



50 Nm³/h급 바이오가스 직접 이용 수소 생산 공정 최적화

†홍기훈 · 이동규 · 김형래 · 황상연 · 송형운 · 안성준* · 황성원**

고등기술연구원 수소에너지솔루션센터, *인하대학교 화학공학과 학생연구원,
**인하대학교 화학공학과 교수

(2024년 2월 29일 접수, 2024년 3월 14일 수정, 2024년 3월 15일 채택)

Optimization of Hydrogen Production Process using 50 Nm³/h Biogas

†Gi Hoon Hong · DongKyu Lee · Hyeong Rae Kim · SangYeon Hwang
HyoungWoon Song · SungJun Ahn* · SungWon Hwang*

*Hydrogen Energy Solution Center, Institute for Advanced Engineering, 175-28, Goan-ro
51beon-gil, Baegam-myeon, Yongin-si, Gyeonggi-do, Republic of Korea*

**Department of Chemistry and Chemical Engineering Education and Research Center for
Smart Energy and Materials, Inha University, South Korea*

(Received February 29, 2024; Revised March 14, 2024; Accepted March 15, 2024)

요약

본 연구에서는 유기성 폐기물로부터 생산되는 바이오가스를 이산화탄소 제거 없이 직접 이용하여 바이오가스 전처리 및 정제 공정 비용을 절감하여 수소를 생산하는 공정의 모델을 구축하고 열교환망 최적화를 통해 공정비용 최소화, 수소 생산량 및 최종 배가스 온도 최대화를 목표로 공정 모사를 진행하였다. 공정 최적화 결과 열교환기 개수 제한조건을 충족하면서 최종 배가스 온도를 최대화하는 공정모델이 가장 효율적임을 확인하였다. 본 연구의 결과는 바이오가스 직접 이용 수소 생산 공정의 상용개념설계에 활용되어 바이오가스의 청정수소 에너지 전환 기술 확대에 기여 가능할 것으로 판단된다.

Abstract - This study presents a novel approach to hydrogen production by biogas from organic waste without CO₂ removal. A process model was developed to reduce the costs associated with biogas pretreatment and purification processes. Through optimization of heat exchange networks, the simulation aimed to minimize process costs, maximizing hydrogen production and flue gas temperature. The results reveal that the most efficient process model maximizes the flue gas temperature while following the constraint of the number of heat exchangers. These findings hold promise for contributing to the expansion of “Biogas-to-clean hydrogen” energy conversion technology.

Key words : biogas, hydrogen production, heat exchange network, process optimization

I. 서론

온실가스 저감 및 지속가능한 에너지 수요 급증에 따른 국내를 포함한 세계적인 수소 생산·저장·활용

기술이 크게 관심 받고 있으며, 특히 탄소중립적 수소 생산 기술 연구가 활발히 진행되고 있다. 미국, 유럽, 중국 및 일본에서는 수전해 및 열화학적 전환 등 다양한 방식을 통해 수소를 생산하는 과정에서 발생하는 이산화탄소 양에 따라 청정수소로 인증하여 관리하고 있다[1].

†Corresponding author:run1600@iae.re.kr

Copyright © 2024 by The Korean Institute of Gas

열화학적 전환 수소 생산 방식 중 바이오가스 기반의 수소 생산 방식은 탄소중립적 에너지인 유기성폐기물 기인 바이오가스를 원료로 활용함으로써 청정 수소에 준하는 방식이다. 바이오가스는 유기성 폐기물 원료에 따라 메탄이 53-70%, 이산화탄소가 30-47% 범위로 조성을 갖는다[2]. 현재 상업운전되는 온사이트 방식의 바이오가스 기반 제조식 수소충전소는 개질 공정 배관과 장치의 경제적인 효율 향상을 위해 바이오가스에서 이산화탄소를 제거하는 전처리 및 정제 공정을 통해 바이오메탄으로 고질화하여 개질 공정에 공급한다. 홍기훈 등은 충주음식물바이오에너지센터로부터 생산되는 바이오메탄을 활용하여 500 kg/d급 수소를 생산·저장·충전하는 온사이트 방식의 제조식 수소충전소의 공정모형을 구축하고 경제성분석을 진행하였다[3].

