

수소 제조 기술 요약

한국에너지기술연구원
이승재

현재 석유나 천연가스 등의 화석연료를 이용한 수소 제조 기술에서부터 미래 청정 시스템 구축을 위한 대체 에너지를 이용한 수소 제조 기술에 이르기 까지 다양한 수소 제조 기술들이 개발되고 있다. 이러한 기술들의 개요와 개발 동향을 살펴 보기 위해, 한국과학기술정보 연구원에서 나온 2003 기술산업분석 “수소 에너지” 보고서의 내용을 요약, 정리하여 보았다. 또한 관련 자료로 KOSEN 21의 “[수소생산을 위한 수소자원 및 생산기술 검토](#)”를 참고하기 바란다.

“수소에너지” 보고서에서는 수소 제조 기술을 사회적 성격에 따라 기존의 화석연료에 의존하는 기술과 미래 청정 기술로 크게 구분하고, 미래 청정 기술의 경우 해당 세부 제조 기술로서 대체 에너지에 의한 물의 전기 분해 수소 제조, 광촉매를 이용한 물분해 수소 제조, 생물학적 물분해 수소 제조, 저온 열화학 싸이클에 의한 수소 제조 등으로 나누고 있다.

1. 화석연료의 개질에 의한 수소 제조

화석연료 가운데 천연가스는 수소 함유량이 높고 대량 생산에 유리하여 수증기 개질, 직접분해 등의 다양한 방법으로 수소를 제조한다. 먼저, 천연가스의 직접 분해 기술은 열분해법과 플라즈마 이용법으로 크게 나누어지며, 이 중 열분해 기술은 이산화탄소의 발생 없이 수소를 제조하고 부산물로 carbon black을 고순도로 얻을 수 있어서 공정의 경제성을 높일 수 있다. 열분해 기술은 다시 고온 열분해법, 촉매 분해법, 용융금속 열분해법 등으로 나누어진다.

한편, 수증기 개질 기술 중 촉매를 이용한 개질 공정은 황 성분이 제거된 천연가스를 개질 시켜 고농도의 수소를 생성하게 된다. 부분산화와 자열개질 공정에 비해 메탄 1몰당 수소 생산 수율이 높아 경제적인 수소 생산 방법이기도 하지만, 평형반응에 의한 반응속도가 느려 공정 규모가 커지고, 부하변동에 대한 정상상태로의 응답특성이 느린 단점이 있다. 일반적으로 널리 사용되는 촉매로는 ICI 25-4와 57-4 등의 니켈 산화물 계열의 촉매가 있다.

관련 연구 개발 동향을 살펴보면, 플라즈마 방식의 기술은 해외에서 상업화 될 정도로 기술 축적이 이루어 졌으나 과도한 전기에너지의 사용으로 인하여 최근 개발이 주춤한 상태이다. 반면 고온 열분해 방식에서는 러시아에서 Carnol Process와 Pebble bed를 이용한 High Temp. Regenerative Gas Heater를 반응기로 사용하는

연구가 진행 되고 있으나, 반응온도가 높아 고온용 밸브가 사용되어야 하며, 반응기 제어가 복잡하다는 단점이 있다. 촉매에 의한 수증기 개질의 경우에는 미국에서 다양한 종류의 촉매 사용이 시도되고 있으나 carbon deposition에 의한 비활성화의 문제가 있다. 국내의 경우에는 한국가스공사와 한양대학교가 플라즈마에 의한 천연가스의 직접 분해기술을 이용하여 액체연료를 제조하였다. 또한 한국에너지기술연구원에서는 플라즈마 발생가스로 아르곤을 사용하여 소규모 파이롯트 시험 연구가 수행되기도 하였다. 천연가스의 열분해 기술의 실용화를 위해서는 촉매분해의 가능 여부, 반응기 설계기술, 수소 분리 정제 기술, carbon black의 품질 등이 공정 효율을 결정하는 주요 변수로 알려져 있다.

2. 대체 에너지에 의한 물의 전기분해 수소제조

물의 전기분해는 가장 간단하면서도 신뢰성이 높고 대량생산이 용이한 방법이지만, 물의 전기분해시 사용되는 전기에너지의 비용이 높다는 단점이 있다. 따라서, 필요한 전기에너지를 얻기 위하여 태양에너지 또는 풍력에너지 등의 대체에너지를 사용함으로써 온실가스의 발생이나 환경부하를 없애고, 기술의 경제성을 확보할 수 있다. 물의 전기분해를 간단히 살펴보면, 물에 접촉하는 두 전극에 직류전류를 흘려 전기분해를 일으켜 cathode에는 수소를 발생시키고, anode에서는 산소를 발생시킨다. 물에 전기를 통하게 하기 위하여, 일반적으로 1기압, 80°C에서 알칼리 수용액 (25-30 wt% KOH)을 전해질로 사용한다. 현재 물의 전기분해를 위한 대체에너지로 풍력, 지열, 태양열, 수력등이 고려되고 있으며, 최근에는 연료전지의 기술 발전과 함께 전기분해 효율이 매우 높은 고분자전해질막 (PEM)을 이용한 물의 전기분해 방법이 각광 받고 있다.

