

# 수소스테이션 국산화 기술 개발

김진홍, 김영대, 최근섭, 김일수, 이용일, 윤영식, 광병성  
Corporate R&D Center/SK(주)

## 요 약

화석연료의 점진적인 고갈과 그 사용에 따라 발생하는 환경오염 문제의 해결 및 에너지 안보 차원에서 세계 각국은 수소경제로의 이동을 준비 중이며 현재 기술개발을 통해 상업화의 시기를 앞당기는 노력을 하고 있다. 국내에서는 2003년부터 본격적으로 정부 주도의 기술개발 및 실용화 사업을 추진하고 있으며 민간 부문에서는 국내 대기업들을 위주로 해외 전문업체와의 제휴를 통해 차세대 수송 사업으로 수소·연료전지 기술개발을 추진 중이나, 아직까지 기술력이 세계수준에는 이르지 못하고 있는 실정이다. SK는 산업자원부와 에너지관리공단에서 주관하는 대체에너지 기술개발 사업 중 수소연료전지 분야의 '수소스테이션(Hydrogen Station) 국산화 기술개발' 사업의 주관 기관으로서, 독자 기술로 개발한 수소 발생 장치를 중심으로 하여 2007년 수소스테이션 건설을 목표로 연구를 수행하고 있다. 수소스테이션 국산화 기술 개발은 2004년부터 2009년까지 총 5년간에 걸쳐 진행되며, 주관 연구기관인 SK는 수소 발생 장치의 개발과 이를 중심으로 한 수소스테이션의 건설을 총괄하고 있으며, 3개 국책 연구 기관 및 4개 대학이 위탁 연구 기관으로 참여하여, 수소 생산 신공정 개발, 촉매 개발, PSA개발 및 탈황 기술 개발 등에 대한 요소 기술의 국산화를 목표로 연구를 진행하고 있다. 본 고에는 2004년부터 현재까지의 주요 연구 결과 및 수소스테이션 건설 추진 현황을 소개하고자 한다.

## 1. 서 론

수소는 에너지 캐리어로서 태양광이나 풍력 등의 대체에너지를 이용한 물의 전기분해 방식이나, 가솔린이나 천연가스 등의 화석연료로부터 개질기를 통해 생산하게 되는데 현재는 기술수준이나 생산 가격 경쟁력, 연료 인프라, 나라별 입지적인 여건 등에 따라 국가별로 각각 다양한 형태로 채택하고 개발을 진행 중에 있으며, 우리나라의 경우 지리적 환경을 고려했을 때 일본과 마찬가지로 화석연료를

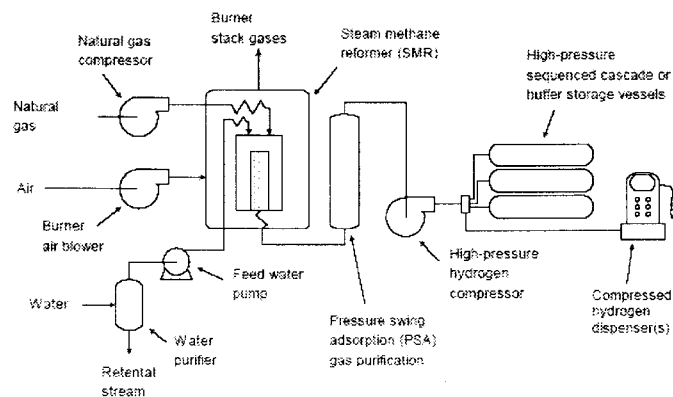
통한 수소 제조 방법이 단중기적으로 가장 경제적이고 효과적인 수소 제조 방법으로 전망되고 있다 (표 1). 연료전지 차량에 수소를 충전하는 수소스테이션은 수소의 생산, 수송 및 저장 방법에 따라 다양한 형태로 설계될 수 있으나, 수소스테이션에 자체적인 수소발생장치가 있는 on-site형과 이동형 차량에 수소 충전 설비를 갖춘 Mobile Fueling Station, 압축 수소나 액체 수소를 수송 및 저장하여 수소를 충전하는 수소저장형으로 크게 분류될 수 있으며, 이외에 수소배관망을 통해 수소를 공급받은 후 압축/저장 및 충전하는 방법이 있다.