바이오가스를 바이오메탄으로 고질화하는 전처리 및 정제 공정은 불순물을 제거하는데 에너지가 투입되고 공정의 단계가 복잡해지는 요인이 되므로 고질화 과정 없이 바이오가스를 직접 이용하여 수소를 생산하게 되면 공정의 경제성 및 효율 향상을 기대할 수 있다. 김현우 등은 창원시 덕동 하수처리장 바이오가스를 이용하여 수소를 생산하는 공정 모델 최적화를 통해 기술경제성 분석을 진행하였고, CO₂ 포집공정이 동반되어야 경제성이 확보된다는 결론을 도출하였다[4]. 하지만 수소 정제공정인 PSA(Pressure swing adsorption)에서 재순환 공정 없이 고순도 수소를 생산하여 수소 회수율이 75%로 나머지는 버너에서 연소

에 활용되어 CO₂ 배출권을 통해 경제성을 확보하는 시나리오만 가능하다.

본 연구에서는 50 Nm³/h급 바이오가스를 직접 이용하여 VPSA(Vacuum pressure swing adsorption)를 포함, 수소 95% 이상 회수가 가능한 공정을 구성하고, 경제성 향상 및 상용화를 위해 공정비용 최소화, 수소 생산량과 열 활용 최대화를 공정 열교환망 최적화 방법 3가지 case를 통해 최적 모델을 도출하고자 하였다.

II. 공정 모델링

2.1. 바이오가스 직접 이용 고순도 수소 생산

유기성폐기물에 기인한 바이오가스를 직접 이용하여 고순도 수소를 생산하는 시스템의 구성은 다음과 같다(Fig. 1).

바이오가스 직접 이용 고순도 수소 생산 공정은 아래와 같이 구성된다.

- 유기성폐자원 바이오가스화 장치
- 바이오가스 전처리 장치
- 바이오가스 저장조 및 분배 장치
- 바이오가스 개질 및 수성가스전이 장치
- 수소 정제 장치
- 바이오가스 및 오프가스 버너

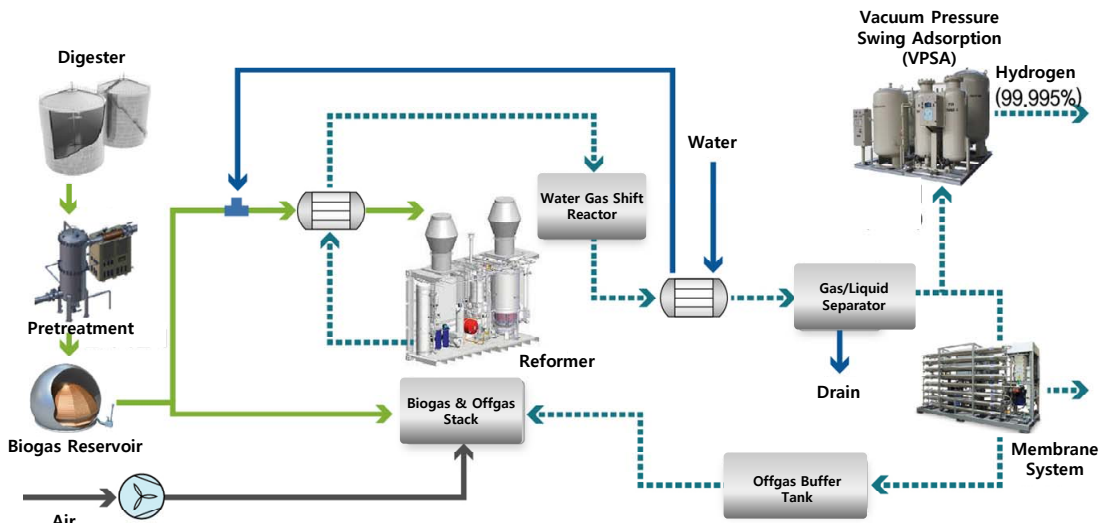


Fig. 1. Hydrogen production system using biogas

음식물쓰레기 및 하수슬러지 등 유기성 폐자원을 혐기소화를 통해 바이오가스를 생산하고, 이때 바이오가스 조성은 메탄 65%, 이산화탄소 35%로 배출된다. 생산된 바이오가스에는 미량의 황 성분이 존재하여 수소 생산 공정에서 촉매독으로 작용하므로 이를 제거하는 탈황탑 등 전처리 공정이 필요하다. 불순물이 정제된 바이오가스는 저장조에 포집되어 수소 생산 공정에 공급되며, 바이오가스 개질장치와 버너로 분배되고 버너로 공급된 바이오가스는 연소되어 공정의 열원 공급에 사용된다.

