



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

석사학위논문

메탄의 열플라즈마 분해를 통한
수소 생산

제주대학교대학원

에너지화학공학전공

오민규

2022년 2월

메탄의 열플라즈마 분해를 통한 수소 생산

지도교수 최 수 석

오 민 규

이 논문을 에너지화학전공 석사학위 논문으로 제출함

2021 년 12 월

오민규의 에너지화학공학전공 석사학위 논문을 인준함

심사위원장 김 범 석 ⑩

위 원 최 수 석 ⑩

위 원 우 승 민 ⑩

제주대학교 대학원

2021 년 12 월

Hydrogen Production by Thermal Plasma Decomposition of Methane

Min-Gyu Oh

(Supervised by Professor Sooseok Choi)

A thesis submitted in partial fulfillment of the requirement for the
degree of Master of Engineering

2021. 12.

This thesis has been examined and approved.

Thesis director, Bumsuk Kim, Prof. of Wind Energy Engineering

Sooseok Choi, Prof. of Nuclear and Energy Engineering

Seung Min Woo, Prof. of Nuclear and Energy Engineering

Date Dec. 2021.

Department of Energy and Chemical Engineering

GRADUATE SCHOOL

JEJU NATIONAL UNIVERSITY

목 차

표 목 차	I
그 립 목 차	II
초 록	III
I. 서론	1
1. 수소에너지	1
2. 연구범위와 방법	2
II. 수소생산 기술	4
1. 부생수소	6
2. 수전해	7
3. 탄화수소의 개질	9
3-1 수증기 개질	10
3-2 이산화탄소 개질	14
3-3 부분산화 반응	14
3-4 자연 개질	15
4. 메탄 열분해	16
5. 각 수소 생산법별 효율 비교분석	19
III. 메탄 열분해 실험	20
1. 실험방법	20
1-1 열역학적 해석 방법(HSC)	20
1-2 메탄 열분해 실험방법	21
2. 실험 결과	25
2-1 열역학적 해석 결과	25
2-2 메탄 열분해 실험 결과	26

IV. 결론	32
참고문헌	35

표 목 차

- [표 1] 온실가스 배출량에 따른 수소 분류
- [표 2] 수소 종류별 생산 방법/장점/단점 정리
- [표 3] 수전해 방식 비교
- [표 4] 개질기술 구분 및 특성
- [표 5] 수소 생산 방법 및 화학량론적 매개변수
- [표 6] 수소 생산 방법별 에너지 요구량
- [표 7] 메탄 열분해 실험조건
- [표 8] Ar 유량에 따른 전압, 출력, 효율, 그리고 반응기 내부온도 변화

그 립 목 차

- [그림 1] 수증기 메탄 개질 공정도
- [그림 2] 천연가스 연료 개질기 열교환망 모식도
- [그림 3] 메탄 열분해를 위한 열플라즈마 공정 실험 장치 개략도
- [그림 4] 삼중 DC 열플라즈마를 활용한 메탄 열분해 시스템
- [그림 5] 삼중 DC 열플라즈마 토치 및 모식도
- [그림 6] 500~6,000 K 온도 범위에서 메탄의 화학평형 결과
- [그림 7] Ar 유량별 메탄 처리 용량 증가에 따른 메탄 분해율 변화
- [그림 8] Ar 유량별 메탄 처리 용량 증가에 따른 H₂ 선택도 변화
- [그림 9] Ar 유량별 메탄 처리 용량 증가에 따른 C₂H₂ 선택도 변화
- [그림 10] Ar 유량별 메탄 처리 용량 증가에 따른 에너지 효율 변화
- [그림 11] Ar 유량별 메탄 처리 용량 증가에 따른 수소 생산 가격 변화
- [그림 12] 열플라즈마를 이용한 메탄 분해에서 활성종 및 고체 탄소 생성 도식

초 록

본 논문에서는 현재 수소에너지 생산 기술 동향에 대한 조사와 그 중 온실가스 중 하나인 이산화탄소의 양을 줄일 수 있으며, 가장 경제적인 수소 생산 방식인 열플라즈마를 이용한 메탄 열분해의 기초적인 수소 생산 실험을 진행하여 보았다.

과거부터 친환경적 에너지를 이용하여 수소를 생산하는 방법에 관해 많은 연구가 이루어져 왔다. 현재 대표적인 수소 생산 기술로는 물을 전기 분해하여 수소를 생산하는 수전해, 석유화학·철강 공정의 부산물로 부생수소를 얻는 생산 방식, 탄소와 수소로 구성된 천연가스에서 수소를 추출하는 천연가스 개질 등으로 분류할 수 있다. 이 중 열플라즈마를 기반으로 한 메탄 열분해는 환경친화적 뿐만 아니라, 이산화탄소 배출을 하지 않는다. 또한 열분해 후 발생하는 카본블랙 등의 부산물들은 활용도가 매우 좋다는 장점을 가지고 있다. 또한 플라즈마를 통한 열분해는 전력을 소비하여 수소 생산을 함으로, 이를 통한 열분해가 가능해진다면 현재 제주의 경우 잉여전력 문제도 해결할 수 있을 것으로 보인다.

따라서 본 실험에서는 열플라즈마를 이용하여 메탄을 열분해하는 기초실험을 진행하였으며, 플라즈마 방전 기체(Ar)의 유량을 변화시키고 각 플라즈마의 방전 기체 조건에서 메탄 처리 유량을 변화시키는 경우 메탄의 분해율, 생성된 H_2 , C_2H_2 의 선택도를 비교 및 분석하였다. 메탄의 분해율은 최대 40%, H_2 의 선택도는 최대 75%, C_2H_2 의 선택도는 최대 35%의 결과를 얻었다. 방전 기체의 변화에 따른 내부온도의 변화는 미미한 것으로 확인되었으며, 방전 기체 유량이 증가하면 메탄의 체류시간이 줄어 반응시간 또한 감소하여 분해율 또한 감소하는 것으로 확인되었다. 하지만 메탄 유량이 증가할 시에는 냉각 속도가 증가함에도 불구하고 H_2 , C_2H_2 의 선택도가 감소하였다. 이는 메탄의 증가로 활성종의 양이 증가하는데, 활성종의 결합으로 PAHs로의 변환 속도가 증가하여 H_2 혹은 C_2H_2 가 부산물로 나오지 않게 되는 것이라 해석되었다.

SUMMARY

In this paper, the current trend of hydrogen energy production technology was investigated, and the basic hydrogen production experiment of methane pyrolysis using thermal plasma, which can reduce the amount of carbon dioxide, one of the greenhouse gases, was conducted, which is the most economical hydrogen production method.

A lot of research has been done on a method of producing hydrogen using an eco-friendly energy source from the past. Current representative hydrogen production technologies can be classified into water electrolysis, a production method to obtain by-product hydrogen, and natural gas reforming. Among them, methane pyrolysis based on thermal plasma is not only environmentally friendly, but also does not emit carbon dioxide. In addition, by-products such as carbon black generated after thermal decomposition have the advantage of very good utilization. In addition, pyrolysis through plasma consumes electricity to produce hydrogen, so if thermal decomposition through this becomes possible, it seems that the surplus power problem in Jeju can be solved.

Therefore, in this experiment, a basic experiment of pyrolyzing methane using thermal plasma was conducted. By changing the flow rate of the plasma discharge gas (Ar) and changing the methane treatment flow rate under the discharge gas conditions of each plasma, the decomposition rate of methane and the selectivity of the generated H_2 and C_2H_2 were compared and analyzed. The decomposition rate of methane was up to 40%, the selectivity of H_2 was up to 75%, and the selectivity of C_2H_2 was up to 35%. It was confirmed that the change in the internal temperature according to the change of the discharge gas was insignificant, and when the discharge gas flow rate

was increased, the residence time of methane was decreased and the reaction time was also decreased, and the decomposition rate was also decreased. However, when the methane flow rate was increased, the selectivity of H_2 and C_2H_2 decreased despite the increase of the cooling rate. This was interpreted that the amount of active species increases due to the increase of methane, and the conversion rate into PAHs increases due to the binding of active species, so that H_2 or C_2H_2 does not come out as a by-product.

I. 서 론

1. 수소에너지

수소에너지란 탄소화합물 및 물 등의 화합물 형태로 존재하는 수소를 연소시켜 얻어내는 에너지를 의미한다. 수소에너지는 물을 전기 분해하여 쉽게 얻을 수 있으며, 가스 및 액체, 금속수소화물 등 다양한 형태를 통해 효과적으로 수송할 수 있다. 더불어 수소는 고압가스, 액체수소 등의 에너지로 활용이 가능하며 저장 방식도 다양한 형태로 저장할 수 있다. 또한 수소에너지를 다시 물로 환원할 수 있어 미래의 친환경 청정에너지원이라 할 수 있다.

수소는 공기 중에 약 0.01%가 함유된 무색, 무취의 가연성가스로 비등점이 252.5 °C, 비중은 1 기압 25 °C에서 0.0695, 확산 속도는 1.8 km/sec이다. 수소는 생산을 위한 원료가 매우 풍부하며, 연소 후 공해물질 방출이 전혀 없는 친환경 에너지이다. 또한 에너지 밀도가 높으며, 실용화 가능성이 매우 큰 에너지이다.[1]

수소의 용도는 질소와 반응시켜 암모니아 생산, 일산화탄소와 반응시켜 메틸알코올 생산, 중질유 분해, 원유 탈황, 금속 산화물 환원, 에너지 저장 등 굉장히 광범위하게 이용되고 있으며, 화학 공업에서 유류 정제 공정 시 환원 가스용, 암모니아, 과산화수소 등 합성용 원료 가스 등으로 대량 사용되고 있다. 또한 실리콘 등의 금속공업 및 요업 공업 등에서도 널리 사용되고 있다.[1]

수소에너지는 미래 에너지원으로 전망이 기대되는 고효율의 청정연료이며, 연소 후에 CO₂ 배출이 없는 21세기의 에너지 자원으로 촉망받고 있다. 현재는 특정 분야에서 취급되고 있지만, 지속적인 기술개발의 진행과 성과를 토대로 볼 때 가까운 미래에 대량의 실용화가 가능하여 곧 환경친화적 에너지로 부상할 것으로 전망된다. 또한 수소는 가장 가벼운 원소로서 석유화학·철강 공정의 부산물로 부생수소를 얻는 방식, 물을 전기 분해하는 수전해, 천연가스에 열을 가하여 분해하는 개질 등 다양한 제조 기술이 가능하다. 현재 상용화되고 있는 공업용 수소

생산은 주로 탄화수소의 스팀 재생법이나 물의 전기 분해법 등으로 이루어지고 있다. 이러한 기술을 통한 수소의 생산은 천연가스나 석유를 원료 및 동력원으로 사용하기 때문에 화석연료 소모가 매우 크다. 그러므로 친환경 수소경제의 실현을 위하여 이러한 문제점을 해결하고 지구온난화를 유발하지 않는 친환경적 및 대규모 수소 생산의 적절한 기술이 개발되어야 한다.

현재 우리나라에서는 세계 최고 수준의 수소경제 선도국가로의 도약을 위하여 2019년도 “수소경제 활성화 로드맵”을 발표하였다. ‘수소경제’를 혁신성장의 새로운 성장동력이면서 친환경 에너지의 원동력으로 삼아 2040년까지 수소경제 활성화를 위한 수소 생산·저장·운송·활용 전 분야를 아우르는 정책 방향성과 목표 및 추진전략을 담았다. 로드맵을 차질 없이 이행한다면 2040년에는 연간 43조 원의 부가가치와 42만 개의 새로운 일자리를 창출하는 혁신성장의 원동력이 될 것으로 전망하고 있다. 주요 내용으로는 수송, 에너지(전기, 열) 등 수소 활용 확대로 세계시장 점유율 1위 달성, Grey 수소에서 Green 수소로 수소 생산 패러다임 전환, 안정적이고 경제성 있는 수소 저장·운송 체계 확립, 수소 산업 생태계 조성 및 전주기 안전관리 체계 확립 등의 추진 방향으로 로드맵을 수립하였다. 이를 위해 우리나라는 경제성·안정적인 수송 생산 및 공급시스템 환경을 조성하고, 국민이 안심하고 신뢰할 수 있는 수소경제 이행 기반을 마련하는데 전념을 다해야 할 것이다.

