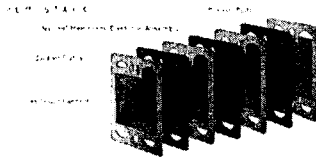

Recent Advances in Membrane Materials for Hydrogen Separation Process

이 영 무 교수
(한양대학교 화학공학과)

Recent Advances in Membrane Materials for Hydrogen Separation Process



2005. 03. 23

한양대학교 화학공학과

이영무



Hanyang Fusion Materials Program

목 차



1장: 수소, 그 이용 가능성

2장: 수소 분리 공정

3장: 수소 분리용 막 소재

1. 팔라듐 복합막 및 팔라듐 합금막

2. 고분자막

3. 탄소-실리카 분자체막

- Two phase separated siloxane copolymer and blends

- Polymer-silica nanocomposite

결론

4장: 수소에너지의 이용, 연료전지

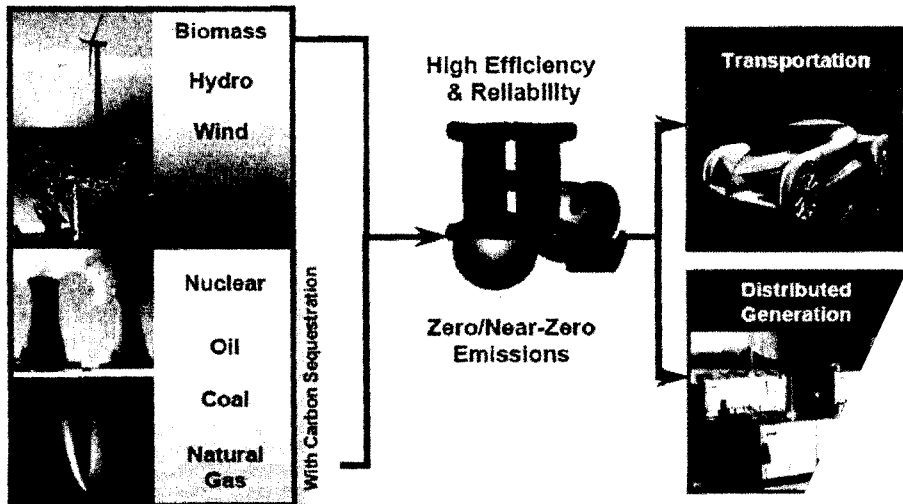
1장

수소, 그 이용 가능성



Why Hydrogen ?

1) 자원 풍부, 2) 청정에너지, 3) 고효율, 4) 접근성 용이



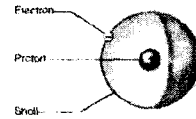
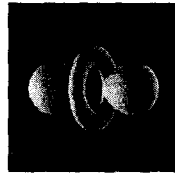
What is Hydrogen ?

장점

1. 무독성, 청정에너지
2. 수소발생을 위한 다양한 제조공정
3. 운반의 용이성
4. 다양한 화학반응의 원료물질
5. 연소시, 무독성 배가스 발생
6. 다양한 에너지원천으로부터 제조가능
7. 장시간 보관용이
8. 수소경제의 주축

단점

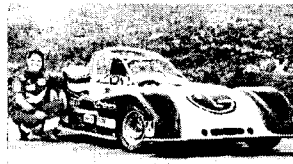
1. 공기와 혼합시, 저농도에서조차 발화
2. 수소액화공정의 어려움



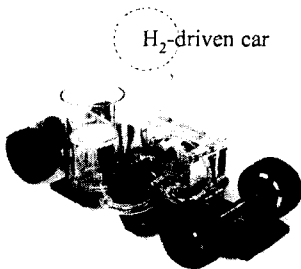
Energy revolution !!!



Since 1800,

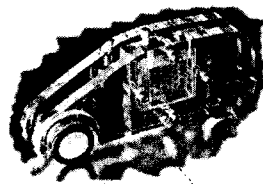


Since 1800,



H₂-driven car

2004, present

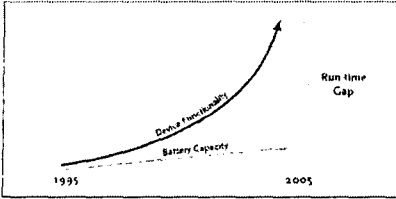


CH₃OH-driven car

These are miniature.
But, it's time to come true....

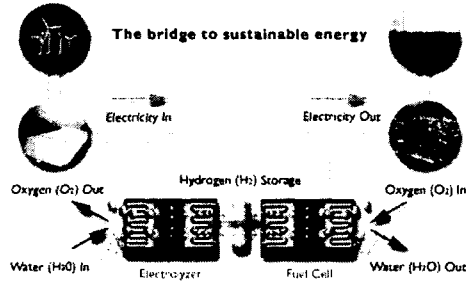
Power Crisis

PORTABLE POWER CRISIS



- 반도체용량 및 관련장치의 기능성이 18개월마다 2배수로 증가
- 2차 전지의 발전속도는 매년 5-10%정도
- 새롭게 개발되는 장치의 전력소비량이 증가
- 무선장비들이 점점 증가
- 소비자들은 무제한, 긴 시간 동안 충전이 필요 없는 장비를 요구

Race to change the world



How hydrogen can save the world?



수소경제

지구환경문제
지역적 대기오염
에너지 고갈 및 지속적 공급문제
지속적인 개발능력
기술혁신

수소경제

연료전지 개발가능성과 제조단가
연료전지 자동차의 신뢰성 및 안전성
전략투자
내연기관의 개발 및 보완
화석에너지에 대한 높은 의존도



수소경제 조성의 긍정적인 요인



수소경제도래에 대한 장벽



수소에너지 개발 의지



"Hydrogen fuel cells represent one of the most encouraging, innovative technologies of our era."
"Join me in this important innovation to make our air significantly cleaner, and our country much less dependent on foreign sources of energy."