분배된 바이오가스는 바이오가스 개질장치에서 800 °C의 온도로 반응하여 합성가스로 전환되며, 합성가스는 고온 및 저온 수성가스전이반응(WGS, Water gas shift reaction)을 통해 수소 비율을 높인다. 분배된 바이오가스는 바이오가스 개질장치에서 800 °C의 온도로 반응하여 합성가스로 전환되며, 합성가스는 고온 및 저온 수성가스전이반응(WGS, Water gas shift reaction)을 통해 수소 비율을 높인다. 그 후 수분과 이산화탄소 등을 분리하기 위해 수소 정제 장치(VPSA, Vacuum pressure swing adsorption)를 거쳐 고순도(99.995%) 수소를 생산한다. 정제된 수소 흐름 외 분리된 불순물은 버너로 공급되어 연소된다.

2.2. 공정 시뮬레이션 틀

본 연구에서는 바이오가스 직접이용 고순도 수소 생산 공정의 모델 초안을 상용 공정 시뮬레이션 툴인 Unisim Design R480을 통해 구축하고, 열교환망의 편차 분석 및 최적화는 Aspen HYSYS V12.1과 AEA (Aspen Energy Analyzer)를 사용하였다.

아울러 각 열교환망의 capital cost는 AEA에서 제공하는 capital cost index를 사용하였으며 열교환면적, 설계압력 factor, 열교환기 factor 및 설치 factor 등을 적용하여 capital cost를 산출하였다[5-8].

$$Capital\ cost = a + b \times A^c \quad (1)$$

Operating cost에 속하는 냉매와 냉각수는 열량 당 가격으로 일정한 상수를 적용한 후 1,000시간 운전을 기준으로 계산하였다.

$$Refrigerant\ cost\ [Cost/kJ] = 2.739e-006$$

$$Cooling\ water\ [Cost/kJ] = 2.125e-007$$

열교환망 총 비용은 아래 식(2)로 도출된다.

$$Total\ cost\ index = \frac{Capital\ cost + Operating\ cost \times 1,000\ h}{\quad} \quad (2)$$

2.3. 공정 모사 경계조건 및 최적화 가정

바이오가스 직접 이용 고순도 수소 생산 공정의 모사 경계는 50 Nm³/h 바이오가스 공급부터 고순도 수소 생산 정제 장치와 버너까지로 범위를 정하여 모델링을 진행하였고, 공정 최적화는 아래 나열한 가정하에서 진행하였다.

- 버너 연소를 위한 공기 유량은 버너에 유입되는 바이오가스와 수소 정제 후단 가스의 총 유량에 해당하는 이론산소량에 20% 과잉 산소를 추가하여 적용
- 버너로 공급되는 공기와 바이오메탄 온도는 각각 400 °C, 250 °C로 열교환망을 통해 예열
- 수소 정제 장치의 VPSA와 Membrane 공정은 단순화하여 Splitter로 모사하였고, 정제된 고순도 수소 순도와 수율은 각각 99.995%, 95%로 가정

Base case 공정모델을 기준으로 case 별 목표값을 달성하기 위해 열교환망 최적화 case study를 진행하였고, 최적화 case가 과도하게 생성되는 것을 방지하기 위해 열교환망 설계 기준을 아래와 같이 설정하였다.

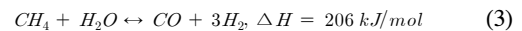
- 열교환기 형태 shell & tube type 적용
- 열교환기 설계 시 ΔT_{min} = 10 °C 적용
- 공정모델 열교환기 구성 최대 10개

2.4. 개질 및 WGS 반응 모델

바이오가스 개질반응과 고온 및 저온수성가스전이반응은 아래 나열한 기존 문헌의 반응속도식을 적용하여 구현하였다[a-c].

