

# 소규모 수소 충전소용 천연가스 수증기 개질공정의 수치모사 및 공정 변수 값의 산정

이득기<sup>†</sup>, 구기영<sup>\*\*</sup>, 서동주<sup>\*\*\*</sup>, 서유택<sup>\*\*\*</sup>, 노현석<sup>\*\*\*</sup>, 윤왕래<sup>\*\*\*</sup>

\*광주대학교 소방방재학과, \*\*한국과학기술원 생명화공과,

\*\*\*한국에너지기술연구원 신에너지연구부

## Simulation for the Evaluation of Reforming Parameter Values of the Natural Gas Steam Reforming Process for a Small Scale Hydrogen-Fueling Station

Deuk Ki Lee<sup>†</sup>, Kee Young Koo<sup>\*\*</sup>, Dong Joo Seo<sup>\*\*</sup>, Yutaek Seo<sup>\*\*</sup>, Hyun-Seog Roh<sup>\*\*</sup>, Wang Lai Yoon<sup>\*\*</sup>

*\*Dept. of Fire Safety, Gwangju Univ. 592-1, Jinwol-dong, Nam-gu, Gwangju, 503-703, Korea*

*\*\*Dept. of Chem. Eng., Korea Advanced Institute of Science and Technology, 373-1, Guseong-dong, Yuseong-gu, Daejeon, 305-701, Korea*

*\*\*\*Div. of New Energy Research, Korea Institute of Energy Research, 71-2, Jang-dong, Yuseong-gu, Daejeon, 305-343, Korea*

### ABSTRACT

Numerical simulation of the natural gas steam reforming process for on-site hydrogen production in a H<sub>2</sub> fueling station was conducted on the basis of process material and heat balances. The effects of reforming parameters on the process efficiency of hydrogen production were investigated, and set-point values of each of the parameters to minimize the sizes of unit process equipments and to secure a stable operability of the reforming process were suggested. S/C ratio of the reforming reactants was found to be a crucial parameter in the reforming process mostly governing both the hydrogen production efficiency and the stable operability of the process. The operation of the process was regarded to be stable if the feed water(WR) as a reforming reactant could evaporate completely to dry steam through HRSG. The optimum S/C ratio was 3.0 where the process efficiency of hydrogen production was maximized and the stable operability of the process was secured. The optimum feed rates of natural gas(NGR) and WR as reforming reactants and natural gas(NGB) as a burner fuel were also determined for the hydrogen production rate of 27 Nm<sup>3</sup>/h.

**KEY WORDS** : simulation(모사), methane steam reforming(메탄 수증기 개질), hydrogen station(수소 스테이션), process efficiency(공정 효율)

### 1. 서 론

<sup>†</sup>Corresponding author : dklee@gwangju.ac.kr

수소 에너지는 화석연료의 가채량 감소에도 불

구하고 에너지 사용량의 지속적인 증가에 따라 에너지 자원의 확보 및 온실가스 배출 억제를 위한 청정 에너지로서 개발이 가속화 되고 있다. 수소 에너지를 일상생활에서 이용하기 위해서는 수소 에너지의 제조·저장·이용 기술을 포함하는 수소 에너지 시스템의 구축이 필요하며 분산 발전 방식의 정지형 연료전지 시스템과 수소 자동차가 우선적으로 상용화 될 것으로 전망하고 있다<sup>1)</sup>.

수소 충전소는 연료전지 및 수소 내연기관 자동차의 상용화를 위한 인프라 기술로서 현재와 같은 초기 실증 단계에 있어서는 현장에서의 천연가스 수증기 개질에 의한 소규모 분산형 수소 생산 시스템이 유리한 것으로 보고되었다<sup>2,3)</sup>. 천연가스를 이용한 고순도 수소제조장치의 주요 단위공정은 개질가스 생산을 위한 천연가스의 수증기 개질부, 개질가스로부터 수소 분리를 위한 PSA장치, 그리고 수소의 고압 압축, 저장 및 주입 시스템으로 구성되는 것이 일반적이다<sup>4)</sup>.

천연가스 수증기 개질부는 개질 반응기(reformer), 고온 및 저온 수성가스 전이 반응기와 같은 여러 가지 단위공정 장치로 구성되어 있다. 천연가스 수증기 개질부에서 생산된 개질가스에는 수소가 70% 이상 포함되어 있으며 연료전지 자동차 공급을 위해 PSA장치를 이용하여 99.99% 이상의 고순도 수소로 정제하게 된다. 수소 충전소에 필요한 이러한 소규모의 고순도 수소제조공정은 수소생산의 고효율화, 장치 설치 공간의 최소화 및 운전조건 안정성이 필수적으로 확보될 수 있도록 설계 되어야 한다. 최근 들어 연료전지 자동차와 수소 충전소의 연계 실증을 위하여 천연가스를 이용한 소규모 수소제조장치의 개발이 활발하게 진행되고 있으며 100 Nm<sup>3</sup>/h 이하의 용량으로 주로 개발되고 있다<sup>5)</sup>.

본 연구에서는 고순도 수소의 생산 용량 기준으로 20 Nm<sup>3</sup>/h급 수소제조 장치의 구성을 위한 천연가스 수증기 개질부의 공정 모사를 수행하였다. 이와 같은 수소 생산 용량은 PSA장치의 수소 회수율을 75%로 가정하면 천연가스 수증기 개질부에서 생산 되어야 하는 수소 용량으로 27 Nm<sup>3</sup>/h

에 해당한다. 천연가스 수증기 개질공정에 대한 수치모사 프로그램은 공정에 대한 물질 및 열 수치 분석을 토대로 작성하였으며, 이를 바탕으로 개질 공정 출구 기준 27 Nm<sup>3</sup>/h의 수소 생산에 필요한 공정 조업변수 설정값의 변화에 따른 수소 생산에 있어서의 에너지 효율 변화를 분석하였다. 또한, 각 단위 공정장치 규모의 최소화 및 전체 개질공정의 안정적 운영을 위한 설계 및 조업 조건을 도출하고자 하였다.

## 2. 공정의 물질 및 열 수치

### 2.1 개질공정의 구성

본 연구에서의 천연가스 수증기 개질공정의 공정 흐름도를 Fig. 1에 나타내었다. Reformer는 동심관형으로서 중심에 천연가스를 연료(NGB)로 사용한 버너가 장착되어 반응열을 제공하며, reformer 내부에서 수증기 개질반응 뿐만 아니라 버너의 연소배가스(CFG)와 reformer로 유입되는 개질반응물(RFD) 사이에 열교환이 일어날 수 있도록 설계되었다. 개질반응용 천연가스(NGR)는 고온 수성전이 반응기(HTS)의 유출물과 열 교환(HEX2)된 후, 수증기와의 혼합을 위한 혼합기(mixer)로 유입되며, 개질반응을 위해 공급되는 물(WR)은 저온 수성전이 반응기(LTS) 및 HTS 유출물과 각각

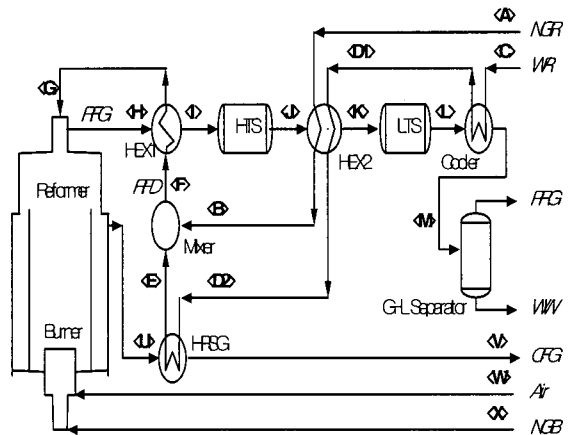
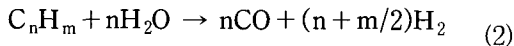
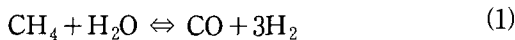


Fig. 1 Natural gas steam reforming process

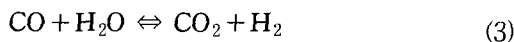
Cooler 및 HEX2에서 차례로 열 교환된 다음, 폐열 회수 수증기 발생장치(HRSG, heat recovery steam generator)에서 CFG와 열 교환을 통해 수증기화 되고, mixer에서 NGR과 혼합된다. 이후 개질반응 물은 HEX1에서 개질가스(RFG)와 열 교환되어 reformer로 유입된다. Cooler를 통해 냉각된 개질 가스는 기-액 분리기(G-L Separator)에서 분리되어 이 공정에서의 최종 생산물인 수소함유 가스 (PRG)로 생산되며, 이 공정에서 이것은 PSA를 통해 고순도 수소로 정제된다.

## 2.2 Reformer 및 burner

본 연구에서 고려된 천연가스의 조성은 다음과 같다: CH<sub>4</sub> 90.3%, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 6.6%, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 2.2%, C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> 0.9%. 천연가스 중 메탄과 기타 C<sub>n</sub>H<sub>m</sub>의 수증기 개질반응은 매우 큰 흡열반응으로서 다음 식 (1)과 식 (2)로 각각 주어진다.



