

## 수소생산 기술동향

이신근<sup>1,\*</sup>, 한재윤<sup>1</sup>, 김창현<sup>1</sup>, 임한권<sup>2</sup>, 정호영<sup>3</sup>

<sup>1</sup>한국에너지기술연구원  
대전시 유성구 가정로 152

<sup>2</sup>대구가톨릭대학교  
경상북도 경산시 하양읍 하양로 13-13

<sup>3</sup>전남대학교  
광주광역시 북구 용봉로 77

(2017년 6월 10일 접수; 2017년 6월 19일 수정본 접수; 2017년 6월 20일 채택)

## Technical Trends of Hydrogen Production

Shin-Kun Ryi<sup>1,\*</sup>, Jae-Yun Han<sup>1</sup>, Chang-Hyun Kim<sup>1</sup>, Hankwon Lim<sup>2</sup>, and Ho-Young Jung<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Korea Institute of Energy Research (KIER)  
152 Gajeong-ro, Yuseong-Gu, Daejeon 334129, South Korea

<sup>2</sup>Catholic University of Daegu  
13-13 Hayang-yep, Gyeongsan, Gyeongbuk 38430, South Korea

<sup>3</sup>Chonnam National University  
77 Yongbong-ro, Buk-gu, Gwangju 61186, South Korea

(Received for review June 10, 2017; Revision received June 19, 2017; Accepted June 20, 2017)

### 요 약

온실가스 배출과 지구온난화 문제로 인하여 화석연료를 대체할 수 있는 신재생에너지 개발 및 확산의 필요성이 증가하고 있는데, 청정에너지원인 수소가 주목을 받고 있다. 수소는 지구상에서 가장 많이 존재하는 원소이며, 화석연료, 바이오매스 및 물 등 다양한 형태로 존재한다. 수소를 연료로 사용하기 위해서는 경제적인 방법뿐만 아니라 환경에 미치는 영향을 최소화하는 방법으로 생산하는 것이 중요하다. 수소생산방법에는 전통적 방법인 화석연료 개질반응을 통한 생산과 재생가능한 방법인 바이오매스 및 물을 이용한 생산으로 나뉜다. 화석연료를 이용한 수소생산은 습윤개질반응, 자열개질반응, 부분산화반응 및 가스화반응 등 열화학적 방법으로 가능한데, 이를 청정에너지원으로서 사용하기 위해서는 수소생산과 더불어 이산화탄소 포집이 필요하다. 바이오매스를 이용한 수소생산은 그 양이 매우 미미한 수준이며, 특히 생물학적 전환법은 효율 증가를 위한 반응기 구성, 수소생산미생물 배양 등 효과적으로 수소를 생산하기 위한 연구가 더욱 진행되어야 한다. 물분해를 통한 수소생산이 가장 청정한 수소생산기술이지만 태양광, 태양열, 풍력 등 재생 가능한 에너지원으로부터 충분한 에너지공급이 가능해야 한다.

**주제어** : 수소생산, 정제, 화석연료, 바이오매스, 재생에너지

**Abstract** : The increase of greenhouse gases and the concern of global warming instigate the development and spread of renewable energy and hydrogen is considered one of the clean energy sources. Hydrogen is one of the most elements in the earth and exist in the form of fossil fuel, biomass and water. In order to use hydrogen for a clean energy source, the hydrogen production method should be eco-friendly and economic as well. There are two different hydrogen production methods: conventional thermal method using fossil fuel and renewable method using biomass and water. Steam reforming, autothermal reforming, partial oxidation, and gasification (using solid fuel) have been considered for hydrogen production from fossil fuel. When using

\* To whom correspondence should be addressed.

E-mail: h2membrane@kier.re.kr; Tel: +82-42-860-3155; Fax: +82-42-860-3133

doi: 10.7464/kset.2017.23.2.121 pISSN 1598-9712 eISSN 2288-0690

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

fossil fuel, carbon dioxide should be separated from hydrogen and captured to be accepted as a clean energy. The amount of hydrogen from biomass is insignificant. In order to occupy noticeable portion in hydrogen industries, biomass conversion, especially, biological method should be sufficiently improved in a process efficiency and a microorganism cultivation. Electrolysis is a mature technology and hydrogen from water is considered the most eco-friendly method in terms of clean energy when the electric power is from renewable sources such as photovoltaic cell, solar heat, and wind power etc.

**Keywords :** Hydrogen production, Purification, Fossil fuel, Biomass, Renewable energy

## 1. 서론

산업이 발달하고 에너지수요가 증가함에 따라 환경오염이 적고 효율이 높은 에너지생산기술이 요구된다. 또한 에너지 수요가 높은 국가일수록 온실가스 배출이 높는데 이는 현재까지의 경제가 화석연료를 기반으로 발전해 왔기 때문이다. 국제에너지기구(International Energy Agency, IEA)의 2015년 에너지기술전망(Energy Technology Perspectives, ETP)에 따르면 지구기온상승을 2 °C 이하로 유지하기 위해서는 이산화탄소 배출량은 2012년 대비 60%를 감축해야 한다고 경고하고 있다[1]. 따라서 온실가스 배출과 지구온난화 문제로 인하여 전 세계적으로 과학기술뿐만 아니라 정책에 있어서도 화석연료를 대체할 수 있는 신재생에너지 개발 및 확산의 필요성이 증가하고 있다.

전 세계적으로 재생에너지를 효율적으로 사용하기 위하여 많은 연구개발이 진행되고 있으나 생산량이 불규칙적이며 예측이 불가능하기 때문에 에너지원으로서 확대에 많은 어려움이 있다. 따라서 재생에너지를 확대하기 위해서는 에너지저장시스템(energy storage system, ESS)이 반드시 필요하다[2]. 에너지저장시스템의 원활한 운영을 위해서는 저장측면에서 수요시기에 맞추어 충분히 오래 저장할 수 있어야 하며, 가용측면에서 필요시 즉각 사용할 수 있어야 한다. 이러한 측면에서 화석연료를 대체할 수 있는 청정에너지원인 수소가 주목을 받고 있다.

수소는 화석연료와는 상이하게 자연 상태에서 바로 사용할 수 없고 일차에너지원으로부터 생산하여 내연기관 혹은 연료전지를 통하여 에너지를 생산하며, 부산물로 물만 만들어지는 청정에너지원이다[3,4]. 또한 수소는 Table 1에서 보는 것과 같이 기존 화석연료에 비하여 발열량이 매우 높다. 따라서 수소저장기술이 뒷받침될 경우 기존 이송시설을 통한

**Table 1.** Heating values for various fuels

Fuel	State at ambient temperature and pressure	HHV (MJ kg <sup>-1</sup> )	LHV (MJ kg <sup>-1</sup> )
Hydrogen	Gas	142.0	120.0
Methane	Gas	55.5	50.0
Ethane	Gas	52.0	48
Gasoline	Liquid	47.5	44.5
Diesel	Liquid	45.0	42.5
Methanol	Liquid	20.0	18.0

**Table 2.** Hydrogen using industries [9]

Hydrogen usage category	Usage by industry (%)	Comments
Ammonia synthesis	37	An ammonia plant is typically a hydrogen plant with a second converter to react hydrogen with nitrogen
Merchant	3	This includes all bottled users, liquid hydrogen supplied in tank trucks, and gaseous hydrogen in short pipe lines (not including the over-the-fence hydrogen suppliers)
Methanol	10	-
Refinery hydrogenation	19	Hydrocracking and hydrotreating
Cryogenics	17	-
Refinery fuel gas	14	Last resort

가정용 연료로 사용이 가능하고[5], 가압용기 저장(compressed gas) [6], 극저온 액화(cryogenic liquid) [7] 및 고체수소화물(solid hydride) [8] 등으로 저장하여 고정용 연료전지에 활용 가능하다. 이외에도 수소는 Table 2에서 보는 것과 같이 암모니아 합성, 철강 산업, 메탄올합성 등에 다량으로 사용 중이다[9]. IEA에 따르면 현재 수소는 전 세계적으로 연간  $7.2 \times 10^9$  GJ 이 생산되고 있으며, 2050년까지 자동차를 비롯한 수송부문과 일반산업시설 및 건물 등에서의 에너지원으로서 수요가 급격히 증가하여 연간 약  $35 \times 10^9$  GJ까지 생산될 것으로 예측하고 있다[10].

