

# 수소스테이션용 고효율 수소제조 기술개발

오영삼, 박달영, 조영아

한국가스공사 연구개발원 LNG 기술연구센터

## Hydrogen Generation Technology for Hydrogen Fueling Station

Youngsam Oh, Dal-lyung Park, Young-ah Cho

LNG Technology Research Center, Korea Gas Corporation

### 요 약

세계적으로 수소에너지를 미래 에너지의 대안으로 여겨지고 있기 때문에 수소 에너지 관련기술은 미래 국가 경쟁력을 좌우할 것으로 예상되고 있으며 수소에너지시대의 핵심인 수소스테이션 관련기술을 개발은 국가 연료전지 시장을 비롯한 수소 자동차 산업 전반에 큰 영향을 미칠 것으로 예상되고 있다. 이에 따라 전 세계적으로 수소에너지를 차세대 에너지원으로 개발하기 위하여 전력을 다하고 있으며 수소제조기술개발 및 수소스테이션 실증연구가 진행되고 있다. 본 연구에서는 수소제조장치 관련 국내외 기술개발 현황과 수소스테이션용 고효율 수소제조장치 장치 개발 현황을 소개하고자 한다.

### Abstracts - Hydrogen generator, compact, plate, steam reformer

#### 1. 서 론

수소에너지는 현재의 에너지 시스템에서 사용되는 거의 모든 분야에서 이용될 수 있으며 향후 석유에너지 고갈에 따른 대체에너지 개발의 차원과 환경오염의 문제를 야기 시키지 않을 뿐 아니라 기존의 화석연료 에너지 시스템에 대체하여 사용할 수 있는 가장 적합한 에너지로서의 특성을 가지고 있다. 또한 다양한 방법으로 생산할 수 있기 때문에 향후 안정적인 에너지원으로서 에너지 경제와 환경안보 달성을 위한 핵심적인 에너지원으로 여겨지고 있다. 그리고 신재생에너지 원으로부터 생산된 전기에너지를 물의 전기분해를 통하여 수소를 제조하여 저장

하였다가 필요한 시간에 연료전지를 이용하여 전기에너지로 다시 변환하여 사용하는 클린에너지 개념은 궁극적으로 인류가 에너지 문제를 해결하기 위해서 나아가 할 방향으로 보고 있다. 그러나 이러한 신재생에너지를 이용한 수소제조방법은 아직은 여러 가지 기술상의 제약조건 들로 인하여 앞으로 효과적으로 수소를 생산할 수 있는 기술이 개발되기 전까지의 앞으로 수십 년 동안은 현재 수소 수요의 대부분은 천연가스와 같은 기존 화석연료의 개질을 통하여 공급될 수밖에 없는 실정이라고 할 수 있다.

지금까지 수소는 특성상 다루기 힘들고 또한 운반의 어려움 때문에 수소수요의 대부분은 대용량 수소 제조설비에 의하여 제조된 수소 혹은 공정의 부산물로서 생성되는 수소를 이용하여 자체 소비하는 방식으로 충족되어 왔으며, 일부 수요에 대하여 튜브 트레일러 또는 봄베를 이용하여 공급되어 왔다. 이와 같은 이유로 연료전지 시스템이 개발되기 이전까지는 현지 설치형 수소제조장치에 대한 필요성이 거의 없었다고 할 수 있다. 그러나 최근의 연료전지 기술향상에 따른 신뢰성 확보로 인하여 연료전지 시스템에 적용 가능한 소형 수소제조장치 또는 수소자동차를 위한 현지 설치형 수소스테이션 개발이 본격적으로 이루어지는 계기가 되었다.

