

LNG 추진선박에 수소 연료전지 시스템 적용을 위한 개질기의 특성 분석

이윤호^{*†}

* 목포해양대학교 해양경찰학부 교수

Analysis of the Characteristics of Reformer for the Application of Hydrogen Fuel Cell Systems to LNG Fueled Ships

Yoon-Ho Lee^{*†}

* Professor, Division of Coast Guard, Mokpo National Maritime University, Mokpo 58628, Korea

요 약 : 본 논문에서는 LNG 추진선박에서 발생하는 BOG(boil-off gas)를 이용하여 수소를 생산하고 수소 연료전지 시스템을 보조엔진으로 적용한 개질공정의 특성에 대한 연구를 수행했다. 연구를 위해 BOG 수증기 개질공정을 UniSim R410 프로그램을 이용해 공정설계하고, 개질기의 출구온도와 압력, SCR(steam carbon ratio)에 따른 생성물의 분율과 반응물의 소모량을 산출하였다. 연구 결과 개질온도가 890℃일 때 메탄의 반응률이 100%였으며, 최대 수소 생산량을 보였다. 또한 개질압력이 낮을수록 반응 활성도가 높았다. 하지만 그 이상의 온도가 되면 역반응의 우세로 인해 수소의 생산량은 감소하게 되고, 물과 이산화탄소의 양은 증가했다. 또한 SCR이 증가할수록 수소 생산량도 증가했으나 요구되는 에너지 소비량도 비례하여 증가했다. SCR이 1.8일 때 수소분율이 가장 높았으나 코킹방지를 위해 SCR이 3에서 운전하는 것이 최적 운전범위를 확인했다. 그리고 개질압력이 낮을수록 발생하는 이산화탄소의 양은 증가했으며, 냉각 및 액화를 위해서는 이산화탄소 발생량을 기준으로 42.5%의 LNG 냉열이 요구됨을 알 수 있었다.

핵심용어 : LNG 추진선박, 연료전지, 개질기, BOG, SCR

Abstract : In this study, we investigated the characteristics of the process of hydrogen production using boil-off gas (BOG) generated from an LNG-fueled ship and the application of hydrogen fuel cell systems as auxiliary engines. In this study, the BOG steam reformer process was designed using the UniSim R410 program, and the reformer outlet temperature, pressure, and the fraction and consumption of the product according to the steam/carbon ratio (SCR) were calculated. According to the study, the conversion rate of methane was 100% when the temperature of the reformer was 890°C, and maximum hydrogen production was observed. In addition, the lower the pressure, the higher is the reaction activity. However, higher temperatures have led to a decrease in hydrogen production owing to the preponderance of adverse reactions and increased amounts of water and carbon dioxide. As SCR increased, hydrogen production increased, but the required energy consumption also increased proportionally. Although the hydrogen fraction was the highest when the SCR was 1.8, it was confirmed that the optimal operation range was for SCR to operate at 3 to prevent coking. In addition, the lower the pressure, the higher is the amount of carbon dioxide generated. Furthermore, 42.5% of the LNG cold energy based on carbon dioxide generation was required for cooling and liquefaction.

Key Words : LNG fueled ship, Fuel cell, Reformer, Boil-off gas, Steam/carbon ratio

1. 서 론

친환경적 에너지원에 대한 화석연료와 기후변화의 문제는 새로운 친환경적 에너지원과 이를 사용하기 위한 장치

및 시스템의 개발에 대한 필요성을 더욱 부각시키고 있다 (Lim et al., 2009).

선박에서도 GHG(Greenhouse Gas) 및 대기오염물질의 배출을 저감할 수 있는 다양한 방법들의 적용이 검토되고 있는데 그 대안 중의 하나로 공해물질의 배출이 없으면서도 효율을 획기적으로 개선할 수 있는 수소 연료전지 시스템의

† yhlee@mmu.ac.kr, 061-240-7209

채용이 신중히 검토되고 있다(Lim et al., 2010). 수소 연료전지 시스템은 발전 효율이 높고, 소음 및 진동이 없으며 전기 생산 후 발생하는 물질이 물뿐이므로 매우 친환경적이라는 장점을 갖추고 있다(Cheon et al., 2018).

이러한 수소 연료전지 시스템을 구동하기 위해서는 수소를 발생시켜야 하는데 크게 전기분해, 수증기 개질 반응, 바이오매스 가스화 반응 그리고 화학 공장의 부산물을 통해 수소 생산이 가능하다. 그 중 수증기 개질 반응은 수소의 대량생산이 가능하고 저렴한 생산단가를 갖는다는 장점이 있어 전체 수소 생산량의 약 50%를 차지하고 있으며, 현재 공급 인프라가 잘 갖추어져 있다(Roh et al., 2008). 또한 수소 생산량 대비 이산화탄소 발생비가 2.5로서 탄화수소를 원료로 한 부분산화 공정에 비해 이산화탄소 생성비가 낮고 일정량의 탄화수소로부터 더 많은 양의 수소를 얻을 수 있다는 장점이 있다(Park and Cho, 2005).

수증기 개질반응을 통한 수소생산과 관련된 연구를 살펴보면, Seo et al.(2009)는 천연가스를 이용한 중소형 고순도 수소제조 장치 개발에 관한 연구를 수행했으며, Lee et al.(2016)는 분리막 반응기를 이용한 천연가스 개질반응기의 성능을 비교했다. 그리고 Cheon et al.(2018)은 수증기 잠열을 이용한 메탄을 수증기 개질기의 특성에 관해 연구함에 따라 다양한 조건에 따른 최적 운전점에 대하여 연구했다. 현재 선박에서도 수소연료전지를 동력원으로 이용하기 위한 연구가 꾸준히 진행되고 있으며, 특히 천연가스를 주 연료로 사용하고 니켈을 촉매로 이용한 고체산화물형 연료전지에 대한 관심이 높아지고 있다. 이와 관련하여 Lee et al.(2009)는 1kW급 SOFC 시스템의 자연운전을 위해 열교환망을 중심으로 시스템을 설계하고, 수소 및 도시가스를 이용한 자연운전을 수행하면서 스택 및 시스템의 운전 특성을 분석하였고, Oh et al.(2016)는 중대형 선박 적용으로 메탄 개질용 수증기를 내부에서 재순환시키는 고체산화물형 연료전지시스템의 효율성을 외부수증기 공급 방식과 비교하여 분석하였다. 그리고 Yi et al.(2018)는 1kW급 SOFC 시스템의 효율을 높이기 위한 주요 요인 중 하나로 열교환기형 개질기의 열효율을 최적화하였다. 하지만 수증기 개질기는 최종 생산물로 수소뿐만 아니라 온실가스인 이산화탄소가 다량 생성되기 때문에 대기중에 누출될 경우 바닷물을 산성으로 바꾸는 해양산성화 문제를 초래할 수 있다. 이러한 문제를 해결하기 위하여 국내에서도 LNG 냉열을 이산화탄소 포집 액화에 활용하는 방안에 대해서 연구를 진행하고 있지만 아직까지 선박에서 적용된 사례는 전무한 실정이다.