한편, 수증기 개질반응에서 CO<sub>2</sub>의 생성은 식 (3)과 같은 CO의 수성가스 전이반응에 의한다.



반응식 (1)에서의 메탄의 평형관계식은 식 (4)와 같으며, 평형상수 값(K<sub>MSR</sub>)은 식 (5)와 같이 De Groote and Froment<sup>(6)</sup>에 의해 온도의 함수로 제시된 식을 사용하였다.

$$K_{\text{MSR}} = \frac{y_{\text{CO}} y_{\text{H}_2}^3}{y_{\text{CH}_4} y_{\text{H}_2\text{O}}} P_t^2 \quad (4)$$

$$= 10^{-\frac{11650}{T(\text{K})} + 13.076} \quad (5)$$

여기서 y는 개질반응에서의 각 기체성분의 평형 몰분율을 나타내며, P<sub>t</sub>는 전체 반응압력(bar)이다. 식 (3)에서의 반응평형식 및 K<sub>WGS</sub>는 각각 식

(6) 및 식 (7)에 나타난 바와 같다.

$$K_{\text{WGS}} = \frac{y_{\text{CO}_2} y_{\text{H}_2}}{y_{\text{CO}} y_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (6)$$

$$= 10^{-\frac{1910}{T(\text{K})} - 1.784} \quad (7)$$

Reformer 촉매상에서의 반응온도 및 압력이 주어진 경우, 반응 (1)에서의 메탄의 전환율 및 반응 (3)에서의 반응량은 각 성분의 몰분율을 메탄의 전환율과 반응 (3)에서의 반응량의 함수로 나타내고, 이들이 식 (4)~(7)로 주어진 관계식을 만족하는 값으로 구해진다. 한편, 반응 (2)와 같은 천연가스 성분 중 에탄 등 C<sub>2</sub> 이상의 탄화수소에 대한 수증기 개질반응 전환율은 100%로 간주하였다.

Reformer 촉매상의 반응온도, T(K)에서 일어나는 반응 (1), (2) 및 (3)에 의한 반응열은 기본적으로 다음과 같은 식으로 계산된다<sup>(7)</sup>.

$$\Delta H_r(T) = \Delta H_r^{\circ} + \int_{298}^T \Delta C_p dT \quad (8)$$

여기서 예를 들어 식 (2)에서의 C<sub>n</sub>H<sub>m</sub>의 수증기 개질반응에서 1 mol이 반응할 때의 ΔC<sub>p</sub> 값은 반응양론계수와 Table 1에 주어진 바와 같은 비열식을 사용하여 다음과 같이 구할 수 있다:

$$\Delta C_p = \frac{n+m/2}{1} C_{p\text{H}_2} + \frac{n}{1} C_{p\text{CO}} - \frac{n}{1} C_{p\text{H}_2\text{O}(\text{g})} - C_{p\text{CH}_4} \quad (9)$$

이와 같은 방법으로 천연가스의 각 성분에 대한 반응온도 T(K)에서의 수증기 개질 반응열 및 식 (5)로 주어지는 수성가스 전이반응에서의 반응열을 계산하였다. 한편, 흡열반응인 수증기 개질반응의 열 공급을 위해 버너에 공급되는 NGB는 모두 완전 연소되는 것으로 가정하여 양론적 공기요구량을 계산하였다. 실제 공급되는 연소공기량은 양론공기량의 1.1배를 택하였으며, 이때 연소 배기가

Table 1 Enthalpy of formation and specific heat\*

	$\Delta H^{\circ}(\text{kJ/mol})$					
	$a$	$b \cdot 10^2$	$c \cdot 10^5$	$d \cdot 10^8$	$e \cdot 10^{11}$	
CH <sub>4</sub>	-74.9	3.615	-5.111	22.150	-18.243	4.899
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	-84.74	3.331	-1.113	35.658	-37.622	11.983
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	-103.9	2.959	8.380	32.558	-39.576	13.129
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	-126.2	2.426	23.351	12.790	-24.369	8.552
H <sub>2</sub>	0	2.700	1.193	-2.407	2.146	-0.615
CO	-110.6	2.965	-0.650	1.833	-0.939	0.108
CO <sub>2</sub>	-393.8	2.927	-2.236	26.525	-41.531	20.057
O <sub>2</sub>	0	2.971	-0.989	3.990	-3.394	0.918
N <sub>2</sub>	0	2.980	-0.702	1.744	-0.848	0.093
H <sub>2</sub> O(g)	-241.8	3.376	-0.595	2.236	-0.996	0.110
H <sub>2</sub> O(l)	-285.8	5.081	21.294	-63.097	64.831	0.000

\*From <http://www.thermo.com/research/kdb>

스의 유량 및 조성도 계산된다. 버너에서 NGB의 연소온도는 촉매 상에서 일어나는 천연가스 수증기 개질 반응의 설정온도보다 300 K 높은 온도에서 일어나는 것으로 가정하였으며, 이 연소온도에서의 연소 반응열은 식 (8)을 사용하여, 식 (9)와 같은 방법으로 계산되는  $\Delta C_p$  값을 이용하여 구하였다.

### 2.3 HTS 및 LTS

Reformer로부터 유출된 개질가스는 비교적 높은 농도의 CO를 포함하므로 식 (3)에 보인 바와 같은 수성가스 전이반응을 통해 CO를 H<sub>2</sub>로 전환시킨다. 이를 위해 Fig. 1에 보인 바와 같이 HTS와 LTS를 순차적으로 설치하여 <I>지점에서의 개질가스에 포함된 CO의 90%를 제거하도록 설정하였다. 이러한 경우 HTS 및 LTS 각각에서의 CO의 전환율은 각 전이반응기 입구에서 개질가스 중 CO의 양을 기준으로 각각 70% 및 67%에 해당

한다. 각 전이반응기에서의 CO의 전환율 값이 설정되어 있으므로 물질수지로부터 <J> 및 <L> 지점에서의 개질가스의 평형조성을 계산할 수 있다. 계산된 평형조성을 식 (6)에 적용하면 식 (7)로부터 각 전이반응기로부터 유출되는 지점에서의 개질가스의 온도를 구할 수 있다.

### 2.4 열교환기(HEX1, HEX2, Cooler, HRSG) 및 Mixer

Fig. 1의 공정흐름도에서 열교환기는 개질가스 및 연소배가스를 열원으로 개질반응원료인 NGR의 온도를 높이고, WR을 수증기화 시키는데 주목적이 있으며, 특히 HEX1 및 HEX2는 각각 HTS 및 LTS로 유입되는 개질가스의 온도가 각각 350°C 및 200°C로 일정하게 유지되도록 설정되었다. HEX2의 경우, NGR에 의한 열교환만으로는 개질가스의 온도를 200°C까지 낮추기 어려우므로 WR을 유입시켜 추가적인 열교환을 도모한다. Cooler의 경우, 기-액 분리기로 유입되는 개질가스의 온도를 가급적 낮추어 많은 열을 회수하기 위해 40°C로 설정된다. 또한, HRSG에서는 WR 전체가 완전히 증기화 될 수 있어야만 mixer에서 NGR과의 원활한 혼합이 이루어져 안정적인 수증기 개질반응이 수행될 수 있다. 이러한 열교환기에서 그 크기와 관계가 있는 요구 전열면적( $A_{HX}$ )은 고온유체와 저온유체가 향류로 흐르는 경우, 다음과 같은 식으로 나타내진다<sup>8)</sup>.

$$A_{HX} = \frac{Q_{HX}}{U \Delta T_{lm}} \quad (10)$$

여기서  $Q_{HX}$ 는 열교환속도(kW),  $U$ 는 총괄열전달계수(kW/m<sup>2</sup>/K)이며,  $\Delta T_{lm}$ 은 다음식과 같이 주어진다.

$$\Delta T_{lm} = \frac{(T_{h,i} - T_{c,o}) - (T_{h,o} - T_{c,i})}{\log \frac{T_{h,i} - T_{c,o}}{T_{h,o} - T_{c,i}}} \quad (11)$$

여기서 첨자 h 및 c는 각각 고온 및 저온 유체

Table 2 Temperature given as a fixed value for the simulation

Location	Temp.(°C)
T <sub>A</sub>	15
T <sub>C</sub>	15
T <sub>I</sub>	350
T <sub>K</sub>	200
T <sub>w</sub>	15
T <sub>x</sub>	15

를 의미하며  $i$  및  $o$ 는 열교환장치로의 유입 및 유출 지점을 나타낸다. 식 (10)에 의하면  $Q$  및  $U$  값이 일정한 경우, 열교환장치의 크기를 줄이기 위해서는  $\Delta T_m$  값이 가급적 커야함을 알 수 있다.