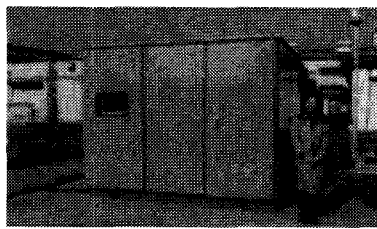
일반적으로 수소를 대량으로 얻을 수 있는 방법으로는 화석연료의 개질방법과 화학공정의 부산물로 생기는 수소를 회수하는 방법을 들 수 있다. 이중 화석연료의 개질방법으로 석탄이나 코크스를 가스화하거나 나프타 또는 천연가스와 같은 탄화수소의 수증기개질, 부분산화, 열분해를 통하여 수소를 제조하는 방법이 있으며 현재 전 세계 수소수요의 반 정도가 천연가스의 개질을 통하여 충족되고 있으며 이러한 화석연료의 개질방법은 높은 수율로 수소를 얻을 수 있는 방법이며 이미 기술을 확보된 상태이기 때문에 가장 경쟁력 있는 수소제조방법으로 여겨지고 있다. 그러나 기존의 개질시스템은 그 규모가 보통 수천-수만 Nm<sup>3</sup>/hr 용량의 대형화 설비로서 현지설치가 요구되는 1-5Nm<sup>3</sup>/hr정도의 소형의 연료전지 시스템에 적용하거나 현재 단계에서 개발되고 있는 설비 용량인 20- 50Nm<sup>3</sup>/hr급의 수소스테이션에 적용하기에는 부적절하다고 할 수 있다. 따라서 본 연구에서는 여러 수소제조 용도에 적합한 수증기 개질방식을 이용하는 수소제조 방법과 수소스테이션용 수소제조장치 개발동향 및 수소제조장치 장치를 이용하는 현지 설치형 수소스테이션의 개발동향에 대하여 소개하고자 한다.

## 2. 본 론

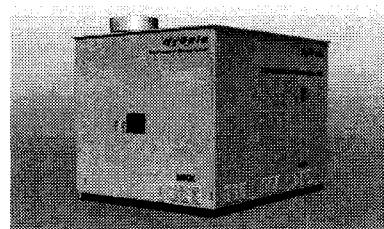
### 가. 수증기 개질공정을 이용한 수소제조장치 개발동향

#### 1) 국외 수소제조장치 개발동향

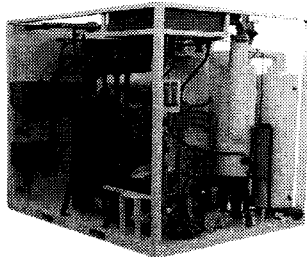
최근 연료전지 기술향상으로 인한 연료전지를 적용하는 가정용 연료전지 시스템과 연료전지 자동차의 보급을 위한 실증연구가 이루어지고 있는 상황이다. 이에 따라 연료전지용 소형 수소제조장치와 수소스테이션에 적합한 현지 설치형 수소제조장치 개발이 이루어지고 있다. 현재 수소제조장치 관련 기술은 일본이 가장 앞서 있는 상태라고 할 수 있으며 [그림 1]에서 보여주고 있는 것과 같이 일본에서는 특히 오사카 가스, 미쯔비시 화공기, 도시바 등을 중심으로 수소스테이션용 개질기가 개발되고 있다. 오사카가스에서는 현지설치형 수소제조장치인 Hyserve-30과 Hyserve-100모델 개발을 완료한 상태이며 시간당 각각 30Nm<sup>3</sup>의 수소와 100Nm<sup>3</sup>의 수소를 제조할 수 있는 용량으로 99.999%의 순도의 수소를 얻을 수 있도록 설계되어있다. 미쯔비시 화공기의 경우에도 수소스테이션 적용을 위하여 50Nm<sup>3</sup>/hr용량의 고효율 콤팩트형 수소제조장치인 HyGeia 모델을 개발 완료한 단계이며 앞으로 수소스테이션에 적용을 계획하고 있다. 미국의 경우 H2gen에서 약 52Nm<sup>3</sup>/hr의 용량인 수소제조장치를 개발한 바 있으며 이외에도 Harvest에서도 수소스테이션용 수소제조장치를 개발하고 있는 것으로 알려져 있다. 캐나다의 경우 Hydrogenics에서 수소스테이션용 수소제조장치를 개발하였다고 알려져 있는 등 전 세계적으로 수소스테이션 적용을 위한 현지 설치형 수소제조장치가 경쟁적으로 개발되고 있는 상황이라 할 수 있다.



