



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2008년09월01일
(11) 등록번호 10-0855772
(24) 등록일자 2008년08월26일

(51) Int. Cl.

H01M 8/04 (2006.01) *H01M 8/06* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2006-0114948

(22) 출원일자 2006년11월21일

심사청구일자 2006년11월21일

(65) 공개번호 10-2008-0045818

(43) 공개일자 2008년05월26일

(56) 선행기술조사문헌

KR100235113 B1*

JP2003129073 A

JP2003010688 A

화학공학, 2005

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

주식회사 삼천리

서울 영등포구 여의도동 35-6

(72) 발명자

김양석

서울 금천구 시흥동 110 벽삼아파트 103동 703호

성준식

경기 부천시 원미구 도당동 214-29

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

손민

전체 청구항 수 : 총 5 항

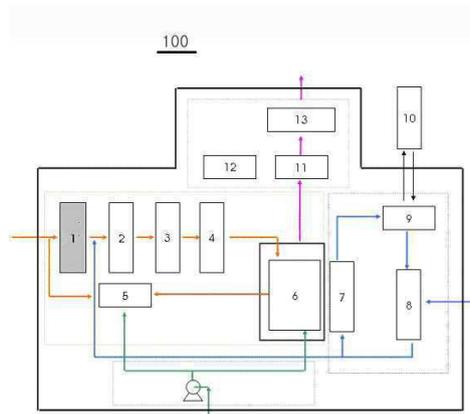
심사관 : 김경민

(54) 연료가스에 함유된 유황성분 제거부재 및 이를 이용한 연료전지 시스템의 탈황장치

(57) 요약

본 발명은 연료가스에 함유된 유황성분 제거부재 및 이를 이용한 연료전지 시스템의 탈황장치에 관한 것으로, 미세공(micro pore)이 70% 이상이고 비표면적이 1,000m²/g 이상이고 경도가 95% 이상이고 입자경이 12x16 내지 4x6 메쉬인 활성탄소 또는 활성탄소와 제올라이트의 혼합물 중의 활성탄소:제올라이트 비율이 2:8 내지 8:2인 활성탄소+제올라이트의 혼합물에, NaOH, Na₂CO₃, KOH, KI, I₂, CuO, Fe₂O₃, ZnO, CuCl₂·2H₂O, FeCl₂ 중에서 선택된 하나를 침착시켜서 형성된 유황성분 제거부재와, 이러한 유황성분 제거부재를 사용하여 연료가스에 함유된 유황성분을 탈황시키는 것을 특징으로 하는 연료전지시스템의 탈황장치를 제공하는 것에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

전선우

경기 고양시 덕양구 화정동 858 달빛마을 1단지
120동 602호

김항균

서울 마포구 망원동 합성 월드빌 아파트 101-201호

특허청구의 범위

청구항 1

미세공(micro pore)이 70% 이상이고 비표면적이 1,000m²/g 이상이고 경도가 95% 이상이고 입자경이 12x16 내지 4x6 메쉬인 활성탄소 또는 활성탄소와 제올라이트의 혼합물에, NaOH, Na₂CO₃, KOH, KI, I₂, CuO, Fe₂O₃, ZnO, CuCl₂·2H₂O, FeCl₂ 중에서 선택된 하나를 첨착시켜서 형성되고,

상기 활성탄소와 제올라이트의 혼합물 중의 활성탄소:제올라이트 비율이 2:8 내지 8:2인 것을 특징으로 하는, 연료가스에 함유된 유황성분 제거부재.

청구항 2

삭제

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 유황성분 제거부재 두 종류 이상이 혼합되는 것을 특징으로 하는, 연료가스에 함유된 유황성분 제거부재.

청구항 4

활성탄소 또는 제올라이트를 수세, 건조한 후 밀폐 보관하는 공정;

상기 활성탄소 또는 활성탄소+제올라이트를 12x16 내지 4x6 메쉬 입도로 스크린하는 공정;

NaOH, Na₂CO₃, KOH, KI, I₂, CuO, Fe₂O₃, ZnO, CuCl₂·2H₂O, FeCl₂ 중에서 선택된 하나의 첨착물질 수용액을 제조하는 공정;

상기 활성탄소 또는 활성탄소:제올라이트의 비율이 2:8 내지 8:2인 활성탄소+제올라이트의 혼합물을 상기 첨착물질 수용액과 혼합, 교반하는 공정; 및

상기 첨착물질이 첨착된 활성탄소 또는 활성탄소+제올라이트의 혼합물을 상온 건조시키는 공정을 포함하는 유황성분 제거부재 제조방법.

