

## 수증기의 잠열을 이용한 메탄올 수증기 개질기의 특성 연구

천옥래<sup>†</sup> · 안강섭 · 신현길

범한산업

### Study on the Characteristics of Methanol Steam Reformer Using Latent Heat of Steam

UKRAE CHEON<sup>†</sup>, KANGSUB AHN, HYUNKHIL SHIN

Bumhan Industries Co.,LTD., 359 Expo-ro, Yuseung-gu, Daejeon 34122, Korea

<sup>†</sup>Corresponding author :  
fctech18@bumhan.com

Received 24 January, 2018  
Revised 26 February, 2018  
Accepted 28 February, 2018

**Abstract >>** Fuel cells are used to generate electricity with a reformer. In particular, methanol has various advantages among the fuels for reformer. Methanol steam reformer devices can efficiently supply hydrogen to PEM fuel cell. This study investigated the optimal operation conditions of a methanol steam reforming process. For this purpose, aspen HYSYS was used for the optimization of reforming process. The optimal operating condition could be designed by setting independent variables such as temperature, pressure and steam to carbon ratio (SCR). The optimal temperature and steam to carbon ratio were 250-270°C and 1.3-1.5, respectively. It is advantageous to operate at a pressure of 15-20 barg, considering the performance of the hydrogen purifier. In addition, a heat exchange network was designed to supply heat constantly to reformer through the latent heat of steam.

**Key words :** Methanol-steam reformer(메탄올 수증기 개질기), Latent heat(잠열), Steam generator(스팀발생기), Optimal operation(최적운전), High pressure(고압), Simulator(모사기)

## 1. 서론

연료전지는 연료인 수소와 산소를 산화-환원반응을 통해 화학에너지를 전기에너지로 변환시키는 장치로 발전 효율이 높고, 소음 및 진동이 없으며 전기 생산 후 발생하는 물질이 물뿐이므로 매우 친환경적이다. 이러한 이유로 국내 및 미국과 유럽 등의 선진

국에서는 내연기관을 대체하는 연료전지를 차세대 동력 장치로 고려하고 있다.

개질기를 이용하여 수소를 공급하는 연료전지 시스템에서 개질연료로 비교적 공급 인프라가 잘 갖추어져 있는 천연가스(NG)를 많이 사용하고 있다. 천연가스를 이용한 개질기는 개질 온도가 700-800°C로 비교적 높아 반응기 등 시스템을 구성하는 부품들의

최적 열교환망을 설계하고 운전하는 데 어려움이 있다. 반면에, 메탄올을 연료로 사용한 개질기는 개질 반응 온도가 200-300°C로 낮아 시동시간이 짧고 온도 제어가 용이한 장점이 있다<sup>1,2)</sup>. 또한, 메탄올은 상온에서 액체 상태로 에너지 밀도가 높아 시스템 설치 공간의 효율성을 높일 수 있는 장점이 있다. 예를 들어, 잠수함용 연료전지에 필요한 연료인 수소를 공급하기 위해 금속수소저장합금(metal hydride) 실린더를 장착하고 있지만, 이는 잠수함내 공간을 많이 차지하며, 충전시 장시간 소모된다는 단점이 있다<sup>3)</sup>. 이러한 단점을 보완하기 위해 메탄올 수증기 개질기를 사용한 시스템을 적용할 수 있다. 메탄올 수증기 개질기로 수소를 생산하여 연료전지에 공급하는 잠수함은 높은 에너지밀도의 액체연료(메탄올)를 사용할 수 있으므로 잠항 능력이 향상되고, 금속수소저장합금 방식과 비교하여 연료의 재보급이 용이하다<sup>4)</sup>.

본 연구에서는 연료전지 시스템을 위한 메탄올 수증기 개질기의 공정을 제시하고, 시뮬레이터(Aspen HYSYS)를 사용하여 운전 온도, 압력, SCR에 따른 생성물의 분율, 반응물의 소모량을 분석하였다.