2. 연구의 범위와 방법

우리나라는 원초적으로 천연자원이 매장되어 있지 않아 원유, 석탄, 천연가스 등 화석연료 대부분을 전량 수입하고 있는 실태이다. 지속적인 생활 수준 향상에 따른 인구 증가, 기술개발에 따른 에너지 수요의 증가로 화석연료에 대한 대체 에너지의 방안 모색이 매우 절박한 실정이다. 현재 세계적으로 각광받고 있는 친환경 에너지는 크게 2가지로 태양광, 풍력, 수력 등 재생 가능한 에너지로 변환시켜 이용하는 신재생에너지와 수소에 화학반응을 일으켜 전기를 생산하는 수소 에너지다. 이 중에서도 수소는 우주의 90% 이상을 차지하는 무한한 존재로서 제약 없이 생산할 수 있다. 또한 사용 후에 순수한 물만 배출하기 때문에 친환경적

이며 액체나 고압 기체로 저장이 가능하고, 쉽게 운송할 수 있다는 이점도 있다. 또한 자연환경 조건에 따라 달라지는 전기 생산량의 불안정한 신재생에너지 공급 측면의 단점을 보완해준다는 점도 수소의 빼놓을 수 없는 장점이다.

현재 국내에서 수소는 대부분 탄소와 수소로 구성된 천연가스에서 수소를 추출하는 습식 메탄 개질 방식(Steam methane reforming, SMR)으로 생산된다. 습식 메탄 개질 방식은 세계 최대 수소 생산국인 중국에서도 사용하고 있는 방식이다. 하지만 이 공정은 기본적으로 메탄과 물을 수소와 탄화산화물로 촉매 전환하는 것으로, 1kg의 수소 생산 시 대략 10배 이상의 이산화탄소를 배출한다. 이러한 문제점을 해결하기 위하여 전 세계 다양한 국가들은 생산과정에서 이산화탄소 배출이 없는 '그린 수소' 생산에 투자 및 기술개발에 집중하고 있다.

제주도는 2020년 재생에너지 발전 비율이 16.2%로 전국 최대의 발전량을 달성하였다. 하지만 지속적인 재생에너지 출력증가로 인한 전력공급 과잉을 해소하기 위해 출력감소, 풍력 제어 등을 시행하고 있다. 이러한 출력제약은 매년 지속적으로 급증하고 있으며, 최근 다른 지역들에서도 발생하기 시작하고 있다. 이러한 문제점을 해결하기 위하여 정부는 다가오는 수소 사회에서의 주요 시나리오로 재생에너지를 이용하여 수소로 변환하는 P2G(Power to Gas) 시스템의 연구개발을 진행 중이다.

현재 P2G 시스템 중 가장 주목받는 수소 생산 방법은 메탄 열분해 방식이다. 메탄 열분해는 전기를 이용한 열을 가하여 메탄을 수소와 탄소로 분해하는 탈탄소에 부합하는 수소 생산 방식이다. 메탄 열분해를 통해 1몰의 수소를 생산하는데 필요한 최소 에너지는 38 kJ로 수증기 개질의 252 MJ이나 수전해의 285 MJ보다 낮으며, 부산물인 탄소는 배터리 전극, 타이어 등의 재료로 활용될 수 있어서 다양한 메탄 열분해 기술이 연구되고 있다.

II. 수소 생산 기술

수소를 실생활에 적용하기 위해서는 친환경적이면서 대량의 수소를 생산할 수 있는 효율적인 수소 생산 시스템 개발이 매우 절실하다. 수소는 산업 응용 프로세스에서 대체 원료로 적용할 수 있는 가장 중요한 연료 중 하나이고, 기존의 화석연료를 대체할 수 있는 청정에너지 연료로 전망되고 있다. 계속적으로 야기되는 지구온난화의 악화로 지구온난화 유해 물질을 배출하지 않는 수소를 에너지 원으로 더 많이 사용해야 하며, 이를 위해서는 지구온난화를 유발하지 않는 친환경적인 방법으로 수소를 대규모로 생산할 수 있는 방법을 찾아야 한다.

친환경적인 에너지를 사용하여 수소를 생산하는 방법에 대해 계속해서 많은 연구가 이루어져 왔다. 하지만 아직까지는 친환경적인 에너지를 이용할 수 있는 방법으로는 소량만을 생산할 수 있고, 여전히 많은 양의 수소가 화석연료로부터 또는 화석연료를 이용한 에너지를 이용해서 생산되고 있다.

수소는 지구상의 자연계에서 화합물의 형태로만 존재하고 있어 수소 제조과정 중 많은 문제점으로 야기되고 있다. 순수한 수소를 생산하기 위해서는 많은 공정 과정이 필요하다. 각 공정법에 따라 생산 방법이 친환경적 생산인지 아닌지 확인할 수 있다. 수소는 생산 방식에 따라 그레이 수소, 블루 수소, 그린 수소 및 최근에 이슈화되고 있는 블루 수소와 그린 수소의 중간단계인 청록수소로 구분할 수 있다. 이 중 그린 수소는 가장 탄소 발생이 적은 수소에너지로써 재생에너지에서 생산된 전기로 물을 전기 분해하여 수소를 생산하는 가장 이상적인 방식이다. 하지만 그린 수소의 생산 방식은 탄소배출이 없는 가장 친환경적인 방법이지만, 수전해 시 다량의 전력 및 신재생에너지 인프라 구축이 필요하기에 그레이, 블루 수소 대비 많은 비용이 부담되는 단점이 있다. 수소경제의 주된 목표는 그린 수소(재생에너지에서 생산되는 수소)로의 생산 패러다임 전환이나 단계적으로 블루 수소 및 청록수소의 과도기를 거쳐 그린 수소로 넘어가려는 계획을 세우고 있다.[2]

표 1. 온실가스 배출량에 따른 수소 분류[3]

명칭	특징
그린 수소 Green hydrogen	재생에너지 전력으로 수전해하여 생산한 수소를 의미함. 재생에너지 발전 전력을 이용하기 때문에 온실가스 배출이 없음.
그레이 수소 Grey hydrogen	천연가스를 개질해서 생산하는 '개질 수소'나 정유 공정의 나프타 분해 과정에서 부산물로 생산되는 '부생수소' 등을 의미함. 그레이 수소 1 톤을 생산하기 위해 10 톤의 CO ₂ 가 배출되는 것으로 알려짐.
블루 수소 Blue hydrogen	그레이 수소 생산과정에서 나오는 CO ₂ 를 탄소 포집·저장(carbon capture and storage, CCS)하여 온실가스 배출을 줄인 수소임.
청록수소 Turquoise hydrogen	메탄을 열분해하여 생산하는 수소를 의미하며, CO ₂ 가 고체탄소잔류물 형태로 배출됨. 생산과정에서 배출된 고체탄소잔류물이 대기 중으로 배출되지 않고 영구적으로 고체 형태를 유지하면 청록수소로 인정받을 수 있음.

표 2. 수소 종류별 생산 방법/장점/단점 정리

수소종류	생산방법	장점	단점
그레이 수소	$CH_4 + 2H_2O \rightarrow 4H_2 + CO_2$ 천연가스 메탄(CH ₄) 1개 분해로 수소 4개, CO ₂ 1개 생성 이산화탄소 질량이 수소 대비 22배 무거움 즉 수소 1 kg 생산 시 약 5.5 kg CO ₂ 발생	낮은 생산단가 상용화	CO ₂ 다량 배출
블루 수소	그레이 수소 생산+CCS 그레이 수소 생산 시 발생하는 CO ₂ 를 CCS로 포집	CO ₂ 배출 최소화	CCS 비용 CO ₂ 포집 후 지중/해양 저장공간 필요
그린 수소	재생에너지(태양광/풍력 등) 활용 수전해	Zero-emission, 가장 친환경	고가의 전력비용, 재생에너지 인프라 필요

현재 대표적인 수소 생산 기술로는 물을 전기 분해하여 수소를 생산하는 수전해(electrolysis), 석유화학·철강 공정의 부산물로 부생수소(by-product hydrogen)를 얻는 생산 방식, 탄소와 수소로 구성된 천연가스에서 수소를 추출하는 천연가스 개질(Reforming) 등으로 분류할 수 있다.

1. 부생수소

부생수소는 석유화학 공정이나 철강 등을 만드는 과정에서 부산물로 생산되는 수소이며, 주로 정유, 석유화학, 제철 산업에서 발생한다. 수소 생산량으로만 따지면 부산물을 활용한다는 점에서 생산량에 한계가 있어 외부 유통은 기대할 수 없다. 정유 공장에서는 납사를 방향족 화합물로 전환하는 납사개질공정이 이루어지면서 거대한 양의 수소가 발생한다. 하지만 생산된 양의 수소가 수소 첨가 탈황 공정과 수소 첨가 분해 공정에서 대부분 소모되어 수소를 외부에 공급할 수는 없다. 정유 공장에서는 경우에 따라 부족한 수소를 공급하기 위해 별도로 납사 수증기 개질공정을 가동하거나 외부에서 수소를 공급받기도 한다. 석유화학산업에서는 부생수소가 발생하는 대표적인 공정은 납사로부터 에틸렌과 프로필렌을 생산하는 납사분해공정과 염소와 가성 소다를 생산하는 클로르-알칼리 공정이 있다. 또한 제철 산업에서는 원재료인 철광석 환원 시 사용되는 코크스를 얻는 과정에서 혼합가스가 발생하며, 이를 정제하여 수소를 얻게 된다. [4]

부생수소는 기존 화력발전 과정에서 배출되는 온실가스, 황산화물(SOx), 질소산화물(NOx) 등의 환경오염물질이 전혀 없어 친환경적이다. 이에 우리나라 수소 생산량의 90%로 높은 비율을 차지하고 있다. 현재 부생수소의 유통구조는 석유화학사, 제철소 등에서 생산된 수소의 일부를 유통사들이 받아 외부로 공급한다. 수소는 공급되기 전 수요처에 맞게 정제처리 되어 공급된다. 이송 수단으로는 생산지 주변은 파이프라인 공급이 이루어지며, 먼 거리는 튜브 트레일러가 담당한다. 현재 근거리 수송의 '부생수소 연료전지'부터 원거리 수송을 위한 '수소 출하센터' 구축까지 부생수소를 활용하기 위한 다양한 방법들이 등장하고 있다.[4]

대부분의 연료전지 발전소는 천연가스 개질을 통한 수소 생산을 하는 경우가 많은데, 국내에서도 대산 수소연료전지 발전소를 비롯한 다양한 부생수소 연료전지 발전소가 건설되고 있다. 부생수소 연료전지의 경우 '부산물'인 부생수소를 활용하기 때문에 경제적이며, 개질 과정이 필요 없기 때문에 발전효율이 높다는 장점이 있다. 또한, 기존에 태워 버렸던 부생수소를 재활용해 '무연소, 무대기 오염'으로, 공기정화 효과까지 기대할 수 있다. 또한 전기 생산지와 수요지가 가까워 송전망 투자도 필요하지 않다.[4]

2. 수전해

수전해 방식은 물의 이온화에 활용되는 전해질에 전력을 공급하여 수소와 산소로 전기 분해하는 기술로서, 매우 고순도의 수소가 생산되며, 온실가스가 전혀 배출되지 않는 장점이 있으나, 수소 제조과정에서 소모되는 높은 전력 단가 때문에 경제성이 떨어진다는 단점이 있다. 수전해 기술은 전해질의 종류에 따라 알칼라인, 고분자 전해질막(PEM), 고체 산화물(SOEC) 수전해 방식으로 구분한다.

