

# 암모니아 열분해를 통한 수소 생산 공정의 시스템 효율 분석 및 정량적 위험성 평가

김경태<sup>1</sup>, 김수현<sup>1</sup>, 김헌재<sup>1</sup>, 이소현<sup>1</sup>, 이정환<sup>1</sup>, 박경민<sup>1</sup>, 최윤희<sup>1</sup>, 이윤호<sup>\*\*</sup>

<sup>1</sup> 건설 산업 교육원

## System efficiency analysis and quantitative risk assessment of hydrogen production processes via ammonia decomposition

Kyeong-tae Kim<sup>1</sup>, Soo-hyun Kim<sup>1</sup>, Heon-jae Kim<sup>1</sup>, Gyeong-min Park<sup>1</sup>, Youn-Ho Choi<sup>1</sup>, Yoon-Ho Lee<sup>\*\*†</sup>

<sup>1</sup> Education institute of construction

**요 약 :** 암모니아는 높은 액화점을 지니기에 저장 및 운송이 용이하고, 하버-보쉬법을 통한 대량생산이 가능하며, 개질 반응에서 탄소를 배출하지 않는 장점이 있다. 본 연구는 암모니아 개질 반응을 수행하여 수소를 생산하고, 이를 연료로 PEMFC 연료전지를 가동하여 주택 단지의 전력 공급원으로 활용하는 공정을 설계하고 공정 효율을 높이는 방법을 연구하였다. 암모니아 개질 공정은 총 3가지 Case로 설계하였다. Case 1은 Base Case이며, Case 2와 3은 Base Case에서의 폐열을 중점으로 공정을 개선한 형태이다. 모든 Case는 루테튬 촉매를 활용한 암모니아 열분해 방식을 채택하였으며 공정 운전은 개질 반응이 일어나는 300 - 550 °C, 3.5 - 9.5 bar 범위에서 수행하였다. 온도, 압력에 따른 시스템 효율 최적점, 민감도, 온도에 따른 효율 factor 변화를 UNISIM의 Case Study 기능을 이용해 분석하였다. 분석 결과 각 Case 별 최적 운전점을 찾아냈고, 온도-효율 factor 그래프를 통해 input 자원 투입을 줄이는 방향이 공정 효율을 향상시키는 최고의 개선 방안을 확인하였다. 또한 암모니아 독성 평가를 수행하여 공정 설치 시의 위험성을 조사하고 투입 암모니아 유량이 가장 적은 Case 3과 Case 1을 비교하여 위험성 측면에서 개선점이 있는지 확인하였다.

**핵심어 :** 암모니아 열분해, 암모니아 개질, 무탄소 공정, 수소, PEMFC, 최적화, 독성 평가

**Abstract :** Ammonia has a high boiling point, so it is easy to store and transport, can be mass-produced using the Haber-Bosch method, and does not emit carbon in the reforming reaction. In this study, we designed a process to perform ammonia reforming reactions to produce hydrogen, which can be used to run a PEMFC fuel cell to power a housing complex, and studied how to improve the process efficiency. The ammonia reforming process was designed in three cases. Case 1 is the base case, and cases 2 and 3 are process improvements that focus on waste heat from the base case. All cases adopted the ammonia decomposition method utilizing ruthenium catalyst, and the process operation was carried out in the range of 300 - 550 °C and 3.5 - 9.5 bar where the reforming reaction occurs. The optimum point of system efficiency, sensitivity, and change of efficiency factor with temperature and pressure were analyzed using UNISIM's Case Study function. As a result of the analysis, the optimal operating point for each case was found, and the temperature-efficiency factor graph confirmed that the best improvement method to improve process efficiency is to reduce input resources. In addition, an ammonia toxicity assessment using ALOHA was performed to investigate the risk of process installation and compare Case 3 with Case 1, which has the lowest input ammonia flow rate, to see if there is an improvement in terms of risk.

**Key Words :** Ammonia decomposition, Ammonia reforming, Carbon-free process, Hydrogen, PEMFC, Optimization, Toxicity assessment

## 1. 서론

지속적인 산업의 발전에 따른 화석연료 사용량은 날이 갈수록 증가하고 있다. 화석연료 사용은  $\text{NO}_x$ ,  $\text{CO}_2$ 와 같은 오염물질을 배출하여 지구온난화를 야기한다. 따라서 화석연료를 대체할 오염물질이 없는 친환경적이고, 에너지 효율이 높은 신재생에너지에 대한 관심이 증가하고 있다(Wan et al, 2021)(Ryi et al, 2017)[1, 2].

차세대 신재생 에너지 중 하나인 수소는 단위 질량당 에너지 함량이 높고, 친환경적인 생산이 가능하다. 수소에너지는 현재의 에너지 시스템에서 사용되는 거의 모든 분야에서 이용될 수 있으며 연료로 사용시 환경오염 문제를 야기시키지 않는다(McCay, 2020)[3].

수소는 생산 과정에 따라 부생수소, 개질수소, 수전해 수소로 분류할 수 있으며 이를 그레이수소, 블루수소, 그린수소로 나눌 수 있다. 우선 그레이수소는 석유화학 및 제철 공정 등 부수적으로 발생하는 수소를 말하는데 대량생산이 가능하다는 점에서 장점이 있으나 이산화탄소가 발생한다. 이를 보완한 것이 블루수소이다. 블루수소는 그레이 수소와 생산 방식이 같으나 발생하는 이산화탄소를 저장 및 활용하는 기술(CCUS)를 활용하여 이산화탄소 배출량을 줄인 것을 말한다. 그린수소는 태양광, 풍력 등 재생에너지에서 생산된 전기로 물을 전기 분해하여 생산한 수소로 이산화탄소가 배출되지 않아 청정에너지로 주목받고 있다.

한국의 '제1차 수소경제 이행 기본계획'에 따르면 발전 분야와 철강·화학 등 산업계의 수소 활용 확대에 따라 국내 전체 수소 수요량은 2020년 22만 톤에서 2030년 390만 톤, 2050년 2,790만 톤으로 확대될 전망이다. 이때 전체 수소 공급량 중 기준치 이하의 이산화탄소를 배출하는 청정수소의 비중을 2030년 75%, 2050년 100%로 늘릴 계획이다.

그러나 국내 수소생산 여건으로는 이러한 수소 수요를 충당하기 힘들다. 현재 한국 전력망의 재생에너지 비중은 8% 밖에 되지 않아, 재생에너지만으로 수전해 전력이 충당되지 않는다[4]. 따라서 화석연료를 사용한 전기 사용이 불가피하며 수전해로 수소를 만들어도 청정수소로 인증 받기 힘들다.

부족한 양을 메우기 위해 해외에서 국내 기술과 자본으로 생산한 청정수소를 도입하고자 한다. 이때 수소는 단위 부피당 저장 밀도가 낮고 대기압 하에서의 액화온도가  $-253^\circ\text{C}$ 으로 매우 낮아 대용량 저장과 장거리 운송을 위한 효율적인 수소 저장 방안으로 수소 운반체가 고려되고 있으며 이중 암모니아가 가장 경쟁력이 있는 것으로 나타났다(Sun et al, 2022)[5].

암모니아를 수소 운반체로 사용할 경우 액화수소 대비 단

위 부피당 약 1.7배 많은 수소 저장이 가능하고, 암모니아는 액화온도가  $-33^\circ\text{C}$ 로 상대적으로 적은 에너지로 쉽게 액화가 가능하다(Kim et al, 2023)[6]. 또한 암모니아는 상용화된 하버-보쉬 공정을 통해 대용량 생산 및 운송이 가능하고, 분해 시 수소 및 질소 기체만 생성하므로 온실가스 배출 없이 수소를 추출할 수 있다는 장점이 있다. 따라서 국내에 대량의 청정 수소 공급 인프라를 구축하기 위해서는 운반된 암모니아로부터 수소를 추출하는 암모니아 분해 수소 생산 기술의 연구가 필수적으로 요구된다(Wang et al, 2013)[7].

암모니아의 분해 기술의 경우 현재 열분해와 전기분해가 주로 연구되고 있다. 암모니아 전기분해는 상온, 저압에서 안정적인 암모니아 분해가 가능하여 추가적인 열에너지와 압력장치가 불필요하며, 고농도의 암모니아(99.9%)를 사용하는 것이 가능하다(Lee et al, 2021a)[8]. 하지만 현재로서 경제성이 낮고, 활성화 속도가 느리고 암모니아 양 증가 시 성능 감소가 발생하므로 상용화되기 어렵다(Lee et al, 2021b)[9].

암모니아 열분해 반응은  $400^\circ\text{C}$ 에서  $600^\circ\text{C}$ 의 온도 영역에서 열역학적 평형에 도달하면 99.0%에서 99.9%의 높은 암모니아 전환율을 얻을 수 있다. 열분해는  $400^\circ\text{C}$  이상의 고온을 이용하여 암모니아를 분해하기 때문에 높은 에너지가 필요하다. 따라서 에너지 효율을 증가시키기 위해 촉매사용(Ru, Rh, Pt, Pd, Ni, Fe)이 필수적이다(Goodman et al, 2001)[10]. 촉매를 적용할 경우 반응온도 영역대를 낮춰 에너지 절감효과를 달성할 수 있으며, 특히 귀금속인 Ru(Ruthenium) 기반 촉매는 활성화 에너지를 93.47 kcal/mol에서 31 kcal/mol 수준까지 낮출 수 있는 것으로 보고된다(Joe et al, 2023)[11].

고온의 에너지가 필요한 열분해의 경우 일반적으로 열원을 탄화수소계 연료의 연소열로 사용한다. 탄화수소의 경우 연소과정에서  $\text{CO}_2$ 가 발생하므로 이를 통해 생산된 수소는 청정수소가 아닌 그레이 수소가 될 수 있다. 따라서  $\text{CO}_2$  배출이 없는 연료의 사용이 필요하며 암모니아 연료가 그 해결방안이 될 수 있다.

암모니아 연료는 완전연소 할 경우 이산화탄소가 나오지 않아 친환경 연료로 각광받고 있다. 또한 휘발유와 경유 같은 다른 연료들에 비해 판매 가격이 저렴하여 높은 경제성을 가진다. 이 점을 활용하여 암모니아를 연료와 Feed로 사용하여 수소를 생산할 경우 환경적인 관점에서 매우 매력적이다.