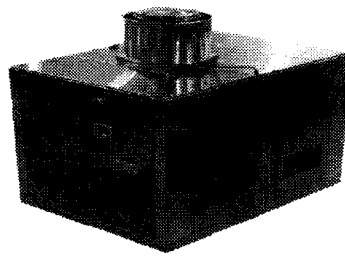
a) 오사카가스 개질기



b)미쯔비시 화공기 개질기



c) Hydrogenics 개질기



d) H2gen 개질기

[그림 1 : 대표적인 수소스테이션용 수소제조장치]

## 2) 국내 수소제조장치 기술개발 동향

국내 산업체의 공정용 수소제조를 위한 설비 외에 수소스테이션 용도로 현지 설치가 가능한 수소제조장치에 관한 연구 2003년에 비로소 이루어지기 시작하였다. 국내 수소관련 연구는 1970년대 말부터 관련 기초연구의 형태로 시작되었다고 할 수 있으며 1980년대 말부터는 대체에너지 기술개발사업에 따라 수소에너지 분야의 연구개발이 시작되었다. 1990년대에는 한국에너지기술연구소, 한국과학기술연구원과 서울대, 영남대, 연세대, 경북대 등에서 기초연구 수준으로 천연가스의 수증기 개질에 의한 합성가스 제조관련 연구가 진행되었고, 이후 SK에서는 '40 kW급 인산형 연료전지 시스템 개발'사업의 일환으로 국내에서 최초로 연료전지의 수소공급 용도로 천연가스를 이용하는 현지 설치형 40 kW급 수증기 개질기 시제품이 제작된 바 있다. 2000년대 초부터 한국에너지기술연구원에서는 가정용 연료전지 시스템 개발의 일환으로 5 kW급의 천연가스를 이용하는 수소 제조장치를 개발한 바 있으며 한국가스공사 연구개발원에서도 천연가스의 고부가가치화의 일환으로 천연가스로부터 수소제조연구를 시작하여 5 Nm<sup>3</sup>/hr급 소형 수소 제조장치를 개발한 바 있다. 보통 수소스테이션용 수소스테이션의 경우 경제성을 갖기 위해서는 약 300Nm<sup>3</sup>/hr 규모 정도가 될 것으로 예상되고 있으나 현 연구단계에서는 주로 1/10의 규모인 20-50Nm<sup>3</sup>/hr 급의 수소제조장치가 개발되고 있는 추세이다. 현재 국내에서 수소스테이션 적용을 위한 수소제조장치 개발은 한국가스공사를 비롯하여 한국에너지기술연구원과 (주)SK중앙연구원에서 이루어지고 있으며 이 외에도 벤처기업으로서 ONSYS 등이 수소스테이션용 수소제조장치 개발연구를 수행하고 있다.

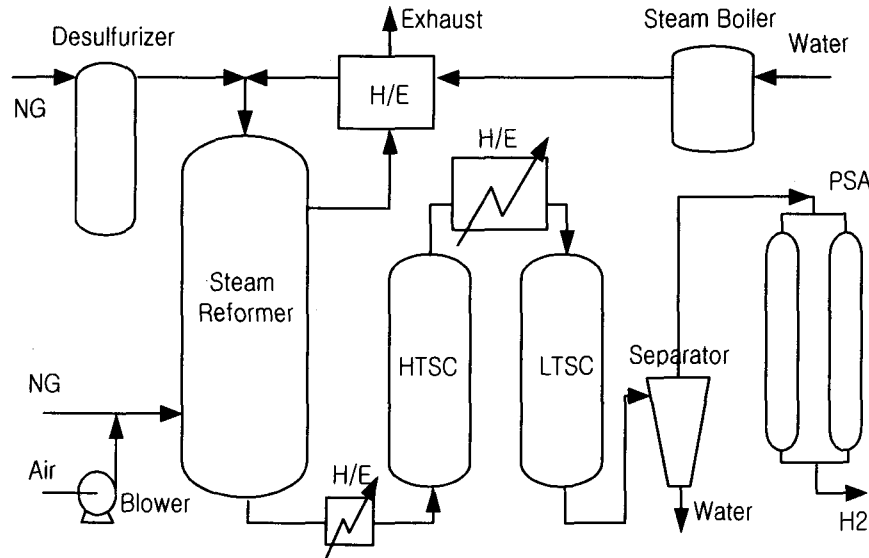
### 나. 수소제조장치 개발

#### 1) 수증기 개질장치 구성

수증기 개질반응을 이용한 수소제조 장치는 [그림 2]에 나타난 것과 같이 탈황반응기, 개질반응기, 고온 전환반응기 및 저온 전환반응기 등 기본적으로 4개의 반응기로 구성된다. 수증기 개질반응은 천연가스의 주성분인 메탄과 수증기를 양론적으로 반응시켜 수소와 일산화탄소의 부피비가 약 3:1인 합성가스를 생성시키는 반응으로 전환반응기에서 다시 물과 반응을 거치게 되면 최종적으로 수소와 이산화탄소의 비가 4:1인 수소 혼합가스를 얻을 수 있게 된다.

