

천연가스 개질기 설계

이택홍^{1†} · 최운선²

¹호서대학교 화학공학과, ²㈜에이티유

A Design for Natural Gas Reforming Reactor

TAECKHONG LEE¹, WOONSUN CHOI²

¹Department of Chemical Engineering, Hoseo University, 165, Sechul-ri, Baebang-myun, Asan, Choongnam, 336-795, Korea

²418-15 Seongeun-ri, Wongok-myeon Anseong-si Gyeonggi-Do 456-812, Korea

Abstract >> This work is for the design study of natural gas reformer (40 m³/hr over). We used experimental kinetic data from literature. After that, we set up theoretical model based on experimental reaction kinetic data. The shape of reactor is 1.7 m long and 200 mm dia. with cylinder geometry. Volume of reactor is 53.4 liter. Average flow velocity of gases in the reactor has been determined 0.272 m/sec and residence time is 9.26 sec. Reaction temperature is 850°C, with pressure 9.3 Bar. Used natural gas volume is about 9.21 m³/hr. Produced hydrogen is 43.7 m³/hr with no change of pressure. Unreacted natural gas is 0.09 m³/hr and the amount of steam is 26.9 m³/hr. Steam to CH₄ (s/c ratio) is 2.91. Reforming reaction take place from the reactor entrance to 120 cm region of cylinder type reactor. After the entrance of reacting gases to 120 cm region, the reaction reaches equilibrium which is close to products. This study can be applicable to design various reactors. Output data is in good agreements with the data in literatures1).

Key words : Reforming(개질), Hydrogen(수소), Kinetic data(반응동력학 자료), Design tool(설계기구, Reactor(반응기), Natural gas(천연가스)

1. 서 론

최근 화석연료 사용으로 발생된 온실가스로 인해 대기온도 상승, 기후 변화 등 지구 온난화 피해가 발생함에 따라 이에 대응하기 위한 국제적 기후변화협약 및 교토 의정서 체결에 따라 온실 가스 감축문제가 대두 되고 있다. 또한 우리나라는 세계 에너지 10위 소비 국가이며 에너지 수요의 97%를 해외에 의

존하고 있기 때문에 매년 전체 수입액의 25%를 에너지 수입에 투자 하고 있는데 최근 몇 년간 지속된 국제 유가 상승으로 향후 10년 내 에너지 부족 국가로 추락할 우려가 있으며 이런 상황을 극복하기 위해 우리나라 뿐 만 아니라 대다수의 선진국에서도 대체 에너지에 대한 관심이 높아져 대체에너지 분야의 연구를 활발히 진행하고 있다.

이 대체에너지 중 수소는 환경오염물질을 발생시키지 않으며 에너지의 밀도가 높다는 장점이 있어 미래 에너지 자원으로 가능성이 있다. 수소를 제조하는 방법은 열화학 분해법, 전기 분해법, 고온 수증기 전기분해법, 천연가스 개질법등을 연구 개발 중 이며

[†] Corresponding author : taecklee@hoseo.edu

[접수일 : 2012.10.10 수정일 : 2012.10.25 게재확정일 : 2012.10.26]

Copyright © 2012 KHNES

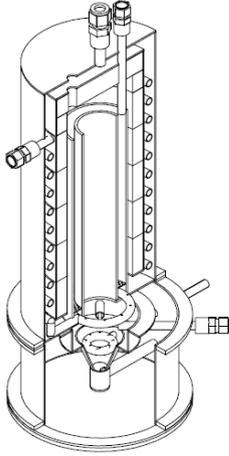


Fig. 1 The typical shape of steam reforming reactor from osuntech

이 방법들 중 가장 실용적인 방법은 천연가스와 같은 탄화수소 연료를 개질하는 방법이다. 개질기란 기존의 화석연료를 이용 개질하여 수소를 생산 하는 방법으로 현재 가장 많이 쓰이고 있으며 가장 일반적인 방법은 천연가스를 이용한 개질이다. 아래 Fig. 1은 전형적인 실린더 형태의 증기 개질 장치를 보여 준다.

LPG 를 이용한 많은 실험이 행해지고 있지만 현재 이렇다 할 상용화된 결과를 얻지 못하고 있으며 국외에서 여러 방법으로 개질하여 수입하거나 공정 후단에서 포집된 수소를 사용 하는 경우가 대부분이다. 생산된 수소는 열처리 공정 등에서 사용되었으나 현재는 수소 연료 전지 사업에 일부 쓰이고 있다.