"수소에너지 개발에 \$ 1.2 billion 투자"(국경연설, '03.1)

"연료전지 자동차와 가정용연료전지 시스템을 3년 이내에 실용화"
(고이즈미 총리 국회연설, '02. 2)



"수소에너지시대 도래, 적극적 개발 독려 및 연료전지상용화 정부 적극 협조"
(노무현 대통령, 국가에너지자문회, '05. 3. 11)

2장

수소 분리 공정



수소분리공정 (II) : 저온공정

저온분리공정 (Low Temperature Separation Process)

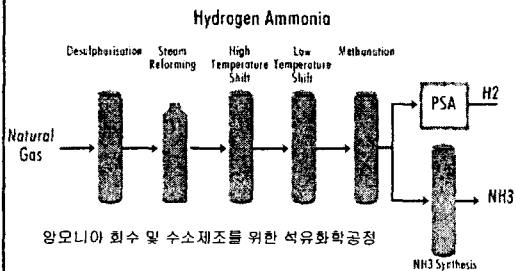
- 중대형급에서 가장 일반적인 분리공정
- 기상 및 액상의 생성물 발생 (질소, 산소, 수소)
- 저온 공기 분리공정은 대량생산성비에서 고순도의 가스를 발생시키는 가장 경제적인 기술
- 액상의 생성물을 발생시키는 유일한 기술



- 단점
- 고가
 - 다양한 전제조건요구
 - 정확한 제어요구

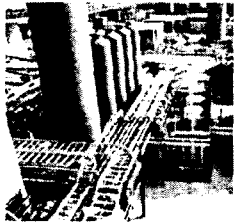


수소분리공정 (III) : PSA 공정

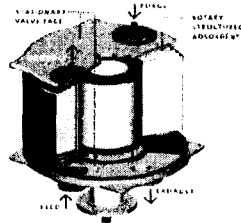


* Pressure Swing Adsorption (PSA)

- 장점
- 매우 높은 열역학적 자유도
 - 다양한 microporous-mesoporous adsorbent 적용가능
 - 다양한 범위의 불순물 제거능 (e.g., ppm levels)
 - 초고순도 수소제조 (99-99.999 vol%)



증기개질기의 PSA unit
(Hickson & Welch, Castleford, England)



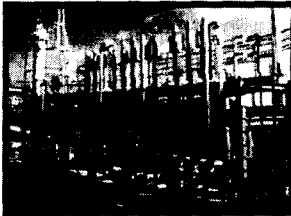
Rotary fast-cycle PSA design

- 단점
- 불균일한 미세다공성 고체물질
 - 상대적으로 높은 제조단가

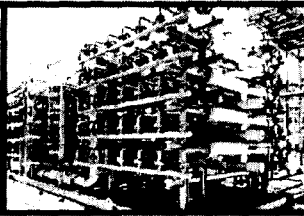
수소분리공정 (III) : 막분리공정

다양한 응용분야

- Separation of hydrogen from nitrogen in ammonia purge gas streams
- Hydrogen/methane separation in refinery off-gases
- Hydrogen/carbon monoxide adjustment in oxochemical synthesis plants



Prism membrane system



Polysep membrane system

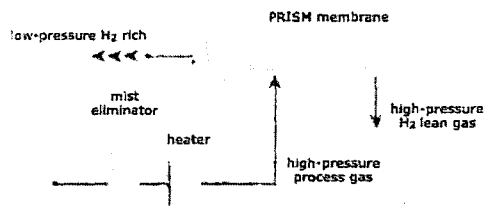
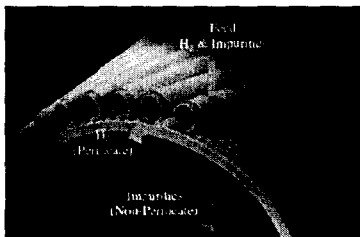


Ube H₂ separation system
in operation at an oil refinery

수소분리공정 (III) : 막분리공정

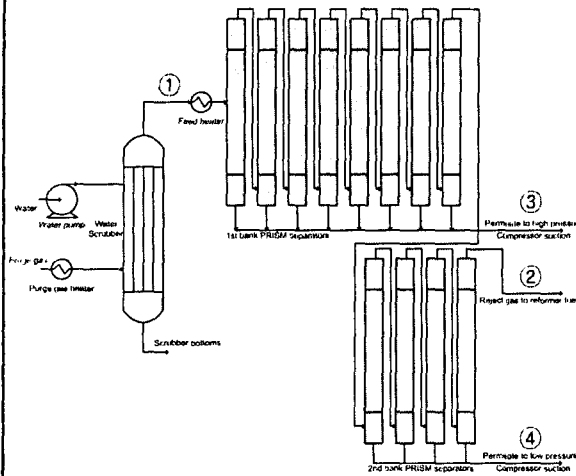
Comparative capital costs for oxoalcohol feed separation process

	Separation process		
	membrane	cryogenic	PSA
Purification process	0.206	0.511	0.492
Compression	0.794	0.723	0.641
total	1.000	1.234	1.133



수소분리공정 (III) : 막분리공정

Hydrogen/Nitrogen Separation

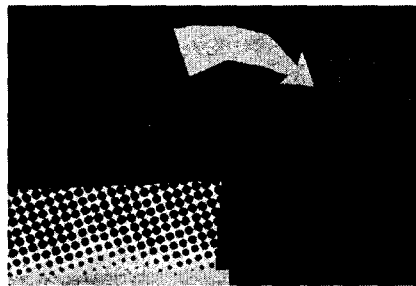


	Stream composition (%)			
	Membrane Feed ①	Membrane Vent ②	High-Pressure Permeate ③	Low-Pressure Permeate ④
Hydrogen	62	21	87.3	84.8
Nitrogen	21	44	7.1	8.4
Methane	11	23	36	4.3
Argon	6	13	2.0	2.5
Pressure (atm)	135	132	70	28
Flow (scfm)	2000	740	830	430

The PRISM® Separator flowsheet for the 600 ton/day ammonia plant at Luling, Louisiana

3장

수소 분리용 막 소재



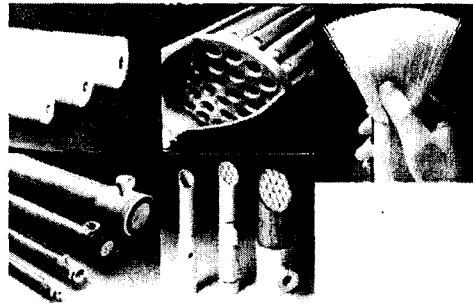
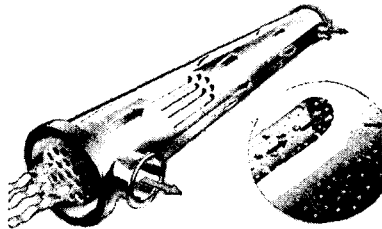
수소분리를 위한 분리막 재료