생산된 수소의 활용방안으로, 수소 연료전지는 수소를 연료로 공급하여 공기 중 산소와 반응시켜 전기와 열을 생성하는 발전 장치이다. 수소 연료전지는 석유나 석탄과 같은 화석 연료를 이용하는 터빈 발전 방식에 비해 산화환원 반응을 이용하여 전기에너지를 생산하기에 에너지 효율이 높

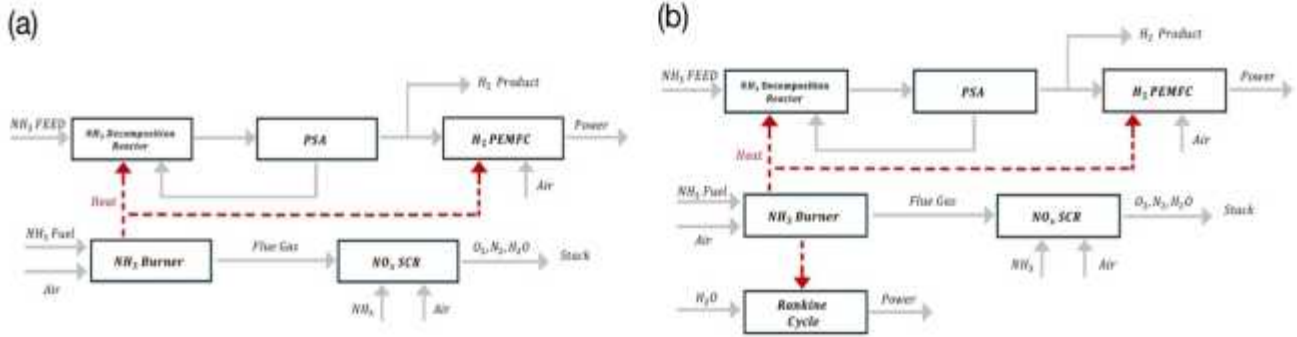


Fig. 1. Process Block Diagram (a) Case 1, 3 (b) Case 2.

고 소음이 없으며, 반응의 부산물로 물만 생성하기 때문에 이산화탄소와 같은 온실가스를 발생하는 기존의 화석연료 발전방식 대비 온실가스 발생이 적은 친환경 청정에너지원이라는 장점이 있다(Felseghi et al, 2019)[12].

여러 종류의 연료전지 중 PEMFC(Polymer Electrolyte Membrane Fuel cell or Proton Electrolyte Membrane Fuel cell; 고분자 전해질 연료전지)는 Nafion과 같은 고분자 이온 교환막을 전해질(Electrolyte)로 이용하는 연료전지로 다른 연료전지에 비해 높은 전력 밀도를 제공하고 타 수소연료전지에 비해 낮은 작동온도로 소요동력이 적다는 장점을 갖고 있다. 또한 체적이 작지만 높은 전력 밀도를 제공하고 있어서 교통수단과 같은 곳에 적합한 연료전지이지만, 최근에는 건물용의 10 kW, 100 kW 급 연료전지으로도 사용된다(G Anilkumar et al, 2020)[13].

오늘날에는 화학 산업의 수가 증가하고 많은 양의 유해 화학 물질을 처리함에 따라 화학 사고의 발생이 증가했다. 적절한 입법과 엄격한 시행에도 불구하고 화학 사고는 여전히 인간의 실수, 부적절한 교육, 제조 결함, 부적절한 공장 및/또는 보관 유지 보수로 인해 발생하고 있다. 예상치 못한 사고이기 때문에 예상되는 영향을 최소화할 수 있는 유일한 해결책은 준비되는 것이다.

이러한 재해의 효과적인 준비와 관리를 위해서는 화학 재해와 관련된 위험을 평가할 필요가 있다(Anjana et al, 2018)[14]. 따라서 공정 설계시에 안전, 환경 보호, 범규 준수 등의 측면에서 위험성 평가는 필수적이다.

본 연구에서는 암모니아 열분해 및 수소 연료전지 공정을 설계하고 폐열과 관련하여 전체 시스템 효율을 높일 수 있는 두가지 방안을 추가 설계하였다. 이후 암모니아 열분해 반응기의 작동 온도, 압력에 따라 공정을 최적화하여 최대 효율이 되는 지점을 찾았으며 각 케이스의 전력 및 물질의

열량분석을 통해 전체 시스템 효율 분석을 진행하였다. 또한 설계한 공정의 누출 위험성 평가를 진행하였다.

## 2. 공정 설명 및 설계

### 2.1 Process description

본 논문의 공정은  $\text{NH}_3$  열분해를 이용하여 연간 약 2500 ton의 수소를 생산하는 공정이다. Fig. 1은 공정 Case별 Process Block Diagram을 나타낸다. 암모니아는 열분해 반응기에서 수소와 질소로 분해된다. 이때 열분해에 필요한 열원의 경우, 연료로 탄화수소계 화합물이 아닌  $\text{NH}_3$ 를 사용하여 COx-Free 공정을 구현하였다. 암모니아 연료의 연소 후 발생하는 Flue Gas의 경우 다양한 유닛에 열을 공급하여 열 회수율을 높인다. 반응기에서 나오는 유출물은  $\text{H}_2$  Pressure Swing Adsorption unit에서 고순도의 수소와 나머지 스트림으로 분리된다. 이때 PSA의 작동온도는 저온으로 고온의 반응 유출물을 냉각하는데 많은 양의 냉매가 필요하다. 이때 사용되는 냉매는  $\text{NH}_3$ 와 냉각수이며 Case 별로 다르다. PSA에서 고순도의 수소와 분리된 나머지 스트림의 경우 소량의 수소와 미반응 암모니아 그리고 다량의 질소를 포함하며 반응기 Feed로 Recycle된다. 또한 생산되는 수소의 일부를  $\text{H}_2$  PEMFC에 연료로 투입하여 필요한 전력을 생산한다. 열 공급을 마친 Flue Gas는 환경에 치명적인 질소산화물을 포함하기 때문에 처리가 필수적이다. 따라서 Selective Catalytic Reduction을 통해 질소산화물을 질소로 환원시킨 후에 대기 로 방출한다.

전체 공정의 시스템 효율 분석을 위해 총 3가지 Case를 설계하였다. Case 1은 베이스 케이스로, 암모니아 열분해 수소 생산 공정에 있어 가장 보편적인 방식을 나타낸다. 이때 전체 시스템 효율에 있어 암모니아 연료의 연소 후 발생하는 Flue Gas가 가진 폐열의 발생량 및 회수율이 큰 영향을 미친

다. 따라서 이를 바탕으로 추가적인 두가지 케이스를 설계하였다. Case 2의 경우 폐열의 열 회수율을 높이기 위해 폐열을 Rankine Cycle에 공급하였으며, Case 3의 경우 폐열의 발생량을 줄이기 위해 냉매로 NH<sub>3</sub> 뿐만 아니라 냉각수를 사용하였다. Fig. 2는 Case 별 관계를 나타낸다.

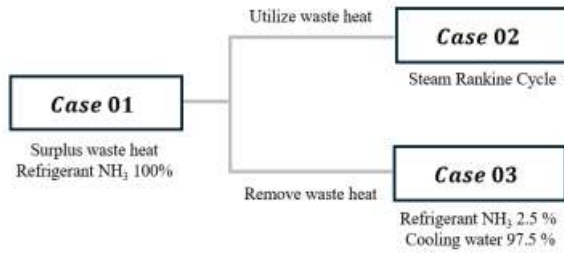


Fig. 2. Correlations between cases.

## 2.2 Process design at Unisim

시스템 설계와 특성 분석을 위해 상용 화학공정모사 프로그램인 Honeywell사의 Unisim R470을 사용하였으며, 모델링에 사용된 상태방정식은 Peng-Robinson을 선택하였다. 전체 설계에 있어 고려하지 않은 사항은 다음과 같다.

- 1) 모든 장치의 압력 강하는 고려하지 않는다.
- 2) 사용한 냉각수의 온도는 30 °C로, 열 교환 후 온도는 40 °C로 한다.
- 3) 냉각수 처리 시설 등의 유틸리티 시설은 고려하지 않는다.

본 시스템은 연간 약 2500 ton의 수소를 생산하는 것을 목표로 암모니아 Feed의 유량을 100 kmol/h로 정해주었다. 이때 생산되는 수소의 유량은 반응기의 온도, 압력에 의해 결정되는 전환율에 따라 변화하며 138.1~138.6 kmol/h이다.

### 2.2.1 NH<sub>3</sub> decomposition

Fig. 3, 4는 NH<sub>3</sub> decomposition, NH<sub>3</sub> Burner, PSA unit을 Unisim에 설계한 공정으로 각각 Case 1, Case 3을 나타낸다. NH<sub>3</sub> Feed는 25 °C, 10 bar의 저장 탱크에서 나와 열분해 반응기에 들어가기 전 Preheater에서 Flue Gas와 열교환을 하며 가열된다. 이때 예열 목표 온도는 반응기의 온도보다 100 °C 낮게 설계하였다.

반응온도와 가깝게 예열된 Feed는 Recycle 스트림과 혼합된 후 열분해 반응기에 투입되어 다음과 같은 반응을 통해 질소와 수소로 분해된다.



본 반응은 강력한 흡열반응이므로 고온의 열원을 필요로 한다. 또한 르-샤틀리에 원리에 따라 총 몰수 증가 반응으로 압력이 증가할 경우 반응 평형이 반응물 쪽으로 향한다. 따라서 고온, 저압 조건에서 높은 반응 전환율을 가진다.

열분해 반응기에 열 공급을 위해 일반적으로 Burner 내부에 반응 Tube bundle이 있는 형태의 반응기를 사용하며, Burner의 연소반응에 의해 복사열을 공급받는다. 이를 Unisim에서 구현하기 위해 Reactor Heater를 두어 Feed가 NH<sub>3</sub> reactor로 들어가기 전 Flue Gas와 열교환을 통해 반응온도까지 도달하는 것으로 설계하였다.

반응기의 Kinetic model로는 Salvador가 제안한 Ru-K/CaO 촉매를 사용한 고압에서의 암모니아 분해 논문[15]을 참고하였다. Table 1은 실험을 통해 제안된 kinetic model이며 반응 온도, 압력 범위는 다음과 같다.

