

천연가스의 수증기 개질에서 수성가스 전환용 충전층 반응기의 전산모사

이득기[†]

광주대학교 소방행정학과

Packed Bed Reactor Simulation for the Water Gas Shift Reaction in the Steam Reforming of Natural Gas

DEUKKI LEE[†]

Dept. of Fire Safety, Gwangju University, Gwangju 503-703, Korea

Abstract >> A 1-dimensional heterogeneous reactor model with the gas-solid interfacial phase gradients was developed for the simulation of the packed bed reactor where the exothermic reversible water gas shift reaction for the natural gas steam reformed gas was proceeding in adiabatic mode. Experimental results obtained over the WGS catalyst, C18-HA, were best simulated when the frequency factor of the reaction rate constant was adjusted to a half the value reported over another WGS catalyst, EX-2248, having the same kinds of active components as the C18-HA. For the reactor of the inside diameter 158.4 mm and the bed length 650 mm, the optimum feeding temperature of the reformed gas was simulated to be 194°C, giving the lowest CO content in the product gas by 1.68 mol% on the basis of dried gas. For reactors more extended in the bed length, the possible lowest CO content in the product gas with the optimum feeding temperature of the reformed gas were suggested.

Key words : Simulation(모사), Packed bed reactor modeling(충전층 반응기 모델링), Water gas shift(수성가스 전환), Hydrogen(수소), CO(일산화탄소), Reformed gas(개질가스)

1. 서 론

수소 충전소는 연료전지 및 수소 내연기관 자동차의 상용화를 위한 하나의 기반 기술이다. 현재와 같은 초보적 단계에서는 충전소 현장에서 천연가스 수증기 개질을 통해 고순도 수소로 변환, 생산하는 시스템이 가장 유리한 기술로 보고되고 있다^{1,2)}. 이것은

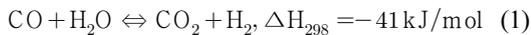
천연가스가 기존의 도시가스 파이프라인을 통해 공급이 용이하기 때문이다. 작은 부지의 수소 충전소에 설치되는 이러한 고순도 수소 제조시스템은 수소 생산의 고효율화, 장치 설치 공간의 최소화 및 운전 조건의 최적화와 안정성이 필수적으로 확보될 수 있도록 설계되어야 한다. 천연가스로부터 고순도 수소를 제조하기 위해 필요한 주요 단위공정은 크게 개질가스 생산을 위한 천연가스의 수증기 개질부, 개질가스로부터 수소 분리를 위한 압력변동흡착(Pressure swing adsorption, PSA) 장치로 구성된다³⁾. 천연가스

[†]Corresponding author : dklee@gwangju.ac.kr

Received : 2016.8.25 in revised form : 2016.9.18 Accepted : 2016.10.30

Copyright © 2016 KHNES

수증기 개질부는 개질 반응기(reformer) 및 수성가스 전환 반응기(water gas shift reactor, WGSR)로 구성된다. Reformer로부터 유출된 개질가스에는 H_2 , H_2O , CO_2 및 미 반응 CH_4 와 함께 7~10% 정도의 CO 가 들어 있다. 이러한 개질가스의 CO 함량을 낮추는 동시에 수소 함량을 더욱 높이기 위해 개질가스는 다음 식 (1)과 같이 주어지는 발열 가역반응인 수성가스 전환반응(WGS)을 거치게 되며, 이후 PSA 장치를 이용하여 99.99% 이상의 고순도 수소로 정제된다.



