

바이오가스 유래 수소 제조 기술 동향 및 효과적인 적용

송형운 · 정희숙 · 엄성현[†]

고등기술연구원 플랜트공정개발센터
(2020년 1월 6일 접수, 2020년 1월 23일 심사, 2020년 1월 29일 채택)

Recent Progress for Hydrogen Production from Biogas and Its Effective Applications

Hyoungwoon Song, Hee Suk Jung, and Sunghyun Uhm[†]

Plant Process Development Center, Institute for Advanced Engineering, Yongin 17180, Korea
(Received January 6, 2020; Revised January 23, 2020; Accepted January 29, 2020)

초 록

바이오가스를 이용한 수소 제조는 주요한 에너지 및 환경 관련 이슈들을 동시에 해결할 수 있다는 장점으로 꾸준히 주목받아 왔다. 바이오가스 정제를 통해 얻은 바이오메탄 수증기개질은 천연가스 개질을 대체할 수 있는 좋은 현실적인 대안이다. 하지만, 경제성과 환경 유해성을 모두 고려한다면 바이오가스를 직접 개질반응에 활용하는 바이오가스 수증기 개질 및 건식 개질을 활용한 수소 제조가 보다 효과적이라 평가된다. 본 논문에서는 바이오가스 기반 추출수소 제조 관련 최근의 기술 이슈 및 개발 동향을 소개하며 향후 상업화를 위한 효과적인 적용 방향에 대해서 고찰하고자 한다.

Abstract

Hydrogen production from biogas has received consistent attention due to the great potential to solve simultaneously the issues of energy demands and environmental problems. Practically, biomethane produced by purification/upgrading of biogas can be a good alternative to the natural gas which is a main reactant for a steam methane reforming process. Judging from the economic and environmental impacts, however, the steam biogas and dry reforming are considered to be more effective routes for hydrogen production because both processes do not require the carbon dioxide elimination step. Herein, we highlight recent studies of hydrogen production via reforming processes using biogas and effective applications for earlier commercialization.

Keywords: Hydrogen production, Biogas, Biomethane, Steam reforming, Dry reforming

1. 서 론

전 세계적으로 이산화탄소를 비롯한 온실가스 배출량은 2018년을 기점으로 최고치를 경신하였으며, 향후 급격한 감소는 예상되지 않고 있다[1,2]. 화석연료 사용량 증가는 신재생에너지 개발 및 보급 노력을 무색하게 만들고 있으며, 특히 개발도상국가를 중심으로 화석연료 인프라 확장이 두드러지고 있다.

이러한 문제의 해결책으로 수소 에너지는 발전과 수송 분야에서 화석연료 대체재로써 각광받아 왔으며, 특히 신재생에너지원으로부터 제조될 경우에는 이산화탄소 배출량을 비롯한 오염원을 혁신적으로 줄일 수 있게 된다. 전세계 수소 생산량은 매년 5~6% 수준으로 꾸준히 증가되고 있으나, 천연가스를 원료로 하는 수증기 개질(steam methane reforming, SMR) 공정으로부터 제조되는 양이 여전히 50% 수준

에 육박하고 있으며, 화석연료 사용 없이 제조되고 있는 비중은 3~4%에 머물고 있는 실정이다[3,4]. 때문에 현재의 수소 생산기술은 화석연료 의존도가 매우 높으며, 배출가스 연소 및 반응온도 유지를 위한 열에너지 투입량까지 계산한다면 전체공정에서 발생하는 이산화탄소 배출량도 약 380~420 kg[CO₂]/Nm³[H₂] 수준까지 상승하게 된다[4].

