

양자교환막을 이용하여 생산된 수소의 불순물 분석

이택홍^{1†} · 김태완² · 박태성³ · 최운선⁴ · 김홍열⁵ · 이흥기⁶
^{1,2,3}호서대학교 화학공학과, ⁴(주)에이티유, ⁵(주)웨스피, ⁶우석대학교

Hydrogen Impurities Analysis From Proton Exchange Membrane Hydrogen Production

TAECKHONG LEE^{1†}, TAEWAN KIM², TAESUNG PARK³,
WOONSUN CHOI⁴, HONGYOUL KIM⁵, HONGKI LEE⁶

^{1,2,3}Department of Chemical Engineering, Hoseo University, 165, Sechul-ri, Baebang-myun, Asan,
Choongnam, 336-795, Korea

⁴418-15 Seongeun-ri, Wongok-myeon Anseong-si Gyeonggi-Do 456-812, Korea

⁵WESPE Co., 2nd fl. Hydrogen and Fuel Cell Technology Regional Innovation Center, Woosuk Univ.

⁶Hydrogen and Fuel Cell Technology Regional Innovation Center, Woosuk Univ.

Abstract >> This gas analysis data come from the hydrogen which is produced by proton exchange membrane. Main impurities of hydrogen are methane, oxygen, nitrogen, carbon monoxide, and carbon dioxide. The concentration of impurities is ranged between 0.0191 to 315 μ mol/mol for each impurity. Methane contamination is believed from the electrode reaction between carbon doped electrode and produced hydrogen. Nitrogen contamination should take place the sampling process error, not from PEM hydrogen Production system.

Key words : PEM((Proton-Exchange-Membrane(양자교환막), Polymer Electrolyte Membrane(고분자전해질막) AE(Alkaline Electrolysis(알칼리수전해)), Gas Analysis(가스분석), Hydrogen Production(수소생산)

Subscripts

a : anode
c : cathode
e : electrolyte
mem: membrane
H₂ : hydrogen
PEM: Proton Exchange Manbrane

1. 서 론

수소에너지는 약100여년 전부터 관심을 받아 왔으며 최근 지속되는 유가의 급격한 상승과 화석연료의 사용으로 인한 지구 온난화 문제 등이 대두되면서 화석연료를 대체할 수 있는 대체 에너지원이자 온실가스를 만들지 않는 청정 에너지원인 수소생산에 대한 기술의 중요성이 잘 알려져 있으며 독일, 미국, 일본 등 여러 선진국에서 개발과 연구가 활발히 이루어지고 있다.

수소의 생산방법으로는 크게 탄화수소를 사용하

[†]Corresponding author : taeclee@hoseo.edu

[접수일 : 2013.5.31 수정일 : 2013.8.20 게재확정일 : 2013.8.31]

Copyright © 2013 KHNES

는 방법과 탄화수소를 사용하지 않는 방법으로 나누어 볼 수 있으며 탄화수소를 사용하여 수소를 생산하는 방법은 천연가스를 개질하여 수소를 생산하는 방법이 대표적이며 석탄가스를 사용한 수소생산 방법 등이 있고 탄화수소를 사용하지 않는 방법으로는 전기분해법, 열 화학반응법, 광 촉매법과 생물학적으로 수소를 생산하는 방법 등이 있다¹⁾.

현재 여러 수소생산 방법 중 메탄 수증기 개질법(SMR, Steam Methane Reforming)이 가장 많이 사용되며 이는 초기투자비가 저렴하고 신뢰도와 기술의 성숙도가 높기 때문이다²⁾. 하지만 메탄 수증기 개질법의 경우 생산되는 수소의 수율과 순도가 떨어지기 때문에 추가적인 수성반응공정과 정제공정을 거쳐야 하고 이 때문에 전체 공정이 복잡하고 여러 단계를 거쳐야 함으로 수소의 생산단가가 올라가는 단점과 수소의 생산을 화석연료에 의존한다는 단점이 있다.

탄화수소를 사용하지 않는 수소의 생산 방법 중 실용화 단계까지 도달한 기술은 물 전기분해법이 유일하며¹⁾ 열화학법이나 광촉매 법과 같은 기술들은 기초단계 이므로 실용화 단계 까지는 많은 문제점들을 해결하여야 한다.

