



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년01월22일
 (11) 등록번호 10-1352973
 (24) 등록일자 2014년01월13일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 B01J 21/00 (2006.01) B01J 21/06 (2006.01)
 B01J 21/12 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2005-0101354
 (22) 출원일자 2005년10월26일
 심사청구일자 2010년09월02일
 (65) 공개번호 10-2007-0044979
 (43) 공개일자 2007년05월02일
 (56) 선행기술조사문헌
 A. Philippou et al., The Strong Basicity of the Microporous Titanosilicate ETS-10, Catalysis Letters 57, pp. 151-153(1999)*
 KR1020050033351 A*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
 삼성에스디아이 주식회사
 경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20 (공세동)
 (72) 발명자
 김순호
 서울특별시 성동구 동호로 100 (금호동3가, 두산아파트) 114-201
 이현철
 경기도 용인시 기흥구 삼성2로 97 (농서동)
 우희철
 부산광역시 남구 분포로 111, LG 매트로서티 133동 406호 (용호동)
 (74) 대리인
 리엔목특허법인

전체 청구항 수 : 총 11 항

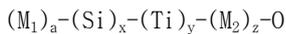
심사관 : 김지우

(54) 발명의 명칭 **연료전지용 탈황흡착제 및 이를 이용한 탈황방법**

(57) 요약

본 발명은 연료전지용 탈황 흡착제 및 이를 이용한 탈황 방법에 관한 것으로서, 더욱 구체적으로는 하기 화학식 1의 구조를 갖는 탈황 흡착제 및 이를 이용한 탈황 방법에 관한 것이다.

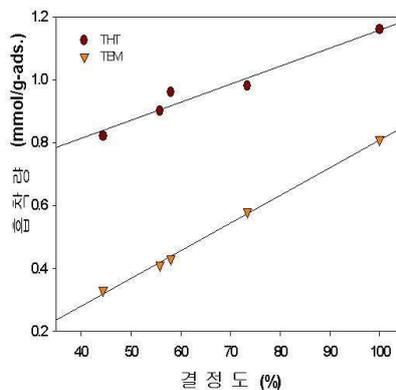
[화학식 1]



(여기서, M₁은 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 수소, 암모늄, 희토류 또는 전이금속 중에서 선택되는 1종 이상이고, 4 ≤ x/y ≤ 500이고, 0 ≤ z/y ≤ 3이고, 0 < a/(y+z) ≤ 1이고, M₂는 알루미늄(Al), 붕소(B) 또는 3가 금속임)

본 발명의 탈황 흡착제는 종래의 탈황 흡착제에 비하여 황 화합물을 흡착하는 흡착 성능이 현저하게 우수한 것은 물론, 재생 성능 또한 우수하여 장기간 사용하여도 탈황 흡착제의 교환이 불필요하므로 연료전지 시스템의 운전이 안정적이며 경제적으로도 유리한 효과가 있다.

대표도 - 도3

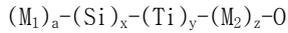


특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 1의 구조를 갖고 결정성의 다공성 분자체인 탈황흡착제.

[화학식 1]



(여기서, M₁은 리튬(Li), 나트륨(Na), 칼륨(K), 코발트(Co) 및 니켈(Ni) 중에서 선택되는 1종 이상이고,

$4 \leq x/y \leq 500$ 이고,

$0 \leq z/y \leq 3$ 이고,

$0 < a/(y+z) \leq 1$ 이고,

M₂는 알루미늄(Al)임)

청구항 2

삭제

청구항 3

제 1 항에 있어서, x/y가 4 내지 10인 것을 특징으로 하는 탈황흡착제.

청구항 4

제 1 항에 있어서, x/y가 5.0 내지 6.5인 것을 특징으로 하는 탈황흡착제.

청구항 5

제 1 항에 있어서, z/y가 0.2 내지 0.8인 것을 특징으로 하는 탈황흡착제.

청구항 6

제 1 항, 제 3 항 내지 제 5 항 중의 어느 한 항에 따른 탈황흡착제에 황화합물을 포함하는 기체를 접촉시키는 단계를 포함하는 탈황방법.