바이오가스는 주로 유기물이 산소 희박한 환경에서 분해되며 메탄을 만들어내는 혐기소화(anaerobic digestion) 공정을 통해 제조된다. 바이오가스의 주요 구성성분은 메탄과 이산화탄소로써 Table 1에 정리하였으며, 매립지 바이오가스 및 천연가스 성분과 비교하였다. 천연가스에 비해 바이오가스는 이산화탄소 함량이 40%에 가깝게 높은 것이 특징이며, 황성분 함량이 높기 때문에 탈황공정을 반드시 필요로 한다. 혐기소화를 위한 유기물은 도시 고형폐기물, 음식물 폐기물, 가축분뇨, 하수, 폐수, 바이오연료 폐기물, 곡물 및 목질계 잔유물 등 다양한 경로를 통해서 얻어질 수 있으며, 혐기소화 공정을 통한 바이오가스 생산은 주요한 에너지 및 환경 관련 이슈들을 동시에 해결할 수 있다는 장점으로 신재생 바이오에너지원으로써 꾸준히 주목받아 왔다. 현재까지의 바이오가스 관련 연구는 고품위 연료 혹은 제품으로 업그레이드 하는 고질화 기술과 바이오가스 및 처리 공정 중에서 배

[†] Corresponding Author: Institute for Advanced Engineering, Plant Process Development Center, Yongin 17180, Korea
Tel: +82-31-330-7494 e-mail: elektrik@iae.re.kr

Table 1. Parameters and Composition of Gases from Different Origins and Impurities[5-7]

| Parameters | Unit | Biogas from anaerobic digestion | Landfill gas | North sea natural gas | Dutch natural gas |
|----------------------------|--------------------|---------------------------------|--------------|-----------------------|-------------------|
| Lower heating value (LHV) | MJ/Nm ³ | 23 | 16 | 40 | 31.6 |
| Density | Kg/Nm ³ | 1.1 | 1.3 | 0.84 | 0.8 |
| Methane (CH ₄) | Vol% | 60~70 | 35~65 | 85~92 | 80~90 |
| Heavy hydrocarbons | Vol% | 0 | 0 | 9 | 9 |
| Carbon dioxide | Vol% | 30~40 | 15~40 | 0.2~1.5 | 0.2~1.5 |
| Water vapour | Vol% | 1~5 | 1~5 | 0 | 0 |
| Hydrogen sulphide | ppm | 0~4,000 | 0~100 | 1.1~5.9 | - |
| Nitrogen | Vol% | 0~0.5 | 15 | 0.3~1.0 | 14 |
| Ammonia | ppm | 100 | 5 | 0 | - |

출되는 부산물 이용률을 극대화하여 폐기물 발생 제로화를 위한 기술 개발 위주로 진행되어 왔다[5-7]. 하지만 최근에는 바이오가스의 이용률을 높이기 위한 연구 개발의 일환으로써 열과 에너지, 수송연료로써 이용하던 1세대 기술과 더불어 합성가스 및 수소, 액체연료 등으로 확장성을 넓힐 수 있는 2세대 기술 개발이 관심 받고 있다[8-12].

본 논문에서는 바이오가스 활용 기술 중에 최근 각광받고 있는 추출수소 제조 기술을 중심으로 기술 개발 이슈들을 소개하며, 특히 수소의 산업적 이용을 확대시킬 수 있는 활용방안 등을 고찰해보고자 한다.

2. 바이오가스 활용 기술

바이오가스 활용 및 이용(utilization) 기술 확대를 위하여 정제(purification)/고질화(upgrading) 기술은 반드시 필요한 선행 기술이며 특히, 이산화탄소(CO₂), 황화수소(H₂S) 및 수분 제거에 초점을 맞추고 있다[14]. 또한, 상업화 설비를 위한 고질화 효율, 바이오메탄 수득율, 환경적 부작용 및 바이오가스 저장 등에 대한 기술에 까지 폭넓게 고찰되고 있다[6]. 주요 바이오가스 정제/고질화 기술은 물리적/화학적 흡수(absorption), 흡착(adsorption), 분리막 기술(membrane technology), 극저온 기술(cryogenic technology) 및 생물학적 방법(biological methods) 등으로 크게 구분된다. 이 중에서 상업적으로 가장 폭넓게 사용되고 있는 흡착 기술인 PSA (pressure swing adsorption)는 약 94% 수율로 97% 고품질 메탄을 얻을 수도 있다[8]. 최근 적용 범위가 넓어지며 관심도가 높아지고 있는 분리막 기술은 87% 수준의 수율로 바이오메탄을 제조할 수 있다[15].