물 전기 분해법의 대표적인 방법으로는 3가지가 있으며 첫째 고온수증기를 이용한 고온 물 전기 분해법(HTE, High Temperature Electrolysis), 둘째 알칼리 수 전기분해(AE, Alkaline Electrolysis), 셋째 양성자 교환막 전해법(PEM, Proton Exchange Membrane)이 그것이다.

첫째 고온수증기를 이용한 물 전기분해 법은 고온에서 물을 전기분해하기 위하여 필요한 전기 에너지가 적은 현상을 응용한 방법이다.

따라서 고온수증기 전해법은 적은 에너지를 사용하여도 고효율로 물 분해가 가능하다¹⁾. 또한 고체전해질을 사용하기 때문에 부식의 문제가 없고 알칼리 수 전기분해와 다르게 전해액을 보충해줄 필요가 없어 유지 보수가 용이하며 고체산화물 전지(SOFC, Solid Oxide Fuel Cells)와 원리적으로 동일한 장치이기 때문에 전해와 발전의 양방향 운전이 가능하고

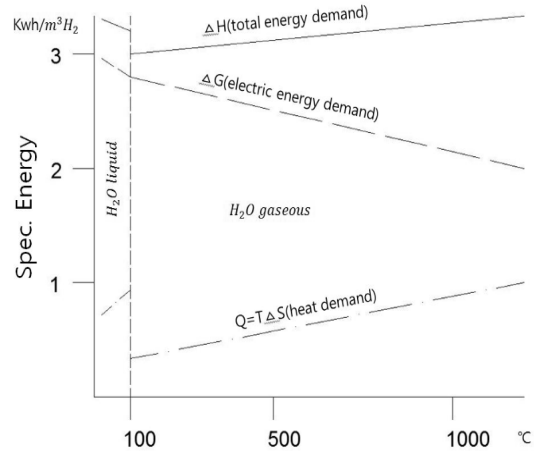
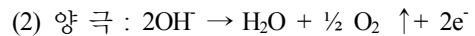
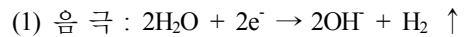


Fig. 1 Graph shows energy demand for hydrogen production from water electrolysis³⁾

전력저장 시스템으로도 활용이 가능하다. 하지만 작동 온도 범위가 700°C이상 이므로 고온에서 사용 가능한 고체전해질의 개발이 필요하며¹⁾ 기술의 성숙도가 낮아 많은 연구가 필요한 실정이다.

둘째로 알카라인 수전해는 오래전부터 알려진 수소제조 방법으로 전해액으로 20~40%의 KOH 혹은 NaOH용액을 사용하며, 셀은 수산화 이온(OH⁻)만을 선택적으로 통과 시키는 격막, 그리고 수소와 산소를 발생시키는 전극으로 구성된다⁵⁾.

알카라인 수전해의 전극의 반응은 다음과 같다.



알칼리 물 전기분해는 실용화 단계 까지 도달 해 있으며 기술적 성숙도와 신뢰도가 높다. 하지만 낮은 에너지 효율을 보이며 전류 밀도가 낮고, 전해액에 의한 기기의 부식과 특히 각 전극에 대한 부식이 강하여 전극의 높은 내식성을 요구하며 전해액의 농도를 유지하기 위하여 주기적으로 전해액을 보충하여 주어야 한다는 단점이 있다.

셋째로 양성자교환막 전해법은 알칼리 수 전기분해와 다르게 전해액 대신에 순수한 물을 사용하기 때문에 전해액에 의한 부식에 대하여 안정하며 알칼리 물 전기분해에 비하여 동일 면적당 전류 밀도가 높아 작은 크기로 제작이 가능하고 에너지 효율 또한 매우 높게 나타나 있다. 또한 생산되는 수소의 순도가 매우 높고 작동압력을 수백 bar까지 설계가 가

능하다. 단점으로는 고분자 분리막의 가격이 고가이며 분리막의 내구성이 짧아 전체적인 설계비용이 많이 든다는 것이다. 이러한 단점을 보완하기 위하여 현재 많은 연구가 진행 중이다.