청구항 5

제1항에 따른 연료가스에 함유된 유황성분 제거부재를 사용하여 연료가스에 함유된 유황성분을 탈황시키는 것을 특징으로 하는 연료전지시스템의 탈황장치.

청구항 6

제5항에 있어서, 상기 유황성분 제거부재 두 종류 이상이 혼합된 유황성분 제거부재를 사용하여 연료가스에 함유된 유황성분을 탈황시키는 것을 특징으로 하는 연료전지시스템의 탈황장치.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

<7> 본 발명은 연료가스에 함유된 유황성분을 제거하기 위한 유황성분 제거부재 및 이를 이용한 연료전지 시스템의 연료가스 탈황장치에 관한 것이다.

<8> 연료전지는 연료가 가지고 있는 에너지를 전기적으로 직접 변환시키는 장치로서, 일반적으로, 스택(stack)의 내부에 고분자 전해질막을 사이에 두고 다공질인 양극(anode)과 음극(cathode)을 부착하여 양극(산화전극 또는 연료극)에는 수소 또는 수소를 함유하는 연료가스를 공급하는 한편, 음극(환원전극 또는 공기극)에는 산소를 함유하는 산화가스를 공급함으로써, 양극에서는 수소의 전기화학적 산화가 일어나고, 음극에서는 산소의

전기적인 환원이 일어나며, 이때 생성되는 전자의 이동으로 인해 전기와 열이 발생되도록 하는 것이다. 이러한 연료전지에 있어서, 스택의 전해질막이 건조해지면 수소이온(H⁺)의 전도도가 떨어지거나 전해질막이 수축되면서 막과 전극이 접촉저항이 증가하여 스택의 성능이 저하될 우려가 있으므로, 통상적으로 스택으로의 연료 또는 공기를 공급할 때 물을 수증기 형태로 하여 함께 공급하고 있다.

<9> 연료전지에 사용되는 연료가스로는 메탄, 에탄, 에틸렌, 프로판, 부탄 등의 저급탄화수소와 이러한 연료가스를 포함한 도시가스, LP가스, 천연가스 등의 가정용, 산업용 등의 연료 등을 들 수 있으며, 연료전지시스템에 있어서는 상기와 같은 연료가스들로부터 수소성분을 제조하여 원료로 사용하고 있다.

<10> 연료가스로부터 수소성분을 제조하는 방법들 중에서 널리 사용되고 있는 방법은 수증기 개질법인데, 이 수증기 개질법은 수증기를 이용하여 저급탄화수소로부터 수소를 생성함에 있어서 니켈계(Ni 계)나 루테튬계(Ru 계) 등의 개질 촉매를 사용한다. 그러나 상기 수증기 개질법에 사용되는 개질촉매는 황화합물에 의해 피독되면 성능이 현저히 떨어지는 문제점이 있고, 또한 일단 피독되면 원 상태로 회복하기 어렵기 때문에 이를 교체할 수 밖에 없고, 그로 인하여 많은 시간과 비용이 소요되는 문제점이 있다.

<11> 한편으로, 연료가스에는 안전한 저장, 이송, 사용 등을 위하여 가스누출 등을 용이하게 식별할 수 있도록 인위적으로 유황성분가스의 부취제를 함유시켜둔다. 즉, 기체 연료는 액체 연료에 비하여 인화성이 매우 강하고 또한 폐쇄된 공간에서는 강력한 폭발로 인하여 인체나 시설 등에 치명적인 손상을 초래할 수 있음에 반하여, 그 성질이 무색무취로서 가스의 누출을 감지할 수 없기 때문에, 그 누출을 용이하게 감지할 수 있도록 하기 위하여, 독특한 냄새를 내는 황화물 가스를 부취제로서 기체 연료에 첨가 함유시켜두는 것이다.

