

수소와 불활성 가스 중 일산화탄소, 이산화탄소, 메탄 제거에 관한 연구 -연료전지에의 적용 가능성-

이택홍[†], 천영기^{**}

*호서대학교 화학공학과, ** (주) 덕양에너지

How to Eliminate CO, CO₂ and CH₄ in H₂ & Inert Gas -Possibility of Fuel Cell Application-

Taeck-Hong Lee[†], Young-Ki Cheon^{**}

**Department of Chemical Engineering, Hoseo University
29-1. Sechul-ri, Baebang-myun, Asan, Chungnam, 336-795, Korea*

***Deokyang Energen Corporation
445-2, Donghwa-li, Bongdam-eup, Hwasung. Gyeonggido, 445-893, Korea*

ABSTRACT

The purpose of this paper is, based on the theoretical background of the principle of gas purification and absorption, and the absorbing ability of metals, to study the efficiency of gas purification of inorganic gases using Zr alloys, so as to contribute to the IT industry. To produce and distribute gas with high purity and ultra-high purity, different types of gas purifier are currently being used: distillation type, getter type, catalyst type, absorption at low-temperature type, and membrane separation equipment. From the different purification methods mentioned above, the getter type gas purifier is capable of not only high performance and capacity but also P.O.U(Point Of Use) method. The key of the getter type gas purifier is its efficiency of gas purification, which is the subject chosen for this study.

주요기술용어 : Getter(게터), Gas purification(가스정제), Eliminate impurity(불순물 제거), Zirconium(지르코늄), Catalyst (촉매)

1. 서론

수소는 화학공업과 석유정제공업의 원료로

[†] Corresponding author : taeklee@empal.com

서 주로 사용되고 있으며, 환경규제의 강화 및 화석연료의 고갈에 대한 대안으로서 근래 각광받고 있는 대체에너지 및 연료전지의 원료로서 활용이 기대되고 있다. 이에 따른 수

소 수요의 증가에 따라 화석연료보다 저렴한 수소의 생산원 및 수소제조기술에 대한 각종 연구가 진행 중에 있다¹⁾.

현재까지 수소 생산원은 화석연료이며, 천연가스(48%), 석유(30%), 석탄(18%) 등 대부분이 화석연료를 기반으로 하고 있다²⁾. 화석연료를 원료로 사용하는 문제점에도 불구하고 가장 저렴한 수소 제조비용 및 전국적으로 광범위하게 구축된 인프라를 고려하였을 때 천연가스를 이용한 수소 제조기술에 대한 관심은 지속될 것이다.

천연가스를 이용하여 수소를 제조하는 기술은 다양하며, 대표적으로 수증기 개질(Steam Reforming), 부분산화(Partial Oxidation), 자율개질(Auto-thermal Reforming) 등의 방법이 있으며, 이중 수증기 개질에 의한 수소생산방법이 가장 저렴한 방법으로 알려지고 있다. 수증기 개질을 위한 연료인 천연가스에는 원산지에 따라 조금씩의 차이는 있으나, 일반적으로 CH_4 을 비롯한 탄화수소, N_2 , CO_2 , H_2S 등이 포함되어 있으며, 이들 불순물은 연료전지의 스택의 촉매의 비활성화를 가져오므로 연료전지 공급 전에 제거되어야 한다³⁾.

수증기 개질에 의한 수소생산방법은 생산 운전비용이 가장 저렴하다고는 하지만 $600\sim 900^\circ\text{C}$ 이상의 흡열반응을 수반하고 있으며, 고온의 반응기, 열회수 장치를 포함하는 등 소규모 공정에 부적합하고 대규모 공정 적용만이 가능하다.

