

# 수소연료전지의 안전성 확보를 위한 부취제의 기술동향

한상원, 곽용환, 김봉수, 김우형, 채재우  
인하대학교 기계공학과

## A Technology Trend of Odorants for Hydrogen Fuel Cell

Han Sang-won, Kwak Yong-hwan, Kim Bong-soo, Kim Woo-hyung, Chae Jae-ou  
Department of Mechanical Engineering, Inha University

### 1. 서 론

기존 화석연료에 의한 에너지 경제구도는 화석연료 매장량의 한계와 환경문제의 심각성 등으로 한계상황에 도달했다. 이러한 문제들과 향후 안정적인 에너지원에 대한으로서 수소에너지가 부각되고 있다. 향후 수소에너지 경제구도로의 전환이 가속화될 것으로 판단되며, 수소에너지 시대에는 연료전지가 핵심이 될 것으로 예상된다.

수소는 공기중 0.5ppm의 미량이 존재하며, 일반적인 자연 상태에서는 거의 혼합물로 존재한다. 공해물질을 거의 배출하지 않는 청정에너지원으로 고에너지 밀도를 갖고 있으며, 발열량이 매우 높고 착화속도 또한 매우 빠르다. 착화속도가 빠르다는 것은 폭발의 위험성이 높다는 큰 단점이기도 하다. 수소가 공기 중에 누출되면 폭발성 혼합가스가 형성되고 발화에너지가 매우 적기 때문에 정전기에 의해서도 쉽게 점화되어 폭발·화재를 일으킨다. 수소의 폭발 범위는 4~75%이고 폭발 한계 부근에서도 탄화수소 가스들에 비하여 쉽게 폭발되며 폭발 시 폭발 압력과 압력 상승 속도가 크기 때문에 폭발압력에 의한 피해가 클 수 있다. 수소의 공기중에서의 폭발압력은 탄화수소계열의 가스폭발과 비슷한 5~8kg/cm<sup>2</sup>이 된다[1].

Table 1. explosion limits of flammable gas in air

Gas	Explosion Limits(V%)	Gas	Explosion Limits(V%)
Acetylene	2.5~81	methane	5.0~15.0
Hydrogen	4.0~75.0	ethane	3.0~12.4
carbon monoxide	12.5~74.0	propane	2.1~9.5
ethylene oxide	3.0~100	butane	1.8~8.4
ethylene	2.7~36.0	methanol	6.7~36.0
ammonia	15.0~28.0	gasoline	1.4~6.0
hydrogen sulfide	4.0~44.0		

연료전지의 상용화에 앞서 연료전지 및 수소의 안전성은 반드시 확보되어야 한다. 본 논문에서는 수소연료전지의 안전성 확보를 위해 수소가스에 첨가될 수 있는 부취제의 기술동향에 대해 알아보도록 한다.

**Table 2.** Budgetary expenditures of U.S.A. government for fuel cell.

(단위 : 백만달러)

항 목	2002년	2003년	2004년
수소 생산 및 운반기술	11.2	11.8	23.0
수소 저장 기술	6.1	11.3	30.0
안전, 표준 및 법규, 교육	5.9	6.8	21.8
<b>수소 인프라/수소자동차 데모</b>	<b>5.7</b>	<b>11.9</b>	<b>28.2</b>
연료전지 시스템 및 부품	46.7	53.7	62.5
전 체	76.6	95.5	165.5

자료 : U.S. Department of Energy

## 2. 수소누출 감지 기술

### 2.1 누출감지센서

수소누출 감지센서는 백금, 팔라듐과 같은 금속에 수소가 흡착되면 금속의 전기전도도가 화하는 특성을 이용한 전기적인 방법, 빛을 이용하여 수소 누출을 감지하는 광학적인 방법, 산화물 반도체형과 가스 MOSFET등의 전기화학적 방법이 있다. 전기적인 방법은 전기방전에 의한 수소의 폭발과 높은 가격, 소형화가 어려운 단점이 있고, 전기화학적 방법은 센서의 오염과 절연체 내의 이온 드리프트현상으로 인하여 안정된 신호를 얻을 수 없다. 측정기의 규모가 크고, 측정상의 불편함 및 비용이 많이 드는 단점이 있다. 광학적 방법은 전기방전에 의한 폭발 위험은 줄일 수 있으나 상대적으로 새로운 기술이기 때문에 아직까지 연구해야 할 내용이 많다.[2]