본 연구에서는 양성자 교환막 수전해 시스템을 이용하여 생산된 수소의 순도 분석과 수소에 혼합되어있는 미량의 불순물 성분에 대하여 분석하였다. 이는 미래의 에너지 공급수단으로의 연료전지와 이에 수반되는 연료인 수소의 불순물은 엄격한 관리와 통제가 필요하며 개질기 등 각종 장치에 불순물이 미치는 영향을 규명하기 위하여 수소에 포함된 불순물 분석이 선행 되어져야 하기 때문이다.

본 실험을 진행하기 위하여 양성자 교환막 수전해 장치를 운전하여 수소를 생산하고 초고순도용 내면 처리된 가스 샘플러를 이용하여 생산된 수소 가스를 포집한 후 GC/FID와 GC/PDD를 사용하여 수소가스를 분석하였다.

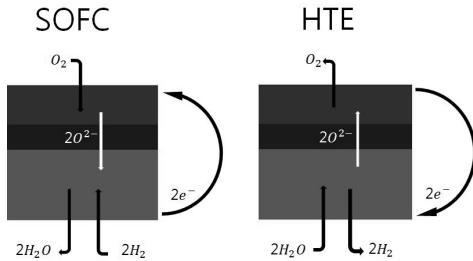


Fig. 2 Comparison between SOFC and HTE⁴⁾

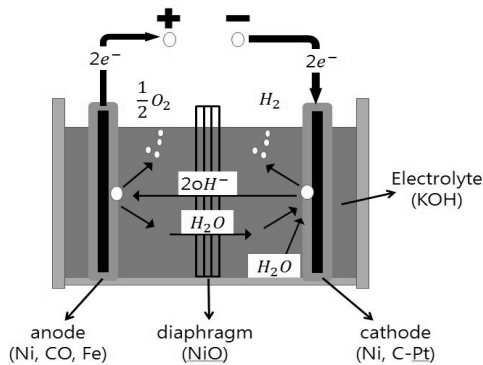


Fig. 3 Operation principle of alkaline water electrolysis⁵⁾

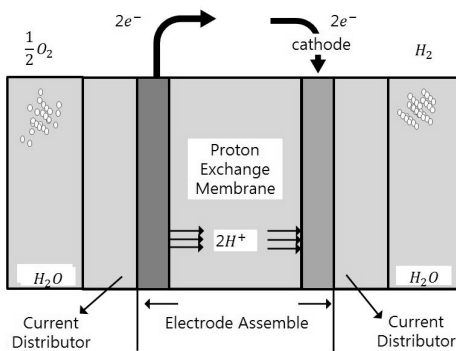


Fig. 4 PEM (Proton Exchange Membrane) Electrolysis⁷⁾

2. 실험

2.1 양성자 교환막 수전해 장치

본 실험에 사용된 수소 발생장치는 양성자 교환막 수전해 장치로 웨스피(전북 소재)사의 수소발생장치를 사용 하였으며 수소 발생장치의 최대 사용전류는 10A~10.5A이며 최대 사용전압은 18V~19V 이다. 장치의 수소 생산능력은 분당 850cc정도를 생산한다.



Fig. 5 P.E.M Type electrolyser made by WESPE⁸⁾

2.2 수소 시료 채취

Gas Sampling bottle은 자체 제작한 것을 사용 하였고 용량은 3L 이며 오염의 우려가 없도록 전해연마 등의 내면처리를 하여 오염의 가능성을 최소화 하였으며 고압에서도 안전 하도록 설계가 되었다.

시료를 채취할 Gas Sampling bottle의 퍼지를 위하여 수소 발생장치로부터 생산된 수소를 사용 하여 압력 주어 충전한 다음 배출 하는 방식으로 퍼지하였고 이과정을 약 2hr 동안 반복하여 퍼지를 진행하였다.수분흡착탑을 통과한 Dry H₂와 통과하지 않은 Wet H₂를 분리하여 샘플링을 실시 하였다.

Gas Sampling bottle의 퍼지가 끝난 후 먼저 Dry H₂ 를 충전하기 위하여 수전해 장치의 전류를 10A로 고정 시켰는데 이때전압은 18.5V였고 수소의 생산량은 분당 800cc 정도였다. 이후 충전을 실시하면서 전압은 18V에서 18.4V정도의 전압의 변화가 있었다.