반응 조건: T = 300 ~ 550 °C, P = 3.5 ~ 9.5 bar

Table 1. Reactor kinetic model

$(-r_{\text{NH}_3}) = \frac{k_B K_{\text{NH}_3} P_{\text{NH}_3}}{(1 + K_{\text{NH}_3} P_{\text{NH}_3} + \sqrt{K_{\text{H}_2} P_{\text{H}_2}} + \sqrt{K_{\text{N}_2} P_{\text{N}_2}})^2}$	
Parameter	Ru-K/CaO
$k_{B,0} (\text{mol g}_{\text{cat}}^{-1} \text{s}^{-1})$	16817.10
$E_a (\text{kJ mol}^{-1})$	75.10
$K_{\text{NH}_3,0} (\text{atm}^{-1}) \times 10^{-3}$	24.70
$Q_{\text{NH}_3} (\text{kJ mol}^{-1})$	28.90
$K_{\text{H}_2,0} (\text{atm}^{-1}) \times 10^{-3}$	44.60
$Q_{\text{H}_2} (\text{kJ mol}^{-1})$	2.00
$K_{\text{N}_2,0} (\text{atm}^{-1}) \times 10^{-3}$	37.10
$Q_{\text{N}_2} (\text{kJ mol}^{-1})$	82.00

이때 각 파라미터는 다음을 의미한다.

$$k_i = k_{i,0} \exp(-E_a/RT) \quad (2)$$

$$K_i = K_{i,0} \exp(-Q/RT) \quad (3)$$

Unisim에서의 모델링은 Heterogeneous catalytic model을 사용하였으며 이때 들어가는 식의 단위는 mol/cm<sup>3</sup>\*s이다. 따라서 참고 논문의 반응속도 식의 단위인 mol/g<sub>cat</sub>\*s에 촉매의 밀도(g/cm<sup>3</sup>)를 곱하여 단위를 맞춰주어야 한다. 촉매 밀도의 경우 참고 논문[15] 촉매의 XRD 분석 데이터와 구성원소 별 질량 조성을 이용하여 계산하였다. 계산결과 속도 모델식의 모델링에 이용된 모든 촉매의 평균 밀도는 3.277 g/cm<sup>3</sup>로 나타났다으며 이 값을 이용하여 단위를 환산해주었다.

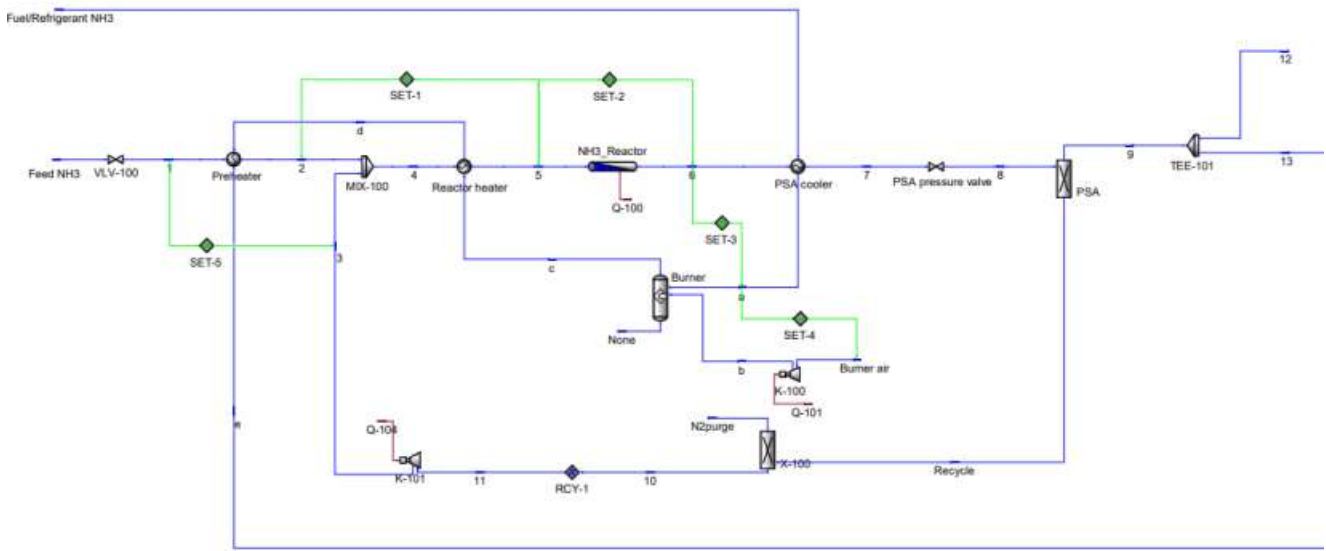


Fig. 3. Case 1 at Unisim.

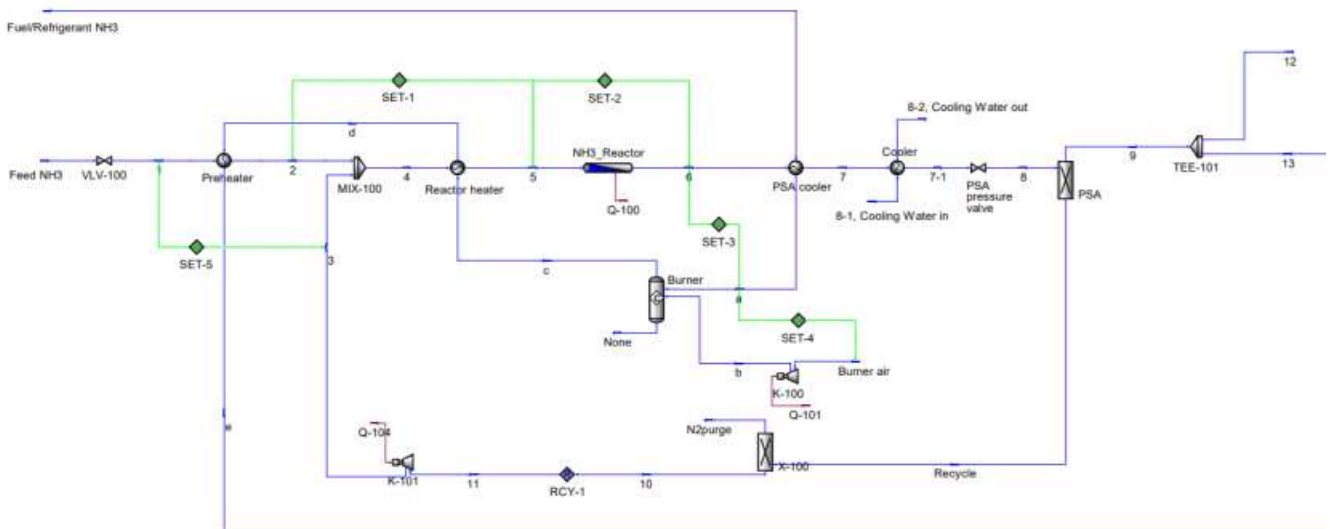


Fig. 4. Case 3 with additional cooler at Unisim.

반응 후 수소가 풍부한 유출 스트림의 온도는 흡열 반응인 것을 고려하여 반응 온도보다 20 °C 낮은 온도로 반응기를 빠져나오는 것으로 가정하였다.

## 2.2.2 Pressure Swing Adsorption (PSA)

반응기를 빠져나온 스트림은 고순도의 수소 생산을 위한 정제과정인 H<sub>2</sub> PSA unit을 거친다. 이때 PSA의 작동 온도인 35 °C, 2.5 bar의 조건에 맞추어 냉각 및 압력 감소 후 들어간

다. 이때 냉매로 Feed와 동일 조건의 암모니아와 30 °C의 냉각수를 사용한다.

PSA(Pressure swing adsorption) 공정은 특정 기체를 흡착하는 흡착제를 이용하여 고압에서의 흡착 단계와 저압에서의 탈착 단계를 반복적으로 진행하여 원하는 목적물을 얻는 것이다[16]. 실제 PSA는 2개 이상의 흡착탑이 상호연결되어 있어 자동조절이 되는 밸브의 조작으로 흡착탑 내부의 압력을 조절할 수 있다. 또한 가열이나 냉각을 하지 않고 물질을

분리할 수 있기에 에너지 소비가 적고 설치 및 운전이 간편하여 product의 순도와 회수율을 높일 수 있다.

본 논문의 설계에서는 PSA의 세부 공정을 생략하여 splitter로 나타내었다. PSA 회수율은 논문[15]이 포함하는 활성탄의 H<sub>2</sub> 흡착 실험 데이터[17]의 선형 보간 모델 (4), (5)을 이용하여 결정하였다.

$$d_{N_2} = 0.642 + 0.0169 \times P - 0.0125 \times T; R^2 = 0.957 \quad (4)$$

$$d_{H_2} = 0.136 + 0.00033 \times P - 0.00303 \times T; R^2 = 0.966 \quad (5)$$

여기서 d는 흡착된 양(을 나타내며 P는 압력(bar) T는 온도(°C)이다. 식(4), (5)를 통해 순도 99.99 %의 수소가 71 % 흡착되는 것으로 계산하였으며 1 kmol의 PSA inlet gas 당 200 kg의 활성탄이 사용되었다[17].

따라서 본 공정에서는 순도 99.99 % 이상의 고순도 H<sub>2</sub>가 PSA unit을 통해 71 %의 회수율로 생산되는 것으로 설계하였으며 나머지 29 %의 수소와 다른 물질들은 Feed로 Recycle 된다.

Recycle stream의 경우 정제되지 못한 수소를 다시 활용하기 위해 필수적이다. 그러나 반응의 Kinetic model에 있어 암모니아의 분압에 영향을 주어 전환율이 떨어질 수 있으므로 주의해야 한다. 또한 반응 생성물인 질소가 계속해서 생성되고 순환하며 공정 내부에 쌓일 가능성이 있다. 따라서 N<sub>2</sub> Purge를 통해 Recycle 스트림의 질소 유량을 80 % 제거해주는 것으로 설계하였다. 질소가 제거된 스트림은 반응기의 압력에 맞추어 압축된 후, Feed NH<sub>3</sub> stream과 혼합된다.

### 2.2.3 NH<sub>3</sub> Burner

NH<sub>3</sub> Burner에서는 암모니아 열분해 반응에 필요한 열을 공급하는 장치로, 암모니아를 연료로 이용한다. 암모니아의 연소는 다음의 반응식을 통해 일어난다.



암모니아의 자연발화온도는 651 °C로 매우 높아 공장 가동을 시작할 때 연소로 내부에서 암모니아를 자연발화온도까지 올려주기 위한 과일릿 연료가 필요하다[18]. 본 공정은 정상상태 공정이므로 이미 연소로 내부가 자연발화온도 이상의 고온에 도달했다고 가정하고, 지속적인 연소 에너지 공급을 위해 연료와 공기는 200 - 500 °C 로 가열되어 연소로에 투입된다. 연소로는 Conversion reactor로 설계하였으며 완전연소 되는 것으로 가정하였다.