분리막 재료

- 팔라듐 (Pd) 복합막 및 팔라듐 합금막
- 고분자막
- 탄소-실리카 분자체막

분리막의 타입

- 비대칭복합막
- 평막
- 중공사막



수소분리를 위한 분리막 재료

Type of membrane	H2 permeance (mol/m ² sPa)	Ideal H ₂ /N ₂ selectivity
γ-alumina membrane	-	8.8
Pd impregnated alumina membrane	-	9.86
Pd SVD membrane	-	>5
Hydrolysis of TEOS	9.81*10 ⁻¹⁰	6.83
Chemical vapor deposition of SiO ₂	7.34*10 ⁻⁹	>500
Thermal deposition of TEOS	1.0*10 ⁻⁸	-
Chemical vapor deposition of TEOS	3.08*10 ⁻⁸	>500
Sol-gel derived ceramic membrane	6*10 ⁻⁷ ~20*10 ⁻⁷	-
Pyrolysis of polycarbonate	5.5*10 ⁻⁷	7.2
Silica membrane	-	10.2-18.8
Pd membrane	8.09*10 ⁻⁷	-

1. 팔라듐 복합막 및 팔라듐 합금막

장점

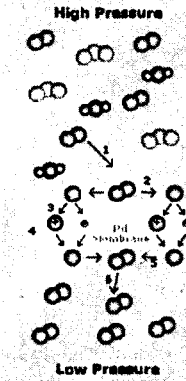
- 높은 투과선택도
- 표면 성질 우수

단점

- Hydrogen embrittlement
- 온도제한 (573K 이상에서는 사용 불가)
- 고가 원소

Mechanism of hydrogen separation

1. Adsorption
2. Dissociation
3. Ionization
4. Diffusion
5. Re-association
6. desorption



Fabrication technique

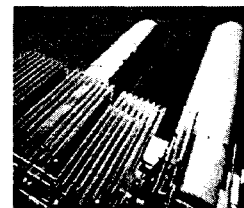
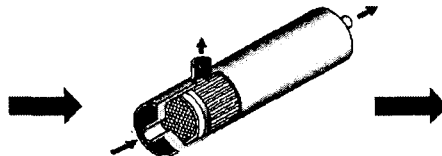
- Sputter deposition
- Chemical vapor deposition
- Electroless deposition
- Electrodeposition

2. 고분자막

Common gas separations	Applications
O ₂ /N ₂	Oxygen enrichment, inert gas separation
H ₂ /hydrocarbon	Refinery hydrogen recovery
H ₂ /CO	Syngas ratio adjustment
H ₂ /N ₂	Ammonia purge gas
CO ₂ /Hydrocarbons	Acid gas treatment, landfill gas upgrading
H ₂ O/Hydrocarbons	Natural gas dehydration
H ₂ S/Hydrocarbons	Sour gas treating
He/Hydrocarbons	Helium separations
He/N ₂	Helium recovery
Hydrocarbons/Air	Hydrocarbon recovery, pollution control
H ₂ O/Air	Air dehumidification

Membrane (developer)	Selectivity			Hydrogen Pressure normalized flux
	H ₂ /CO	H ₂ /CH ₄	H ₂ /N ₂	
Polyamide (Medal)	100	>200	>200	-
Polysulfone (Perma)	40	80	80	100
Cellulose acetate (Separex)	30-40	60-80	60-80	200
Polyimide (Ube)	50	100-200	100-200	80-200

[10-6cm³(STP)/(cm²·s·cmHg)]



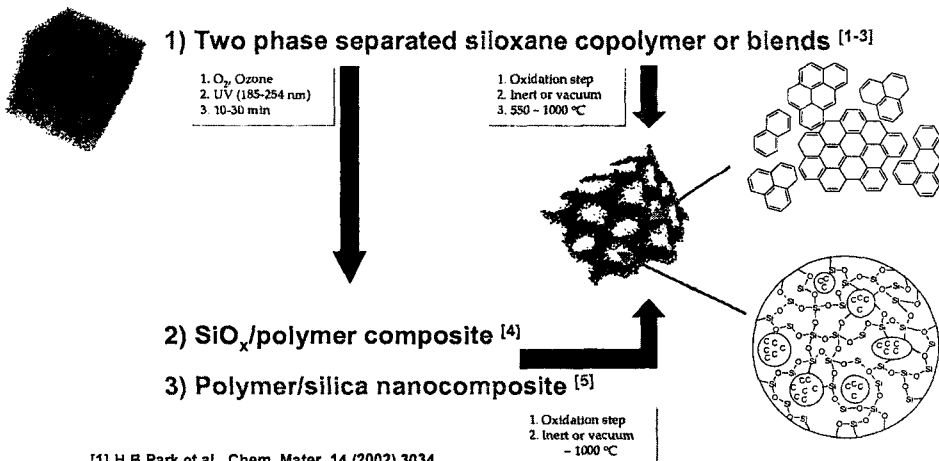
3. 탄소-실리카 분자체막

SiO₂-rich phase
: the role of percolator
contributing to high permeability

Carbon-rich phase
: the role of molecular sieving
contributing to high selectivity

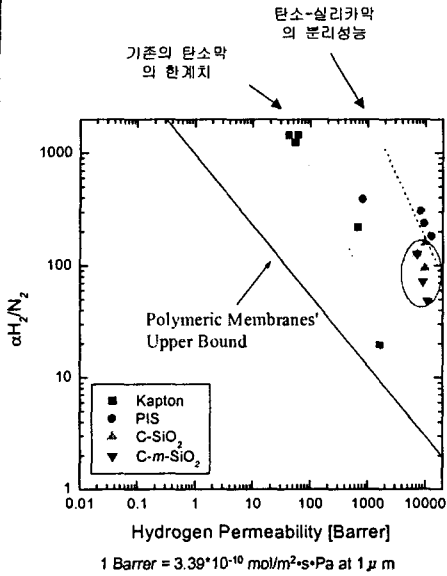
Reference
1 H.B.Park, I.Y.Suh, Y.M.Lee, *Chem. Mater.* 2002 (14) 3034
2 H.B.Park and Y.M.Lee, *J. Membr. Sci.* 2003 (213) 263
3 H.B.Park and Y.M.Lee, *Membr. J (Korea)* 2002 (12) 107

탄소-실리카 분자체막이란 ?