수소를 청정에너지원으로 사용하기 위해서는 수소를 경제적으로 생산하는 것이 무엇보다도 중요하며, 현재 개발된 수소생산 방식은 전통방식인 화석연료 개질반응을 통한 생산과 재생가능한 방법인 바이오매스와 물을 이용한 생산으로 나뉜다. 전통 개질방식은 습윤개질반응(steam reforming), 부분산화반응(partial oxidation), 자열개질반응(autothermal reforming) 그리고 가스화반응(gasification)이 있다. 재생 가능한 방법 중 바이오매스를 이용한 열화학적 방법과 생물학적 방법으로 나뉘고, 물을 이용한 방법은 전기분해법, 열분해법 그리고 광분해법으로 나뉜다. 이와 같은 다양한 수소생산 방법을 Figure 1에 나타내었다.

본 총설에서는 전통방식의 수소생산과 재생 가능한 수소생산에 대한 기술에 대하여 기술원리, 특징, 연구방향에 대하여 논하였다.

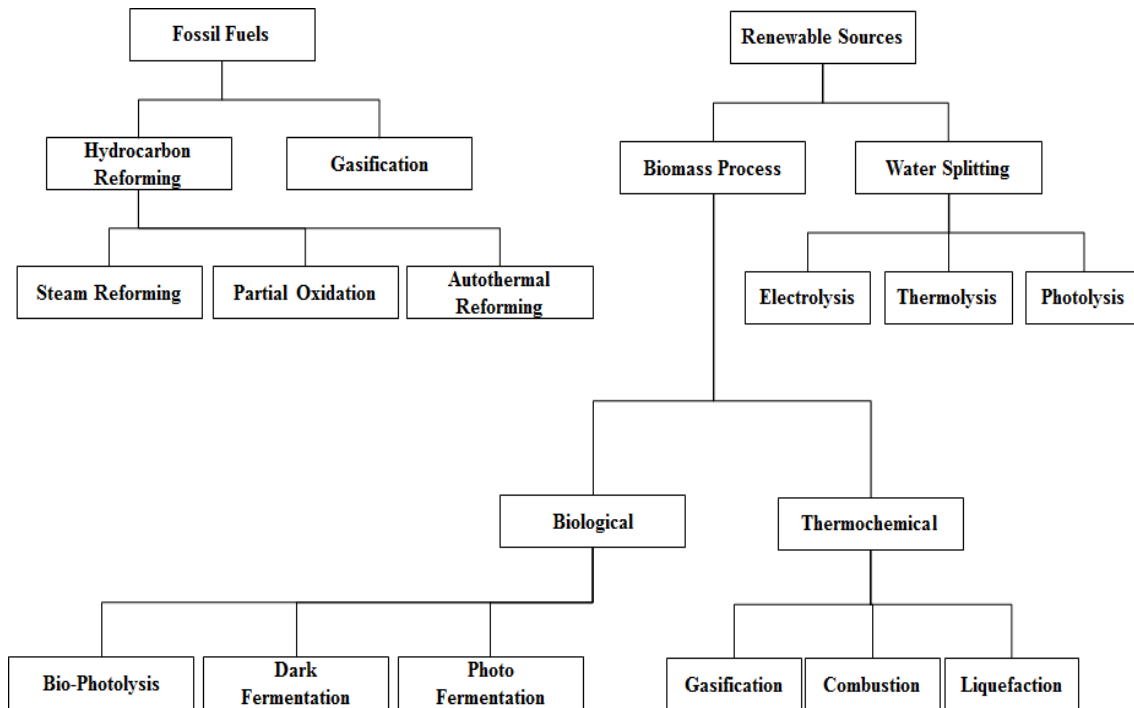


Figure 1. Hydrogen production method [11].

## 2. 수소생산방법

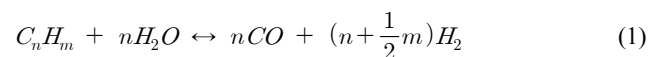
### 2.1. 탄화수소를 이용한 수소생산

수소생산은 주로 화석연료를 이용하는데 Figure 2에서 보는 것과 같이 천연가스, 원유, 석탄, 물 전기분해가 각각 48%, 30%, 8%, 4%를 차지한다[12]. 수소생산에서 있어서 화석연료를 가장 많이 사용하는 이유는 수소생산비용측면에서 가장 경쟁력이 높기 때문이다. 가스와 액체상태의 화석연료, 즉 탄화수소를 이용한 수소생산은 탄화수소와 스팀 혹은 산소와 반응시키는 개질(reforming)반응을 이용하는데, 산화제로 스팀만을 공급할 경우 흡열반응인 습윤개질반응이 일어나고, 완전연소보다 부족한 양으로 산소를 공급할 경우 발열반응인 부분산화반응이 일어나며, 이 두 가지 반응을 조합할 경

우 자열개질반응이 일어난다. 석탄을 이용하여 수소를 생산할 경우 가스화반응으로 수소를 생산하는데, 가스화반응은 바이오매스 및 폐기물을 이용한 수소생산에도 사용하는 방법이다. 상기 반응으로 수소가 다량 포함된 가스를 합성가스(synthesis gas)라고 하는데 반응에 따라 상이하지만 다량의 일산화탄소가 포함되어 있어 수소생산량을 증가시키기 위하여 후단에 일산화탄소 수성가스전환반응(water-gas shift, WGS)을 추가한다.

#### 2.1.1. 습윤개질반응

기상 혹은 액상의 화석연료는 Equation (1)과 같이 스팀과 반응하여 수소와 일산화탄소를 생산한다. 습윤개질반응은 평형반응으로 매우 강한 흡열반응이다.



습윤개질반응의 대표적인 반응이 methane steam reforming (MSR)인데 강한 흡열반응으로  $\Delta H_0 = 206 \text{ kJ mol}^{-1}$ 에 달한다. 따라서 충분한 메탄 전환율을 확보하기 위하여 700 - 900 °C에서 진행하고 반응기 크기를 줄이기 위해 20 - 35 atm의 고압에서 운전하며, 개질반응 시 촉매 활성을 낮출 수 있는 카본 생성을 억제하기 위하여 스팀-대-카본 비율(steam-to-carbon ratio, S/C)을 2.5 - 3.0으로 유지한다[13,14]. 열역학적으로 흡열반응이기 때문에 온도가 높을수록 전환율이 높은 반면 물수가 증가하는 반응이기 때문에 반응압력은 낮고 S/C가 높을수록 전

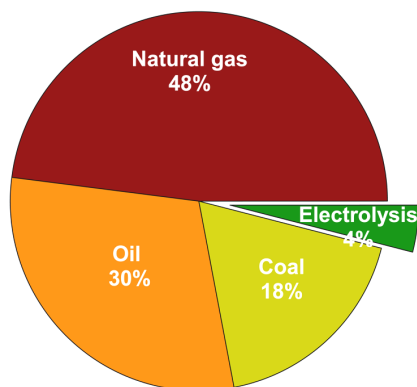


Figure 2. Worldwide hydrogen production by sources [12].

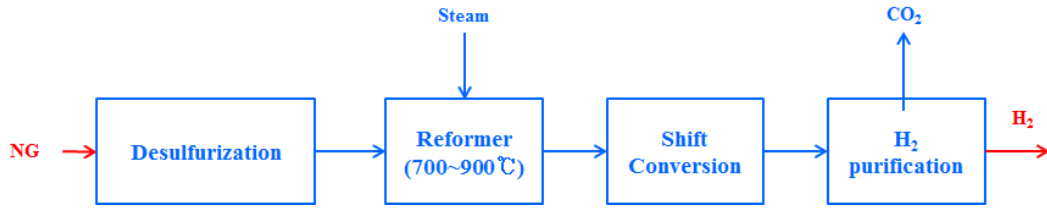


Figure 3. Flow diagram of the MSR process.

