

천연가스 조성에 따른 수소 생산 시에 발생하는 이산화탄소 배출량 산출에 대한 연구

조정호[†] · 노재현 · 김동선

공주대학교 공과대학 화학공학부

A Study on the Estimation of Carbon Dioxide Generation During High Purity Hydrogen Production According to Natural Gas Composition

JUNGHO CHO[†], JAEHYUN NOH, DONG SUN KIM

Department of Chemical Engineering, Kongju National University, 1223-24 Cheonan-daero, Seobuk-gu, Cheonan 31080, Korea

[†]Corresponding author:
jhcho@kongju.ac.kr

Received 19 November, 2019

Revised 14 December, 2019

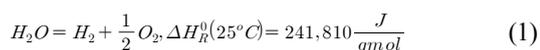
Accepted 30 December, 2019

Abstract >> Hydrogen is known to be a clean fuel which does not generate a green house gas during the combustion. However, about 8 kg of carbon dioxide is generated during the course of producing 1 kg of hydrogen through reforming, water gas shift reaction and pressure swing adsorption in order to obtain a high purity hydrogen over 99.999% by volume. In this work, carbon dioxide generation is estimated according to four kinds of natural gas compositions supplied by Korea Gas Corporation and regarding natural gas as pure methane. For the simulation of the modeling, PRO/II with PROVISION V10.2 at AVEVA was utilized and Peng-Robinson equation of state with Twu's alpha function was selected.

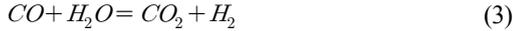
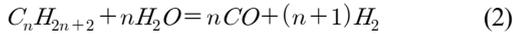
Key words : Reformer(개질기), Shift reactor(전환 반응기), Computer simulation(전산모사), High purity hydrogen(고순도 수소), Pressure swing adsorption(압력변환 흡착)

1. 서론

수소는 전기분해 또는 탄화수소의 개질반응으로부터 제조가 가능하다¹⁻⁴⁾. 식 (1)에는 물의 전기분해를 통해서 수소를 생산하는 경우에 대한 반응 양론식과 표준 반응열을 나타내었다.



현재 국내에서는 하루 500 kg 용량으로 99.999% 이상의 고순도 제조 스테이션이 수소를 연료로 하는 자동차용으로 공급하기 위해서 가동 중에 있다. 국내에서 생산하는 고순도 수소는 모두 천연가스의 개질반응과 전환반응 후에 압력변환 흡착공정에 의해서 제조되고 있다. 식 (2)와 식 (3)에는 탄화수소 성분의 개질반응과 전환반응에 대한 양론식을 나타내었다.



천연가스 개질반응은 고도의 흡열반응으로 알려져 있다. Table 1에는 메탄에서 부탄까지의 천연가스 구성성분들의 개질반응과 일산화탄소의 전환반응에 따른 표준 반응열을 나타내었다.

Table 1을 보면 탄화수소의 개질반응에 대한 표준 반응열은 모두 양의 값을 가지므로 고도의 흡열반응임을 알 수 있으며, 일산화탄소의 전환반응은 발열반응임을 알 수 있다. 개질반응에 필요한 열량은 천연가스의 연소반응에 의해서 공급받는다.

Table 2에는 메탄에서 부탄까지의 천연가스 연소반응에 의한 연소열을 나타내었다. Table 2에 의하면 탄화수소 성분의 연소반응은 모두 발열반응임을 알 수 있다.

본 연구에서는 한국가스공사에서 제공하는 4가지 종류의 천연가스 조성과 순수한 메탄 성분에 대해서

Table 1. Reforming reaction equations and their standard heat of reactions for several hydrocarbons

Reaction	$\Delta H_R^0(25^\circ C), J/gmol$
$CH_4 + H_2O = CO + 3H_2$	205,800
$C_2H_6 + 2H_2O = 2CO + 5H_2$	346,380
$C_3H_8 + 3H_2O = 3CO + 7H_2$	498,520
$C_4H_{10} + 4H_2O = 4CO + 9H_2$	650,910
$CO + H_2O = CO_2 + H_2$	-41,170

Table 2. Combustion reaction equations and their standard combustion reactions for several hydrocarbons

