

소량의 질소를 포함한 천연가스 수증기 개질 반응에서 GHSV 변화에 따른 암모니아 생성 반응에 관한 연구

김철민 · 박상현 · 이주한 · 이상용[†]

동국대학교 기계로봇에너지공학과

A Study on Ammonia Formation with Nitrogen Impurity at a Natural Gas Steam Reforming Catalytic Process

CHUL-MIN KIM, SANG-HYOUN PARK, JUHAN LEE, SANGYONG LEE[†]

Department of Mechanical Robotics & Energy Engineering, Dongguk University, 30 Pildong-ro 1-gil, Jung-gu, Seoul 04620, Korea

[†]Corresponding author :
SangyongLee@dongguk.edu

Received 26 November, 2019
Revised 23 December, 2019
Accepted 30 December, 2019

Abstract >> Ammonia would be formed in natural gas containing small amount of nitrogen reforming process in the process natural gas, which might damage the Pt catalyst and Prox catalyst. In the article, the effect of nitrogen contents on the formation of ammonia in the reforming process has been studied. In the experiments, Ru based and Ni based catalysts were used and the concentration of ammonia in the reformat gas at various gas hourly space velocity was measured. Experimental result shows that relatively higher ammonia concentration was measured with Ru based catalyst than with Ni based catalyst. It also shows that the concentration of ammonia increased rapidly after most of the methane converted into hydrogen. Based on the experimental results to reduce ammonia concentration it might be better to finish methane conversion at the exit position of the reforming reactor to minimize the contact time of catalyst and nitrogen with high concentration of hydrogen.

Key words : High temperature polymer electrolyte membrane fuel cell(고온연료전지, HT-PEMFC), Steam reforming(수증기 개질), Ammonia(암모니아), Gas hourly space velocity(시간당 공간속도, GHSV), Catalyst(촉매)

1. 서론

연료전지 시스템은 화학 에너지를 전기화학반응을 통해 전기에너지로 직접 전환하는 친환경 발전 시스템으로 높은 운전효율을 달성할 수 있는 잠재력,

적은 오염물질 생성, 연료공급원의 유연성 그리고 적은 소음 발생 등의 장점을 가지고 있다¹⁻³⁾. 하지만 연료로 사용하는 수소가스는 단일분자의 순물질로는 자연계에는 존재하지 않기 때문에 지역적으로 얻을 수 있는 자원으로부터 수소를 제조해야 한다⁴⁾. 일반

적으로 수소를 제조하는 방법으로는 화석연료에서 수소를 얻는 개질 기술, 가스화, 열화학법과 물분해를 통해 수소를 생산하는 수전해 등이 있다⁵⁾. 오래 전부터 석유정제나 석유화학 프로세스 등에 널리 이용되고 있는 천연가스 및 석유계 연료 등 화석연료의 개질에 의한 수소 제조기술은 다른 방법에 비해 경제성이 있다⁵⁾. 화석연료를 개질하여 수소를 제조하는 방법은 수증기나 산소를 첨가하여 촉매 상에서 접촉 분해하는 방법이 이용되며 개질 방법은 수증기 개질 방식, 부분 연소방식 그리고 자기열 개질 방식이 있으며 이중 수증기 개질 방식이 가장 보편적으로 사용되고 있다⁵⁾. 질소는 안정적인 원소이지만 수증기 개질 반응 시 연료가스 중 질소가 포함되어 있을 경우 미량의 암모니아가 생성될 수 있다. 암모니아의 경우 백금전극⁶⁾과 고분자연료전지의 양성자 교환막에 손상을 준다⁷⁾. 그리고 Halseid 등⁸⁾의 연구에 따르면 개질 가스에 포함된 암모니아의 농도가 1 ppm 이상일 때 스택 MEA의 성능 손실이 나타난다. 따라서 질소가 함유되어 있는 천연가스의 개질과정에서 암모니아의 생성 억제는 매우 중요하다. Watanabe 등⁹⁾의 경우 질소가 포함된 연료가스가 수증기 개질 반응 시 적용된 촉매의 종류(상용 촉매와 귀금속 촉매)에 따른 암모니아 생성을 비교하여 수증기 개질 반응 시 생성되는 암모니아의 생성을 억제하는 촉매에 대하여 연구하였다. 본 연구에서는 Ni과 Ru 상용 촉매에서 수증기 개질 반응 시 미량의 질소가 포함된 연료가스의 유량을 조절하여 GHSV의 변화에 따른 암모니아 생성량을 실험적으로 측정하여 추후 암모니아 생성을 감소할 수 있는 운전조건을 산출하였다.