### 3. 공정모사

Fig. 1에 보인 바와 같은 개질공정에 대한 모사를 위해 <A>부터 <X>까지의 각 위치 중에서 미리 일정한 값으로 설정된 온도는 Table 2에 나타난 바와 같다. 또한, reformer의 촉매 충전 부피는 20 L로 일정한 값이다. Fig. 1과 같은 공정에서 공정 전체를 통한 복사 열손실( $Q_{loss}$ )은 전체공정의 겉표면적  $6 \text{ m}^2$ , 표면온도  $40^\circ\text{C}$ 로 가정하고 열전달 계수  $5 \text{ W/m}^2/\text{K}$ 를 적용하여 계산하였다<sup>9)</sup>. 공정모사 순서는 다음과 같다.

- 1) 먼저 Fig. 1에서의 기-액 분리기를 통해 최종적으로 생산되는 PRG 중의  $\text{H}_2$  생산 목표 값( $=27 \text{ Nm}^3/\text{h}$ )을 설정하고, reformer로의 유입 반응물의 개질 촉매상을 통한 gas hourly space velocity(GHSV)에 임의의 초기값을 부여한다.
- 2) 조정 가능한 값으로 설정되는 변수는 다음과 같다: Reformer로 유입되는 반응물에 대한 steam/carbon(S/C) ratio,  $T_{<B>}$ ,  $T_{<H>}$ ,  $T_{<M>}$ ,  $T_{<U>}$ ,  $T_{<V>}$ ,  $P_i$ (개질반응 압력=1 bar),  $T_{SR}$ (촉매상에서의 개질반응 온도= $700^\circ\text{C}$ ),  $T_{BN}$ (버너에

서의 연소 온도= $1000^\circ\text{C}$ ),  $\text{HTS}(=70\%)$  및  $\text{LTS}(=67\%)$ 에서의 CO 전환율, 전체 공정으로부터의 복사 열손실( $Q_{loss}=9.39 \text{ kW}$ ).

- 3) 이의 공정모사를 통해 그 최종적인 값이 산출되는 나머지 변수들에는 모두 임의의 적절한 초기값을 부여하고 다음과 같이 각 공정을 순차적으로 계산한다.
- 4) Reformer에서의 개질반응: 설정된 reformer의 촉매부피, GHSV 및 S/C ratio로부터 개질기로 유입되는 NGR 및 WR의 몰 유속을 구한다. 식 (4)~(7)을 이용하여  $T_{SR}$ 에서 개질가스 각 성분의 몰 조성을 계산함과 함께, 이들을 동시에 만족하는 값의 메탄전환율과 반응 (3)에서의 반응량을 계산한다. 또한 식(8) 및 식(9)를 사용하여  $T_{SR}$ 에서의 개질반응에 소요되는 개질반응열( $\Delta H_{r,SR}$ )을 계산한다.
- 5) HTS: 미리 설정된 값의 CO 전환율을 사용하여 HTS 출구에서의 개질가스의 조성을 계산한다. 식 (6) 및 식 (7)을 사용하여 HTS 출구에서의 개질가스의 온도를 구한다.  $T_{<D>}$ 와  $T_{<J>}$ 가 주어졌으므로 입구와 출구에서의 개질가스의 총 엔탈피를 계산하고, 그 차이를 HTS 반응열( $\Delta H_{r,HTS}$ )로 둔다.
- 6) LTS: HTS에서와 같은 방법으로 계산하며, 이때 LTS 반응열은  $\Delta H_{r,LTS}$ 이다.
- 7) Cooler: 먼저 설정온도  $T_{<M>}$ 에서 개질가스 중의  $\text{H}_2\text{O}$ 의 포화 증기압을 계산하여 가스 상에서의 수증기 물분율과 물로 응축된 수증기량을 구한다.  $T_{<L>}$ 과  $T_{<M>}$  및 개질가스의 조성이 주어져 있으므로 개질가스가 cooler를 통과하면서 잃은 엔탈피를 구한다. 이로부터 cooler를 통과한 WR의 온도  $T_{<D1>}$  및 증기화된 WR의 분율  $X_{s,<D1>}$ 을 계산한다. 또한, cooler의  $\Delta T_m$  값을 계산한다.
- 8) HEX2:  $T_{<A>}$  및  $T_{<B>}$ 가 설정되어 있으므로 HEX2의 고온부를 통과하는 NGR의 엔탈피 증가를 구한다. 온도  $T_{<J>}$ 에서 HEX2에 유입된 개질가스는 일차적으로 NGR과 열교환되므로 NGR과의 열교환이 종료되는 HEX2 중간 어느

지점에서의 개질가스 온도는 NGR의 엔탈피 증가분을 이용하여 계산한다. 이 온도와  $T_{<K>}$ 로부터 개질가스가 HEX2 후반부로 유입되는 WR에 주어야 할 열량이 계산된다. 이로부터 온도  $T_{<D1>}$ 으로 유입되는 WR의 HEX2 유출온도  $T_{<D2>}$ 와  $<D2>$ 지점까지 WR의 수증기화된 분을  $X_{s,<D2>}$ 를 계산한다.

- 9) Burner: Burner로의 NGB의 공급량은 전체 공정을 하나의 계로 보고 다음과 같은 엔탈피 유입, 생성, 유출 및 열손실 수지식을 만족시키는  $\Delta H_{r,BN}$  값을 구하여 계산한다.

$$H_{NGR<A>} + H_{WR<C>} + H_{NGB<X>} + H_{Air<W>} - (\Delta H_{r,SR} + \Delta H_{r,BN} + \Delta H_{r,HTS} + \Delta H_{r,LTS}) - (H_{CFG<V>} + H_{RFG<M>}) - Q_{loss} = 0 \quad (12)$$

식 (12)에서 첫 행은 각각  $<A>$ ,  $<C>$ ,  $<X>$  및  $<W>$  지점에서 계로 유입되는 NGR, WR, NGB 및 air의 엔탈피이며, 두 번째 행은 공정 내에서 일어나는 각각의 반응엔탈피, 마지막 행은  $<V>$ 와  $<M>$  지점에서 계로부터 유출되는 연소배가스와 개질가스의 엔탈피 및 공정 열손실을 나타낸다. 이들 각 지점에서는 온도가 이미 설정되어 있으므로 엔탈피의 계산이 가능하며,  $\Delta H_{r,BN}$  값을 제외한 나머지 반응 엔탈피 값은 앞서 계산된 바 있다.

- 10) HRSG:  $T_{<U>}$  및  $T_{<V>}$  값이 이미 설정되어 있고, CFG의 몰 유속이 계산되었으므로 CFG가 HRSG를 통하여 버려야 할 열량이 계산된다. 이 값으로 WR의 HRSG로부터의 유출온도  $T_{<E>}$ 와  $<E>$  지점까지 WR의 수증기화된 분을  $X_{s,<E>}$ 를 계산한다.
- 11) Mixer: 온도  $T_{<B>}$  및  $T_{<E>}$ 로 각각 유입되는 NGR과 WR의 엔탈피로부터 이들 혼합물의 온도  $T_{<F>}$ 와 WR의 수증기화된 분을  $X_{s,<F>}$ 를 계산한다.
- 12) HEX1: 온도 값  $T_{<H>}$ 와  $T_{<I>}$ 가 설정되었으므로 개질가스가 HEX1을 통해 버려야할 열량이

계산되며, 이로써 reformer로 유입되는 개질 반응물의 온도  $T_{<G>}$  및 WR의 수증기화된 분을  $X_{s,<G>}$ 를 계산한다.

- 13) Reformer 내부에서의 reformer 유입 개질반응물로의 열교환: Reformer 내부에서 개질가스는  $T_{SR}(=700^{\circ}C)$ 에서 반응이 이루어진 이후, 이보다 낮은 온도  $T_{<H>}$ 로 reformer 밖으로 유출된다. 또한, CFG는  $T_{BN}(=1000^{\circ}C)$ 에서 발생되어 이보다 낮은 온도  $T_{<U>}$ 로 유출되므로 이때 남게 되는 열은 온도  $T_{<G>}$ 로 유입되는 개질 반응물에 전달되며, 이러한 열에 의해 가열된 개질 반응물의 촉매상 입구에서의 온도,  $T_{SR}$ 는 다음과 같은 식으로 계산된다.

$$N_{RFD} \int_{T_{<G>}}^{T_{SR}} C_{P,RFD} dT = N_{CFG} \int_{T_{<U>}}^{T_{BN}} C_{P,CFG} dT + N_{RFG} \int_{T_{<H>}}^{T_{SR}} C_{P,RFG} dT \quad (13)$$

여기서 N은 몰 유속을 나타내며, 첨자 RFD 및 RFG는 각각 개질반응물 및 개질가스를 나타낸다.