### 2.2 부취제

일반적으로 가정용 고분자 연료전지 시스템은 가정에 널리 보급되어 있는 도시가스 파이프라인 공급망을 활용할 수 있다는 장점이 있기 때문에 천연가스를 개질하여 사용하고 있다. 천연가스에는 누출을 검지하기 위해 유기황 화합물인 부취제가 포함되어 있다. 부취제에 포함되어 있는 황의 비율을 Table 3에 나타내었다. 부취제에 포함되어 있는 황 성분은 연료전지내의 스택 전극과 개질기의 촉매들을 피독시켜 시스템의 내구성과 성능을 저하시키기 때문에 HDS공정, 촉매를 사용한 탈황공정 등을 거쳐서 황성분을 제거해야 한다. 연료 개질기에 도입되기 이전에 연료 중 황성분의 농도는 0.2ppm 이하가 되어야 하며 연료전지 내부의 황성분의 농도는 수 ppb 수준이하로 관리해야 한다.[3] 수소가스에 천연가스 부

취제인 DES를 사용하였을 때의 실험 결과를 Fig 1에 나타내었다.

**Table 3.** Sulfur content of odorants in gas[3]

Odorants	Sulfur Containing(%)	Comp.	Used
THT	36.4	THT 100%	
TBM	35.5	TBM 100%	U.S.A., Canada OGC, TGC(Jr.)
EM	51.6	EM 100%	EU
DMS	48.8	DMS 100%	OGC, TGC(Jr.)
Vigileak 7030	36.1	DMS 70%, TBM 30%	Germany
Spotleak 1005	51.6	THT 70%, TBM 30%	KOGAS
CP630	8.27	MES 5%, DMS 3%, TBM 13% Pentane 1% Hexane 76%	

### 3. 수소연료전지 부취제의 기술동향

연료전지 자동차가 1회의 수소 주입으로 500km의 주행을 하기 위해서는 연료 탱크의 압력이 700기압이 되어야 한다[4]. 자동차의 특성상 가스를 개질하는 장치와 탈황장치를 탑재할 수 없기에 연료로서 순수한 수소가 공급되며 수소 충전소에서는 고압의 순수한 수소를 취급해야 한다. 연료전지 자동차와 수소충전소의 안전성을 확보하기 위한 방안으로 황이 포함되어있지 않은 부취제 개발의 필요성이 대두되어 향후 황이 포함되지 않은 부취제의 요구가 높아질 것으로 보인다. 황이 포함되어있지 않은 부취제는 일본 JARI를 중심으로 개발되고 있으며, Fig 1, Fig 2, Fig 3를 통해 황 화합물 부취제와 황이 포함되어 있지 않은 부취제가 연료전지의 성능에 미치는 영향을 비교해볼 수 있다. Table 4에 나타낸 실험 물질 중 23BD와 5E2NB는 수소연료전지에 적합한 것으로 나타났으며 국내 부취제 관리규정[1]에도 적용할 수 있는 것으로 나타났다.

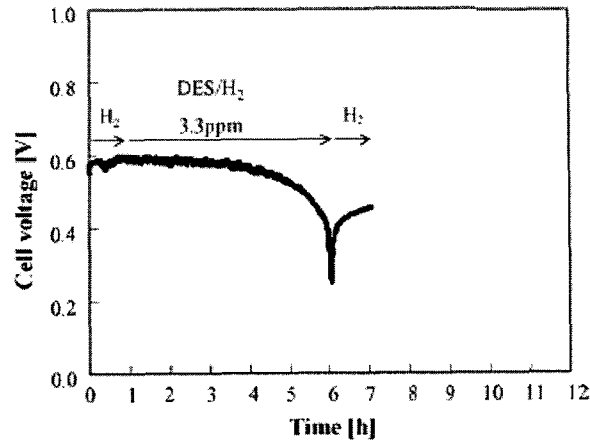


Fig 1. Deterioration of cell performance caused by 3.3ppm of DES.[5]