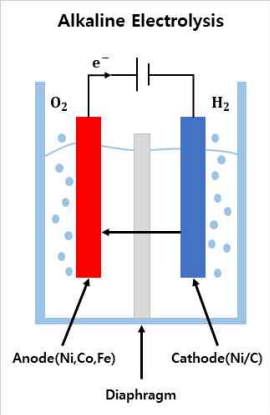
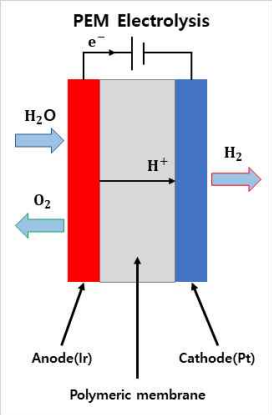
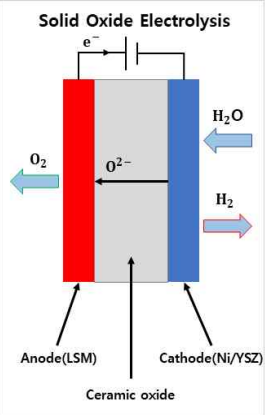
알칼라인 수전해 기술은 알칼리 전해액을 이용하여 물을 전기분해하는 기술로서 수전해 기술 중 오랜 기간동안 기술개발이 이루어진 가장 안정적인 기술이며, 현재 상용화가 가장 많이 진행된 기술이다. 현재 국내에서도 일부 시판되고 있으며, 귀금속 촉매를 사용하지 않아 비용이 저렴하고 높은 내구성으로 상업화가 이루어졌다. 보통 알칼라인 수전해 기술은 단극식 전극을 사용해 직렬로 구성하는 방법과 양극식 전극을 병렬로 연결해 사용하는 방법이 있으며, 단위 전지의 전해액으로 20~30 wt%의 고농도 수산화칼륨(KOH)이 사용된다. 그 중 단극식은 설계 및 유지보수가 용이하다는 장점이 있지만, 저온에서 반응하기 때문에 효율이 낮다. 반면 양극식은 분리막과 전극을 적층으로 만들어 병렬로 연결하기 때문에 높은 전압과 전류밀도를 갖고, 수소를 고압으로 생산할 수 있다. 또한 현재 분리막은 테프론 계열의 고분자와 세라믹 입자로 구성된 분리막이 주로 사용되고 있으며, 전극으로는 탄소강에 도금된 니켈을 사용하거나 니켈 메쉬와 폼 형태의 전극이 주로 활용되고 있다.[5]

고분자 전해질막(PEM) 수전해는 양극, 음극 및 생성된 수소와 산소 가스 분리와 수소이온이 양극에서 음극으로 이동할 수 있게 하는 이온 교환막(전해질 기능)으로 구성되어 있다. PEM 방식은 에너지 효율이 높고 디자인이 간단하여 소형화가 가능하며 비부식성 전해질을 사용하여 보수적인 측면에서 매우 우수하다. 단점으로는 고순도의 물이 필요하며, 이온 교환막 및 귀금속 촉매의 가격이 매우 높고 현재 국내는 아직 상용화 초기 단계이다. 하지만 재생에너지와 연계 관점에서 고분자 전해질막 수전해는 정격전류가 0~160%인 면에서 알칼라인 수전해 방식보다 활용하기 용이하다. 최근 이온 교환막과 전극 촉매의 개발을 통한 가격 및 에너지 효율 관점에서 알칼라인 수전해와 유사한 수준에 도달하기 위해 노력

중이며, 추가적인 연구개발을 통한 그린 수소 확산에 PEM 수전해 방식이 활용될 전망이다.[5]

고체산화물 수전해(SOEC) 또는 고온 수증기 수전해는 다른 전기 분해 방식과 다르게 800 ℃ 이상의 고온 수증기를 고체 산화물 전해질을 이용해 전기 분해하여 수소를 생산한다. 전기 분해에 필요한 전기의 일부를 열에너지 형태로 공급한다는 점이 큰 차이점이다. 세 가지 수전해 방식 중 전력 사용량이 가장 적어 에너지 효율을 극대화할 수 있고, 비부식성 전해질이라는 점이 장점이다. 하지만 고온 운전으로 내열성을 갖춘 재료 확보 및 조립 부분에서 기술적 문제가 발생할 수 있다. 특히 고온의 열원 확보가 가장 핵심적인 고민이며, 보통 원자력 에너지를 활용하여 확보되고 있는 추세이다. 혁신적인 기술은 분명하지만, 아직 기술개발 중이다.[5]

표 3. 수전해 방식 비교[6]

구분	알칼라인	PEM	SOEC
			
개발 단계	상업화 단계	상업화 단계	기초 연구 단계
사용 전해질	KOH 수용액	고체 산화 고분자	세라믹 금속
사용 전극	Ni/Fe 전극	백금(Pt), 이리듐(Ir) 등	Ni이 도핑된 세라믹
수소발생반응 (HER)	$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$	$\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + \text{O}^{2-}$
산소발생반응 (OER)	$2\text{OH}^- \rightarrow \frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$	$\text{H}_2\text{O} \rightarrow \frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	$\text{O}^{2-} \rightarrow \frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{e}^-$
온도 범위	40~90 ℃	20~100 ℃	700~1,000 ℃
에너지 효율	낮음	보통	우수
전력 효율	낮음	보통	우수

3. 탄화수소의 개질

IEA(국제에너지기구)에 따르면 2018년 기준으로 전 세계 수소 생산량은 약 7천만 톤으로, 이 중 76%가 천연가스 개질, 23%는 석탄 가스화 방식, 그리고 극소수가 수전해 방식 등으로 생산된다. 개질을 통한 수소 제조 방법으로는 수증기 개질, 이산화탄소 개질, 부분 산화법, 자연 개질, 직접 분해법 등이 있다. 이 중 수증기 개질 공정이 세계적으로 가장 널리 활용되고 있는 수소 제조법이며, 현재 연간 생산되는 수소량의 3/4을 차지한다. 현재 상용화 단계 및 기술개발이 진행 중인 공정 중 가장 친환경적인 수소 생산 방법은 수전해 방식이지만, 경제성 측면에서 보완점이 매우 필요한 실정이다. 국내 수소 생산의 대부분은 나프타 분해 방식으로 이루어지고 있으며, 일부 천연가스 개질 방식이 도입되었다. 또한 현재 소금물 전기 분해, 메탄을 분해, 프로판 탈수소화 및 제철소 코크오븐가스 정제 등의 방식으로도 소량 생산 중이다.[7]

수증기 개질 방식은 탄화수소를 수증기와 반응시켜 물에서 수소를 얻는 방식으로 탄화수소로부터 높은 효율을 가져 많은 양의 수소를 얻을 수 있으며, 여러 운전 조건에 대하여 안정적으로 운영이 가능하다는 장점이 있다. 하지만 공정 온도가 타 공정 대비 높아 에너지 사용량이 많다는 단점을 가지고 있다. 메탄을 이용한 수증기 개질 반응식은 $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$ 이다.

부분산화방식은 발열반응으로 외부가열이 불필요하여 정상상태 도달시간이 짧으며, 에너지 사용량이 적다는 장점이 있으나, 공기를 산소원으로 사용하는 경우 질소 혼입에 따라 수소 농도가 낮으며, 효율이 낮고 운전제어에 어려움이 따르는 단점이 있다.

자연개질방식은 부분산화반응과 수증기개질반응의 2가지 반응에 의해 수소를 생산하는 방식이며, 부분산화방식의 좋은 가동성과 수증기개질방식의 효율성을 조합한 방식이다.

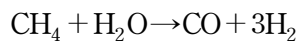
다음으로 탄화수소 개질의 방식별 기술을 세세하게 살펴보고자 한다.

표 4. 개질기술 구분 및 특성

구분	수증기 개질	자연개질	부분산화
첨가제	수증기	산소(공기)	산소(공기)
반응	수증기 개질 방식	수증기개질반응과 부분산화반응	부분산화반응
가동성	느리다	↔	빠르다
반응의 크기	크다	↔	작다
개질 가스내의 수소농도	높다	↔	낮다(공기 사용 시)
온도제어성	쉽다	↔	어렵다

3-1 수증기 개질(SMR: Steam Methane Reforming)

수증기 개질법이란 개질 과정상 천연가스와 같은 탄화수소를 수증기와 반응시켜 물에 함유되어 있는 수소를 추출하는 방식을 일컫는다. 특히 천연가스에서 메탄은 탄소와 수소의 비율이 수소가 88% 이상을 차지하고 있기 때문에 주로 사용되며, 수소 개질에 유리하여 수증기 개질에서 가장 많이 사용되고 있다. 메탄을 이용한 수소 개질의 주반응은 아래와 같이 정리할 수 있다.[8]

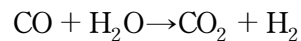


$$\Delta H = +49.7 \text{ kcal/mol}$$

(식 1)

(식 1)은 메탄에 수증기를 주입하여 수소 및 일산화탄소를 생산하는 천연가스의 수증기 개질(SMR: Steam Methane Reforming) 과정을 나타내고 있다. 이 반응은 높은 온도에서의 흡열 반응이기 때문에 버너를 사용하여 약 700~1,100 °C의 반응 환경을 조성하여 촉매의 적절한 반응이 일어나도록 해주어야 한다. 수증기 개질법을 통해 주로 사용되는 촉매는 주로 내열성 담체에 니켈이다. (식 1)을 토대로 주반응에서 생성되는 일산화탄소의 농도는 약 7~12% 정도로 이러한 상태로 정제를 한다면 연료전지와 같이 고순도 수소가 필요한 곳에 사용하기에는 한

계가 있다. 특히 일산화탄소는 낮은 농도에서도 연료전지의 백금 촉매에서 피독을 일으키기 때문에 주반응으로 생성된 일산화탄소를 수증기와 다시 반응 유도를 하여 이산화탄소로 전환하고 이 과정에서 수소를 한번 더 추출하는 부반응을 거쳐야 한다. 이러한 과정을 수성가스 전이(Water gas shift) 공정이라고 하며 (식 2)의 반응식으로 정리할 수 있다.[8]



$$\Delta H = -10 \text{ kcal/mol}$$

(식 2)

수성가스 전이 공정은 다른 공정에 비하여 완만한 발열반응이 가능하고 주반응과 같은 고열의 에너지가 필요하지 않다. 또한 높은 전환율을 얻기 위해서 구리 또는 철 촉매를 사용하여 고온 전이(약 300 °C, High Temperature Shift)와 저온 전이(약 200 °C, Low Temperature Shift) 과정을 거치게 된다.

(식 1)과 같이 메탄을 사용한 수증기 개질 공정은 메탄이 탄소 대 수소의 비율이 높기 때문에 가장 많이 사용되고 있지만, 메탄이 아닌 다른 탄화수소, 예를 들면 액화 석유 가스(LPG)의 다양한 탄화수소류도 유사한 반응 과정으로 개질하여 수소를 생산해낼 수 있으며 (식 3)과 같이 정리할 수 있다.[8]



(식 3)

수증기 개질 공정 시 주의점은 천연가스의 소량의 불순물 특히 황 화합물(H_2S , COS 등)을 일정 농도 이하로 낮추는 것이 중요하며, 이를 위해서는 공정 시 제일 먼저 탈황기를 거치게 된다. 이후에 수증기와 반응하여 수증기 개질을 통해 주반응을 하게 되면 반응된 가스는 다시 수성가스 전이(WGS) 과정으로 고온수성반응(HTS), 저온수성반응(LTS)을 거쳐 최종적으로 수소를 생산하게 된다.[8]

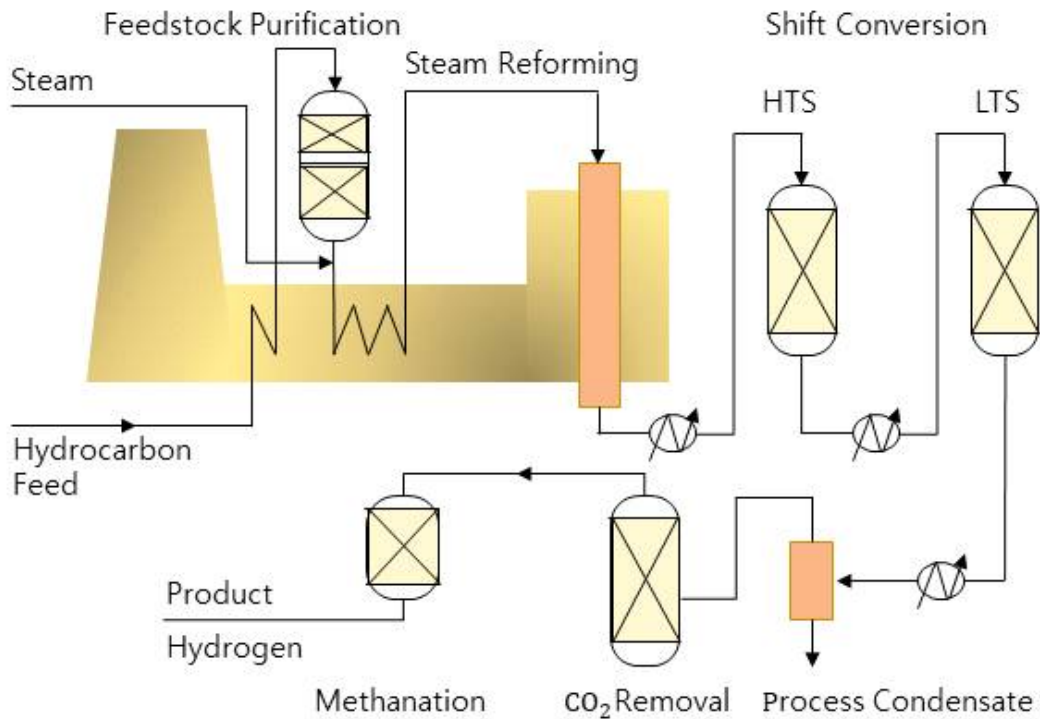


그림 1. 수증기 메탄 개질 공정도[8]