이에 따라 본 논문에서는 200K급의 LNG 추진선박을 기준으로 발생하는 BOG를 이용해 수소를 생산하는 선박에 대해 제안했다. 이를 통해 LNG를 기화시킨 후 DF(Dual-Fuel) 엔진

으로 보내 추진하는 기존 연료공급시스템에서 수소 연료전지 시스템을 보조 추진장치로 구동시키는 하이브리드형 선박에 대하여 연구를 수행했다.

개질기의 특성 분석을 위해 상용 화학공정모사기인 UniSim R410을 이용했다. 최근까지도 공정설계 프로그램을 통한 연료전지 시스템에 대한 연구가 활발하게 이루어지고 있으며, 결과값 또한 높은 신뢰도를 가지고 있다(Seo et al., 2009; Cheon et al., 2018; Oh et al., 2016; Yi et al., 2018).

연구를 위해 개질공정 시스템을 설계하고, BOG 수증기 개질기의 출구온도와 압력, S/C(Steam per Carbon)에 따른 수소의 분율과 반응물의 소모량을 산출하고 비교했다. 개질공정에서 물질의 전달 특성 및 상거동 특성을 계산하기 위하여 기존의 기체방정식 중 비교적 정확성이 높고 각 성분 간의 상호작용에 대한 관계가 포함되어 있는 Peng-Robinson식을 사용하였으며, 식은 다음과 같다(Cho and Kim, 2009).

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a\alpha}{v(v+b) - b(v-b)} \quad (1)$$

식(1)에서 a 와 b 는 energy parameter와 size parameter로써 각각 임계온도와 임계압력의 함수로써 식(2)와 식(3)과 같이 나타낼 수 있다.

$$a = 0.45723 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad (2)$$

$$b = 0.07780 \frac{RT_c^2}{P_c} \quad (3)$$

한편 식(1)에서 α 는 alpha function으로써 순수성분의 온도에 따른 증기압을 잘 추산하기 위한 각 성분의 편심인자의 함수이며 원식은 다음의 식(4)와 식(5)와 같이 표현된다.

$$\alpha = [1 + m(1 - \sqrt{T_r})]^2 \quad (4)$$

$$m = 0.37464 + 1.54336w - 0.26992w^2 \quad (5)$$

$$T_r = \frac{T}{T_c} \quad (6)$$

여기서,

P_c = Critical Pressure (Pa)

T_c = Critical Temperature (K)

R = Gas Constant (-)

w = Deviation Factor (-)

LNG 추진선박에 수소 연료전지 시스템 적용을 위한 개질기의 특성 분석

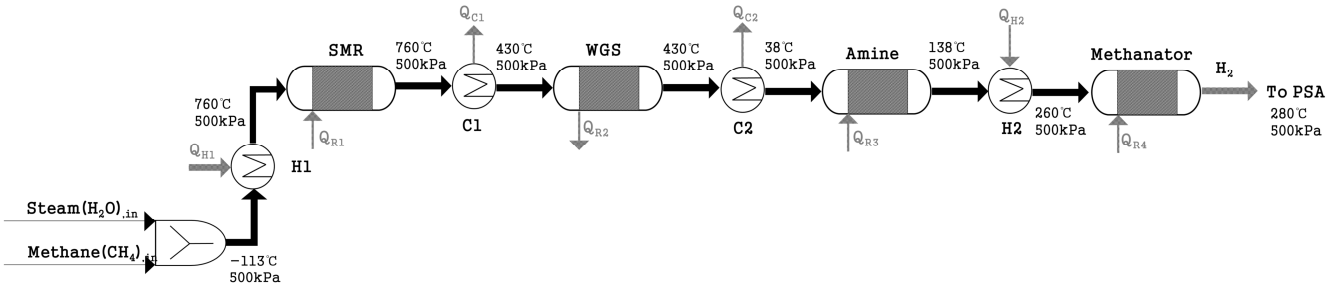


Fig. 1. Schematic diagram of methane steam reformer.

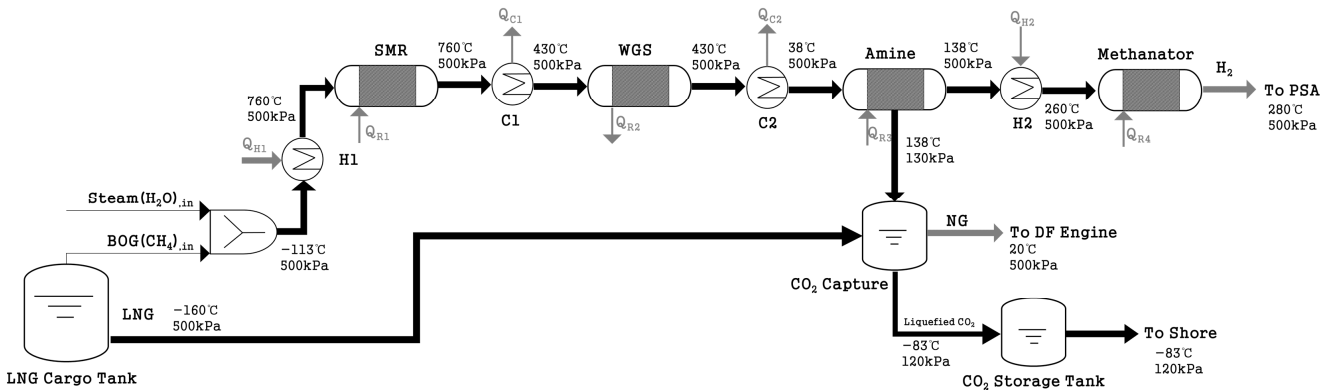


Fig. 2. Schematic diagram of BOG steam reformer process for carbon capture using LNG cold energy.

2. BOG 수증기 개질기

2.1 메탄 수증기 개질 공정

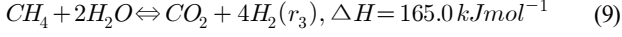
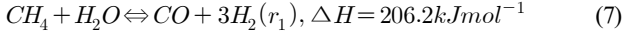
메탄과 수증기를 개질시켜 수소를 생산하는 SMR(Steam Methane Reform) 공정은 탑재 및 저장이 용이한 탄화수소를 개질반응을 통하여 수소가 풍부한 개질가스로 전환할 뿐만 아니라 연료전지를 피독시키는 일산화탄소와 같은 유해물질을 제거하는 수소생산의 핵심공정이다(Cheon et al., 2018). Fig. 1은 일반적으로 사용하고 있는 메탄 수증기 개질기의 기본 개념도를 보여주고 있다. 메탄 수증기 개질 공정은 크게 증발기(Heater), 메탄 스팀 개질기(SMR), 스팀 발생기(Steam Generator), 수성가스 전환반응기(Water Gas Shift Reactor, WGS) 반응기, Amine 흡수공정, 메탄화기(Methanation Reactor)로 구성된다.

