

1회 연료용 수소품질 기준에 대한 동향
(한국에너지기술연구원 수소연구실 김종원)

1) 현황

연료전지자동차용 수소연료의 품질에 대해서는 기존의 표준으로 ISO/DIS 14687-2 (2012) 와 ISO/WD 14687-3가 있지만 PEMFC¹⁾의 품질규격으로 충분하다는 것을 입증하기 어려웠다. 이미 연료전지 자동차가 운행되고 있는 시점에서 ISO/TC197에서는 현재 새로운 수소연료 표준화가 진행중이며 2년정도의 기간이 소요되는 것으로 예정하고 있다.

수소연료 표준화는 일본과 미국이 주도하고 있으며, 유럽도 이에 대응하기 위하여 HyQ라는 프로젝트로 2011-2013까지 36개월간 365만 유로를 들여 수소품질에 대한 연구를 실시하였는데, JRC²⁾, ZSW³⁾ 등 4개 연료전지 연구기관과 린데 등 4개 수소생산업체, NPL⁴⁾ 등 국가 측정기관, 경제성 분석 기관 등이 참여하였다. 수소연료 중 포함되어 있는 ppm이나 ppb 수준의 극미량의 불순물도 연료전지-전극 접합체(MEA, Membrane-Electrode Assembly) 성능에 현저하게 영향을 주게 되므로, 수소의 품질은 연료전지의 성능에 있어서 중요한 역할을 한다. 수소의 품질을 높이면, 수소 연료비용은 상승하게 되지만, MEA 제조시에 불순물에 대한 내성을 낮추어도 되기 때문에 백금 사용량이 줄어들게 되어 MEA 제조 가격은 낮출 수 있다거나 연료전지 스택의 수명을 늘릴 수 있다는 이점이 있다. 수소자동차의 보급과 인프라를 활성화 하기 위해서는 경제성 측면에서 어느 것이 유리한 지 분석하여 수소품질 기준을 정하는 과정을 거치고 있다.

2) 현재까지의 연구 결과

현재 진행되고 있는 수소연료 품질 표준화 작업시에 관심 대상은 수소중에 포함된 불순물이 연료전지에 주는 영향과 측정방법, 비용효과 분석이다.

- PEMFC 성능에 영향을 주는 불순물이 단독으로 있을 때, 또는 몇가지가 섞여있을 때 또는 연료전지 부하에 따라 어떻게 달라지는가
- 수소중에 포함되어 있는 불순물을 정량적으로 측정할 수 있는 방법 개선
- 비용 효과에 대한 분석, 투자비/운영비에 대한 비율
- 연구결과에 따른 표준 수정 제안
- 차세대 MEA와 분석기기에 대한 불순물 영향을 시험하기 위한 방법 제안

산업용으로 상용화 보급된 수소제조 공정은 크게 화석연료기반 기술(96%)과 물전기 분해 기술(4%)이다. 통상 화석연료개질과 PSA⁵⁾ 정제과정을 거친다면 CO, CO₂, N₂, Ar, He 등이 주로 포함되며, 미량 성분으로는 탄화수소, 황화합물, 암모니아, 할로젠 물질이 들어가 있게 된다. 물 전기분해의 경우는 할로젠 물질이 미량 들어가 있다. 이러한 물질은 원료인 물이나 화석연료 또는 공기에서 유입되는 것으로서, <표 1> 및 <표 2>에 수소원료원에 따른 수소

1) 고체고분자연료전지, Proton Exchange Membrane Fuel Cell

2) Joint Research Center

3) Centre for Solar Energy and Hydrogen Research Baden-Württemberg (ZSW).

4) National Physical Laboratory (NPL) (영국의 국립 측정기관)

5) Pressure Swing Adsorption

품질과 수소품질에 수소정제, 압축 및 처리에 미치는 영향에 대하여 표시하였다. 이미 연구를 통해 알려진 바와 같이, CO는 MEA에 강한 영향을 주게 되며, 황화합물은 촉매에 비가역적으로 강한 영향을 주는 피독 물질이다. 미량으로 포함된 탄화수소에 대한 영향에 대해서는 아직 데이터가 충분하지 못하다.