[1] H.B.Park et al., *Chem. Mater.* 14 (2002) 3034
 [2] H.B.Park & Y.M.Lee, *J. Membranes. Sci.* 213 (2003) 263
 [3] H.B.Park et al., *J. Membranes. Sci.* 235 (2004) 87
 [4] H.B.Park et al., *Chem. Mater.* 15 (2003) 2346
 [5] H.B.Park & Y.M.Lee, *Adv. Mater.* 17 (2005) 477

탄소-실리카막의 막 분리성능



수소분리용 막소재로의 응용

1. Water gas shift에 따르는 프로세스 기체는 주로 H_2 와 CO_2 로 구성.
2. 여기서, 수소가 적당한 세라믹 지지체에 코팅된 미세다공성 탄소막을 사용하여 제거될 수 있음.
3. CO_2 회수와 동시에 고순도의 수소 생산가능.

국내

1. 고분자계 수소분리막의 제조에 관한 연구 진행된 바 있음.
2. 다공성 알루미나, SUS를 지지체로 한 Pd계 수소분리막의 제조에 관한 연구가 진행된 바 있음 (KRICT)
3. Vycor유리, 다공성 알루미나를 지지체로 한 silica계 수소분리막의 제조에 관한 논문이 발표된 적 있음.

국외

일본:

1. NEDO: CO_2 고온분리 및 회수 재이용기술을 목적으로 CO_2 와 H_2 를 분리하기 위한 분리막에 관한 연구가 진행된 바 있음.
2. 수소분리막 개발에 관한 연구 진행 중.
3. NOK(株)-Pd계 수소분리막 개발, 시판 계획 중

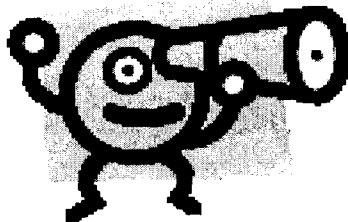
미국:

Praxair 등에서 산소분리막과 연계 연구중

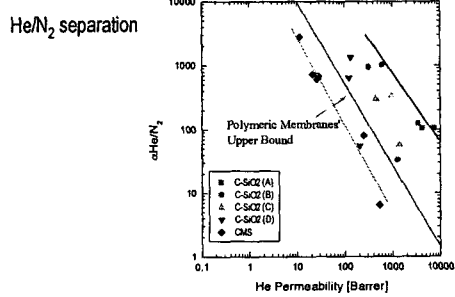
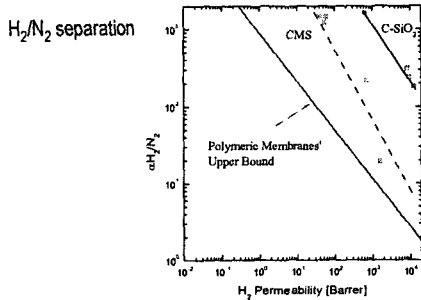
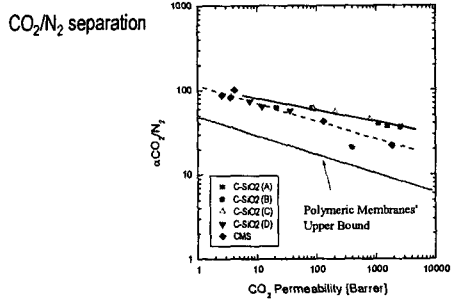
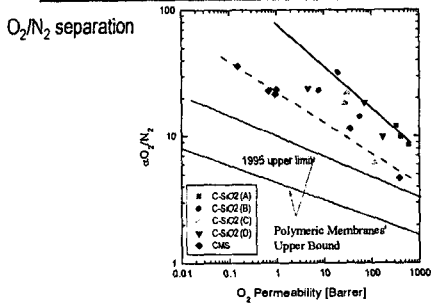
네덜란드:

Twente대학: 수증기 개질법을 이용하기 위한 수소분리막의 제조에 관한 연구가 진행 중.

Two Phase Separated Siloxane Copolymer and Blend

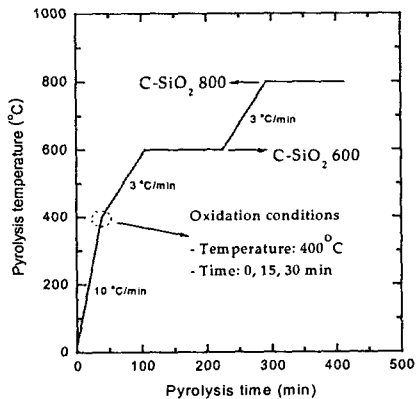


폴리이미드 실록산 전구체를 이용한 탄소분자체막의 막분리성능



열적 산화효과

Changes in Surface Topology of C-SiO₂ Membranes Prepared from Poly(imide siloxane) by Oxidation Time



0 min 15 min 30 min

Table 1. Elemental analysis of C-SiO₂ membranes modified by ox

	0	15	30	40
	58	16	15	11
	24	28	10	38
	18	34	8	40

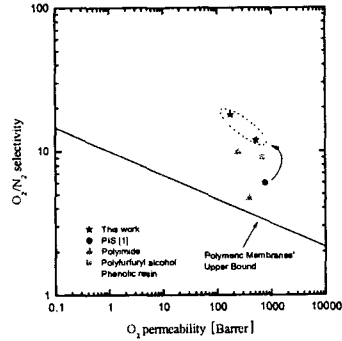
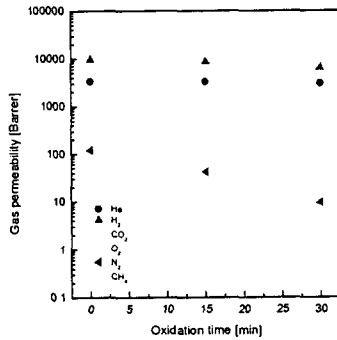
Oxidation temperature: 400 °C, Pyrolysis temperature: 600 °C
Precursor: poly(imide siloxane)