대기중의 공기는 압축기를 통해 3 bar로 압축되고 가열되어 연소로에 투입된다. 이때 완전 연소 반응을 위해 필요한

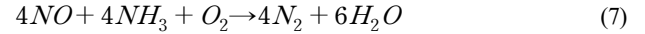
이론적 산소량보다 1.5 % 과잉 공급해주는 것으로 설계해주었다.

25 °C로 공급되는 암모니아 연료의 경우 반응이 끝나고 유출되는 고온의 스트림과 열교환을 하며 가열된다. 이때 열교환의 목표 온도는 공정 유체의 PSA 작동 온도인 35 °C 이기 때문에 많은 양의 암모니아가 냉매이자 연료로 쓰이게 된다. 이에 따라 필요한 연료의 양 이상으로 폐열이 발생하게 된다(Case 1, 2). 필요한 암모니아 연료의 양만 가열시키고 냉매로 냉각수를 사용할 경우 폐열을 감소시킬 수 있다(Case 3).

연소반응이후 생성된 고온의 Flue Gas는 먼저 Reactor Heater를 통해 복사열을 반응기에 공급하고, Preheater에서 Feed를 데워준다. 이후 H<sub>2</sub> PEMFC 작동 온도를 맞추기 위해 H<sub>2</sub> stream을 가열해주는 순서로 열회수를 설계하였다.

### 2.2.4 Selective Catalytic Reduction (SCR)

열회수를 마친 Flue gas는 환경 유해물질인 NOx를 포함하고 있으므로 제거가 필수적이다. NH<sub>3</sub>를 환원제로 이용하는 NH<sub>3</sub>-SCR의 경우 NOx 배출을 줄이기 위한 가장 효율적이고 널리 사용되는 기술이다[19, 20]. NH<sub>3</sub>-SCR은 촉매 하에서 다음의 반응식을 통해 일어난다.



산업계에서 SCR에 사용되는 상용 촉매는 주로 TiO<sub>2</sub> 지지체의 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 사용하며 350 - 400 °C에서 거의 100 %의 전환율에 도달한다[19]. 본 공정에서는 NH<sub>3</sub>-SCR 반응기를 Conversion reactor로 설계하고, 운전 온도를 400 °C로 하여 전환율 100 %로 NOx의 완벽제거를 가정하였다. 최종적으로 최종적으로 처리된 Flue gas는 질소, 산소, 수증기의 형태로 대기에 방출된다. Fig. 4는 Unisim에서 설계한 SCR unit이다.

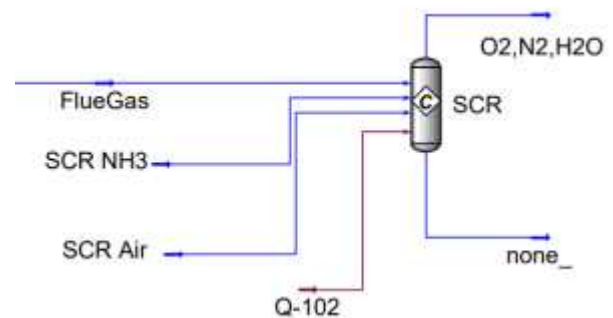


Fig. 5. SCR unit at Unisim..



## 2.2.5 H<sub>2</sub> PEMFC

PSA에서 정제된 고순도의 수소 부는 전기 생산을 위해 H<sub>2</sub> PEMFC의 Feed로 쓰이게 된다. Fig. 6는 H<sub>2</sub> PEMFC의 작동원리를 나타내며 Fig. 7는 Unisim에 설계된 공정을 나타낸다.

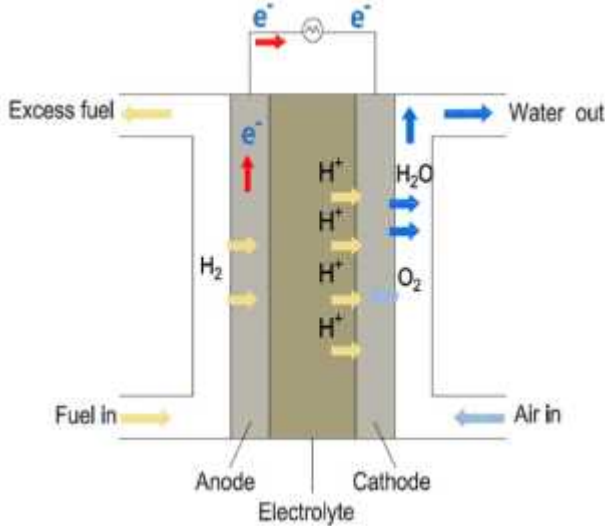
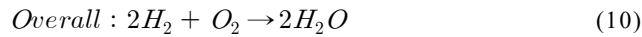
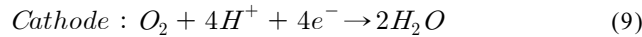


Fig. 6. H<sub>2</sub> PEMFC process

Anode, Cathode에서 일어나는 반응은 다음과 같다.



연료극(Anode)에 고순도의 수소가 들어가고 촉매에 의해 H<sup>+</sup>와 e<sup>-</sup>로 산화되며, e<sup>-</sup>는 음극에서 양극으로 외부 전류 도선을 통해 직류 전기를 생성한다. 동시에 H<sup>+</sup>는 고분자 전

해질막을 통과하여 공기극(Cathode)으로 전도되며, 공기극에서 O<sub>2</sub>, H<sup>+</sup>, e<sup>-</sup>가 반응하여 H<sub>2</sub>O를 형성한다. Anode에서 미반응한 H<sub>2</sub>는 재활용되며, Cathode에서 H<sub>2</sub>O는 부산물로 배출된다.

PEMFC의 작동 온도와 압력의 경우 논문[21]을 참고하여 70 °C, 2 atm으로 설정하였고 촉매는 반응성이 높은 백금 촉매로, 고분자 전해질 막은 Nafion 117로 가정하였다.

PSA에서 정제된 고순도의 H<sub>2</sub>는 35 °C로 PEMFC의 Anode로 투입되기 전 Flue gas와의 열교환을 통해 연료전지 작동온도인 70 °C까지 가열된다. Anode에서 백금 촉매에 의해 반응하여 H<sup>+</sup>가 되는데, Unisim R470의 경우 양성자와 전자를 모델링 할 수 없어 splitter로 Anode 과정을 묘사하였다. 이때 백금 촉매에서 수소가 양성자로 분해되는 반응의 전환율은 1%로 가정하였다[22]. 이때 미반응한 99%의 수소는 Recycle되어 Anode에 공급된다.

한편 Cathode에 유입되는 공기는 작동압력인 2 atm에 맞추어 압축되고, 압축과정을 통해 증가한 온도는 냉각수를 이용하여 작동 온도인 70 °C로 낮춰준다. Cathode에서 일어나는 반응식(9)의 경우 Conversion reactor를 이용하여 묘사하였으며 식 (10)을 이용하여 모델링하였다. 이 반응은 발열 반응이므로 PEMFC의 성능을 효율적으로 유지하기 위해서는 열 제거가 필수적이다. 따라서 냉각수를 통해 작동 온도로 유지되도록 설계하였다.

수소유량에 따른 연료전지의 효율 및 출력 계산은 식(11) ~ (15)을 이용하여 수행한다. 계산에 앞서 [23] 참고하여 연료전지의 셀 하나당 활성 면적은 200 cm<sup>2</sup>, 연료전지 셀의 개수는 320 개로 지정하였다.

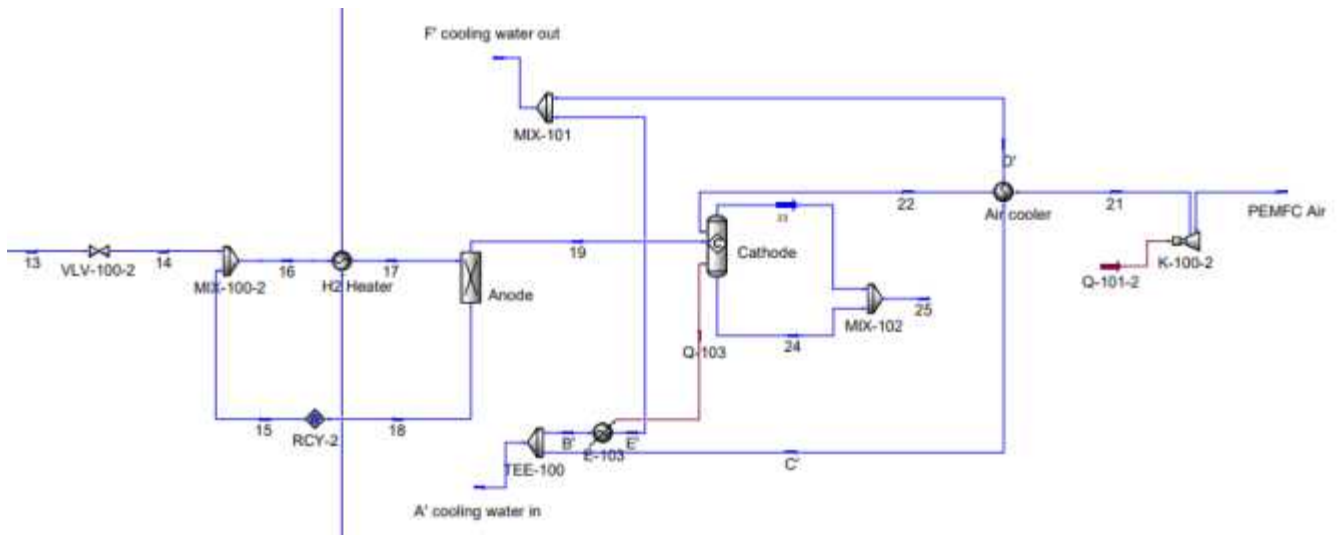


Fig. 7. PEMFC unit at Unisim

먼저 전류밀도는 단위 면적에 흐르는 단위 시간 당 전하량을 의미하며 전류의 척도를 의미한다. 식(11)을 이용하여 계산한다[24].

$$J(A/cm^2) = \frac{(\frac{mole^-}{mol H_2}) * F * \dot{n}_{Total water flow}}{A} \quad (11)$$

$J$ : Current density ( $A/cm^2$ )

$F$ : Faraday Constant, 96490 ( $C/mol$ )

$\dot{n}_{Total water flow}$ : Total water molar flow

$A$ : Fuel cell active area ( $cm^2$ ),  $200 * 320 (cm^2)$

mol  $e^-$ /mol  $H_2$ 의 경우 식(8)에 의해 2로 고정되며 Total water molar flow의 경우 전기화학반응에 의해 생성된 물의 양으로 식(10)에 의해 반응한 수소의 물 유량과 동일하다.