<12> 널리 사용되고 있는 부취제로서, 머캡탄(mercaptan)류에는 에틸머캡탄, 티서리부틸머캡탄(t-Buthyl mercaptan), 이소프로필머캡탄, 노말프로필머캡탄, sec-부틸머캡탄 등이 있으며, 황화물에는 테트라하이드로티오펜(Tetrahydrothiophene), 황화이메틸, 황화메틸에틸 등이 있다. 이 물질들 중에서 하나 또는 두 가지 이상을 혼합하여 기체 연료에 첨가하여 사용하고 있다. 국내에서 주로 사용하고 있는 부취제로는, 액화석유가스(LPG)의 경우에는 에틸머캡탄, CP630(티서리부틸머캡탄, 황화이메틸, 황화메틸에틸, 펜탄, 헥산의 혼합물)이 사용되며, 천연가스(LNG)의 경우에는 티서리부틸머캡탄, 테트라하이드로티오펜을 혼합하여 사용하고 있다. 참고로, 본 발명을 위한 실험에 있어서는 부취제로서 티서리부틸머캡탄(t-Buthyl mercaptan : 이하 "TBM"이라 함)과 테트라하이드로티오펜(Tetrahydrothiophene : 이하 "THT"이라 함)을 사용하였다.

<13> 이와 같이 유황성분이 함유된 연료가스를 연료전지의 원료로 사용하는 경우에는, 위에서 본 바와 같이, 그 유황성분에 의하여 니켈계(Ni 계)나 루테튬계(Ru 계) 등의 개질 촉매가 피독되는 문제점이 발생된다.

<14> 이러한 문제점을 해소하기 위하여, 황성탄소의 사용을 고려할 수 있으나, 황성탄소만으로는 유황성분의 제거효율이 낮기 때문에 황화물가스를 제거하기 위해서는 다량의 황성탄소를 사용하여야 하며, 그렇게 하기 위해서는 대 용량의 장비를 구비해야 하고, 또한 황성탄소를 자주 교체하여야 하므로 현실 적용가능성이 거의 없다고 하겠다. 황성탄소를 사용하는 방법 이외에도 탈황설비를 별도로 갖추어 연료가스에 함유된 유황성분을 분리 제거할 수도 있으나, 그러한 탈황설비에는 많은 비용이 소요되므로, 연료가스를 이용한 연료전지 사업의 경제성이 떨어지는 문제점이 발생된다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

<15> 본 발명은 상기와 같은 문제점을 극복하기 위하여 창안된 것으로, 본 발명의 목적은, 연료가스에 포함된 유황성분을 상온에서 효율적으로 제거할 수 있도록 함으로써, 연료가스를 이용한 연료전지 사업이 활성화될 수 있도록 하는 것이다. 즉, 본 발명은 유황성분가스에 대한 흡착용량이 큰 상온흡착제를 개발함으로써, 상온흡착방식의 탈황장치를 마련하고, 이와 같은 탈황장치를 연료전지시스템에 적용할 수 있도록 한 것이다.

발명의 구성 및 작용

<16> 본 발명은, 메탄, 에탄, 에틸렌, 프로판, 부탄, 도시가스, 액화석유가스(LPG) 또는 천연가스(LNG) 중에 포함되는 유황성분을 흡착하여 제거할 수 있는 유황성분 제거부재를 개발하고, 나아가, 이 유황성분가스 제거부재를 이용한 연료전지시스템의 탈황장치를 제공하는 것이다.

<17> 본 발명의 유황성분가스 제거부재는 황성탄소 또는 황성탄소와 제올라이트의 혼합물에, 수산화나트륨, 탄산나트륨, 수산화칼륨, 요오드화칼륨, 요오드, 산화구리, 산화철, 산화아연, 염화제이구리, 염화철 중 어느 하나 또는 둘 이상으로 되는 조성물이 첨착(添着)되게 하여 형성된 것이다. 이러한 본 발명의 유황성분 제거부재는 상온에

서 다량의 유황성분을 흡착하는 능력이 있는 것이므로, 이러한 유황성분 제거부재를 사용하여 매우 효율적이며 경제적인 연료전지시스템의 탈황장치를 마련할 수 있다.

<18> 본 발명의 유황성분 제거부재가 상온에서 다량의 유황성분가스를 흡착하는 능력을 갖는 것이므로, 그렇게 하기 위해서 본 발명에 사용되는 활성탄소 또는 제올라이트는 하기 표1과 같은 조건을 만족시키는 것이어야 한다.