청구항 7

제 6 항에 있어서, 상기 단계가 10 °C 내지 50 °C의 온도 및 0.5 기압 내지 2.5 기압의 압력에서 수행되는 것을 특징으로 하는 탈황방법.

청구항 8

제 1 항, 제 3 항 내지 제 5 항 중의 어느 한 항에 따른 탈황흡착제에 탈착 기체를 퍼지(purge)하는 단계를 포함하는 탈황흡착제의 재생방법.

청구항 9

제 8 항에 있어서, 상기 퍼지 단계가 100 °C 내지 500 °C의 온도에서 10분 내지 12시간 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 탈황흡착제의 재생방법.

청구항 10

제 8 항에 있어서, 상기 탈착 기체가 공기, 질소(N₂), 산소(O₂), 헬륨(He), 네온(Ne), 아르곤(Ar), 메탄(CH₄), 에탄(C₂H₆), 이산화탄소(CO₂), 또는 이들의 혼합물인 것을 특징으로 하는 탈황흡착제의 재생방법.

청구항 11

제 1 항, 제 3 항 내지 제 5 항 중의 어느 한 항에 따른 탈황흡착제를 포함하는 탈황장치.

청구항 12

제 1 항, 제 3 항 내지 제 5 항 중의 어느 한 항에 따른 탈황흡착제를 포함하는 연료전지 시스템.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

- [0007] 본 발명은 연료전지용 탈황 흡착제 및 이를 이용한 탈황 방법에 관한 것으로서, 더욱 구체적으로는 우수한 황 화합물 흡착 성능 및 재생 특성을 갖는 탈황 흡착제 및 이를 이용한 탈황 방법에 관한 것이다.
- [0008] 연료전지(Fuel cell)는 메탄올, 에탄올, 천연가스와 같은 탄화수소 계열의 물질 내에 함유되어 있는 수소와 산소의 화학 에너지를 직접 전기 에너지로 변환시키는 발전 시스템이다.
- [0009] 상기와 같은 연료전지는 기본적으로 시스템을 구성하기 위해 스택(stack), 연료처리장치(FP: fuel processor), 연료탱크, 연료 펌프 등을 구비한다. 스택은 연료 전지의 본체를 형성하며 막-전극 접합체(MEA: membrane electrode assembly)와 세퍼레이터(separator, 또는 bipolar plate)로 이루어진 단위 셀이 수 내지 수십 개로 적층된 구조를 가진다. 연료 펌프는 연료 탱크 내의 연료를 연료처리장치로 공급하며 연료처리장치는 연료를 개질 및 정화하여 수소를 발생시키고 그 수소를 스택으로 공급한다. 스택에서는 상기 수소를 받아 산소와 전기화학적으로 반응시켜 전기에너지를 발생시킨다.