## 2. 메탄올 수증기 개질기

### 2.1 메탄올 수증기 개질 공정의 설명 및 운전 조건

메탄올 수증기 개질기의 개질반응 공정은 탑재, 저장에 용이한 탄화수소를 개질반응을 통하여 수소가 풍부한 개질가스로 전환할 뿐만 아니라 연료전지를 피독시켜 수명을 단축시키는 일산화탄소와 같은 유해 물질을 제거한다. 연료로는 대표적으로 메탄올, 메탄, 부탄, 가솔린, 디젤 등과 같은 탄화수소계열의 물질을 사용될 수 있다. 그중 메탄올은 다른 탄화수소 연료 대비 수소 비율이 1:4로 높으며, 개질 가능 온도가 200-300°C 정도로 낮으며, CO 발생량이 적어 저온 전환 촉매를 사용하는 수성전환반응이 필요 없다. 또한, 어는점이 -98°C, 끓는점이 64.7°C로 상온에서 액체 상태이기 때문에 저장이나 수송이 용이하다. 이러한 이유로 본 연구에서는 메탄올을 연료로 선택하여

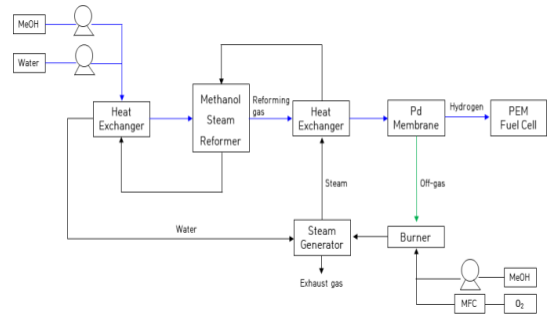


Fig. 1. Schematic diagram of MeOH steam reformer process

메탄올 수증기 개질기의 공정을 구성하였다.

Fig. 1은 메탄올 수증기 개질기의 공정 개념도를 보여주고 있다. 메탄올 수증기 개질기의 공정은 크게 증발기(evaporator), 메탄올 스팀 개질기(methanol steam reformer), 버너(burner), 스팀 발생기(steam generator), 수소정제기(Pd membrane)로 구성된다. 증발기는 스팀 발생기에서 열을 회수하여 메탄올과 증류수를 기화시킨다. 메탄올 수증기 개질기의 개질 반응은 메탄올과 수증기의 촉매반응을 통해 H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O를 포함하는 개질가스를 생성한다. 이때 메탄올과 수증기를 포함한 연료개질반응은 흡열반응이므로 증발기와 동일하게 스팀 발생기를 이용하여 열을 일정하게 개질기로 공급해야 한다. 메탄올 수증기 개질기의 steam to carbon ratio (SCR)는 연료와 물의 공급 비율로 정의된다.

메탄올 수증기 개질기에서 생성된 개질가스는 수소정제기를 통해 정제된다. 수소정제기로 들어가는 수소의 몰수대비 정제된 수소의 몰수 비로 정의할 수 있다. 수소정제기는 일정 압력 이상의 압력차가 필요하고, 400°C 이상의 온도에서 수소투과율이 높다<sup>5)</sup>. 이러한 부분을 고려하여 본 연구에서는 정제효율을 0.85라고 가정하였다. 수소정제기를 통과한 99.999%의 고순도 수소는 고분자전해질막 연료전지(PEMFC) 모듈로 공급되고, 잔여불순물(off gas)은 버너(burner)의 연료로 재사용하게 된다<sup>6)</sup>.

스팀 발생기는 버너로부터 열을 받아 물을 스팀으로 만들고, 공급되는 물의 압력은 60 barg로 설정하였다. 이는 물이 60 barg에서 끓는점이 276.7°C로 메

탄올 수증기 개질기가 최적성능을 낼 수 있는 개질 온도 구간에서 수증기의 잠열을 이용하여 일정한 온도로 열을 개질 반응기로 전달하기 위해서이다. 시뮬레이션상에서는 먼저 비교적 작동온도가 높은 수소정제기에서는 과열증기의 현열로 열을 전달하게 되고, 메탄올 수증기 개질기에서는 잠열을 이용하여 열을 전달하게 된다. 마지막으로 개질연료 증발기에서는 나머지 열을 사용하여 액체상태의 개질연료인 물과 메탄올을 기화시키게 된다.

## 2.2 시뮬레이션을 위한 메탄올 수증기 개질 공정의 설계 변수 설정

메탄올 수증기 개질 공정의 최적운전을 연구하기 위해 상용 시뮬레이터 Aspen HYSYS(V9)를 사용하였다.