메탄 스팀 개질기 내부에서는 여러 가지 반응이 일어나는데 식(7)은 연료의 개질 반응을 식(8)은 부반응을 나타내며, 개질 반응은 주어진 온도와 압력 하에서 평형 상태에 도달할 때까지 진행된다(Xu and Froment, 1989; Posada and Manousiouthakis, 2005). 또한 식(9)는 전체 반응식을 표현한 식으로 이론적으로는 메탄 1몰당 수소 4몰을 생산할 수 있다. 수증기 개질공정의 촉매로는 니켈이 주 활성성분으로서 함량은 10~20% 정도이고, 담체로는 일반적으로 알파-알루미나 또는 스피넬

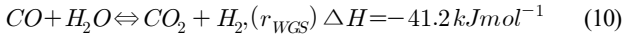
구조의 $MgAl_2O_4$ 를 사용한다. 이때 부반응에 의한 탄소침착을 방지하기 위해 소량의 알칼리금속을 조촉매로 사용하기도 한다(Roh et al., 2008).

반응기 내부에서 일어나는 천연가스 분해반응은 강력한 흡열반응이기 때문에 반응이 진행될수록 반응기 내부 온도가 감소하게 되며, 이로 인해 천연가스의 분해 반응속도를 감소시키게 된다. 따라서 이에 필요한 에너지를 버너를 통해 지속적으로 공급해주어야 한다. 또한 개질기 내부에서 발생하는 부반응으로 인하여 생성된 일산화탄소와 수소는 서로 반응을 일으키면서 메탄을 생성하게 된다. 이때 생성된 메탄의 분해 반응으로 이어져 탄소를 생성하여 촉매의 비활성화를 일으키기도 하고, 수소와 일산화탄소가 함께 반응한다는 점에서 전체적인 수소 수율을 떨어뜨리기 때문에 최대한 억제하는 방향으로 진행해야 한다. 일반적으로 부반응으로 인한 탄소침착을 막기 위해서는 물 대비 탄소의 비가 2.5 이상, 높은 전환율을 얻기 위해서 800°C 이상의 고온에서 개질기를 운전하는 것이 유리하다(Park and Cho, 2005). 개질기를 거쳐 생성된 합성가스는 수성가스 전환반응기로 투입된다. 개질기에서 생성된 수성가스는 수소 생산량 대비 일산화탄소 발생비가 높으므로 수성가스 중에서 함유된 일산화탄소를 수성가스 전환반응을 통하여 이산화탄소 및 수소로 전환시키며, 반응식은 식(10)과 같다.

Fuel reforming reaction :



Water gas shift reaction :



Methanation reaction :



그리고 개질반응 계산에 적용된 반응식은 식(6)~(8)과 같다(Xu and Froment, 1989; Posada and Manousiouthakis, 2005).

$$r_1 = \frac{4.225 \times 10^{15}}{Den^2} \exp\left(\frac{240.1}{RT}\right) \left(\frac{P_{CH_4} P_{H_2O}}{P_{H_2}^{2.5}} - \frac{P_{H_2}^{0.5} P_{CO}}{k_1}\right) \quad (12)$$

$$r_2 = \frac{1.955 \times 10^{15}}{Den^2} \exp\left(\frac{67.13}{RT}\right) \left(\frac{P_{CO} P_{H_2O}}{P_{H_2}} - \frac{P_{CO_2}}{k_2}\right) \quad (13)$$

$$r_3 = \frac{1.02 \times 10^{15}}{Den^2} \exp\left(\frac{243.9}{RT}\right) \left(\frac{P_{CH_4} P_{H_2O}^2}{P_{H_2}^{3.5}} - \frac{P_{H_2}^{0.5} P_{CO_2}}{k_1 k_2}\right) \quad (14)$$

여기서,

$$k_1 = \exp(-26830/T + 30.114) \quad (15)$$

$$k_2 = \exp(4400/T - 4.036) \quad (16)$$

$$Den = 1 + 8.23 \times 10^{-5} \exp\left(\frac{-70.65}{RT}\right) P_{CO} \quad (17)$$

$$+ 6.12 \times 10^{-9} \exp\left(\frac{-82.90}{RT}\right) P_{H_2}$$

$$+ 6.65 \times 10^{-4} \exp\left(\frac{-38.28}{RT}\right) P_{CH_4}$$

$$+ 1.77 \times 10^5 \exp\left(\frac{88.68}{RT}\right) \left(\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}}\right)$$

수성가스 전환반응은 반응평형 측면에서 보면 약한 발열 반응으로서 열역학적으로 저온에서 유리하며 압력에는 영향을 받지 않는다. 일반적으로 메탄 수증기 개질공정에서는 수

성가스 전환반응기를 통해 나오는 22% 정도의 이산화탄소를 함유한 생성기체를 모노에탄올아민을 흡수제로 한 amine 흡수공정을 이용하여 이산화탄소를 0.01% 이하로 유지한다. 여기서 수성가스 전환반응기 계산에 적용된 반응식은 식(18)과 같다(Xu and Froment, 1989; Posada and Manousiouthakis, 2005).

$$r_{WGS} = 82.2 \exp\left(-\frac{47400}{RT}\right) \left(P_{CO} P_{H_2O} - \frac{P_{CO_2} P_{H_2}}{k_{WGS}}\right) \quad (18)$$

여기서, 평형상수인 k_{WGS} 는 식(19)로부터 얻을 수 있다.

$$\ln(k_{WGS}) = \frac{5693.5}{T} + 1.077 \ln(T) + 5.44 \times 10^{-4} T - 1.125 \times 10^{-7} T^2 - \frac{49173}{T^2} - 13.148 \quad (19)$$

대부분의 이산화탄소가 수성가스 전환반응기에서 전환되지만 최대 0.15% 정도의 일산화탄소가 반응하지 않는 경우가 있으므로 식(11)의 반응을 통해 일산화탄소 농도를 1~2 ppm 이하로 낮춘다. 이때 수성가스 전환반응기로부터 생성된 합성가스는 130°C 이상이 될 경우 요소가 생성되어 비활성화반응이 일어나기 때문에 냉각기를 통해 약 38°C로 냉각하여 amine 흡수공정으로 보내주어야 한다. 그리고 amine 흡수공정을 통과한 개질 가스는 138°C의 이산화탄소와 sweet gas로 100%로 분리된다. 그리고 메탄화 공정을 통해 남아있는 일산화탄소를 메탄으로 변환하고 개질 반응에 재사용하며, 발생된 수소는 고순도 수소 제조를 위해 일산화탄소를 10 ppm 이하로 제거하는 PSA(Pressure Swing Absorber) 공정으로 전달된다(Roh et al., 2008).