- 14) 기액 분리기: 여기서 분리 생산되는 개질가스 중  $H_2$  유량 값을 앞서 (1)에서의  $H_2$ 의 목표 값 ( $=27 \text{ Nm}^3/\text{h}$ )과 비교하여 그 차이가  $10^{-4}$  범위 내에 들지 않으면 (1)에서의 GHSV 값을 변경하여 계산을 반복한다. 이와 같은 계산은 Matlab의 fminsearch.m을 이용 수행하였다.
- 15) 이와 같은 개질공정의 수소 생산효율은 생산된  $H_2$ 와 공정에 사용된 천연가스의 저위발열량 ( $H_{LHV}$ ) 값을 사용하여 다음과 같은 식으로 계산하였다.

$$\eta = \frac{N_{H_2} H_{LHV, H_2}}{(N_{NGB} + N_{NGR}) H_{LHV, NG}} \quad (14)$$

## 4. 결과 및 고찰

### 4.1 S/C ratio의 영향

Fig. 1의 공정도에서 최종 단계인 기-액 분리를 통해 생산되는 PRG에서 수소의 목표 생산량이  $27 \text{ Nm}^3/\text{h}$ 일 때, 개질 반응물인 천연가스와 수증기의 S/C ratio 변화에 따른 공정의 수소 생산효율의 변화에 대한 모사결과는 Fig. 2에 보인 바와 같다. 개질공정의 수소 생산효율은 S/C ratio=3에서 80.1%로 최대가 된다. Fig. 3은 S/C ratio의 증가에 따른 NGB, NGR 및 WR의 공급속도 변화를 S/C ratio=3일 때의 각각의 값에 대해 상대적으로 나타낸 것이다. S/C ratio가 증가됨에 따라 reformer로의 WR 공급속도는 크게 증가되며, 이에 따라  $T_{SR}$ 을  $700^\circ\text{C}$ 로 유지하기 위한 NGB의 공급속도도 증가되는 반면, NGR의 공급속도는 약간 감소하는 경향을 보이고 있다. 결국 S/C ratio가 3 이상 증가함에 따라 공정에 공급되는 천연가스 전체량이 증가됨으로써 Fig. 2에 보인 바와 같이 수소 생산효율은 감소하게 된다.

개질 반응에서 S/C ratio가 증가되면 반응 (1) 및 반응 (3)에서의 반응평형은 메탄의 개질반응 및 CO 수성가스 전이반응을 촉진하는 방향으로 진행되므로 메탄의 전환율 및 수소 수율은 증가된다. 때문에, NGR의 공급속도가 감소하더라도 목

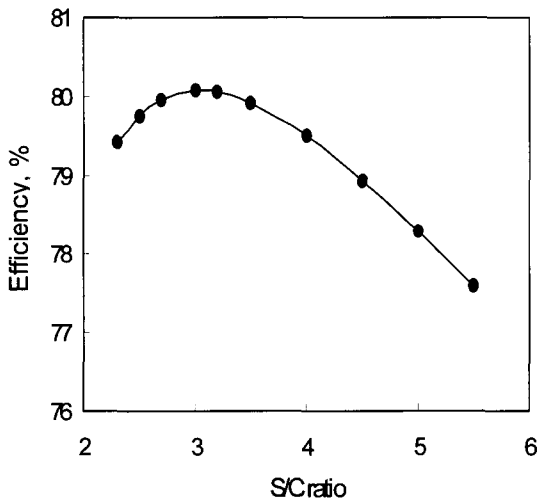


Fig. 2 Effect of the reforming feed S/C ratio on the  $\text{H}_2$  production efficiency( $T_{\text{FB}}=220^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{FB}}=550^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{MB}}=40^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{LB}}=575^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{V}}=150^\circ\text{C}$ )

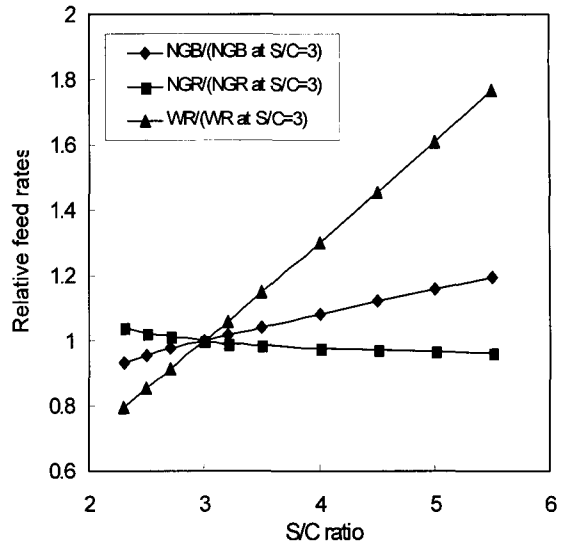


Fig. 3 Variation in the relative feed rates of NGB, NGR and WR with increasing S/C ratio to those at S/C=3( $T_{\text{FB}}=220^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{FB}}=550^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{MB}}=40^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{LB}}=575^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{V}}=150^\circ\text{C}$ )

표 수소 생산량은  $27 \text{ Nm}^3/\text{h}$ 로 유지될 수 있다. S/C ratio 3 미만인 경우에는 개질반응에서의 메탄의 전환율이 상대적으로 낮아지게 되므로 목표 수소 생산량을 맞추기 위해서는 비교적 많은 량의

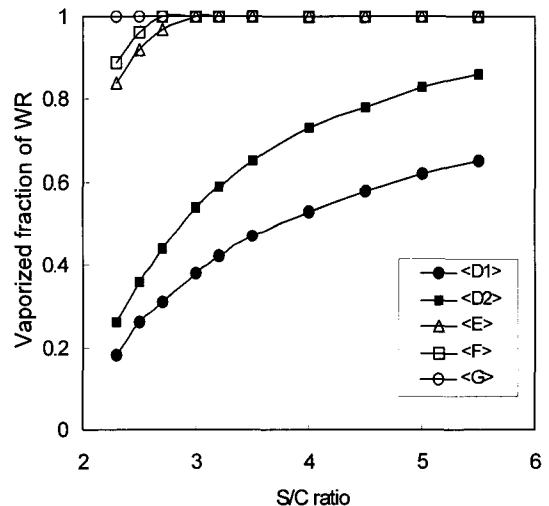


Fig. 4 Effect of the reforming feed S/C ratio on the vaporized fraction of WR at various process locations( $T_{\text{FB}}=220^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{FB}}=550^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{MB}}=40^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{LB}}=575^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{V}}=150^\circ\text{C}$ )

NGR이 공급이 필요하고, 따라서 수소 생산효율은 낮아진다. 그러므로 수소 생산효율 측면에서 본 개질공정에서의 개질반응물의 최적 S/C ratio 값은 3으로 볼 수 있다.

Fig. 4는 S/C ratio 증가에 따른 Fig. 1의 각 공정 지점에서의 개질반응에 공급된 WR의 수증기화 분율을 나타낸 것이다. S/C ratio가 높을수록 각 지점에서의 WR의 수증기화 분율이 더 클 수 있다. 개질공정의 조업 안정성 측면에서 고려할 때, 수증기와 천연가스가 잘 혼합되어 reformer로 유입되는 것이 중요하며, 이를 위해서는 적어도 HRSG를 통과한 <E>지점에서는 WR 모두가 완전히 수증기화 되어야 할 필요가 있다. 본 모사의 조건에서 Fig. 4에 보인 바와 같이 S/C ratio 3 미만에서는 <E>지점은 물론이고 mixer를 통과한 <F>지점에서도 WR의 완전한 수증기화가 일어나지 않으며, S/C ratio 3 이상이 되어야만 <E>지점에서의 WR의 완전한 수증기화가 일어남을 알 수 있다. 이와 같이 S/C ratio가 증가함에 따라 공정 흐름의 앞쪽에서 WR의 수증기화 분율이 더 높게 나타나는 이유는 S/C ratio가 클수록 개질가스를

구성하는 물질 가운데 비열 값이 가장 큰 수증기의 조성이 증가됨으로써 개질가스의 전체적인 보유 열량이 높아지며, 공정에 유입되는 WR은 cooler나 HEX2에서 이를 열원으로 열교환 되기 때문이다. 그러나, S/C ratio가 증가되면 수소 생산효율이 감소하므로 S/C ratio 3을 크게 초과하는 것은 바람직하지 않다.