<19> [표 1] 탈황장치의 유황성분가스 제거부재의 최적의 구비조건

구 비 조 건	기 준
1. 세공경이 잘 발달된 가상용 활성탄	Micro pore 70% 이상
2. 비표면적이 클 것	1,000m ² /g 이상
3. 기계적 강도가 클 것	경도(HD) 95% 이상
4. 불순물이 함유되지 않을 것	ASH, Fe, TS 등이 낮을 것
5. 입자경 폭이 좁을 것	12x16, 4x6 MESH
6. 침착액과 친화성이 있을 것	-
7. 화학 반응성이 높을 것	-

<21> 활성탄소 또는 제올라이트는 그 용도에 의하여 기상(氣狀)용과 액상(液狀)용으로 분류되며, 보통 세공 크기에 따라 기상용으로는 미세공(Micro pore)이 70% 이상 발달된 것을 사용하며, 반면 액상용은 미세공보다 대형공극(Macro pore)이 많은 것을 사용한다. 기상용 활성탄소는 내부세공 구조가 발달해서 대체적으로 1,000m²/g 에 달하는 비표면적을 가지고 있다.

<22> 본 발명의 유황성분가스 제거부재에 사용되는 활성탄소 또는 제올라이트는 하기 표2에서와 같은 조건의 것을 사용하는 것이 바람직하다.

<23> [표 2] 활성탄소 및 제올라이트의 원재료, 크기 및 형상

구 분	원자재	Type	크기	기타
1	Coal	Pellet	1.5mm	
2	Coal	Pellet	4mm	
3	Coal	Granule	8x12	칼콘
4	Coal	Granule	8x12	칼콘 산처리
5	야자각	Granule	8x12	
6	제올라이트 + 활성탄소 (제올라이트:활성탄소)	2:8	-	4~5mm
		5:5	-	
		8:2	-	

<25> 유황성분 제거부재를 이루는 성분 중 활성탄소는 특히, 그래파이트 구조의 미세결정이 자주적으로 분산된 부분과 메칠렌 고리부분이 공존하는 고표면적을 가지고 있으므로 고분산 담지체 역할을 할 수 있다. 담지체의 구조에 따라 침착하고자 하는 물질이 달라지며, 그 형태도 달라진다. 따라서 전술한 활성탄 및 제올라이트이 구비조건을 만족한다는 조건에서 활성탄 또는 제올라이트와 침착물의 침착에 의한 촉매작용이 발현되고, 배가 되어진다.

<26> 일반적으로 부취제 설비관리 등에서 유황성분 흡수 및 제거를 위하여 활성탄소를 사용하고 있으나, 활성탄소 자체의 물리적 흡착력만으로는 저농도의 부취제 흡착 이상의 효과를 기대하지 못하는 실정이다. 이에 본 발명의 실험은 활성탄소 등에 금속류, 유기화합물 등을 침착시킴으로써 유황성분의 흡착력을 극대화하였다.

<27> 본 발명에서는 활성탄소에 침착시키기 위한 침착 물질로, 크게 금속류, 유기화합물류의 두 종류를 선정하였으며, 구체적으로는 침착 물질들로서 아래 표3과 같은 물질들을 선정하였다.

<28> [표 3] 침착 물질

<29>

구분	침착 물질	제거작용	
합성착합 작용	NaOH Na ₂ CO ₃ KOH	- 부취제의 주성분인 TBM.(30%)이 약산성으로 산성가스 제거제 - 약취성분 중 메르캡탄류의 제거제로 사용	
		KI I ₂	- 황화물 제거제로 사용 - 황화수소 제거제로 사용
	침착촉매 작용	CuO Fe ₂ O ₃ ZnO	- 금속산화물에 의한 탈황촉매 - 황물제거제로 작용
		CuCl ₂ ·2H ₂ O FeCl ₂	- 약취제거 물질 - 탈황에 사용되는 촉매

<30> 본 발명의 유황성분 제거부재는 활성탄소, 제올라이트 또는 이들의 혼합물에 상기 표3에서와 같은 물질이 침착된 것이다. 이와 같이 활성탄소나 제올라이트에 상기 표3의 물질들을 침착시킴에 있어서는 함침법, 승화법 또는 스프레이법 등을 적용할 수 있는데, 이들 방법 중 어느 것이나 사용할 수 있으나, 일반적으로 용이하게 사용할 수 있는 방법은 함침법이다. 본 발명의 실시예에서는 함침법에 의하여 활성탄소 또는 활성탄소와 제올라이트의 혼합물에 상기 표3의 물질을 침착시켜 유황성분 제거부재를 제조하였다. 물론, 함침법이나, 승화법 또는 스프레이법의 어느 것을 사용하여도, 그에 의하여 제조되는 유황성분 제거부재의 효능에 있어서 큰 차이는 없다고 하겠다.