수증기 개질반응의 경우 흡열반응이기 때문에 반응열을 공급해 주기위한 열원이 필요하게 되며 화염버너 혹은 촉매연소버너가 사용된다. 또한 촉매는 보통 Ni 촉매를 사용하며 촉매 상에 탄소의 침적으로 인하여 촉매활성이 감소될 수 있기 때문에 이를 방지하기 위하여 보통 수증기/탄소의 비가 약 3-5 정도가 되도록 인

여의 수증기가 투입된다. 전환반응기는 촉매의 반응활성 온도영역이 다르기 때문에 높은 전환율을 얻기 위하여 고온 및 저온 전환반응으로 나누어져 적용되거나 공통적으로 일산화탄소를 수증기와 반응시켜 이산화탄소와 수소를 생성시키는 반응으로 이 반응은 발열반응이기 때문에 반응기 냉각을 위한 개념이 적용된다. 고온 전환반응기의 경우 일반적으로 Fe촉매를 사용하는 반면 저온전환반응기는 Cu 촉매가 주로 사용되며 최근 들어서는 고온 및 저온 전환반응을 하나로 통합한 귀금속 계열의 전환반응 촉매가 개발되어 적용되고 있다.



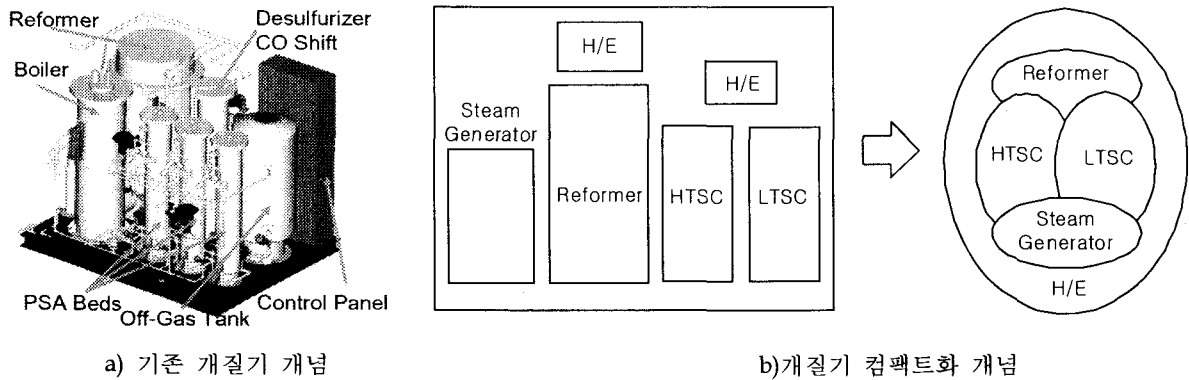
[그림 2 : 수증기 개질장치 구성도]

수증기 개질반응에서 생성되는 수소를 고분자 연료전지에 적용하기 위하여서는 수소가스에 불순물로 포함된 일산화탄소를 10ppm레벨 이하로 제거하기 위한 선택적 산화반응기(PROX; preferential oxidation)가 추가적으로 설치되어야 하며, 또한 고순도 수소제조를 위해서는 PSA(pressure swing adsorption)와 같은 별도의 정제설비가 필요하게 된다. 그 외 필요한 유틸리티 설비로는 개질반응기에 열원을 공급해 주기 위한 열원과 각 반응기의 열 밸런스를 맞추어 주기 위한 열교환기, 그리고 수증기 제조를 위한 스팀보일러 등이 필요하며, 반응기의 온도와 운전 조건을 맞추어 주기 위한 제어시스템 등으로 구성된다.