본 연구에서는 일반적으로 고진공을 만들기 위하여 밀폐 용기내의 잔류기체를 화학적으로 흡수하는 물질로 알려진 게터(getter) 금속의 특성을 이용하여 개질에 의하여 생산된 수소중의 불순물인 CO , CO_2 , CH_4 를 흡착하여 수소의 순도를 향상을 시키고자 하였다. 통상적으로 게터는 제거하고자 하는 기체의 성분과 사용되는 조건에 따라 여러 가지 금속성분이 혼합되어 제조되어 사용될 수 있는 것으로, 제거하고자 하는 기체들을 화학적으로 흡수할 수 있는 특징을 가지고 있다. 게터는 구성성분의 종류에 따라 수없이 많은 게터가 제조될 수 있으며, 구성성분간의 비율 및 성

분의 품질에 따라서 그 효능이 달라지게 된다.

따라서 게터의 조성물과 온도변화에 따른 수소 가스 및 불활성 가스의 정제효율에 대해서 연구하였다.

2. 이론적 배경

2.1 게터의 원리

게터의 동작원리는 반응가스 분자를 게터의 표 면상에서 강하게 흡착하는 것이며, 이에 따라 흡착된 반응가스 분자를 정제하고자 하는 대상가스로부터 분리하여 배출되어야 할 환경으로부터 제거된다. 게터는 두부류로 나뉘며 증발형 게터(Evaporable Getters)는 알칼라인 토류 금속 칼슘, 스트론튬과 특히 바륨이 사용된다. 비증발형 게터(Non-Evaporable Getters)는 일반적으로 티타늄, 지르코늄 또는 제 1 전이금속행의 금속과 알루미늄으로부터 선택된 하나 이상의 금속을 갖춘 티타늄 또는 지르코늄 조성물로 이루어 진다. 두 게터 유형은 게터 동작을 위한 활성화 페이스트를 필요로 하며, 사실상, 게터는 대기 가스 근방에서서의 고반응성으로 인해 게터는 불활성 형태로 제조되어 판매되며 일단 이것들이 의도된 빈 공간

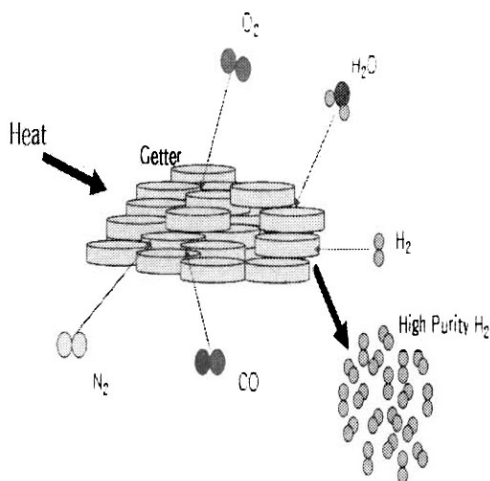


Fig. 1. Schematic of the activation process for getter

에 삽입되고 이 공간이 밀봉되어지면 적절한 활성화 열처리를 필요로 한다⁴⁾.

본 연구에서는 게터와 수소의 가역반응을 이용한 것으로 불순물을 함유한 수소를 정제함에 있어 통상의 게터처럼 화학적 반응(발열 반응)에 의하여 불순물 뿐만 아니라 수소자체도 일단은 게터내로 흡수한 후 이후 화학적 반응(흡열반응)에 의하여 순수한 수소만을 방출하도록 한다.(Fig.1)

2.2 게터를 이용한 가스정제

일반적으로 가스 정제를 위하여 게터를 사용하고자 할 때는 각 가스의 종류에 따라 각기 다른 성분의 게터를 사용해야만 한다. 그 이유는 산소를 정제할 때는 질소, 알콘 등이 불순물이 되나 질소, 알콘 가스 정제시에는 산소가스가 불순물이 되기 때문이다. 게터는 게터를 구성하는 금속 물질 자체의 고유한 특성 즉, 특정기체와의 큰 친화력과 큰 반응성에 의해 반응가스 분자를 선택적으로 화학 흡착하여 정제되어야 할 가스로부터 또는 배출되어야 할 환경으로부터 제거하는 물질을 말한다. 게터에 흡착된 가스는 게터의 구성 물질과 강한 화학결합을 하므로 진공, 고온, 고압 등 어떠한 환경에서도 탈착되지 않는다.