<31> 본 발명의 유황성분 제거부재의 제조에 있어서는, 침착공정과 건조(산화)공정이 매우 중요한 공정이고, 또한 활성탄소나 제올라이트에 상기 금속류나 유기화합물을 침착시킨 후의 보관상태도 성능에 미치는 영향이 크다. 따라서 본 발명의 유황제거부재의 제조에 있어서는 침착용액 농도, 점도, 친화성, 침착온도, 침착수용액, 첨가순서 및 건조온도가 침착된 활성탄소 또는 활성탄소와 제올라이트의 혼합물의 성능을 좌우할 수 있다.

<32> 본 발명의 유황성분 제거부재는, 전술하였듯이, 활성탄소 또는 활성탄소 제올라이트의 혼합물에, 수산화나트륨, 탄산나트륨, 수산화칼륨, 요오드화칼륨, 요오드, 산화구리, 산화철, 산화아연, 염화제이구리, 염화철 중 어느 하나 또는 둘 이상으로 되는 조성물이 침착(添着)되게 하여 형성된 것으로, 하기의 공정에 의하여 제조될 수 있다.

<33> 제1공정 : 본 공정은 활성탄 또는 제올라이트를 수세 및 건조하여 밀폐 보관하는 공정이다. 활성탄소와 제올라이트는 그 내부에 수많은 공극이 형성되어 있어서 비표면적이 매우 크며, 본 발명은 이들 물질의 이러한 특성을 이용하는 것이므로, 활성탄소나 제올라이트를 본 발명의 재료로 사용하기 위해서는, 먼저 이들 물질의 공극에 스며있거나 부착되어 있는 불순물이나 수분을 제거하는 것이 필요하다. 본 공정에서 활성탄소나 제올라이트를 수세하여 건조하는 이유도, 그 물질들의 공극 등에 스며들어 있는 불순물과 수분을 제거하기 위하여 행해지는 것이다. 수세 후 건조시킴에 있어서, 일차로 상온에서 약 24시간 건조시키고, 이차로 약 100℃에서 약 24시간 건조하는 것이 바람직하다. 수세 후 바로 고온에서 건조시키면 오히려 건조효율이 떨어질 염려가 있기 때문이다.

<34> 제2공정 : 본 공정은 활성탄소 또는 제올라이트를 일정 크기의 분말로 제조하여 스크린하는 공정이다. 활성탄소 또는 제올라이트의 비표면적을 최대화하고 또는 미분상태가 아니도록 하기 위해서는 활성탄소 또는 제올라이트를 일정 크기, 바람직하게는 4x6메쉬 정도의 입도로 스크린하여 사용하는 것이 좋다.

<35> 제3공정 : 본 공정은 침착물질 수용액을 제조하는 공정이다. 상기 표 3에 열거된 침착물질을 이용하여 침착물질의 수용액을 제조함에 있어서, 침착물질을 농도별 5~70 부피비가 되도록 물과 함께 섞어 침착물질 수용액을 제조하는 것이 바람직하다.

<36> 제4공정 : 본 공정은 활성탄소 또는 활성탄소와 제올라이트의 혼합물을 침착물 수용액에 함침시켜, 침착물질이 활성탄소 또는 제올라이트에 침착되도록 하는 공정이다. 이때 혼합비는 부피비로 하여 활성탄소 (또는 활성탄소와 제올라이트 혼합물) : 수용액 = 1 : 0.8~1.05로 하는 것이 좋으며, 바람직하게는 1 : 1.2로 하는 것이 좋다. 침착물질이 활성탄소 또는 제올라이트에 잘 침착될 수 있도록 하기 위해서는 혼합물을 잘 교반시키는 것이 필요

하다.

<37> 제5공정 : 본 공정은 정기 공정의 혼합물을 필터를 통과시켜 이물질을 제거하는 공정으로, 상황에 따라서는 이 공정을 배제할 수 있다.

<38> 제6공정 : 본 공정은 건조시켜 제품을 완성시키는 공정으로서, 전기 공정에서 이물질을 필터링한 이후, 침착물질이 침착된 활성탄소 또는 제올라이트를 건져내어, 수분이 3~10% 정도, 바람직하게는 약 5%정도가 될 때까지 상온에서 건조시킨다. 건조가 완료되면, 이에 포함된 미분을 필터링하고, 먼지(dust)를 제거한 후 밀폐 보관하여 본 발명의 유황성분 제거부재의 제조를 완료한다.