바이오가스를 정제하여 얻어진 바이오메탄은 열과 전기를 생산하기 위한 에너지원으로 직접 사용하는 것이 일반적이다. 열병합(combined heat and power generation) 발전을 위한 열과 스팀 동시 생산은 가장 일반적이고 전통적인 바이오메탄 활용 방법으로 최적의 조건에서 90% 가까운 효율을 발휘하기 때문에 최근 독일, 영국, 덴마크, 미국 등의 나라에서 널리 상업화되고 있다[8,16]. 또 하나의 바이오메탄 활용은 천연가스 부족을 대체하기 위하여 천연가스 대체재로써 사용하는 방법이다. Table 1에서 비교된 바와 같이 90% 이상 메탄 함량과 불순물 정제를 거친 후 적절히 대체가 가능하며, 97% 이상 메탄 함량으로 정제 후에는 압축 천연가스(compressed natural gas, CNG) 대체로도 충분히 사용 가능하다.

바이오가스 정제 후 직접적으로 열 혹은 발전을 위한 연료로 사용하는 1세대 기술에서 더 나아가 최근에는 화학공정 및 다른 분야에서

활용도가 큰 플랫폼(platform) 화학제품으로 전환함으로써 바이오가스의 가치를 향상시키기 위한 2세대 기술로의 전환을 꾀하고 있다. 합성가스 및 수소, 바이오메탄올, 알코올 그리고 탄화수소 제조까지 가능하며, 이 중에 바이오가스 활용 수소 제조는 최근 수소경제 활성화를 위한 환경적 측면에서의 정당성 확보 차원에서 강조되고 있는 그린 수소(green hydrogen) 제조에 일환으로 매우 중요한 제조 경로라고 할 수 있다.

3. 바이오가스 활용 수소 제조 기술

바이오가스를 활용한 수소 제조는 다양한 촉매 반응을 기반으로 연구 개발이 진행되고 있으며 여전히 해결이 필요한 기술적 환경적 이슈들이 존재한다.

가장 일반적으로 고려될 수 있는 바이오가스 활용 수소 제조는 현재 수소 제조의 50% 가까이 차지하고 있는 메탄 수증기 개질(SMR) 공정의 천연가스를 바이오가스를 정제한 바이오메탄으로 대체하는 것이다. Table 1에서 볼 수 있듯이 바이오가스에서 바이오메탄의 함량은 60% 수준이며, 정제/고질화 공정에서의 손실을 고려하면 적게는 85%에서 많게는 95% 효율로 바이오메탄을 얻을 수 있다[8,15]. 그리고 천연가스로부터 수소 제조에 대한 환산인자(conversion factor)를 적용하게 되면 투입되는 바이오가스로부터 얻을 수 있는 수소를 이론적으로 계산할 수도 있다[15]. 바이오가스에서 메탄의 함량을 60%, 정제/고질화 효율을 90%라고 가정하고, 환산인자(3.295 kg CH₄ = 1 kg H₂)를 적용하게 되면 바이오가스 1 Nm³ 투입되는 경우 약 1.3 Nm³의 수소를 생산할 수 있다.

바이오메탄을 이용한 수소 제조는 정제/고질화 공정에 대한 비용 부담이 여전하기 때문에 전체적으로 경제성을 확보하기 어려운 문제점이 존재한다. 때문에 이산화탄소 분리 없이 바이오가스 상태로 개질 반응을 진행하는 바이오가스 수증기 개질(steam biogas reforming, SBR) 공정이 활발히 연구되었다[3,9,11,12]. Figure 1과 같이 바이오가스에서 황성분 위주의 1차 정제과정만 거친 후 바로 개질 반응기로 투입하게 되면 수증기와 반응하여 합성가스를 생산하게 된다. 이후의 공정들은 일반적인 수증기 개질 공정과 유사하며 전체적인 반응은 Table 2와 같이 구성되고 있다[9]. 이와 같이 구성된 바이오가스 수증기 개질 공정의 효율은 80% 수준으로 일반적인 문헌에 제시된 수증기 개질 공정 효율 85%와 유사한 값을 보이고 있다. 약간의 효율 차이는 메탄 함량의 차이에서 기인한 것으로 추정되며, 건식 개질 반응이 동반되기 때문에 카본 침적에 의한 촉매 성능저하도 고려 대상이