열적 산화효과

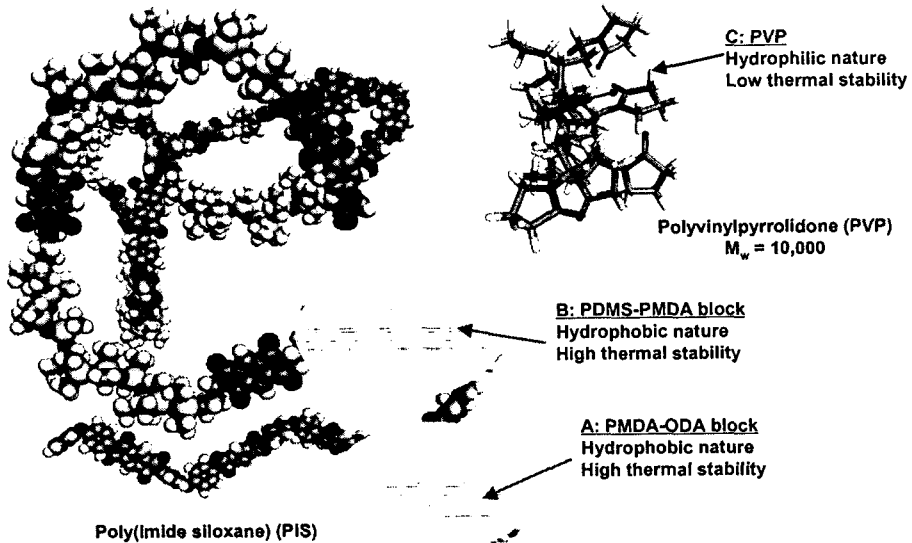
Gas permeation results of C-SiO₂ membranes* modified by oxidation as a function of oxidation time

Oxidation time at 400 °C [min]	Permeability [Barrer]							Selectivity				
	He	H ₂	CO ₂	O ₂	N ₂	CH ₄	He/N ₂	H ₂ /N ₂	CO ₂ /N ₂	O ₂ /N ₂	H ₂ /CH ₄	CO ₂ /CH ₄
Ref. [1]	1258	-	386	111	18	-	70	-	21	6	-	-
0 min	3370	↑	2095	760	121	28.7	28	80	17	6	338	73
15 min	3272	↑	1420	522	42.3	15.3	77	205	34	12	566	93
30 min	3007	↑	332	174	9.5	3.1	317	↓	35	18	2068	107

Final pyrolysis temperature: 600 °C. Polymer precursor: PIS III. Air purge: N₂/O₂=80/20
 [1] Novel pyrolytic carbon membranes containing silica: Preparation and characterization, Chem. Mater., 2002



폴리이미드 실록산 블럭공중합체/ 단일중합체 블렌드

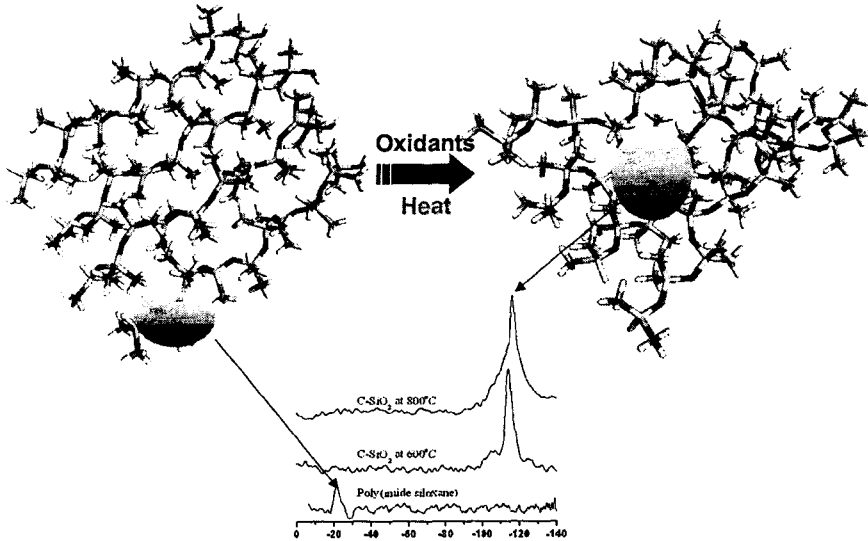


04' 준계 고분자학회, 고려대학교

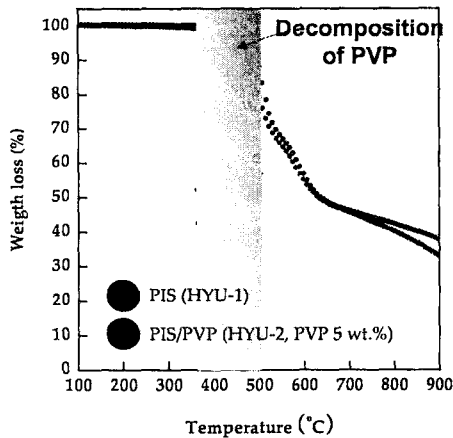
PDMS 분해 및 산화 메카니즘

Dimethylsiloxane domains

Partially silica domains



PVP의 열적 산화

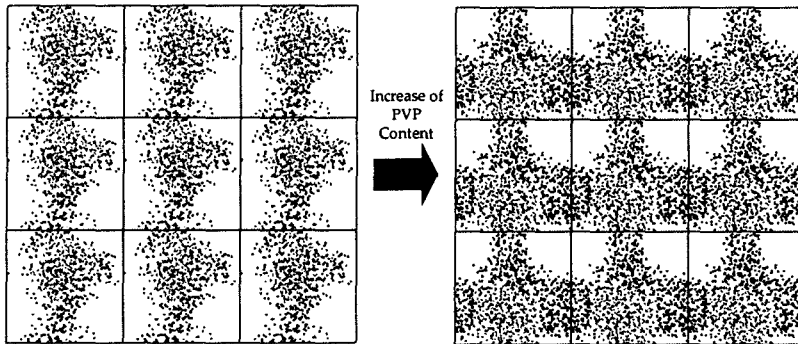


Polymeric Precursors Used in This Work

	A block		B block	
	PMDA	ODA	PMDA	PDMS
HYU-1	7	8	3	2
HYU-2	2 wt.% in HYU-1			
HYU-3	5 wt.% in HYU-1			