Fig. 2는 시뮬레이션의 process flow diagram (PFD)이다. 개질기 모델은 Gibbs 반응기를 사용하였다. 이는 입구 측으로 공급되는 메탄올 및 수증기에 대하여 반응 온도에서 화학반응이 평형상태에 도달하였다고 가정하고, Gibbs 자유에너지가 최소화되는 조건에서 반응이 일어나게 된다. 열린계에서 단위 물 무게 당 Gibbs 에너지는 온도 및 압력뿐만 아니라 조성에 의해서도 변화될 수 있다. 이번에는 Gibbs 반응기와 동일한 조건에서 식 (1)과 같은 반응식을 고려하여 평형반응기로 simulation하였다<sup>7)</sup>. 결과는 Gibbs 반응기와 평형반응기의 생성물의 몰분율이 동일하였다.

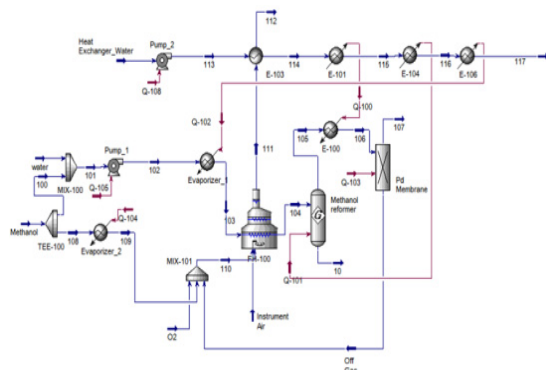
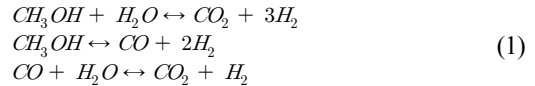
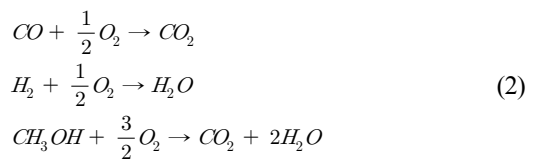


Fig. 2. Process flow diagram of aspen HYSYS simulator



버너(burner)는 fired heater를 사용하였다. 연료로는 메탄올과 수소정제기에서 수소가 분리되고 남은 잔여불순물(off gas)을 사용하였으며, 연소에 필요한 산화제는 100% 산소로 설정하였다. 산소량은 CO, H<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>OH의 식 (2)과 같이 연소 반응의 화학양론식에 필요한 산소량의 1.5배를 투입하였다.



버너(burner)로부터 발생된 열은 열교환기(스팀 발생기)를 통해 물을 스팀으로 변환하는데 사용한다. 발생된 스팀은 먼저 수소정제기의 온도를 높이기 위해 사용하고, 메탄올 수증기 개질 반응기의 열을 일정하게 공급하는 데 사용된다. 또한 원료 주입구의 메탄올과 물을 기화시키는 데 사용한다. 열을 전달하는 열매체인 스팀은 스팀보일러와 같은 역할로 열을 전달하게 된다.

## 3. 결과 및 토론

### 3.1 메탄올 수증기 개질기의 온도와 압력과의 관계

메탄올 수증기 개질기를 위한 중요 설계 변수는 개질 온도, 개질 압력, SCR로 생각될 수 있다. 일반적인 메탄올 연료의 개질 온도는 200-300°C 수준으로 다른 연료에 비하여 상대적으로 낮은 온도에서 운전이 가능하다.

Fig. 3은 온도 및 개질 압력 조건에 따라 H<sub>2</sub> 생산량을 몰수로 나타내는 그래프이다. 온도가 250°C까지는 H<sub>2</sub> 생산량이 증가하는 반면에 250°C 이후로는 감소한다. 이것은 온도 250°C 이후로는 수성가스전환반응(WGS)의 역반응이 증가하기 때문이다. 압력

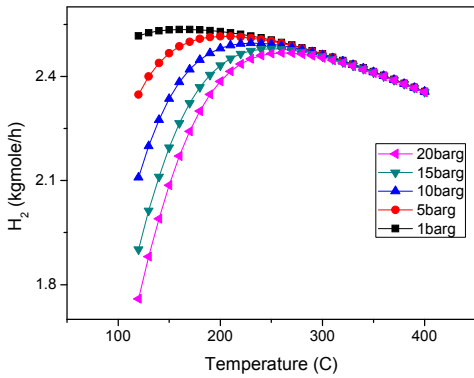


Fig. 3. H<sub>2</sub> production (kgmole/h) of steam reformer outlet as function of temperature and pressure