Reaction	$\Delta H_R^0(25^\circ C), J/gmol$
$CH_4 + 2O_2 = CO_2 + 2H_2O$	-802,610
$C_2H_6 + 2.5O_2 = 2CO_2 + 3H_2O$	-1,428,630
$C_3H_8 + 5O_2 = 3CO_2 + 4H_2O$	-2,043,090
$C_4H_{10} + 6O_2 = 4CO_2 + 5H_2O$	-2,657,300

개질반응과 전환반응 그리고 개질반응에 필요한 열량을 공급하기 위해서 천연가스의 연소반응과 압력 변환 흡착에 의해서 99.999% 이상의 하루 500 kg 용량의 고순도 수소를 제조하는 공정에서 발생하는 이산화탄소의 양을 산출하였다. Table 3에는 한국가스공사에서 제공하는 4가지 종류의 천연가스 조성과 평균 분자량 및 발열량을 나타내었다⁵⁾.

Fig. 1에는 수소제조공정에 대한 개요도를 나타내었다. Fig. 1에 의하면 천연가스의 공급압력은 4.0 barG로 101번 스트림에서 공급되어 두 개의 스트림으로 나누어진다. 하나는 102번 스트림으로 이는 개질기와 전환 반응기에서 수소를 생산하고 압력변환 흡착기에서 80%의 수소를 회수하면서 99.999% 이상의

Table 3. LNG compositions

Composition	A lean	B rich	C max N ₂	D typical	E pure CH ₄
N ₂	0.00	0.00	1.00	0.04	
CH ₄	96.74	85.12	94.33	89.26	100.00
C ₂ H ₆	1.89	8.63	1.97	8.64	
C ₃ H ₈	0.68	4.14	2.50	1.44	
I-C ₄ H ₁₀	0.34	1.10	0.10	0.27	
N-C ₄ H ₁₀	0.34	0.90	0.10	0.35	
I-C ₅ H ₁₂	0.01	0.10	0.00	0.00	
N-C ₅ H ₁₂	0.00	0.01	0.00	0.00	
M.W.	16.791	19.320	17.189	17.924	16.043
GHV, kcal/Nm ³	9,875	11,154	9,940	10,446	9,497

GHV, gross heating value.

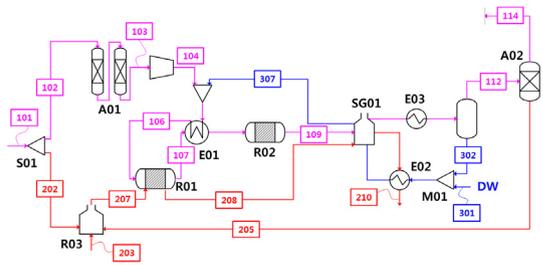


Fig. 1. Process flow sheet diagram for the hydrogen production process

수소를 생산하는 공정이고, 또 다른 스트림은 개질기에서 필요한 열량과 스팀을 생산하기 위해서 10%의 과잉공기와의 연소반응을 위해서 투입된다. 한편, 압력변환 흡착공정에서 회수되지 못한 20%의 tail gas는 연소기로 주입되어 개질기에서 필요한 열량을 공급한다.

본 연구에서는 Fig. 1의 공정배열을 통해서 하루 500 kg 이상의 고순도 수소를 생산하는 과정에서 천연가스의 조성에 따른 이산화탄소 발생량을 전산모사를 통해서 산출 및 비교하였다.

2. 전산모사

2.1 전산모사를 위한 모델링 변수 및 조건

Fig. 1의 일 500 kg 이상의 99.999% 이상의 고순도 수소 생산공정의 전산모사를 위한 변수 및 조건은 Table 4에 나타내었다. 109번 스트림은 SG01에서 스팀을 생산한 후에 101번 스트림에서는 천연가스가 주입되는데, 이는 두 개의 스트림으로 나뉘어진다. 하나는 탈황설비를 거친 후에 압축기에 의해서 약간 가압되어진 후에 개질기(R0)와 전환반응기(R02)를 거친 후에 SG01에 의해서 스팀을 생산한다. E03 열교환기에서 응축되어져서 112번 스트림은 PSA 공정으로 주입된다. 여기에서 수소의 80%를 회수한다.