위에서 언급한 대용량 수소 공정의 제조 설비는 실제 신재생에너지와 관련된 설비라기보다는 기존의 수소 공급을 위한 화학 공정에 대한 것이 대부분이다. 물론 추후 에너지 생산을 위한 수소의 사용량이 본격적으로 증가할 경우에는 대용량 수소 공정의 제조 설비가 더 필요할 수도 있을 것이다. 그로 인해 현재 이과정과는 별도로 수소 자동차의 수소 충전소 및 건물용 연료 전지 시스템 등 중소형 천연가스 연료 개질기도 꾸준히 연구개발 진행 중이다. 다만 중소형 연료 개질기의 경우에는 공장과 같은 대용량 수소 공정 설비와 달리 공간적으로 제약이 많으며, 에너지 효율을 높이기 위해 개질 과정 중 흡열과 발열, 물의 액화 및 기화에서 발생하는 열량의 변화 등을 최대한 활용하기 위해 각 반응기의 배치와 형태에 대하여 열과 물질 전달의 관점에서 아주 정교하게 설계를 해야 한다는 난점이 있다.[8]

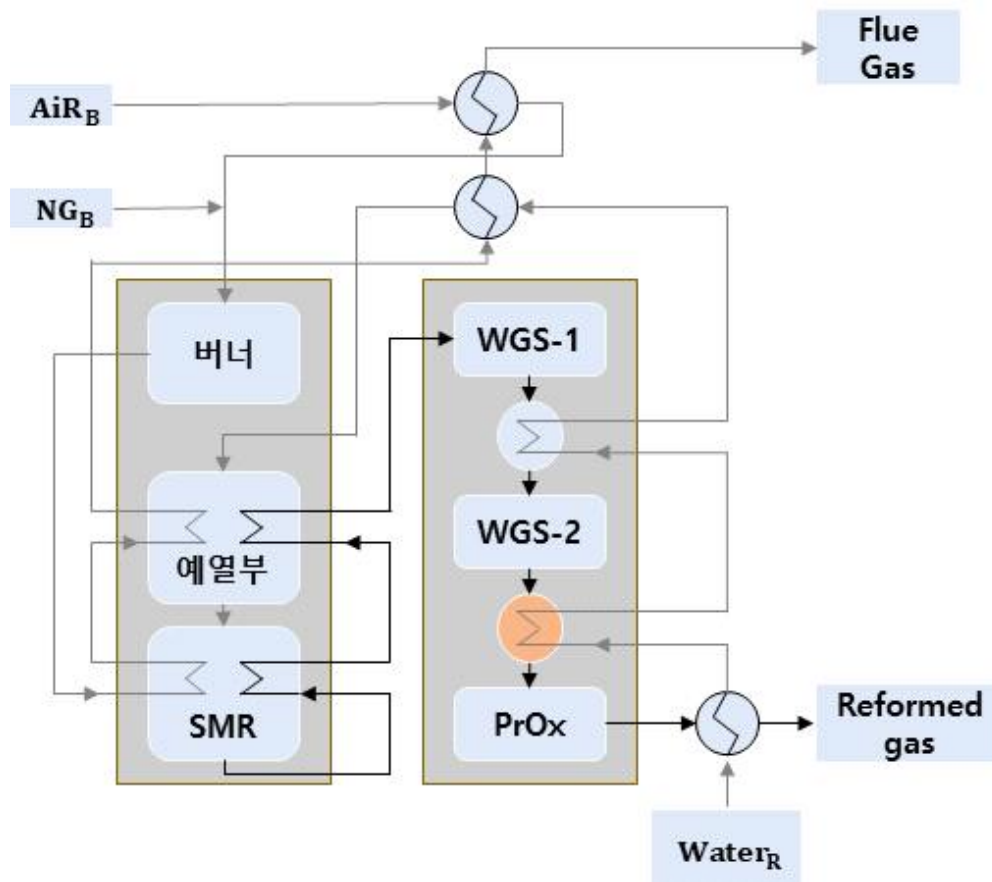
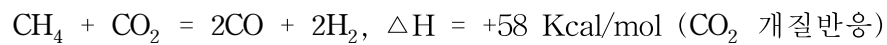


그림 2. 천연가스 연료 개질기 열교환망 모식도[8]

다음 그림 2는 중소형 개질기의 열교환망 모식도를 나타내고 있다. 모식도와 같이 연소기에서 생성된 열은 개질 촉매 반응으로 사용되도록 설계하는 것이 기본이며, 각 부분의 열에너지의 특성을 고려하여 열교환망을 설계하여야 한다. 또한 연소 후 발생하는 배기 가스의 폐열은 연소 시 외부에서 유입되는 공기나 천연가스의 예열에 사용되며, 증류수를 증기로 만드는 시스템 또한 각 반응기의 흡열과 발열 및 고온, 저온의 과정에 맞도록 최대한 열교환 효율이 높은 순서와 경로로 설계를 하고 있다.[8]

3-2 이산화탄소 개질(CDR: Carbon dioxide Methane Reforming)

이산화탄소 개질은 메탄과 이산화탄소를 활용한 흡열 반응을 통해 메탄을 개질하는 방법이다. (식 4)에서 보이는 바와 같이 이산화탄소 개질은 수증기 개질(SMR)과 비교하여 수소 생산량은 2:3 비율로 더 낮은 반면, 일산화탄소(CO) 함량비가 높은 생성물이 남고 1:2 비율로 탄소 침적 역시 SMR 공정 대비 심해 에너지 소비 측면에서 열위이다.



(식 4)

다만, 이산화탄소 개질은 지구온난화 기체인 CO_2 를 반응물로 사용함으로써 온실가스의 배출을 삭감시키는 효과를 가지며, 옥틸알코올 등의 제조에 쓰이는 옥소 합성 공정에 응용할 수 있다는 점 등은 장점이다. 활성 저하로 인해 로듐(Rh), 루테튬(Ru), 백금(Pt) 등의 귀금속 촉매 사용이 유리하지만, 상대적인 재료 비용을 고려하여 니켈(Ni) 촉매를 주로 공정에 사용한다. 이에 따라 촉매의 활성점에 흡착된 탄소가 축적되고 개질 반응을 방해해 반응 초기 53%, 67% 수준의 메탄과 이산화탄소의 전환율이 50시간 장기 운전 시 각각 43%, 56%로 활성 저하된다. 계속되는 탄소 침적을 억제하기 위하여 이산화탄소와 함께 수증기를 주입하여 메탄과 반응시키거나, CO_2 를 과잉 공급해야 해서 에너지 사용량이 많아 비용이 많이 소비된다.[7]

3-3 부분산화 반응(POX: Partial Oxidation)

부분산화(partial oxidation)공정은 메탄 및 중질유 석탄 등에 포함된 탄화수소를 일부 산화시켜 합성가스를 제공하는 공정이다. 부분산화 반응의 전체적인 화학적 변환은 일반적으로 $\text{CH}_4 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2$ 이며 타 공정에 비해 약한 발열반응이며 외부로부터 열의 공급이 필요 없으므로 수증기 개질 공정보다 에너지 효율

면에서 효율적이다. 더욱이 반응속도도 매우 빠르기 때문에 단일 단계의 반응 장치를 사용함으로써 소형, 고효율의 공정 설계가 가능하다는 것도 장점 중 하나이지만 단점으로는 빠른 반응속도와 발열반응으로 인해 폭발의 위험이 있다. 촉매를 이용하지 않는 메탄의 부분산화반응 공정은 메탄올을 전환시키기 위해 충분히 높은 온도에서 반응시켜야 하는 단점이 있다. 또한 반응 시 공기를 산소원으로 사용할 때는 NO_x가 배출된다는 단점이 있다. 현재 이러한 운전 조건을 개선하기 위해 니켈과 코발트 등의 촉매를 사용한 촉매 부분산화 방식이나, 흡열 반응인 SMR (수증기 촉매 개질 공정), 발열반응인 무촉매 부분산화 공정을 결합하는 등 복합 개질 공정 등이 개발 중이다.[1]

3-4 자연개질(Auto-Thermal reforming)

자연 개질 공정은 수증기 개질과 부분산화의 조합 반응 기술이라 말할 수 있다. 수증기 개질 흡열 반응에 필요한 열을 부분산화 발열반응에 의하여 자체 공급하는 반응이다. 열원이 필요 없으며 초기 시동의 신속성 및 부하 변동에 대한 응답 특성 등 반응속도가 매우 빨라 장치 투자비가 적게 든다. 반응압력은 20~70 기압 정도이며, 천연가스 및 스팀, 산소가 혼합되어 약 1250 °C 에서 부분 연소되어 흡열 반응에 필요한 열을 제공한다. 하지만 고온에서의 반응으로 온도제어의 어려움과 장치 구조가 복잡한 단점이 있으며, CO₂ 배출량이 다른 공정에 비해 많고 NO_x 배출량 또한 많다. 반응 시 주로 사용되는 촉매는 Pt-CrO_x, Pt-Pd/알루미나, Pt-Rh, Ni/알루미나 등으로 외부의 열원이 필요 없어 다른 공정에 비해 산소를 덜 필요하게 되므로 공정의 경제성이 상대적으로 산소가격에 덜 민감하다.[1]

4. 메탄 열분해

메탄은 다른 온실가스에 비해 열을 가두는 효과가 28배 크다고 알려져 있으며 대기 중 농도도 매년 높아지고 있다. 이에 세계적으로 메탄과 이산화탄소 등 온실가스 배출규제는 지속적으로 강화될 것으로 보인다. 메탄은 보통 농업부문, 바이오 공정이나 매립지를 통해 발생하는 가스로 단순한 생산 및 배출 억제 방안이 그치지 않고 적극적인 활용책을 마련할 필요성이 있다. 현재 메탄과 이산화탄소를 동시에 활용하는 기술로는 메탄 열분해로 열-축매 분해를 통한 메탄과 이산화탄소를 수소와 일산화탄소로 전환하는 방법이 대표적이다. 그러나 해당 공정은 800~900 °C의 고온 및 고압 상태에서의 공정이 가능하며, 고압 조건 시 탄소가 다량 생산되어 탄소에 의한 축매 활성도의 저하 문제로 인해 실제 보급에 어려움이 많은 것으로 알려져 있다. 한편, 플라즈마를 활용한 메탄가스 열분해 기술의 경우 고온 열분해 기술은 60~70년 전부터 상용화 사례가 있으며, 저온 플라즈마의 경우 20여년 전부터 열분해의 공정 온도를 낮추기 위한 연구개발이 수행되어 왔다. 플라즈마를 활용한 메탄 개질 기술은 메탄의 직접분해, 부분산화, 수증기 개질 및 건식개질 등으로 굉장히 다양한 가운데, 최근 지구온난화 유발가스인 메탄 및 이산화탄소의 배출규제 및 처리에 대한 관심이 높아지면서 이산화탄소, 메탄을 활용한 건식 개질 기술에 대한 관심이 높아지고 있는 상황이다. 현재 플라즈마 건식 개질 중 문제가 되고 있는 전력비용을 낮추기 위하여 축매를 활용하거나 플라즈마 발생을 최적화하려는 연구가 계속적으로 진행되고 있다.[9]

메탄 고온 열분해에서 메탄의 직접분해 반응은 $\text{CH}_4 \rightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$ $\Delta H_0 = 75.6 \text{ kJ/mol}$ 의 식과 같이 수소와 카본을 생성하는 흡열반응이다. 하지만 고온(850~1,700 °C)의 환경에서 반응한다는 이슈로 상용화가 힘들었지만, 단순한 공정으로 다른 공정에 비하여 따로 분리 과정이 필요 없으며, 생성 과정에서 일산화탄소와 이산화탄소의 배출이 없어 발생하는 수소 및 Carbon Black의 품질이 고품질이라는 장점이 있다. 품질에 따라 Carbon Black의 가격은 \$300~\$4,000/ton으로 차이가 크다. 메탄의 분해반응을 통한 수소를 생산하는 공정 중 가장 경제적인 수증기 개

질 공정에서도 CO₂를 80~95% 제거하면 그에 따른 제거 비용 포함으로 수소 생산 비용이 25~30% 증가한다. 따라서 CO₂ 배출에 대한 비용을 경제성 평가에 포함한다면 고온 열분해 공정은 경제적인 측면에서도 주목받을 만한 공정이라 할 수 있다. [10]