<표 1 : 수소 제조 방법에 따른 가격 비교>

수소제조 방법	원료	규모 (106Nm <sup>3</sup> /Day)	제조 가격 (\$/Kg)
메탄 수증기개질법	천연가스	0.27-25.4	0.65-1.35
석탄가스화	석탄	2.0-6.78	1.18-1.39
탄화수소가스화(부분산화법)	잔사유	2.80	1.18
바이오매스 가스화	바이오매스	0.72-2.26	1.04-1.57
바이오매스 열분해	바이오매스	0.024-0.81	1.06-1.53
전기분해(대규모, 일반)	물	0.1-6.75	2.47-3.44
전기분해(태양광 발전 전기)	물	0.195	5.02
전기분해(풍력발전 전기)	물	0.247	2.42

출처: 수소연료전지사업단 기획보고서

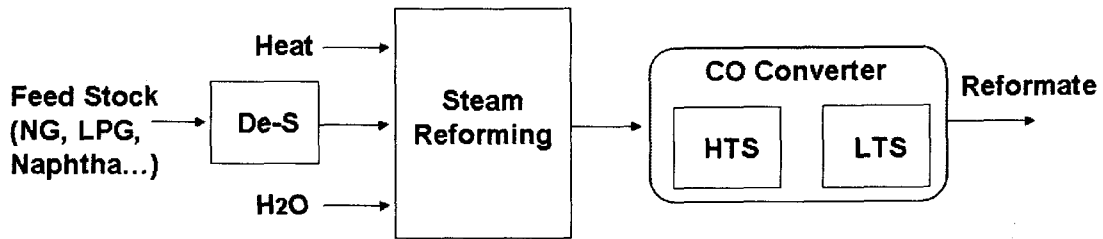
화석 연료부터 수소를 생산하는 On-site형 수소스테이션은 다양한 화석연료 (Natural Gas, LPG, Naphtha, Gasoline, Kerosene, Diesel 등)로부터 고순도 수소를 제조하는 수소발생장치, 고압 압축기 및 저장 용기 그리고 연료전지 자동차에 수소를 주입하는 충전기(dispenser)로 충전된다. 그림 1에는 천연가스의 개질을 통해 수소를 생산하는 On-site수소생산형 수소스테이션의 개략도를 나타내었다.



[그림 1 : 천연가스 개질형 On-site 개질형 수소스테이션의 개략도]

(출처:California hydrogen fueling station guidelines 2004)

수소스테이션의 구성 요소 중 고순도 수소 발생장치가 차지하는 기술적 비중은 매우 높다고 볼 수 있다. 수소발생장치는 크게 연속된 촉매 반응 공정인 수소 생산 공정과 생산된 수소의 순도를 높이는 분리 및 정제 공정(PSA)을 포함한다. 그림 2에는 화석 연료로부터 수소 농후 혼합 기체(Reformate)를 생산하는 일반적인 공정을 나타내었다.



[그림 2 : 화석 연료로부터의 수소 생산 공정 간략도]

당사에서 수행중인 수소스테이션 국산화 기술 개발 과제는 이상과 같이 화석 연료로부터 고순도 수소 생산할 수 있는 수소 발생 장치(Fuel Processor)의 개발과 이를 중심으로 한 수소스테이션의 건설을 2007년까지 완료할 계획이며, 이후 2009년까지의 실증 기간 동안 수소스테이션 운전 최적화 및 위탁 기관을 통해 개발된 촉매, 공정 기술 및 PSA를 적용해 봄으로써 국산화 기술을 완성할 예정이다. 그림 3에는 본 과제의 milestone을 나타내었다.