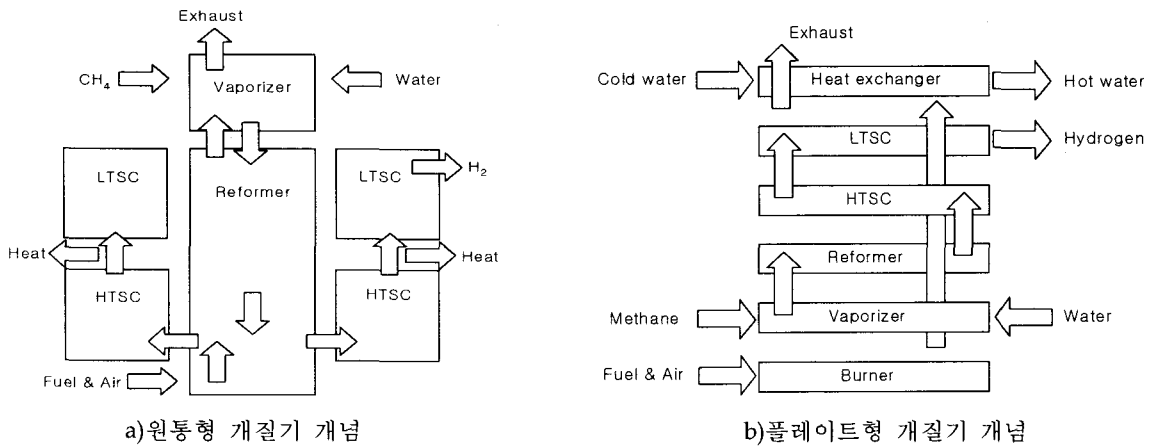
## 2) 콤팩트형 고효율 수소제조장치 개발개념

보통의 수증기 개질반응을 이용한 수소 제조장치는 [그림 3]에서와 같이 각각의 반응기들은 반응기 설계에 따라 다르기는 하지만 주로 원통형 반응기 형태로 제작되어 있으며, 또한 별도의 공간을 차지하면서 일정한 공간 내에 배치되어 전체 시스템을 구성하고 있다. 이렇게 분산된 방식의 반응기들의 조합으로 구성된 기

존의 수증기 개질기는 대형 시스템에서는 별 문제가 없을 수 있지만 시스템 소형화를 목적으로 할 경우 구성이 복잡하고 공간이 비효율적일 뿐만 아니라 컴팩트화가 어렵다고 할 수 있다. 따라서 시스템의 소형화 및 고효율화를 위해서는 [그림 3]에서와 같이 각각의 반응기뿐만 아니라 스팀 발생기 등 유틸리티 설비들까지 하나의 모듈로 통합된 형태로 개발되어야 할 필요성이 있다.



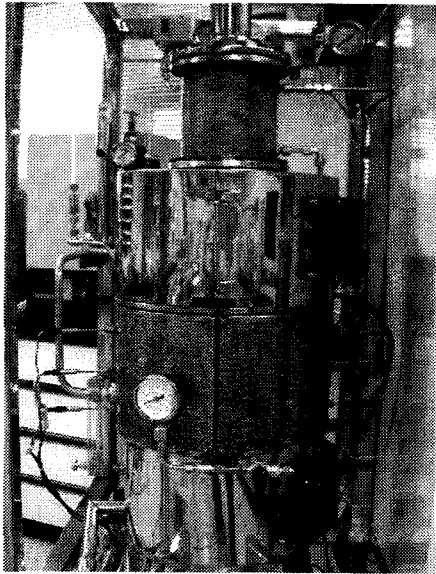
[그림 3 : 기존 개질기 개념 및 수소제조장치 컴팩트화 개념]



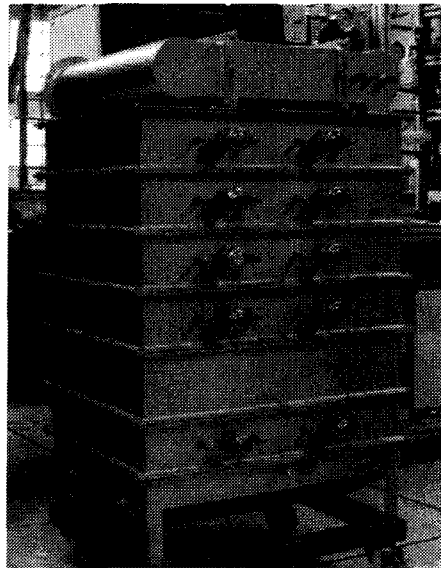
[그림 4 : 원통형 및 플레이트형 개질기 개념]

[그림 4]는 이러한 통합 반응기 개념을 바탕으로 설계된 원통형의 컴팩트 수증기 개질장치의 개념도와 플레이트형 수증기 개질장치 개념도를 나타낸 것이다. a)의 원통형 수증기 개질기 개념의 경우 가장 안쪽에는 개질반응기가 있으며 개질반응에 필요한 열은 개질반응기 안쪽에 설치된 버너를 통하여 공급하도록 되어 있으며 개질반응기를 가열하고 남은 폐열은 반응기 상단에 위치한 스팀 발생기에서 수증기를 제조함으로써 열 이용효율을 높일 수 있게 된다. 또한 개질반응기