1) 바이오가스 개질반응(SMR)[9]

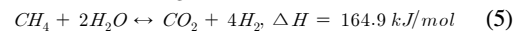
- Steam-methane reforming(r_I)



- Water gas shift reaction(r_{II})



- Direct reforming(r_{III})



- Reaction Summary

$$r_I = \frac{k_I}{P_{H_2O}} \left(P_{CH_4} \cdot P_{H_2O} - \frac{P_{H_2}^3 P_{CO}}{K_I} \right) / (DEN)^2 \quad (6)$$

$$r_{II} = \frac{k_{II}}{P_{H_2}} \left(P_{CO} \cdot P_{H_2O} - \frac{P_{H_2} P_{CO_2}}{K_{II}} \right) / (DEN)^2 \quad (7)$$

$$r_{III} = \frac{k_{III}}{P_{H_2O}^2} \left(P_{CH_4} \cdot P_{H_2O}^2 - \frac{P_{H_2}^4 P_{CO_2}}{K_{III}} \right) / (DEN)^2 \quad (8)$$

$$DEN = 1 + K_{CO} \cdot P_{CO} + K_{H_2} \cdot P_{H_2} + K_{CH_4} \cdot P_{CH_4} + K_{H_2O} \cdot P_{H_2O} / P_{H_2} \quad (9)$$

$$k_i = k_{0,i} * e^{\frac{E_{0,i}}{RT}}, i = I, II, III \quad (10)$$

$$K_j = K_{0,j} * e^{\frac{-\Delta H_j}{RT}}, j = CO, H_2, CH_4 \text{ and } H_2O \quad (11)$$

2) 수성가스전이반응(WGS)

수성가스전이반응은 운전온도에 따라 고온수성가스전이반응(High temperature WGS)과 저온수성가스전이반응(Low temperature WGS)으로 아래의 kinetic 모델을 적용하였다.

(1) High temperature water gas shift reaction[10]

$$\ln(K_{HTS}) = \frac{5693.5}{T} + 1.077 \ln T + 5.44 \times 10^{-4} T - 1.125 \times 10^{-7} T^2 - \frac{49170}{T^2} - 13.148 \quad (12)$$

(2) Low temperature water gas shift reaction[11]

$$\ln(K_{LTS}) = \frac{2180.6}{T} + 0.0003855 T - 2.4198 \quad (13)$$

2.5. 공정 Base Case 모델

공정 최적화 결과의 정량화를 위해 바이오가스 직접 이용 고순도 수소 생산 공정의 base case 모델을 Fig. 2와 같이 구축하였다.

Base case의 열교환망 구성은 다음과 같다.

- 공정 중 제일 높은 온도를 가지는 흐름인 버너 배

가스를 활용하여 가장 많은 반응 열원을 요구하는 바이오가스 개질 장치에 공급하고 반응 원료인 바이오가스와 수증기 흐름 온도를 올린다. 아울러 버너의 급격한 온도 변화에 의한 장치 손상을 방지하기 위해 버너에 공급되는 바이오가스, 공기와 수소 정제 장치 오프가스 흐름과 열교환 된다. · 반응 장치 중 개질 장치의 출구 흐름은 반응 원료인 바이오가스 흐름과 열교환 후 350 °C로 수성가스전이반응으로 유입된다. · 수성가스전이반응 중 발생하는 열원을 물과 공기 흐름의 기화와 초기 온도 상승에 활용하고, 공정 후단 저온 장치를 위해 냉각기를 구성하여 온도를 제어하도록 하였다.

바이오가스의 흐름을 개질 장치와 버너로 0.692:0.308 비율로 공급하였을 때 수소 생산량은 약 7.5 kg/h로 도출되었다. 이를 기준으로 Base case 공정모델 열교환망 비용 최소화, 수소 생산량 최대화와 공정 열 활용 최대화를 목표로 설정하여 세 가지 case의 최적화를 진행하였다.

III. 공정 최적화

3.1. Case I: 공정 열교환망 비용 최적화

첫 번째 case에서는 base case 공정모델의 공정 비용을 최소화하기 위하여 열교환망 최적화를 진행하였다. Base case 공정모델의 열교환망 grid diagram과 바이오가스 분배 및 열교환망 정보를 Fig. 3과 Table 1에 나타내었다.

Base case 공정모델의 열교환망 결과를 기반으로 열교환 및 회수 효율을 향상하기 위해 가장 높은 온도의 열흐름인 버너 배가스를 3갈래로 나누어 반응원료를 열교환 하는 형태로 최적화하였다(Fig. 4-5).