목표 충전 압력인 5bar로 충전을 하기로 하였으나 여유분을 두어 5.5bar 정도로 충전을 시행 하였다. Wet H₂를 충전하기 위하여 수전해 장치의 밸브를 돌려 수분 흡착을 거치지 않고 가스 샘플러에 바로 충전 되도록 하였으며 이 후 방법은 위의 Dry H₂의 충전 방법과 동일하게 진행 하였다.

2.3 시료 분석

채취한 시료의 성분 분석을 하기위하여 GC/FID와 GC/PDD를 사용 하였다. 이는 유기화합물에는 감도가 좋지만 불활성 가스에 대하여 감도가 없거나 떨어지는 FID검출기의 단점을 보완하기 위하여 PDD 검출기를 추가로 사용하여 수소에 포함된 불활성 불순물의 분석을 위함이다.

FID검출기는 가장 GC에서 가장 많이 쓰이는 검출기로 불꽃에 의해서 유기 화합물이 타면서 이온화가 진행되어 이로말미아마 이온 전류가 발생하며 그 전류를 시간에 따라 측정하는 방식이다. 주로 유기 화합물의 분석에 사용되며 불활성 가스에 대한 감도가

Table 1 Standard Gas (CRM No.112-01-020) by KRISS

CO	11.34 μmol/mol
CH ₄	11.23 μmol/mol
CO ₂	10.77 μmol/mol
Balance	N ₂
Pressure	10MPa 22℃

Table 2 GC/FID analysis condition

GC	Agilent-6890N
Detector	FID
Column	12ft×1/8" OD, Porapak-Q, 80/100
Column temperature	35℃
Detector temperature	50℃
Air Flow rate	450ml/min
H ₂ Gas Flow rate	40ml/min
Carrier Gas Flow rate	20ml/min
Sample Gas Flow rate	100ml/min

낮거나 측정하지 못한다. 이이 때문에 PDD검출기를 추가로 사용 하였다. PDD검출기는 헬륨 가스를 방전하여 샘플 가스를 이차 이온화 시키고 생산된 이온이 발생시키는 전류를 측정한다. PDD검출기는 TCD검출기 만큼 범용성이 좋아 FID검출기로는 검출이 어려운 성분의 검출이 가능하고 FID검출기만큼 좋은 감도를 가지는 검출기이다.

2.3.1 GC/FID 분석

GC/FID는 영인과학의 6890N을 사용 하였으며 Column 은 13ft, O.D 1/8", Stainless Steel 재질의 Porapak-Q. 를 사용 하였다.

표준가스로는 표준과학연구원의 표준가스로 중량 법으로 제작된 CRM No.112-01-020을 사용 하였으며 표준가스 성분은 Table 1에 GC/FID로 분석시 운전조건은 Table 2에 나타내었다.

2.3.2 GC/PDD 분석

GC/PDD는 DONAM INSTRUMENTS社의 DS-6200 을 사용 하였고 Column은 13ft O.D 1/8", 분리 칼럼

Table 3 Standard Gas (Self-Production)

H ₂	55.2μmol/mol
CH ₄	50.4μmol/mol
O ₂ +Ar	53.9μmol/mol
N ₂	53.7μmol/mol
Balance	He

Table 4 GC/PDD analysis condition

GC	DONAM-DS6200
Detector	PDD
Column	12ft×1/8" O.D, MS-5Å, 80/100
Column temperature	60℃
Detector temperature	120℃
Air Flow rate	450ml/min
H ₂ Gas Flow rate	40ml/min
Carrier Gas Flow rate	20ml/min
Sample Gas Flow rate	100ml/min

은 Stainless Steel 재질의 MS-5Å를 사용하였다.

표준가스는 자체 중량법으로 제작한 가스를 사용하였으며 표준가스의 성분은 Table 3에 나타내었고 GC/PDD로 분석시 분석운전 조건은 Table 4에 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

Wet H₂ 와 Dry H₂의 GC/FID 그래프는 Fig. 6과 Fig. 7에 나타내었으며 성분별 함유량과 Ret Time은 Table 5에 나타내었고 Wet H₂와 Dry H₂의 GC/PDD 그래프는 Fig. 8와 Fig. 9에 나타내었으며 성분별 함유량은 Table 6에 나타내었다.