다음은 계산된 전류밀도를 가지고 식(12)를 이용하여 셀 하나당 전압을 계산한다. 전압은 전기장 안에서 전하가 갖는 전위의 차이를 의미하며 반응(10)의 이상적인 전압 값은 1.23 V이다. 그러나 연료전지 내에서 내부저항으로 인한 활성화 손실이 발생하고 이는 전압손실로 이어진다. 따라서 연료전지의 개방회로전압(OCV)은 이론 전력인 1.23 V보다 낮아지며 전압 측정 장치에 의해 측정된다. 식(12)에서 각 항들의 상수 값은 실험에 의해 결정되며 70 °C에서 운전되는 Ballard Mark V PEMFC의 실험 값을 참고하였으며[21] Table 2에 나타나 있다.

$$Cell Voltage(V) = E_{OCV} - i * r - A \ln(i) + m * \exp(n * i) \quad (12)$$

Table 2. Parameter of equation (10)

Constant	Ballard Mark V PEMFC at 70°C
$E_{OCV}(V)$	1.031
$r(k\Omega cm^2)$	$2.45 \times 10^{-4}$
$A(V)$	0.03
$m(V)$	$2.11 \times 10^{-5}$
$n(cm^2/mA)$	$8 \times 10^{-3}$

셀 전압에 셀 개수를 곱해 전체 전압을 구할 수 있다. 또한 전체 전압에 전류를 곱하여 전력을 구할 수 있다. 식으로 나타내면 (13), (14)과 같다.

$$Total Voltage(V) = Cell Voltage(V) * Number of cells \quad (13)$$

$$Power(w) = Current(A) * Total Voltage(V) \quad (14)$$

연료전지 효율의 경우 수소의 저위발열량(LHV)을 이용하여 식(15)로 구할 수 있다[25].

$$Efficiency(\%) = \frac{Power}{Anode H_2 mole flow * H_2 LHV} * 100 \quad (15)$$

본 논문에서는 공장 근처의 1500 세대 아파트 단지에 전력을 공급하는 것으로 가정하였으며 한국전력공사의 전력 소비량 데이터를 이용하여 필요한 전력량을 추산하였다. 필요한 전력량은 590 kW로 위의 식들을 이용하여 소비되는 수소 유량이 11.5 kmol/h임을 계산하였다. 이때 전지 효율은 79.6 %로 계산되었으며 Table 3은 설계된 연료전지의 스펙을 나타낸다.

Table 3. Specification of  $H_2$  PEMFC

Specification	Value
$H_2$ mole flow (kmol/h)	11.50
Number of cells	320.00
Cell Area ( $cm^2$ )	200.00
Current density ( $A/cm^2$ )	9.68
Cell Voltage (V)	0.96
Total Voltage (V)	307.38
Power(kW)	595.05
Stack efficiency(%)	76.60

## 2.2.6 Rankine Cycle

폐열의 활용은 버려지는 에너지를 재사용함에 따른 에너지 절약 및 효율을 향상시킬 수 있는 방법 중 하나이다[26]. 고온 폐열을 사용하는 여러 공정이 있으며 본 연구의 Case 2에서는 증기랭킨사이클(SRC)을 활용하여 시스템 효율의 변화를 분석하였다. Fig. 8는 Unisim에 설계된 Rankine cycle을 나타낸다.

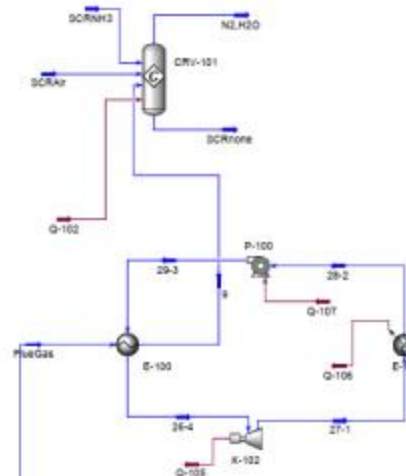


Fig 8. Rankine cycle unit before SCR at Unisim.



SRC는 증발기, 펌프, 터빈 및 응축기로 시스템이 구성되며, 고온( $T > 320^{\circ}\text{C}$ )의 폐열을 이용해 작동 유체인 물을 증발시켜 생성된 고압의 증기가 터빈을 통과하며 전기를 생산하는 방식이다. 터빈을 통과하며 증기의 압력이 떨어지고, 온도가 떨어지면서 건도 또한 1에서 습증기 상태로 떨어진다. 습증기의 물을 응축기에서 건도 0의 물로 만들어 다시 펌프를 이용하여 증발기에 넣어주는 과정이 하나의 cycle이다.

암모니아 연료의 연소 후 발생하는 Flue Gas의 폐열( $> 900^{\circ}\text{C}$ )을 증발기의 Hot side Stream으로 사용하고 작동 유체인 물을 Cold side Stream으로 사용하였다. 설계에 필요한 Rankine Cycle 변수들은 Table 4에 나타내었다.

Table 4. Setting parameters for SRC

Parameter	Value
Fuel Gas outlet( $^{\circ}\text{C}$ )	400
Turbine inlet temperature( $^{\circ}\text{C}$ )	540
Turbine inlet pressure(bar)	180
Turbine outlet pressure(bar)	45

물과 열 교환 후 나가는 Flue Gas는 후속 공정인 Selective Catalytic Reactor(SCR)의 반응온도인  $400^{\circ}\text{C}$ 로 고정하여 이에 필요한 물의 유량이 계산되도록 설계하였다. 터빈으로 유입되는 증기의 압력과 온도는 SAVREE 사의 발전소 HP-Turbine의 운영 조건인 180 bar,  $540^{\circ}\text{C}$ 의 과열증기로 설정하였으며 [27] 터빈의 출구 압력은 45 bar로 설정하였다.

SRC의 효율은 다음과 같이 터빈, 펌프, 증발기의 동력을 이용하여 구할 수 있다.

$$\begin{aligned} SRC \text{ efficiency}(\%) & \\ = \frac{\text{power of turbine}(kW) - \text{power of pump}(kW)}{\text{power of heater}(kW)} * 100 & \quad (16) \end{aligned}$$

### 3. 시스템 효율 분석

Case study를 통해 case 1, 2, 3에 대해 각각 최적의 system 효율을 가지는 암모니아 열분해 반응기의 작동 온도와 압력을 찾고, 해당 조건 근처에서의 온도와 압력 민감도를 측정해 더 민감한 변수를 파악한다. 더 민감한 변수가 system 효율 계산에 포함되는 factor에 어떤 영향을 미치는지 분석하며 case 분석을 마무리한다.

#### 3.1. System 효율 계산

앞서 설계된 공정에서 시스템 효율을 최대화하기 위한 목적으로 공정 최적화를 진행하였다. 다른 조건들은 ‘2. 공정

설명 및 설계’에서 가정된 바에 따라 고정된 값을 가지므로 독립 변수로는 암모니아 열분해 반응기의 작동 온도, 압력으로 설정할 수 있다. 시스템 효율은 유효 열 효율(Effective Thermal Efficiency)지표를 이용하여 계산하였으며 계산식은 식(17)와 같다.

$$\begin{aligned} Effective \text{ thermal efficiency}(\%) & \quad (17) \\ = \frac{(\text{Thermal content of product} + \text{output power})}{(\text{Thermal content of feed} + \text{input power})} \end{aligned}$$

이는 전체 시스템의 효율이 소모된 암모니아의 열량, 기계들의 전력 대비 생산된 수소의 열량과 연료전지 전력으로 계산된다는 것을 의미한다. 암모니아와 수소의 열량은 저위 발열량을 기준으로 계산하며 다음과 같다.

$$\begin{aligned} Thermal \text{ content of product}(kJ) & \\ = Low \text{ Heating Value}(kJ/mol) \times molar \text{ flow}(mol/h) \times \frac{1h}{3600s} & \quad (18) \end{aligned}$$

Table 5는 수소와 암모니아의 LHV를, Table 6은 효율식의 input과 output에 포함되는 효율 factor들을 나타낸다.

Table 5. LHV of  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2$

Component	Low Heating Value (kJ/mol)
$\text{NH}_3$	316,830
$\text{H}_2$	241,940

Table 6. Input & Output factors of efficiency

Input factor	
Thermal content of $\text{NH}_3$	Feed for $\text{H}_2$
	Feed for Fuel
	Feed for SCR
Facilities Power	Burner air compressor
	Recycle compressor
	Fuel cell air compressor
	Pump power (Case 2)
Output factor	
Thermal content of $\text{H}_2$	Product $\text{H}_2$
Generated power	Fuel cell Power
	Turbine power (Case 2)

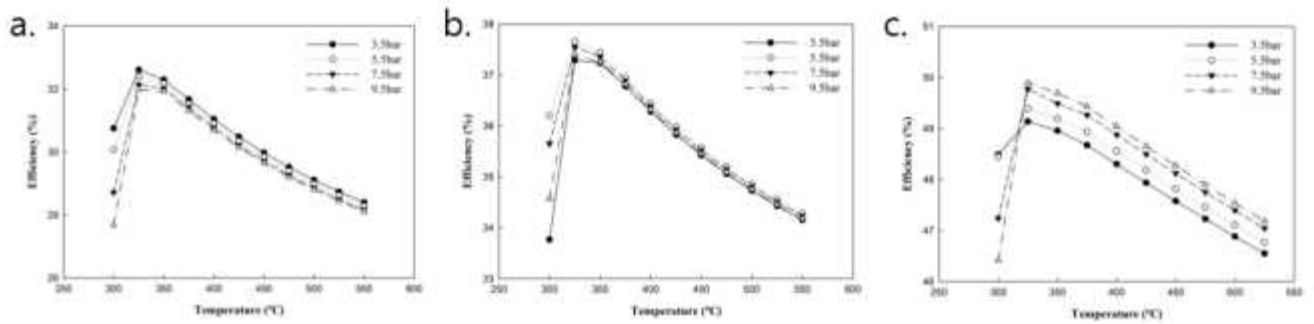


Fig. 9. Effect of ammonia reforming temperature and pressure on the system efficiency in Case 01 (a), Case 02 (b), and Case 03 (c).