일반적으로 WGSR은 단열 반응기 형식으로 운전되며, 이 경우 개질가스가 WGSR의 촉매 충전층을 통과하면서 발열반응인 WGS 반응이 일어나면서 반응기 축 방향으로 온도상승이 있게 된다. WGSR 출구에서 개질가스 중 CO 의 평형농도 값을 낮추기 위해서는 가능한 한 반응기 하단에서의 반응온도를 낮추어야 하는 열역학적 측면과 함께, 이와는 반대로 반응속도를 높여서 WGSR의 부피를 줄이기 위해서는 반응온도를 높여야 하는 반응속도론적 측면이 있으며, WGSR의 설계시 이들을 모두 고려하여야 한다. 개질가스 중 CO 의 함량을 원하는 정도로 낮추기 위한 것이 WGS 반응의 일차적인 목적이므로 이를 위해 WGSR 출구쪽 하단부에서의 반응온도가 일정치 이하로 유지되도록 제한하는 것이 우선 고려하여야 할 사항이다. 이와 같이 WGSR 출구에서의 온도를 낮게 제한하는 것이 필수적이므로 단열 WGSR에서의 전반적인 촉매반응속도는 느릴 수밖에 없다. 따라서 천연가스 개질부에서 저온의 WGSR은 촉매반응속도가 빠른 고온의 reformer에 비해 훨씬 큰 부피를 가지게 된다⁴⁾. 한국에너지기술연구원(KIER)의 보고서⁵⁾에 의하면 최종적으로 $20 \text{ Nm}^3/\text{h}$ 의 충전소용 고순도 수소생산을 목적으로 천연가스 개질부에서 채택된 WGSR은 Low Temperature WGSR (LT-WGSR)

방식이며, reformer로부터 유출된 개질가스는 LT-WGSR을 통해 CO 농도가 건조기준 1.7% 이하로 낮추어진 다음 PSA로 유입되는 공정으로 구성되어 있다.

본 논문에서는 이러한 KIER의 연구보고서의 실험 결과에 근거하여 reformer로부터 유출된 개질가스를 LT-WGS 반응으로 처리하는 데 있어서 단열방식의 촉매충진 관형 WGSR의 거동을 해석하고자 수치모사를 수행하였다. 이를 통해 WGSR 부피에 따른 개질가스의 최적 유입온도, 최저 CO 농도 등 주요 반응기 설계인자를 도출, 검토하고자 하였다.

2. 전산 모델

2.1 모델의 가정

LT-WGSR에 대한 수치모사를 위해 기상과 촉매 사이에 물질 및 열 전달저항이 존재하는 1차원 비균일 반응기 모델(1-dimensional heterogeneous model with interfacial gradients)을 도입하였다. 관형 반응기에는 KIER의 실험에서 사용된 Sud-Chemie 사의 C18-HA 촉매를 충전한 것으로 가정하였으며, 수학적 모델 전개를 위해 사용된 나머지 가정은 다음과 같다:

- LT-WGSR에 유입되는 개질가스는 천연가스의 수증기 개질에 의한 reformer 유출물이다.
- 반응은 정상상태 조건에서 수행된다.
- 반응 축방향의 분산 효과는 무시한다.
- 기상은 이상기체조건에 지배된다;
- 기상과 촉매입자 표면 사이의 물질전달 및 열전달 저항이 존재한다.

2.2 반응속도식

에너지기술연구원 실험에서 사용된 Sud-Chemie 사의 C18-HA는 $CuO/ZnO/A_2O_3$ 로서 LT-WGS용 촉매이다⁵⁾. C18-HA와 같은 촉매 활성성분의 촉매(EX-2248,

Sud-Chemie)를 사용한 LT-WGS 반응에 대해 Choi & Stenger⁶⁾은 다음과 같은 반응속도식을 제시하였다:

$$r_{CO} = k_{WGS} \left(C_{CO} C_{H_2O} - \frac{C_{H_2} C_{CO_2}}{K_e} \right) \quad (2)$$

여기서, r_{CO} [mol/(kg_{cat} s)]는 CO의 반응속도, C_j ($j = CO, H_2O, H_2, CO_2$)는 기상 성분의 농도 [mol/m³]이며, k_{WGS} [mol/(kg_{cat} s atm²)]는 반응속도상수 및 K_e 는 반응평형상수로서 각각 다음과 같다:

$$k_{WGS} = 8.22 \times 10^4 (RT_s)^2 \exp\left(\frac{-47400}{RT_s}\right) \quad (3)$$

$$K_e = \exp\left(\frac{4777.8}{T_s - 4.33}\right) \quad (4)$$

여기서, R 은 기체상수 [0.082 × 10⁻³ m³ atm/(mol K)], T_s 는 촉매온도 [K]이다.