- [0010] 연료처리장치의 개질기(reformer), 수성가스 전환기(water-gas shift reactor) 등에서는 리포밍 촉매와 쉬프트 촉매를 이용하여 탄화수소를 개질하고 일산화탄소를 제거하게 되는데, 상기 탄화수소는 황 화합물을 함유하는 반면 상기 촉매들과 막-전극 접합체의 애노드 촉매는 황 화합물에 의해 피독되기 쉽기 때문에 상기 탄화수소를 개질공정에 공급하기 전에 상기 황 화합물을 제거할 필요가 있다. 따라서, 상기 탄화수소는 개질공정에 진입하기 전에 탈황공정을 거치게 된다(도 1 참조).
- [0011] 특히, 향후 연료전지의 피드스톡(feedstock)으로 도시가스가 사용될 가능성이 높는데, 상기 도시가스에는 부취제로 작용하는 황 화합물인 TBM(tertiary butyl mercaptan)과 THT(tetrahydrothiophene)가 3 : 7의 비율로 약 15 ppm 함유되어 있기 때문에 연료전지에 사용하기 위해서는 상기 황 화합물의 제거가 필수적이다.
- [0012] 황 화합물을 제거하는 방법으로는 수첨탈황(HDS: hydrodesulfurization) 공정을 이용하거나 흡착제를 이용할 수 있다. 상기 수첨탈황 공정은 신뢰할 수 있는 공정이지만 300 내지 400℃의 고온을 필요로 하고, 운전이 복잡하여 소규모 장치보다는 대규모의 플랜트에 응용되는 것이다.
- [0013] 한편, 연료 가스에서 상기한 TBM, THT 등의 황화합물을 제거하는 것으로는 흡착제를 이용하는 방법이 더 적절한데, 흡착제를 이용하는 방법은 활성탄소, 금속 산화물, 또는 제올라이트 등으로 된 흡착제에 연료 가스를 통과시켜서 황 화합물을 제거하는 방법이다. 상기 흡착제는 황 화합물로 포화되면 더 이상 황 화합물을 제거할 수 없으므로, 흡착제의 교환 또는 재생이 요구된다. 필요한 흡착제의 양 및 흡착제의 교환 주기는 흡착제의 흡착도(adsorptivity)에 크게 영향받으므로, 고흡착도의 흡착제가 선호된다.
- [0014] 현재까지 다양한 흡착제들이 제안되어 왔는데, 도시 가스에 포함되어 있는 머캡탄을 제거하기 위해 다가금속 이온으로 이온교환한 제올라이트가 일본 특공평 6-306377에 개시되어 있으나, 머캡탄에만 적용이 가능한 단점이 있다.
- [0015] 또한, 상기 황 화합물 중 THT가 TBM에 비해 더 제거되기 어려우며, 은(Ag)을 함유하고 있는 제올라이트가 상기 THT를 제거하는 능력이 있다고 알려져 있다. 일본 특공평 10-237473에는 흡착제로 기공의 크기가 적어도 5 Å인 Na-X-제올라이트가 개시되어 있다. 상기 흡착제는 상온에서 우수한 흡착도를 보이지만 수분에 노출되는 경우 흡착도가 급격하게 떨어지는 단점이 있다.
- [0016] 그러나, 지금까지 개시된 탈황 흡착제들 중에서 흡착성능 뿐만 아니라 재생 성능까지 우수한 탈황 흡착제는 없었으며 이러한 측면에서 종래의 탈황 흡착제들의 성능을 개선할 여지가 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