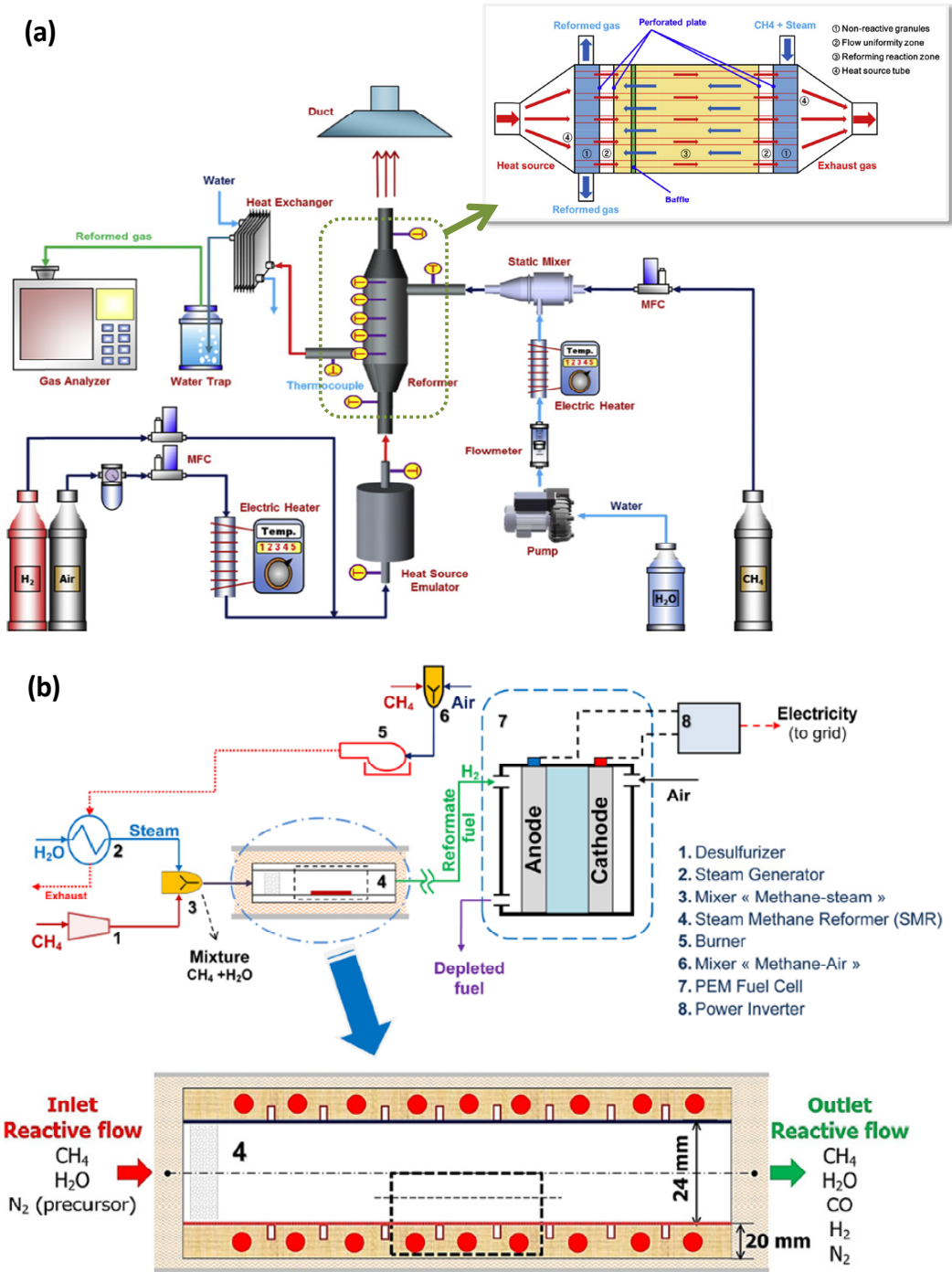


Figure 3. Schematic diagram of experimental configuration. (a) Shell-and-tube SMR[19] and (b) wall-coated SMR[20], respectively.

