게 관찰 되어 향후 개질기 또는 열교환 시스템 등의 보완이 이루어져야 할 것이다.

후 기

본 연구는 환경부 친환경자동차기술개발 사업단 지원으로 수행되었으며, 지원에 감사드립니다.

References

1. J.O.M. Bockris, "Hydrogen economy in the future" International Journal of Hydrogen Energy, 24 (1999) PP1-15.
2. M. Ball and M. Wietschel, "The hydrogen economy; opportunities and challenges", 2009.
3. Regulation(EC) N0 715/2007 of the European Parliament and of the Council of 20 June 2007 on type approval of motor vehicles with respect to emissions from light passenger and commercial vehicles(EURO 5 and EURO 6) and an access to vehicle repair and maintenance information.
4. C. Smutzer, R. Breault, R.P. Wilson, 2006, Proceeding of International Combustion Engine Division Fall Technical Conference, pp1-10, ASME.
5. E.A. Polman, J.C. de Laat, M. Crowther, et al., "Reduction of CO2 emissions by adding hydrogen to natural gas", Gastec Technology Bv. 2003.
6. K. Collier, "Prospect of Technology and Market of natural Gas Vehicle", 2007 Symposium on Low Emission Vehicles in Korea, (2007)
7. W.R. Yoon, "Study on natural gas using high efficiency integrated compact reformer design technology", KIER, (2005)