2.2 BOG 수증기 개질 공정

Fig. 2는 LNG 저장탱크에서 발생하는 BOG를 이용해 수소를 발생시켜 보조엔진으로 사용하고자 제안한 BOG 수증기 개질공정의 개념도를 보여준다. 기존 메탄 수증기 개질과 공정 배치는 유사하지만 amine 흡수공정에서 분리된 이산화탄소를 탱크에 저장된 약 -160°C의 LNG와 열교환 후 -80°C 이하의 온도까지 냉각되어 액화되고, 별도의 탱크에 저장된다. 그리고 이산화탄소와 열교환으로 인해 예열된 LNG는 추가 가열기에 의해 기화 후 주 추진연료로 사용하게 된다. 연료전지와 동시에 추진연료로 사용하도록 하는 하이브리드 연료추진방식을 적용할 수 있다. 본 연구에서 제안한 공정에서 고온의 수증기를 발생하기 위해 스팀발생기가 필요하며, 생성된 수증기는 저장탱크에서 발생하는 BOG와 개질반응을 통해 수소를 생산할 수 있다.

2.3 연구방법 및 공정설계 변수

수증기 개질반응은 공정의 조건에 따라 전체 반응열이 Positive, Zero, 또는 Negative가 될 수 있기 때문에 다양한 조건에서의 민감도 분석을 통해 공정의 최적설계를 수행해야 한다(Rostrup-nielsen et al., 2002) 개질기 운전조건은 기존문헌의 열역학적 분석결과를 토대로 실시한 실험데이터들을 기반으로 설정하였으며, Table 1은 시뮬레이션을 위해 가정한 조건을 정리한 표이다(Adhikari et al., 2007). 본 연구에서는 선박의 종류는 200K급 크기의 LNG 추진선박으로 가정하였다. LNG의 대표적 조성은 메탄 약 90%, 에탄, 프로판, 부탄 및 이소부탄이 9.05%, 그리고 질소가 0.05% 정도로 LNG 저장탱크에서 열유입으로 인해 LNG의 기화가 발생하게 되면 대기압 상태에서 비점이 -196℃로 제일 낮은 액체질소가 먼저 기화되고, 다음 -161.7℃인 액체메탄이 증발하게 되어 통상의 BOG 대표 조성은 메탄이 97 mole %, 질소가스가 3 mole %가 된다(Yoon, 2016). 본 연구에서도 저장탱크에서 발생한 BOG를 대표 조성으로 가정하였다.

Table 1. Setting parameters for the sensitivity analysis

| Parameter | Value |
|------------------------------------|------------------------------|
| Ship type | LNG fueled ship |
| Ship size (m ³) | 200K |
| Reformer pressure drop (kPa) | 70 |
| WGS pressure drop (kPa) | 70 |
| Reformer inlet pressure (kPa) | 700 |
| Reformer inlet temperature (°C) | 500 |
| Steam temperature (°C) | 170 |
| Steam pressure (kPa) | 500 |
| BOG mass flow (kg/h) | 5,313 |
| BOG temperature (°C) | -130 |
| BOG pressure (kPa) | 101.3 |
| Steam mass flow (kg/h) | 13,282.5 |
| Heat exchanger pressure drop (kPa) | 10 |
| SCR | 2.5 |
| BOG composition (mole %) | Methane 97 % Nitrogen 3 % |

Table 2. Variable conditions for the sensitivity analysis

| Parameter | Value |
|---------------------------------|--------------|
| Reformer inlet temperature (°C) | 600-1,100 |
| Reformer inlet pressure (kPa) | 500-2,000 |
| BOG mass flow (kg/h) | 3,000-7,000 |
| Steam mass flow (kg/h) | 3,000-30,000 |
| SCR | 2-10 |

BOG 발생량은 외부 온도나 탱크의 크기 등에 따라 발생되는 양도 다르다. 문헌을 통해 LNG 저장탱크에서 시간당 기화되는 BOG 발생량을 살펴보면 138K급의 LNG선박에서는 3,666 kg, 200K급의 LNG선박에서는 5,313 kg, 260K급에서는 6,906 kg의 LNG가 기화된다(Song, 2018). 따라서 시간당 5,313 kg의 BOG가 발생되고 2.5배 많은 스팀이 개질기로 공급된다고 설정했다. 그리고 스팀발생기에서는 170℃, 500 kPa의 스팀이 발생된다고 가정했다. 민감도 분석을 위해 설정한 변수는 Table 2에 정리하였으며 이를 통해 BOG 개질기의 출구온도와 압력, SCR에 따른 생성물의 분율과 반응물의 소모량을 비교했다. 또한 본 연구에서는 다양한 조건에서 개질 특성을 비교분석하기 위해 메탄화 공정 이후의 PSA 공정은 고려하지 않았다.

3. 연구 결과

3.1 BOG 수증기 개질기의 온도와 압력간의 관계

Fig. 3은 개질온도에 따른 압력별 개질기 출구에서 생산되는 수소의 몰수를 나타내는 그림이다. 압력이 500 kPa일 때 수소 생산량을 살펴보면 890℃까지 수소 생산량이 시간당 1,060 kgmole까지 증가했으며, 1,000℃ 부근에서 조금씩 감소하는 것을 알 수 있다. 이는 890℃ 이전까지는 개질기의 정반응이 우세하다가 890℃ 이상이 되면 수성가스 전환반응의 역반응이 우세하기 때문에 수소 생산량이 감소된다. 그림을 통해 시간당 수소 생산량을 살펴보면 1,000 kPa일 때 개질온도가 950℃에서 1,041 kgmole의 최대 수소 생산량을 보였으며, 1,500 kPa일 때 1,020 kPa에서 1,024 kgmole, 2,000 kPa일 때 1,040℃에서 1,016 kgmole의 가장 많은 수소 생산량을 보였다.