촉매 구조체로 평가함으로써 개질기 시스템에 직접 적용할 수 있는 단계까지 발전되었음을 보여주고 있다.

개질 반응은 근본적으로 흡열 반응이기 때문에 반응기 내부에 열적 균일성 유지가 매우 중요하다. 특히, 바이오가스 수증기 개질(SBR) 및 건식 개질(DR)에서 국부적인 온도 저하는 카본 침적 반응을 촉발시키는 역할을 하기 때문에 효과적인 반응기 설계 및 공정 구성이 필요하게 된다.

Figure 3에서는 수증기 개질(SMR) 반응기 내부 열 구배 안정화를

위한 반응기 설계 및 시스템 구성도를 보여주고 있다[19,20]. Figure 3(a)에서는 열원과 반응물을 shell-and-tube 형태로 접촉시킴으로써 열적 균일성을 확보하고자 하였다. 또한 열원 입구에 타공판을 복수로 구성하여 열원이 반응기 내부에서 균일하게 분포하도록 유도하였다. Figure 3(b)에서는 반응기 외벽에 열원을 위치시키고 반응기 내부까지 균일한 온도가 유지될 수 있는 반응기 크기 설계를 통해 촉매 활성을 극대화하였다.

Figure 3의 수증기 개질(SMR) 반응에 비해서 바이오가스 수증기

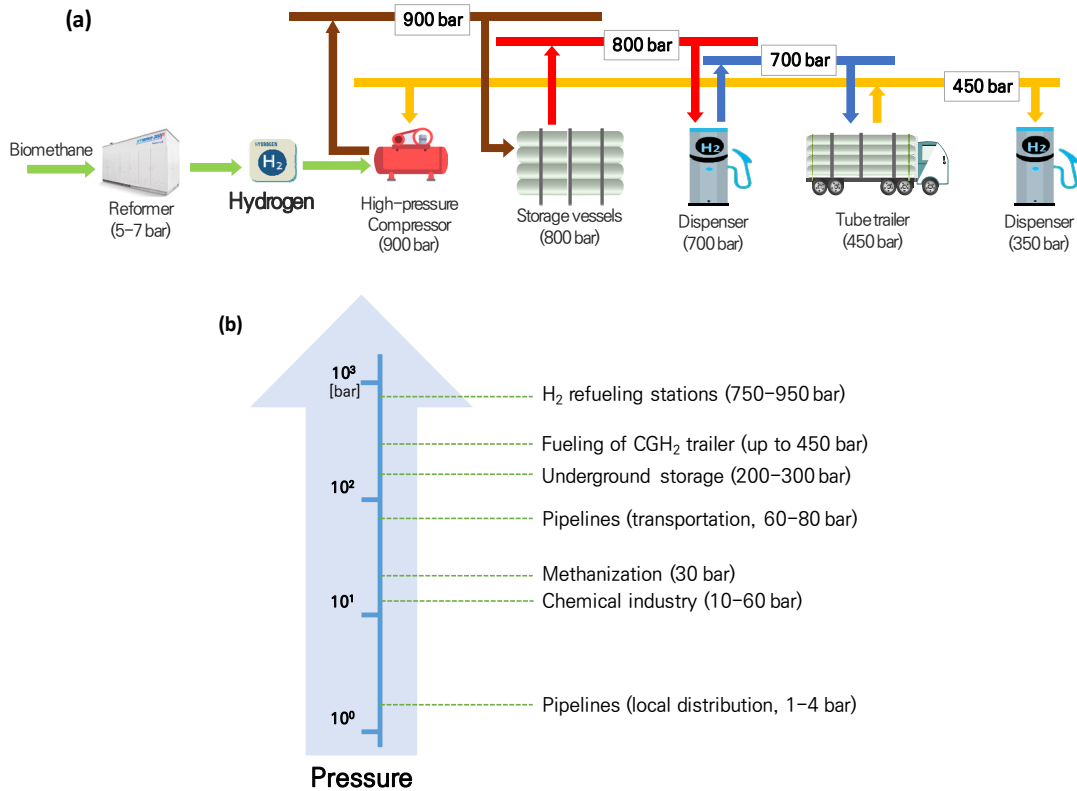


Figure 4. (a) Schematic diagram of cascade-type distribution for effective hydrogen utilization and (b) typical pressure level of pressurized hydrogen for different applications.