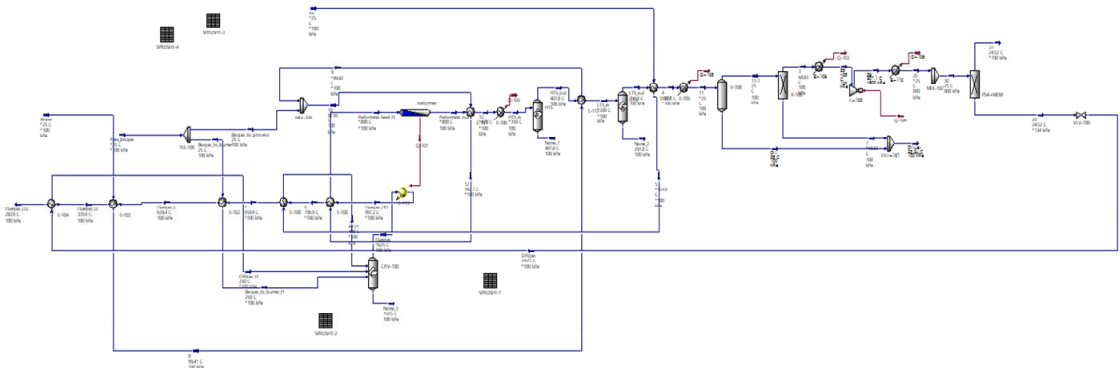


Fig. 2. Process diagram of base case model of hydrogen production process using biogas

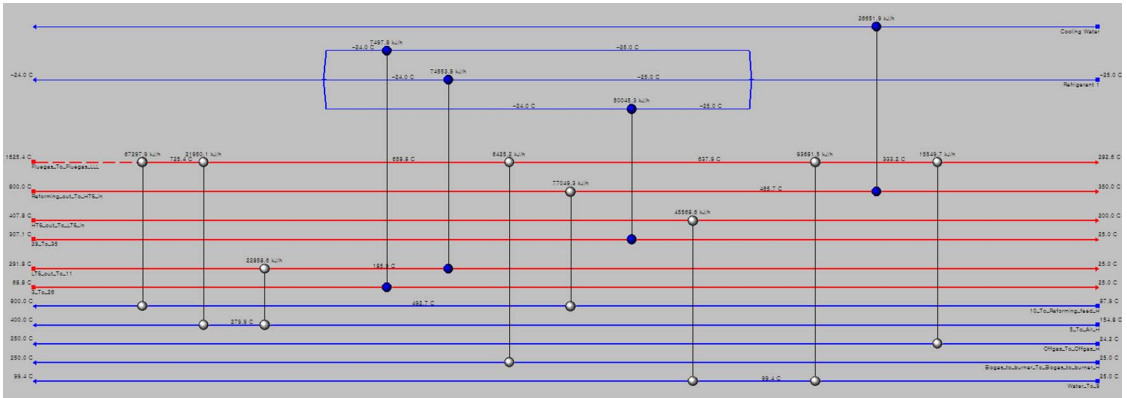


Fig. 3. Heat exchange network grid diagram of base case model

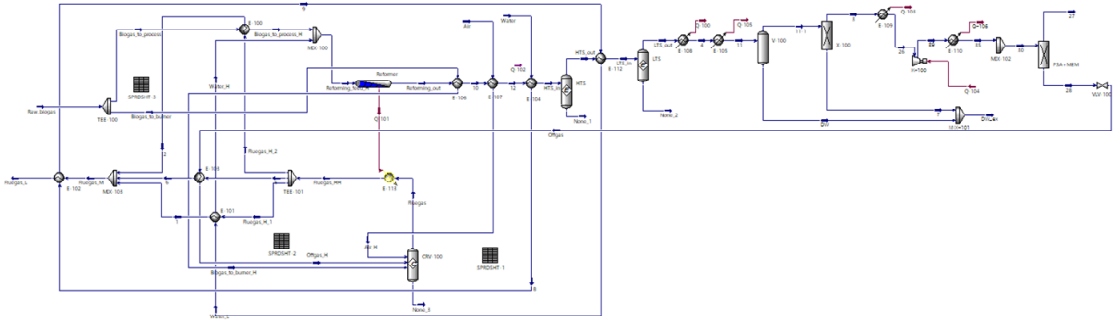


Fig. 4. Process diagram of optimized heat exchange network of base case model of hydrogen production process using biogas