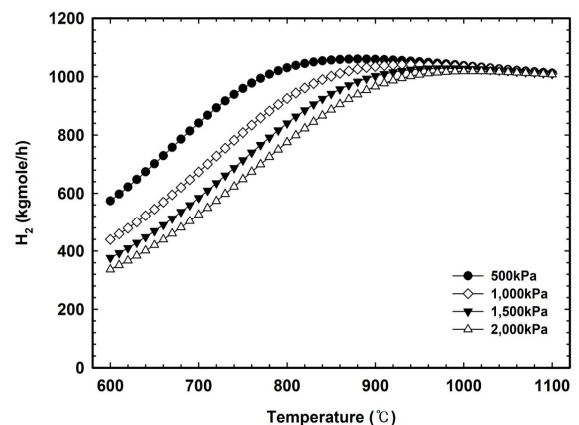


Fig. 3. Hydrogen production at the outlet of the reformer according to the temperature and pressure of the reformer.

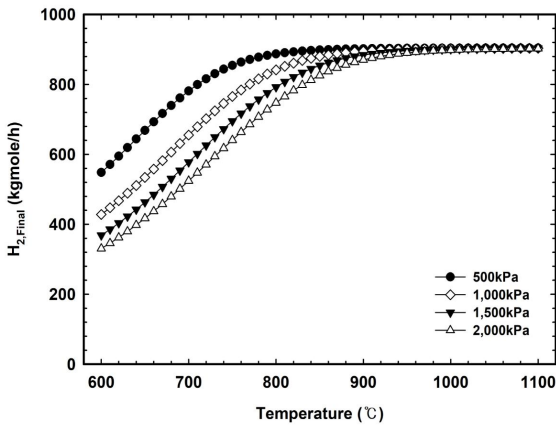


Fig. 4. Final hydrogen production at the outlet of the reformer according to the temperature and pressure of the reformer.

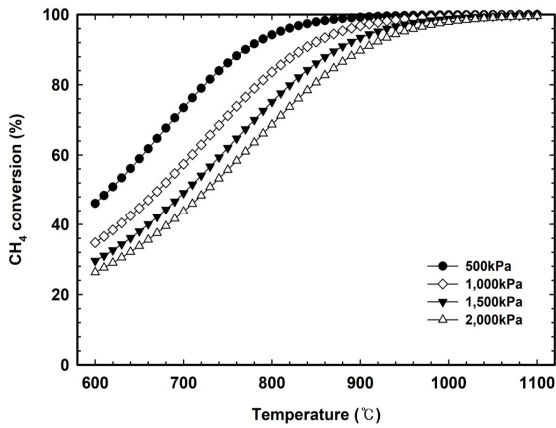


Fig. 5. Methane conversion rate at the outlet of the reformer according to the temperature and pressure of the reformer.

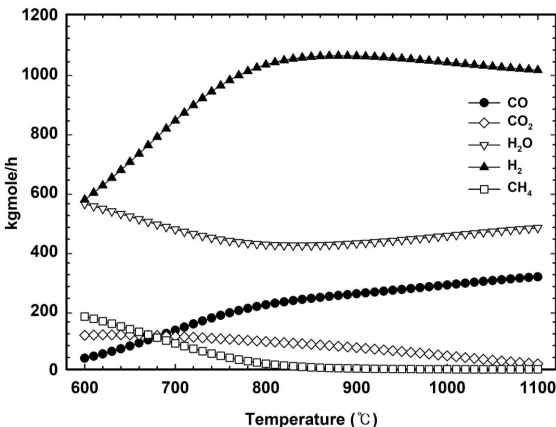


Fig. 6. Production at the outlet of the reformer according to the temperature and pressure of the reformer.

이를 통해 개질압력이 낮을수록 비교적 더 낮은 온도에서 최대 수소 생산량을 보이는 것을 알 수 있었고, 반응 활성화도 역시 증가하여 높은 개질압력과 비교했을 때 더 많은 수소 생산량을 보였다. 또한 개질온도가 1,050°C 이상이 되면 개질 압력에 관계없이 일정한 수소 생산량을 보였다.

Fig. 4는 개질온도에 따른 압력별 메탄화기 출구측에서 얻을 수 있는 최종 수소 생산량을 보여주는 그림이다. 압력이 500 kPa일 때 시간당 수소 생산량을 살펴보면 890°C 부근에서 수소 생산량이 901 kgmole로 최대 생산량을 보였으며, 이후 온도에서는 수소 생산량이 큰 변화 없이 일정한 값을 보였다. 압력이 1,000 kPa일 경우 930°C에서 898 kgmole, 1,500 kPa일 때는 990°C에서 899 kgmole의 시간당 수소 생산량이 가장 많은 것을 확인했다. Fig. 3의 결과와 유사하게 890°C 온도 이상에서 수소 생산량이 감소하였으며, 개질압력이 낮을수록 비교적 더 낮은 개질온도에서 최대 수소 생산량을 보였다. 또한 반응 활성화도는 압력이 낮을수록 증가하였으며, 개질온도가 1,050°C 이상이 되면 수소 생산량은 개질압력과 관계없이 일정한 값을 유지했다. Fig. 3과 Fig. 4의 결과를 통해 최대 수소 생산량을 보였던 개질 온도와 압력범위인 890°C, 500 kPa를 기준으로 개질기 출구에서 생성되는 수소 생산량과 메탄화 공정에서 최종적으로 얻을 수 있는 수소 생산량을 비교해 보면 개질기 출구와 메탄화 공정에서 시간당 각각 1,060 kgmole, 901 kgmole로 최종 수소 생산량이 17% 감소했다.

Fig. 5는 개질온도에 따른 압력별 메탄 반응률을 보여주는 그림으로 메탄이 개질되어 전환되는 비율을 나타낸다. 동일한 온도를 기준으로 개질 압력이 낮을수록 메탄의 반응률이 증가한다. 온도가 700°C에서 개질압력이 500 kPa일 때 73%의 가장 높은 메탄 반응률을 보였고, 2,000 kPa의 경우 41%의 가장 낮은 반응률로 약 1.7배 차이를 보였다. 그리고 온도가 1,000°C 이상이 되면 개질압력과 관계없이 99% 이상의 메탄 반응률을 보였다.

Fig. 6은 개질온도에 따라 개질기의 출구측에서 생산되는 일산화탄소, 이산화탄소, 물, 수소, 메탄의 몰수를 보여주는 그림으로 개질압력은 500 kPa로 설정하여 비교했다. 개질온도가 880°C 이상이 되면 식(8)의 반응으로 수성가스 전환반응의 역반응이 우세하게 되면서 수소와 이산화탄소 몰수가 감소하고 물과 일산화탄소의 몰수는 증가한다. 이 결과를 통해 무작정 개질 온도를 높이기보다는 850~890°C의 최적온도 범위에서 운전하는 것이 효율적으로 수소를 생산할 수 있다.

3.2 BOG 수증기 개질기의 SCR과 압력간의 관계

Fig. 7은 개질온도가 700°C일 때 SCR에 따른 압력별 생성되는 수소의 몰수를 나타내는 그림으로 SCR이 0.1에서 10까지 증가함에 따라 생성되는 수소의 몰수도 함께 증가한다.