환율이 높아진다. 그러나 S/C가 낮을수록 에너지 효율이 증가하고 결과적으로 경제성이 높다.

SMR은 일반적으로 외부에서 열원을 공급하는 고정층 반응기를 사용하는데 경제성이 높고 활성도 우수한 Ni계 촉매가 주로 사용된다[15,16]. 또한 저온활성을 증가시키기 위하여 Pt, Rh, Ru 등 귀금속을 사용하기도 한다[17-19]. 촉매의 지지체는 주로 알루미나(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)를 사용하며 촉매성능을 향상시키기 위하여 이중의 금속을 촉매로 사용하기 위한 연구가 진행 중이다[20].

천연가스 내에 에탄 혹은 더 무거운 탄화수소가 포함되어 있을 경우 pre-reformer를 설치하여 무거운 탄화수소를 개질한 다음 SMR 반응기로 공급하는데, 이때 일부의 메탄도 개질반응이 진행되어 합성가스로 변환된다. 일반적으로 pre-reformer는 400 - 500 °C에서 운전된다[21].

### 2.1.2. 부분산화반응

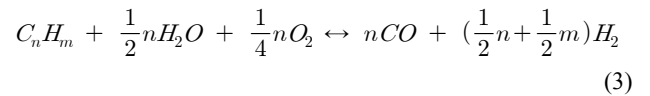
부분산화반응은 디젤 혹은 잔유(residual oil)와 같이 무거운 탄화수소로부터 수소를 생산할 때 주로 사용하는 탄화수소 개질방법이다. 이론적으로 모든 종류의 탄화수소는 부분산화반응으로 수소 생산이 가능하다. 부분산화반응은 개질기 내부에서 아화화양론(substoichiometric)의 산소를 공급할 때 반응이 진행되는데 발열반응으로 반응식은 Equation (2)와 같다.



부분산화반응은 촉매의 유무에 상관없이 반응이 일어나는데 일반적으로 대용량의 무촉매반응기는 운전온도 및 압력은 각각 1150 - 1500 °C 및 25 - 80 atm에서 운전된다[21]. 부분산화반응에 촉매를 사용할 경우 780 - 900 °C에서 운전하며 운전압력은 25 - 35 atm이 일반적이다. 부분산화반응에 사용하는 촉매는 Ni, Ru, Rh, Pt 등이 있으며 지지체로 알루미나를 주로 사용한다[22,23]. 부분산화반응에 공급하는 산소는 순산소 혹은 농축된 산소를 사용하는 것이 일반적인데 이는 생성물 중에 질소가 포함되는 것을 사전에 차단하여 수소정제비용을 최소화하기 위함이다. 다만 암모니아합성을 위한 수소생산 시 반응에 필요한 질소를 공급하기 위하여 공기를 사용하기도 한다[21].

### 2.1.3. 자열개질반응

자열개질반응은 Equation (3)에서 보는 것과 같이 습윤개질반응과 부분산화반응을 혼합한 반응이다.



자열개질반응은 습윤개질반응에 필요한 열량을 부분산화반응에서 공급하는데 반응온도와 생성물 중 H<sub>2</sub>/CO 비율은 공급하는 스팀과 산소 양으로 조절가능하다. 운전온도는 일반적으로 1100 - 1300 °C이며 운전압력은 1 - 80 atm이다. 부분

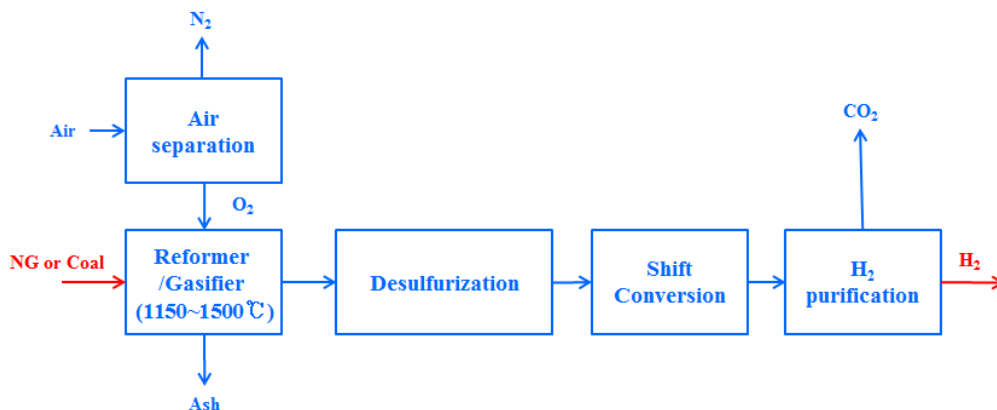


Figure 4. Flow diagram of the PO<sub>x</sub> process.

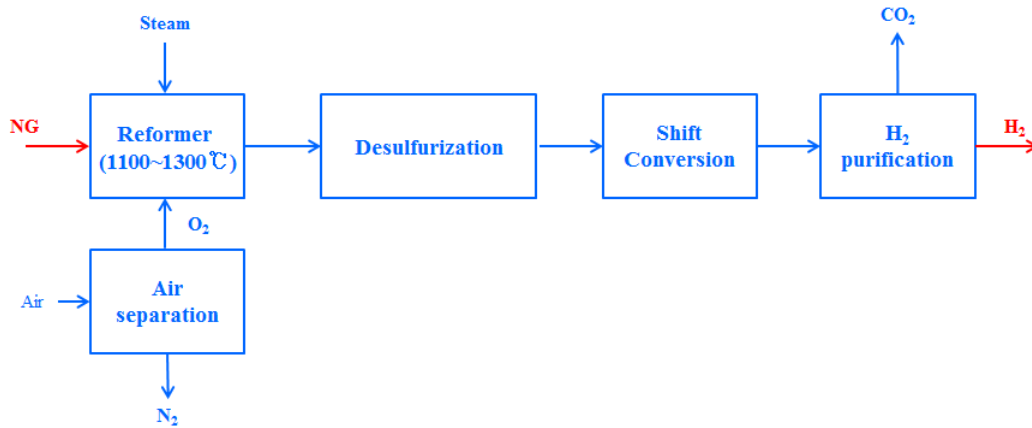
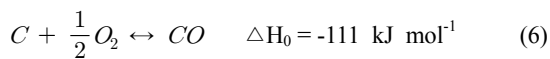
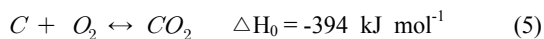


Figure 5. Flow diagram of the ATR process.

산화반응과 마찬가지로 순산소 혹은 농축산소를 사용하는 것이 일반적이나 암모니아 합성용 수소생산 시 공기를 사용하기도 한다[23,24].

#### 2.1.4. 가스화반응

석탄이나 바이오매스 등과 같이 고체상의 연료는 가스화반응을 통하여 수소가 포함된 합성가스로 전환이 가능하다. 가스화 반응에서는 고온/고압에서 Equation (4)~(7)과 같이 연료가 산소와 스팀과 반응하면서 합성가스가 만들어진다.



GE와 Shell은 가스화기를 상업화 하였는데 GE 가스화장치는 1350 - 1500 °C에서 운전한다. 최대 운전압력은 100 atm에 이르며, 암모니아 합성용 가스화기는 85 - 100 atm에서 운전하며, 메탄올 합성용 가스화기는 60 - 70 atm에서 운전한다. Shell 가스화기는 20 - 40 atm, 1440 - 1600 °C에서 운전한다[23].