Mole ratio

DPD 전산모사를 이용한 PIS/PVP 블렌드의 메조단위 모폴로지 예측



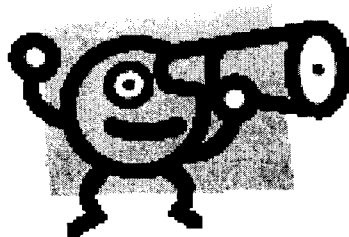
HYU-2

HYU-3

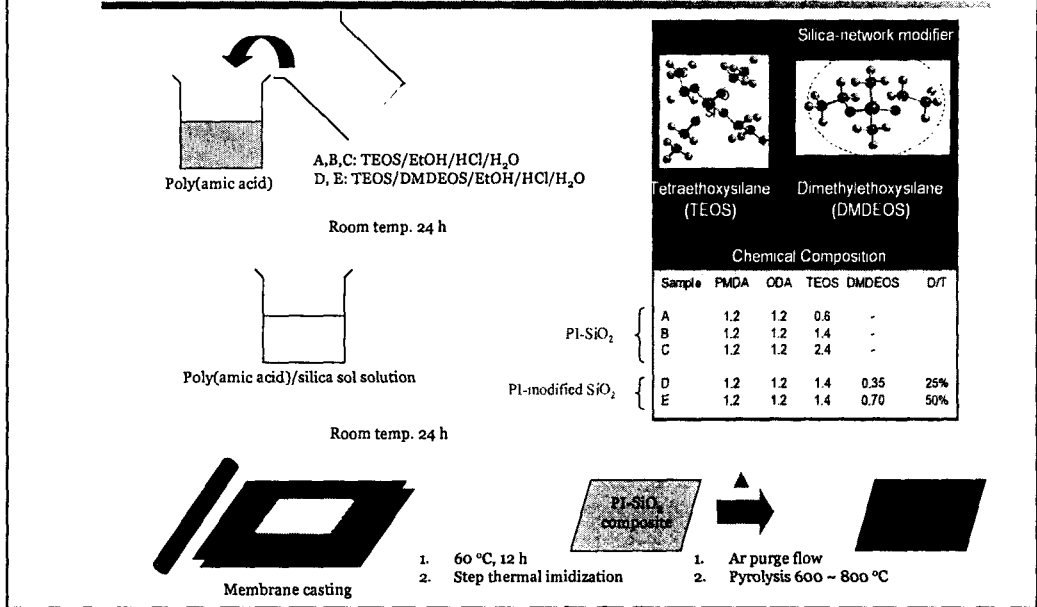
- PI beads
- PDMS beads
- PVP beads

* Dissipative Particle Dynamics (DPD)

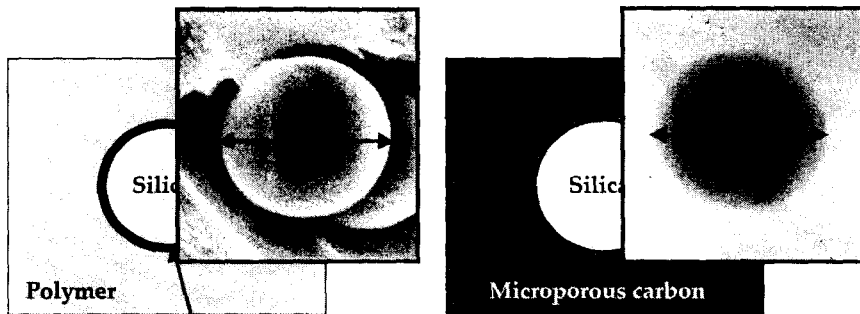
Polymer-Silica nanocomposite



폴리이미드-실리카 전구체로부터 탄소-실리카막의 제조



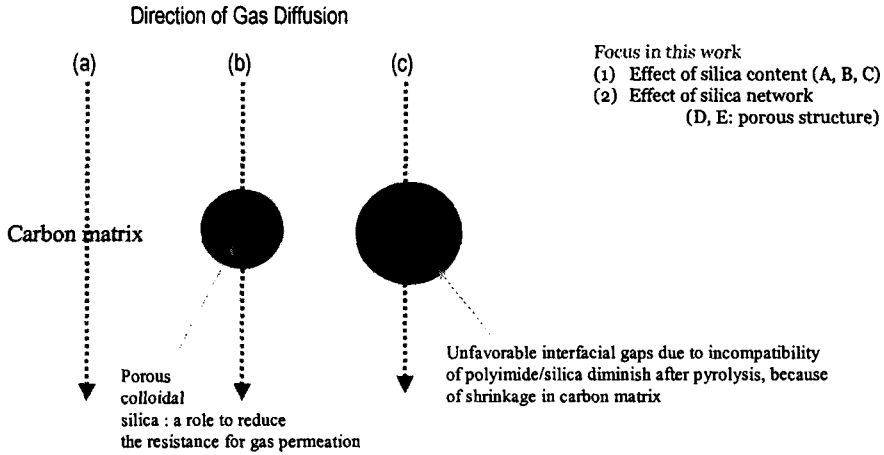
폴리이미드-실리카, 탄소-실리카막 비교



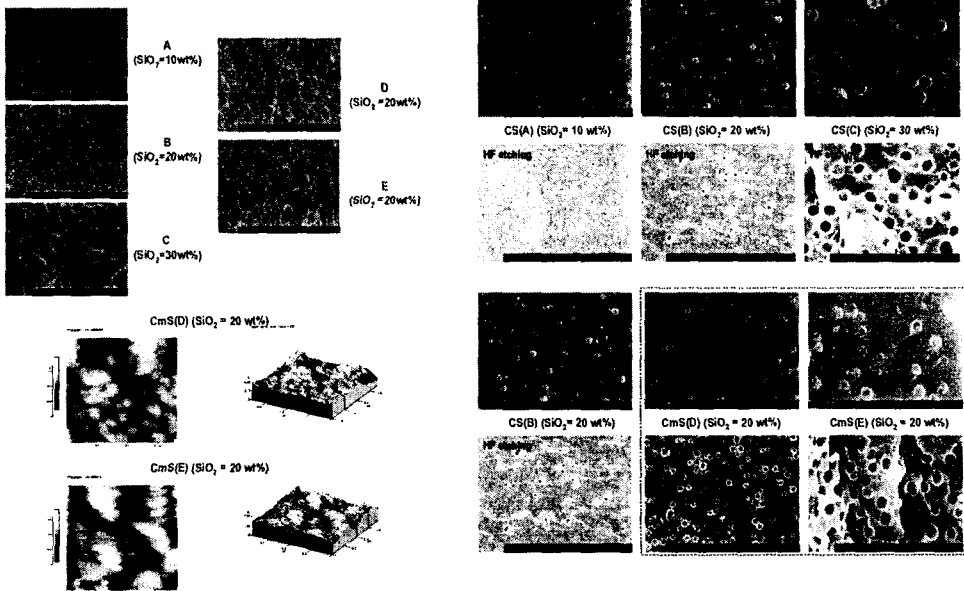
1. Unfavorable large interfaces owing to intrinsic incompatibility
2. Reduction of selectivity by non-selective phenomenon like Knudsen diffusion
3. Unsuitable to high temperature applications (polymer is usually a continuous matrix)