GC/FID 분석결과 Wet H₂가스 에서는 CO는 분석 피크에 나타나지 않았으며 CH₄ 와 CO₂는 각각 0.02μmol/mol, 3μmol/mol 정도 포함된 것으로 나타났다. Dry H₂가스 분석결과에서는 0.08μmol/mol 정도의 CO가 포함된 것으로 나타났으며 CH₄와 CO₂는 각각 0.02μmol/mol, 0.27μmol/mol 정도 포함된 것을 알 수 있었다. 위 결과로 비추어 볼 때 검출된 CH₄, CO₂, CO등은 전극으로 사용된 Carbon Paper와 H⁺, O-가 반응 하면서 발생된 것으로 보여 진다.

Table 5 Analysis data comparison between Wet H₂ and Dry H₂ by GC/FID

Wet H ₂		
Name	Ret Time (min)	Amount (μmol/mol)
CO	1.419	Non
CH ₄	1.983	0.0276 μmol/mol
CO ₂	3.847	3.1334 μmol/mol
Dry H ₂		
Name	Ret Time (min)	Amount (μmol/mol)
CO	1.419	0.0766μmol/mol
CH ₄	1.983	0.0191μmol/mol
CO ₂	3.847	0.2718μmol/mol

Table 6 Analysis data comparison between Wet H₂ and Dry H₂ by GC/PDD

Wet H ₂		
Name	Ret Time (min)	Amount (ppm)
O ₂ +Ar	1.86	189.675ppm
N ₂	4.13	64.875ppm
Dry H ₂		
Name	Ret Time (min)	Amount (ppm)
O ₂ +Ar	1.86	218.1ppm
N ₂	4.06	315ppm

GC/PDD 분석결과 Wet H₂가스 에서는 O₂+Ar는 189ppm, N₂는 64ppm 정도 검출 된 것을 확인 할 수 있었고 Dry H₂ 가스에서는 O₂+Ar는 218ppm, N₂는 315ppm 정도 검출 된 것을 확인 하였다. 분석 결과로 다량의 산소가 포함된 것을 알 수 있었는데 이는 Sample Gas를 충전하기 위하여 먼저 Gas Sample bottle을 퍼지하는 과정에서 오염에 의하여 발생된 것으로 보인다. 이는 N₂가스의 발생원인과 동일한 원인으로 볼 수 있다. 또한 산소의 다른 발생원인으로는 분리막으로 사용한 Nafion-N-115의 사용 압력으로 3bar 정도가 적당한데 Sample Gas충전시에 5.5bar로 충전하면서 압력에 의하여 가스켓과 분리막이 밀리면서 산소가 다량 유입된 것으로 생각 되어 진다.