<39> 한편, 상기와 같은 방법에 의하여 제조되는 본 발명의 유황성분 제거부재에 있어서도, 활성탄소의 종류, 활성탄소와 제올라이트의 혼합비율, 침착 물질의 종류 등에 따라 부취제의 흡착량이 달라지는바, 각 종류별에 따른 부취제 흡착량은 하기 표4에서 보는 바와 같다.

<40> [표4] 본 발명 유황성분가스 제거부재의 종류 별 탈황성능 분석 결과

Number	Sample [담체, BET(m ² /g), 침착 농도]	흡착량(mgS/g)		TBM	THT
		1	Active Carbon(Virgin)		
				18.40	50.54
2	Coal, BET 1000, Na ₂ CO ₃ 5%	29.90	78.97		
3	Coal, BET 900, Na ₂ CO ₃ 5%	25.76	60.01		
4	Coconut, BET 1000, Na ₂ CO ₃ 5%	46.01	134.24		
5	Coconut, BET 1100, Na ₂ CO ₃ 5%	50.61	134.24		
6	Coal, BET 900, NaOH 5%	23.92	56.86		
7	Coal, BET 900, CuO 5%	27.60	75.02		
8	Coal, BET 900, KOH 5%	25.30	90.81		
9	Coal, BET 1000, CuCl ₂ 5%	41.41	71.07		
10	Coal, BET 900, CuCl ₂ 5%	43.71	75.02		
11	Coconut, BET 1000, CuCl ₂ 5%	62.11	110.55		
12	Coconut, BET 1100, CuCl ₂ 5%	46.01	86.86		
13	활성탄소+Zeolite, Na ₂ CO ₃ 5%	45.00	110.05		
14	활성탄소+Zeolite, CuCl ₂ 5%	55.10	105.05		
15	Coconut, BET 2,000, CuCl ₂ 5%	93.17	165.83		
16	Coconut, BET 2,000, Na ₂ CO ₃ 5%	69.02	201.36		
17	Coconut, BET 2,500, CuCl ₂ 5%	108.70	193.46		
18	Coconut, BET 2,500, Na ₂ CO ₃ 5%	80.52	234.92		

<42> 상기 표4에서 보듯이, 활성탄소 등의 비표면적(BET No.)이 높고, 침착물질의 농도가 높을수록 부취제의 흡착 능력이 우수하다. 그러나 경제성을 고려하면, 무작정 높이기 어렵다.

<43> 한편, 상기 표4의 다양한 유황성분 제거부재에 있어서, 5번 및 11번의 경우 (비표면적 및 침착제 농도를 고려할 때) 부취제들인 TBM과 THT에 대한 흡착 능력이 매우 높게 측정되었는바, 이들을 혼합하여 사용하면, 바람직한 효과를 가져 올 수 있다. 즉, 5번 (코코넛 활성탄소, 비표면적 1100, 침착물질 Na₂CO₃ 5%)의 경우는 TBM 흡착량이 50.61, THT 흡착량이 134.24로서, 다른 것들에 비하여 THT 흡착량이 월등하고, 11번 (코코넛 활성탄소, 비표면적 1000, 침착물질 CuCl₂ 5%)의 경우는 TBM 흡착량이 62.11, THT 흡착량이 110.55로서, 다른 것들에 비하여 TBM 흡착량이 월등하다. 따라서 이들을 혼합하여 사용하면, TBM 및 THT에 대한 흡착량을 모두 높일 수 있다. 그

런데, 일반적으로 천연가스내에 함유된 부취제 성분은 THT와 TBM이 각각 70% 및 30% 정도이므로, 5번과 11번의 혼합비율은 약 7:3의 비율로 하는 것이 바람직하다.