Table 1. Results of base case model

Results	Base case
Total flowrate of biogas [Nm ³ /h]	50
Flowrate to biogas reformer [Nm ³ /h]	34.6
Flowrate to burner [Nm ³ /h]	15.4
Hydrogen production rate [kg/h]	7.5
Number of heat exchanger [ea]	10
Heat exchange Area [m ²]	143
Cost of heat exchange network [\$]	171,541
Temperature of Flue gas [°C]	282.6

Table 2. Results of optimized base case model

Results	Optimized base case
Total flowrate of biogas [Nm ³ /h]	50
Flowrate to biogas reformer [Nm ³ /h]	34.6
Flowrate to burner [Nm ³ /h]	15.4
Hydrogen production rate [kg/h]	7.5
Number of heat exchanger [ea]	10
Heat exchange Area [m ²]	58.42
Cost of heat exchange network [\$]	133,145
Temperature of Flue gas [°C]	295.6

최적화 결과 열교환 면적이 base case 대비 40.85% 수준으로 감소하는 것으로 보였고 열교환망 공정비용 또한 77.60% 수준으로 절감되었다. 최종 배가스 온

도도 소폭 상승함을 보여 열교환 효율이 크게 향상되었음을 확인하였다(Table 2).

3.2. Case II: 수소 생산량 최대화

두 번째 case에서는 동일유량의 바이오가스로 수소 생산량을 최대화하기 위해 바이오가스 분배 비율 변화와 연계하여 열교환망 최적화를 진행하였다.

바이오가스 분배 비율이 0.74:0.26으로 개질 공정과 버너에 나누어 공급되었을 때 Fig. 6과 같이 열교환망을 구성되어 수소 생산량이 8.02 kg/h로 제일 많이 생산되는 것을 확인하였다. 하지만 열교환기의 개수가 14개 구성되고 열교환 흐름 branch가 과도하게 생성되어 현실적이지 않은 것으로 판단됨.

따라서 열교환기 개수를 10개로 제한하여 이를 충족하는 최대 수소 생산량을 위한 바이오가스 분배 비율을 도출하여 개선된 열교환망을 다시 모사하였다 (Fig. 7-8).

개선된 열교환망이 적용된 수소 생산량 최대화 모

델의 모사결과를 Table 3에 나열하였다. 열교환망 10개 제한을 적용한 조건에서 최대 수소 생산량은 7.804 kg/h로 도출되었고, 제한조건 미적용에 비해 열교환망 비용 대비 수소 생산량이 68.87% 수준으로 절감되는 것을 확인하였다.

3.3. Case III: 공정 배출 온도 최대화

마지막 세 번째 case에서는 base case 모델에서 공정 밖으로 배출되는 최종 배가스 온도를 최대화 하는 것으로 목표로 열교환망 최적화를 진행하였다.

최종 배가스 온도 최대화 열교환망 구성 결과 base case 대비 최종 배가스 온도가 282.6 °C에서 399.7 °C로 1.41배 상승하였고, 열교환망 가격도 81.27% 수준으로 절감되는 것을 확인하였다.

Table 3. Results of maximized hydrogen production and modified maximum hydrogen production model

Results	Maximized model	Modified model
Total flowrate of biogas [Nm ³ /h]	50	50
Flowrate to biogas reformer [Nm ³ /h]	37	36
Flowrate to burner [Nm ³ /h]	13	14
Hydrogen production rate [kg/h]	8.02	7.804
Number of heat exchanger [ea]	14	10
Heat exchange Area [m ²]	145.3	88.13
Cost of heat exchange network [\$]	221,646	148,546
Temperature of Flue gas [°C]	100	146.6