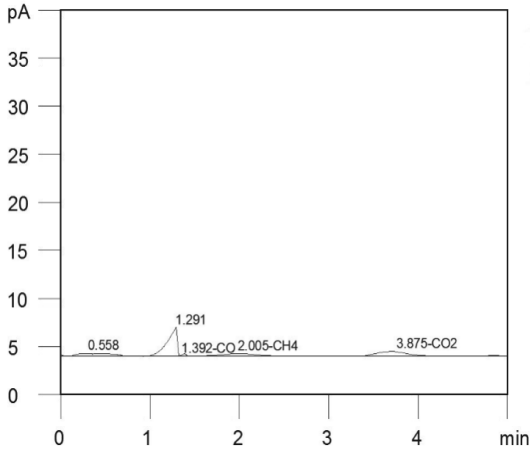


Fig. 6 Dry H₂ gas analysis graph from GC/FID

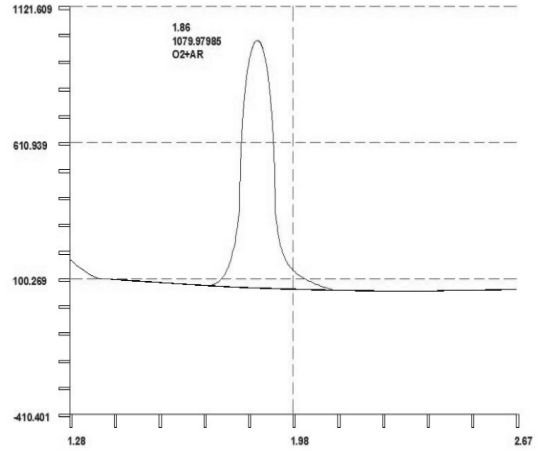


Fig. 8 Wet H₂ gas analysis graph from GC/PDD

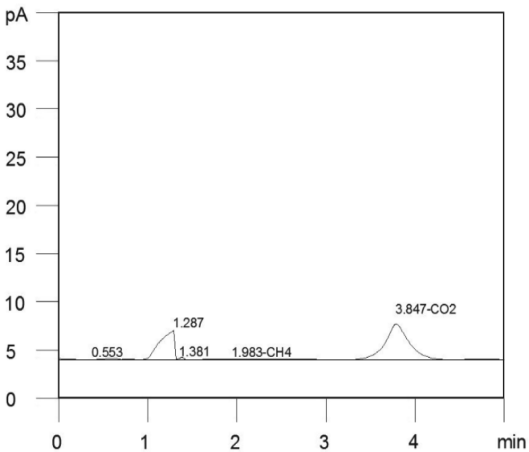


Fig. 7 Wet H₂ gas analysis graph from GC/FID

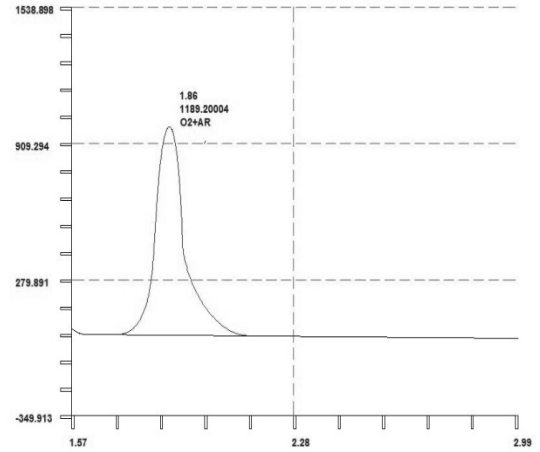


Fig. 9 Dry H₂ gas analysis graph from GC/PDD

References

1. J. Y. Lee, Y. M. Yi, and S. H. Uhm : "Understanding Underlying Processes of Water Electrolysis" int J. Korean Ind. Eng. Chem., Vol. 19, No. 4, August 2008, 357-365.
2. H. J. Ryu : "Hydrogen Generation Characteristics of SMART System with Inherent CO₂/H₂ Separation" Korean Hydrogen and New Energy Society (2007.12), Vol. 18, No. 4, pp. 382-390.
3. E. Erdle, J. Gross, V. Meyringer : High Temperature Technology and its Applications. June 23-27, 1986, Konstanz, federal Republic of Germany. p. 727-736.
4. S. H. Jensn and M. Mogensen: "Perspective of High Temperature Electrolysis using SOEC" Materials Research Department, Risø National Laboratory, DK-4000 Roskilde, Denmark.
5. H. S. Choi, C. H. Rhyu, S. G. Lee, C. S. Byun, G. J. Hwang : "Study on Anion Exchange Membrane for the Alkaline Electrolysis" Korean Hydrogen and New Energy Society (2011. 4), Vol. 22, No. 2, pp. 184-190.

6. Øystein Ulleberg, : “Modeling of advanced alkaline electrolyzers: a system simulation approach” International Journal of Hydrogen Energy Volume 28, Issue 1, January 2003, pp. 21-33.
7. O. S. Joo: “Hydrogen Production Technology” Korean Chem. Eng. Res. Vol. 49, No. 6, December, 2011, pp. 688-696.
8. WESPE Co., Ltd.
9. Technical and energy economic specifications, US. DOE (2002).
10. T. E. Lipman and C. Brooks, Hydrogen energy stations : poly-production of electricity, Hydrogen, and thermal energy, Clean energy group (2006).
11. H. J. Ryu and G. T. Jin : “Performance Estimation and Process Selection for Chemical-Looping Hydrogen GenerationSystem”, Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society, Vol. 16, No. 3, 2005, pp. 209-218.