2.3 기상 지배방정식

관형 반응기의 입구로부터의 축방향 거리 z [m]에서 기상 반응물 j 의 수지식은 다음과 같다:

$$u_g \frac{dC_j}{dz} = k_{f,j} A_p (1 - \varepsilon_b) (C_j - C_{j,ss}) \quad (5)$$

여기서, u_g = gas superficial velocity [m/s], $k_{f,j}$ 는 기체 j 의 gas-solid interfacial mass transfer coefficient [m/s], A_p 는 충전 촉매 pellet 하나에 있어서 그 부피에 대한 외표면적의 비 [m²/m³], ε_b 는 촉매 충전층의 void fraction [m³_{void}/m³_{bed}], C_j 는 기체상 성분 j 농도 [mol/m³], $C_{j,ss}$ 는 촉매 표면에서의 기체 성분 j 농도 [mol/m³]이다.

관형 반응기에 있어서 기상 열수지식은 다음과 같다:

$$u_g \rho_g c_{pg} \frac{dT_g}{dz} = h_f A_p (1 - \varepsilon_b) (T_{ss} - T_g) \quad (6)$$

여기서 ρ_g 는 기상 성분의 평균밀도 [kg/m³], c_{pg} 는 기상 성분의 평균비열 [kJ/(kg K)], T_g 는 기체 온도 [K], h_f 는 gas-solid interfacial heat transfer coefficient [kJ/(m² s K)], T_{ss} 는 촉매의 표면온도이다. 위 식에서 $k_{f,j}$ 및 h_f 는 Satterfield⁷⁾가 제시한 바와 같은 Chilton and Colburn j-factor 및 그 analogy를 사용하여 구하였고, 이러한 식들에서 요구되는 비열, 점도, 열전도도, 확산계수 등 기체의 물성은 Wesenberg's thesis⁸⁾에 제시된 식을 사용하여 구하였다.

2.4 촉매입자 내 물질 및 열 수지

반응기에 충전된 C18-HA 촉매는 평균 직경 6.1 mm, 길이 2.96 mm의 cylindrical extrudates이며, 따라서 2.96 mm 두께의 원판으로 생각할 수 있다. 양쪽의 원판에서 기체가 흡착하여 촉매내부로 확산을 통해 반응이 진행된다고 가정하고 원판의 표면으로부터 거리를 x 라 하면, 표면은 $x = 0$, 원판의 중심은 $x = L_p/2 = 2.96 \times 10^{-3}/2$ m이다. 이러한 좌표 하에 물질 수지식은

$$D_{eff,j} \frac{d^2 C_{j,s}}{dx^2} - \rho_s r_j = 0 \quad (7)$$

여기서 $D_{eff,j}$ 는 촉매 pellet 내에서 gas j 의 effective diffusivity [m²/s]이며, $C_{j,s}$ 는 촉매 기공내에서의 j 의 농도 [mol/m³]이다. ρ_s 는 촉매 pellet의 밀도 [kg/m³]이다. 촉매 내부에서의 열수지식은

$$k_{eff} \frac{d^2 T_s}{dx^2} - \rho_s (-\Delta H_r) r_j = 0 \quad (8)$$

나머지 반응 성분에 대해서도 상기와 같은 식이 만들어지므로 모두 $4 \times N$ 개의 식이 구성된다. 추가적으로 식 (8)의 촉매 온도에 대해서는 위 행렬식이 다음과 같이 표현된다:

$$\dot{M}_D = \begin{bmatrix} 2(1 + \frac{\delta h_f}{k_{eff}}) - 2 & & & & & \\ & 1 & -2 & 1 & & \\ & & & & \cdot & \\ & & & & & \cdot \\ & & & & & 1 & -2 & 1 \\ & & & & & & 2 & -2 \end{bmatrix},$$

$$\dot{M}_C = \begin{bmatrix} T_{s,1} \\ T_{s,2} \\ \cdot \\ \cdot \\ T_{s,N} \end{bmatrix},$$

$$\dot{M}_R = \begin{bmatrix} -\frac{\delta^2 \rho_s}{k_{eff}} (-\Delta H_{r,1}) r_{CO1} + \frac{2\delta h_f}{k_{eff}} T \\ -\frac{\delta^2 \rho_s}{k_{eff}} (-\Delta H_{r,2}) r_{CO2} \\ \cdot \\ \cdot \\ -\frac{\delta^2 \rho_s}{k_{eff}} (-\Delta H_{r,N}) r_{CO,N} \end{bmatrix}$$