게터는 두부류인 증발형 게터(Evaporable Getters)와 비증발형 게터(Non-Evaporable Getters)의 분류는 게터의 물리화학적 성질에 기초한다. 증발형 게터는 진공도를 높이기 위해 진공 공간내에 게터를 구성하는 성분이 확산되어 기체를 흡수하는 게터를 말하며, Ca, Sr과 특히 Ba이 포함된 합금이 사용된다. 이의 용도로는 TV, PC 모니터를 형성하는 음극관에 사용되며 이때 주로 Ba이 게터로 이용되고 있다. 비증발형 게터는 증발형 게터의 한계를 극복하기 위해 개발되었으며, 활성화 공정의 용이성으로 그 응용범위가 넓다. 비증발형 게터 합금은 수소를 가역적으로 흡수할 수 있고 O_2 , H_2O , CO와 같은 기체를 비가역적으로 흡수할 수 있으며, 어떤 합금은 질소를 흡

수할 수 있다. 이들 합금들은 보온병 또는 Dewar Bottle, 진공을 요구하는 각종 공정에 사용되며 이들 합금들은 일반적으로 0족 가스로 형성된 가스성 분위기로부터 상기한 가스들을 제거하기 위해 사용될 수도 있다. 이러한 예로는 형광램프에서 상기 합금을 사용하는 것인데 비증발성 게터 합금은 램프 작동에 적절한 대기상태를 유지시키는 역할을 한다. 일반적으로 제 1 전이금속주기의 금속과 알루미늄으로부터 선택된 하나 이상의 금속을 갖춘 Ti 또는 Zr 합금으로 V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, W 등을 일정 비율로 혼합하여 사용한다. 지르코늄 게터는 Zr-Al, Zr-Fe, Zr-Ni, Zr-Co와 같은 2원 합금 및 Zr-V-Fe, Zr-Mn-Fe와 같은 3원 합금 조성물로 이루어 진다.

소정 가스의 제거에 대한 고효율을 필요로 하는 산업분야는 가스 세정과 관련한 반도체 산업이다. 실제로 공정 가스상의 불순물이 고상의 반도체 소자를 형성하는 층 내측에 결합될 수 있어서 반도체 소자내의 전자적 결합에 의한 제품의 불량률을 초래하는 것으로 알려져 있다. 반도체 산업에 있어서 현재 요구하고 있는 순도는 ppb를 넘어서 ppt(10-12) 정도에 이르고 있다. 그러므로 초고효율의 불순물 흡수능을 갖는 비증발성 게터 조성물이 필요하게 된다.

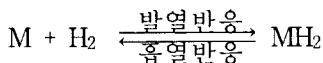
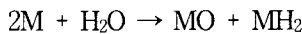
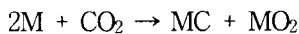
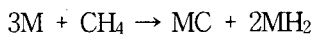
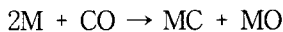
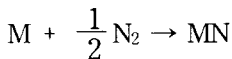
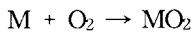
게터를 이용하여 메인스트림 가스중에서 불순물을 제거하는 연구는 M. A. George⁵⁾ 등은 V-Fe Getter를 이용하여 Ar으로부터 CH_4 을 20ppb까지 효율적으로 제거하고 있으나 수소 정제와 관련한 언급은 없으며, H. Heimbach⁶⁾ 등은 수소로부터 게터를 이용한 메탄의 고온하에서의 제거 방법에 대하여 언급하고 있으나, CO, CO_2 가 동시에 존재할 경우 문제점 발생에 대하여 언급하고 있다. 또한 H. Albrecht⁷⁾ 등은 트리튬으로부터 다양한 불순물을 동시에 제거하는 효과에 대하여 연구하였으며, CH_4 에 대하여 200°C의 게터 온도가 측정가능한 정도의 수축 효과를 일으키기에는 너무 낮음을 보이고 있으며, 300°C에서 오히려 농도가 증가함을 보고하고 있다. 이는 게터를 통과하는 동안에 일산화 탄소와 수소의 상호작용에 의한 추

가의 메탄 형성으로 설명될 수 있음을 밝히고 있다.