Table 4. Variables and operating conditions for a process simulation

Variables	Operating conditions
NG GHV	9,497-11,154 kcal/Nm ³
S/C ratio	3.0
H ₂ production rate	>500 kg/day
H ₂ purity	99.999%
H ₂ recovery at PSA	80.0%
H ₂ O content in PSA feed	<0.7 mol%
Feed gas pressure	4.0 barG
Excess air pressure	10%

PSA, pressure swing adsorption.

나머지 20%의 수소는 tail gas로 버너로 환류되어 개질반응에 필요한 열량을 공급한다.

Table 4에 의하면 천연가스를 순수한 메탄으로 간주한 경우가 발열량이 9,497 kcal/Nm³으로 가장 낮은 값을 가지며, 에탄 함량이 가장 높은 rich gas인 경우가 발열량이 11,154 kcal/Nm³으로 가장 높은 값을 가진다. 개질기로 주입되는 steam to carbon ratio는 천연가스 조성에 관계없이 3.0으로 동일한 값을 가지도록 전산모사 수행 시에 조절하였다. 한편 수소 생산량은 모든 경우에 동일하게 500 kg/day를 기준으로 하였으며 수소의 순도는 99.999% 이상으로 정하였다. 한편 압력변환 흡착탑 입구에서 수분함량은 0.7 mol% 미만이 되도록 전산모사를 수행하였다. 천연가스의 주입압력은 4.0 barG가 되도록 하였으며, 연소반응기에서 과잉공기 함량은 10%로 정하였다.

2.2 개질반응과 전환반응에 대한 kinetic data의 확보

본 연구에서는 천연가스 개질반응과 전환반응을 위해서 양론 반응기나 평형 반응기를 이용하는 대신에 kinetic data를 회귀분석해서 결정된 Langmuir-Hinshelwood와 power law kinetic parameters를 사용하였다⁶⁻⁸⁾. 다음의 식 (4)에서 식 (7)에는 식 (2)의 메탄에서 부탄까지의 개질반응에 대한 Langmuir-Hinshelwood kinetic reaction에 대한 반응속도 표현식을 나타내었다.

$$-r_{CH_4} = \frac{k_1 k_{CH_4} K_H O P_{CH_4} P_{H_2 O}}{1 + K_{CH_4} P_{CH_4} + K_{C_2H_6} P_{C_2H_6} + K_{C_3H_8} P_{C_3H_8} + K_{C_4H_{10}} P_{C_4H_{10}} + K_H O P_{H_2 O}} \quad (4)$$

$$-r_{C_2H_6} = \frac{k_2 k_{C_2H_6} K_H O P_{C_2H_6} P_{H_2 O}}{1 + K_{CH_4} P_{CH_4} + K_{C_2H_6} P_{C_2H_6} + K_{C_3H_8} P_{C_3H_8} + K_{C_4H_{10}} P_{C_4H_{10}} + K_H O P_{H_2 O}} \quad (5)$$

$$-r_{C_3H_8} = \frac{k_3 k_{C_3H_8} K_H O P_{C_3H_8} P_{H_2 O}}{1 + K_{CH_4} P_{CH_4} + K_{C_2H_6} P_{C_2H_6} + K_{C_3H_8} P_{C_3H_8} + K_{C_4H_{10}} P_{C_4H_{10}} + K_H O P_{H_2 O}} \quad (6)$$

$$-r_{C_4H_{10}} = \frac{k_4 k_{C_4H_{10}} K_H O P_{C_4H_{10}} P_{H_2 O}}{1 + K_{CH_4} P_{CH_4} + K_{C_2H_6} P_{C_2H_6} + K_{C_3H_8} P_{C_3H_8} + K_{C_4H_{10}} P_{C_4H_{10}} + K_H O P_{H_2 O}} \quad (7)$$

위의 식 (4)에서 식 (7) 사이에 사용한 kinetic parameter들은 Table 5와 6에 정리하였다.

한편 반응속도상수 k 는 식 (8)과 같이 일반적으로 쓸 수 있다.