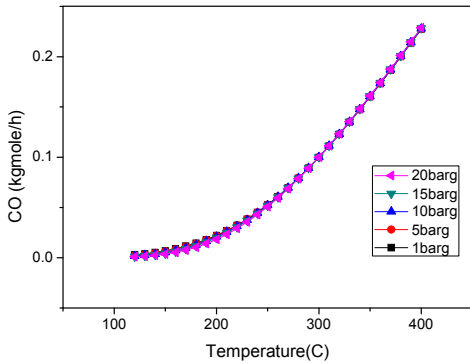


Fig. 4. CO production (kgmole/h) of steam reformer outlet as function of temperature and pressure

조건은 낮을수록 반응 활성도가 증가하였다. 개질 온도가 250°C와 270°C에서는 H<sub>2</sub> 생산량이 미미한 차이가 나므로 개질 온도를 270°C로 설정하였다.

Fig. 4는 온도 및 개질 압력 조건에 따라 CO 생산량을 몰수로 나타내는 그래프이다. 온도가 250°C까지는 CO 생산량의 증가 기울기가 완만한 반면에 250°C 이후로는 급격하게 증가한다. 이것은 온도 250°C 이후로는 WGS의 역반응이 증가하기 때문이다. H<sub>2</sub> 필터 성능 고려 시 메탄올 수증기 개질기의 온도는 400°C에 가까울수록 유리하므로 최대한 적정온도에서 운전하는 것이 필요하다.

Fig. 5는 압력 조건은 20 barg이고, 온도조건 변화에 따라 Methanol, CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>의 몰수를 나타내는 그래프이다. 250°C 이상의 온도에서는 H<sub>2</sub>O와

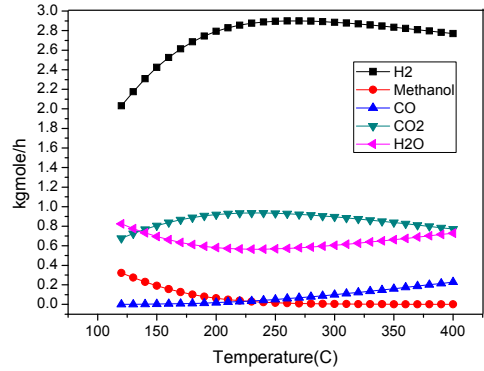


Fig. 5. Production(kgmole/h) of steam reformer outlet as function of temperature at 20barg(pressure)

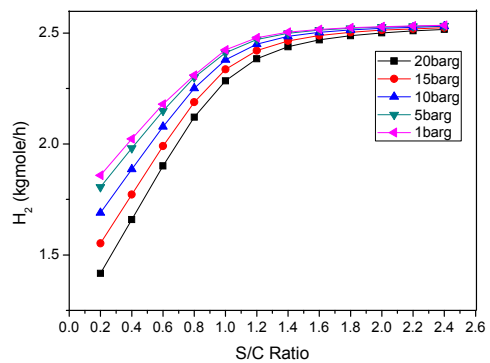


Fig. 6. H<sub>2</sub> production(kgmole/h) of steam reformer outlet as function of S/C ratio and pressure

CO는 증가하고, H<sub>2</sub>와 CO<sub>2</sub>는 감소한다. 이는 WGS의 역반응이 일어나는 것을 알 수 있다.

### 3.2 메탄올 수증기 개질기의 SCR과 압력과의 관계

Fig. 6은 개질 온도를 270°C로 고정하고, SCR 및 개질 압력 조건에 따라 소모되는 메탄올의 몰수 대비 생성되는 H<sub>2</sub>의 몰수를 나타내는 그래프이다. 동일한 압력조건에서는 SCR이 0.1에서 2.5까지 증가함에 따라 생성되는 H<sub>2</sub>의 몰수의 값은 2.5몰까지 증가한다. 이것은 메탄올과 함께 물의 공급량이 증가하여 생성되는 H<sub>2</sub>의 몰수가 증가하기 때문이다. 반면에 동일한 SCR 조건에서는 압력이 증가할수록 H<sub>2</sub>의 몰수의 값이 감소하였다. 이는 르샤틀리에의 원리에 의