그 밖의 M. A. George 등 외에 Ar, He 정제를 위한 연구 및 상업적 보고가 지속적으로 되고 있으나, Ar, He 등의 불활성 가스(Inert Gas)의 경우 O₂, N₂, CO, CH₄, CO₂, H₂O 등은 게터가 흡수하고 Ar, He 등은 방출함으로 고순도를 쉽게 얻을 수 있음을 밝히고 있다. 그러나 수소의 경우 수소중 불순물 성분뿐만 아니라 수소마저도 게터에 흡수되므로 정제가 어려웠던 것이 사실이다.

본 연구에서는 게터는 수소속에 잔존하는 불순물만을 화학적으로 흡수 제거하여, 수소가스속의 불순물을 정제하게 된다. 이는 불순물을 함유한 수소가 통상의 게터처럼 화학적 반응(발열반응)에 의하여 불순물뿐만 아니라 수소자체도 일, 단은 게터내로 흡수한 후, 포화상태가 되면 화학적 반응(흡열반응)에 의하여 순수한 수소만을 방출하도록 한 것이다.

Zr + 금속 a + 금속 b + ... 을 M이라고 가정한다면 MH_x 형태로 게터가 형성되어지며, M은 수소가스와는 가역반응을 하지만, 불순물 성분 O₂, N₂, CO, CH₄, CO₂, H₂O 등과는 비가역반응을 하는 것을 이용하는 것으로 그 반응은 다음과 같다.



3. 실험방법

본 실험에서는 수소 정제를 위하여 아래와 같이 4종의 게터와 2종의 합금 파우더를 제조하였

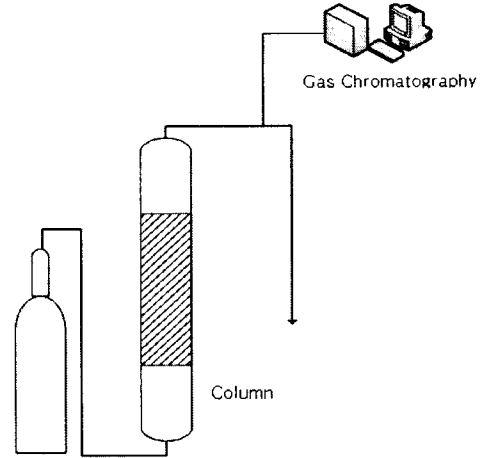


Fig. 2. Schematic of the experiment set up for hydrogen or inert gas

다.

- ① Zr - Fe - V Getter
- ② Zr - Al - Co - V Getter
- ③ Zr-Al Getter , Zr-Al powder
- ④ Zr-Co Getter, Zr-Co powder

위와 같은 게터 합금은 약 3 mm의 직경과 4 mm 이 높이로 이루어진 주상형이며, 이를 200~500°C 온도에서 외부대기와 차단 혹은 고진공 상태에서 정제 대상이 되는 가스와 반응시켜 불순물 제거 정도를 측정하였다.