Fig. 5는 S/C ratio 증가에 따른 공정상의 지점 <E>, <F>, <G>, <J> 및 <L>에서의 공정 유체의 온도 변화를 나타낸 것이다. S/C ratio가 증가할수록 각 지점에서의 온도는 높게 나타나고 있다.  $T_{<E>}$ 의 경우, S/C ratio 3에서 145°C로서 HRSG를 통과한 WR의 완전한 수증기화가 가능함을 의미하며, mixer에서 NGR과 혼합된 후 개질반응물의 온도  $T_{<F>}$ 는 167°C가 된다. S/C ratio가 2.7 정도만 되더라도 <E>지점에서의 WR은 완전한 증기화가 이루어지지 않은 100°C의 포화증기 그대로이며, 따라서 S/C ratio가 공정 조업의 안정성 측면에서도 중요한 변수임을 알 수 있다.  $T_{<G>}$ 는 HEX1에서  $T_{<H>}=550^\circ\text{C}$ 로 reformer로부터 유출되는 개질가스와의 열교환을 통해 reformer로 유입

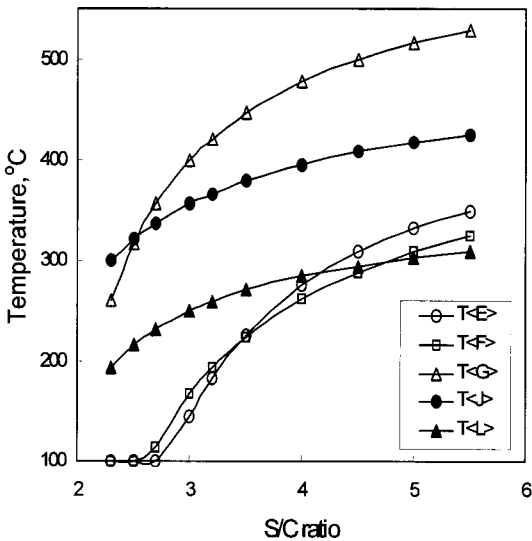


Fig. 5 Effect of the reforming feed S/C ratio on the temperatures of process streams at typical locations( $T_{<E>}=220^\circ\text{C}$ ,  $T_{<F>}=550^\circ\text{C}$ ,  $T_{<G>}=40^\circ\text{C}$ ,  $T_{<J>}=575^\circ\text{C}$ ,  $T_{<L>}=150^\circ\text{C}$ )

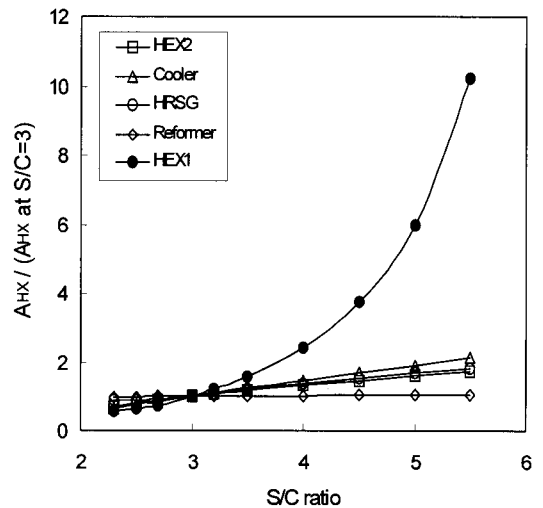


Fig. 6 Variation in the required transfer areas of process heat exchangers with increasing S/C ratio relative to those at S/C=3( $T_{<E>}=220^\circ\text{C}$ ,  $T_{<F>}=550^\circ\text{C}$ ,  $T_{<G>}=40^\circ\text{C}$ ,  $T_{<J>}=575^\circ\text{C}$ ,  $T_{<L>}=150^\circ\text{C}$ )



되는 개질반응물의 온도이며, S/C=3에서 400°C이다.  $T_{<D>}$  및  $T_{<U>}$ 은 입구 온도가 각각 350°C 및 200°C로 설정된 HTS와 LTS에서의 CO 수성가스 전이반응을 거친 후 유출된 개질가스의 온도로서 S/C ratio가 클수록 발열반응인 전이반응의 반응량이 증가되므로 유체 온도가 높아진다.

Fig. 6은 내부에서의 열교환 기능이 있는 reformer를 포함하여 공정을 구성하는 각 열교환기에서의 요구 전열면적을 식 (10)에 따라 산출하고, S/C=3일 때의 각각의 전열면적으로 나눈 상대값을 S/C ratio의 증가에 따라 나타낸 것이다. S/C ratio의 증가에 따라 cooler, HEX1, HEX2 및 HRSG에서의 열교환량 부하가 증가됨으로써 요구 전열면적도 증가됨을 알 수 있으며, reformer 내부에서의 요구 전열면적은 별로 변화되지 않는 것으로 나타나고 있다. 이 가운데 특히 HEX1에서의 요구 전열면적은 크게 증가되고 있는데, 이것은 Fig. 5에 보인 바와 같이 S/C ratio의 증가에 따라  $T_{<G>}$ 가 상승함으로써  $T_{<H>}$ (=550°C)와의 온도차가 감소되어 식 (11)에서의  $\Delta T_{lm}$  값이 크게 감소하기

때문이다. Cooler와 HEX2에서는 S/C ratio의 증가에 따라  $\Delta T_{lm}$  값이 증가되지만, 교환열량의 증가가 더욱 크게 나타나므로 결과적으로 요구 전열면적이 증가되며, cooler에서의 요구 전열면적 증가율이 HEX2에 비해 더욱 크게 나타나고 있다.

#### 4.2 $T_{<U>}$ , $T_{<B>}$ 및 $T_{<H>}$ 설정값의 영향

$T_{<U>}$ ,  $T_{<B>}$  및  $T_{<H>}$  설정값은 공정의 수소 생산효율에 미치는 직접적인 영향은 없으나, 공정 운전의 안정성 및 열교환 장치의 크기에 영향을 미친다. 먼저, reformer로부터 유출되는 연소배가스 CFG의 설정 온도 값인  $T_{<U>}$ 는 HRSG에서 WR의 수증기화에 직접 간여하므로 개질공정의 안정적 운전을 위해서는 적절한 값이 설정되어야 한다. Fig. 7은  $T_{<U>}$  설정값이 <E>와 <F>지점에서의 WR 및 개질반응물의 온도에 미치는 영향을, Fig. 8은 reformer, HEX1 및 HRSG에서의 상대적인 요구 전열면적에 미치는 영향을 나타낸 것이다. Fig. 7에 나타낸 바와 같이 설정온도가 550°C일 때,  $T_{<E>}$ 는 105°C이며, 이 온도 이하의 설정 온도에서

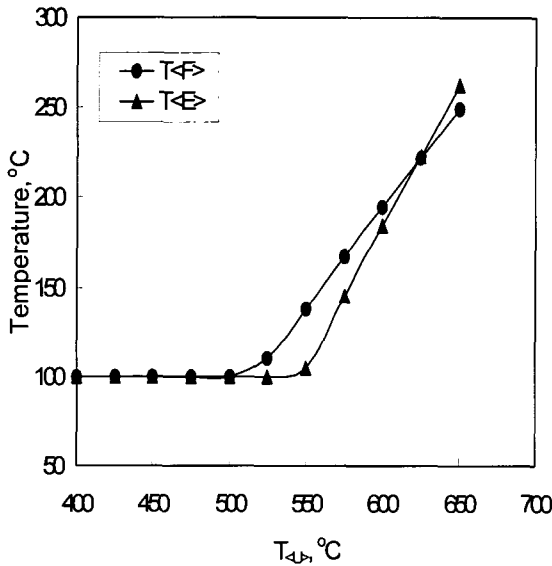


Fig. 7 Effect of the set-point value of  $T_{<U>}$  on  $T_{<E>}$  and  $T_{<F>}$  (S/C=3,  $T_{<B>}=220^\circ\text{C}$ ,  $T_{<H>}=550^\circ\text{C}$ ,  $T_{<M>}=40^\circ\text{C}$ ,  $T_{<V>}=150^\circ\text{C}$ )

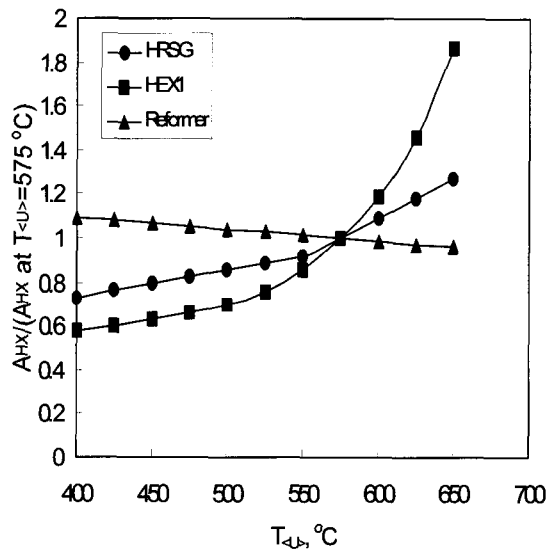


Fig. 8 Variation in the required transfer areas of HRSG, HEX1 and reformer with increasing set-point value of  $T_{<U>}$  relative to those at  $T_{<U>}=575^\circ\text{C}$  (S/C ratio=3,  $T_{<B>}=220^\circ\text{C}$ ,  $T_{<H>}=550^\circ\text{C}$ ,  $T_{<M>}=40^\circ\text{C}$ ,  $T_{<V>}=150^\circ\text{C}$ )

는 HRSG를 통과한 WR의 완전한 수증기화가 보장되기 어렵다. 설정온도 575°C에서  $T_{<E>}$  및  $T_{<F>}$ 는 각각 145°C 및 167°C가 되며, 따라서  $T_{<U>}$ 는 최소한 575°C 이상으로 설정되어야 함을 알 수 있다. 그러나 Fig. 8에 보인 바와 같이  $T_{<U>}$  설정값을 너무 높게 올리는 것은 HEX1 및 HRSG에서의 요구 전열면적을 증가시키게 된다. HEX1에서는  $T_{<U>}$  설정값이 증가하더라도 열교환량에 변화가 없으나, Fig. 7에 보인 바와 같이  $T_{<F>}$ 의 상승으로 인해  $\Delta T_{lm}$  값이 감소되어 감으로써 요구 전열면적은 증가하게 된다.  $T_{<U>}$  설정값 증가에 따른 HRSG에서의 요구 전열면적의 증가는 열교환량의 증가에 따른 것이다.  $T_{<U>}$  설정값이 높아질수록 reformer 내부에서의 열교환량이 감소되므로 요구 전열면적도 감소된다.