#### 2.1.5. 수성가스전환반응

개질반응 혹은 가스화반응에서 생성된 합성가스에는 일산화탄소가 건조가스 기준으로 10 - 60% 포함되어 있는데, 이러한 합성가스를 스팀과 반응시켜 이산화탄소와 수소를 만들 수 있는데 이를 수성가스전환반응(water-gas shift, WGS)이라고 한다. WGS의 반응식은 Equation (8)과 같다[25].

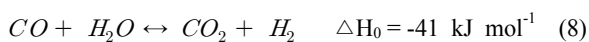


Table 3. WGS gas composition given in mol% from different feed-stock and reforming methods [10]

Components	SMR + WGS	Air-blown ATM + WGS	Coal gasification + WGS
H <sub>2</sub>	70 - 80	44 - 49	54 - 57
CO <sub>2</sub>	15 - 25	17	38 - 44
CO	0.5 - 3	0.52 - 0.58	0.6 - 1.7
N <sub>2</sub>	-	33 - 38	1.0 - 4.8
CH <sub>4</sub>	3 - 6	0.07 - 0.09	≤1.3

WGS 반응은 가역반응이고 약한 발열반응으로서 저온에서 일산화탄소 전환율이 우세한 반면 반응속도는 고온에서 우세하다[23]. 따라서 다단 반응기를 사용하여 효율을 증가시키는데 일반적으로 Fe-Cr 촉매를 사용하여 350 - 400 °C에 운전하는 HTS (high temperature shift)와 Cu-Zn촉매를 사용하여 200 - 300 °C에서 운전하는 LTS (low temperature shift) 반응기를 시리즈로 연결한다[25].

WGS 후단 수소 농도는 연료의 종류, 개질방법, 가스화기 종류, S/C ratio, 운전압력, 운전온도 등에 영향을 받는데, 일반적으로 천연가스를 개질할 때 높으며, 특히 SMR에서의 수소농도가 가장 높다. 개질방법 및 연료 종류에 따른 WGS 후단 가스조성은 Table 3에서 보는 것과 같다.

## 2.2. 바이오매스를 이용한 수소생산

바이오매스는 농작물, 목재 및 분뇨 등 동식물로부터 생산되는 재생 가능한 일차에너지원이다. 바이오매스를 이용하여 에너지를 생산할 때 이산화탄소가 배출되지만, 발생된 이산화탄소가 광합성을 통해 소비되어 유기물로 합성되기 때문에 탄소의 자연순환이 이루어져 결과적으로 재생 가능한 에너지원으로 분류된다[26]. 바이오매스를 이용하여 수소를 생산하는 방법은 크게 열화학적방법과 생물학적방법으로 나뉜다. 생물학적방법은 친환경적인 방법인 반면 수소생산 효율이 낮고, 열화학적 방법은 수소생산효율이 상대적으로 높다.

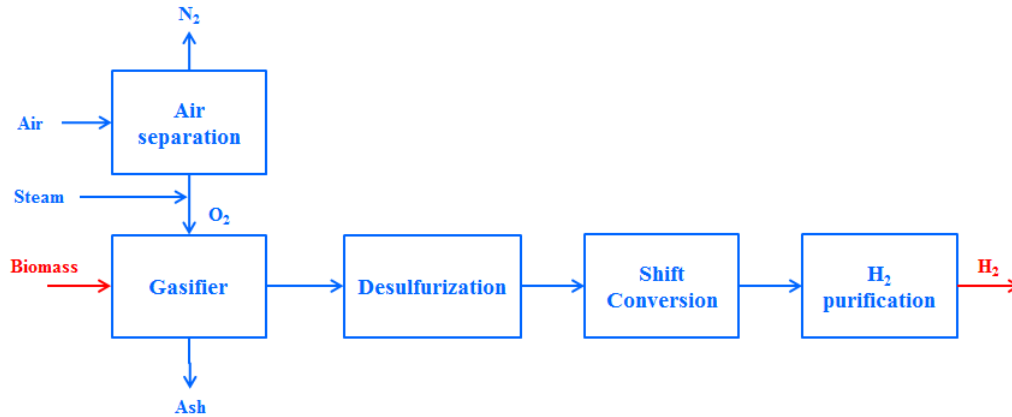
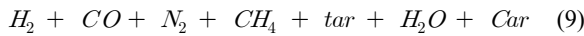


Figure 6. Flow diagram of the biomass gasification process.

2.2.1. 열화학적방법

바이오매스를 이용한 열화학적 수소생산 방법은 공기(산소) 혹은 스팀을 사용하여 가스화 반응을 주로 이용하는데, 가스화 반응을 통해 수소뿐만 아니라 일산화탄소 및 메탄 등도 생산된다. 일반적으로, 이렇게 생산된 메탄 및 일산화탄소는 MSR 및 WGS 반응을 통해 수소 생산성을 높인다[27]. 운전온도는 500 - 1400 °C이며, 적용처, 스케일 등에 따라 상압에서 33 atm까지 운전한다[28]. 일반적인 바이오매스 가스화 반응 공정은 Figure 6와 같으며, 반응식은 Equation (9), (10)과 같다.

*Biomass + Air* →



*Biomass + Steam* →



2.2.2. 생물학적방법

바이오매스를 이용한 생물학적 수소생산 방법은 상온/상압에서 운전하며, 에너지 집약도가 낮은 단점이 있으나 지속가능한 개발 및 폐기물최소화 측면에서 가치가 있다. 생물학적 수소생산방법은 크게 생물학적 광분해법과 발효법으로 나뉜다. 생물학적 광분해법은 박테리아와 조류가 반응에 참여하여 수소화효소 시스템을 통해 직접 물을 분해함으로써 수소를 생산한다. 발효법에서는 탄화수소로 구성된 바이오매스가

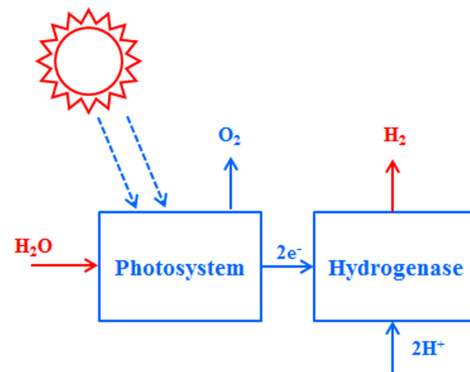
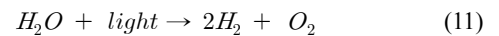


Figure 7. Flow diagram of the bio-photolysis process [11].

미생물에 의해 발효되면서 유기산으로 전환되며 이와 동시에 수소를 생산한다[29,30]. 대표적으로, 녹조를 이용한 생물학적 광분해법은 Equation (11)과 같으며, 글루코스 발효법에 의한 수소생산 반응식은 Equation (12)와 같다.



2.3. 물분해

물은 지구상에 가장 많이 존재하는 자원이며, 전기분해, 열분해 및 광분해 등 물을 이용한 수소생산 방식이 있다. 이와

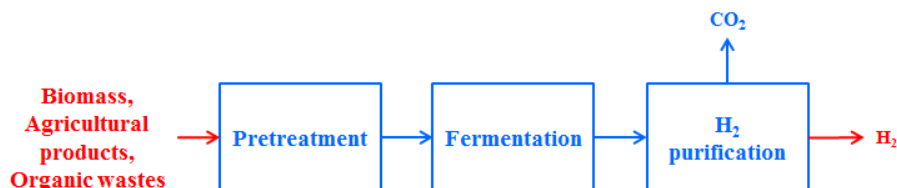


Figure 8. Flow diagram of the fermentation process [11].