주위에는 각각 고온 및 저온 전환반응기를 배치함으로써 시스템 전체적으로 콤팩트한 구성이 가능할 뿐 아니라 열손실을 방지함으로써 시스템 효율을 높일 수 있게 된다. b)의 플레이트형 수증기 개질기의 경우 개질반응기 뿐만 아니라 고온 및 저온 전환반응기들을 플레이트형으로 제작하여 적층하는 형태로서 초기에 전환반응기를 효과적 예열함으로써 에너지 절감이 가능하고 시스템 기동시간을 단축시킬 수 있는 구조라고 할 수 있다. 반응기 적층구조를 좀 더 상세히 설명하면 평판형의 메탈화이버 버너를 가장 하단에 두고 버너의 상단에 높은 온도가 필요한 순서대로 개질반응기와 수증기 발생기를 차례로 배치하고 점차 낮은 온도가 요구되는 고온 및 저온 전환반응기의 순서로 배치하여 버너에서 발생하는 연소열을 온도대별로 효과적으로 이용하면서 각각의 반응기들이 가열 및 예열할 수 있다. 이러한 적층구조를 통하여 열의 자연스러운 흐름을 이용함으로써 에너지 이용효율을 높일 수 있을 뿐만 아니라 반응기의 예열에 별도의 에너지원이 필요치 않아 열효율이 높고 시스템이 단순화될 수 있다는 장점이 있다.



a)원통형 개질기



b)플레이트형 개질기

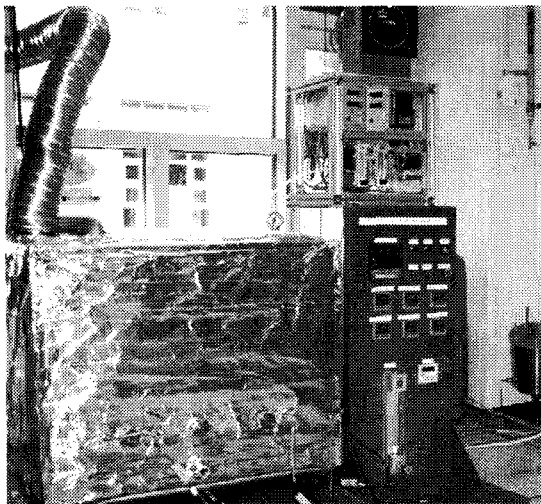
[그림 5 : 원통형 및 플레이트형 개질기 시제품]

[그림 5]은 원통형(a) 및 플레이트형(b) 개질기 개념을 바탕으로 제작된 수증기 개질장치 시제품으로서 연료전지 또는 소규모의 연속적인 수소공급원으로 적합한 5 Nm<sup>3</sup>/hr 용량으로 설계 및 제작되었다.