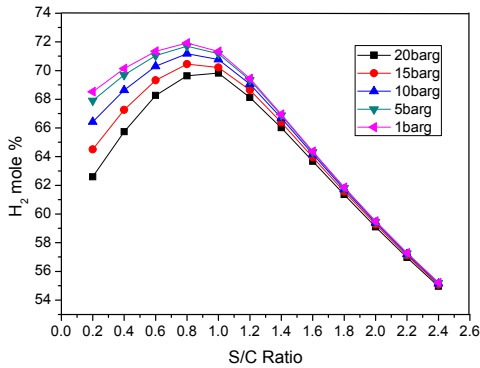


Fig. 7. H<sub>2</sub> production (kgmole/h) of steam reformer outlet as function of S/C ratio and pressure

해 압력 증가에 따라 분자수가 감소하는 방향으로 평형상태가 변화하기 때문이다. 그러나 높은 SCR 조건에서는 개질 압력 증가에 따른 H<sub>2</sub>의 몰수의 감소폭이 줄어들어 볼 수 있다. 메탄을 개질기의 H<sub>2</sub>의 생산량 측면에서는 높은 SCR 조건에서 운전하는 것이 바람직하나 물을 스팀으로 만들기 위한 에너지 소비량이 증가하는 단점이 있다.

Fig. 7은 메탄올의 몰 수 대비 생성되는 H<sub>2</sub>의 몰분을 나타내는 그래프이다. SCR=0.7-1.0 조건에서 최대값을 가지는 것을 볼 수 있다. 압력은 낮을수록 H<sub>2</sub>의 몰분율이 높은 것을 알 수 있지만, 1 barg와 20 barg의 H<sub>2</sub>의 몰분율 차이는 약 4%를 나타내고 있다. 압력이 높을수록 수소정제기의 투과율이 높으므로 저압과 비교하여 고압에서의 H<sub>2</sub> 분율이 낮지만 수소정제기의 투과율을 감안하여 가능한 고압에서 운전하는 것이 필요하다.

메탄올 수증기 개질 운전조건은 수소뿐만 아니라 CO에 대해서도 고려해야 한다. 메탄올 수증기 개질 자체적으로 WGS 반응이 포함되어 있기 때문이다.

Fig. 8은 SCR 및 개질 압력조건에 따라 생성되는 CO의 몰수를 나타내는 그래프이다. CO 생성량은 SCR 및 개질 압력이 증가할수록 감소하는 것을 알 수 있다. 또한 SCR 조건이 높을수록 CO 생성량의 영향이 감소하였다. 다량의 CO는 개질기 후단에 설치되는 H<sub>2</sub> 정제기의 성능을 감소하는 역할을 하므로 높은 SCR 조건에서 메탄올 수증기 개질기를 운전하

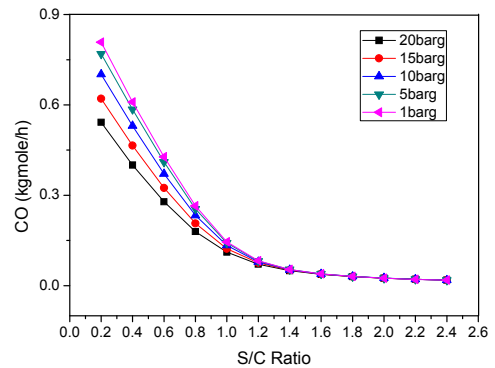


Fig. 8. CO production (kgmole/h) of steam reformer outlet as function of S/C ratio and pressure

는 것이 바람직하다.

결론적으로 메탄올 수증기 개질기는 H<sub>2</sub>를 최대 분압으로 획득하기 위해서는 SCR=0.7-1.0 조건에서 운전해야 하나, CO의 몰수가 높아 수소정제기의 성능 감소의 원인이 될 수 있다. 따라서 수소의 최대분압이 감소하더라도 CO의 몰수 감소를 위해서는 SCR=1.1 이상 조건에서 운전하는 것이 수소정제기의 성능 및 연료프로세서의 안정성 측면에서 유리하다고 판단된다. 이와 함께 SCR=1.6 이상부터는 H<sub>2</sub> 몰수 증가폭 및 CO 감소폭이 둔화되므로 최적 SCR 조건은 1.1-1.5로 한정지을 수 있다<sup>8)</sup>.