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (8)$$

또한 식 (8)에는 CO의 전환 반응에 대한 반응속도 표현식과 매개변수들을 나타내었다.

$$-r_{CO} = 8.42 \times 10^{-5} \exp\left(-\frac{1.48 \times 10^3}{RT}\right) C_{CO}^{0.0} C_{H_2O}^{-1} \quad (9)$$

Table 5. Langmuir-Hinshelwood kinetic parameters

Parameters	Value
K_{H_2O}	3.48303
K_{CH_4}	2.397589
$K_{C_2H_6}$	0.135456
$K_{C_3H_8}$	1.116676
$K_{C_4H_{10}}$	0.119309

Table 6. Pre-exponential factor, activation energy and reaction orders

Component	k_0	E_a (kJ/mol)	α	β
CH ₄	5,294.6	96.6313	0.9	0.7
C ₂ H ₆	14,569	79.4830	0.7	-0.7
C ₃ H ₈	99.715	39.136	1.0	-0.8
C ₄ H ₁₀	342.23	28.54	1.0	0.2

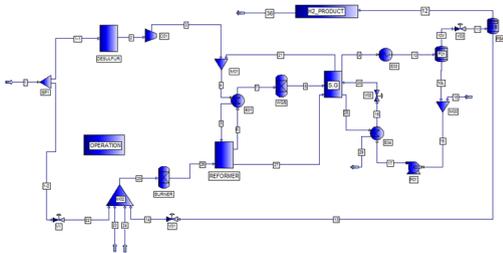


Fig. 2. PRO/II flow sheet drawing for the hydrogen production process

2.3 수소생산 공정의 전산모사

고순도 수소생산 공정의 전산모사를 위해서 AVEVA 사의 PRO/II with PROVISION V10.2 (이하 PRO/II) 를 사용하였으며, 전산모사를 위한 열역학 모델식은 Peng-Robinson 상태방정식⁹⁾과 각각의 순수성분의 온도에 따른 증기압을 좀 더 잘 추산하기 위한

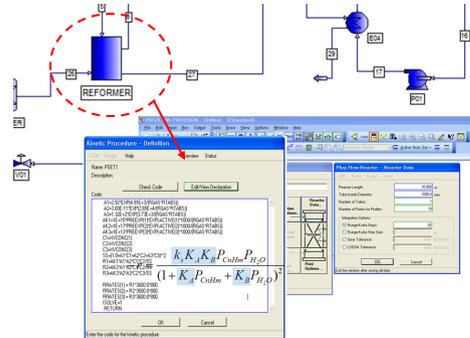


Fig. 3. Reaction rate expression and kinetic parameters for reforming reaction for several hydrocarbons

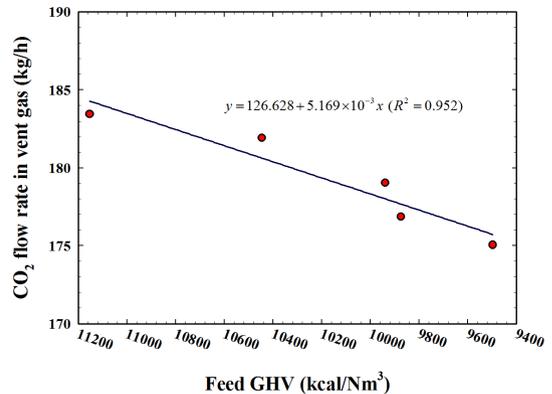


Fig. 4. Daily CO₂ generation according to natural gas gross heating value (500 kg/day hydrogen production basis)

Table 7. LNG compositions

Case	CO ₂ generation per H ₂ production (kg CO ₂ /kg H ₂)
Lean	8.4890
Rich	8.8061
Max. N ₂	8.5935
Typical	8.7324
Pure CH ₄	8.4027

Twu 등¹⁰⁾의 alpha 함수를 적용하였다. Fig. 1에 나타난 수소생산 공정에 대한 PRO/II를 이용한 flow sheet는 Fig. 2에 나타내었다.

Fig. 3에는 식 (4)에서 식 (7) 사이의 개질 반응에 대한 kinetic rate expression과 Table 5와 6의 kinetic parameter들을 PRO/II의 사용자 모듈에 입력시킨 것을 나타내었다.

3. 결 과

Fig. 4에는 천연가스의 발열량 대비 99.999%의 고순도 수소 하루 500 kg을 생산할 때 발생하는 이산화탄소 일 발생량을 도시하였다. Fig. 4에 의하면 천연가스의 발열량이 낮을수록 이산화탄소 발생량이 줄어드는 것을 알 수 있다.