이러한 이유는 수증기의 공급 비율이 증가하여 생성되는 수소의 몰수가 증가하기 때문이다. 반면에 동일한 SCR 조건에서 압력이 증가할수록 수소의 몰수가 감소하였는데 이러한 이유는 르샤틀리에의 원리에 의해 압력이 증가함에 따라 분자수가 감소하는 방향으로 평형상태가 변화하기 때문이다. 그러나 높은 SCR에서는 개질압력 증가에 따른 수소 몰수의 감소폭이 줄어드는 것을 알 수 있다. 따라서 수소 생산량 측면에서는 높은 SCR 조건에서 운전하는 것이 바람직하겠으나 스팀발생기에서 물을 스팀으로 만들기 위한 에너지 소비량이 증가하게 되는 단점이 있다. 문헌을 살펴보면 SCR을 너무 높게 유지하면 물의 기화 잠열에 열량을 소비하게 되어 효율이 저하되고 반대로 너무 낮으면 코킹현상이나 탄소침적이 일어나게 되므로 2.5~3 범위의 SCR을 설정하는 것이 중요하다고 알려져 있다(Park and Cho, 2005; Roh et al., 2008).

이에 따라 산출된 결과를 살펴보면 SCR을 3으로 설정하여 운전하는 것이 효율적이며, 이때 수소는 시간당 981 kgmole을 생산할 수 있다.

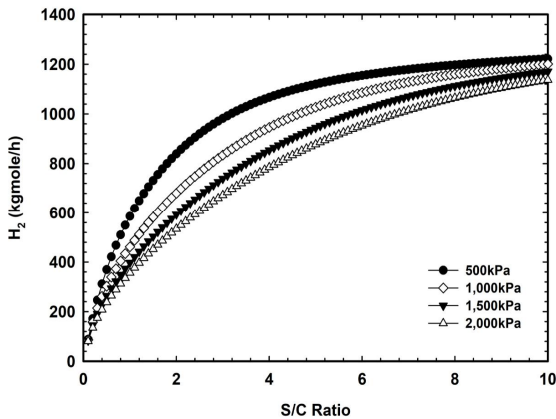


Fig. 7. Hydrogen production by pressure according to SCR.

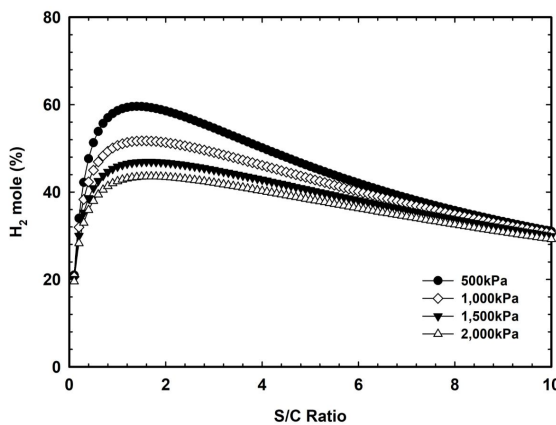


Fig. 8. Mole fraction by Pressure according to SCR.

Fig. 8은 BOG의 몰수 대비 생성되는 수소의 몰분율을 나타내는 그림으로 압력별로 조금씩 차이가 있지만 SCR이 1~2 구간에서 수소 몰분율이 최대값을 가지는 것을 알 수 있다. 또한 압력이 낮을수록 높은 몰분율을 보였으며, SCR이 2를 기준으로 개질압력이 500 kPa일 때 58.5%, 2,000 kPa에서는 43.3%로 15.2%의 가장 큰 차이를 보였다. 하지만 개질압력이 높아야 수소정제기의 투과율이 높으므로 압력을 무조건 낮추어 수소 몰분율을 상승시키기 보다는 수소정제기의 투과율을 감안하여 가능한 고압에서 운전해야한다.

3.3 BOG 및 수증기 유량에 따른 수소 생산량

선박의 스팀발생기에서 생성되는 수증기나 LNG 저장탱크에서 발생하는 BOG의 양이 한정되어 있을 때 각각의 유량 조건에 따른 생성되는 수소 몰수와 이에 요구되는 에너지 소비량을 산출하고 비교했다. 그리고 에너지 소비량은 문헌을 참고하여 식(20)과 같이 개질기 전에 배치된 히터와 개질기로 공급되는 에너지의 합으로 정의했다(Park et al., 2014). 이때 개질 온도와 압력은 각각 700℃, 500 kPa로 일정하다고 가정했다.

$$Q_{total} = Q_{heater} + Q_{reformer} \quad (20)$$

Fig. 9는 시간당 발생하는 수증기 양이 13,282.5 kg으로 일정할 때 BOG 발생량에 따른 수소 생산량과 에너지 소비량을 비교한 그림이다. 이때 BOG 발생범위는 LNG 탱크가 138 K급에서 260 K급의 크기일 때 발생하는 BOG 발생량을 기준으로 시간당 3,000 kg에서 7,000 kg으로 설정했다. 그림을 살펴보면 BOG 발생량이 증가할수록 수소 생산량도 함께 증가했는데 이러한 이유는 개질기로 공급되는 메탄의 양이 증가하기 때문에 수소 생산량이 일정한 비율로 증가하게 된다. 하지만 BOG의 유량이 증가함에 따라 700℃ 이상의 고온으로 만들기 위한 히터와 개질기에 요구되는 에너지 소비량도 비례하여 증가하게 된다. 시간당 BOG 발생량이 3,000 kg일 때 시간당 631.4 kgmole의 수소가 생산되었으며, 이때 개질공정에서는 17,557 kW의 에너지가 필요했다. 그리고 시간당 7,000 kg의 BOG가 발생할 경우 1,136.3 kgmole의 수소가 생산되었으며, 30,654 kW의 에너지가 필요했다. 이를 수소 1 kgmole을 생성하기 위해 요구되는 에너지 소비량으로 비교해보면 시간당 BOG의 발생량이 3,000 kg일 때 수소 1 kgmole을 생성하기 위해 27.8 kW의 에너지가 소비되었으며, 시간당 7,000 kg의 BOG가 발생할 경우 26.9 kW의 에너지가 필요했다. 이때 시간당 BOG 발생량이 3,000 kg일 때와 7,000 kg의 경우를 비교해보면 BOG 발생량은 약 2.3배 증가했으나 공정에서 소비되

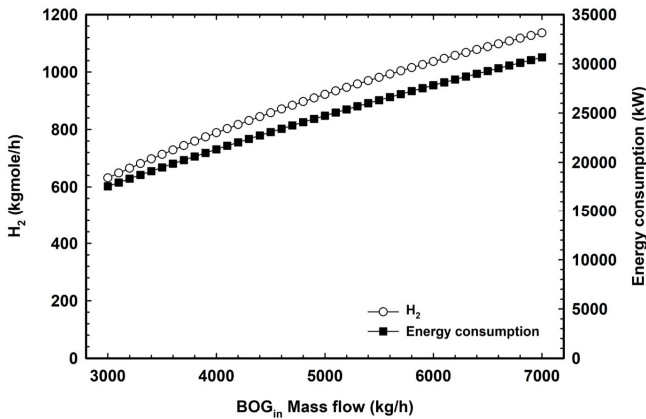


Fig. 9. Hydrogen production and energy consumption according to changes in the amount of BOG (Steam mass flow: 13,282.5 kg/h).