	2005. 8	2006. 8	2007. 8	2008. 8	2009. 8
단계별 목표	<ul style="list-style-type: none"> <li>•LPG SR형 Reformer 개념설계 및 제작 착수</li> <li>•PSA 제작 업체 선정 / 제작 착수</li> <li>•수소 Station 개념 구축 / 업체 선정</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>•30Nm<sup>3</sup>/h급 LPG SR형 Reformer 제작 및 평가</li> <li>•PSA 제작 및 평가</li> <li>•수소 Station BOP System 도입</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>•Integration, 성능평가, 자동화</li> <li>→ 30Nm<sup>3</sup>/h급 LPG용 수소 Station Demo Plant 1기 건설</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• H2 Station 시험운전 및 평가</li> <li>• 문제점 해결 및 성능개선</li> <li>• 내구성 및 안정성 확보</li> <li>• 위탁연구개발 결과 적용</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>→ 30Nm<sup>3</sup>/h급 LPG용 수소 Station 국산화 기술 개발 완료</li> </ul>
	탈황기술 (기체, 액체 연료용 상온흡착 탈황), 개질촉매 (LPG, Naphtha, Multi-fuel용), MTS촉매, 연소촉매 및 반응기 위탁연구 개발			개발촉매 성능 개선 및 Scale-up system에 적용	
	PSA 흡착제, compact PSA system 위탁연구 개발			PSA 성능개선, Compactness 추구, 수소station에 적용	

[그림 3 : 수소스테이션 국산화 기술 개발 과제 추진 계획]

본문에서는 2004년부터 시작하여 현재까지 진행된 연구 결과를 간략히 요약하고자 한다.

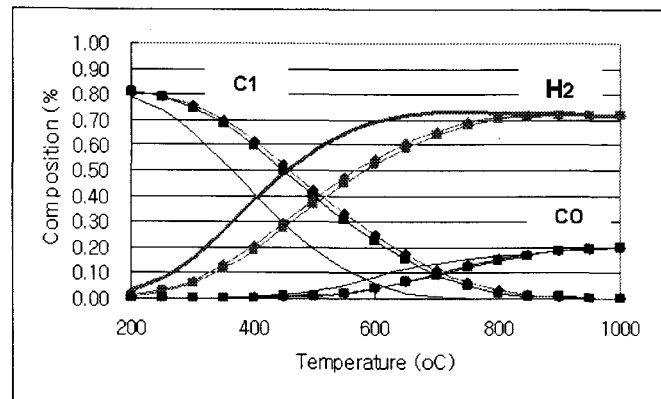
## 2. 본 론

### 가. 고순도 수소발생장치의 개발

#### 1) 촉매 평가 및 개발

당 연구 과제를 통해 개발될 수소 발생 장치의 1차 시작품은 상용 촉매를 적용할 예정이다. 상용 촉매평가는 반응기 설계에 필요한 촉매량, 촉매 최적 운전 조건을 얻기 위해 다음의 3 단계로 진행되었으며, 각 단계별로는 열역학적 평형 전환율의 계산을 통한 운전 조건의 예측, Micro-reactor 촉매 평가를 통한 촉매 스크리닝, Bench-scale 규모의 평가를 통한 최적 촉매 운전 조건의 산출의 순서로 진행되었다.

Steam reforming 촉매에 대한 평가 사례를 들어 보면, 그림4는 각 압력에서 C3/C4 혼합물의 열역학적 평형 조성을 보여 준다. SR 촉매상에서 C3와 C4 탄화수소는 완전히 분해되어 C1 화합물로 전환되며, 9barG에서 C1 화합물의 SR 전환율이 85% 이상을 유지하려면 750°C 이상의 반응 온도가 필요하다.



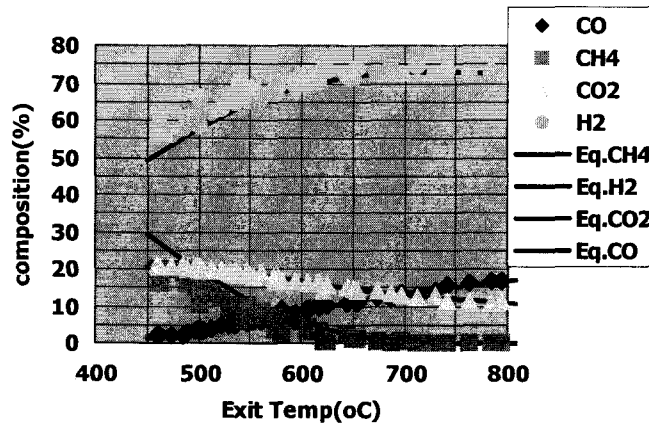
[그림 4 : 각 압력 조건에서 반응 온도에 따른 평형 조성]