또한 생성된 Carbon Black을 이용하여 상업적으로 사용하는 경우도 많다. 공정 방식으로는 내화 벽돌로 만들어진 반응기에 메탄 및 공기를 주입하여 직접 가열하는 방식으로 1,400 °C까지 가열한 후, 공기 주입을 차단하고 메탄만을 주입하여 800 °C가 될 때까지 메탄을 열분해시키는 반연속식 직접 가열방식으로 진행된다. 이 공정 주 목적은 Carbon Black 제조이며, 생산된 수소는 연료로 재사용한다.[10]

Carbon Black은 보통 미래에 이용될 목적으로 저장 보관하거나 고무 및 전기, 플라스틱, 페인트 등의 첨가물로 사용된다. 따라서 Carbon Black의 활용 방안을 더 개발하고 적용 범위를 넓힌다면 이를 공정 과정에 따른 비용에 적용하여 메탄의 수소 생산 비용의 절감 효과를 얻을 수 있다. Carbon Black의 특징으로는 기계적, 전기적 그리고 광학적인 면에서 원하는 성질로 바꾸어주는 장점이 있다. 또한 Carbon black 고무를 강화시키는 큰 특징을 가지고 있다. Carbon black은 주로 70%가 타이어를 생산에 사용되며, 그 외로는 자동차 산업에서 팬의 벨트, 호스 및 공업용 고무를 생산하는데 사용된다.[11]

메탄 열분해 공정에서는 저온의 환경에서 높은 메탄 전환율을 높이는 것 뿐만 아니라 장기 안정성 향상 등 촉매를 사용하여 효율적인 연구 결과를 얻으려 노력하고 있다. 일반적으로 전이 금속 또는 탄소계 촉매를 주로 이용하며, 촉매에 따른 온도, 유량, 촉매 활성 및 안정성 등을 고려하여 탄소 및 고순도의 수소를 획득하는 방안이 초점을 두고 있다. 현재 촉매의 사용으로는 이중 산화물, 비산화물 등 화학적 성질을 가지고 있는 다공성 물질로 이루어진 금속 촉매, 즉 불균일 촉매가 메탄 열분해 공정에서 낮은 에너지로 메탄 분해가 가능하여 지속적인 연구가 진행되고 있다. 그 중 특히 Fe계 촉매는 메탄 열분해 공정에서 비활성화가 빠르게 진행되지만, 700~1000 °C의 온도에서 안정적인 반응을 보이고 다른 공정에 비해 상대적으로 낮은 비용이 소모되어 많은 관심을 받고 있다. 그러나

Co계 촉매는 독성이 있어 메탄 열분해 공정에 대한 활성화가 비교적 낮으며 가격 또한 높다. Ni계 촉매로의 메탄 열분해 공정에서, 결정 크기는 메탄 분해 및 탄소 형성에 큰 영향력을 가진다. 보통 600 °C 이상에서 표면의 탄소 침적을 통하여 비활성화가 빠르게 진행되지만, Ni과 Fe에 Cu를 첨가하면 촉매 활성화와 안정성이 크게 높아져, Ni-Cu의 합성으로 인해 700~750 °C에서도 70~85%의 큰 메탄 전환율의 결과를 얻을 수 있다는 연구 결과가 나왔다. 표면에 탄소 침적으로 인해 600 °C 이상에서 빠르게 비활성화가 된다.[12]

현재 수소 생산에서의 금속 촉매 사용은 높은 비용의 문제로 경제적인 측면 뿐만 아니라, 낮은 기계적 강도, 비활성화가 빠른 촉매와 재생 단계에서의 문제로 주목받지 못하고 있다. 또한 촉매의 활성화 온도가 실제 공정 온도에 비하여 상대적으로 낮아 수소로의 전환율에도 큰 영향을 미친다. 따라서 금속 촉매의 적용은 고순도 및 대량 수소생산의 한계가 된다.[13] 그러므로 경제적 혹은 에너지 측면에서의 효율성이 좋은 메탄 열분해 공정을 이끌기 위해서는 이에 적합한 촉매가 개발되어야 한다.

5. 각 수소 생산법 별 효율 비교

표 5. 수소 생산 방법 및 화학량론적 매개변수[13]

수소생산 방식	반응식	$\frac{\text{molCO}_2}{\text{molH}_2}$	$\frac{\text{molC}}{\text{molH}_2}$	$\frac{\text{molC}}{\text{molH}_2}$
메탄 열분해	$\text{CH}_4 \leftrightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$	-	0.5	-
건식개질법	$\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \leftrightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2$	0.34	0.54	0.47
수증기개질법	$\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 4\text{H}_2 + \text{CO}_2$	0.32	0.32	1.00
부분산화법	$3\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 3\text{CO}_2 + 8\text{H}_2$	4.48	4.48	1.00
석탄 가스화	$2\text{C} + 4\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \leftrightarrow 4\text{H}_2 + 3\text{CO}_2$	0.77	0.77	1.00
전기분해법	$\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_2 + 0.5\text{O}_2$	-	-	-
자연개질법	$3\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 8\text{H}_2 + 3\text{CO}_2$	0.31	0.31	1.00

표 6. 수소 생산 방법별 에너지 요구량[13]

수소생산 방식	에너지 요구량(kWh/kg H ₂)	$\frac{\text{molCO}_2}{\text{molH}_2}$	$\frac{\text{molC}}{\text{molH}_2}$	$\frac{\text{molC}}{\text{molH}_2}$
메탄 열분해	16.28	-	0.5	-
건식개질법	24.50	0.34	0.54	0.47
수증기개질법	10.84	0.32	0.32	1.00
부분산화법	-	4.48	4.48	1.00
석탄 가스화	3.76	0.77	0.77	1.00
전기분해법	47.99	-	-	-
자연개질법	5.76	0.31	0.31	1.00

표 5와 6에서 분석된 결과를 통하여 현재 수소 생산 방식에 따른 각종 데이터를 얻을 수 있다.[14] 메탄 열분해, 건식 개질법 및 전기 분해법을 통한 공정을 제외하고는 모든 공정에서 공정 후 이산화탄소(CO₂)를 생성한다. 또한 에너지 요구량 면을 보면 전기 분해법은 위에서 말했듯이 상당한 양의 전력이 필요한 것으로 나타난다. 모든 면을 비교하여 보았을 때 반응 시 이산화탄소를 생성하지 않고, 에너지 요구량 또한 적은 메탄 열분해 방식의 수소 생산 방식이 앞으로의 수소경제에서 가장 필요한 기술이라 보여진다.

Ⅲ. 메탄 열분해 실험

1. 실험방법

1-1 열역학적 해석 방법

메탄의 분해반응은 다음과 같은 흡열 반응으로 발생한다.



(식 5)

기본적으로 메탄은 고온에서 단순히 탄소와 수소로 분해되는 것이 아닌 생성된 라디칼들의 재조합으로 다양한 부산물들로 합성될 수 있다. 보통 탈수소화 과정을 지속적으로 반복하여 방향족인 $2\text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow 2\text{C} + \text{H}_2 + \text{H}_2 + \text{H}_2$ 등을 고려하여 개략적인 열역학적 평형 계산을 진행하였다. 이 중 C_2H_2 , H_2 , H , $\text{C}(\text{gas})$, $\text{C}(\text{s})$ 의 주요 성분을 고려하여 해석하여 보았다. 화학평형 조성은 고온에서 반응된 혼합물이 열역학적으로 평형상태를 이룰 때 혼합물 전체의 Gibbs 자유 에너지 최소화를 기반으로 혼합물의 구성비를 계산할 수 있다. 반응 혼합물의 자유에너지는 다음과 같이 나타낼 수 있다.[15]

$$G_t = \sum_{i=1}^N n_i G_i^0 + RT \sum n_i \ln(f_i/f_i^0)$$

(식 6)

평형 계산은 메탄이 고온의 각 온도 범위에서 화학 반응되어 발생하는 생성물들을 분석하기 위하여 열역학 평형 계산 코드인 HSC chemistry Ver.9.1.1, (Outotec Research Oy, Finland)를 이용하여 500~6,000K의 온도 범위에서 Gibbs free energy 및 화학평형을 계산하였다.[16]

1-2 메탄 열분해 실험방법

메탄 열분해는 공정 시간이 짧고 분위기 조절이 용이하여 산화물, 질화물, 탄화물 및 붕화물 등을 합성할 수 있는 열플라즈마를 사용하였다. 열플라즈마는 플라즈마의 온도가 10,000 K 이상의 고온으로 빠른 화학반응이 가능하다는 장점을 가지고 있으며, 강한 전장을 발생시켜 가속된 전자들의 연속적인 충돌을 통해 충분한 전하입자를 생성하여 열역학적으로 우세한 화학반응을 가속 시킬 수 있다. 그러나 기존의 단일 토치로 메탄을 분해하는 경우에는, 온도가 높아질수록 점성이 높아지는 기체의 특성 때문에 10,000 K이상의 열플라즈마 중심부로 메탄이 직접 주입되기가 용이하지 않다. 이에 해당 실험은 3개의 직류 열플라즈마 토치를 사용하여 3개의 화염이 한곳으로 합쳐지게 설계하였으며, 화염이 합쳐지는 중심부에 메탄을 주입하여 기존 단일 토치에 비해 메탄이 화염 중심에 더욱 쉽게 주입되어 분해되기 용이한 환경을 조성하였다.

메탄 열분해를 위한 열플라즈마 공정 실험 장치는 그림 4와 같이 개략도로 나타내었다. 메탄 열분해 공정 실험 장치는 3개의 열플라즈마 발생을 위한 각 3개의 직류전원공급 장치와 열플라즈마 토치를 사용하였으며, 반응기(Chamber), 열분해된 분말 및 탄소를 제거하기 위한 Cyclone 필터, 그리고 필터를 통해 배출된 물질의 성분을 분석하는 Gas Chromatography(GC, YOUNG IN, YL 6500N)로 구성되어 있다. 플라즈마 발생 기체는 Ar을 사용하였고, 메탄은 3개의 열플라즈마 화염 중심부로 공급하였다. 모든 기체는 Mass Flow Meter(MFC, MFC Korea, VIC-D200 Series)를 사용하여 주입하였다.

열플라즈마 토치와 반응기에는 냉각수가 흐르는데 이 냉각수들의 온도를 측정하여 공정의 열효율을 추산하였다. 또한 반응기 내부에 K-type 열전대를 삽입하여 공정 내부온도를 측정하였다. 모든 조건에서 열플라즈마 발생 후 공정 내부가 동일 온도에 다달았을 때 메탄을 주입하여 실험의 정확도를 확보하였다.

표 7. 메탄 열분해 실험조건

실험 조건	
방전 전류(A)	100
방전 기체	Ar
방전 유량(L/min)	10, 15
처리 유량(L/min)	10, 15, 20

메탄 열분해 실험조건으로는 표 7에 상세하게 실험조건을 나타내었다. 플라즈마 발생 기체로서 Ar기체를 사용하였는데, 각 토치 당 방전 기체 유량을 10, 15 L/min 두가지 조건을 고려하였고, 방전 전류는 100 A로 고정하였다. 또한 각 플라즈마 방전 기체 유량에서 메탄 처리 유량을 10, 15, 20 L/min으로 주입하여 메탄 유량에 따른 변화를 분석하였다.

대표적으로 분해율, H₂ 및 C₂H₂의 선택도와 같은 지표들이 분해 성능을 분석하기 위해 적용되는데, 해당 지표들을 추산하는 식은 아래와 같다.