1. Narrow interface gap due to thermal shrinkage occurred during carbonization
2. No detectable Knudsen diffusion
3. Very suitable to high temperature applications (carbon and silica are all thermally stable)

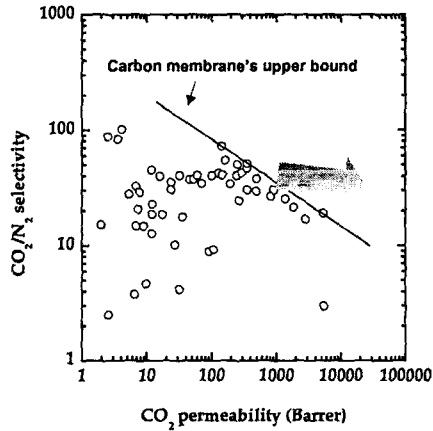
분리막을 통한 기체투과 메카니즘



탄소 실리카막의 모폴로지

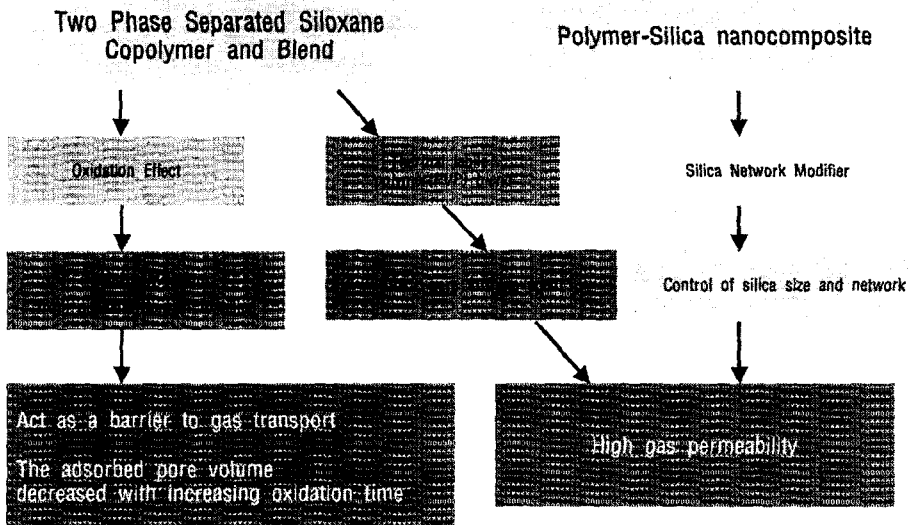


폴리이미드-실리카 전구체로부터 제조된 탄소-실리카막의 기체투과성능



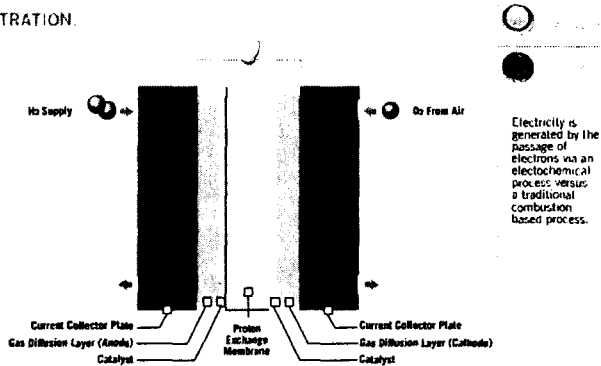
	C-SiO ₂ SiO ₂ content			C-m-SiO ₂ Porosity of SiO ₂	
	Permeability [Barrer]				
H ₂	1960.0	3250.0	9320.0	3700.0	11000.0
He	1100.0	1930.0	5350.0	2110.0	6300.0
CO ₂	1400.0	2500.0	6390.0	3010.0	9000.0
O ₂	500.0	720.0	1150.0	800.0	1840.0
N ₂	40.0	72.0	210.0	83.0	250.0
CH ₄	18.0	42.0	170.0	60.0	240.0
C ₂ H ₆	3.0	18.0	52.0	20.0	75.0
C ₃ H ₈	40.0	150.0	280.0	155.0	398.0
C ₄ H ₁₀	0.7	4.7	12.0	5.0	15.0
C ₅ H ₁₂	36.0	143.0	244.0	147.0	375.0
	Permselectivity				
H ₂ /N ₂	49.0	45.1	44.4	44.6	44.0
He/N ₂	27.5	26.8	25.5	25.4	25.2
CO ₂ /N ₂	35.0	34.7	30.4	36.3	36.0
O ₂ /N ₂	12.5	10.0	5.5	9.6	7.4
CO ₂ /CH ₄	77.8	59.5	37.6	50.2	37.5
C ₂ H ₆ /C ₄ H ₁₀	13.3	8.3	5.4	7.8	5.3
C ₃ H ₈ /C ₄ H ₁₀	51.4	30.4	20.3	29.4	25.0

결론

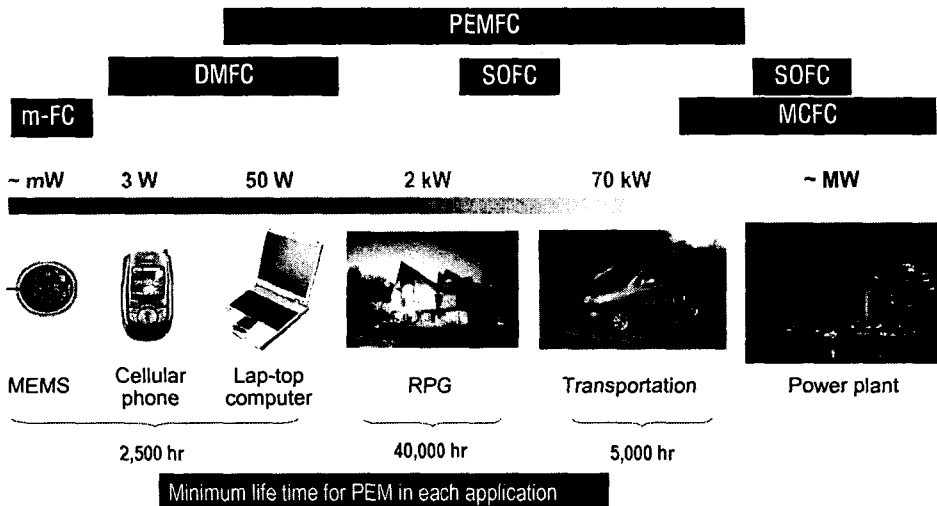


수소에너지의 이용, 연료전지

A DEMONSTRATION.