2. 실험

개질 반응 및 암모니아 생성 반응 실험을 위하여 실험에 사용된 개질 촉매 실험장치는 Figs 1, 2에 나타냈으며, 크게 개질촉매반응기, 반응기 전기로, 스팀 공급용 전기로, 개질수공급용 정량 펌프, 반응 가스 공급용 볼플로우미터, 열교환기, 응축수 탱크와

냉각수 공급용 칠러로 구성되어 있다.

개질촉매반응기는 개질 촉매(Ni [10 wt%], Ru [1.7 wt%] 촉매)로 충전된 튜브형 반응기로 반응온도 조절용 전기로에 수직으로 설치하였다(Fig. 2). 스팀 공급용 전기로는 내부에 코일형 열교환기를 설치하였고 개질수는 정량 펌프(Masterflex® L/S®)를 이용하여 공급된다. 반응용 가스는 수소(H₂), 질소(N₂) 그리고 메탄(CH₄)을 볼플로우미터를 이용하여 정량

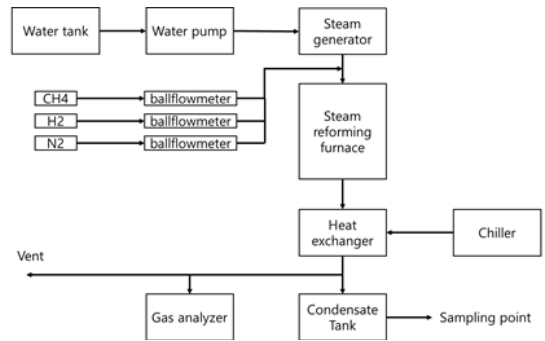


Fig. 1. Temperature record for operating 80 °C & 31 °C



Fig. 2. Heat balance of the adsorption chilling system

공급한다. 개질 반응기 출구에는 생성 가스에 포함된 수증기 제거를 위한 열교환기와 열교환기에 냉각수를 공급하기 위한 칠러가 설치되어 있고 응축된 수증기를 저장하는 응축수 탱크가 설치되어 있다.

실험은 메탄 개질 반응 시 관을 통한 가스운송방법을 사용하는 유럽의 천연가스와 같이 연료 가스에 질소를 저 농도로 포함되었을 경우 암모니아 생성 실험 그리고 개질 촉매에서 수소와 질소만을 반응 가스로 공급하고 질소의 농도를 변화시켰을 때 암모니아 생성 실험의 두 가지 방법으로 진행하였다. 메탄 개질 반응 실험에는 개질기에 가장 보편적으로 사용되어지는 Ni과 Ru 계열의 촉매를 각각 사용하였으며 튜브형 반응기에 촉매를 125-130 mL를 충전하였다. 개질을 위한 공급가스의 조성은 일정한 농도 (2-3%)의 질소를 첨가하여 조절하였으며 GHSV를 변화에 따른 생성 가스의 암모니아 농도를 측정하였다. 촉매 반응기의 전기로 온도는 Ni 촉매는 680°C, Ru 촉매는 600°C로 설정하였다. 사용된 각각의 촉매에 대한 정보는 Table 1에 요약하였다.