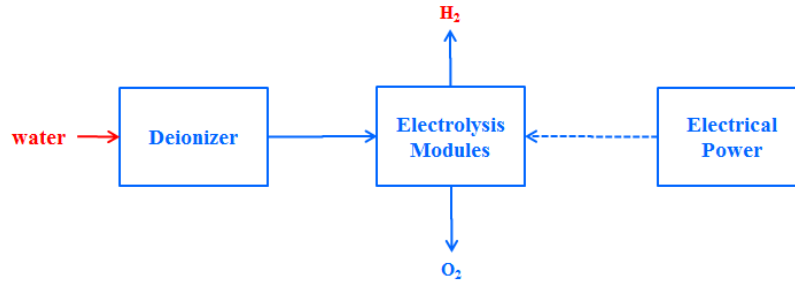


Figure 9. Flow diagram of the electrolysis.

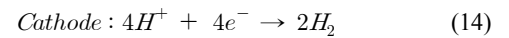
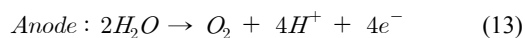
같이 재생에너지를 사용하여 수소를 생산할 경우 가장 청정한 방식으로 수소를 만들 수 있기 때문에 최근 많은 연구가 진행 중이다.

### 2.3.1. 전기분해법

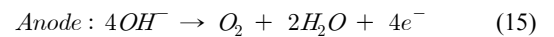
전기분해법은 물을 이용한 수소생산 기술 중에 상용화 된 기술로 가장 널리 사용하고 있고, 가장 효과적인 방법이다. 물분해 반응은 강한 흡열반응으로 많은 양의 에너지가 필요한데 전기분해법을 이용할 경우 전기를 공급하게 된다[31]. 일반적인 전기분해 장치의 개략도를 Figure 9에 나타내었다.

현재 상용화되어있는 전기분해법은 알카라인, 양성자교환막(proton exchange membrane, PEM), 고체산화물전해질(solid oxide electrolysis cell, SOEC) 등이 있다. PEM 수전해에서는 Equation (13)과 (14)에서 보는 것과 같이 양극으로 공급된 물이 수소양성자와 산소로 분해가 되고, 수소양성자는 양성자교환막을 통하여 음극으로 이동한 후 전자와 결합하여 수소 분자를 형성하게 된다. 알카라인과 SOEC에서는 Equation (15)과 (16)에서 보는 것과 같이 물이 음극으로 공급되고 수소분자와 수산화이온을 형성하며, 수산화이온은 전해질을 통과하여 양극에서 산소를 형성하게 된다[32].

#### • PEM

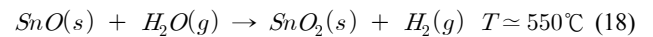
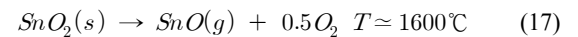


#### • Alkaline and SOEC



### 2.3.2. 열분해

열분해 혹은 열화학적 분해법은 매우 간단한 방법으로 물을 수소와 산소로 분해될 때까지 고온으로 가열하는 방법이다. 열분해법은 공정이 간단하지만 2500 °C 이상 매우 높은 온도가 필요하기 때문에 최근에는 반응온도를 낮추기 위한 화학적 반응을 접목한 다양한 연구가 진행 중이다. 열화학적 분해법은 물을 산소와 수소로 만드는 화학반응을 순환시켜 물을 분해하며, SnO<sub>2</sub>/SnO 순환반응은 Equation (17)~(18)과 같다[32].



### 2.3.3. 광전(photo-electrolysis)

광전(photo-electrolysis)은 광촉매가 가시광선을 흡수하면서 발생하는 에너지를 사용하여 물로부터 수소와 산소를 생

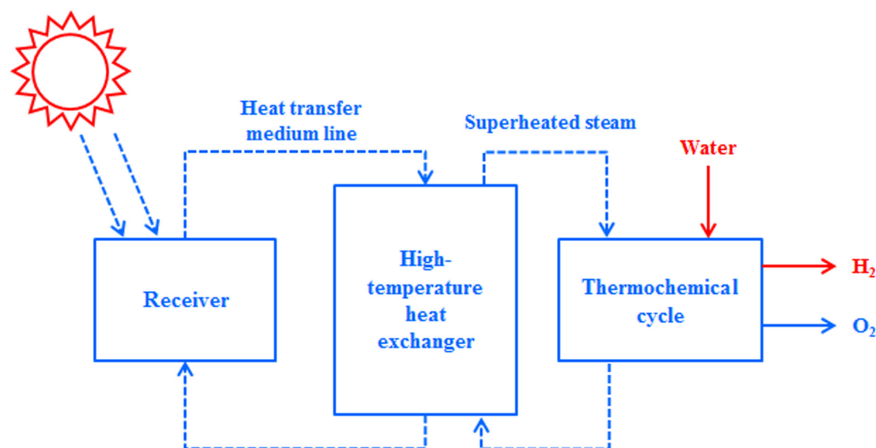


Figure 10. Flow diagram of the solar based thermochemical splitting process [11].

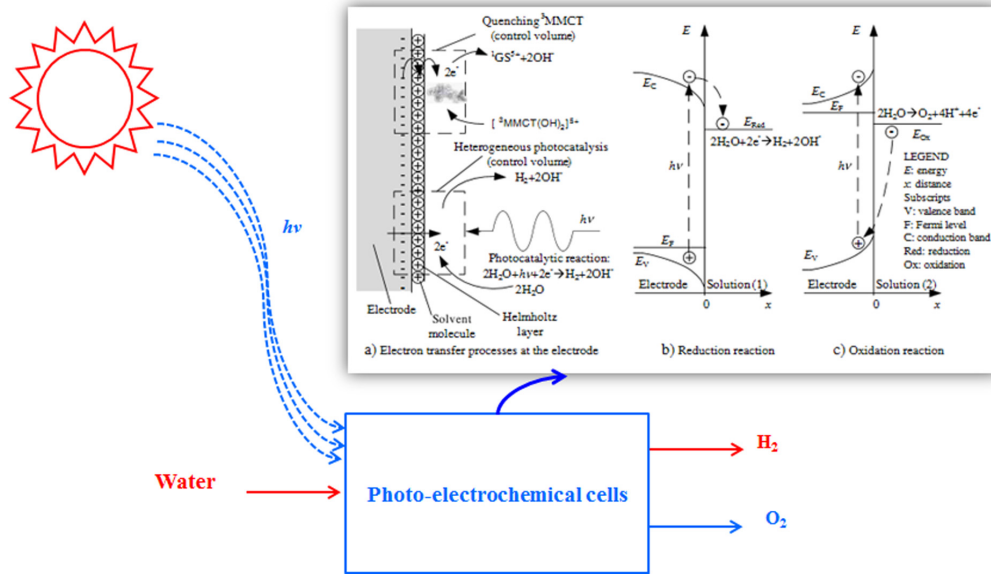
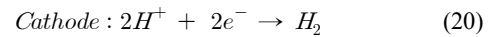
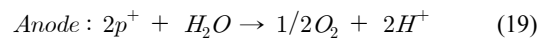


Figure 11. Flow diagram of the photo-electrolysis process and process at electrode-solution interface [11,33].

산하는 기술이다[33]. 광전시스템에서 태양광은 반도체에 흡수되고 수전해와 동일한 기작을 통하여 수소가 생산된다. 광전에서는 특별히 반도체의 밴드갭 에너지 이상의 프로톤이 양극의 반도체 표면에 부딪히면 전자-정공 짝(electron-hole pair)이 생성되고 반도체와 전해질 사이의 전기장에서 분리된다. 정공은 양극에 남아 물을 분해하여 수소이온과 산소를 생성시키고 수소이온은 전해질을 통하여 음극으로 이동하여 외부 도선으로 이동한 전자와 만나 수소를 생산하게 된다. 양극과 음극에서의 반응은 Equation (19)과 (20)에 나타내었다.



이상 화석연료를 이용한 수소생산과 바이오매스 및 물을 이용한 수소생산에 대한 다양한 기술에 대하여 간단하게 논하였으며, 각 기술의 장단점은 Table 4에 정리하였다.