- <44> 다른 한편, 위 표에서 보듯이, 활성탄소와 제올라이트를 혼합하여 사용하는 경우, 각 부취제에 대한 흡착량이 상당히 높은 편이다.
- <45> 본 발명의 유황성분 제거부재는 다양한 용도 및 목적으로 사용될 수 있으나, 연료가스를 이용하는 연료전지에 있어서 더욱 그 사용가치가 높다. 즉, 본 발명의 유황성분가스 제거부재를 연료전지시스템의 탈황장치에 적용하여 유황성분을 제거하면, 연료전지의 효율성 및 경제성을 한층 더 제고할 수 있게 된다.
- <46> 이하에서는 본 발명의 유황성분 제거부재를 연료전지시스템의 탈황장치에 적용하는 것에 대하여 설명한다.
- <47> 도 1은 본 발명의 탈황장치가 구비되는 연료전지 시스템에 대한 블럭도이고, 도 2는 본 발명 연료전지 시스템의 탈황장치에 대한 흡착실험장치의 개략적인 블럭도이다.
- <48> 본 발명의 탈황장치가 구비되는 연료전지 시스템(100)은 도 1 및 도 2에 도시된 바와 같이, 연료가스인 메탄, 에탄, 에틸렌, 프로판, 부탄, 도시가스, 액화석유가스(LPG) 또는 천연가스 등에 함유된 유황성분을 제거하는 탈황장치(1), 탈황된 연료를 개질하는 개질기(2), 개질기(2)를 가열하기 위한 가열장치(5), 개질된 연료에서 일산화탄소를 제거하는 일산화탄소변성기(CO변성기) (3) 및 일산화탄소제거기(CO제거기) (4), 일산화탄소가 제거된 연료에서 전기에너지 또는 열에너지로 변환하는 스택(Stack) (6)등을 포함하여 연료전지 시스템(100)을 구성하게 된다. 그리고 이와 같이 공급되는 연료에서 변환된 전기에너지를 외부에서 이용하도록 하는 전기공급장치와, 열에너지를 이용하기 위한 열교환기(9)등이 구비된다. 도 1에서 도면번호 (7)은 냉각기, (8)은 냉각수탱크, (10)은 저탕조, (11)은 인버터, (13)은 연계용 차단기 이다. 즉 상기와 같이 구비되는 탈황장치(1) 및 개질기(2) 등을 거치면서 유황성분이 제거되고, 개질된 연료를 전기 또는 열에너지로 변환되는 것이다.
- <49> 도 2에 도시된 흡착실험장치(30)는 본 발명의 탈황장치(1)의 유황성분 제거부재에 의한 탈황실험을 위한 실험장치이다. 도 2의 도면번호 (31)은 MFC, (32)는 4-Way 밸브, 33은 반응기(Reactor), 34는 PFD/SCD를 각각 도시한 것이다.
- <50> 이러한 흡착실험장치(30)의 표준가스는 THT(24.4ppm), TBM(13.9ppm)/CH4 밸런스의 혼합가스(Mixture gas)이며, 실험방법은 아래와 같다.
- <51> 1) 반응기(33)에 일정량의 흡착제를 충전(0.02g).
- <52> 2) 질소 가스를 90cc/min으로 30분 동안 흘려주면서 전 처리.
- <53> 3) 4-Way 밸브(32)를이용하여 반응 가스(Flow rate = 90mL/min)를 공급한 후 흡착량 측정.
- <54> 4) 하기 표5의 분석 조건으로 10분 간격으로 측정.
- <55> (가스 크로마토그래피 retention time : 기타물질 : 1.3분, TBM : 2.0분, THT : 3.8분)
- <56> 5) 각각의 황 물질의 양이 흡착체에 포화(saturation)될 때까지 측정.

[표 5] 실험의 분석조건

Gas Chromatography Parameters:	인젝션포트	Split injection	
	인젝션 온도	200℃	
	Column	Gs-GasPro	
	Oven temperature program	245℃	
	Injection volume	5.0mL	
	Carrier gas	He(99.999%), 2.6mL/min, 41 cm/min	
	split ratio	50:1	
	split flow	128ml/min	

	SCD Parameters:	controller pressure	212 torr
		버너 온도	800℃
		Hydrogen flow rate	40-50sccm
		Oxidant flow rate	60-65sccm

<59> 이와 같은 시험조건하에, 상기의 실시예인 탈황장치(1)의 유황성분 제거부재에 대한 실험을 한 결과가 하기의 표 6과 같다.

<60> [표 6] 실험결과 (흡착량 계산은 25℃, 1 atm 기준)

번호	구분	흡착제 양(g)	흡착량(mgS/g흡착제)		0.025	TBM	THT
			0-0	AC			
					0.025	18.40	50.54
1-1	SAC-Ca10-I-0105	0.02	29.90	78.97			
1-2	SAC-Ca9-I-0105	0.025	25.76	60.01			
1-3	SAC-Ca10-I-0105	0.02	46.01	134.24			
1-4	SAC-Ca11-I-0105	0.02	50.61	134.24			
1-6	SAC-Ca9-I-0205	0.025	23.92	56.86			
1-10	SAC-Ca9-II-0605	0.02	27.60	75.02			
1-14	SAC-Ca9-I-0305	0.02	25.30	90.81			
1-17	SAC-Ca10-II-0705	0.02	41.41	71.07			
1-18	SAC-Ca9-I-0705	0.02	43.71	75.02			
1-19	SAC-Co10-II-0705	0.02	62.11	110.55			
1-20	SAC-Co11-II-0705	0.02	46.01	86.86			
2-1	SAZ-Ze11-I-0105	0.02	2.30	3.95			
2-5	SAZ-ze10-II-0705	0.02	1.15	1.97			

<62> 상기 표6에서와 같이, 1-3, 1-4, 1-19 및 1-20은 활성탄에 Co를 첨착 처리한 흡착제로, THT와 TBM등의 부취제를 제거하는데 효과적인 것으로 나타났다.