<표 1> 수소품질과 수소원료원

impurity constituents	Source of Hydrogen								
	Delivered H ₂		Electrolysis		SMR			By-product	
	GH ₂ without certificate	LH ₂	Alkaline	PEM	Natural Gas	Bio Gas	CH ₃ OH	Chloro Process	CxHy
H ₂ O	X		X	X	X	X	X	X	X
Total HC	X								
O ₂	X		X	X				X	
He	X								
N ₂ /Ar	X							X	X
CO ₂	X				X	X	X	X	X
CO	X				X	X	X		X
Total S	X					X			
HCHO	X					X	X		
HCOOH	X					X	X		
NH ₃	X					X		X	X
Halogenates	X		X					X	
Particulates	X								
Additional Information	depending on certificate								

<표 2> 온사이트 수소정제, 압축, 처리와 관련된 수소 중 불순물의 영향

Impurity constituents	Process equipment						
	compressor			Cryopump	Hydrogen purification		
	Diaphragm	Ionic	Piston		Desiccant dryer	PSA	Pd membrane
H ₂ O					X*		
Total HC	X	X	X				
O ₂							
He							
N ₂ /Ar							
CO ₂							
CO						X*	X*
Total S	X	X	X				
HCHO							
HCOOH							
NH ₃							
Halogenates							
Particulates	X	X	X	X	X	X	X

Additional Information							
------------------------	--	--	--	--	--	--	--

* 정제수소를 공급하는 수소원에 존재하는 경우에 한함.
 현재 ISO/DIS 14687-2 (Hydrogen fuel-Product specification-part 2: Proton exchange membrane (PEM) fuel cell applications for road vehicle, (2012)), SAE 2719 (Hydrogen Fuel Quality Guideline for Fuel Cell vehicles(2011))에서 각 성분에 대한 표준치가 부합되어가고 있다.

<표 3> 현재의 국제 표준 가이드 라인

Table C.1: Hydrogen Fuel Quality Specification				
Constituent	Chemical Formula	Limits ^e	Laboratory Test Methods to Consider and Under Development ^f	Minimum Analytical Detection Limit
Hydrogen fuel index	H ₂	>99.97%		
Total allowable non-hydrogen, non-helium, non-particulate constituent		100 μmol/mol		
Acceptable limit of each individual constituent				
Water ^a	H ₂ O	5 μmol/mol	ASTM D7653-10, ASTM D7649-10	0.12 μmol/mol
Total hydrocarbons ^b (C ₁ basis)		2 μmol/mol	ASTM D7675-11	0.1 μmol/mol
Oxygen	O ₂	5 μmol/mol	ASTM D7649-10	1 μmol/mol
Helium	He	300 μmol/mol	ASTM D1945-03	100 μmol/mol
Nitrogen, Argon	N ₂ , Ar	100 μmol/mol	ASTM D7649-10	5 μmol/mol
Carbon dioxide	CO ₂	2 μmol/mol	ASTM D7649-10, ASTM D7653-10	0.1 μmol/mol
Carbon monoxide	CO	0.2 μmol/mol	ASTM D7653-10	0.01 μmol/mol
Total sulfur ^c		0.004 μmol/mol	ASTM D7652-11	0.00002 μmol/mol
Formaldehyde	HCHO	0.01 μmol/mol	ASTM D7653-10	0.01 μmol/mol
Formic acid	HCOOH	0.2 μmol/mol	ASTM D7550-09, ASTM D7653-10	0.02 μmol/mol
Ammonia	NH ₃	0.1 μmol/mol	ASTM D7653-10	0.02 μmol/mol
Total halogenates ^d		0.05 μmol/mol	ASTM WK23815, WK34574	0.01 μmol/mol
Particulate Concentration		1 mg/kg	ASTM D7650-10, ASTM D7651-10	0.005 mg/kg

^a Due to water threshold level, the following constituents should not be found, however they should be tested for if there is a question on water content.

Sodium (Na⁺) @ <0.05 μmole/mole H₂ or <0.05 μg/liter
 Potassium (K⁺) @ <0.05 μmole/mole H₂ or <0.05 μg/liter
 or Potassium hydroxide (KOH) @ <0.05 μmole/mole H₂ or <0.12 μg/liter

^b Includes, for example, ethylene, propylene, acetylene, benzene, phenol (paraffins, olefins, aromatic compounds, alcohols, aldehydes). THC may exceed 2 micromoles per mole due only to the presence of methane, in which case the summation of methane, nitrogen and argon is not to exceed 100 ppm.

^c Includes, for example, hydrogen sulfide (H₂S), carbonyl sulfide (COS), carbon disulfide (CS₂) and mercaptans.

^d Includes, for example, hydrogen bromide (HBr), hydrogen chloride (HCl), chlorine (Cl₂) and organic halides (R-X).

^e Limits are upper limits except for the hydrogen which is a lower limit. All limits are subject to revision after additional testing under operational conditions and improved standardized analytical procedures.

^f Gaseous sampling uses procedures in ASTM D7606-11

(참고자료: Multi-year Research, Development and Demonstration Plan, 2012 (USDOE))

현재 표준에서 제안된 수치와 분석방법에 대해서는 <표 3>에 보였다.

유럽에서 HyQ 프로젝트를 수행하면서 대표적인 불순물에 대하여 분석장비와 측정방법에 따른 최소측정범위를 <표 4>에 요약하였는데, HyQ 프로젝트 성과를 다음과 같이 요약 보고하고 있다.