연료전지 용 메탄 개질 시의 주요 반응은 개질반응, water gas shift(수성반응) 및, CO Clean-up(CO정화) 이다²⁾.

그전 단계의 공정으로는³⁾ 천연가스가 부취제로 황화합물인 TBM 1.1ppm 과 THT 2.7ppm이 함유되어 있어 수소화탈황(HDS)과 상온 흡착탈황으로 황화합물을 먼저 제거해야 한다. 보통 석유정제 공정에서는 HDS를 사용하고 미국 Fuel Cell Energy에서 판매하고 있는 용융탄산염 연료전지 시스템에서는 상온 흡착탈황 공정이 사용되고 있다.

이렇게 탈황된 천연가스는 개질기에서 수증기 개질 반응에 의하여 수소와 일산화탄소로 구성된 합성가스로 전환되어 수성가스 전이반응(water gas shift)을 거치게 되어 보다 농도가 높은 수소를 생산하게 된다³⁾.

현재 국내에서는 외국 업체에서 촉매와 공정을 사와서 대용량 개질기를 설치한 사례만 있을 뿐 국내 자체의 엔지니어링 설계 및 기술은 아직 연구가 진행되고 있으며 상용화를 위한 신뢰성을 갖춘 기기 개발이 아직 이루어지지 않고 있다. 최근 외국에서 수소개질장치를 포함하여 연료전지 사업이 진행 중이지만 아직까지 이렇다 할 신뢰도를 갖춘 개질기 설계기술은 미국, 일본을 제외한 나라는 가지고 있지 않다.

대표적으로 현재 Air Liquide사는 중국에 1만3,000 Nm³/h SMR(steam methane reformer-증기메탄 개질기)를 설치하여 2013년에 사용가동을 목표로 할 계획이며, 현재 Linde(린데)사는 2007년 베트남 푸미공단에 최초 진출한 이래 ASU플랜트 1기와 1,000Nm³/h급 수소개질기 1개를 보유하고 현존 베트남 최대 규모이다⁴⁾.

그 외로 국외의 Harvest Energy, Osaka Gas, Rutgers Carbonate Engineering, Mahler IGS, KIES 등의 회사가 수소스테이션용 개질기 개발에 힘쓰고 있다. 2008년에 여러 회사들의 기술개발 한 결과 가장 좋은 운전 성과를 거둔 곳은 오사카 가스였다. 현재 우리나라도 GS칼텍스를 포함한 여러 회사에서 오사카가스의 개질기를 수입하여 운전 중에 있다.

본 연구에서는 천연가스를 이용하여 수소를 생산할 수 있도록 천연 가스를 원료로 하는 개질 반응기를 설계 하였으며 실험 자료를 토대로 반응 동력학 모델을 정립하고 그 결과를 확인 하였다.

2. 연구방법

2.1 반응동력학 모델

개질반응기의 반응동력학적 모델을 정립하기 위하

Table 1 Catalyst properties

Nickel content (weight)	9.8
Sulfur (weight)	4.9
Alumina	balance
Surface area (m ² /g)	155
Pore volume (ml/g)	0.9
Size of sphere (mm)	1.75
Av. crush strength (N)	25

여 D, L, Hoang 등이 발표한 실험자료를 이용하였다⁵⁾. 사용된 촉매는 앵겔하드사에서 서 구입한 감마 알루미늄 나를 지지체로 니켈을 함침법으로 제작된 Ni-0309s 이다. 이 촉매는 제조사에 의해서 탄화수소를 개질하여 수소를 생산하기 위한 촉매이다. 이 촉매를 모델로 하여 결정된 반응동력학적인 자료를 이용하였다. 사용된 촉매의 물성은 Table 1과 같다.

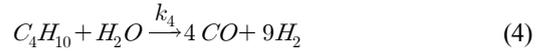
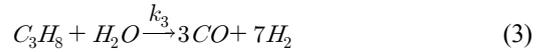
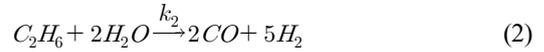
우리가 현재 고려해야 할 천연가스의 구성 가스별 표준생성열은 Table 2와 같다.

계산된 개질반응에 대한 표준 반응열은 205,800 J/gmole이다. 이 반응은 전형적인 흡열반응이다. 그러므로 Steam reforming reaction을 주어진 온도에서 반응을 개시하고 일정하기 유지시키기 위해서는 외부에서 에너지를 공급해 주어야 하며 이때 필요한 열은 Burner에서 공급하도록 한다.