<표 1> 물의 전기분해 기술별 효율 및 특성 비교

구 분		알칼리 수용액	고분자 전해질	고온 수증기
작동 온도		≤ 80°C	≤ 80°C	700°C ≤
전류 밀도		≤ 0.3A/cm ²	1A/cm ² ≤	1A/cm ² ≤
소요 에너지	전기	대	중	소
	열	소	소	대
가격		소	대	중
신뢰성		대	중	소

자료: 수소 제조기술 개발 기획연구, KIST, 2000

3. 광촉매를 이용한 물분해 수소제조

빛에너지를 이용하여 물을 분해하는 광촉매의 반응 메커니즘은 촉매의 물성, 반응물 및 생성물의 흡탈착량 등이 중요한 인자로 작용한다. 또한 광촉매에 의한 물분해 과정은 비자발적인 반응으로서 약 1.23 eV의 에너지가 필요하므로, 광촉매의 띠간격은 1.23eV보다 커야 하나, 실제 광촉매가 물분해 반응에 사용되기 위해서는 광촉매 시스템에 포함되어 있는 각 전극에서의 전자나 홀의 전달과 수소나 산소의 과전압 등에 필요한 에너지를 고려하여 적어도 2.43eV 이상의 띠간격을 가져야 한다. 이와 같은 광촉매 조건에 적합한 것으로 판단되어 이용되고 있는 촉매들로는 TiO_2 (3.2eV), WO_3 (2.8eV), SrTiO_3 (3.2eV), $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (2.2eV), SnO_2 (3.5eV), ZnO (3.2eV) 등이 있다. 그리고 여기에 금속이 담지된 Pt/TiO_2 , NiO-SrTiO_3 , $\text{SrTiO}_3/\text{Pt/KOH}$ 등이 물의 전기분해에 사용된다. 이외에도 층간을 이용하여 물을 산소와 수소로 분해하며 메탄올과 같은 정공 소비제를 첨가할 경우 수소 발생속도가 매우 늦아지는 층상구조 화합물인 $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ 도 주목을 받고 있으며, 전하를 띠고 있는 물질이나 중성 화학종을 선택적으로 제올라이트의 빈 공간에 넣을 수 있는 장점이 있는 제올라이트 광촉매도 주의를 받고 있다. 광촉매의 효율을 증가시키려는 연구가 진행되고 있으나, 광흡수영역이 가시광선 영역에 미치지 못하는 단점이 있어, 광촉매 소재 개발과 광촉매 구조 개선에 대한 연구가 이루어지고 있다.

반응기의 개발을 위해서는 미국과 스페인의 여러 연구소에서 태양광을 이용한 반응기 개발에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 수소 발생에 유리한 광촉매와 산소발생에 유리한 광촉매 반응기의 두가지 평판형태로 구성된 dual type 반응기가 있으며, 이외에도 두개의 공촉매층을 형성하여 수소와 산소를 분리시켜 생산하는 적층식 평판형 반응기, 그리고 광촉매를 광섬유의 외곽에 코팅, 고정화한 광섬유를 활용하여 자외선광과 태양광을 모두 이용할 수 있는 광섬유 광화학반응기 등이 있다.

4. 생물학적 기술을 이용한 물분해 수소제조

생물학적 물분해에 의한 수소제조 기술은 광합성 작용과 유사한 것으로, 태양에너지 중 일정한 파장의 빛을 흡수하여 물과 유기물로부터 수소를 발생시킬 수 있는 미생물을 이용하는 기술이다. 원료에 따라 물을 사용하는 광합성 직접 물분해, 광합성 간접 물분해, 바이오매스를 이용하는 혐기발효, 광합성 발효, 가스를 이용하는 전환반응 등으로 나눌 수 있다. 태양광 발전에 의한 전기분해시 수소제조 단가가 약 18\$/MBTU (170\$/ m^2 으로 가정)로 알려져 있는데, 생물학적 수소제조 기술의 태양에너지 변화 효율을 10%로 가정할 때 약 7-10\$/MBTU 정도의 비용이 소요되는 것으로 평가되고 있어 경제성이 높다. 또한 미생물중에서도 Cyanobacteria는 이산화탄소를 흡수하여 산소로 전환시키고 성장 비용이 최소로 소요되며, 배양이 단순하고 경제적이어서 이상적인 미생물로 알려져 있다.