위 행렬 \dot{M}_C 의 요소에 적절한 초기 값을 가정하고 Matlab optimization tool인 lsqnonlin function을 사용하여 식 (12)를 허용오차에서 만족하는 촉매에서의 기상성분 농도 $C_{j,s,i}$ 와 온도 $T_{s,i}$ 를 구하였다. 본 전산모사에서 사용된 parameter 값과 반응기 입구 조건은 Table 1 및 Table 2에 각각 나타내었다.

Table 1 Parameter values used

Inside diameter of the reactor, [m]	158.4×10^{-3}
Reformed gas feed rate, F_o [mol/s]	158.4×10^{-3}
Diameter of catalyst pellet, D_p [m]	6.1×10^{-3}
Length of catalyst pellet, L_p [m]	2.96×10^{-3}
Catalyst bed void fraction, ϵ_b	0.44
Ratio of exterior surface area to volume for a catalyst pellet, A_p [1/m]	1.33×10^3
Catalyst density, ρ_s [kg/m ³]	2.59×10^3
Catalyst bed density, ρ_b [kg/m ³]	1.44×10^3

Table 2 Reactor inlet condition

Inlet gas pressure, P_o [atm]	1.7	
Molar feed rate of reformed gas, F_o [mol/s]	0.637	
Composition of the reformed gas feed, mol%	CO	7.61
	H ₂ O	21.60
	H ₂	59.82
	CO ₂	9.25
	CH ₄	1.72

3. 결과 및 고찰

3.1 실험치에 따른 반응속도상수 값의 조정

Fig. 1은 내경 158.4 mm, 길이 650 mm, 부피 12.7 L의 LT-WGSR 반응기를 사용하여 개질가스 유입 온도 200 °C 조건에서 단열방식으로 실험된 KIER에서의 온도 실측값과 함께, Table 1과 Table 2에 나타낸 바와 같은 조건하에서 모사를 수행하여 반응기 길이 방향에 따른 기상 (T_g) 및 촉매 표면 (T_{ss})에서의 온도 분포를 나타낸 것이다. 발열 반응이 진행되는 촉매 표면 온도가 기체상에서의 온도보다 높은 것을 알 수 있으며, 이는 반응열이 기-고 경계면의 격막을 통해 촉매로부터 기상으로 전달되기 때문이다. C18-HA 촉매를 사용한 반응기에서의 실측 온도 값에 비해 볼 때, EX-2248 촉매를 사용한 반응에서의 식 (3)으로 주어진 반응속도상수 값을 그대로 사용한($1k_{WGS}$)

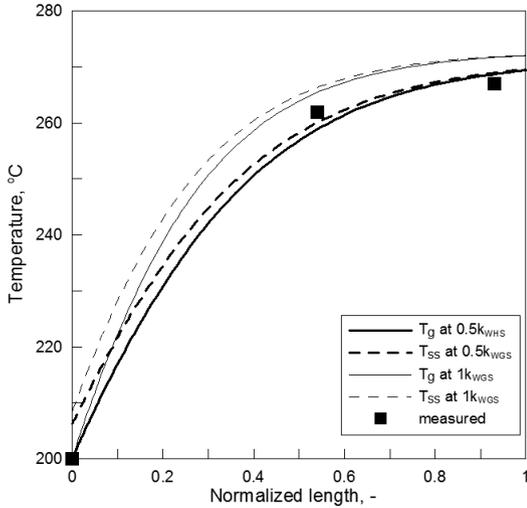


Fig. 1 Axial bed temperature distribution in the simulation for the reactor of bed length 650 mm at feed temperature 200°C with the adjustment in the rate constant values given in Eq. 3 to fit the experimental temperature

모사결과는 기상과 촉매상 온도 모두에서 실험값보다 높게 나타남을 알 수 있다.