(straight line: 1 barG, diamond: 7barG, square: 9barG)

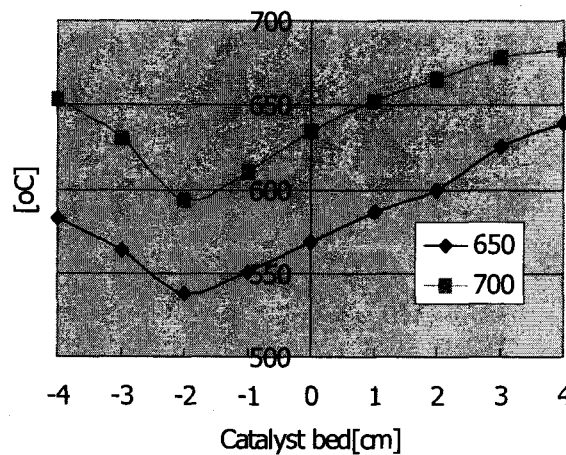
Micro반응기에서의 비교 평가를 통해 선정된 촉매를 대상으로 실제 반응기틀 모 사한 Bench Scale 촉매 평가 사례를 그림 5에 나타내었다. 촉매는 직경 20mm의 반응기에 30cc 충전되었다. 그림 6은 촉매 평가 시 촉매층의 온도 프로파일을 보여 준다. 반응기 입구에서부터 온도가 완만히 감소하는 구간에서는 C3/C4의 pre-reforming이 발생하여 점차 C1의 steam reforming 반응이 진행되며, 이 구간 이후 온도 최저점에서 강한 흡열 반응인 steam reforming은 가장 활발히 진행되는 것을 알 수 있다. 이러한 평가 결과를 토대로 Steam Reformer의 설계 시 촉매

반응을 원활히 해주기 위해 필요한 열흐름(heat flux)을 예측할 수 있다.

이와 같은 촉매 평가 방법은 탈황 및 수성 가스 전환 반응에도 적용되었으며, 탈황 반응의 경우 수침 탈황 반응에 대한 촉매 평가 외에 수침 탈황 반응의 생성물인 H<sub>2</sub>S를 제거하기 위한 흡수제의 평가도 완료하였다.



[그림 5 : 상용 촉매 R에 대한 Bench-scale평가 결과]

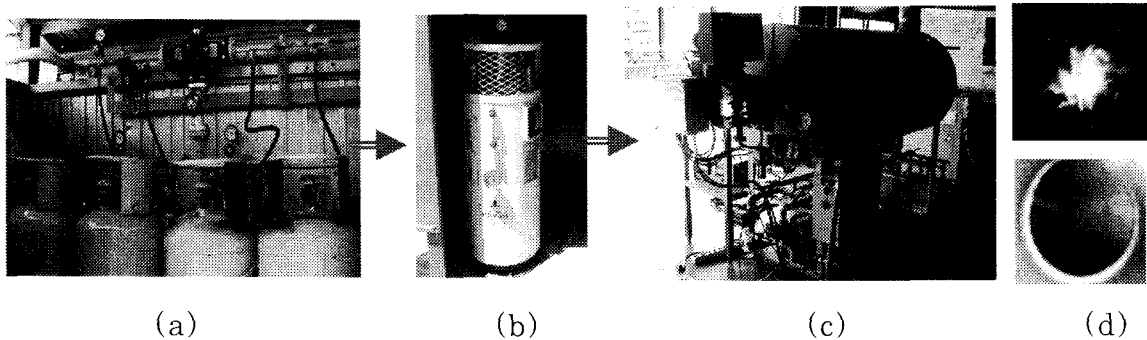


[그림 6 : 상용 촉매 R의 Bench-scale평가 중 촉매층 온도 프로파일.]