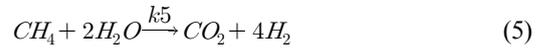
우선 Steam Reformer에서는 다음과 같은 반응이 진행된다.

**Table 2** Heat of formation of each species (unit of energy is J/gmole)

components	$\Delta H_{f,i}^0(298.15K)$
CH ₄	-74,520
C ₂ H ₆	-83,820
C ₃ H ₈	-104,680
nC ₄ H ₁₀	-125,790
H ₂ O	-241,810
CO	-110,530
CO ₂	-393,510
H ₂	0



사용된 천연가스의 성분조성은 메탄 0.913, 에탄 0.055, 프로판 0.021, 부탄성분 0.01, 질소 0.002 몰분율 기준으로 정하였다. 에탄성분, 프로판성분, 부탄성분은 메탄보다 반응이 보다 빠르게 진행하므로 일정상수를 곱하여 반응의 몰질수지를 맞추었다. 우리가 관심을 가져야 하는 반응은 반응 (1)과 여분의 이산화탄소를 생성하는 다음의 반응이다.



그러므로 본 연구에서는 반응 (1)과 반응 (5)만 주로 고려 한다. 반응식 (1)에 상응하는 속도관련 표현과 반응식 (5)에 상응하는 속도 관련 표현은 다음과 같다. 현재의 촉매는 반응의 활성화에너지를 낮추고 전환율을 높인 점을 고려하여 반응속도에서 이를 고려하여 분모항인 수소의 몰분율을 실험치보다 약 20% 정도 반응속도가 증가 하도록 보정을 하였다.

$$R_1 = \frac{k_1}{p_{H_2}^{2.6}} (p_{CH_4} p_{H_2O} - p_{H_2}^3 p_{CO} / K_1) / Q^2 \quad (6)$$

$$R_5 = \frac{k_5}{p_{H_2}^{3.7}} (p_{CH_4} p_{H_2O}^2 - p_{H_2}^4 p_{CO_2} / K_5) / Q^2 \quad (7)$$

여기서 결정된 Q는 다음과 같다

$$Q = 1 + K_{CO} p_{CO} + K_{H_2} p_{H_2} + K_{CH_4} p_{CH_4} + K_{H_2O} p_{H_2O} / p_{H_2} \quad (8)$$

대문자 K는 그 반응의 평형상수를 나타내고 소문

자 k 는 각 표현된 반응의 속도 상수이다. 소문자 p 로 표시되는 항은 각각 아래첨자가 나타내는 화학종이 반응에서 나타내는 분압이 된다. 메탄이 사라지는 속도는 식 (6)과 식 (7)의 합으로 표현된다. 속도 상수의 온도 의존성은 반응 (1)과 (5)의 경우 $\ln k = a/T + b$ 로 표현 될 수 있으며 반응 (1)의 경우 $a = -22500$, $b = -5$ 이다. 반응 (5)의 경우 $a = -27500$, $b = -1$ 이다. 사용된 반응 동력학 자료와 흡착 상수는 문헌을 참조하였다⁶⁾. 니켈 촉매 위에서 존재하는 화학종의 평형상수와 흡착엔탈피는 메탄의 경우 1.995×10^3 , -36650 이며 물의 경우 1.68×10^4 , 85770 일산화탄소의 경우 8.11×10^5 , -70230 , 수소의 경우 7.05×10^9 , -82550 이며 평형상수의 단위는 bar^{-1} , 흡착엔탈피의 단위는 J/mol 이다.

메탄의 흡착파라미터의 온도의존성은 $\ln K = a/T + b$ 로 표현할 경우 $a=5000$, $b=2.3$ 으로 하였다. 메탄보다 무거운 탄화수소류는 $a=6000$, $b=2.3$ 으로 하였다.

이 실험자료를 식 (7)과 식 (8)에 대입하여 넣고 메탄의 사라지는 속도를 알기 위하여 미분방정식을 Runge-Kutta 1/4차 법⁷⁾을 사용하여 적분하였다. 이 방법을 사용하는 이유는 적분구간이 해당 함수가 심하게 변하는 경우 해당구간을 미세하게 잘라서 수학적인 오차를 줄여 주기 때문이다. 이때 메탄의 속도는 반응기의 길이의 함수이므로 반응기의 길이별로 메탄의 사라지는 속도를 계산하여 반응기를 설계하였다.