HEX2에서 온도  $T_{<J>}$ 로 유입된 개질가스는 NGR 및 WR과의 순차적인 열교환을 통해 LTS 유입을 위한 설정온도  $T_{<K>}=200^\circ\text{C}$ 로 유출되어야 한다. 따라서 열교환이 먼저 이루어지는 NGR의 HEX2 유출 온도  $T_{<B>}$ 의 설정값에 따라 HEX2 및

HRSG에서의 WR의 수증기화 분율 및 유출 온도가 변화되며, 요구 전열면적 또한 달라진다. Fig. 9는  $T_{<B>}$  설정값의 변화에 따른  $T_{<E>}$ 에서의 변화를 나타낸다.  $T_{<B>}$  설정값이 높을수록  $T_{<E>}$ 가 낮아지며, 이것은 WR과의 열교환량이 감소되기 때문이다.  $T_{<B>}=300^\circ\text{C}$ 인 경우  $T_{<E>}=109^\circ\text{C}$ 로서 HRSG에서의 WR의 완전한 수증기화를 위한  $T_{<B>}$  설정 최대 허용치는  $300^\circ\text{C}$ 임을 알 수 있다. Fig. 10은  $T_{<B>}$  설정값의 변화에 따른 HEX2 및 HRSG에서의 요구 전열면적을  $T_{<B>}=220^\circ\text{C}$ 인 경우를 기준하여 상대적으로 나타낸 것이다.

$T_{<B>}$  설정값이 증가됨에 따라 HEX2의 요구 전열면적은 증가하는 반면, HRSG에서의 요구 전열면적은 감소됨을 알 수 있다. HEX2에서의 전체 열교환량은 일정한 반면,  $T_{<B>}$  값의 증가에 따라  $\Delta T_{lm}$  값이 감소되어 감으로써 HEX2의 요구 전열면적은 증가된다. HRSG에서도 열교환량은  $T_{<B>}$  설정값의 변화와는 관계없이 일정하지만, Fig. 9에 보인 바와 같이  $T_{<B>}$  설정값 증가에 따라  $T_{<E>}$ 가 감소하고, 이로 인해  $\Delta T_{lm}$  값이 증가됨으로써 요구

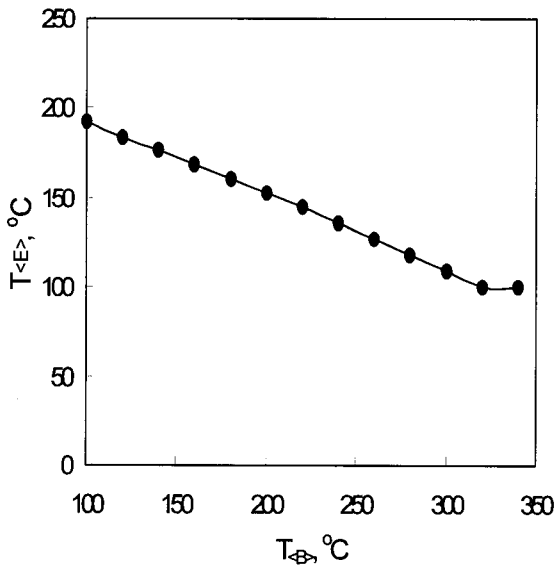


Fig. 9 Effect of the set-point value of  $T_{<B>}$  on  $T_{<E>}$  ( $S/C=3$ ,  $T_{<H>}=550^\circ\text{C}$ ,  $T_{<M>}=40^\circ\text{C}$ ,  $T_{<U>}=575^\circ\text{C}$ ,  $T_{<V>}=150^\circ\text{C}$ )

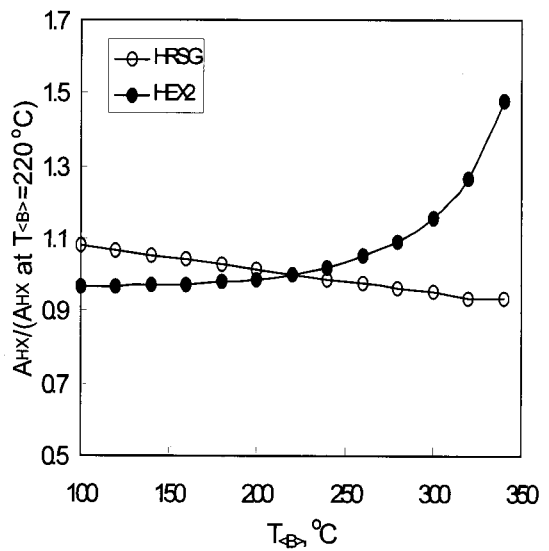


Fig. 10 Variation in the required transfer areas of HRSG and HEX2 with increasing set-point value of  $T_{<B>}$  relative to those at  $T_{<B>}=220^\circ\text{C}$  ( $S/C$  ratio=3,  $T_{<H>}=550^\circ\text{C}$ ,  $T_{<M>}=40^\circ\text{C}$ ,  $T_{<U>}=575^\circ\text{C}$ ,  $T_{<V>}=150^\circ\text{C}$ )

전열면적은 감소된다. 본 모사 조건에서 HEX2 및 HRSG를 합한 전체 요구 전열면적이 최소화되는 지점은 Fig. 10에서 두 선이 교차하는 점,  $T_{<B>}=220^{\circ}\text{C}$ 이다. 따라서  $220^{\circ}\text{C}$ 가  $T_{<B>}$ 의 최적 설정값임을 알 수 있다.

Fig. 11은 reformer로부터 유출되는 개질가스의 온도  $T_{<H>}$ 의 설정값 변화에 따른 reformer 유입 개질반응물의 온도  $T_{<G>}$ 의 변화를 나타낸 것이다.  $T_{<H>}$  증가에 따라  $T_{<G>}$ 는 선형 비례하여 증가함을 알 수 있다. Reformer 내에서 교환되는 전체 열량은 개질반응물의 개질반응에 필요한 열량( $\Delta H_{r,SR}$ )과 식 (13)에서와 같이 온도  $T_{<G>}$ 로 유입된 개질반응물이  $T_{SR}$ 까지 가열되는 데 소요된 열량을 합한 것이다. 본 모사 조건하에서  $\Delta H_{r,SR}$ 은  $T_{<H>}$  설정값의 변화와는 무관하므로  $17.78 \text{ kJ/s}$ 의 일정한 값으로 계산되었으나, 개질반응물의 가열에 소요된 열량은  $T_{<H>}$  값이  $400^{\circ}\text{C}$ 로부터  $650^{\circ}\text{C}$ 까지 증가되는 경우,  $11.84 \text{ kJ/s}$ 로부터 선형적으로 감소하여  $7.66 \text{ kJ/s}$ 로 계산되었다. 같은 경우, HEX1에서의 열교환량은  $0.81 \text{ kJ/s}$ 로부터  $4.99 \text{ kJ/s}$

로 선형 증가하였다. 결국, 이 경우 reformer와 HEX1을 통하여 개질반응물의 가열에 소요된 총 열량은  $T_{<H>}$  설정값과는 관계없이 두 장치에서의 열교환량을 더한 값으로  $12.65 \text{ kJ/s}$  일정한 값을 알 수 있다. 따라서  $T_{<H>}$  설정값은 개질반응물의 가열에 소요되는 열교환량 부하를 reformer와 HEX1 사이에서 상대적으로 조절할 수 있는 공정 변수로 볼 수 있다. 즉,  $T_{<H>}$  설정값을 높이면 개질반응물 가열을 위한 HEX1에서의 열교환 부하는 증가하는 대신 reformer에서의 부하는 감소된다. Fig. 12는  $T_{<H>}$  설정값의 변화에 따른 reformer 및 HEX1에서의 요구 전열면적을  $T_{<H>}=550^{\circ}\text{C}$ 인 경우를 기준으로 하여 상대적으로 나타낸 것이다. Fig. 12의 reformer의 경우, 열교환량은  $\Delta H_{r,SR}$ 과 개질반응물의 가열에 소요된 열량을 합하여 계산하였다.  $T_{<H>}$  설정값의 증가에 따라 HEX1에서의 요구 전열면적은 크게 증가되지만, reformer에서의 전열면적은 상대적으로 적은 감소를 보인다. 이것은 reformer에서 고정값으로 주어지는  $\Delta H_{r,SR}$ 이 개질반응물의 가열에 소요되는 열교환량보다 더