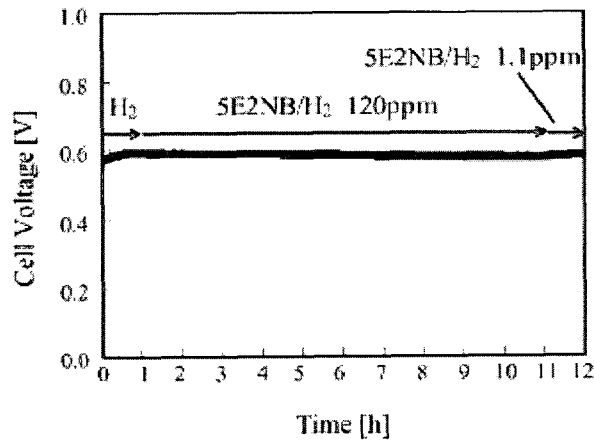


Fig 2. Deterioration of cell performance caused by 120ppm of 5E2NB.[5]

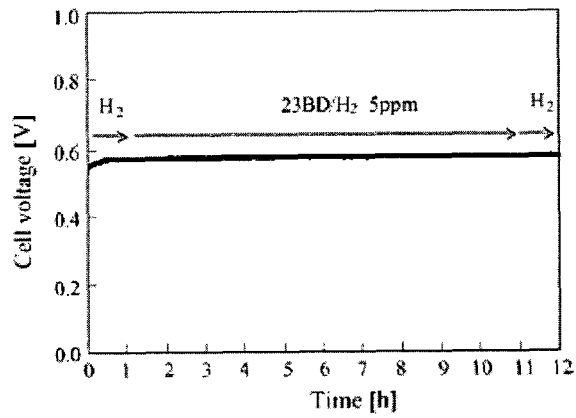


Fig 3. Deterioration of cell performance caused by 120ppm of 23BD.[5]

Table 4. Influences of smelling compounds on fuel cell performance.[5]

Compound	Detection threshold (ppm)	Estimated legal concentration (ppm)	Concentration in test(ppm)	Voltage drop at 1000mA/cm <sup>2</sup>		Cell AC impedance	Quality of odor
				%	mV		
DES	3.3×10 <sup>-5</sup>	0.16	3.3	>50	>300	Increased	Garlic
TMA	3.2×10 <sup>-5</sup>	0.15	3.2	44	259	Increased	Putrid fish
23BD	5.0×10 <sup>-5</sup>	0.24	5.0	0.0	0	Not increased	Putrid butter
IVAL	1.0×10 <sup>-4</sup>	0.48	10	4.0	22	Not increased	Ginkgo nut
ESL	1.0×10 <sup>-9</sup>	0.000005	0.00010	0.0	0	Not increased	Caramel
GNL	2.5×10 <sup>-6</sup>	0.012	0.25	0.0	0	Not increased	Sweet
BIO	1.1×10 <sup>-6</sup>	0.005	0.11	0.3	2	Not increased	Woody
IVAC	7.8×10 <sup>-5</sup>	0.37	0.23	0.3	2	Not increased	Sweaty
EIB	2.2×10 <sup>-5</sup>	0.11	0.2	0.0	0	Not increased	Fruity
5E2NB	1.7×10 <sup>-4</sup>	0.81	17	0.0	0	Not increased	Coal Gas
2iP3MP	3.7×10 <sup>-8</sup>	0.00018	0.0050	1.3	7	Increased	Oily