3. 결 과

3.1 반응기의 기하학적인 모양

속도 상수 표현과 평형상수의 표현을 사용하고 속도식에 대한 적분방정식을 풀면 시간의 함수에 따른 반응속도의 변환을 계산 할수 있다. 반응기의 직경과 유속이 결정되면 반응가스의 유속을 알수 있고 유속은 다시 거리의 함수로 표현된다. 임의의 반응기의 직경과 길이를 바탕으로 하여 반응기에서 가스의 머무름 시간이 결정된다. 이렇게 하여 결정된 반응기의 모양은 길이는 1.7m 이었으며 내부직경은 200mm 로

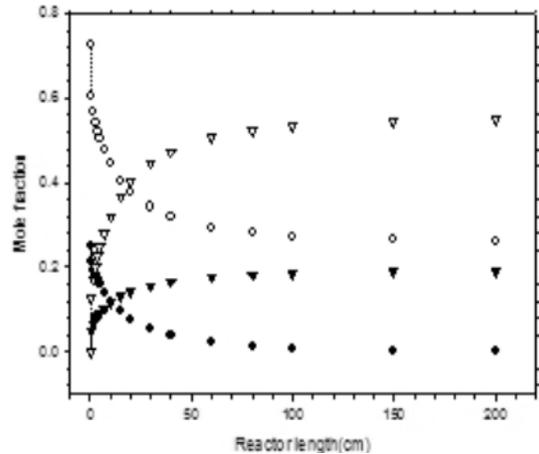


Fig. 2 Reaction profile, methane and water disappear rapidly and hydrogen and carbon monoxide appear sharply. reaction rate versus reactor length (H_2O ○, CH_4 ●, H_2 ▼, CO ▽)

결정되었다. 반응기의 내용적은 53.4리터 이다. 반응기내에 흐르는 가스의 평균속도는 반응기 입구에서 0.272m/sec, 반응기에서 각 화학종이 머무는 시간은 9.26초로 결정되었다.

사용된 반응기의 온도는 850℃, 9.3Bar, 반응기를 통과하는 천연가스의 양은 9.21m³/hr이며 생성된 수소의 양은 43.7m³/hr로 결정되었다. 반응하지 않고 남은 천연가스의 양은 0.09m³/hr, 사용된 스팀의 양은 26.9m³/hr, S/C비는 2.91이었다.

이 결과는 S. H. Chan 등이¹⁾ 발표한 결과에 의하면 반응기에서 수소가 생성되는 속도가 평형에 이르는 상대 길이 단위로 0.8정도 되는 것으로 나타났는데 이를 본 연구자료와 비교하면 반응기를 1.7m로 할 경우 본 반응기의 반응 속도와 거의 일치하는 자료를 보여 주고 있다.

Fig. 2에서 가로축은 cm 단위로 나타낸 반응기의 길이이며 세로축은 각 화학종을 몰분율로 나타낸 농도 향으로 표시 하였다.

Fig. 2는 반응기의 길이에 따른 각 화학종의 반응물의 사라지는 속도와 생성물의 생성속도를 나타내었다.

Fig. 2에서 보는 바와 같이 반응은 반응기의 입구에서부터 급격히 진행되다가 120cm에서 느려지지 시

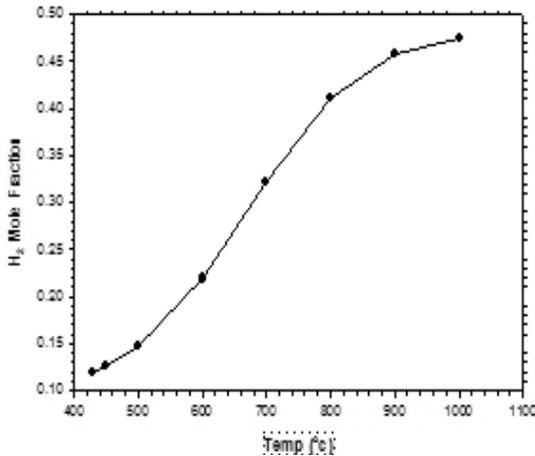


Fig. 3 Produced hydrogen mole fraction with temperature change

작하여 120cm 후에는 거의 변화를 보이지 않는다. 이때 사용된 반응기의 내경은 200mm이었다. 메탄보다 무거운 탄화수소류는 반응기 입구에서 10cm 정도 지나면 대부분 반응이 완결되기 때문에 여기에서는 표시하지 않았다.