- 메탄 분해율

$$\text{Conversion rate}(\%) = \frac{\text{Input CH}_4 \text{ flow rate} - \text{Output CH}_4 \text{ flow rate}}{\text{Input CH}_4 \text{ flow rate}} \times 100 \quad (\text{식 7})$$

- H₂ 선택도

$$\text{H}_2 \text{ Selectivity}(\%) = \frac{\text{Output H}_2 \text{ flow rate}}{2 \times \text{Converted CH}_4 \text{ flow rate}} \times 100 \quad (\text{식 8})$$

- C₂H₂ 선택도

$$\text{C}_2\text{H}_2 \text{ Selectivity}(\%) = \frac{\text{Output C}_2\text{H}_2 \text{ flow rate}}{\text{Converted CH}_4 \text{ flow rate}} \times 100 \quad (\text{식 9})$$

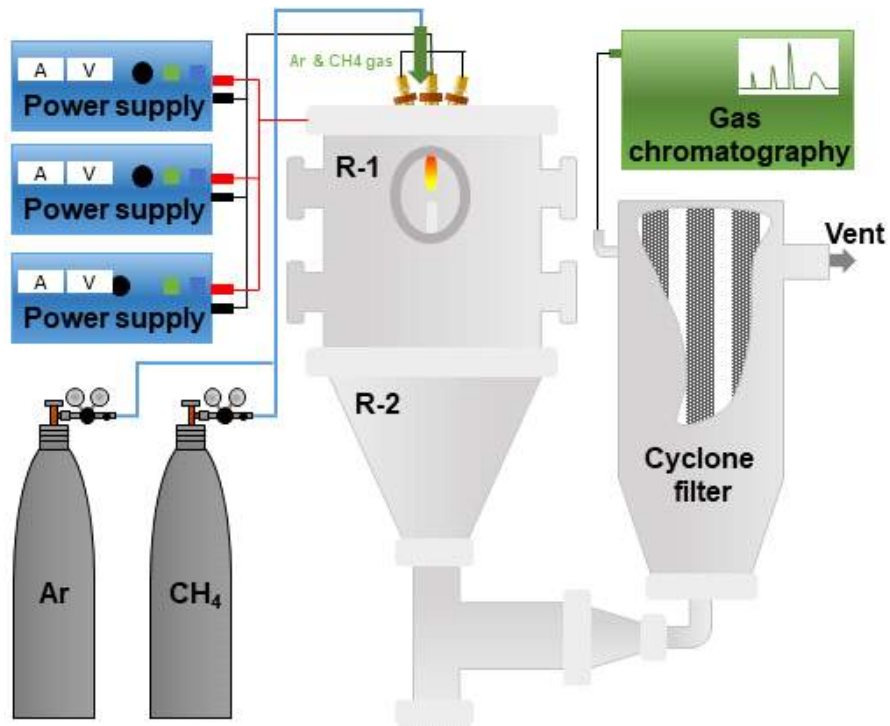


그림 3. 메탄 열분해를 위한 열플라즈마 공정 실험 장치 개략도



그림 4. 삼중 DC 열플라즈마를 활용한 메탄 열분해 시스템

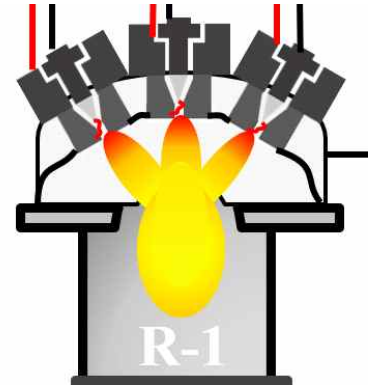
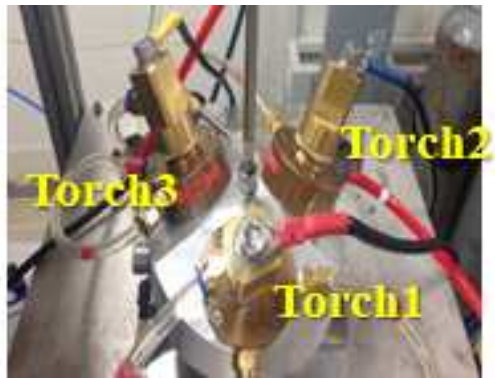


그림 5. 삼중 DC 열플라즈마 토치 및 모식도

2. 실험 결과

2-1 열역학적 해석 결과

그림 6은 500~6,000 K의 온도 범위에서 메탄의 화학평형 결과를 나타낸다. 분해실험 결과, C_2H_2 와 H_2 가 지배적이기에 C_3H_8 , C_2H_6 와 같은 다른 활성종은 현재 계산에서는 배제하였다. 화학평형 결과를 보면 C_2H_2 가 생성되는 온도가 약 2,500~4,500 K인 것을 알 수 있다. 이 결과를 해석해보면 C_2H_2 를 생성하기 위해서는 2,500 K 이상의 충분한 고온이 필요하며, 고온에서 생성된 C_2H_2 가 급격한 냉각 과정을 거치며 부산물로서 나오게 된다. H_2 의 경우 1,000~3,000 K의 온도 범위에서 가장 높은 비율로 존재하는 것을 확인할 수 있다. 현재 연구에서는 분해실험을 통해 생성된 카본의 특성이나 생성 비율은 알지 못하였으나, 일정 비율로 카본이 생성된 것은 확인이 되었다. 화학평형 계산을 통해서도 Graphite 혹은 Amorphous 구조의 카본이 넓은 온도 범위에서 존재하는 것이 확인되었다.

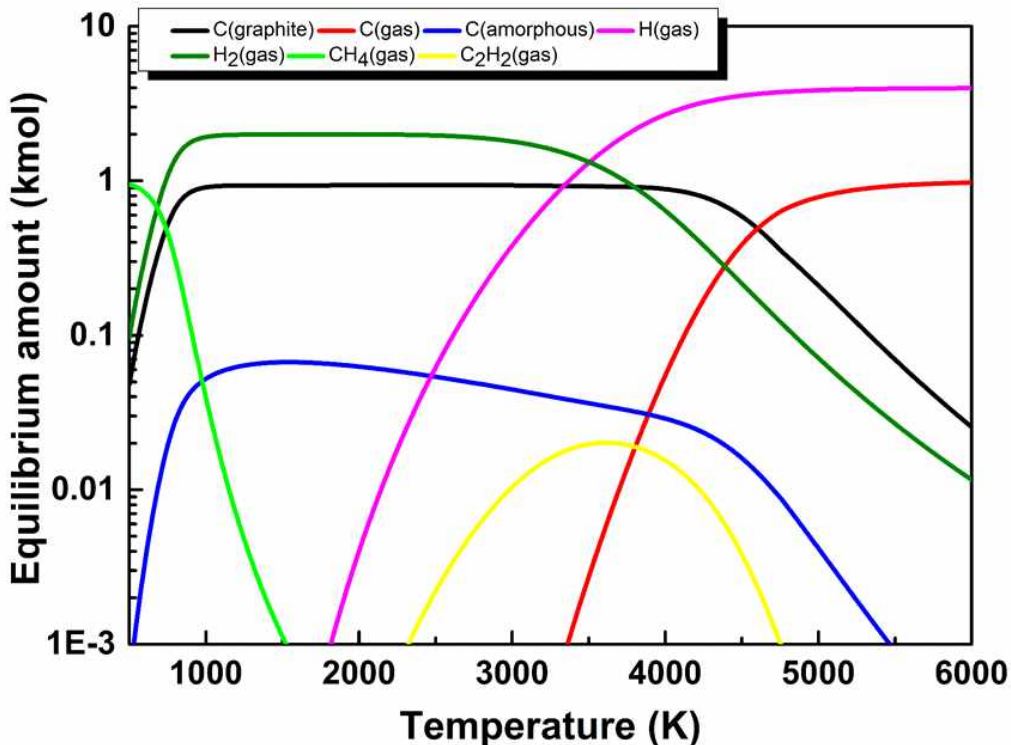


그림 6. 500~6,000 K 온도 범위에서 메탄의 화학평형 결과

2-2 메탄 열분해 실험 결과

2-2-1 Ar 유량에 따른 변화

Ar 유량이 10 L/min에서 15 L/min으로 증가함에 따라 출력은 6.41 kW에서 6.93 kW으로 소폭 증가하였다. 이는 Ar 유량이 증가하여 플라즈마 아크를 노즐 밖으로 밀어내는 유동이 강해져 아크 길이가 길어지기 때문이다. 이러한 출력 증가로 화염 중심에서 25 cm 이격된 지점의 온도가 745 K에서 765 K로 증가하였다. 그러나 화염 중심에서 15 cm 이격된 온도는 약 910 K으로 비슷하였는데, 이러한 현상은 Ar 유량이 증가함에 따라 빨라진 플라즈마 유동이 더 긴 플라즈마 화염이 형성된 것으로 보인다. 그러나 유량이 50%나 증가함에도 불구하고 전체적으로 출력이나 온도는 큰 상승 폭을 보이지 않는 것으로 보아 유량 증가에 따른 내부 온도변화는 미미한 것으로 해석될 수 있다.

플라즈마 토치의 효율의 경우 Ar 유량과는 관계없이 유사하게 약 38%로 측정되었다. 일반적인 직류 열플라즈마 토치의 효율인 60%에 못 미치는 결과인데, 이는 Ar 플라즈마 특성과 높은 방전 전류에 기인한다. Ar의 경우 다른 기체에 비해 방전이 용이하여 플라즈마 아크가 전극 전반에 걸쳐 분포한다. 이러한 아크가 전극으로 열을 전달하고, 냉각수가 열을 가져가며 효율이 저하되게 된다. 또한 플라즈마 토치 내부의 대부분의 열은 Joule열에 의해 발생되는데, 이 Joule열은 방전 전류에 비례한다. 현재 방전 전류는 100 A로 토치 구조와 방전 기체에 비해 높은 전류이며, 이러한 이유로 상대적으로 낮은 토치 효율을 갖게 된다. 이러한 한계점을 극복하기 위해 향후 노즐의 직경, 방전기체 종류 등을 변화가 필요하다.

표 8. Ar 유량에 따른 전압, 출력, 효율, 그리고 반응기 내부온도 변화

Ar 유량		10 L/min	15 L/min
방전전압(V)	V1	21.6	23.0
	V2	20.8	22.3
	V3	21.7	24.0
출력(kW)		6.41	6.93
토치효율(%)		38.5	38.3
반응기 내부온도(K)	중심부 15 cm이격	912	907
	중심부 25 cm이격	745	765

2-2-2 메탄 분해율 결과 분석

그림 7은 Ar 유량별 메탄 처리 유량이 증가함에 따른 분해율을 나타내었다. Ar 유량이 10 L/min에서 15 L/min으로 증가함에 따라 분해율이 25~33% 가량 떨어지는 것을 확인할 수 있다. 이는 체류시간을 통해 설명이 가능하다. 앞서 설명한 것과 같이 Ar 유량 증가에 비해 출력과 온도 상승폭은 매우 미미하다. 그러나 Ar 유량이 증가함에 따라 플라즈마의 속도는 매우 빨라졌다. 따라서 Ar 유량이 증가할수록 고온의 중심부에서 메탄이 체류하는 시간이 줄어들었음을 의미한다. 체류시간의 감소는 메탄이 분해되기 위한 반응시간의 감소를 야기하고 곧 분해율 감소로 이어졌다. 그리고 메탄 처리 유량이 증가할수록 메탄 분해율은 감소하는데, 이는 단위 에너지당 주입된 메탄 양이 증가한 것에 기인한다. 그러나 분해율이 감소하는 것과는 반대로 단위 에너지당 분해된 메탄의 양은 오히려 증가하였으며, 이는 조건별 최적의 처리 용량 선정의 중요성을 보여준다.