Table 4. Comparison of the different hydrogen production processes [11]

Process	Efficiency (%)	Major advantages	Major disadvantages
SR	74 - 85	Most developed technology, existing infrastructure	CO <sub>2</sub> byproduct, dependence on fossil fuels
PO <sub>x</sub>	60 - 75	Proven technology, existing infrastructure	CO <sub>2</sub> byproduct, dependence on fossil fuels
ATR	60 - 75	Proven technology, existing infrastructure	CO <sub>2</sub> byproduct, dependence on fossil fuels
Biomass gasification	-	CO <sub>2</sub> -neutral, abundant and cheap feedstock	Tar formation, varying H <sub>2</sub> content due to seasonal availability and feedstock impurities
Bio-photolysis	10	CO <sub>2</sub> -consumed, O <sub>2</sub> is the only byproduct, operation under mild conditions	Requires sunlight, low H <sub>2</sub> rates and yields, requirement of large reactor volume, O <sub>2</sub> sensitivity, high raw material cost
Dark fermentation	60 - 80	CO <sub>2</sub> -neutral, simple, can produce H <sub>2</sub> without light, contributes to waste recycling, no O <sub>2</sub> limitation	Fatty acids removal, low H <sub>2</sub> rates and yields, low conversion efficiency, requirement of large reactor volume
Electrolysis	40 - 60	No pollution with renewable sources, proven technology, existing infrastructure, abundant feedstock, O <sub>2</sub> is the only byproduct, contributes to RES integration as an electricity storage option	Low overall efficiency, high capital costs
Thermolysis	20 - 45	Clean and sustainable, abundant feedstock, O <sub>2</sub> is the only byproduct	Elements toxicity, corrosive problems, high capital costs
Photo-electrolysis	0.06	Emission-free, abundant feedstock, O <sub>2</sub> is the only byproduct	Requires sunlight, low conversion efficiency, non-effective photocatalytic material

### 3. 수소정제기술

앞서 수소생산기술을 통해 생산된 수소는 최종 목적에 맞게 정제공정을 거쳐 공급하게 된다. 현재 상용화된 정제공정은 흡착법, 막분리법 그리고 심냉법 등이 있으며, 일반적으로 흡착법과 막분리법이 주로 사용되는 기술이다.

#### 3.1. 흡착법(adsorption)

흡착법은 분자들이 흡착제 표면에 흡착되는 강도, 속도, 양 등의 차이를 이용하는 기체분리 방법이다. 흡착법을 이용하여 수소를 분리할 때 다양한 종류의 흡착제를 동시에 사용하여 수소이외의 기체는 흡착제에 고정화시키고 수소만을 통과 시킴으로써 정제한다.

흡착법에는 PSA (pressure swing adsorption) [34-36], VSA (vacuum swing adsorption) [36], TSA (temperature swing adsorption) [36], ESA (electric swing adsorption) [37] 등이 있는데, 이 중 PSA가 가장 일반화되어 있는 기술이다.

PSA는 1980년대 초반 최초로 사용되었으며, 현재 수소정제공정에서 가장 많이 사용하는 방법으로서 공급가스의 조성에 따라 순도 98 - 99.999% 수소생산 및 60 - 95%의 수소회수율이 가능하다[20,22]. 화석연료 개질반응을 거쳐 만들어진 합성가스로부터 수소를 정제할 때, Figure 12에서 보는 것과 같이 합성가스는 흡착층에 고압으로 공급되고, 수분, 이산화탄소, 일산화탄소, 메탄 등 불순물들은 흡착되며 수소가 정제되고, 흡착층이 포화되면 압력을 낮추면서 수소로 퍼지기를 하며 흡착제를 재생한다. 흡착층은 다수로 구성되어 흡착, 감압,

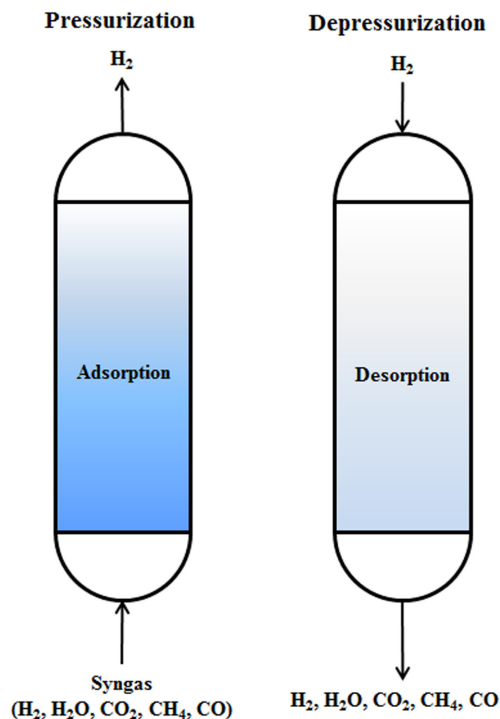


Figure 12. Concept of the pressure swing adsorption process [10].

퍼지, 가압을 연속으로 진행할 수 있는데, 흡착층의 개수가 증가할수록 연속공정과 유사한 운전이 가능하다.

일반적으로 흡착제로 사용하는 물질은 실리카, 알루미늄, 활성탄, 제올라이트 등인데 불순물 종류에 따라 2가지 이상 흡착제를 혼합하여 사용한다[38]. 최근에는 공정효율을 향상시키기 위하여 새로운 흡착제 개발을 시도하고 있는데, 대표적으로 금속유기구조체(metal-organic frameworks, MOFs)이다[38]. 한편, PSA와 유사하지만 가압하여 흡착하는 방식 대신 감압을 통해 불순물들을 제거하는 VSA 공정도 시도되고 있다.

#### 3.2. 막분리법(membrane separation)

분리막은 투과 메커니즘에 따라 분자투과막, 원자투과막, 전자 혹은 proton 투과막으로 나뉜다. 분자투과막은 다공성 세라믹 혹은 금속이 분산 코팅된 다공성 세라믹으로 구성되며, 분자체(molecular sieving) 효과, 표면 확산(surface diffusion), 그리고 누센 확산(Knudsen diffusion)에 의하여 분리가 가능하다[39,40]. 원자투과막은 금속 박막으로 구성되는데 Figure 13에서 보는 것과 같이 금속 표면에 수소분자가 흡착하고, 수소원자로 해리되며, 수소원자는 금속 격자 사이를 이동하고, 분리막 반대편에서 수소분자로 재결합 하며, 금속표면으로부터 탈착하는 과정을 통해 수소가 투과하게 된다[41,42]. Proton 투과막은 원자투과막과 유사한 과정으로 수소를 투과 시키는데 해리된 proton과 전자가 각각 금속 격자와 electric band를 통하여 각각 이동하고 재결합하는 과정을 포함한다[43-45]. 이 중에서 금속 치밀분리막, 특히 팔라듐계 치밀막은 역사가 깊고, 용도에 맞게 상용화되었으며, 다양한 산업에서 적용되고 있다. 1956년 Hunter에 의하여 최초로 포일형태의 팔라듐 합금막이 개발되었고[46], 이후 1960년대 팔라듐계 치밀막을 이용한 수소정제기가 상용화 되었는데 길이 50 ft, 두께 100  $\mu\text{m}$ 인 Pd/Ag 합금막이 사용되어 673 - 873 K의 온도와 20 atm의  $\Delta P$ 에서 운전 가능하였다. 그러나 1년이 채 되지 않아 분리

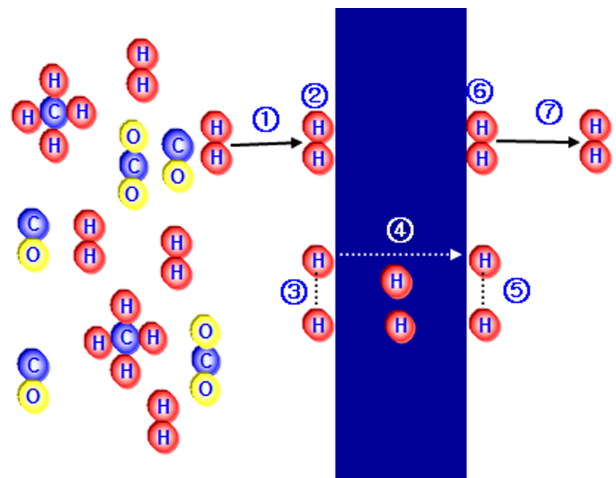


Figure 13 Mechanism of the hydrogen selective metal membrane [41].