Fig. 1과 동일한 모사 조건에서 반응기 출구 가스의 조성(건조가스 기준)은 Table 3에 나타난 바와 같다. 반응기 출구에서의 가스 조성을 건조가스 기준으로 볼 때, 식 (3)의 속도상수 값을 그대로 사용한 경우 실험값에 비해 CO 반응이 더 빨리 진행되어, CO의 조성이 실험값 보다 더 낮게 나타나고 있다. 이러한 결과는 식 (3)으로 보고된 반응속도상수 값이 실제 실험에 사용된 촉매에서의 반응속도상수 값에 비해 더 크다는 것을 의미한다. 따라서 식 (3)의 반응속도상수 값을 보정할 필요가 있었다. Fig. 1 및 Table 3에 보인 바와 같이 식 (3)의 반응속도상수 값을 절반으로 줄인 $0.5k_{WGS}$ 의 경우, 모사에 의한 반응기 온도 분포 및 반응기 출구 개질가스의 조성이 각각의 실험값에 가장 가깝게 나타났다. 반응속도상수 값이 조정된 이러한 모사 결과는 본 연구에서 사용된 기상과 촉매 사이에 물질 및 열 전달저항이 존재하는 1차원 비균일 반응기 모델이 가역 발열반응이 진행되는 반응기의 반응거동을 모사하는 데 있어서 적절한 모

Table 3 Reactor exit gas composition* (dry gas basis)

mol%	Experimental	$1k_{WGS}$	$0.5k_{WGS}$
CO	1.70	1.52	1.70
H ₂	78.00	78.07	78.03
CO ₂	18.20	18.38	18.23
CH ₄	2.10	2.04	2.04

* Results in the reactor length 650 mm, and under the gas feed temperature 200°C.

델임을 나타낸다.

Choi & Stenger⁶⁾가 WGS반응 속도식을 얻기 위해 사용한 EX-2248와 KIER 실험에서 사용된 C18-HA 촉매⁵⁾는 다같이 CuO/ZnO/A₂O₃ 촉매로서 같은 종류의 활성 성분을 가지고 있으므로 WGS 반응에 대한 각각의 촉매에서의 반응활성화에너지(Activation energy)는 거의 같은 것으로 보아도 무리가 없다. EX-2248와 C18-HA 사이에 절반 정도로 반응속도에서 차이가 나타난 것은 각각 촉매의 활성성분 함량 또는 제조 방법 등에서의 차이에 기인하였거나, KIER의 LT-WGS 실험에 사용된 EX-2248 촉매에서 실험과정에서 일부 비활성화가 진행된 결과로 볼 수 있다. 이러한 요인들로 인해 WGS 반응에 대해 촉매표면에 존재하는 활성점의 수에서 차이가 발생할 수 있다. 이러한 촉매 활성점 수에서 차이는 반응속도상수에서 빈도인자(Frequency factor) 값의 차이로 표현된다. 즉, C18-HA 촉매에 있어서 WGS 반응속도상수에서의 빈도인자 값은 EX-2248의 경우에 비해 절반 정도의 수준인 것으로 볼 수 있다. 이에 따라 이후 모든 반응속도의 계산은 식 (3)의 속도상수에 0.5를 곱한 것을 사용하여 수행하였다.

3.2 개질가스 유입온도에 따른 반응 거동

Fig. 2는 KIER의 길이 650 mm LT-WGSR에 대해 Table 1 및 Table 2의 조건 하에서 개질가스의 반응 기로의 유입온도를 변화시켰을 때, 반응기 출구 가스

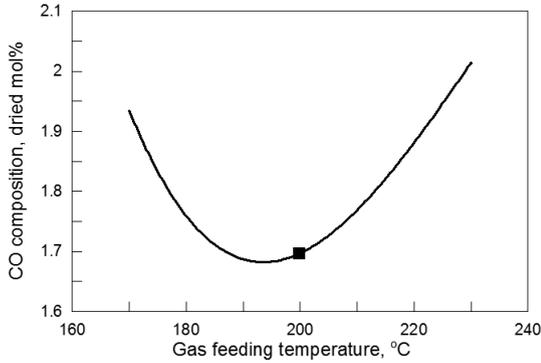


Fig. 2 Simulated locus of the CO composition (dried gas basis) of the reactor exit gas depending on the gas feeding temperature to the reactor of bed length 650 mm