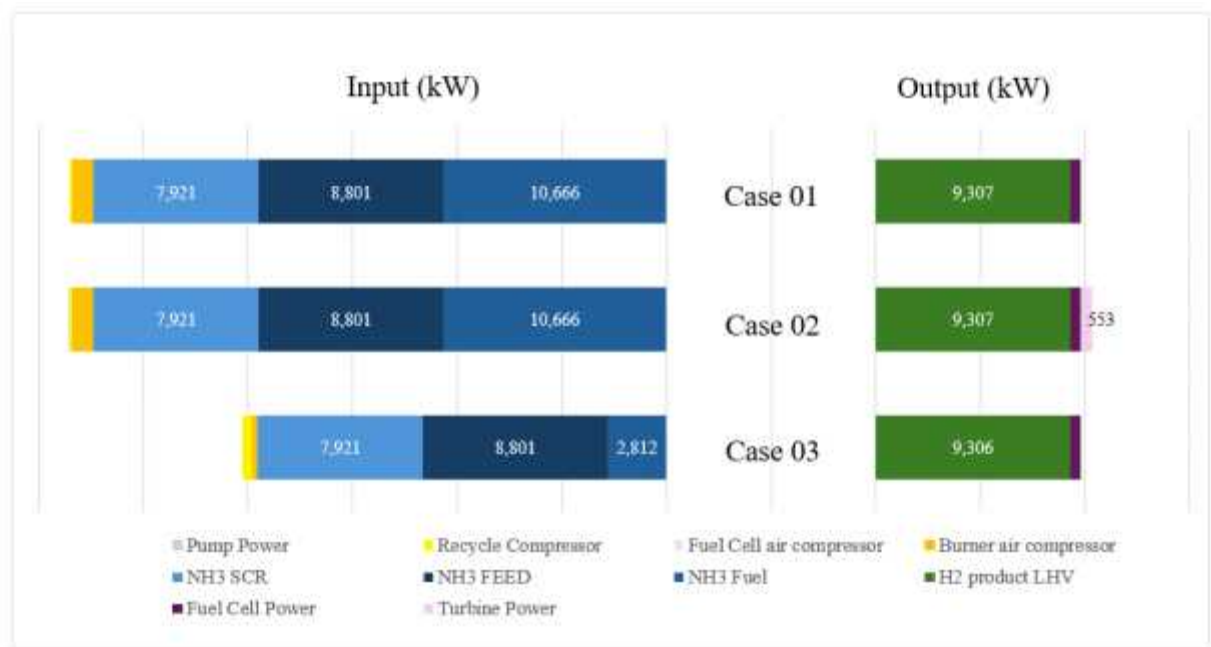


Fig. 10. Efficiency breakdown fraction

### 3.2 최적점 비교

각 Case 별로 반응기의 운전 조건인  $T = 300 - 550\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $P = 3.5 - 9.5\text{ bar}$ 의 범위에서 Case study를 진행하여 Fig. 5에 나타내었다. 이때 최적일 때의  $P$ ,  $T$  값과 전환율, 시스템 효율 값을 Table 7에 나타내었다.

Table 7. Optimization results

	Case 1	Case 2	Case 3
Pressure (bar)	3.5	3.5	9.5
Temperature ( $^{\circ}\text{C}$ )	326	328	331
Conversion (%)	89.1	90.7	87.5
System Efficiency (%)	34.4	36.3	49.9

Fig. 10에서 암모니아 냉매를 사용하지 않은 Case 3은 Case 1 보다 약 15.5%p 증가한 효율을 나타낸다. 이는 투입되는 암모니아의 양을 줄일수록 효율적이게 된다는 것 의미한다. 때문에  $\text{NH}_3$  fuel 냉매의 유량이 75% 감소함에 따라, Case 3의 효율 계산 시 input이 다른 Case들보다 약 30% 적다는 것을 확인할 수 있다.

식(15)을 이용해 계산했을 때 Case 2에서 Rankine Cycle 효율은 12.5%로 결정되었으며, 전체 시스템 효율은 Case 1 대비 약 1.9% 증가하였으나 증가폭이 크지 않다. 이는 Fig. 10에서 Case 2의 효율 계산 시 output이 다른 Case들에 비해 유의미한 증가치를 보이지 않는 것에서 다시 확인할 수 있다.

Case 3은 가장 최적점 온도가 높지만 가장 낮은 전환율을

보인다. 이는 다른 Case들에서와 달리 9.5 bar 조건에서 최적점을 가지기 때문으로 해석할 수 있다. Case 3의 전환율이 최소임에도 최적점에서 가장 높은 공정 효율을 보이는 것은 투입되는 암모니아의 양을 줄이는 것이 H<sub>2</sub>의 전환율을 높이는 것보다 더 공정 효율에 영향을 미치는 요인임을 보여준다.

### 3.2 작동 온도, 압력에 따른 효율의 민감도 분석

온도와 압력 중 어느 변수가 system 효율에 큰 영향을 미치는지 알아내기 위해 민감도 분석을 실시했다. 민감도는 최적 온도 또는 압력에서 전체 조건 기준  $\pm 10\%$ 의 범위에서 측정하였다.

압력에 따른 효율은 Case 1-3에서 모두 일차함수의 개형을 그리기 때문에 최적점의  $\pm 10\%$ 에 해당하는 압력이 암모니아 개질 압력 조건을 벗어나게 되므로, 압력 조건의 중간값인 6.5 bar를 기준으로  $\pm 10\%$ 에 해당하는 압력 조건인 5.9-7.1 bar로 민감도를 측정한다. 반면 최적 온도는 330℃ 부근에서 형성되므로, 10%p인 25℃를 더하거나 뺀 값도 암모니아 개질 조건에 포함되는 것을 확인하였다.

Fig. 11은 민감도 분석 결과를 나타내며 Case 1, 2, 3 모두 시스템 효율이 압력보다 온도에 훨씬 민감하게 반응하는 것을 알 수 있다.

### 3.3 작동 온도에 따른 효율 계산 factor 들의 경향성

식 13에서 언급한 Effective Thermal Efficiency 계산에 들어가는 factor는 크게 input NH<sub>3</sub> 유량과 compressor 전력, output H<sub>2</sub> 유량과 fuel cell 전력으로 나눌 수 있다. 이에 해당하는 factor들이 효율과 가장 민감한 변수인 반응기 온도가 변함에 따라 어떤 양상을 보이는지 분석했다.

Fig. 12은 Case 1에서 온도가 변함에 따라 각 factor가 어떤 양상을 보이는지 나타낸다. 온도에 따른 system 효율 양상(Fig. 12.f)과 비슷하거나 정반대의 양상을 보이는 factor들은 system 효율과 상당한 상관관계를 가진다고 할 수 있다. 따라서 NH<sub>3</sub> 연료 냉매 유량과 air compressor 필요 전력은 전체 system 효율과 반비례하는 factor임을 확인하였다. 또한 Recycle compressor 필요 전력과 H<sub>2</sub> Thermal Contents, NH<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>

전환율은 각각 감소/증가하다가 특정 지점에서 수렴하는 것을 확인할 수 있다. 이는 온도가 증가함에 따라 NH<sub>3</sub> 개질 반응기의 반응속도상수 k의 값이 증가하고, 약 350℃에서 개질 반응기의 전환율이 일정한 값으로 고정된다고 해석할 수 있다.

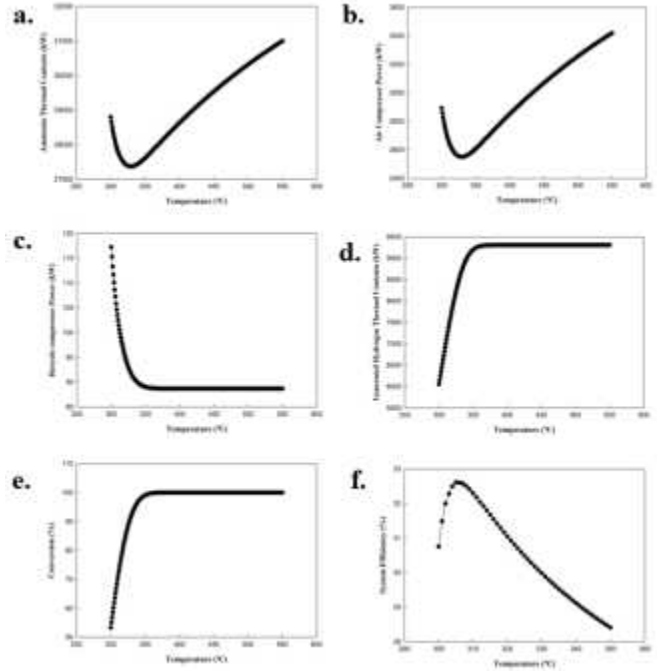


Fig. 12. Effect of ammonia temperature on various factors(a-d), Conversion(e) and System Efficiency(f) at Case 1.

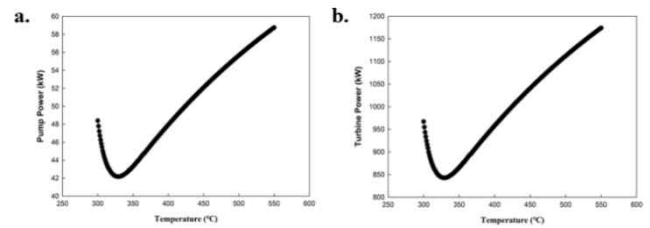


Fig. 13. Effect of ammonia temperature on Pump(a) and Turbine(b) Power of Rankine cycle at Case 2.

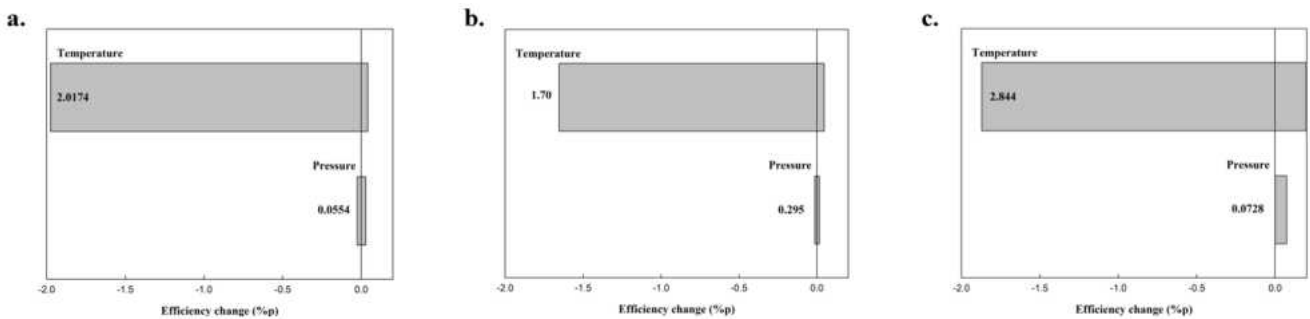


Fig. 11. System efficiency sensitivity analysis in Case 1 (a), Case 2 (b), and Case 3 (c) in spectrum of  $\pm 10\%$ .