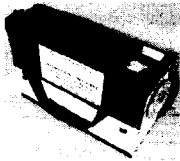
연료전지의 응용분야



* Reference: DuPont Fuel Cell, Advances in Materials for Proton Exchange Membrane Fuel Cell Systems 2005, CA, USA

연료전지의 관련회사 및 연구

구분	관련회사	개발내용	기타
소형 이동형 연료전지	Ballard (Canada)	Laptop computer 용	30, 50, 100, 200, 500 W 10 W (12 V), 공기호흡형 18 cell, 12 V
	H Power (USA)	군용, 저자극용, 백업용	
	DCH (USA)	라디오, CD player	
	Electro chem (USA)	200 W 시스템	
	Sanyo (Japan)	전자기기용	
	FhG (Germany)	Laptop computer 용	
NovArs (Germany)	7, 25, 100 W	10 hr 작동	
PIS (Swiss)	100, 300 W	경량 분리판, Laptop Gore MEA	



25W Power System (12.5V, 2A)
Warsitz Inc.

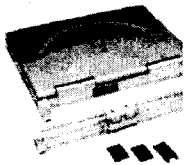


FhG, Laptop



12W System (12V, 1A) (L=15cm, d=6.4cm)
DCH Technology

(continued)



Laptop by DMFC (Casio)



Laptop computer (Smart fuel cell)



DMFC with carbon nanohorn (NEC)



Cellular phone (NEC)



Cellular phone (Toshiba)



Cellular Phone (MTI, USA)



PDA powered by DMFC (Toshiba)



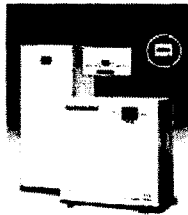
3kW DMFC Vehicle (Ballard)



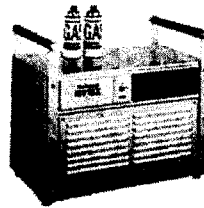
DMFC power for camera
(Smart fuel cell, 43Wh/kg)

(continued)

구분	관련회사	개발내용
주택용 연료전지	Ballard Power System (Canada)	10 kW (천연가스연료) 20 kW (수소연료)
	Analytic Power (USA)	250 kW (천연가스연료)
	Simens AG (Germany)	10 kW 주택용 prototype stack
	Toshiba (Japan)	7 kW 주택용 발전시스템
	Sanyo electric power (Japan)	30 kW 소형빌딩용 cogeneration system (NEDO)
	Kansai electric power (Japan)	2 kW 주택용 cogeneration system (NEDO)
	BEWAG (Germany)	Cogeneration system (Full electric, NEDO)
	Clenergy (USA)	250 kW Ballard cogeneration plant (Demo.) 250 kW Ballard cogeneration plant (Demo.)



Sanyo



Matsushita



Idatech

(continued)

제조회사	차종	개발연도	연료전지 사양		주행거리
			연료	출력 (용량)	
Japan	Mazda	1997	수소저장합금 (2×15 m ³)	20 kW (5 kW × 4)	170 km
	Toyota	1997	액탄올	25 kW	500 km
Europe	Daimler-Benz	1999	액화수소	70 kW	400 km
	Renault	1996	액화수소	30 kW	500 km
USA	Ballard	1997	암흑수소	100 kW	170 km
	George-town University	1998	액탄올	100 kW	560 km
	GM	1999	액탄올	50 kW	500 km
	Ford	1999	암흑수소	70 kW	170 km
	Virginia Tech	1999	암흑수소	20 kW	110 km



Ballard



GM



Toyota



Honda



Hyundai



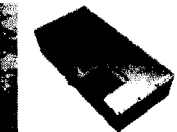
Ballard (85kW)



UTC (75kW)



Nuvera (De Nora, 50kW)



Toyota (70kW)



Honda (70kW)

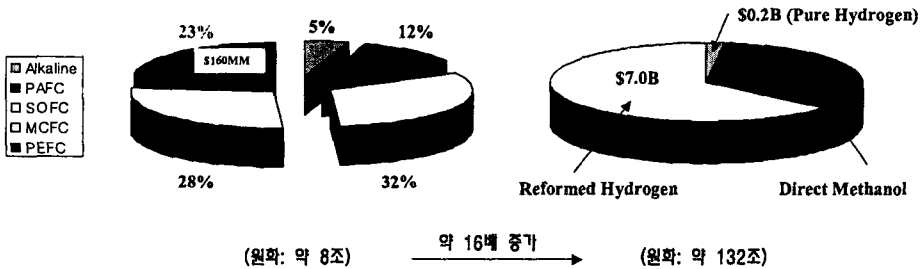
(contin)

PEMFC의 현재 및 미래시장 예측

- ▶ 가정용 에너지 공급시스템 및 환경보전의 양 측면에서 매우 주목.
- ▶ 저온작동 및 고밀도 출력이 장점.
- ▶ 운송용 수단을 위한 20~50kW급의 전력원 목표.
- ▶ 2~200kW급의 정지형 전원시스템에 적용.
- ▶ 직접메탄올 연료전지(DMFC)의 등장으로 1~100kW급의 소형이동형 전원시스템의 개발이 가속화.

1998년 연료전지 시장: \$700 Million

2010년 고분자전해질연료전지 시장: \$11 Billion



US market for PEM: US \$149 Million (2003.09)

US-\$475 Million (2008) [Membrane Technology September 2003]

PEMFC 시장소요