<표 2> 국내외 기술 개발 동향

기술분야	세부기술내용	국외	국내
미생물 분리 및 개선기술	- 광효율 개선 - 자연계 분리 - 변이 및 유전자 조작	- 미국(Oakridge Lab) 일본(NIBH) 기술 축적 - 해수/담수 미생물분리 - 기술수준 높음	- 기초기술 - 기술축적 - 기초연구
광합성 미생물 배양기술	- 균체고정화 - 혐기 미생물 배양 - 광합성 미생물 배양	- 영국(London대), 소련(Moscow대) 기술수준 높음 - 개발단계 - 옥외/실내 배양기술	- 기술축적 - 기술축적 - 기초기술
수소생산 기술	- 반응기 디자인 - Open pond 배양시설 - 광합성 반응기 - 균체분리 및 전처리	- 개발단계 - 상용화 - 개발단계 - 연구단계	- 기초연구 - 없음 - 기술축적 - 기초연구

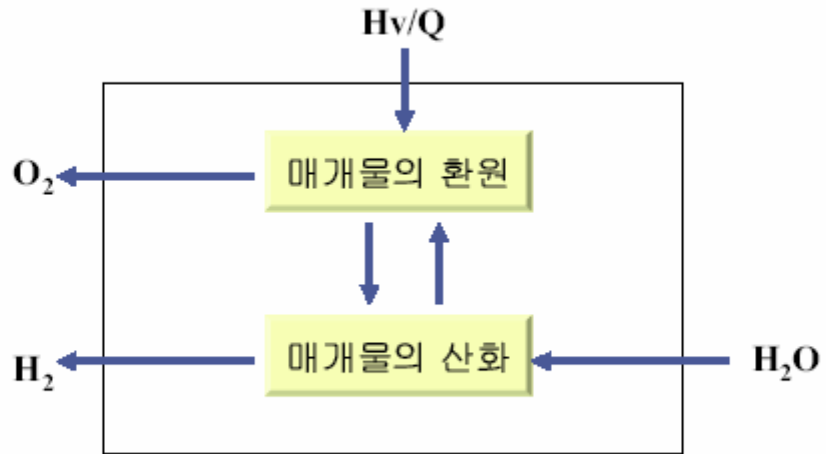
자료: 수소 제조기술 개발 기획연구, KIST, 2000

5. 저온 열화학 사이클에 의한 수소제조

열화학적 물분해 수소제조 방법은 3300K 이상의 온도에서 수행되는 직접열분해 과정을 산화환원이 용이한 매개체 물질을 사용한 화학반응을 이용하여 단계적 반응으로 나누어 1300K 이하의 온도에서 물을 분해하는 폐사이클을 구성하는 기술이다. 따라서 anmf, 산소, 수소 만이 발생하는 환경친화적인 기술로서 고온에서 산소를 발생시키는 반응과 저온에서 수소를 발생시키는 폐사이클로 추가적인 수소분리가 필요치 않다. 특히 이론적으로 80%이상의 열효율이 가능하며, 태양에너지로부터 폐열에 이르기까지 다양한 에너지를 이용할 수 있다.

1970년대 초부터 활발히 시작된 이 기술은 1990년 중반 이후 유럽과 일본을 중심으로 공정의 단순성, 열효율, 환경과의 연관성을 고려한 금속산화물의 산화-환원 사이클, UT-3 및 SO₂-I₂ 사이클이 연구되고 있다. 금속산화물의 경우 PSI가 주도적인 역할을 하고 있으며 산화아연/아연 시스템은 천연가스로부터의 수소제조에 유리한 것으로 알려져 있고, 페라이트는 물분해 기술에 적합한 것으로 평가받고 있다. UT-3의 경우에는 동경대를 중심으로 일본의 여러 연구소가 합동 연구를 수행하고 있다. SO₂-I₂ 사이클은 1976년 미국에서 제안되어 실증실험을 거치고 일본에서도 연구되고 있으나 기술적 난이도가 높고 환경적 측면에 대한고려가 요구되고 있다.

태양열/잉여열 (원자력, 고온가스로)



자료: 수소 제조기술 개발 기획연구, KIST, 2000

[그림 1] 저온 열화학 사이클의 개념도