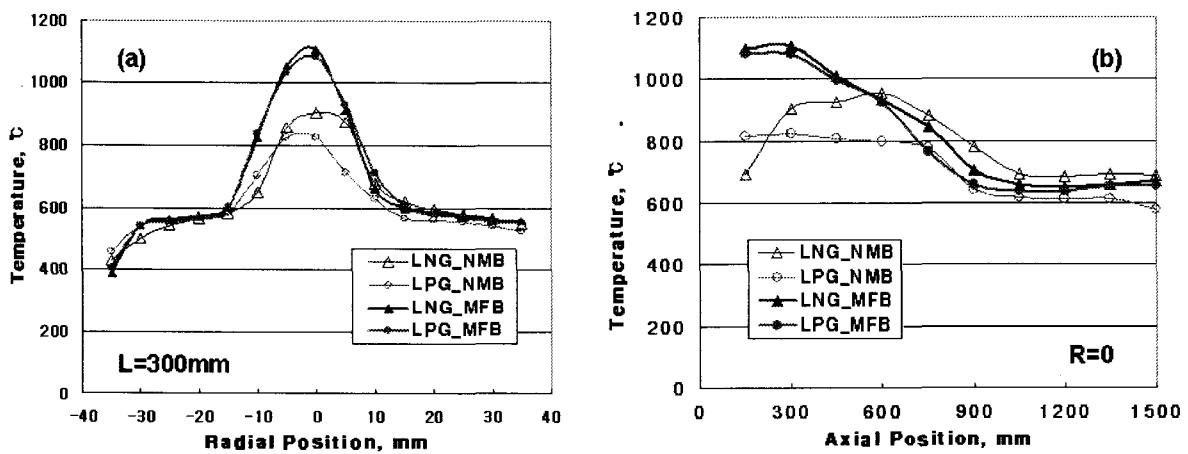
## 2) 버너 개발

수소 생산 30Nm<sup>3</sup>/hr 기준으로 버너는 55,000kcal/hr의 용량이 필요하며, Mixed Gas Case를 고려하여 LPG와 H<sub>2</sub>가 혼합되도록 유로계를 구성하였다. 그림 7은 버너 평가 장비를 보여 준다. 연료는 C<sub>4</sub>성분비가 90%인 LPG를 사용하였으

며, 노즐 혼합형 상용 버너와 pre-mixing형의 metal fiber burner를 대상으로 당사에서 개발 중인 reformer에 최적의 버너 선정 및 운전 조건 확립을 위해 공기/연료비를 조절하여 화염 안정성을 비교 평가하였으며, 안정적인 연소 조건에서 연소실 내의 온도 분포에 대한 자료를 얻어 Reformer의 설계에 반영하였다. 결과적으로, 메탈화이버 버너의 경우 화염의 길이가 상대적으로 짧고 연소 특성이 우수하였으나, 공연비는 노즐 믹싱 버너보다는 제한적인 것으로 나타났다.



[그림 7 : LPG용 버너 테스트 장비: (a)LPG Tank(다중 Bombe), (b)기화기, (c) 버너 테스트 장치, (d) 화염.]



[그림 8 : 노즐 믹싱 버너와 메탈 화이버 버너에 대한 LNG 및 LPG 연소시 연소관 내 온도 분포] (a) 반경(Radial) 방향, (b) 축(axial) 방향, Load: 70%, excess O<sub>2</sub>: 8%.

### 3) Steam Reformer의 설계

촉매 평가 결과 및 버너 평가 결과를 토대로 steam reformer를 설계하였다. 반응 온도와 반응 압력은 각각 850℃와 9barG로 설계하였으며, 이때 SR전환율(C1기준)의 목표치는 85%이상으로 설정하였다. Steam Reformer는 내부에 열교환기를 설치하여 전체 부피가 소형화된 다중관의 형태로 설계되었다. 탈황 반응기 및 수성가스 전환 반응기도 설계 완료되었으나 본 발표 자료에는 생략하기로 한다.

#### 4) 고순도 수소 발생 공정 설계

LPG를 이용하여 고효율 Reformer를 개발함에 있어 과제 목표와 연계하여, PSA Outlet 기준 수소생산 규모 30 Nm<sup>3</sup>/hr, S/C 3.0 조건에서 LPG 전환율 85% 이상, PSA에서의 수소 회수율 75% 조건에서 개질기 열효율을 70%로하여 전체 공정의 설계 목표치를 설정하였다. 이러한 설계 Process simulation tool인 HYSYS를 활용하여 HMB(Heat and Material Balance)를 구축하였다.