실험을 위한 GHSV는 식 (1)을 이용하여 계산된다.

$$GHSV[h^{-1}] = \frac{F_{feedgas}}{V_{catalyst}} \quad (1)$$

$F_{feedgas}$ 는 반응기에 유입되는 연료 가스의 총 부피 유량이고 반응기 전기로의 설정온도를 기준으로 이상기체 상태방정식을 이용하여 계산한다. $V_{catalyst}$ 는 반응기 내부에 충전된 촉매의 부피이다. 실험에서 GHSV는 2,000-6,000 $[h^{-1}]$ 로 변화하였으며, 공급가스에서 질소의 농도는 유럽형 가스조성과 유사한 1.5-3%로 조절하였다.

메탄 개질 반응 실험의 생성 가스는 수소, 일산화탄소, 이산화탄소, 수증기, 질소와 암모니아로 이루어진 복합 가스로 일반적인 가스의 분석은 ABB사의 모델 AO2020 가스분석기를 사용하였다. 미량 발생하는 암모니아 농도는 정밀한 측정을 위하여 별도 분석하였다. 암모니아 가스 농도 검출 시 분석기의 종류에 따라 분석 시료 가스에 포함된 다른 가스와의 간섭 효과로 인하여 분석기 사용이 제한된다. 본 실험에서는 주로 암모니아-붕산 용액 흡수법-흡광광도법(악취공정시험기준: ES 09302.1)을 사용하였다¹⁰⁾.

붕산 용액 흡수법에서는 붕산수용액(5 g/L)을 이용하여 암모니아 가스를 포집한다. 그리고 페놀-나이트로프로시드 나트륨 용액과 차아 염소산 나트륨 용액을 채취된 용액의 암모늄 이온과 반응시켜 생성되는 인도 페놀류에 따른 흡광도 차이를 이용하여 암모니아농도를 측정한다. 붕산수용액을 이용하여 암모니아를 포집 하는 장치는 Fig. 3과 같이 붕산수용액이 담겨있는 흡수병과 가스를 빨아들이는 가스 펌프와 포집되는 유량을 측정하는 가스 유량계로 구성되어 있다¹⁰⁾. 시료채취 및 분석방법은 국립환경과학원고시 제2017-17 악취공정시험기준 ES 09302,1 암모니아-붕산 용액 흡수법-흡광 광도법에 따라 진행한다¹⁰⁾. 본 실험에서는 시료채취는 1 L/min의 유량으로 30 L 포집하였다.

메탄 개질 반응 시 연료 가스에 포함된 질소와 개질 반응으로 생성된 수소의 암모니아 생성 실험과 비교하기 위하여 연료 가스로 수소와 질소를 개질 촉매반응기에 투입하여 암모니아 생성 반응 실험을

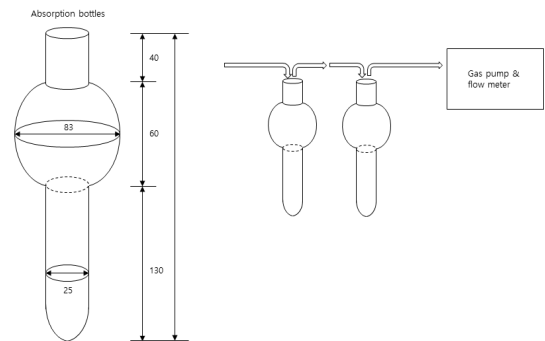


Fig. 3. Ammonia boric acid solution absorption sampling apparatus

Table 1. Catalyst information

Catalyst	Size	Shape	Content	Support
Ni	3 mm	Sphere	10.3 [wt%]	α -Al ₂ O ₃
Ru	3 mm	Pellet	1.7 [wt%]	α -Al ₂ O ₃

진행하였다. 실험은 질소 농도는 변화시키고 GHSV 고정하고 반응기 전기로 온도는 Ni 촉매를 사용하여 680°C로 설정하였고 반응 후 생성되는 암모니아 가스의 농도를 측정하였다. 생성된 가스에 포함된 암모니아 가스의 농도 검출은 GasTek 사의 암모니아 가스 검출 튜브를 사용한 가스 튜브 디텍션 메소드를 사용하였다. 각 촉매별 실험 조건과 공급된 가스의 조성은 Table 2에 요약하였다.