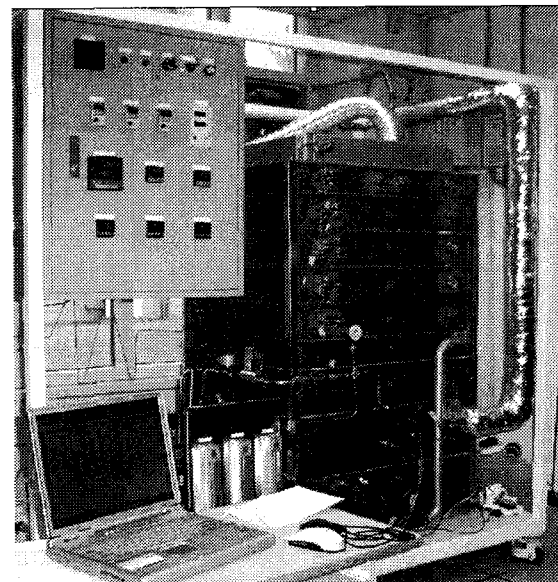
### 3) 수소스테이션용 고효율 수소제조장치 개발

[그림 6]은 플레이트형 반응기 적층개념을 적용하여 기존 5Nm<sup>3</sup>/hr의 용량의

시스템을 바탕으로 20Nm<sup>3</sup>/hr급으로 설계 및 제작된 플레이트형 버너 및 개질반응기모듈(a)와 수소제조반응기 시제품(b)을 나타낸 것이다. 개질반응기는 이전에 설명하였던 것처럼 여러 반응기들이 조합되어 구성된 복합 반응시스템이라고 할 수 있으며 궁극적으로 수소제조장치의 고효율화를 위해서는 가장 중요한 점은 개질반응에 필요한 반응열을 버너에서 얼마나 효과적으로 공급해 줄 수 있는가에 달려있다고 할 수 있다. 따라서 20Nm<sup>3</sup>/hr급 개질반응기로의 스케일-업 개념설계에 있어서 시스템의 고효율화를 위하여 버너로부터 발생하는 열이 효과적으로 반응기로 전달 될 수 있도록 하는 것이 중요하게 된다. 따라서 시제품은 개질반응 효율을 증가시키기 위하여 개질반응기의 열전달 면적을 높이고 반응가스의 유로 구조를 변경하여 버너에서 발생한 열이 효과적으로 개질 촉매층 내로 전달될 수 있는 구조로 설계되었다. 버너 또한 연소효율을 높이고 역화를 방지할 수 있도록 하기 위하여 버너 내부의 유로를 개선하고 벤츄리 믹서의 도입 등으로 버너의 연소효율을 증대시키고 역화현상을 최대한 줄일 수 있는 구조가 고안되어 적용되었다. 이 외에도 배열회수 개념을 적용하여 버너 연소용 공기를 예열하는 구조를 도입하고 본체와 배열순환 덕트를 일체화하여 전체적으로 단순한 구조이면서 컴팩트한 구조를 유지할 수 있도록 하였으며 배열순환 전용 열교환기 구조를 적용하여 효과적으로 열이 회수될 수 있도록 고려하였다.



a) 플레이트형 버너 및 개질반응기 모듈



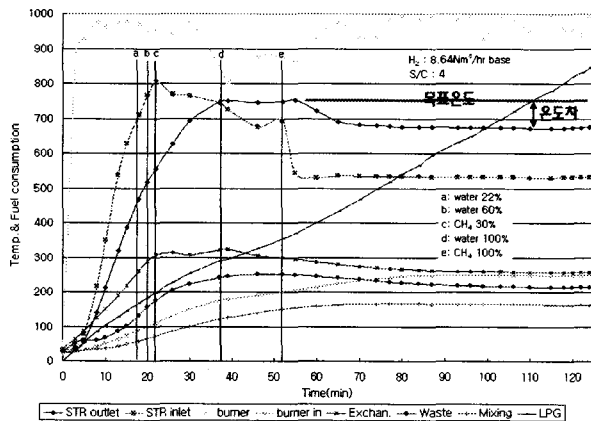
b) 플레이트형 수소제조 반응기

[그림 6 : 제작중인 수소스테이션용 20Nm<sup>3</sup>/hr급 수소제조장치 시제품]