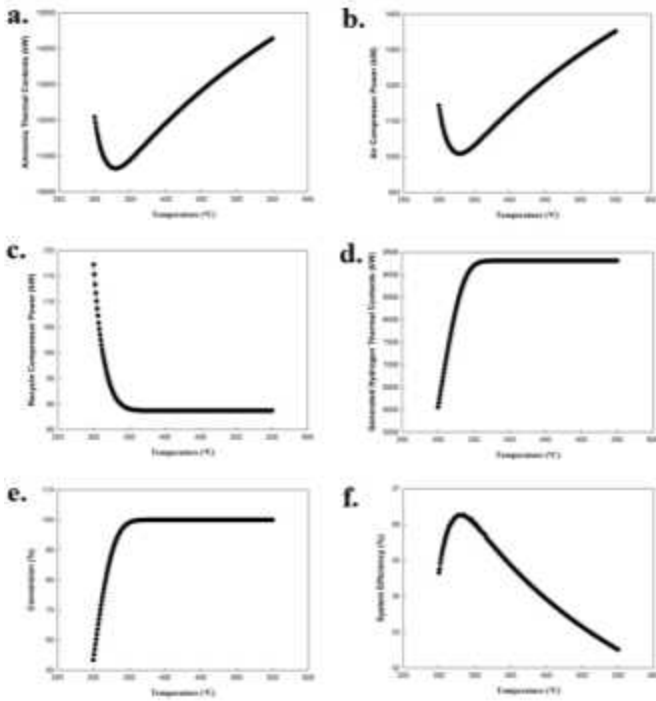


Fig. 14. Effect of ammonia temperature on various factors(a-d), Conversion(e) and System Efficiency(f) at Case 2.

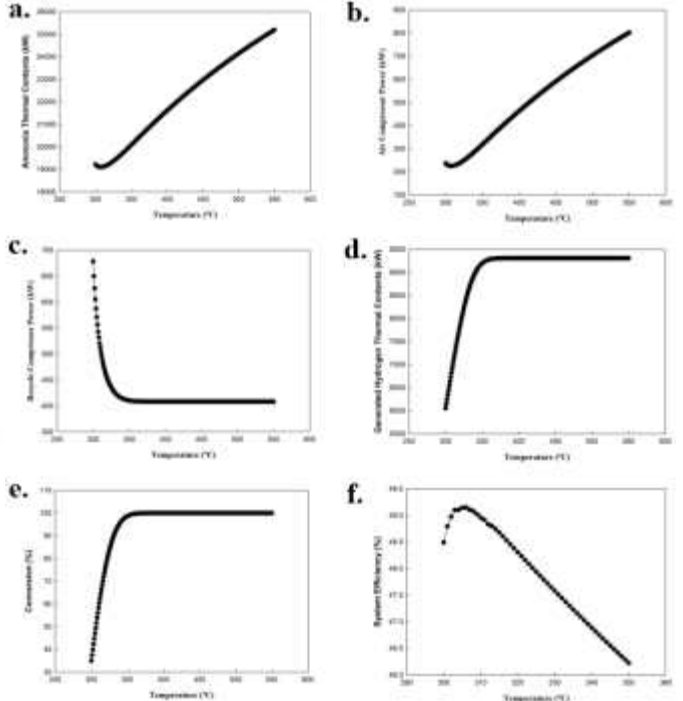


Fig. 15. Effect of ammonia temperature on various factors(a-d), Conversion(e) and System Efficiency(f) at Case 3.

Case 2는 Rankine cycle이 추가됨에 따라 Pump power와 Turbine power라는 factor가 추가되었고, Fig. 13에서와 같이 나타난다. 이는 Fig. 14.f에서 보이는 바와 같이 전체 system 효율과 비슷한 양상을 보인다. 나머지 factor들은 Case 1과 마찬가지로 system 효율과 비슷하거나 반응속도와 관련한 양상을 보인다(Fig. 14). Case 3 또한 Fig. 15에서 보이듯이 비슷한 결과를 나타낸다.

#### 4. 암모니아 독성 평가

본 주제에서는 설계된 암모니아 열분해 공정을 암모니아의 공급처인 울산항 근처에 건설한다고 가정하였다. 따라서 울산항의 2023년-2024년 기상 데이터를 토대로 계절별 암모니아 독성 영향 범위와 수소의 폭발 범위를 평가하였다. 평가를 진행하기 위해 위험성평가 소프트웨어 중 하나인 ALOHA (Areal Locations of Hazardous Atmosphere)를 이용했다. ALOHA는 미국 환경보호청(EPA)과 국립해양대기청(NOAA)이 개발한 소프트웨어로 이를 이용해 다양한 위험물에 대한 피해 범위를 예측하고 평가할 수 있다. ALOHA는 화재, 폭발 등의 시나리오를 선정해 각각의 피해 범위를 설정하고 이를 Google Earth 프로그램과 연동하여 실제 지도상에 나타낼 수 있다.

#### 4.1 ALOHA 사용법

시나리오 설정 시에 대기 조건을 정한다. 대기 조건으로는 풍향, 풍속, 풍속계와 풍향계의 높이, 지표면의 상태, 구름의 상태, 기온, Pasquill-Gifford 대기분산모델을 이용한 안정도, 습도 등이 있다.

위험물의 누출 조건 설정 시에 Tank누출, Pipe누출 등의 상황을 고려할 수 있다. Tank누출 시나리오에서는 Tank의 사이즈, 위험물의 유량, 탱크의 손상 유형 등을 정한다. Pipe누출 시나리오에서는 파이프의 사이즈를 선정할 수 있다. 또한 누출 조건 설정 시에 누출 범위, 가연성 범위, 폭발 범위 등을 선정하여 각각의 범위와 피해 정도를 Red zone, Orange zone, Yellow zone 세 단계로 구분할 수 있다.

#### 4.2 기상 조건, 탱크 specification

본 평가는 다음과 같은 상황을 가정했다.

- 1) 암모니아 탱크는 울산 신항, 북위 35°28'39.85", 동경 129°21'30.82"에 존재한다.
- 2) 대기 조건은 계절별로 나누어 평가했다. 각 조건의 기상 조건은 Table 8와 같다.

Table 8. Weather conditions

	봄	여름	가을	겨울
기상	풍속 6.9	풍속 3.0	풍속 8.5	풍속 14.3
조건	기온 13.3 날씨 흐림	기온 30.5 날씨 구름 많음	기온 23.5 날씨 흐림	기온 10.7 날씨 맑음

주 풍속 : m/s, 기온 : °C

Table 8의 전반적인 기상 조건은 울산항만공사의 해상기상 달력을 참고했다[28]. 풍향은 민간 지역에 미칠 영향을 알아보기 위해 SE로 고정했다. 지표면의 상태는 울산항이 바다에 가까워 Open water로 설정했다. 구름의 상태, Pasquill-Gifford 대기 안정도, 습도는 그 날의 날씨에 맞춰 임의로 작성했다.

3) 암모니아 탱크의 조건은 Table 9과 같이 가정하였다.

Table 9. Horizontal Ammonia Tank Specifications

Tank Specifications	
Diameter(m)	3.20
Length(m)	12.50
Volume(m³)	100.00
Full by Volume(m³)	90.00

Table 9에서 Tank의 Volume이 100 m³임을 가정하고 Diameter와 Length를 정했다. Full by Volume은 90 %로 설정했으므로, 탱크 내의 암모니아의 부피가 탱크의 90 %를 차지한다.

#### 4.3 사계절 암모니아 독성영향평가

사계절 암모니아의 독성영향범위는 Fig. 16 과 같다. AEGL(Acute Exposure Guideline Level)은 미국 환경보호청(EPA)이 제시한 독성 기준으로 공기 중에 노출된 화학물질에 대한 인체의 영향을 기준으로 작성한 것이다[29]. Yellow zone은 AEGL-1으로 인체에 장해를 초래하지 않는 최고 농도이다. Orange Zone은 AEGL-2로 인체에 심각한 영향을 끼칠 수 있는 최대 농도이다. Red Zone은 AEGL-3로 인간이 사망할 수 있는 위험물의 최대 농도이다. 그래프의 개형은 사계절 모두 유사하고, AEGL-2의 범위는 10 km 내외, AEGL-3의 범위는 5 km 내외이다.

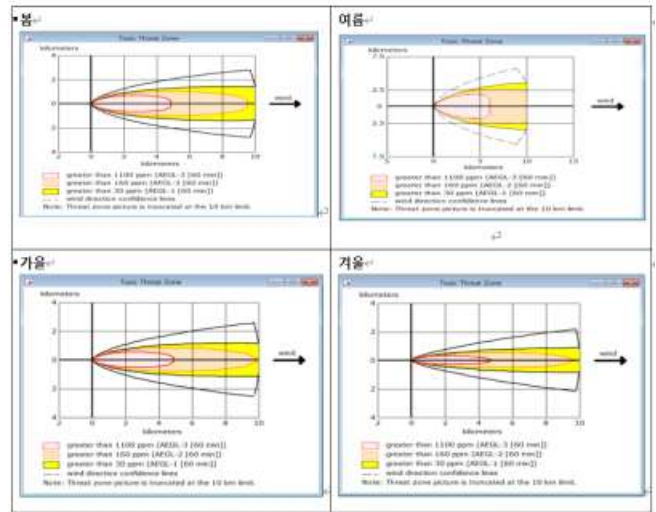


Fig. 16. Ammonia toxic effect range.

Table 10을 통해 Red zone, Orange zone 모두 여름에 가장 범위가 크다는 것을 알 수 있다. 반면 Yellow zone은 사계절 모두 상이한 차이가 없음을 알 수 있다. 또한 Fig. 17을 통해 울산항과 울산 남구의 거리가 약 5 km이기 때문에 암모니아 누출 시 인구 밀집 지역에 영향을 미칠 수 있음을 알 수 있다.