개질(SBR) 및 건식 개질(DR) 반응은 반응기 내부 열유동 및 물질전달에 대한 세심한 설계가 필요하기 때문에 반응기 입구/출구, 중심부/외곽부의 미세한 차이도 고려되어야 한다. 또한 사용하는 촉매층의 물성(기공도 및 충전 부피 등) 및 유체 공급관 길이 및 형상 등에 대한 설계인자들이 종합적으로 검토되어야 개질기 수명을 담보할 수 있다.

5. 결 언

수소 제조 기술의 보급은 기술 자체의 성숙도와 함께 효과적인 보급 방법에 대해서 함께 검토되어야 한다. 현재의 산업 구조에서 수소 수요는 발전용 연료전지와 연료전지 자동차 충전을 통해서 창출될 것으로 보인다. 하지만, 연료전지 기술의 보급은 정부 정책 및 에너지 믹스에 따라 크게 영향을 받기 때문에 분산형 수소 공급처로서의 경제성 확보는 커다란 숙제가 될 것이다.

때문에 본격적인 수소 경제로의 진입에 앞서 현재 시점에서 수소 공급처의 운영 자동화를 위해서는 효율적인 시스템 개발이 필요하다. Figure 4에는 캐스케이드 방식의 수소 압축 시스템을 갖춘 수소 융복합스테이션의 개념도를 보여주고 있다. Figure 4(b)에서 볼 수 있듯이 수소는 사용처에 따라 다양한 압력 조건을 필요로 한다. 따라서 수소를 제조하는 시점에서 연료전지 자동차 충전을 위한 800 bar 이상의 고압 수소와 함께 수소 수요 변동에 따라 효과적으로 대응할 수 있는 캐스케이드 압력 시스템을 구축함으로써 수요처 다변화에 대응할 수 있는 구조를 갖추도록 하는 것이다. 물론 압축 시스템 및 고압 저장에 대한 투자비용이 매우 크기 때문에 공정 단순화 및 에너지 절감 방안이 필수적으로 동반되어야 하겠다.

바이오가스 기반 분산형 수소 공급처의 경제성 확보 노력은 전 세계적으로 실증사업을 통해서도 진행되고 있다. 일본을 비롯한 벨기에, 독일, 미국 등에서 연료전지 자동차 충전, 열/온수/전기 보급, 분리된 이산화탄소 하우스 재배 활용 등 다양한 시도들을 통해서 성공한 프로젝트를 키워내기 위한 노력이 진행 중이다. 국내에서도 이른 미래에 자립형 바이오가스 기반 수소 공급기지가 구축될 수 있도록 실증사업과 연동된 핵심 요소 기술개발이 활발히 진행되어야 할 것이다.

Acknowledgement

본 연구는 산업통상자원부(MOTIE)와 한국에너지기술연구원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구 과제입니다(No. 20193010160010).

References

1. C. Figueres, C. Le Quéré, A. Mahindra, O. Bäte, G. Whiteman, G. Peters, and D. Guan, Emissions are still rising: Ramp up the cuts, *Nature*, **564**, 27-30 (2018).
2. C. Le Quéré, R. M. Andrew, P. Friedlingstein, S. Sitch, J. Hauck, J. Pongratz, P. Pickers, J. I. Korsbakken, G. P. Peters, and J. G. Canadell, Global carbon budget 2018, *Earth Syst. Sci. Data*, **10**, 2141-2194 (2018).
3. G. D. Marcoberardino, D. Vitali, F. Spinelli, M. Binotti, and G. Manzolini, Green hydrogen production from raw biogas: A techno-economic investigation of conventional processes using pressure swing adsorption unit, *Processes*, **6**, 19 (2018).