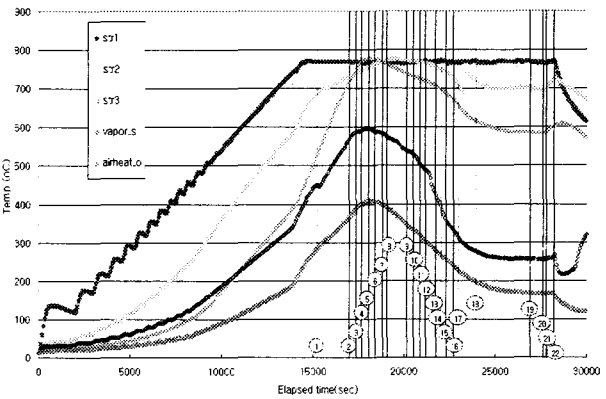


#### 4) 성능시험 결과분석

[그림 7]은 플레이트형 개질반응기 모듈 및 제조반응기 운전결과를 비교한 것이다. 플레이트형 개질반응기 모듈(a)의 반응실험 결과에서 보면 8.7Nm<sup>3</sup>/hr의 부하조건에서 개질반응기로 반응물이 투입 되었을 때 반응기 온도가 설정온도를 유지하지 못하는 현상이 발생하는 것으로 나타났다. 이와 같은 현상은 플레이트형 개질반응기 모듈개념은 기존에 개발되었던 5Nm<sup>3</sup>/hr급 수소제조장치를 스케일-업함에 있어서 반응기 열전달 설계에 문제가 있는 것으로 파악되었다. 이러한 실험 결과로부터 반응기 용량이 증가할수록 증가된 반응기 부피대비 열전달 면적을 최대화 할 수 있는 구조가 필요하다는 것과 또한 반응기와 버너 배가스와의 열전달 효과를 증대시킬 수 있는 새로운 반응기 설계방안이 필요하다는 것을 알 수 있었다. 이러한 개선점을 보완하여 새롭게 제작된 플레이트형 수소제조반응기(b)의 결과에서 보면 20Nm<sup>3</sup>/hr의 풀부하 조건에서도 개질반응기 온도가 유지됨을 확인할 수 있었다. 그러나 반응기 내에 온도편차는 부하가 증가할수록 커지는 것으로 나타났다으며 이를 해결할 수 있는 방안이 필요함을 알 수 있었다. 현재 이러한 개선점들이 반영된 최종 20Nm<sup>3</sup>/hr급의 수소제조장치가 제작 중에 있다.



a) 플레이트형 개질반응기 모듈



b) 플레이트형 수소제조반응기

[그림 7 : 플레이트형 개질반응기 모듈 및 제조반응기 운전결과 비교]

#### 4. 결론 및 향후 연구계획

최근의 에너지 수급불안정에 대한 우려로 인한 고유가는 대체에너지의 개발에 대한 필요성을 더해주고 있으며 수소와 같은 새로운 에너지 시스템으로의 전환을 요구하고 있다. 이에 따라 세계 각국에서 수소에너지 이용기술 뿐만 아니라 제조 기술개발 및 인프라구축에 힘을 쏟고 있는 상황이다. 연료전지 자동차와 수소스테이션은 수소경제 시대를 대표하는 것으로서 특히 현지 설치형 수소스테이션은

향후 대량 수소제조시설과 더불어 분산형 시스템으로서 많은 장소에 설치가 될 것으로 예상하고 있다. 따라서 분산형 시스템으로서 고효율로 수소를 제조하기 위한 리포밍 기술개발은 필수적인 요소라고 할 수 있으며 향후 수소제조 기술의 종속을 방지하기 위해서도 독자적인 고효율의 반응기 설계기술 확보가 필요하다고 할 수 있다. 수증기 개질반응을 이용한 수소제조장치의 고효율화를 위해서는 이전에 언급하였던 것처럼 반응시스템의 통합기술, 열전달효율 향상과 단열방법 개선, 버너구조 개선 등을 통한 효율 향상 외에도 보다 낮은 온도에서 개질반응이 가능한 새로운 촉매개발이나 고온 및 저온 전환반응기의 통합을 통한 시스템 단순화 기술개발 등이 필요하다고 할 수 있다. 현재 개발된 플레이트형 20Nm<sup>3</sup>/hr급 개질반응기 시제품은 적용 가능한 개선방안들이 적용되어 제작되고 있으며 향후 성능시험 및 개선방안 적용 등을 통하여 시스템의 고효율화와 신뢰성 확보를 최우선 과제로 여기고 있다.

## 감사의 글

본 연구는 과기부 프론티어 수소사업의 일환으로 수행되었습니다.

## 참 고 문 헌

1. 오영삼, 송택용, 백영순, 전기원, 박상언, 최리상, 2001, 한국가스학회, Oct. 12
2. 오영삼, 송택용, 백영순, 전기원, 박상언, 최리상, 2001, 한국수소에너지학회, Nov. 16.
3. 오영삼, 송택용, 백영순, 전기원, 박상언, 최리상, 2002, 한국수소에너지학회, May 10
4. 오영삼, 송택용, 백영순, 전기원, 박상언, 최리상, 2002, 추계 한국화학공학회 발표논문집, 서울대학교, Oct. 22-24
5. 오영삼, 송택용, 백영순, 전기원, 박상언, 최리상, 2002, 제14회 신재생에너지워크샵 발표논문집, aTcenter, Dec. 7-9
6. 오영삼, 송택용, 백영순, 박상언, 최리상, 2002, 추계 한국수소에너지학회 학술발표 논문집, 성균관대학교, Dec.15
7. 오영삼, 송택용, 이영철, 백영순, 2004 제1회 수소에너지 제조 저장 이용기술개발 사업단 워크샵, 제주KAL, Feb. 19