3. 결과 및 고찰

메탄 수증기 개질 반응과 암모니아 생성반응의 열역학적 평형 상수를 이용하여 수증기 개질 반응기 온도와 S/C ratio에 따른 암모니아 평형 농도를 HYSYS[®]를 사용하여 계산하였다. 계산을 위하여 사용된 가스의 조성은 Table 3에 요약하였다.

Fig. 4는 수증기 개질 반응 온도와 나라별 가스 조성에 따른 암모니아 생성 평형 농도 결과이다. 그림에서 보는 것과 같이 온도가 높을수록 암모니아의 농도는 줄어들고 질소의 농도가 높을수록 암모니아의 농도는 증가한다. Fig. 5는 S/C ratio에 따른 암모니아 평형 농도 그래프이다. 그림에서 보는 바와 같이 S/C ratio가 증가할수록 암모니아의 생성은 낮아진다.

실험은 다음의 조건에서 이루어졌다. 메탄 개질 반응에 공급되는 연료가스(CH₄, H₂O)에 질소 농도를 총 유량 대비(2-3%)로 첨가하여 온도를 600°C

Table 3. Experimental conditions by catalyst for ammonia formation in steam reforming

Nation	Gas composition				
	CH ₄	N ₂	CO ₂	C ₂ H ₆	Etc.
Korea	92.69	0.22	0	4.92	2.21
Russia	96.96	0.86	0.18	1.37	0.63
Norway	88.71	0.82	1.94	6.93	1.6

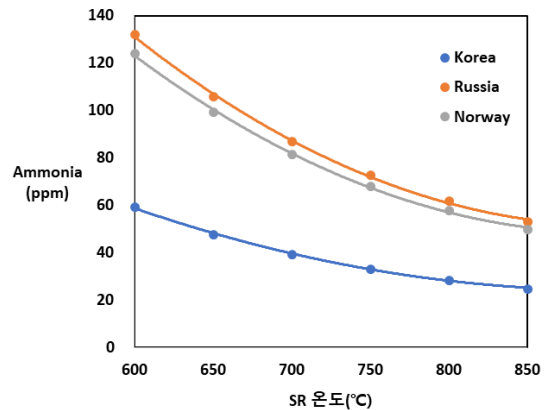


Fig. 4. Ammonia equilibrium concentration with steam reforming temperature

Table 2. Experimental conditions by catalyst for ammonia formation in steam reforming

Catalyst.	CH ₄ (mL/min)	H ₂ O (mL/min)	S/C	N ₂ (mL/min)	GHSV (h ⁻¹)	Reactor temp. (°C)
Ru	350	1.08	3.5	10	2,330	600°C
	400	1.14	3.5	10	2,650	
	500	1.42	3.5	10	3,350	
	600	1.7	3.5	10	4,000	
	700	1.97	3.5	15	4,650	
	800	2.26	3.5	15	5,330	
Ni	400	1.15	3.5	10	3,031	680°C
	500	1.42	3.5	10	3,785	
	600	1.7	3.5	10	4,539	
	700	1.97	3.5	15	5,301	
	800	2.27	3.5	15	6,054	

(Ru 촉매), 680°C (Ni 촉매)로 유지하고 공급가스의 GHSV를 변화시키면서 반응기를 통과한 생성가스에

대하여 농도를 분석하였다. 이를 위하여 Ru 촉매를 이용한 반응, Ni 촉매를 이용한 반응 각각의 실험을 수행하였으며 Ru 촉매 실험결과는 Fig. 6, Ni 촉매를 사용한 실험 결과는 Fig. 7에 정리하였다.