중 CO의 조성(건조가스 기준) 변화에 대한 모사결과를 나타낸 것이다. 먼저 출구가스 중 CO의 건조기준 조성이 약 1.68%로 가장 낮게 나타날 수 있는 최적의 개질가스의 반응기 유입온도는 194°C 정도인 것을 알 수 있다. KIER에서는 개질가스 유입온도를 200°C로 설정하여 실험하였으므로 이러한 최적 유입온도에 매우 근접하여 실험을 수행한 것으로 볼 수 있으며, 이 때 반응기 유출가스의 CO 농도는 건조기준 조성으로 1.7%를 얻은 바 있다.⁵⁾ 개질가스 유입온도를 이러한 최적 온도 보다 더 올리거나 내리게 되면 유출가스 중 CO의 조성이 상승하는 것을 볼 수 있다.

Fig. 3은 반응기로의 개질가스 유입온도를 변화시키는 경우, 기상 반응계에서의 CO 농도(C_{CO})와 촉매표면 온도에서의 CO의 평형농도($C_{CO,equl}$)의 반응기 축방향에 따른 변화경향을 나타낸 것이다. Fig. 4는 반응기로의 개질가스 유입온도 변화에 따른 촉매 표면에서의 WGS 반응속도의 반응기 축방향 변화경향을 나타낸 것이다. Fig. 3에 보인 바와 같이 유입온도가 높을수록 반응이 빠르게 진행됨으로써 기상 반응계에서의 CO 농도는 더 빠르게 낮아지지만, CO의 평형농도는 더욱 상승함을 알 수 있다. 개질가스 유입온도가 220°C로 높은 경우, 반응기 출구에서 $T_g = 288.5^\circ\text{C}$, $T_{ss} = 288.6^\circ\text{C}$ 로 계산되었다. 반응기 출구

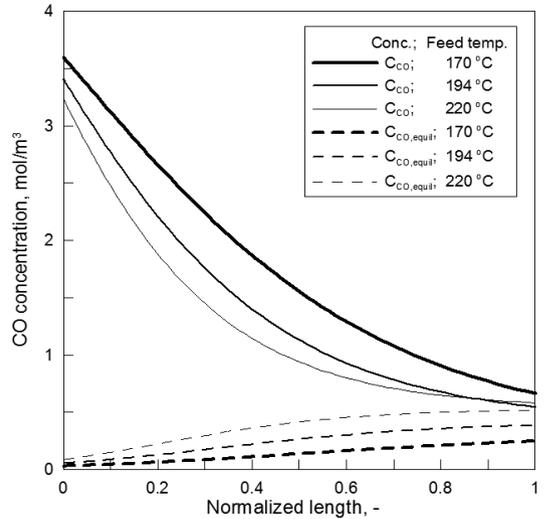


Fig. 3 Axial profiles of the gas phase CO concentration in comparison with the equilibrium value in the reactor of bed length 650 mm at different feed temperatures

에 위치한 촉매의 표면온도 288.6°C에서 CO의 평형농도($C_{CO,equl}$)는 0.52 mol/m³으로 매우 높아진다. 이 경우, 상대적으로 높은 온도에 따른 빠른 반응속도의 결과로 반응기 출구 부근에서 C_{CO} 와 $C_{CO,equl}$ 이 거의 근접해 있는 것을 볼 수 있으며, 이는 WGS 반응이 거의 평형치 부근에 이르러 있어 실질적인

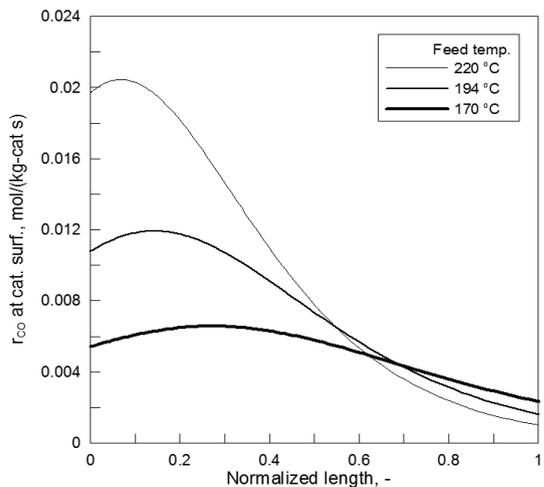


Fig. 4 Axial profiles of the rate of CO conversion at the catalyst surface in the reactor of bed length 650 mm at different feed temperatures