Figure 14. Hydrogen purifier and production equipment using Pd based membranes.

막에 손상이 발생하여 사업은 종료되었다. 이후 1980년대까지 포일타입의 팔라듐 치밀분리막은 팔라듐 사용량이 많고 수소 투과도가 낮아 가격경쟁력 측면에서 주목을 받지 못하였으며, 전자제품제조공정, 야금, 화학제품 합성 그리고 소형 연료전지용 수소제조장치 등 소형 수소정제장치에만 적용되어 왔다 [46]. 최근에는 포일형태의 박막화 기술의 개발로 분리막 두께를 15 - 25  $\mu\text{m}$ 까지 제조 가능하다. Johnson Matthey, Parker 그리고 Japan Pionics 등에서 포일형태의 팔라듐계 치밀막을 이용한 다양한 용량의 수소제조 및 정제장치를 판매하고 있으며(Figure 14) 캐나다의 MRT를 비롯하여 일본 Tokyo Gas 등에서는 포일형태의 팔라듐 합금막을 이용한 분리막 리포머 개발을 통하여 상용화에 한층 접근하고 있다. 또한 팔라듐 사용량을 줄이고 내구성을 확보하기 위하여 다공성 지지체위에 팔라듐 혹은 팔라듐 합금을 박막으로 코팅하는 복합막 개발 및 2중 혹은 그 이상의 합금화 연구가 진행 중이다[46-49].

## 5. 결론

수소는 지구상에 가장 많이 존재하는 원소이자 에너지원이 다. 수소를 에너지원으로 사용하기 위해서는 수소가 포함된 화석연료, 바이오매스, 및 물에서 효율적으로 수소를 생산해야 한다. 현재 수소 수요의 약 96%가 화석연료를 이용한 개질 반응을 통해 생산한다. 대표적인 개질반응은 습윤개질반응, 부분산화반응, 자연개질반응이며, 이 중에 가장 많이 사용하는 것이 습윤개질반응이다. 수소를 화석연료로부터 생산할 때 수소생산과 더불어 이산화탄소를 포집할 수 있는 기술들이 진행 중인데 이를 통하여 청정에너지생산이 가능하다.

바이오매스는 지구상에서 탄소가 순환된다는 점에서 청정 에너지원으로 분류할 수 있으며, 가스화와 같은 열분해방식과 미생물을 이용한 생물학적 전환법으로 수소를 생산한다. 현재까지 바이오매스를 이용한 수소생산은 그 양이 매우 미미한 수준이며, 특히 생물학적 전환법은 효율증가를 위한 반응기 구성, 수소생산미생물 배양 등 효율적으로 수소를 생산하기 위한 연구가 더욱 진행되어야 한다.

수소를 가장 청정하게 사용할 수 있는 방법으로서, 물로부

터 수소를 생산하는 전기분해법, 열분해법 및 광전법이 있다. 이 중 전기분해법은 가장 간단하면서 효과적으로 수소를 생산할 수 있기 때문에 산업시설에 사용되는 기술이다. 그러나 물분해를 통한 수소생산이 진정한 청정에너지원으로 인정받기 위해서는 태양광, 태양열, 풍력 등 재생 가능한 에너지원으로부터 생산되어야 한다.

끝으로, 향후 청정에너지원인 수소에 대한 요구 및 소비가 급격히 증가할 것으로 예측되며, 이를 대비하기 위하여 화석연료를 이용한 연소전 이산화탄소포집기술 적용, 바이오매스를 이용한 효율이 우수한 수소생산기술개발, 재생에너지를 이용한 물분해 수소생산기술 개발이 필요할 것으로 사료된다.

## 감사

본 연구는 산업통상자원부, 한국에너지기술평가원의 에너지기술개발사업(No. 20143030030770)을 통하여 수행하였습니다.

## References

1. International Energy Agency (IEA), "Energy Technology Perspectives 2015," Paris, (2015).
2. Hadjipaschalis, I., Poullikkas, A., and Efthimiou, V., "Overview of Current and Future Energy Storage Technology for Electric Power Applications," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **13**(6-7), 1513-1522 (2009).
3. Balat, M., "Potential Importance of Hydrogen as a Future Solution to Environmental And Transportation Problems," *Int. J. Hydrogen Energy*, **33**(15), 4013-4029 (2008).
4. Demirbas, A., and Dincer, K., "Sustainable Greed Diesel: A Futuristic View," *Energy Sources, Part A.*, **30**(13), 1233-1241 (2008).
5. McDowall, W., and Eames, M., "Forecasts, Scenarios, Visions, Backcasts and Roadmaps to the Hydrogen Economy: A Review of the Hydrogen Futures Literature," *Energy Policy*, **34**(11), 1236-1250 (2006).
6. Zhang, J., Fisher, T. S., Ramachandran, P. V., Gore, J. P., and