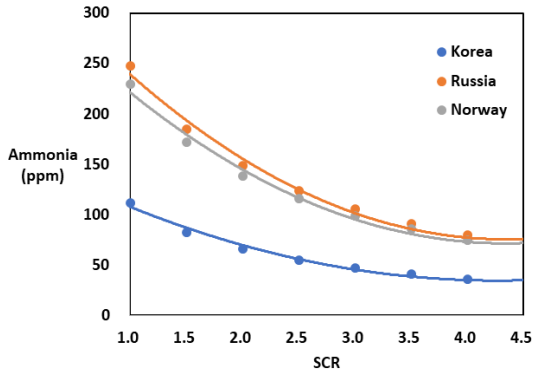


Fig. 5. Ammonia equilibrium concentration with S/C Ratio in steam reforming

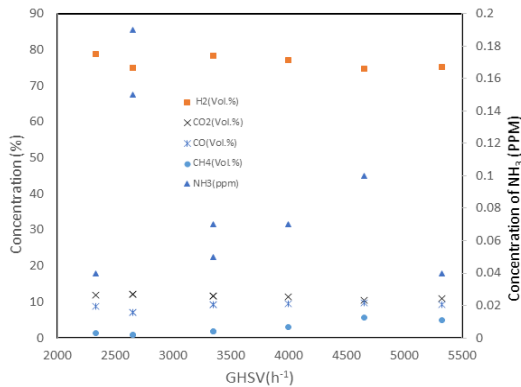


Fig. 6. Concentration change according to GHSV using Ru catalyst

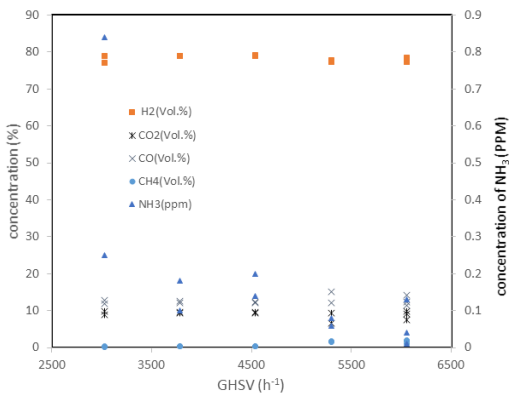


Fig. 7. Concentration change according to GHSV using Ni catalyst

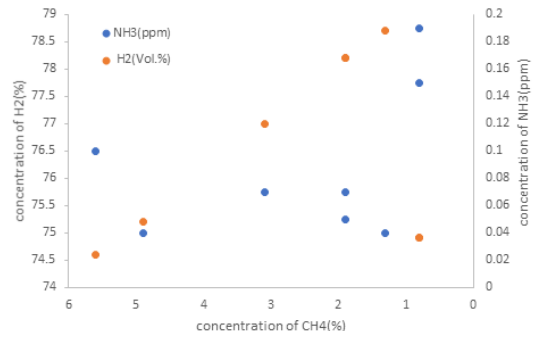


Fig. 8. Hydrogen and ammonia concentration as the methane conversion in the steam reforming catalyst (Ru) reaction

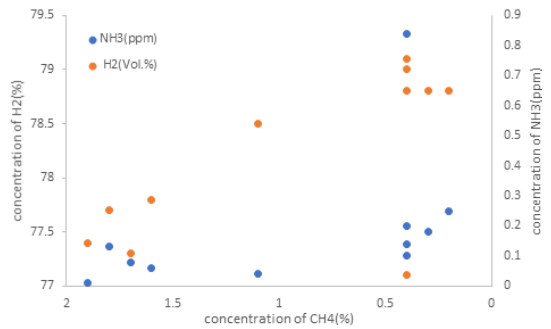


Fig. 9. Hydrogen and ammonia concentration as the methane conversion in the steam reforming catalyst (Ni) reaction