CO 전환반응 속도가 거의 무시될 수 있을 정도임을 의미한다. 이에 반하여 개질가스 유입온도가 170°C로 낮은 경우, 반응기 출구에서 $T_g = 236.2^\circ\text{C}$, $T_{ss} = 236.6^\circ\text{C}$ 로 낮게 계산되었다. 이 경우, Fig. 3에 보인 바와 같이 반응기 출구에서도 C_{CO} 와 $C_{CO,equl}$ 사이에 여전히 큰 차이가 존재한다. 개질가스의 낮은 유입온도로 인해 반응기 전체에 걸친 반응온도가 낮게 유지됨으로써 Fig. 4에 보인 바와 같이 전반적으로 촉매반응이 느린 속도로 진행되기 때문이다. 그러므로 개질가스 유입온도가 170°C로 낮은 경우, 길이 650 mm의 반응기는 CO의 충분한 전환에는 너무 짧은 길이의 반응기로 볼 수 있다.

길이 650 mm의 반응기에 적절한 개질가스 유입 온도인 194°C의 경우, 반응기 출구에서 $T_g = 269.4^\circ\text{C}$, $T_{ss} = 269.6^\circ\text{C}$ 였다. 반응기 출구에 위치한 촉매의 표면온도 269.6°C에서 CO의 평형농도($C_{CO,equl}$)는 0.41 mol/m^3 이었다. 반응기 전체에 걸쳐 촉매 반응속도가 적절히 유지되면서도 반응기 출구에서의 CO의 평형농도도 크게 높아지지 않게 됨으로써 194°C는 650 mm LT-WGSR에 대한 개질가스 유입온도로 적절함을 알 수 있다.

3.3 반응기 길이에 따른 반응 거동

앞서 검토한 바와 같이 내경 158.4 mm, 길이 650 mm의 반응기에서 개질가스 유입온도가 194°C일 때, 반응기 유출가스 중 CO의 건조가스 기준 조성은 1.68%로 나타났으며, 이것은 길이 650 mm의 반응기에서 달성할 수 있는 최저 농도이다. LT-WRSR을 거친 후 CO 농도가 저하된 개질가스는 수분을 제거시킨 후 PSA를 통해 99.99% 이상의 고순도 수소로 정제되고, 이후 연료전지차의 연료로 사용되기 위해서는 수소 가스 중 CO 농도가 10 ppm 이하로 유지되어야 한다. 이를 위해 최종적으로 수소 중 CO를 저온에서 선택적으로 산화시키는 목적의 Preferential

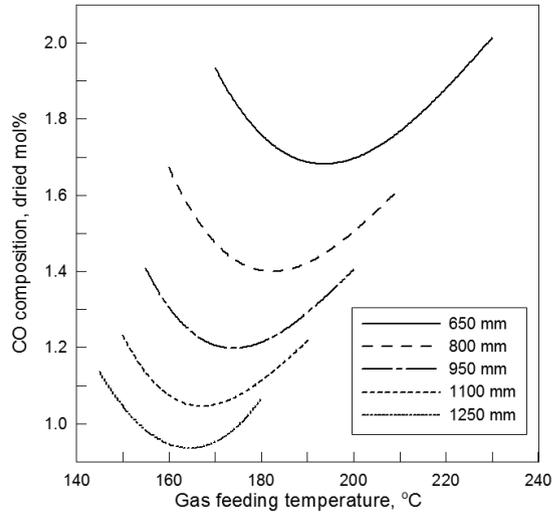


Fig. 5 Simulated locus of the CO composition (dried gas basis) of the reactor exit gas depending on the gas feeding temperature to the reactors of different bed lengths

Oxidation Reactor(PROX)를 거치는 것으로 알려져 있다^{2,4,5}. PSA 및 PROX에서의 공정 부하를 줄이기 위해서는 LT-WGSR에서 배출되는 배출되는 가스 중 CO의 함량이 낮을수록 바람직할 것이다.