- Mudawar, I., "A Review of Heat Transfer Issues in Hydrogen Storage Technologies," *J. Heat Transfer*, **127**(12), 1391-1399 (2005).
7. Aceves, S. M., Espinosa-Loza, F., Ledesma-Orozco, E., Ross, T. O., Weisberg, A. H., Brunner, T. C., and Kircher, O., "High-Density Automotive Hydrogen Storage With Cryogenic Capable Pressure Vessels," *Int. J. Hydrogen Energy*, **35**(3), 1219-1226 (2010).
  8. Sakintuna, B., Lamari-Darkrim, F., and Hirscher, M., "Metal Hydride Materials for Solid Hydrogen Storage: A Review," *Int. J. Hydrogen Energy*, **32**(9), 1121-1140 (2007).
  9. Elshout, R., "Hydrogen Production by Steam Reforming: Management of the Gas is Critical for Petroleum Refiners," *Chem. Eng.*, **117**, 34-38 (2010).
  10. Voldsund, M., Jordal, K., and Anantharaman, R., "Hydrogen Production with CO<sub>2</sub> Capture," *Int. J. Hydrogen Energy*, **41**(9), 4969-4992 (2016).
  11. Nikolaidis, P., and Poullikkas, A., "A Comparative Overview of Hydrogen Production Processes," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **67**, 597-611 (2017).
  12. Ashik, U. P. M., Wan Daud, W. M. A., and Abbas, H. F., "Production of Greenhouses Gas Free Hydrogen by Thermocatalytic Decomposition of Methane-A Review," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **44**, 221-256 (2015).
  13. Basile, A., Paola, L. D., Hai, F. I., and Piemonte, V., "Membrane Reactors for Energy Applications and Basic Chemical Production," *Woodhead Publishing, Cambridge*, 31-59 (2015).
  14. Ahmed, K., and Foger, K., "Kinetics of Internal Steam Reforming of Methane on Ni/YSZ-Based Anodes for Solid Oxide Fuel Cells," *Catal. Today*, **63**(2-4), 479-487 (2000).
  15. Rostrup-Nielsen, J. R., "Catalyst Steam Reforming," Springer Berlin Heidelberg, Berlin, 30-73 (1984)
  16. Castro Luna, A. E., and Becerra, A. M., "Kinetics of Methane Steam Reforming on a Ni on Alumina-Titania Catalyst," *React. Kinet. Catal. Lett.*, **61**(2), 369-374 (1997).
  17. Wei, J., and Iglesia, E., "Mechanism and Site Requirements for Activation and Chemical Conversion of Methane on Supported Pt Clusters And Turnover Rate Comparisons Among Noble Metals," *J. Phys. Chem.*, **108**(13), 4094-4103 (2004).
  18. Castro Luna, A. E., Becerra, A. M., and Dimitrijewits, M. I., "Methane Steam Reforming over Rhodium Promoted Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts," *React. Kinet. Catal. Lett.*, **67**(2), 247-252 (1999).
  19. Jeong, J. H., Lee, J. W., Seo, D. J., Seo, Y., Yoon, W. L., Lee, D. K., and Kim, D. H., "Ru-doped Ni Catalysts Effective for the Steam Reforming of Methane without the Pre-Reduction Treatment with H<sub>2</sub>," *Appl. Catal. A: Gen.*, **302**(2), 151-156 (2006).
  20. Li, D., Nakagawa, Y., and Tomishige, K., "Methane Reforming to Synthesis Gas over Ni Catalysts Modified with Noble Metals," *Appl. Catal. A: Gen.*, **408**(1-2), 1-24 (2011).
  21. Ritter J. A., and Ebner A. D., "State-of-the-Art Adsorption And Membrane Separation Processes for Hydrogen Production in the Chemical and Petrochemical Industries," *Sep. Sci. Technol.*, **42**(6), 1123-1193 (2007).
  22. Vernon P. D. F., Green M. L. H., Cheetham A. K., and Ashcroft A. T., "Partial Oxidation of Methane to Synthesis Gas," *Catal. Lett.*, **6**(2), 181-186 (1990).
  23. Liu K., Song C., and Subramani V., "Hydrogen and Syngas Production and Purification Technology," A John Wiley & Sons, Inc., New Jersey, 127-155 (2010).
  24. Palmaa, V., Riccaa, A., Addeoa, B., Reab, M., Paolillo, G., and Ciambelli, P., "Hydrogen Production by Natural Gas in a Compact ATR-Based kW-Scale Fuel Processor," *Int. J. Hydrogen Energy*, **42**(3), 1579-1589 (2017).
  25. Park, J. W., Lee, S. W., Lee, C. B., Park, J. W., Lee, D. W., Kim, S. H., Kim, S. S., and Ryi, S. K., "Single-Stage Temperature-Controllable Water Gas Shift Reactor with Catalytic Nickel Plates," *J. Power Sources*, **247**, 280-285 (2014).
  26. Flamos, A., Geogallis, P. G., Doukas, H., and Psarras J., "Using Biomass to Achieve European Union Energy Targets-a Review of Biomass Status, Potential, and Supporting Policies," *Int. J. Green. Energy*, **8**(4), 411-428 (2011).
  27. Doranhegard, M. H., Samadyar, H., Mesbah, M., Haratipour, P., and Samiezade, S., "High-purity Hydrogen Production with *in situ* CO<sub>2</sub> Capture Based on Biomass Gasification," *Fuel*, **202**, 29-35 (2017).
  28. Iribarren, D., Susmozas, A., Petrakopoulou, F., and Dufour, J., "Environmental Study on Hydrogen Production via Lignocellulosic Biomass Gasification," *J. Clean. Prod.*, **69**, 165-175 (2014).
  29. Vasconcelos, E. A. F., Leitão, R. C., Santaella, S. T., "Factors that Affect Bacterial Ecology in Hydrogen-Producing Anaerobic Reactors," *Bioenergy Res.*, **9**(4), 1260-1271 (2016).
  30. Rahman, S. N. A., Masdar, M. S., Rosli, M. I., Majlan, E. H., Husaini, T., Kamarudin, S. K., and Daud, W. R. W., "Overview Biohydrogen Technologies and Application in Fuel Cell Technology," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **6**, 137-162 (2016).
  31. Rossmeisl, J., Logadottir, A., and Norskov, J. K., "Electrolysis of Water on (oxidized) Metal Surface," *Chem. Phys.*, **319**(1-3), 178-184 (2005).
  32. Abanades, S., Charvin, P., Lemont, F., and Flamant, G., "Novel two-step SnO<sub>2</sub>/SnO Water-Splitting Cycle for Solar Thermochemical Production of Hydrogen," *Int. J. Hydrogen Energy*, **33**(21), 7568-7578 (2008).
  33. Zamfirescu, C., Naterr, G. F., and Dincer, I., "Water Splitting with a Dual Photo-Electrochemical Cell and Hybrid Catalysis for Enhanced Solar Energy Utilization," *Int. J. Energy Res.*, **37**(10), 1175-1186 (2013).
  34. Moon, D. K., Lee, D. G., and Lee, C. H., "H<sub>2</sub> Pressure Swing Adsorption for High Pressure Syngas from an Integrated Gasification Combined Cycle with a Carbon Capture Process," *Appl. Energy*, **183**, 760-774 (2016).

35. Wiheeb, A. D., Helwani, Z., Kim, J., and Othman, M. R., "Pressure Swing Adsorption Technology for Carbon Dioxide Capture," *Sep. Purif. Rev.*, **45**(2), 108-121 (2016).
36. Golmakani, A., Fatemi, S., and Tamnanloo, J., "Investigating PSA, VSA, and TSA Method in SMR Unit of Refineries for Hydrogen Production with Fuel Cell Specification," *Sep. Purif. Technol.*, **176**, 73-91 (2017).
37. Ribeiro, R. P. P. L., Grande, C. A., and Rodrigues, A. E., "Electric Swing Adsorption of Gas Separation and Purification: A Review," *Sep. Sci. Technol.*, **49**(13), 1985-2002 (2014).
38. Sailagyi, P. A., Westerwaal, R. J., Lansink, M., van Montfort, H. I., Trzesniewski, B. J., Garcia, M. V., Geerlings, H., and Dam, B., "Contaminant-Resistant MoF-Pd Composite for H<sub>2</sub> separation," *RCS Adv.*, **5**, 89323-89326 (2015).
39. Uemiya, S., Kajiwara, M., and Kojima, T., "Composite Membranes of Group VIII Metal Supported on Porous Alumina," *AIChE J.*, **43**, 2715-2723 (1997).
40. Nair, B. N., Yamaguchi, T., Okubo, T., Suematsu, H., Keizer, K., and Nakao, S. I., "Sol-Gel Synthesis of Molecular Sieving Silica Membranes," *J. Membr. Sci.*, **135**(2), 237-243 (1997).
41. Ryi S.-K., "Hydrogen Selective Membrane and Clean Energy," *NICE*, **32** (2) 188-194 (2014).
42. Ward, T. L., and Dao, T., "Model of Hydrogen Permeation Behavior in Palladium Membranes," *J. Membr. Sci.*, **153**(2), 211-231 (1999).
43. Phair, J. W., and Badwal, S. P. S., "Review of Proton Conductor for Hydrogen Separation," *Ionics*, **12**(2), 103-115 (2006).
44. Balachandran, U., Lee, T. H., Chen, L., Song, S. J., Picciolo, J. J., and Dorris, S. E., "Hydrogen Separation by Dense Cermet Membranes," *Fuel*, **85**(2), 150-155 (2006).
45. Balachandran, U., Lee, T. H., and Dorris, S. E., "Hydrogen Production by Water Dissociation Using Mixed Conduction Dense Ceramic Membrane," *Int. J. Hydrogen Energy*, **32**(4), 451-456 (2007).
46. Uemiya, S., "State-of-the-art of Supported Metal Membranes for Gas Separation," *Sep. Purif. Methods*, **28**(1), 51-85 (1999).
47. Conde, J. J., Marono, M., and Sanchez-Hervas, J. M., "Pd-based Membranes for Hydrogen Separation: Review of Alloying Elements and their Influence on Membrane Properties," *Sep. Purif. Rev.*, **46**, 152-177 (2017).
48. Plazaola, A. A., Tanaka, D. A. P., A. M. V. S., and Gallucci, F., "Recent Advances in Pd-based Membranes for Membrane Reactor," *Molecules*, **22**, 1-53 (2017).
49. Li, H., Caravella, A., and Xu, H. Y., "Recent Progress in Pd-based Composite Membranes," *J. Mater. Chem. A*, **4**, 14069-14094 (2016).