Table 10. Seasonal toxic effect range of ammonia

	최대	봄	여름	가을	겨울
Red zone(km)		4.90	6.00	4.90	4.80
Orange zone(km)		9.60	≥ 10.00	9.90	9.70
Yellow zone(km)		9.95	≥ 10.00	≥ 10.00	≥ 10.00



Fig. 17. Real ammonia minimum toxic effect (summer).

## 5. 결 론

### 4.4 Case 1, Case 3의 독성영향 비교

Case 1과 Case 3에서의 유량과 tank 조건은 다음과 같다. ALOHA의 기상 조건은 독성영향범위가 가장 큰 여름일 때로 가정했다. Case 1과 Case 3의 유량이 다르기 때문에 Tank Volume과 Full by volume이 유량에 비례하도록 설정한다면 Table 11과 같이 나타낼 수 있다.

Table 11. Tank conditions based on NH<sub>3</sub> flow rate

	Case 1	Case 3
NH <sub>3</sub> molar flow (kmol/h)	311.20	221.96
Tank volume(m <sup>3</sup> )	100.00	71.32
Full by volume(m <sup>3</sup> )	90.00	64.19



Figure 18. Red zone difference (Google earth)

Fig. 18은 Google earth 상에서 Case 3의 Red zone과 Case 1의 Red zone 사이의 거리의 차이를 표현한 것이다. Fig. 18의 1번 지점과 2번 지점의 거리는 약 1.3 km이다. 이 거리의 차이는 Orange zone에서도 마찬가지이다.

Table 12. Case 1 & 3 Comparison of toxicity impact ranges

	Case 1	Case 3	Decrease rate
Red zone (km)	6.0	4.7	21.7 %
Orange zone (km)	≥10.0	8.7	16.3 %
yellow zone (km)	≥10.0	≥10.0	

Fig. 18와 구글어스의 데이터를 토대로 Table 12을 작성했다. Case 3이 적용될 시에 Red zone과 Orange zone의 차이가 각각 21.67 %, 16.25 %가 줄었음을 알 수 있다. 이로써 Case 3가 효율과 안정성 둘다 Case 1보다 뛰어나다고 할 수 있다.

본 연구는 개질 온도와 압력을 주요 변수로 설정하여 총 3가지 Case의 공정에 대한 효율 최적화, 민감도 분석, 개질 온도와 효율 factor 간 상관관계 분석을 수행하고 공정 효율 개선 방안을 도출하였다.

1. 온도, 압력에 대한 효율 최적화는 개질 반응이 일어나는 300 - 550℃, 3.5 - 9.5bar 범위에서 Case Study를 통해 최적화 분석을 수행하였다. 그 결과 Case 1은 3.5 bar, 326℃에서, Case 2는 3.5 bar, 328℃에서, Case 3은 9.5 bar, 331℃에서 최적점이 도출되었다. Case 3의 전환율은 모든 케이스 중에서 최소이지만, 전체 input의 40%를 차지하는 값인 냉매 암모니아의 유량이 타 Case 대비 75%나 감소했기에 49.9%로 최대의 효율이 나타났다.

2. 최적 온도의 ±25℃ 범위와 압력 범위 5.9 - 7.1bar에서 효율 변화량을 계산하여 민감도 분석을 수행하였다. 그 결과 Case 1의 경우 온도에 따른 효율 변화량은 1.7%, 압력에 따른 효율 변화량은 0.295%로 나타났고, Case 2와 3 또한 비슷한 결과가 나타났다. 따라서 전체 공정 효율은 압력 조건보다는 온도 조건에 더 민감하게 반응한다는 사실을 확인하였다.

3. 공정의 효율 factor들이 가장 민감한 변수인 개질 온도에 대하여 어떻게 변화하는지 각 Case 별로 분석하였다. 개질 온도 범위 300 - 550℃에서 각 효율 factor의 변화를 분석한 결과, Case 1은 냉매 NH<sub>3</sub> feed thermal energy, air compressor power가 개질 온도에 직접적으로 영향을 받는다는 것을 그 래프를 통해 확인하였다. Case 2는 Rankine Cycle의 추가로 Case 1의 결과에 더하여 pump power와 turbine power가 온도에 직접적으로 영향을 받는 효율 factor라는 것을 확인하였다. Case 3은 Case 1에서와 동일한 결과가 도출되었다. 전체적인 Case 분석을 통해서 input 자원 투입량을 줄이는 방향이 공정의 효율을 향상시킬 수 있는 가장 좋은 개선안임을 확인하였다.

4. 공정의 암모니아 독성영향 평가는 미국 환경보호청(EPA)이 제시한 AEGL(Acute Exposure Guideline Level) 독성 기준으로 공기 중에 노출된 화학물질에 대한 인체의 영향을 기준으로 수행하였다. Red zone, Orange zone은 여름에 가장 범위가 크지만 사계절 모두 상이한 차이가 없었다. 공정의 설치 지역인 울산항과 울산 남구의 거리가 약 5 km이기 때문에 암모니아 누출 시 인구 밀집 지역에 영향을 미칠 수 있음을 확인하였다. 또한 Case 1과 Case 3의 암모니아 독성영향평가를 비교하였을 때 Red zone이 21.7% 감소하는 것을 확인했다. 따라서 Case 3가 수소 생산 효율과 안정성 두가지 측면에서 모두 Case 1보다 뛰어난 것을 확인했다.



## References

1. Wan, Z., et al., Ammonia as an effective hydrogen carrier and a clean fuel for solid oxide fuel cells. *Energy Conversion and Management*, 2021. 228: p. 113729.
2. 이신근, et al., 수소생산 기술동향. *청정기술*, 2017. 23(2): p. 121-132.
3. McCay, M.H. and S. Shafiee, Hydrogen: An energy carrier, in *Future energy*. 2020, Elsevier. p. 475-493.
4. 정술영, et al., 전력망의 재생에너지 수용능력 확대를 위한 풍력 발전 적정 비중과 증가 방안. *전기의세계*, 2023. 72(9): p. 33-37.
5. Sun, S., et al., Ammonia as hydrogen carrier: Advances in ammonia decomposition catalysts for promising hydrogen production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2022. 169: p. 112918.
6. Kim, J., et al., Ammonia Decomposition over Ni Catalysts Supported on Zeolites for Clean Hydrogen Production. *Journal of the Korean Institute of Gas*, 2023. 27(3): p. 19-26.
7. Wang, W., et al., Ammonia as hydrogen carrier for transportation; investigation of the ammonia exhaust gas fuel reforming. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2013. 38(23): p. 9907-9917.
8. 이후경, 우영민, and 이민정, 탄소중립을 위한 암모니아 연소기술의 연구개발 필요성-Part I 연료 암모니아의 보급확대 배경과 경제성. *한국연소학회지*, 2021. 26(1): p. 59-83.
9. 이후경, 우영민, and 이민정, 탄소중립을 위한 암모니아 연소기술의 연구개발 필요성-Part II 연구개발 동향과 기술적 타당성 분석. *한국연소학회지*, 2021. 26(1): p. 84-106.
10. Choudhary, T., C. Sivadinarayana, and D. Goodman, Catalytic ammonia decomposition: CO<sub>x</sub>-free hydrogen production for fuel cell applications. *Catalysis Letters*, 2001. 72(3-4): p. 197-201.
11. 조시현, et al., 수소 생산을 위한 다공성 촉매 기반 암모니아 분해 반응기의 전산해석적 연구. *한국연소학회지*, 2023. 28(3): p. 1-10.
12. Felseghi, R.-A., et al., Hydrogen fuel cell technology for the sustainable future of stationary applications. *Energies*, 2019. 12(23): p. 4593.
13. Anilkumar, G., et al. Design and testing of proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) power pack for platform vehicle. in *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2020. IOP Publishing.
14. Anjana, N., A. Amarnath, and M.H. Nair, Toxic hazards of ammonia release and population vulnerability assessment using geographical information system. *Journal of environmental management*, 2018. 210: p. 201-209.
15. Sayas, S., et al., High pressure ammonia decomposition on Ru - K/CaO catalysts. *Catalysis Science & Technology*, 2020. 10(15): p. 5027-5035.
16. 남기문, et al., 수소/메탄 혼합 기체로부터 수소 분리를 위한 두 탑 PSA 실험과 전산 모사. *Korean Chemical Engineering Research*, 2005. 43(2): p. 249-258.
17. Park, Y., et al., Adsorption isotherms of CO<sub>2</sub>, CO, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, Ar and H<sub>2</sub> on activated carbon and zeolite LiX up to 1.0 MPa. *Adsorption*, 2014. 20: p. 631-647.
18. Zamfirescu, C. and I. Dincer, Using ammonia as a sustainable fuel. *Journal of Power Sources*, 2008. 185(1): p. 459-465.
19. Busca, G., et al., Chemical and mechanistic aspects of the selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> by ammonia over oxide catalysts: a review. *Applied Catalysis B: Environmental*, 1998. 18(1-2): p. 1-36.
20. Engler, B.H., Katalysatoren für den Umweltschutz. *Chemie Ingenieur Technik*, 1991. 63(4): p. 298-312.
21. Ali, D. and D.D. Aklil-D'Halluin. Modeling a proton exchange membrane (PEM) fuel cell system as a hybrid power supply for standalone applications. in *2011 Asia-Pacific Power and Energy Engineering Conference*. 2011. IEEE.
22. Omrani, R. and B. Shabani, Hydrogen crossover in proton exchange membrane electrolyzers: The effect of current density, pressure, temperature, and compression. *Electrochimica acta*, 2021. 377: p. 138085.
23. Fly, A. and R. Thring, A comparison of evaporative and liquid cooling methods for fuel cell vehicles. *international journal of hydrogen energy*, 2016. 41(32): p. 14217-14229.
24. Lin, J.-C., et al., The fuel cell: An ideal chemical engineering undergraduate experiment. *Chemical Engineering Education*, 2004. 38(1): p. 38-47.
25. Barbir, F. and T. Gomez, Efficiency and economics of proton exchange membrane (PEM) fuel cells. *international journal of hydrogen energy*, 1997. 22(10-11): p. 1027-1037.
26. Kim, Y.-J., et al., Current Status of Waste Heat Recovery System in Cement Industry. *Resources Recycling*, 2022. 31(6): p. 3-17.

27. ; Available from:  
<https://savree.com/en/encyclopedia/steam-turbines-explained>.
28. 울산항만공사, 해양기상달력. 2023
29. 미국환경보호청, About Acute Exposure Guideline Levels (AEGLs). 2023, EPA.