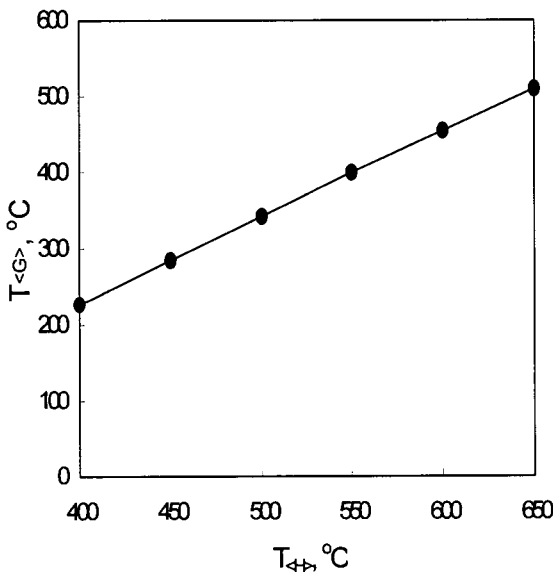


Fig. 11 Effect of the set-point value of  $T_{<H>}$  on  $T_{<G>}$  ( $S/C=3$ ,  $T_{<B>}=220^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{<M>}=40^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{<U>}=575^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{<V>}=150^{\circ}\text{C}$ )

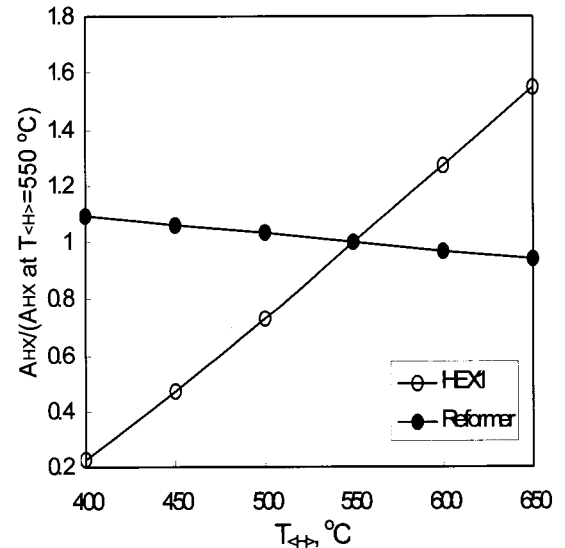


Fig. 12 Variation in the required transfer areas of HEX1 and reformer with increasing set-point value of  $T_{<H>}$  relative to those at  $T_{<H>}=550^{\circ}\text{C}$  ( $S/C=3$ ,  $T_{<B>}=220^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{<M>}=40^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{<U>}=575^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{<V>}=150^{\circ}\text{C}$ )

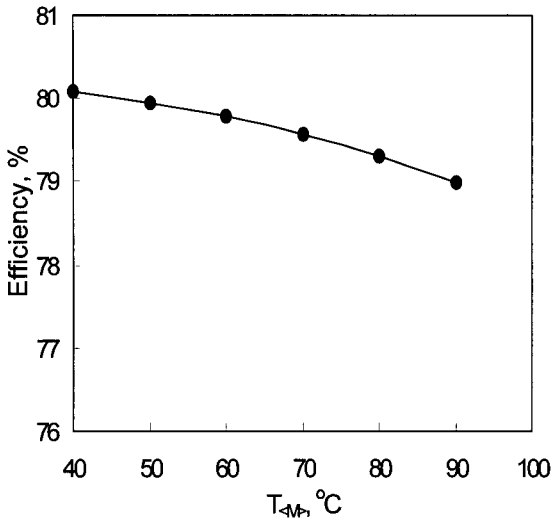


Fig. 13 Effect of the set-point value of  $T_{<M>}$  on the  $H_2$  production efficiency(S/C ratio=3,  $T_{<B>}=220^\circ C$ ,  $T_{<H>}=55^\circ C$ ,  $T_{<U>}=575^\circ C$ ,  $T_{<V>}=150^\circ C$ )

큰 값이기 때문이다.

Reformer의 높은 열교환 부하량을 줄이기 위해  $T_{<H>}$ 를 비교적 높게 설정할 필요가 있으나, 너무

높게 설정되면 HEX1의 크기가 증가되어야 함을 알 수 있다.

### 4.3 $T_{<M>}$ 및 $T_{<V>}$ 설정값의 영향

$T_{<M>}$  및  $T_{<V>}$ 는 각각 cooler와 HRSG에서 WR의 가열 및 수증기화 잠열을 제공하면서 개질공정 외부로 유출되는 개질가스 및 CFG의 설정 온도 값이다. 이들 설정 온도 값이 낮아질수록 개질가스 및 CFG로부터 회수되는 열량은 증가하게 되므로 개질공정의 열효율은 향상되는 반면, cooler와 HRSG에서 요구되는 전열면적은 증가하게 된다.  $T_{<M>}$  설정값을  $40^\circ C$ 로부터  $90^\circ C$ 까지 증가시키는 경우 공정의 수소 생산효율 변화는 Fig. 13에 나타내었으며, cooler와 HEX1에서의 상대적인 요구 전열면적의 변화는 Fig. 14에 나타낸 바와 같다. Fig. 13에 보인 바와 같이  $T_{<M>}$  설정값 변화에 따른 수소 생산효율의 변화는 80.1%로부터 약 79%까지 비교적 소폭의 감소로 나타나며, 따라서 이 온도 범위에서  $T_{<M>}$  설정값이 공정의 수소 생산효율에 미치는 영향은 그다지 크지 않음을 알 수 있다. 그

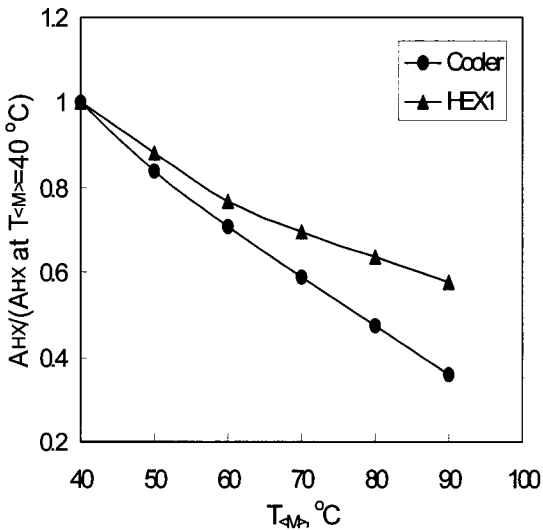


Fig. 14 Variation in the required transfer areas of cooler and HEX1 with increasing set-point value of  $T_{<M>}$  relative to those at  $T_{<M>}=40^\circ C$ (S/C ratio=3,  $T_{<B>}=220^\circ C$ ,  $T_{<H>}=550^\circ C$ ,  $T_{<U>}=575^\circ C$ ,  $T_{<V>}=150^\circ C$ )

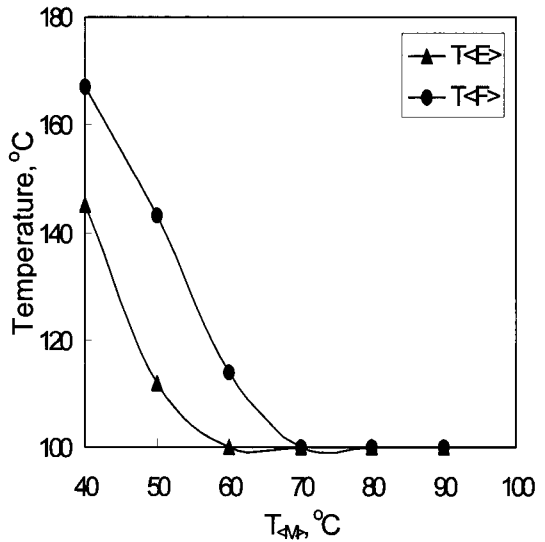


Fig. 15 Effect of the set-point value of  $T_{<M>}$  on  $T_{<E>}$  and  $T_{<F>}$ (S/C=3,  $T_{<B>}=220^\circ C$ ,  $T_{<H>}=550^\circ C$ ,  $T_{<U>}=575^\circ C$ ,  $T_{<V>}=150^\circ C$ )

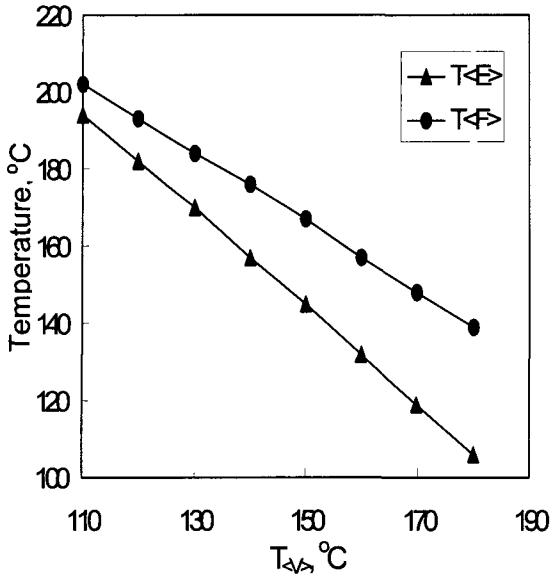


Fig. 16 Effect of the set-point value of  $T_{<v>}$  on  $T_{<e>}$  and  $T_{<f>}$  ( $S/C=3$ ,  $T_{<e>}=220^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{<f>}=550^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{<w>}=220^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{<v>}=575^{\circ}\text{C}$ )