4. V. Sumbramani, A. Basile, and N. T. Verizoglu, *Compendium of Hydrogen Energy: Hydrogen Production and Purification*, Elsevier Science & Technology: Amsterdam, The Netherlands (2015).
5. A. I. Adnan, M. Y. Ong, S. Nomanbhay, K. W. Chew, and P. L. Show, Technologies for biogas upgrading to biomethane: A Review, *Bioengineering*, **6**, 92 (2019).
6. I. U. Khan, M. H. D. Othman, H. Hashim H, T. Matsuura, A. F. Ismail, M. R. D. Arzhandi, and I. W. Azelee, Biogas as a renewable energy fuel-a review of biogas upgrading, utilization and storage, *Energy Convers. Manage.*, **150**, 277-294 (2017).
7. Q. Sun, H. Li, J. Yan, L. Liu, Z. Yu, and X. Yu, Selection of appropriate biogas upgrading technology-a review of biogas cleaning, upgrading and utilisation, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **51**, 521-532 (2015).
8. Y. Gao, J. Jiang, Y. Meng, F. Yan, and A. Aihemaiti, A review of recent developments in hydrogen production via biogas dry reforming, *Energy Convers. Manage.*, **171**, 133-155 (2018).
9. L. B. Braga, J. L. Silveira, M. E. Silva, C. E. Tuna, E. B. Machin, and D. T. Pedroso, Hydrogen production by biogas steam reforming: A technical, economic and ecological analysis, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **28**, 166-173 (2013).
10. S. Arora and R. Prasad, An overview on dry reforming of methane: Strategies to reduce carbonaceous deactivation of catalysts, *RSC Adv.*, **6**, 108668-108688 (2016).
11. P. S. Roy, J. Song, K. Kim, C. S. Park, and A. S. K. Raju, CO₂ conversion to syngas through the steam-biogas reforming process, *J. CO₂ Util.*, **25**, 275-282 (2018).
12. D. P. Minh, T. J. Siang, D-V. N. Vo, T. S. Phan, C. Ridart, A. Nziho, and D. Grouset, Hydrogen production from biogas reforming: An overview of steam reforming, dry reforming, dual reforming, and tri-reforming of methane, *Hydrogen Supply Chains*, Chapter 4, 111-166 (2018).
13. S. Wang, G. Q. Lu, and G. J. Millar, Carbon dioxide reforming of methane to produce synthesis gas over metal-supported catalysts: State of the art, *Energy Fuels*, **10**, 896-904 (1996).
14. O. W. Awe, Y. Zhao, A. Nzihou, D. P. Minh, and N. Lyczko, A review of biogas utilisation, purification and upgrading technologies, *Waste Biomass Valori.*, **8**, 267-283 (2017).
15. G. Saur and A. Milbrandt, Renewable hydrogen potential from biogas in the United States, *NREL*, TP-5400-60283 (2014).
16. R. Hakawati, B. M. Smyth, G. McCullough, F. D. Rosa, and D. Rooney, What is the most energy efficient route for biogas utilization: Heat, electricity or transport?, *Appl. Energy*, **206**, 1076-1087 (2017).
17. M. Usman, W. M. A. W. Daud, and H. F. Abbas, Dry reforming of methane: Influence of process parameters - A review, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **45**, 710-744 (2015).
18. M. Seo, S. Y. Kim, Y. D. Kim, E. D. Park, and S. Uhm, Highly stable barium zirconate supported nickel oxide catalyst for dry reforming of methane: From powders toward shaped catalysts, *Int. J. Hydrog. Energy*, **43**, 11355-11362 (2018).
19. J. Yun, K. Cho, Y. D. Lee, and S. Yu, Four different configurations of a 5 kW class shell-and-tube methane steam reformer with a low-temperature heat source, *Int. J. Hydrog. Energy*, **43**, 4546-4562 (2018).
20. A. Settar, S. Abboudi, B. Madani, and R. Nebbali, Estimation of transient heat flux density during the heat supply of a catalytic wall steam methane reformer, *Heat Mass Transf.*, **54**, 385-391 (2018).