3.2 H₂O/CH₄ FEED 비 효과

s/c 비율을 몰분율로 1.21, 1.94, 2.91, 3.9에서 메탄이 전환되고 남은 메탄의 몰분율을 구하였다. 반응하지 않고 남아 있는 메탄의 몰분율은 각각 0.036, 0.005, 0.002, 0.001로 나타났으며 s/c비율이 증가함에 따라 감소하는 경향을 보였다. 생성물의 H₂/CO 비는 2.85, 2.87, 2.89, 2.88로 s/c비율이 2.91까지는 증가하다가 줄어드는 경향을 보였다.

3.3 반응기의 온도 효과

반응기의 온도변화에 따라 생성되는 수소의 몰분율을 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3에서 가로축은 섭씨 온도로 나타낸 온도축이고 세로축은 반응에서 생성된 수소의 몰분율을 나타낸다.

Fig. 3에 나타낸바와 같이 온도가 증가 할수록 생성되는 수소의양은 점점 많아지다가 900°C 이상이

되면 생성되는 양이 둔화되기 시작한다. 일정온도이상 올라가면 제조사별 촉매의 특성에 따라 탄화가 일어나기 때문에 물리적으로 의미가 없는 온도가 되기 때문에 여기서는 1000°C 까지만 고려하였다. 촉매 성능이 현저히 개선되어 촉매의 단위 양당 반응 전환율 20% 이상 증가하더라도 반응기의 길이는 30cm 이상은 줄어들지 않는 것으로 나타났다.

4. 고찰

수소를 생산하기 위하여 개질반응기를 디자인 하였다. 반응기의 모양은 길이는 1.7m 이었으며 내부직경은 200mm로 결정되었다. 반응기의 내용적은 53.4 리터 이다. 반응기내에 흐르는 가스의 평균속도는 반응기 입구에서 0.272m/sec, 반응기에서 각 화학종이 머무는 시간은 9.26초로 결정되었다.

이는 S. H. Chan 등이¹⁾ 연구한 반응시간과 반응화학종의 반응 평균속도와 잘 일치하고 있다. 여기서 사용된 촉매의 GHSV(gas hourly space velocity)⁸⁾ 250hr⁻¹ 의값으로 표현되는데 이는 제조사에서 제시한 값의 1/10정도로 매우 적은 값으로 나타나는데 이로 말미암아 본 연구에서 제시한 디자인의 반응기를 사용했을 경우 최적의 효율을 기대할수 있다고 생각된다. 이 연구에서 메탄보다 큰 탄화수소류의 경우 반응하여 사라지는 속도를 단순하게 일정 상수(20% 증가) 함으로서 실제 실험 결과와 잘 일치 시킨 것은 미분방정식을 푸는 시간을 줄이면서 효과적으로 실제 개질기를 잘 디자인 하는 한 방법을 제시하고 있다. 이 동력학적 모델을 사용함으로써 반응기의 온도가 증가하면 지수 함수적으로 증가하는데 이는 반응기내에서 반응을 모사하는데 실 상황을 잘 설명해 주고 있다.

참고 문헌

1. S. H. Chan, D. L. Hoang, and O. L. Ding, "Transient performance of an autothermal reformer", *Int. Journal of Heat and Mass Transfer* 48, 2005, p. 4205.

2. Korean Institute of chemical engineers, reformer system and monitoring technology, 2006, pp. 4229-4284
3. Korean Institute of chemical engineers, reformer for hydrogen production, 2008, p. 1229.
4. Gas Journal, Lee sanggon, "fire safety for semiconductor gases", korean fire protection symposium and seminar, 1994, pp. 37-51.
5. D. L. Hoang, S. H. Chan, and O. L. Ding, "kinetic and modelling study of methane steam reforming over sulfide nickel catalyst on a gamma alumina support", Chemical Engineering Journal 112, 2005, pp. 1-11.
6. S. H. Chan, D. L. Hoang, and O. L. Ding, "Transient performance of an autothermal reformer", Int. Journal of Heat and Mass Transfer 48, 2005, p. 4205.
7. Ascher, Uri M.; Petzold, Linda R. 1998, Computer Methods for Ordinary Differential Equations and Differential-Algebraic Equations, Philadelphia: Society for Industrial and Applied Mathematics, ISBN 978-0-89871-412-8.
8. <http://www.wisegeek.com/what-is-space-velocity.htm>. Written by C.H. Seman (adopted with some minor modifications).
<http://www.wisegeek.com/what-is-space-velocity.htm>. Retrieved 2011-01-09.