지르코늄 게터의 조성물 변화와 온도 변화에 따른 가스정제 효율을 측정하기 위하여 Gas Chromatography (HP-5890, HP-6890)를 사용하였다.(Fig.2) H₂ Balance (99.9999%)에 CO, CH₄, CO₂ gas가 200ppm씩 포함된 시료가스 및 He Balance (99.9999%)에 CO (173.4ppm), CO₂ (163.6 ppm), CH₄ (172.6 ppm), N₂ (173.6 ppm)의 조성을 갖는 2종의 시료가스를 제조하였다. 시료 가스의 제조는 Fig. 3과 같이 국제표준에 따른 추적성이 있는 방법으로 정확하고 객관성이 있는 방법 중의 하나로 알려지며, 가장 우수한 표준가스(Standard Gas)의 제조법으로 인식되고 있는

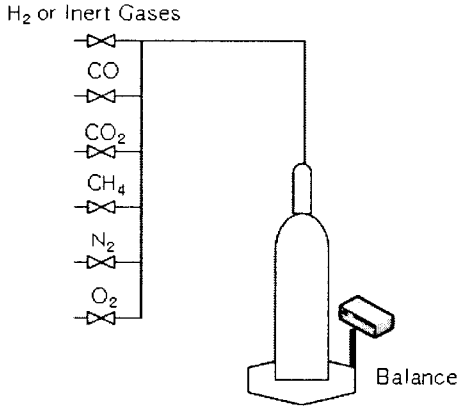


Fig. 3. Schematic of gravimetric method for standard gas production

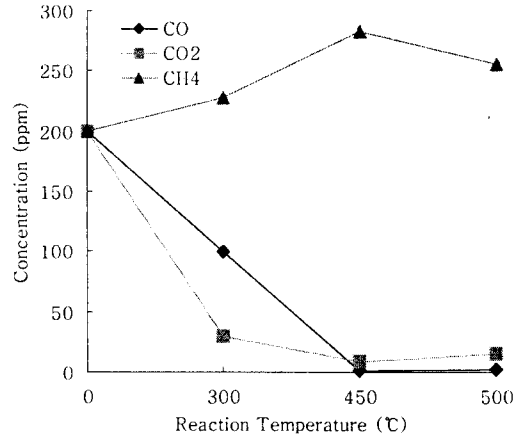


Fig. 4. Concentration of impurity depending on reaction temperature (Zr-Fe-V Getter)

중량법(Gravimetric Method)을 이용하여 제조하였다.

먼저 용기에 게터 금속을 충전하고 가열(200~500°C)된 상태인 고온의 분위기에서 불순물 성분이 함유된 수소가스를 흘리면 게터는 수소가스 속의 불순물 성분을 화학적으로 흡수 제거함과 동시에 순수한 수소가스만 게터로부터 방출하게 되어 초고순도로 수소가스의 정제가 가능하게 된다.

4. 결과 및 고찰

지르코늄 게터의 조성물 변화와 온도 변화에 따른 가스정제 효율을 측정하기 위한 게터의 사용에 따른 실험결과 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

4.1. Zr-Fe-V Getter

Table 1 Concentration of Impurity Depending on Reaction Temperature (Zr-Fe-V Getter) (단위 : ppm)

	STD	300°C	450°C	500°C
CO	200	98.979	0.983	1.820
CO ₂	200	29.062	8.229	15.491
CH ₄	200	228.073	283.090	256.127

GC를 사용하여 300°C, 450°C, 500°C로 온도변화를 부여하여 실험하였다. 정제 전 시료가스에는 불순물로서 CO, CH₄, CO₂ gas가 200ppm씩 포함되어 있으며, 각각의 반응온도에 따라 정제 후 가스의 성분은 Table 1 및 Fig. 4와 같은 결과를 얻었다.

Zr-Fe-V Getter의 경우는 CO와 CO₂를 선택적으로 흡착함을 알 수 있었다. 반면에 CH₄은 시료 가스의 200ppm 보다 더 많은 양이 검출되었다. CH₄의 양이 온도의 증가에 따라 계속 증가하는 이유는 CO 및 CO₂가 Zr, Fe, V 금속표면에서 각각의 원자상태로 분해되면서 금속과의 화학 흡착력이 가장 큰 산소는 게터에 화학흡착 되고 금속의 표면에 남아있는 탄소가 Balance Gas인 수소와 반응하여 CH₄을 생성하는 것으로 판단되며, H. Albrecht 등의 실험⁷⁾에서 얻어진 결과와 유사한 것으로 판단된다.