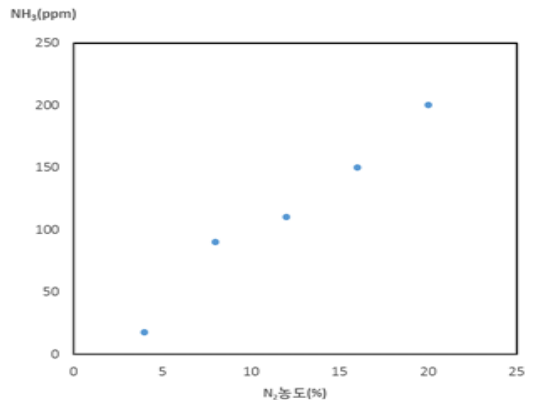


Fig. 10. Ammonia production concentration according to nitrogen concentration in reforming catalyst (Ni)

메탄의 전환율과 이로 인한 수소의 증가에 따른 암모니아의 생성관계를 나타내고자 생성가스에서의 미 반응 메탄의 농도에 대한 수소의 농도와 암모니아의 농도를 각각 Ru 촉매의 결과는 Fig. 8 그리고 Ni 촉매에 대한 결과는 Fig. 9에 정리하였다. Fig. 4와 Fig. 5의 평형상수를 이용하여 계산된 암모니아 평형 농도와 Figs. 8, 9의 메탄 개질 촉매 반응 실험의 결과를 비교해 보면 실험에서는 평형 농도 계산 시 사용된 질소 농도(1% 미만)보다 높은 질소 농도(2-3%)를 투입하였으나 암모니아의 농도는 0.01-0.8 ppm으로 평형 상태의 농도와 비교할 때 매우 낮게 검출되었다. 또한 GHSV에 따른 생성가스에서의 메탄의 전환율을 고려 시 주어진 GHSV범위에서 반응은 평형 상태에 도달하지 않았음을 알 수 있고 이는 생성가스에서의 농도는 반응속도에 따라서 결정됨을 알 수 있다. Fig. 8과 Fig. 9에서 보여지듯이 Ru 촉매를 이용할 경우 Ni 촉매에 비하여 더 높은 농도의 암모니아가 발생함을 알 수 있다. 또한 두 촉매를 사용한 생성가스에서의 수소의 농도는 메탄의 전환율이 증가함에 따라 증가하나 암모니아의 농도는 메탄의 전환율이 일정값(미반응한 메탄의 농도가 약 2%)에 도달한 후에야 증가함을 알 수 있다.

암모니아의 질소농도에 따른 생성속도를 측정하고자 질소와 수소의 혼합물을 이용한 암모니아 생성에 대한 실험을 수행하였으며 Fig. 10에 나타냈다. Fig. 10에서 질소의 농도가 늘어남에 따라 암모니아의 농도는 비례적으로 증가하였다. 따라서 Figs. 8-10 분석 시 다음의 결과를 도출할 수 있다. 수소의 농도가 과량으로 존재 시 생성가스에서 암모니아의 농도는 질소의 농도에 비례하여 증가하나 Figs. 8, 9에서 일정 농도의 질소를 주입하였으나 메탄의 반응이 끝난 후 암모니아의 생성이 증가하며 이는 메탄을 이용한 수소생성 반응과 질소를 이용한 암모니아 생성 반응이 competitive reaction일 가능성이 존재한다. 보다 정확한 반응의 분석을 위해서 추가 실험들이 필요하며 추가의 실험이 진행 중에 있다. 두 반응이 competitive reaction일 경우 개질기에서의 암모니아의 생성량을 줄이기 위하여 개질기의 온도를 약간

낮은 상태에서 운전하여 개질기의 출구에서 메탄의 전환이 끝나게 하여 질소의 반응을 억제할 수 있다. 또한 개질기의 설계 시 가능한 과량의 개질 촉매 사용을 줄이는 것이 좋다.