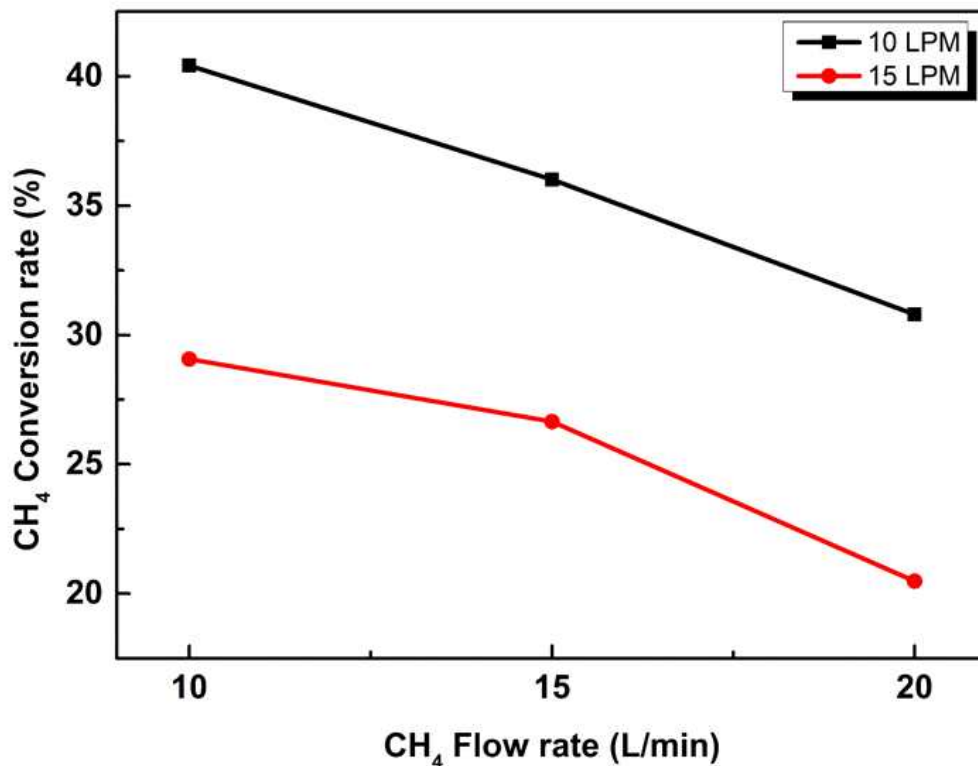


그림 7. Ar 유량별 메탄 처리 용량 증가에 따른 메탄 분해율 변화

2-2-3 H₂, C₂H₂ 선택도 결과 분석

그림 8, 9는 Ar 유량별 메탄 처리 유량이 증가함에 따른 H₂와 C₂H₂ 선택도 변화를 나타내었다. 선택도는 분해율과는 반대로 Ar 유량이 증가함에 따라서 오히려 증가하였다. 이 현상 또한 분해율과 같이 체류시간의 감소로 설명할 수 있다. Ar 유량의 증가에 따른 체류시간 감소는 공정 기체들이 고온에서 빠르게 저온으로 이동하며 급격한 냉각 과정을 거치는 것을 의미한다. 이전에 보고된 연구 결과에 따르면, 메탄의 열분해를 통해 카본이 생성되는 과정은 카본을 위한 전구체로 일컬어지는 PAHs(Polycyclic aromatic hydrocarbons)들이 메탄에서 분해된 활성종(C₂H₂, C₃H₈, C₂H₆, H₂ 등)으로부터 형성이 되고, 이후 이 PAHs들이 서로 물리적 혹은 화학적 결합(coalescence)을 거치는 것으로 확인되었다.[17] 이 과정에서 PAHs는 활성종들이 고온에서 충분한 반응시간을 거쳐 생성된다. 따라서 이전 연구 결과와 현재의 결과들을 미루어보면, Ar 유량의 증가는 플라즈마의 유속을 증가시켜 처리 기체들의 급격한 냉각 과정을 야기하고, PAHs 형성 이전의 활성종인 C₂H₂ 혹은 H₂로의 생성을 더욱 지배적으로 만드는 것을 알 수 있다.

앞선 Ar 유량에 따른 결과를 정리해보면, Ar 유량이 증가할수록 냉각 속도가 증가하고 선택도는 증가한다. 그러나 메탄의 유량이 증가하는 것 또한 냉각 속도의 증가를 야기하지만, Ar 유량 증가와는 반대로 오히려 선택도가 감소하였다. 이 현상은 앞서 설명한 카본 형성 메커니즘을 통해 해석이 가능하다. 카본의 전구체인 PAHs들은 C₂H₂, H₂ 등의 활성종에서 생기는데, 해당 반응에서 활성종의 농도가 높을수록 PAHs로의 반응이 빠르게 일어난다. 메탄 처리 유량이 증가하면 비록 분해율은 떨어지지만 분해된 메탄의 양은 증가하는데, 이는 곧 PAHs가 만들어지기 위한 활성종이 많이 생겨남을 의미한다. 따라서 메탄 처리 유량의 증가에 따른 플라즈마 유속의 증가로 인한 급격한 냉각보다, 더욱 많이 생겨난 활성종들에 의해 PAHs로의 변환 속도가 더 빠르기에 오히려 선택도는 감소하였다.

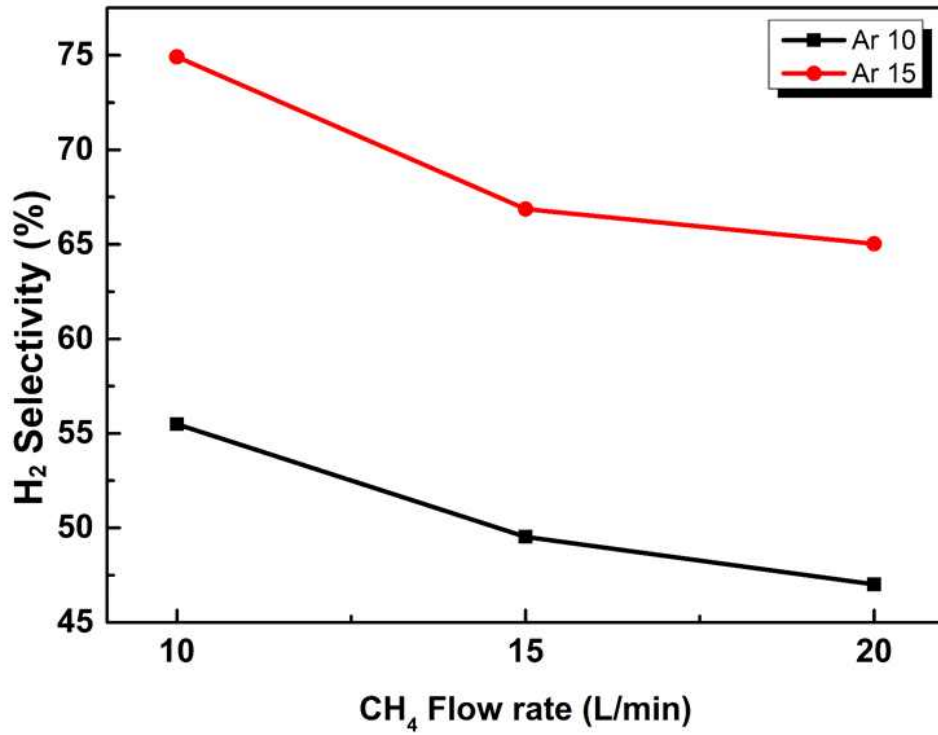


그림 8. Ar 유량별 메탄 처리 용량 증가에 따른 H₂ 선택도 변화

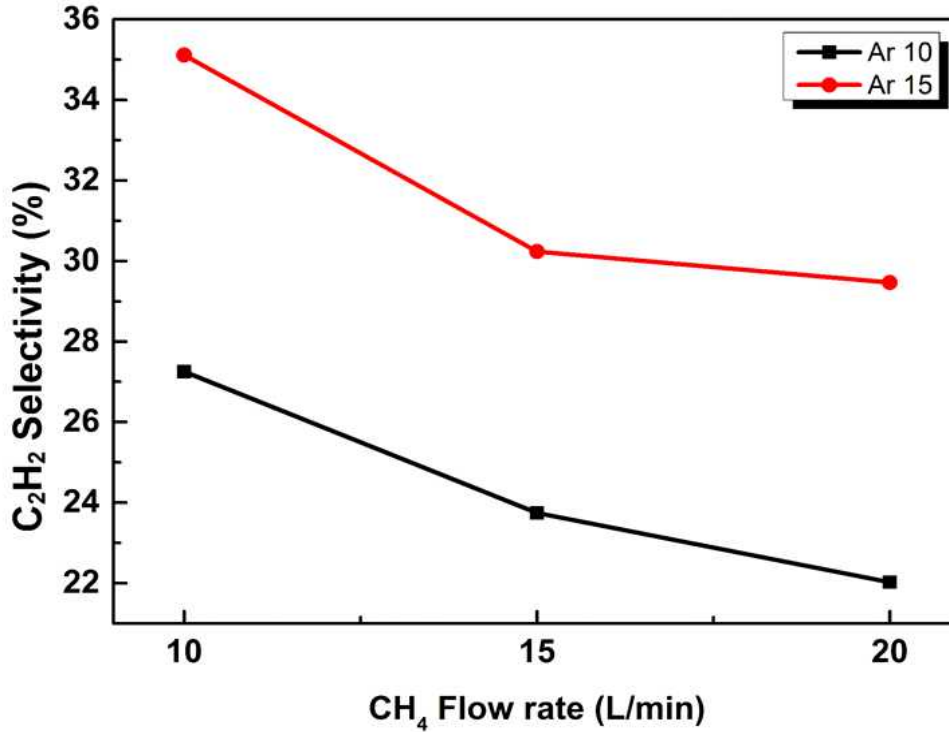


그림 9. Ar 유량별 메탄 처리 용량 증가에 따른 C₂H₂ 선택도 변화

2-2-4 H₂ 생산 효율 분석

그림 10은 Ar 유량별 메탄 처리 유량에 따른 단위 kWh 당 수소 생산량을 나타내었다. Ar 유량이 증가함에 따라 분해율이 감소하였기에, 생산 효율 또한 감소하였다. 반면, 메탄 처리 유량이 증가함에 따라서는 생산 효율이 증가하였는데, 이는 단위 에너지 당 분해되는 메탄의 양이 증가하였기 때문이다. 그러나 Ar 유량 10 L/min 기준으로 메탄 처리 유량이 10 L/min에서 15 L/min으로 증가할 때는 생산량이 20% 증가하였지만 15 L/min에서 20 L/min으로 증가할 때는 증가량이 3.8%로 증가 폭이 줄어들었다. 이는 처리 유량의 증가가 에너지 효율을 증가시키긴 하나 특정 지점에서 수렴할 것을 의미한다.

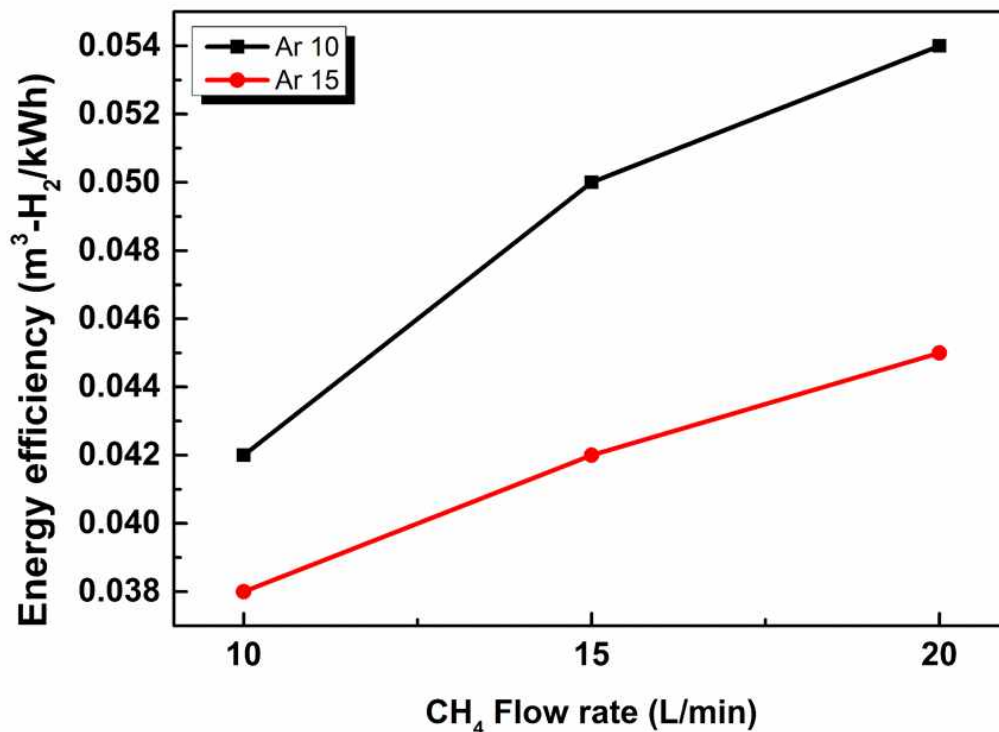


그림 10. Ar 유량별 메탄 처리 용량 증가에 따른 에너지 효율 변화

그림 11은 Ar 유량별 메탄 처리 유량에 따른 수소 1 kg 당 생산단가를 원화 기준으로 나타내었다. 생산단가 산출 시 전기 값은 100 원/kWh, 메탄 단가는 800 원/kWh로 고려하였다. 생산단가는 Ar 유량이 증가할수록 비싸졌는데, 이는 Ar

유량이 증가할수록 분해율, 에너지 효율 등이 저하된 것에 기인한다. 또한 메탄 처리 유량이 증가할수록 에너지 당 수소생산량이 증가함에도 불구하고 가격은 증가하였다. 이는 주입된 메탄 양이 증가하였기 때문인데, Ar 유량 10 L/min에서 메탄 유량이 10 L/min에서 15 L/min으로 증가할 때는 생산단가의 큰 상승이 없다. 이를 해석해보면, 메탄 처리 유량이 증가하면 생산원가가 증가하는데 이를 보완할 만큼 높은 생산물이 달성되어야 함을 의미한다.