본 연구에서는 내경 158.4 mm 반응기 튜브의 길이를 늘려갈 때, 달성 가능한 최저 CO 조성과 최적 유입온도를 파악하고자 하였으며, 그 모사결과를 Fig. 5에 나타낸 바와 같다. 반응기 길이의 증가에 따라 반응기 유입가스의 최적온도와 반응기 유출가스 중 CO의 최저 조성이 점차적으로 낮아지고 있음을 알 수 있다. 650 mm의 길이에 비해 약 두 배 가까이 길이가 증가된 1250 mm 길이의 반응기의 경우, 유입가스의 온도가 163°C일 때, 반응기 유출가스 중 CO의 건조기준 조성이 0.94%로서 최저치가 된다. 이러한 LT-WGSR에서의 개질가스 유입온도 및 유출가스 중 최저 CO 조성은 천연가스 수증기 개질에 의한 수소 스테이션의 구성공정인 Reformer, LT-WGSR, PSA, PROX 공정의 전체 시스템 효율을 고려하여 적절히 결정함이 바람직 할 것이며, Fig. 5는 이러한 측면에서 유용한 설계 자료로 활용될 수 있다.

4. 결 론

천연가스의 수증기 개질에 의한 고순도 수소 생산에 있어서 reformer로부터 유출된 개질가스에 대한 WGS 반응을 수행하는 단열방식의 촉매충진 관형 반응기에 대한 수치모사를 수행하였다. 기상과 촉매 사이에 물질 및 열 전달저항이 존재하는 1차원 비균일 반응기 모델(1-dimensional heterogeneous model with interfacial gradients)을 적용하였으며, KIER 실험에서 사용된 저온용 WGS 촉매(C18-HA)에서의 속도상수의 빈도인자 값이 식 (3)으로 표현된 값의 절반일 때, KIER의 실험값과 잘 부합되는 모사결과가 얻어졌다. 내경 158.4 mm, 길이 650 mm의 WGS 반응기에서 개질가스의 최적 유입온도는 194°C였으며, 이때 유출가스 중 CO의 건조가스 기준 조성은 1.68%였다. WGS 반응기의 길이를 1250 mm로 늘렸을 때, 반응기 유출가스 중 CO의 건조가스 기준 조성은 최저 0.94%까지 낮출 수 있었으며, 이때 반응기 유입가스의 최적 온도는 163°C였다.

후 기

본 연구는 2016년도 광주대학교 대학 연구비 지원으로 수행되었으며, 한국에너지기술연구원에서의 천연가스 수증기 개질 수소 제조공급 시스템 개발 연구의 일부를 학술적 관점에서 분석하고자 한 것임.

References

1. J. Ogden, "Prospects for Building a Hydrogen Energy Infrastructure", chapter in Annual Review of Energy and the Environment, Vol. 24, 1999, p. 227.
2. 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.
3. 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.
4. J. M. Zalc, and D. G. Loffler, "Fuel processing for PEM fuel cells: transport and kinetic issues of system design", Journal of Power Sources, Vol. 111, 2002, p. 58.
5. 윤왕래, 서동주, 주국택, 박상호, 박종호, 김종남, 서용석, 황영재, 정운호, "수소충전소용 천연가스 수증기개질 수소 제조공급 시스템 개발", 한국에너지기술연구원 과제보고서, KIER-A86404, 2009.
6. Y. Choi and H. G. Stenger, "Water gas shift reaction kinetics and reactor modeling for fuel cell grade hydrogen", Journal of Power Sources, Vol. 124, 2003, p. 432.
7. C. N. Satterfield, "Heterogeneous Catalysis in Practice", McGraw-Hill, N.Y., 1980.
8. M. H. Wesenberg, "Gas Heated Steam Reformer Modeling", Ph. D. Thesis, Norwegian University of Science and Technology, 2006.
9. C. G. Hill, Jr., "A Introduction To Chemical Engineering Kinetics & Reactor Design", John Wiley & Sons, N.Y., 1977.