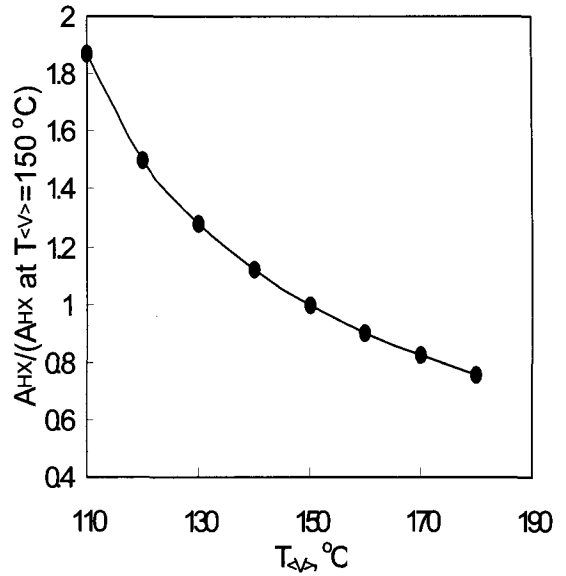


Fig. 17 Variation in the required transfer area of HRSG with increasing set-point value of  $T_{<v>}$  relative to those at  $T_{<v>}=150^{\circ}\text{C}$  ( $S/C=3$ ,  $T_{<e>}=220^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{<f>}=550^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{<w>}=220^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{<v>}=575^{\circ}\text{C}$ )

러나, Fig. 14에 보인 바와 같이  $T_{<M>}$ 의 증가에 따른 cooler에서의 요구 전열면적은 상대적으로 크게 감소하고 있으며, 이것은 cooler에서의 열교환량 부하가 감소됨과 동시에  $\Delta T_{lm}$  값이 증가됨에 기인한다. 한편, HEX1에서의 요구 전열면적의 감소는 Fig. 15에 나타난 바와 같이  $T_{<M>}$  설정값의 증가에 따라 HEX1에 유입되는 개질반응물의 온도  $T_{<F>}$ 가 감소됨으로써  $\Delta T_{lm}$  값이 증가됨에 기인한 것이며, HEX1에서의 열교환 부하량에는 변함이 없다. 이와 같이  $T_{<M>}$  설정값을 높이는 것은 cooler 및 HEX1에서의 요구 전열면적 감소라는 긍정적인 효과가 있으나, Fig. 15에 보인 바와 같이 HRSG를 통과한 WR의 수증기화 분율 및 수증기 온도에 심각한 영향을 미칠 수 있다. 본 모사 조건하에서  $T_{<M>}$ 이  $60^{\circ}\text{C}$  이상의 온도로 설정된다면,  $T_{<E>}$ 는  $100^{\circ}\text{C}$ 가 되며, 이때 WR은 포화증기 상태에 머물러 있게 되므로 mixer에서의 NGR과 수증기와의 혼합이 효과적이지 않을 수 있으며, 공정의 조업 안정성은 떨어진다. 따라서 공정의 조업 안정성을 최우선으로 둔다면  $T_{<M>}$  설정온도는  $6$

$0^{\circ}\text{C}$  이하로 두어야 할 것이며, 불가피한 경우 Fig. 7에서 보인 바와 같이  $T_{<U>}$  설정온도를 더욱 증가시키는 것이 권고된다.

Fig. 16은 HRSG를 통과하여 공정 외부로 유출되는 CFG의  $T_{<V>}$  설정값 변화에 따른  $T_{<E>}$  및  $T_{<F>}$ 의 변화를 나타낸다.  $T_{<V>}$ 를 매우 높게  $180^{\circ}\text{C}$ 로 설정한다 하더라도  $T_{<E>}$ 는  $106^{\circ}\text{C}$ 로서 WR의 완전한 수증기화에 큰 문제는 없다. CFG로부터 가능한 많은 열을 회수하기 위해  $T_{<V>}$  설정값을 낮추는 것은 Fig. 17에 보인 바와 같이 HRSG의 요구 전열면적의 증가가 필요하며, 설정온도  $130^{\circ}\text{C}$  이하에서는  $\Delta T_{lm}$  값이 크게 감소하게 됨으로써 더욱 큰 전열면적이 요구된다. 한편,  $T_{<V>}$ 를  $110^{\circ}\text{C}$ 로부터  $180^{\circ}\text{C}$ 까지 변화시킬 때, 수소 생산효율의 변화는  $80.3\%$ 로부터  $79.9\%$ 의 변화에 불과하며, 따라서 그 영향이  $T_{<M>}$ 의 경우보다 더 적게 나타났다.

## 5. 결 론

소규모 수소 스테이션에 적용 가능한 천연가스 수증기 개질공정에 대한 수치모사를 수행하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 개질반응물의 S/C ratio는 공정의 수소 생산효율 및 공정 운전의 안정성에 가장 큰 영향을 미치는 조업변수로 파악되었으며, 공정의 수소 생산효율이 최대화되고 조업 안정성이 확보되는 최적 S/C ratio는 3이다. 이때 개질공정 출구기준으로 수소 27 Nm<sup>3</sup>/h 생산에 필요한 개질반응물로서 NGR 및 WR의 최적 공급속도는 각각 6.47 Nm<sup>3</sup>/h 및 17.72 kg/h이며, burner에의 NGB 최적 공급속도는 2.86 Nm<sup>3</sup>/h이다.
- 2) T<sub><U></sub>, T<sub><B></sub> 및 T<sub><H></sub> 설정값은 개질공정의 수소 생산효율에 직접적인 영향을 미치지 않으나, 공정 운전의 안정성에서는 중요한 변수이다. T<sub><U></sub> 설정값은 HRSG에서 WR의 완전한 수증기화를 기하면서 HRSG 및 HEX1에서의 요구 전열면적을 크게 증가시키지 않는 온도인 575°C가 적절한 것으로 판단된다. T<sub><B></sub> 설정값은 HEX2와 HRSG에서의 전체 요구 전열면적을 최소화할 수 있는 220°C가 최적이며, 개질반응물의 가열에 소요되는 열교환량 부하를 reformer와 HEX1 사이에서 상대적으로 조절할 수 있는 변수로서 T<sub><H></sub> 설정값은 550°C 정도가 적절한 것으로 판단된다.
- 3) T<sub><M></sub> 및 T<sub><V></sub> 설정값이 수소 생산효율에 미치는 영향은 S/C ratio에 비하면 매우 적은 편이며, 따라서 이들에 대한 설정값은 공정효율 측면보다는 공정의 조업 안정성 또는 요구 전열면적의 크기 측면에서 선정되어야 함을 알 수 있었다. T<sub><M></sub>의 경우 60°C 이하의 설정값이 HRSG에서의 WR의 완전한 수증기화를 위해 요구되며, T<sub><V></sub>의 경우 HRSG에서의 요구 전열면적을 줄이기 위해 130°C 이상의 설정온도가 바람직하다.

## 후 기

이 연구는 과학기술부의 지원으로 수행하는 21

세기 프론티어연구개발사업(수소에너지사업단)의 일환으로 수행되었습니다.

## 참 고 문 헌

- 1) D. K. Garman, "Fuel Cell Report to Congress", US DOE Report, ESECS EE-1973, 2002, p. 8.
- 2) J. Ogden, "Prospects for Building a Hydrogen Energy Infrastructure", chapter in Annual Review of Energy and the Environment, Vol. 24, 1999, p. 227.
- 3) C. E. Thomas, I. F. Kuhn, B. D. James, F. D. Lomax, and G. N. Baum, "Affordable hydrogen supply pathways for fuel cell vehicles", International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 23, No. 6, 1998, p. 507.
- 4) J. J. Winebrake and B. P. Creswick, "The Future of Hydrogen Fueling Systems for Transportation: An Application of Perspective-based Scenario Analysis Using the Hierarchy Process", Technological Forecasting & Social Change, Vol. 70, No. 4, 2003, p. 359.
- 5) 서동주, 서유탉, 서용석, 노현석, 윤왕래, "천연가스 수증기 개질형 중소규모 수소제조 기술", 공업화학 전망, Vol. 9, No. 4, 2006, pp. 23-27.
- 6) A. M. de Groote and G. F. Froment, "Reactor modelling and simulations in synthesis gas production", Rev. Chem. Eng., Vol. 11, No. 2, 1995, p. 145.
- 7) H. S. Fogler, "Elements of Chemical Reaction Engineering", 3rd Ed., Prentice Hall, 2001, p. 434.
- 8) C. J. Geankoplis, "Transport Processes and Unit Operations Part I", Allyn and Bacon Inc., 1978, p. 162.
- 9) M. Echigo, T. Tabata, "Simulation of the natural gas reforming process for PEFC systems", J. Chem. Eng. Japan, Vol. 37, No. 6, 2004, p. 723.