Table 2. Concentration of Impurity Depending on Reaction Temperature (Zr-Al-Co-V Getter)

(단위 : ppm)

	STD	Zr-Al-Co-V Getter		
		200℃	300℃	450℃
CO	173.4	0	0	0
CH ₄	172.6	167.2	1.25	0
O ₂	174.8	0	1.69	0
N ₂	173.6	156	5.13	5.32

Table 1의 결과에서 Zr-Fe-V Getter가 가장 우수한 정제 능력을 나타내는 온도는 450℃임을 알 수 있으며, Zr-Fe-V Getter는 450℃에서 CO, CO₂를 10ppm 미만의 불순물 농도를 보이고 있다. Zr-Fe-V Getter는 CO, CO₂의 경우 정제성능이 발휘되고 있으나, CH₄의 생성반응으로 인하여 수소 정제용으로 사용하기 위해서는 메탄 분해 또는 정제성능이 있는 것으로 알려진 팔라듐, 백금, 루테튬 등 귀금속 촉매의 병용하여 2단 이상으로 구성된 Column 또는 2개 이상의 연속적인 Column 등을 이용하여야 할 것으로 판단된다.

4.2. Zr-Al-Co-V Getter

반응온도 200℃, 300℃, 450℃에서 실험하였다. GC는 분자체(Molecular Sieve) Column을 사용하여 CO₂는 검출되지 않았으며, Table 2 및 Fig. 5

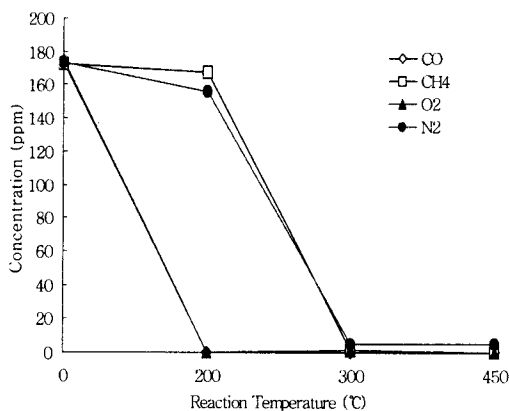


Fig. 5. Concentration of impurity depending on reaction temperature (Zr-Al-Co-V Getter)

와 같은 결과를 얻었다. Zr-Al-Co-V Getter는 Table 2와 같이 450℃에서 가장 우수한 정제능력을 보였으나, N₂의 흡착은 300℃와 450℃에서 별 다른 차이점이 나타나지 않는 것으로 나타났다.

CO, O₂는 200℃에서 완전히 흡착하는 것으로 보여지지만, O₂는 300℃에서 1.69ppm이 검출되었다. CH₄은 300℃에서 1.25ppm이 검출되었으며, 450℃에서는 나타나지 않았다. Zr-Al-Co-V Getter의 적용은 200℃에서의 CO, O₂ 성분에 대한 선택적 흡착 능력을 이용하여 저온흡착이 필요한 가스 정제 공정에 적용이 가능 할 수 있을 것이다.

4.3. Zr-Al Getter 및 Zr-Al Powder

Table 3 및 Fig. 6과 같이 Zr-Al 게터의 경우 300℃에서 N₂ 6.12ppm 이외에 모든 가스들이 정

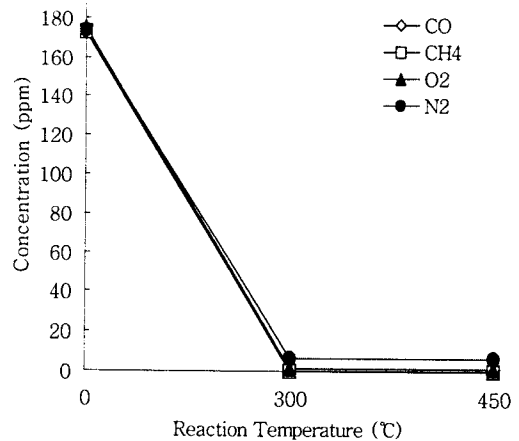


Fig. 6. Concentration of impurity depending on reaction temperature (Zr-Al Powder)