Simulation을 통해 최적화된 조건에서의 HMB를 토대로 전체 공정에 대한 PFD 및 P&ID를 완성했으며, 현재 제작 단계에 있다.

수소발생장치에서 생산된 리포메이트(reformate) 중 일산화탄소의 농도는 약 2%정도로 설계되었으며, 연료 전지 자동차에 주입될 수 있는 고순도 수소를 제조하기 위해서는 일산화탄소를 비롯한 불순물을 제거하여 일정 수준 이상의 순도를 유지하여야 한다. 고순도 수소는 수소발생장치에 PSA를 연결하여 운전함으로써 얻을 수가 있으며, 본 연구 과제에서는 75%회수율 및 CO농도가 1ppm이하인 99.99%이상의 고순도 수소 생산을 목표로 PSA설계 조건을 정했으며, 현재 PSA제작 업체를 통해 제작 진행 중에 있다. 표 2에는 30Nm<sup>3</sup>/hr의 99.999%순도의 수소 생산을 고려하여 계산된 PSA의 HMB를 나타내었다.

<표 8 : 30Nm<sup>3</sup>/h급 고순도 수소 생산 장치를 위한 PDA설계 조건>

Stream Name Comoposition (mol%)	Product	Tailgas
H <sub>2</sub>	99.99899	37.62
CO <sub>2</sub>	0.00001	50.55
CH <sub>4</sub>	0.00100	6.79
CO	0.00001	4.55
N <sub>2</sub>	0.00001	0.00
H <sub>2</sub> O	0.0000	0.49
Total	100	100
Flow rate (Nm <sup>3</sup> /h)	31.7	23.7
Pressure (barg)	7.66	0.14
Temperature (deg. C)	21	10

수소 정제 후 발생하는 Tail gas는 버너에서 연소되어 전체 공정의 열효율을 높일 수 있도록 설계되었다.

### 5) 수소스테이션 건설

2007년도 수소스테이션 건설을 목표로 연구 개발과 더불어 수소스테이션 부지 선정, infra구축, BOP도입 등을 동시에 수행하고 있으며, 현재 부지 선정은 완료되었으며, BOP등의 선정 작업 중에 있다.

### 6) 위탁 연구를 통한 요소 기술 개발

서론에서 언급한 바와 같이 현재 3개 국책 연구 기관(KIST, KIER, KRICT)에 및 4개 대학에서 촉매, 공정 시스템, 탈황 기술 및 PSA분리 기술 개발 분야에 대한 요소 기술을 개발 중에 있으며, 상당한 연구 성과를 보이고 있다. 본 고에서는 각 연구 기관의 연구 결과를 세세히 나열할 수 없어 자세한 소개는 생략하기로 한다.

## 3. 결 론

고순도 수소발생장치의 개발을 위한 촉매 평가, 반응기 설계, 공정 설계를 완료 하였으며, 현재 수소 발생 장치와 PSA를 제작 중에 있다. 아울러 당 연구 과제의 중기 목표인 국산화 기술에 기반한 2007년도 수소스테이션 건설을 위해 건설 부지 확보를 완료하였고, 주요 구성 요소인 압축기, 고압 저장 용기 및 수소주입기 등의 BOP를 선정 중에 있으며 수소스테이션 운전을 위한 infra구축을 진행 중에 있다. 이와 함께 요소 기술의 국산화를 위해 위탁 기관과 촉매, 공정 시스템, 탈황 기술 및 PSA분리 기술 개발에 관한 공동 연구를 진행 중에 있다.

## 감사의 글

본 연구 과제는 산자부 지원 에너지자원기술개발사업의 일환으로 진행되었으며 이에 감사를 표합니다. 아울러 에너지관리공단 및 수소·연료전지사업단에도 감사를 드리며, 본 연구 과제의 성공적 수행을 위해 연구에 매진 중인 위탁 기관 관계자분들께 감사드립니다.