메탄올 수증기 개질기는 개질 압력이 증가함에 따라 H<sub>2</sub> 생성물의 몰수는 감소하고, CO 몰수도 감소하게 된다. H<sub>2</sub>의 분율을 높이기 위해서는 낮은 압력에서 운전하는 게 바람직하나, 수소정제기에서는 개질 압력이 증가할수록 H<sub>2</sub> 투과율이 높기 때문에 개질 압력은 최대한 높은 압력조건에서 메탄올 수증기 개질기를 운전하는 것이 필요하다.

이와 같이 공정 연구를 통해 메탄올 수증기 개질기는 수소정제기의 성능을 고려하여 압력조건은 15-20 barg에서 개질 온도는 270°C, SCR은 1.3-1.5에서 운전하는 것이 최적인 운전 조건임을 유추할 수 있었다. 추가적으로 버너로부터 발생된 열량으로 물을 기화시켜 증발기, 개질기, 수소정제기에 열을 전달하는 열교환망을 구축하였다. 열교환망은 스팀 보일러와 같이 잠열을 이용할 수 있도록 설계되었다.

## 4. 결 론

본 연구에서는 메탄올 수증기 개질기의 공정을 설명하고, Aspen HYSYS 시뮬레이터를 통해 아래와 같이 반응 온도, 압력, SCR 조건 변화에 따른 분석 결과를 얻을 수 있었다.

1) 메탄올 수증기 개질기는 H<sub>2</sub>의 최대 생산량을 위해 온도는 250-270°C 조건에서 운전하는 것이 바람직하나, 수소정제기의 성능 측면에서 최대한 높은 온도로 운전하는 것이 유리하다.

2) 압력 조건은 상압에 가까운 조건에서 운전하는 것이 바람직하나, 15-20 barg에서 운전하는 것이 수소정제기의 H<sub>2</sub> 투과율 성능 측면에서 유리하다.

3) 적절한 SCR은 0.7-1.0 조건에서 운전하는 것이 바람직하나, 물의 소비량이 증가하고 H<sub>2</sub>의 분율이 감소하더라도 CO 분율 감소를 위하여 SCR=1.3-1.5 조건에서 운전하는 것이 고압조건에서 유리하다.

추후에는 증발기, 수소정제기, 메탄올 수증기 개질기로 안정적인 열전달을 위해서 열매체로 스팀을 사용하여 열을 공급하는 장치를 개발하는 연구가 필요할 것으로 예상된다.

## 후 기

본 연구는 범한산업에서 개질기를 포함한 연료전지 시스템 개발을 위해 수행되었다.

## References

1. D. R. Palo, R. A. Dagle, and J. D. Holladay, "Methanol Steam Reforming for Hydrogen Production", American Chemical Society, Vol. 107, 2007, pp. 3992-4021.
2. A. Iulianelli, P. Ribeirinha, A. Mendes, and A. Basile, "Methanol steam reforming for hydrogen generation via conventional and membrane reactor: A review", Renewable and Sustainable Energy Reviews, Vol. 29, 2014, pp. 355-368.
3. S. Krummrich and J. Llabres, "Methanol reformer - The next milestone for fuel cell powered submarines", International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 40, 2015, pp. 5482-5486.
4. "HDW, SENER develop methanol reformer for fuel cell submarines", Fuel Cells Bulletin, Vol. 2012, No. 12, 2012, p. 2.
5. J. J. Conde, M. Marono, and J. M. Sanchez-Hervas, "Pd-Base Membranes for Hydrogen Separation : Review of Alloying Elements and Their Influence on Membrane Properties", Separation & Purification Review, Vol. 46, 2017, pp.152-177.
6. W. H. Chen, M. H. Hsia, Y. L. Lin, Y. H. Chi, and C. C. Yang, "Hydrogen permeation and recovery from H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> gas mixtures by Pd membrane with high permeance", International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 38, 2013, pp.14730-14742.
7. G. L. Ohl, J. L. Stein, and G. E. Smith, "A Dynamic Model for the Design of Methanol to Hydrogen Steam Reformers for Transportation Applications", Journal of Energy Resources Technology, Vol. 126, 2004, pp. 149-158.
8. H. J. Ji, E. Y. Choi, and J. H. Lee, "Optimal Operation Condition of Pressurized Methanol Fuel Processor for Underwater Environment", Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society, Vol. 27, 2016, No. 5, pp.485-493.