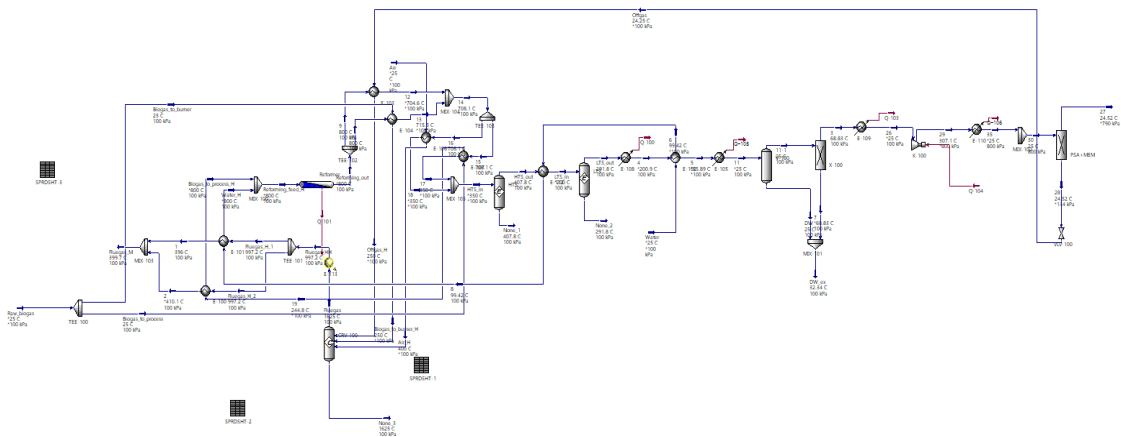


Fig. 8. Process diagram of maximized flue gas temperature model of hydrogen production process using biogas

50 Nm³/h급 바이오가스 직접 이용 수소 생산 공정 최적화

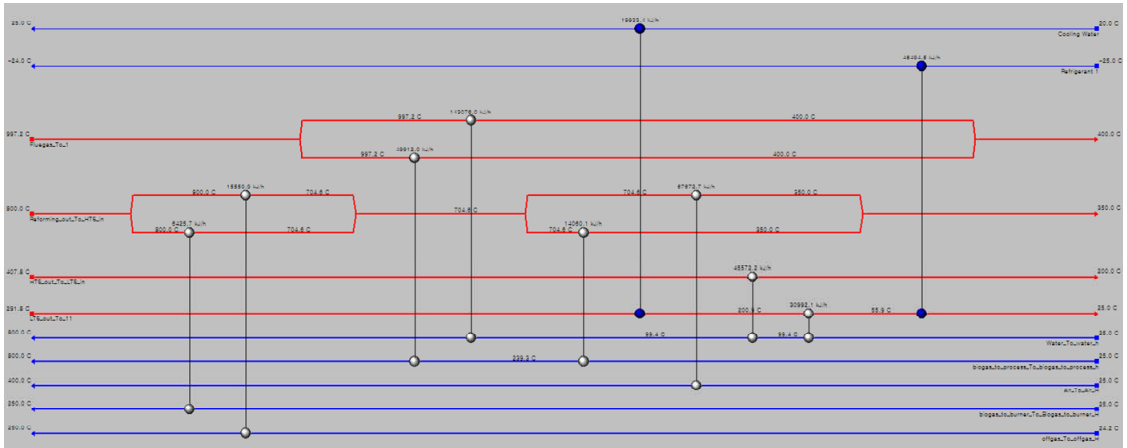


Fig. 9. Heat exchange network grid diagram of maximized flue gas temperature model

Table 3. Results of maximized flue gas temperature model

Results	maximized flue gas temperature
Total flowrate of biogas [Nm ³ /h]	50
Flowrate to biogas reformer [Nm ³ /h]	34.6
Flowrate to burner [Nm ³ /h]	15.4
Hydrogen production rate [kg/h]	7.5
Number of heat exchanger [ea]	10
Heat exchange Area [m ²]	67.83
Cost of heat exchange network [\$]	139,420
Temperature of Flue gas [°C]	399.7

3.4. 바이오가스 직접 이용 수소 생산 공정 최적화

Case II의 수소 생산량 최대화 모델의 경우 case I에 비해 수소 생산량은 많지만 수소 생산량 대비 열교환망 비용 지표가 약 1.07배 높아 경제성 측면에서 불리하다. 아울러 최종 배가스 온도도 약 150 °C 정도 낮으므로 case II와 case I을 비교하였을 때 case I이 좀 더 효율적이라고 볼 수 있다.

Case III는 case I에 비해 열교환망 가격은 소폭 높으나 최종 배가스 온도가 약 100 °C 이상 높으므로 본 연구 조건 내에서 최적 모델은 case III로 도출되었다.