<63> 이상에서와 같이, 본 발명 연료전지 시스템(100)의 탈황장치(1)에 의하여, 연료 내에 포함된 유황성분을 효과적으로 탈황시키는 것을 확인할 수 있다. 이러한 본 발명의 탈황장치(1)에 의하면, 저온에서 탈황이 가능하고, ppb 레벨(level) 이하로 완전탈황 가능하며, 따라서 개질 촉매의 유황피독을 방지하며, 또한 기동 시간을 단축하는 등의 장점이 있는 것이다.

<64> 따라서 본 발명 연료전지시스템(100)은 상온에서 장기간에 걸쳐 연료가스에 함유되어 있는 유황성분을 완전히 또는 거의 완전히 제거하여, 유황 농도를 저감할 수 있으며, 따라서 도시가스 등의 연료를 이용하여 정치형 고분자 전해질 연료 전지용 연료수소의 제조용 연료가스의 탈황용 등으로 대단히 유용하게 이용할 수 있는 등의 장점이 있다.

발명의 효과

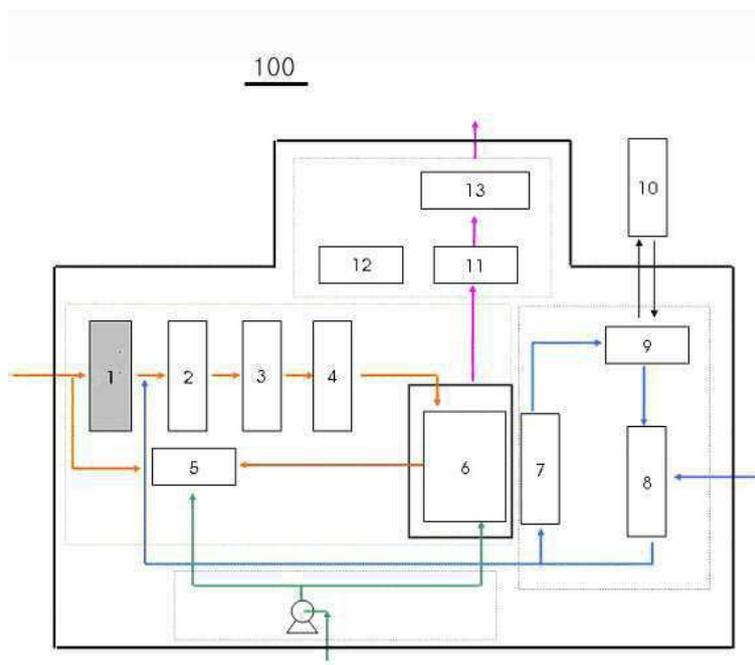
<65> 상기와 같이 구비되는 본 발명은 메탄, 에탄, 에틸렌, 프로판, 부탄, 도시가스, 액화석유가스(LPG) 또는 천연가스(LNG) 중에 포함되는 유황성분을 상온에서 효과적으로 탈황시킬 수 있어, 개질시 유황피독의 위험을 줄이도록 하며, 상온에서 탈황하여 시스템 구성을 안정적으로 할 수 있으며, 따라서 기동 시간을 단축할 뿐만 아니라, 이에 의하여 스택에서 전기 또는 열 에너지로 변환이 용이하며, 연료전지 시스템 전체의 구성을 안정적으로 할 수 있는 등의 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

- <1> 도 1은 본 발명의 탈황장치가 구비된 연료전지 시스템에 대한 블록도,
- <2> 도 2는 본 발명 연료전지시스템의 탈황장치에 대한 흡착실험장치의 개략도.
- <3> <도면의 주요부분에 대한 부호의 설명>
- <4> 1 : 탈황장치 2 : 개질기
- <5> 6 : 스택 12 : 제어장치
- <6> 30 : 흡착실험장치 100 : 연료전지 시스템

도면

도면1



도면2