4. 결론

본 연구는 개질기를 이용한 수소의 생산반응에서 천연가스에 질소가 존재 시 생성가스에서 암모니아의 생성에 관한 것이다. 개질 반응에서 Ru 촉매와 Ni 촉매 두 가지의 촉매를 이용하여 각각의 경우 일정한 온도에서 GHSV를 변화하면서 개질 반응 실험을 하였다. 실험 결과 Ru 촉매를 사용한 개질의 경우 Ni 촉매를 사용한 개질의 경우보다 상대적으로 많은 량의 암모니아가 생성하였으며 암모니아의 생성은 메탄의 전환이 끝난 시점에서 급격히 증가하였다. 연료 처리 장치와 연료전지의 연결 운전에서 1 ppm 이상의 암모니아를 함유한 수소가스가 연료전지로 공급될 경우 연료전지 스택에 비가역적인 damage를 줄 수 있으므로 암모니아의 생성을 억제하기 위해서 필요 이상의 촉매를 사용한 개질기의 설계는 피하는 것이 좋다.

후 기

본 연구는 한국에너지기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구과제입니다(NO. 20183010032400).

References

1. F. Mueller, F. Jabbari, and J. Brouwer, "On the intrinsic transient capability and limitations of solid oxide fuel cell systems", *J. Power Sources*, Vol. 187, No. 2, 2009, pp. 452-460, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.11.057>.
2. M. Ye, X. Wang, and Y. Xu, "Parameter identification for proton exchange membrane fuel cell model using PSO", *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 34, No. 2, 2009, pp. 981-989, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.11.026>.
3. Z. Deng, H. Cao, X. Li, J. Jiang, J. Yang, and Y. Qin, "Generalized predictive control for fractional order dy-

- dynamic model of solid oxide fuel cell output power”, *J. Power Sources*, Vol. 195, No. 24, 2010, pp. 8097-8103, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.07.053>.
4. J. Larminie, A. Dicks, and M. S. McDonald, “Fuel Cell Systems Explained 2/e.”, Wiley & Sons, U.K., 2003, doi: <https://doi.org/10.1002/9781118878330>.
 5. Suiso·Nenryou Denchi Handbook Henshu Iinlcai. “Suiso·Nenryou Denchi Handbook”, Suiso·Nenryou Denchi Handbook. Ohmsha, 2006. Retrieved from <https://iss.ndl.go.jp/books/R100000002-I000008312276-00>.
 6. Y. Hashimasa, Y. Matsuda, D. Imamura, and M. Akai, “PEFC Power Generation Performance Degradation by Hydrogen Sulfide and Ammonia-Effects of Lowering Platinum Loading-”, *Electrochemistry*, Vol. 79, 2011, pp. 343-345, doi: <https://doi.org/10.5796/electrochemistry.79.343>.
 7. F. A. Uribe, S. Gottesfeld, and T. A. Zawodzinski Jr., “Effect of Ammonia as Potential Fuel Impurity on Proton Exchange Membrane Fuel Cell Performance”, *J. Electrochem. Soc.* Vol. 149, No. 3, 2002, pp. A293-A296, doi: <https://doi.org/10.1149/1.1447221>.
 8. R. Halseid, P. J. S. Vie, and R. Tunold, “Effect of ammonia on the performance of polymer electrolyte membrane fuel cells”, *J. Power Sources*, Vol. 154, No. 2, 2006, pp. 343-350, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.10.011>.
 9. F. Watanabe, I. Kaburaki, N. Shimoda, and S. Satokawa, “Influence of nitrogen impurity for steam methane reforming over noble metal catalysts”, *Fuel Processing Technology*, Vol. 152, 2016, pp. 15-21, doi: <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2016.06.003>.
 10. National Institute of Environmental Research notice, “2017-17 Odor process test standard ES 09302,1 ammonia - boric acid solution absorption - absorptiometric analysis method” National Institute of Environmental Research, 2017. Retrieved from <https://nier.go.kr>.