#### 4. 결 론

2006년 에너지수요전망에 따르면 총에너지 수요는 전년대비 1.9% 증가하였으며 고유가 시대를 맞아 석유 사용량은 1.3%가 줄어든 반면 천연가스의 수요는 7.3% 증가할 것으로 예측되고 있다.[6] 미국을 비롯한 에너지 다 소비국 역시 천연가스에 대한 의존도가 높아지면서 앞으로 천연가스 확보에 어려움이 커질 것으로 예상된다. 천연가스는 화석연료로 매장량이 한정되어 향후 60년 정도 사용이 가능할 것으로 전망되나 앞으로 가정용 연료전지의 보급과 천연가스에 대한 의존이 증가됨에 따라 천연가스의 수요는 더욱 높아져 천연가스의 고갈 시점은 더욱 앞당겨질 것으로 보인다. 천연가스가 고갈되는 미래에는 가정용 연료전지의 에너지원으로 천연가스가 아닌 순수한 수소가 공급이 될 경우도 생각해 볼 수 있으며 가정에 수소가 공급됨에 따라 수소연료전지 부취제에 대한 요구는 수소의 수요와 더불어 높아질 것으로 보인다. 가까운 미래에 수소연료전지 부취제의 실용화가 기대되지만 현재까지 개발된 부취제는 장기적인 안전성의 확인이 되지 않아 불안요소를 내포하고 있다.

정부는 연료전지가 자동차 산업의 환경규제 극복 등 연관산업의 경쟁력 확보와 대체에너지에 대한 미래투자로서 전략적 의미가 있다고 지적하고 차세대 성장동력의 하나로 연료전지를 선정하였으나 선진국과 5년의 기술격차가 있다고 분석하고 있다. 수소연료전지 부취제는 향후 수소연료전지 인프라의 핵심기술로 자리 잡을 것으로 예상되나 국내에서는 아직 연구조차 되지 않은 부분이다. 하지만 선진국 역시 아직은 개발초기 단계인 만큼 앞으로 투자가 뒤따른다면 빠른 시일 내에 기술격차를 줄일 수 있을 것이다. 이에 체계적인 기술개발 추진 및 연구기관 상호간의 기술정보 교류와 함께 정부차원의 적극적인 기술개발투자가 요망된다.

## 참고문헌

1. 오규형, 이광원, “수소의 폭발 특성에 관한 연구”, 한국수소 및 신에너지학회 논문집, 15(3), 228-234, (2004)
2. 손영목, “연료전지의 수소센서연구 동향”, 한국과학기술정보연구원, 9-39, (2003)
3. 오상승, “연료전지용 개질기에 적용하기 위한 천연가스 내의 부취제의 선택적 상온 흡착에 관한 연구”, 인하대학교 화학공학과 석사학위논문, (2005)
4. 김재윤, “에너지 혁명 : 연료전지 사업의 현황과 발전전망”, 삼성경제연구소, 3-10, (2004)
5. Daichi Imamura, Motoaki Akai, Shogo Watanabe, “Exploration fo hydrogen odorants for fuel cell vehicles”, *Journal of Power Sources*, 152, 226-232, (2005)
6. 박광수, 김수일, 오세신, 최도영, 정창봉, “2006년 에너지 수요 전망”, 에너지경제연구원, 2-13, (2006)
7. 今村大地, 赤井泉明, 渡辺正五, “燃料電池自動車用水素付臭劑の研究”, 自動車研究, 26(6), 39-42, (2004)
8. 底巳雅仁, 今村大地, 赤井泉明, 渡辺正五, “水素中不純物のセル性能への影響”, 自動車研究, 26(6), 35-38, (2004)
9. 산업자원부, 한국산업기술재단, “연료전지 산업기술 로드맵”, 143-200, (2004)
10. P.J. de Wild, R.G. Nyqvist, F.A. de Bruijin, E.R. Stobbe, “Removal of sulphur-containing odorants from fuel gases for fuel cell-based combined heat and power applications”, *Journal of Power Sources*, 159, 995-1004, (2006)
11. 차일남 외 9명, “연료전지 자동차”, 아진, 68-94, (2005)
12. 문정기, “수소가스의 폭발재해 방지기술개발”, 한국기계연구원, (1990)