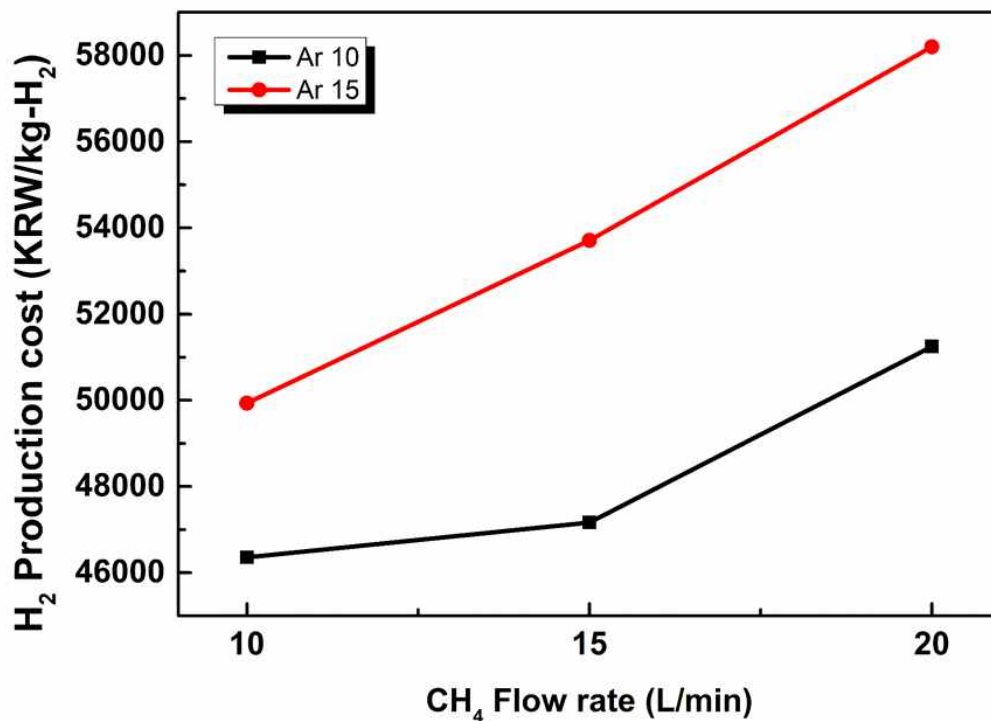


그림 11. Ar 유량별 메탄 처리 유량 증가에 따른 수소생산 가격 변화

IV. 결론

본 논문은 다가오는 수소경제를 대비한 현재까지의 수소생산 기술 동향을 조사하였으며. 온실가스 중 하나인 이산화탄소의 양을 줄일 수 있고, 가장 경제적인 열플라즈마를 이용한 메탄 열분해를 통해 기초적인 수소생산 실험을 진행하였다.

수소 생산기술은 화석연료를 이용하여 수소를 제조하는 방법, 자연에너지(물)을 이용하여 수소를 제조하는 방법 등이 있다. 현재 수소생산 중 약 99%가 화석연료를 이용하고 있으며 그 중 약 76.5%가 천연가스 개질, 23.5%는 석탄가스화 방식이다. 나머지 1%정도가 수전해 방식 등으로 생산되는데, 해당 방식은 가장 친환경적이지만, 수소 제조과정에서 소모되는 높은 전력 단가 때문에 경제성이 떨어진다는 측면에서 많은 보완점을 가지고 있다. 이에 대부분의 수소는 천연가스의 개질을 통해 생산하는데, 현재 가장 많이 사용하는 방식은 수증기 개질법이다. 하지만 수증기 개질법은 이산화탄소의 방출로 인한 지구온난화 악화로 이산화탄소를 포집할 수 있는 친환경적인 수소생산 기술 개발이 필요하다.

이에 대안으로 논의되는 방법이 메탄의 열분해이다. 해당 방식은 메탄을 고온에서 열분해하여 수소를 생산하는 방식이며, 부산물로는 고체 탄소만을 배출하여 친환경적이다. 하지만 고온(850~1,700 ℃)의 환경에서 반응한다는 이슈로 상용화가 힘들었지만, 단순한 공정으로 다른 공정에 비하여 따로 분리 과정이 필요 없으며, 생성 과정에서 발생하는 고체 탄소인 Carbon Black의 품질이 고품질이라는 장점이 있다. 품질에 따라 Carbon Black의 가격은 \$300~\$4000/ton으로 차이가 크다. 메탄의 분해반응을 통한 수소를 생산하는 공정 중 가장 경제적인 수증기 개질 공정에서도 CO₂를 80~95% 제거하면 그에 따른 제거 비용 포함으로 수소생산 비용이 25~30% 증가한다. 따라서 CO₂ 배출에 대한 비용을 경제성 평가에 포함한다면 고온 열분해 공정은 경제적인 측면에서도 주목받을 만한 공정이라 할 수 있다.

따라서 본 연구에서는 열플라즈마를 이용하여 메탄 열분해에 대한 기초실험을 진행하였다. 열플라즈마는 다른 열원에 비해 10,000 K에 다르는 매우 고온의 화염과 많은 활성종이 존재하여 메탄 분해에 매우 용이한 환경을 조성할 수 있다. 실험은 3개의 직류 열플라즈마 토치를 사용하여 3개의 화염이 한곳으로 합쳐지게 설계하였으며, 플라즈마 발생 기체는 Ar을 사용하였고, 메탄은 3개의 플라즈마 화염 중심부로 공급하였다. 실험 조건으로는 방전기체 유량을 10, 15 L/min 두가지 조건을 고려하였고, 플라즈마 방전기체 유량에서 메탄 처리 유량을 10, 15, 20 L/min으로 주입하여 메탄 유량에 따른 변화를 분석하였다. 실험을 통해 분해된 메탄의 분해율, 생성된 H₂, C₂H₂의 선택도를 측정하여 각 실험 조건별 최적 분해 조건과 열플라즈마 내에서 메탄의 분해 메커니즘을 분석하였다.

Ar 유량이 10 L/min에서 15 L/min으로 증가함에 따라 출력은 6.41 kW에서 6.93 kW으로, 온도는 745 K에서 765 K로 소폭 증가하였지만, 유량이 50%나 증가함에도 불구하고 전체적으로 출력이나 온도는 큰 상승폭을 보이지 않는 것으로 보아 유량 증가에 따른 내부 온도변화는 미미한 것으로 해석할 수 있었다.

분해율의 경우에는 Ar 유량이 10 L/min에서 15 L/min으로 증가함에 따라 25~33% 가량 떨어진 것을 확인하였다. 이는 유량의 증가로 플라즈마의 속도가 증가하여 메탄의 체류시간이 줄어 반응시간 또한 감소하기 때문이다. 반면 H₂, C₂H₂의 선택도는 증가하였는데, 이는 고온에서 메탄이 분해되며 생성된 H₂, C₂H₂ 등의 활성종이 급격한 냉각과정을 거치며 안정화되기 때문이다. 따라서 냉각률이 높을수록 H₂, C₂H₂의 선택도가 증가하는 것을 알 수 있다.

반면 메탄 유량이 증가할수록 냉각 속도가 증가함에도 불구하고 선택도는 감소하였다. 이는 메탄 처리 유량의 증가에 따라 분해된 메탄이 증가하고 이에 H₂, C₂H₂와 같은 활성종의 양이 증가하게 되는데, 이 활성종이 서로 결합하여 PAHs로의 변환 속도가 증가하기 때문이다. 이에 H₂, C₂H₂의 활성종이 부산물로서 나오지 않게 된다. 즉 메탄이 많아지면서 카본으로 변환되는 반응이 더 많이 일어나고 있다고 해석된다. 해당 해석의 이해를 위한 도식은 아래 그림 12과 같다.

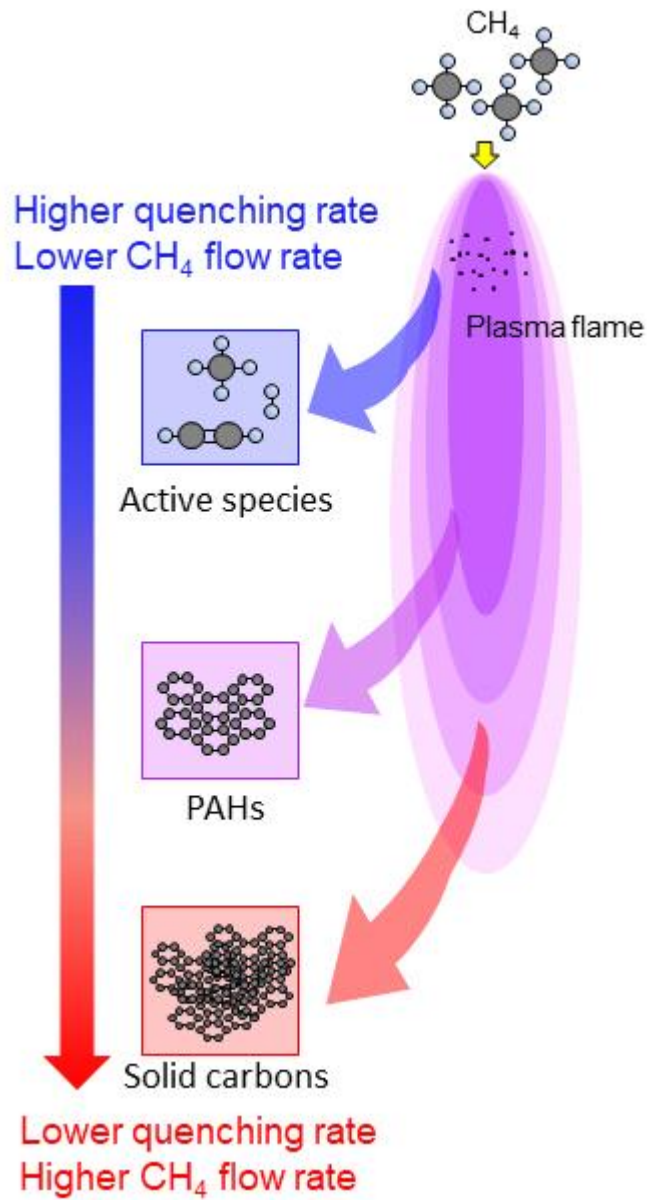


그림 12. 열플라즈마를 이용한 메탄 분해에서 활성종 및 고체 탄소 생성 도식

참 고 문 헌

- [1] 김지동, “수소에너지 제조기술 동향”, 한국과학기술정보연구원, 2004.
- [2] 신성장동력산업정보기술연구회, “국내외 에너지 전환 전략과 그린뉴딜 시장 분석(1): 시장총람”, (주)산업경제리서치, 2021.
- [3] 조용성, “세계 에너지시장 인사이트 제20-13호”, 에너지경제연구원, 2020.
- [4] IRS Global, “수소경제 실현을 위한, 수소·연료전지 관련 핵심기술 개발동향 과 시장·사업화 전망”, IRS Grobal, 2021.
- [5] 김신희, “수소 생산기술 동향 및 시장 선점을 위한 기술 개발 전략”, KDB미래전략연구소 산업기술리서치센터, 2020.
- [6] 엘캠텍, “엘캠텍 그린수소 기술소개”, 엘캠텍, 2020.
- [7] ESG연구소 X EV/모빌리티팀, “ESG 시대, 에너지 대전환”, 2020.
- [8] 손영준, “신재생에너지의 현재와 미래”, 한국에너지기술연구원, 2020.
- [9] 송영훈, “플라즈마를 활용한 dry reforming”, 2013.
- [10] 박영철, “천연가스를 이용한 수소 제조 기술 현황”, 2005.
- [11] 장훈, “천연가스 열분해법에 의한 수소 및 탄소 제조”, 2004.
- [12] 홍지수, “메탄의 열-촉매 분해에 의한 수소 및 탄소 제조 기술 동향”, 2020.
- [13] Angel Martinez-Roodriguez, “Comparative Analysis of Energy and Exergy Performance of Hydrogen Production Methods”, Energy Engineering Department, ETSII-UPM, 2020.
- [14] Abánades, “Thermal cracking of methane into Hydrogen for a CO₂-free utilizationo natural gas”, Int. J. Hydrogen Energy, 2013.
- [15] 윤영호, “천연가스 열분해에 의한 수소 생산: 열역학적 해석”, 2002.
- [16] 오정환, “물 분해 나노촉매의 열플라즈마 합성 및 전기화학적 특성 분석”, 2021.
- [17] Hai Wang, Formation of nascent soot and other condensed-phase materials in flames, Proceedings of the Combustion Institute, 2011.