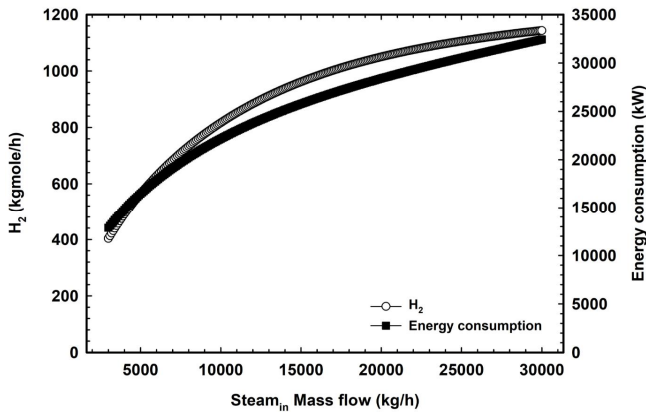


Fig. 10. Hydrogen production and energy consumption according to changes in the amount of Steam (BOG mass flow: 5,313 kg/h).

는 에너지의 증가폭은 오히려 0.9kW가 감소했다. 따라서 LNG 추진선박에서 저장탱크의 크기가 클수록 생산할 수 있는 수소 생산량은 증가하고 수소를 생성하기 위한 에너지 소비량도 증가하지만 요구되는 에너지의 증가폭은 점점 감소하게 되는 것을 알 수 있었다.

Fig. 10은 시간당 발생하는 BOG의 양이 5,313 kg으로 일정할 때 스팀발생기에서 발생하는 수증기의 양에 따라 얻을 수 있는 수소 생산량과 에너지 소비량을 비교하여 나타낸 그림이다. 그림을 보면 시간당 수증기가 3,000 kg이 발생할 때 403.2 kgmole의 수소가 생산되었으며, 이때 12,870 kW의 에너지가 필요했다. 수증기가 시간당 30,000 kg이 발생하면 수소는 1,143.4 kgmole이 생산되었으며 32,436 kW의 에너지 소비량이 산출되었다. 이러한 결과를 마찬가지로 수소 1 kgmole

을 생산하기 위해 요구되는 에너지 소비량으로 비교해보면 수증기가 시간당 3,000 kg이 발생할 경우 수소 1 kgmole을 생산하는데 31.9 kW의 에너지가 소비되었으며, 시간당 30,000 kg의 수증기가 발생하게 되면 28.3 kW의 에너지가 소비되면서 수증기 발생량이 3,000 kg일 때와 비교하여 3.6 kW가 감소했다. 따라서 수증기의 발생량이 증가할수록 수소의 생산량도 함께 증가했지만 BOG의 발생량만 증가한 Fig. 9의 결과와 비교해보면 수소 1 kgmole을 생산하기 위해 필요한 에너지 증가폭은 더 낮았다. 그리고 수증기의 발생량이 증가함에 히터와 개질기에 요구되는 에너지도 비례하여 증가했다.

3.4 개질기의 이산화탄소 발생량 및 포집을 위한 LNG 냉열

Fig. 11은 개질온도에 따라 amine 흡수공정에서 발생하는 이산화탄소의 양과 이를 냉각 후 액화시키기 위해 요구되는 LNG의 유량을 압력별로 비교하여 나타낸 그림이다. 개질온도가 700℃를 기준으로 압력별 시간당 이산화탄소 발생량을 살펴보면 개질압력 500 kPa일 때 7,065 kg, 2,000 kPa일 때 4,785 kg의 이산화탄소가 발생했다. 따라서 개질압력이 500 kPa일 때와 비교하여 2,000 kPa로 압력을 높였을 때 32.3%의 이산화탄소 발생량을 낮출 수 있었다. 그리고 개질 온도가 880℃일 때 시간당 7,903 kg의 이산화탄소가 발생되었으며, 이를 액화시키기 위해 시간당 3,363 kg의 LNG가 필요했다. 880℃ 이후 메탄의 반응률이 100%가 되면서 이산화탄소의 발생량은 개질 압력과 관계없이 일정하게 유지되었다. 그리고 이산화탄소 냉각 및 액화를 위해서는 이산화탄소 발생량을 기준으로 42.5%의 LNG 유량이 요구되는 것을 알 수 있었다.

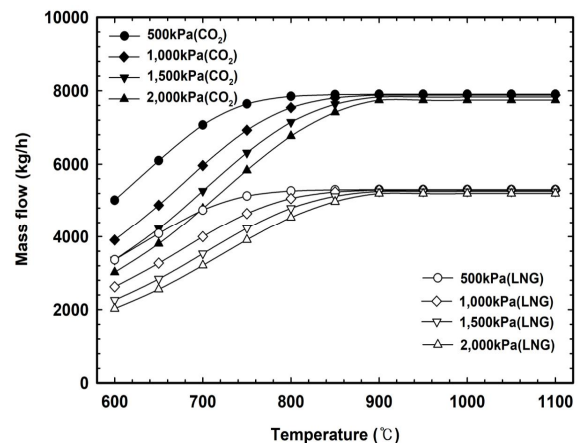


Fig. 11. Amount of carbon dioxide generated and LNG flow rate required for carbon capture according to the temperature and pressure of the reformer.

4. 결론

본 연구에서는 기존의 LNG 추진선박에서 발생하는 BOG를 이용해 수소를 생산하고 수소 연료전지 시스템을 보조 추진 장치로 적용한 선박에 대해 제안하고 개질공정에 관한 기초 연구를 수행하였으며 다음과 같은 연구 결과를 얻을 수 있었다.

(1) 개질압력이 500 kPa일 때 890℃에서 BOG가 100% 반응물을 보였으며, 수소가 최대로 생산되는 것을 알 수 있었다. 하지만 온도가 그 이상 증가하게 되면 부반응으로 인해 수소의 생산량이 감소하게 되고 물과 이산화탄소의 발생량은 증가했다.