IV. 결론

본 연구에서는 50 Nm³/h급 바이오가스를 이산화탄소 등 불순물 제거없이 직접 이용하여 수소를 생산하는 공정의 모델을 구축하고 열교환망 최적화를 통해 공정비용 최소화, 수소 생산량 및 최종 배가스 온도 최대화를 목표로 공정 모사를 진행하였다. 열교환기 개수의 제한 없이 최적화를 진행하였을 때 수소 생산량 최대화를 달성할 수 있었으나, 공정의 현실성과 경제성 및 열 활용성을 고려하였을 때 열교환기 개수 제한조건을 충족하면서 최종 배가스 온도를 최대화하는 공정모델이 연구 조건 내에서 가장 효율적임을 확인하였다.

본 연구의 결과는 많은 가정을 적용하여 도출된 결과로 상용공정의 개념설계에 기초자료로 기여 가능하나, 상세설계 수준을 위해서는 가정 대신 열 손실과 공정 간 차압 등 상세 조건을 적용하여 개선된 모델을 통한 최적화 연구가 필요할 것으로 판단된다.

감사의 글

본 결과물은 산업통상자원부의 재원으로 한국에너지기술연구원(KETEP)의 지원을 받아 연구되었음. (20213030040070)

사용기호

E_{ai} : Activation energy of reaction [kJ/mol]

ΔH : Enthalpy energy of reaction [kJ/mol]

K_i : Equilibrium constant of reactions i

K_j : Adsorption coefficient of component j
 $K_{HTS, LTS}$: Equilibrium constant of WGS reactions
 $K_{0,i}$: Pre-exponential factor of adsorption constant
 k_i : Reaction rate constants of reaction I
 [I, III: mol kPa^{0.5}/g_{cat} min, II: mol/g_{cat} kPa]
 $k_{0,i}$: Pre-exponential factor of rate constant
 A : Heat exchange area
 b : Heat exchanger coefficient
 a : Minimum for MER
 P_j : Partial pressure of component j [kPa]
 R : Ideal gas constant [8.314 J/mol K]
 r_i : Reaction rate of reaction i [mol/g_{cat} min]
 c : Sizing factor
 T : Temperature [K]
 i : I, II and III
 j : CO, H₂, CH₄ and H₂O

REFERENCES

- [1] Rhee H. W., and Kim J. H., "A study on implementation plan of clean hydrogen certification system", *Trans. Korean Hydrogen New Energy Soc.*, **33**(4), 301-308, (2022)
- [2] Heo N., Lee S., and Kim B., "Biogas production and utilization technologies from organic waste", *J. Korean Soc. New Renewable Energy*, **4**(2), 21-30, (2008)
- [3] Hong G. H., and Song H., "Process modeling and economic analysis of hydrogen production system on 500 kg-H₂/d-class green hydrogen station using biogas", *J. Korean Inst. Gas*, **25**(4), 19-26, (2021)
- [4] Kim H., Baek Y., and Won W., "Techno-economic analysis and life-cycle assessment for the production of hydrogen from biogas", *Trans. Korean Hydrogen New Energy Soc.*, **32**(5), 417-429, (2021)
- [5] Corripio A.B., Chrien K.S., and Evans L.B., "Estimate costs of heat exchangers and storage tanks via correlations", *Chem. Eng.*, **82**(2), 125-127, (1982)
- [6] Ahmad S., "Heat exchanger networks: cost trade-offs in energy and capital", Ph. D. thesis, *Manchester university*, (1985)
- [7] Mulet A., Corripio A.B., and Evans L.B., "Estimate costs of pressure vessels via correlations", *Chem. Eng.*, **88**(20), 145-150, (1981)
- [8] Cotrim S. L., de Araujo M.A., Leal G.C.L., Vladimir C.G.E., Ravagnani M.A.S.S., "Parameters for cost estimation in shell and tube heat exchangers network synthesis: A systematic literature review on 30 years of research", *Appl. Therm. Eng.*, **213**, 118801, (2022)
- [9] Lee H. J., Kim W. H., Lee K. B., and Yoon W. L., "Kinetic model of steam-methane reforming reactions over Ni-based catalyst", *Korean Chem. Eng. Res.*, **56**(6), 914-920, (2018)
- [10] Chinchin G. C., Denny P. J., Jennings J. R., Spencer M. S., and Waugh K. C., "Synthesis of methanol", *Appl. Catal.*, **36**, 1-65, (1988)
- [11] Callaghan C. A., "Kinetics and catalysis of the water-gas-shift reaction: A microkinetic and graph theoretic approach", Ph. D. thesis, *Worcester Polytechnic Institute*, (2006)