한편 Table 7에는 수소 1 kg이 생산될 때 발생하는 이산화탄소의 발생량을 천연가스 조성별로 나타내었다. Table 7에 의하면 발열량이 9,497 kcal/Nm³으로 가장 낮은 순수한 메탄의 경우가 이산화탄소 발생량이 8.4027 kg으로 가장 낮았으며, 발열량이 11,154 kcal/Nm³으로 가장 높은 천연가스인 rich gas인 경우가 8.8061 kg으로 이산화탄소 발생량이 가장 높은 것을 알 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 한국가스공사에서 제공하는 4가지 조성의 천연가스와 순수한 메탄에 대해서 고순도 수소를 생산하는 과정에서 발생하는 이산화탄소 양을 추산한 결과 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

첫째, 천연가스의 발열량이 낮을수록 동일한 수소 생산량 대비 이산화탄소의 발생량이 감소함을 알 수 있었다.

둘째, 천연가스 중의 메탄의 함량이 낮을수록, 즉 순수한 메탄의 경우가 동일한 수소 생산량 대비 이산화탄소 발생량이 감소함을 알 수 있었다.

셋째, 천연가스 발생량이 낮을수록 메탄 함량이 낮을수록 동일한 수소 생산량 대비 이산화탄소 발생

량이 낮은 것은 탄소에 대한 수소의 몰 비가 메탄의 경우가 4로 가장 크기 때문인 것으로 결론지을 수 있다.

후 기

이 논문은 산업통상자원부 및 한국에너지기술연구원 신재생에너지개발사업의 연구 재정지원(과제번호: 20173010041930)으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

References

1. D. Stolten and B. Emonts, "Hydrogen Science and Engineering", Wiley-VCH, Germany, 2016, pp. 12-14.
2. J. Tabak, "Natural Gas and Hydrogen", Facts On File, Inc., USA, 2009, pp. 121-127.
3. M. F. Horddeski, "Alternative Fuels-The Future of Hydrogen", 2nd ed, CRC Press, Inc., USA, 2007, pp. 33-65.
4. D. Minic, "Hydrogen Energy-Challenges and Perspectives", InTech, Croatia, 2012, pp. 31-44.
5. Y. W. Kim, J. S. Lee, J. J. Lee, D. S. Kim, and J. H. Cho, "Optimization Study on the Open-Loop Rankine Cycle for Cold Heat Power Generation Using Liquefied Natural Gas", Trans. of Korean Hydrogen and New Energy Society, Vol. 28, No. 3, 2017, pp. 295-299, doi: <https://doi.org/10.7316/KHNES.2017.28.3.295>.
6. M. Shin, M. J. Seong, J. S. Jang, K. E. Lee, J. H. Cho, Y. C. Lee, Y. K. Park, and J. K. Jeon, "Reaction kinetics for steam reforming of ethane over Ru catalyst and reactor sizing", Appl. Chem. Eng., Vol. 23, No. 2, 2012, pp. 204-209.
7. M. J. Seong, M. Shin, J. H. Cho, Y. C. Lee, Y. K. Park, and J. K. Jeon, "Reactor sizing for butane steam reforming over Ni and Ru catalysts", Korean J. Chem. Eng., Vol. 31, No. 3, 2014, pp. 412-418, doi: <https://doi.org/10.1007/s11814-013-0225-2>.
8. M. J. Seong, K. E. Lee, J. H. Cho, Y. C. Lee, and J. K. Jeon, "Reactor sizing for hydrogen production from ethane over Ni catalyst", Clean Technology, Vol. 19, No. 1, 2013, pp. 51-58.
9. D. Y. Peng and D. B. Robinson, "A new two-constant equation of state", Ind. Eng. Chem. Fundam., Vol. 15, No. 1, 1976, pp. 59-64, doi: <https://doi.org/10.1021/i160057a011>.
10. C. H. Twu, D. B. Bluck, J. R. Cunningham, and J. E. Coon, "A cubic equation of state with a new alpha function and a new mixing rule", Fluid Phase Equilibria, Vol. 69, 1991, pp. 33-50, doi: [https://doi.org/10.1016/0378-3812\(91\)90024-2](https://doi.org/10.1016/0378-3812(91)90024-2).