(2) SCR이 증가할수록 수소 생산량도 함께 증가했으나 이에 따라 요구되는 에너지 소비량도 비례하여 증가하였으며, SCR이 1.8에서 수소분율이 최대점인 것을 확인했다. 하지만 수소분율이 감소하고 에너지 소비량이 증가하더라도 코킹 문제를 고려한다면 SCR이 3일 때 최적운전범위임을 알 수 있었다.

(3) 시간당 발생하는 BOG 양에 따라 생산되는 수소의 양과 이때 요구되는 에너지 소비량을 산출하고, LNG 추진선박의 저장탱크가 커질수록 생산해낼 수 있는 수소발생량도 함께 증가했다. 하지만 BOG의 발생량이 많을수록 수소 1 kgmole을 생성하기 위해 필요한 에너지 소비량은 감소했다.

(4) 일정한 개질온도에서 개질압력을 높일수록 이산화탄소 발생량을 감소시킬 수 있었으며, 이산화탄소의 냉각 및 액화를 위해서는 이산화탄소의 발생량 기준 42.5%에 해당하는 LNG 유량이 필요했다.

본 연구에서 수행한 기초자료를 기반으로 개질가스가 고온인 점을 고려하여 개질기 출구의 가스를 재순환할 수 있는 공정의 개선이나 기존 LNG 추진선박에서 스팀발생기를 추가하고 개질공정을 적용하기 위한 개조비를 고려한 경제성 분석과 관련된 연구가 추가적으로 진행된다면 수소 연료전지 시스템이 탑재된 BOG 수증기 개질선박은 더욱 경쟁력을 갖게 될 것으로 사료된다.

References

- [1] Adhikari, S., S. Fernando, S. R. Gwaltney, S. D. F. To, R. M. Bricka, P. H. Steele, and A. Haryanto(2007), A Thermodynamics Analysis of Hydrogen Production by Steam Reforming of Glycerol, *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 32, pp. 2875-2880.
- [2] Cheon, U. R., K. S. Ahn, and H. K. Shin(2018), Study on the Characteristics of Methanol Steam Reformer Using Latent Heat of Steam, *Trans. of Korean Hydrogen and New Energy Society*, Vol. 29, No. 1, pp. 19-24.
- [3] Cho, J. H. and Y. W. Kim(2009), Simulation of the Mixed Propane Refrigeration Cycle Using a Commercial Chemical Process Simulator, *Journal of Korea Academia-Industrial cooperation Society*, Vol. 10, No. 11, pp. 3253-3259.
- [4] Lee, B. R., H. K. Lim(2016), Comparative studies for the performance of a natural gas steam reforming in a membrane reactor, *Journal of the Korean Institute of Gas*, Vol. 20, No. 6, pp.95-01.
- [5] Lee, T. H., J. H. Choi, T. S. Park, Y. S. Yoo, and S. W. Nam(2009), Design and Self-sustainable Operation of 1 kW SOFC System, *Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society*, Vol. 20, No. 5, pp. 384-389.
- [6] Lim, T. W., B. L. Kil, J. S. Kim, S. G. Oh, S. K. Park, M. E. Kim, and M. H. Kim(2009), Performance Analysis of Marine Solid Oxide Fuel Cell and Gas Turbine Hybrid Power System (under Conditions of Turbine Cooling and Constant Temperature in Cathode Inlet), *Journal of the Korean Society of Marine Engineering*, Vol. 33, No. 8, pp. 1107-1115.
- [7] Lim, T. W., B. L. Kil, J. S. Kim, S. G. Oh, S. K. Park, M. E. Kim, K. J. Lee, J. S. Oh, and M. H. Kim(2010), Performance Analysis of Methanol Fueled Marine Solid Oxide Fuel Cell and Gas Turbine Hybrid Power System, *Journal of the Korean Society of Marine Engineering*, Vol. 34, No. 8, pp. 1040-1049.
- [8] Oh, J. S., C. S. Jung, S. K. Park, and M. H. Kim(2016), Availability of SOFC systems equipped with a recycled steam reforming fuel processor, *Journal of the Korean Society of Marine Engineering*, Vol. 40, No. 7 pp. 569-573.
- [9] Park, J. P., S. H. Cho, S. H. Lee, D. J. Moon, T. O. Kim, and D. I. Shin(2014), Modeling, Simulation and Optimization of Hydrogen Production Process from Glycerol using Steam Reforming, *Korean Chem. Eng. Res.*, Vol. 52, No. 6, pp. 727-735.
- [10] Park, Y. C. and K. J. Cho(2005), Status for the Technology of Hydrogen Production form Natural Gas, *Korean Chem. Eng. Res.*, Vol. 43, No. 3, pp. 344-351.
- [11] Posada, A. and V. Manousiouthakis(2005), Heat and Power Integration of Methane Reforming based Hydrogen Production, *Ind Eng. Chem. Res.* Vol. 44, pp. 9113-9119.
- [12] Roh, H. S., D. J. Seo, Y. T. Seo, W. H. Jung, Y. S. Seo,

- and W. L. Yoon(2008), Development Trends of Hydrogen Manufacturing Maneuvers, News and Information for Chemical Engineering, Vol. 26, No. 1, pp. 4-11.
- [13] Rostrup-nielsen, J. R., J. Seehested, and J. K. Norskov(2002), Hydrogen and Synthesis Gas by Steam and CO₂ Reforming, Adv, Actal, Vol. 47, pp. 65-139.
- [14] Seo, D. J., K. T. Chue, U. H. Jung, S. H. Park, W. L. Yoon(2009), Study on the development of small-scale hydrogen production unit using steam reforming of natural gas, The Korean Society for New and Renewable Energy, pp. 720-722.
- [15] Song, Y. U.(2018), A Study of Cryogenic ORC Application on the LNG Carriers using Cold Heat and Sea Water, The Journal of the Korean Society for Fisheries and Marine Sciences Education, Vol. 30, No. 3, pp. 839-849.
- [16] Xu, J. and G. F. Froment(1989), Methane Steam Reforming, Methnation and water-gas Shift: I. Instrinsic kinetics, AIChE J, Vol. 35, pp. 88-96.
- [17] Yi, Y., S. J. Park, M. S. Kim, J. S. Shin, and S. J. Shin(2018), A Study on Optimization of Reformer for kW Class SOFC System, Trans. of Korean Hydrogen and New Energy Society, Vol. 29, No. 4, pp. 317-323.
- [18] Yoon, S. K.(2016), Characteristics of boil-off-gas partial re-liquefaction systems in LNG ships, Journal of the Korean Society of Marine Engineering, Vol. 40, No. 3 pp. 174-179.

Received : 2021. 01. 27.

Revised : 2021. 02. 18.

Accepted : 2021. 02. 25.