- 전유황성분은 정량적으로 측정하기 어렵고, 불활성 물질이 필요하다.
- 할로겐 종류를 정확하게 동정하는게 필요하다.
- HyQ 프로젝트를 통해서 CO를 PDHID로 200ppb 이하를 측정함
- HCHO는 CRDS와 H₂ 매트릭스를 사용
- H₂S는 GC PDHID를 이용하여 예비 농축없이도 ~10ppb를 측정
- 다성분은 측정기기의 개발이 필요한 상황

<표 4> 불순물 종류에 따른 측정기와 측정범위

불순물(괄호안은 국제 표준 가이드라인에서 제안한 수치)	분석장비	측정 가능 범위	최소측정범위
CO (200ppb)	FTIR,GC,CRDS	10~100 ppb	10ppbv
HCHO (10ppb)	CRDS,GC-PHID	10~100 ppb	10ppbv
Total S compounds (4ppb)	GC-SCD GC-PDHID IC	without concentration: 1ppm with concentration: 4 ppb with concentration: 10 ppb 1 ppb	0.02ppbv
NH ₃ (100 ppb)	IR, TDLAS	1~100 ppb	20 ppbv
Halogenates (50 ppb)	IC, GC	5~50 ppb	10 ppbv

(용어 FTIR: Fourier transform infrared spectroscopy, GC: Gas chromatography, CRDS: Cavity Ring-Down Spectroscopy, PDHID: Pulsed discharge helium ionisation detection, SCD: Sulphur chemiluminescence detection, IC: Ion chromatography, IR: Infrared [spectroscopy], TDLAS: Tunable diode laser absorption spectroscopy)

3) 시사점

연료전지용 수소품질 기준은 현재의 기술수준에서 연료전지용 촉매나 시스템의 각 구성요소의 내구성과 효율, 수소가격에 미치는 영향을 연구분석하여 이루어지고 있으며, 표준화는 미국과 일본의 주도로 이루어지고 있으나, 국내 연료전지 자동차 제조사, PEM 연료전지 제조업체의 수소품질에 대한 요구조건도 현재의 표준화 추세에 이견은 없을 것으로 예상하고 있다.

품질기준이 엄격하게 됨에 따른 비용 효과에 대한 분석은 통상, 수소생산과 수소를 이용한 연료전지(PEMFC) 운용에 드는 고정비(Capex)와 운영비(Opex)를 비교하게 된다. 시뮬레이션 결과로 보면 CO 0.1~1ppm 수준에서는 수소생산 비용에 주는 영향은 없으며, 품질 분석 비용 측면에서 수소 kg당 2-10센트 정도의 비용이 추가될 것으로 보고 있다.⁶⁾

6) Dennis D. Papadias, Shabbir Ahmed, Romesh Kumar, Fred Joseck, "Hydrogen quality for

연료전지 시스템에서는 CO농도가 2~5ppm이면 스택의 고정비용(Capex)은 1/3이상 증가한다. 수소중 CO의 분석이 연료비 상승에 주요 영향을 줄 수 있으나 자주 분석하지 않는다면 수소 kg당 1유로 센트 이하 수준의 비용 상승을 예상하고 있다. 이들은 비용분석을 위해 EURAMET⁷⁾을 이용하였으며, 실험실에서 교차 분석하여 타당성을 입증하였다. 수소연료전지 상용화 보급을 위해서 중요한 점은 연료전지 촉매의 가격 저감이며, 여기에는 수소순도의 수준이 영향을 준다. 따라서 수소품질의 표준화는 수소 상용화를 가속화 시키는데 도움을 줄 것으로 본다. 적어도 수소생산 공정은 수소품질에 중요한 영향을 주고 있으며, 수소품질은 미래 MEA개발 방향, MEA와 시스템의 새로운 스펙을 정의하는 데에도 또한 향후 개발 보급 될 것으로 예상되는 새로운 수소저장재료와 기술에 대한 요구 스펙에 대해서도 가이드라인이 될 것이다.

이미 연료전지자동차와 충전소가 운용되고 있는 현 시점에서 국제기준에 맞는 수소품질관리를 위한 분석장비와 분석수준에 대한 국내현황을 조사 분석하여, 인프라나 분석 기술 등에 서의 부족한 부분을 보완하기 위한 지원이 필요하다 하겠다.

fuel cell vehicles - A modeling study of the sensitivity of impurity content in hydrogen to the process variables in the SMR-PSA pathway”, International Journal of Hydrogen Energy, Volume 34, Issue 15, August 2009, Pages 6021-6035 (doi:10.1016/j.ijhydene.2009.06.026)

7) European Association of National Metrology Institutes (previously known as EUROMET)