Table 3. Concentration of Impurity Depending on Reaction Temperature(Zr-Al Getter & Powder) (단위 : ppm)

	STD	Zr-Al Getter	Zr-Al Powder	
		300℃	300℃	450℃
CO	173.4	0	0	0
CH ₄	172.6	0	0	0
O ₂	174.8	0	1.21	1.79
N ₂	173.6	6.12	6.36	6.24

제되었으며, Zr-Al Powder의 경우 300℃에서 충분한 정제성능을 나타내고 있으나, 미량의 산소가 검출되었다. Zr-Al의 경우 게터가 Powder에 비하여 불순물 산소의 정제 성능면에서 우수한 것으로 판단된다.

4.4. Zr-Co Getter, Zr-Co powder

반응온도 300℃, 450℃에서 실험하였다. Table 4에서 나타내려는 바와 같이 Zr-Co Getter가 300℃에서 N₂ 5.01ppm 외에 모든 시료가스를 흡착하여 실험한 게터 중에서 가장 우수한 가스정제 능력을 나타내고 있다. 다른 성분의 게터와 마찬가지로 powder상태에서 N₂, O₂의 정제능력이 감소하는 것을 볼 수 있었다. Zr-Co Getter를 N₂ 정제기에 적용가능성을 확인 할 수 있다.

4. 결론

지르코늄 게터의 조성물 변화와 온도 변화에 따른 가스정제 효율에 대한 실험결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다. 실험에 사용한 게터의

성분중 Zr-Co getter 가 300℃에서 수소 및 Inert Gas 중 CO, CO₂, CH₄ 불순물에 대하여 가장 우수한 정제능력을 보임을 알 수 있었다. 또한 소결, 압착하여 형태를 이룬 게터가 powder 상태의 Alloy보다 우수한 정제 능력을 갖는 것을 알 수 있었다. 그러나 고온에서 활성화된 게터의 경우는 저온에서 가스의 흡착능력이 현저히 떨어지며, 특히 N₂ 성분이 게터에 대한 흡착력이 가장 낮아 정제기 개발시 고려할 필요가 있음을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

- 1) Office of Power Delivery et. al., : "A Multilayer Plan for The Hydrogen R&D Program", 1999.
- 2) 김지동 : "천연가스이용 수소제조기술", 한국과학기술정보연구원, 2003.
- 3) 오영삼 : "개질기관 관련 기술개발현황 및 소형수소제조장치 개발", 공업화학전망, Vol 6, No. 3, 2003.
- 4) SAES Getters : "Getter materials capable

Table 4. Concentration of Impurity Depending on Reaction Temperature (Zr-Co Getter & Powder)

	STD	Zr-Co Getter		Zr-Co Powder	
		300℃	450℃	300℃	450℃
CO	173.4	0	0	0	0
CH ₄	172.6	0	0	0	0
O ₂	174.8	0	0	1.37	1.37
N ₂	173.6	5.01	7.16	5.86	7.16

- of being activated at low applied temperatures.", US Pat. No. 6013195, 1997.
- 5) M. A. George, J. H. Kiefer and J. P. Hessler : "Removal of simple Hydrocarbons from a rare gas by 70%~25% V- 5%Fe Getter", Gas Separation and Purification, Vol. 3, 1989, pp. 50~55.
- 6) H. Heimbach, H. R. Ihle and C. H. Wu : "Removal of Nitrogen and Methane From Hydrogen by Metal Getters", Proceedings of the 13th Symposium on Fusion Technology, Varese, September 24~28, 1984, pp. 421~426.
- 7) H. Albrecht, U. Kuhnes and W. Asel : The Journal of Less-Common Metals, Vol. 172, 1991, pp. 1157~1167.