- [0017] 본 발명이 이루고자 하는 첫 번째 기술적 과제는, 탈황 성능과 재생 특성이 우수한 탈황 흡착제를 제공하는 것이다.
- [0018] 본 발명이 이루고자 하는 두 번째 기술적 과제는, 상기 탈황 흡착제를 이용하여 연료 중의 황 화합물을 제거하는 탈황 방법을 제공하는 것이다.
- [0019] 본 발명이 이루고자 하는 세 번째 기술적 과제는, 황 화합물을 흡착한 상기 탈황 흡착제를 재생하는 재생 방법을 제공하는 것이다.
- [0020] 본 발명이 이루고자 하는 네 번째 기술적 과제는, 상기 탈황 흡착제를 포함하는 탈황 장치를 제공하는 것이다.
- [0021] 본 발명이 이루고자 하는 다섯 번째 기술적 과제는, 상기 탈황 흡착제를 포함하는 연료전지 시스템을 제공하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

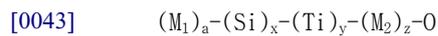
- [0022] 본 발명은 상기 첫 번째 기술적 과제를 이루기 위하여, 하기 화학식 1의 구조를 갖고 결정성의 다공성 분자체인 탈황흡착제를 제공한다.
- [0023] [화학식 1]
- [0024] $(M_1)_a-(Si)_x-(Ti)_y-(M_2)_z-O$
- [0025] (여기서, M_1 은 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 수소, 암모늄, 희토류 또는 전이금속 중에서 선택되는 1종 이상이고,
- [0026] $4 \leq x/y \leq 500$ 이고,
- [0027] $0 \leq z/y \leq 3$ 이고,
- [0028] $0 < a/(y+z) \leq 1$ 이고,
- [0029] M_2 는 알루미늄(Al), 붕소(B) 또는 3가 금속임)
- [0030] 본 발명은 상기 두 번째 기술적 과제를 이루기 위하여, 상기 본 발명의 탈황흡착제에 황화합물을 포함하는 기체를 접촉시키는 단계를 포함하는 탈황방법을 제공한다.
- [0031] 상기 탈황 방법은 10 °C 내지 50 °C의 온도 및 0.5 기압 내지 2.5 기압의 압력 하에서 수행되는 것이 바람직하다.
- [0032] 본 발명은 상기 세 번째 기술적 과제를 이루기 위하여, 상기 본 발명의 탈황흡착제에 탈착 기체를 퍼지(purge)하는 단계를 포함하는 탈황흡착제의 재생방법을 제공한다.
- [0033] 상기 재생 방법은 100 °C 내지 500 °C의 온도에서 10 분 내지 12 시간 동안 수행되는 것이 바람직하다.
- [0034] 본 발명은 상기 네 번째 기술적 과제를 이루기 위하여, 상기 본 발명의 탈황 흡착제를 포함하는 탈황 장치를 제공한다.
- [0035] 본 발명은 상기 다섯 번째 기술적 과제를 이루기 위하여, 상기 본 발명의 탈황 흡착제를 포함하는 연료전지 시스템을 제공한다.
- [0036] 이하에서 본 발명을 더욱 구체적으로 설명한다.
- [0037] 연료전지의 유망한 피드스톡인 도시가스에는 전술한 바와 같이 THT, TBM과 같은 황 화합물이 포함되어 있고, 또 다른 가능한 피드스톡인 탄화수소에도 상기 황 화합물 외에 머캡탄류, 황을 포함하는 방향족 헤테로사이클릭 화합물, 및 디설파이드 등이 포함되어 있다.
- [0038] 따라서, 연료전지의 피드스톡에 포함되어 있는 황 화합물을 제거하는 흡착제는 상기와 같은 황 화합물을 모두 제거할 수 있어야 한다.
- [0039] 보다 구체적으로 살펴보면, 상기 방향족 헤테로사이클릭 화합물은 티오펜(thiophene), 티오펜놀(thiophenol),

알킬티오펜(alkylthiophene), 벤조티오펜(benzothiophene)을 포함한다. 특히 2-메틸티오펜(2-methylthiophene), 3-메틸티오펜(3-methylthiophene), 에틸티오펜(ethylthiophene), 디메틸티오펜(dimethylthiophene), 트리메틸티오펜(trimethylthiophene), 벤조티오펜(benzothiophene), 디벤조티오펜(dibenzothiophene), 메틸벤조티오펜(methylbenzothiophene), 디메틸벤조티오펜(dimethylbenzothiophene)이 대표적이다. 그러나, 여기에 한정되는 것은 아니다.

[0040] 또한, 상기 머캡탄 류는 1-에탄티올(1-ethanethiol), 1-프로판티올(1-propanethiol), 2-프로판티올(2-propanethiol), 2-부탄티올(2-butanethiol), 터셔리부틸머캡탄(t-butyl mercaptan), 2-메틸-2-프로판티올(2-methyl-2-propanethiol), 펜탄티올(pentanethiol), 헥산티올(hexanethiol), 헵탄티올(heptanethiol), 옥탄티올(octanethiol), 노난티올(nonanethiol), 및 티오펜올(thiophenol) 등이 대표적이다. 이 외에도, 디메틸설파이드, 에틸메틸설파이드 등의 설파이드류도 있다. 그러나, 여기에 한정되는 것은 아니다.

[0041] 본 발명은 상기와 같은 황화합물을 제거하기 위하여 하기 화학식 1의 구조를 갖고 결정성의 다공성 분자체인 탈황흡착제를 제공한다.

[0042] [화학식 1]



[0044] (여기서, M_1 은 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 수소, 암모늄, 희토류 또는 전이금속 중에서 선택되는 1종 이상이고,

[0045] $4 \leq x/y \leq 500$ 이고,

[0046] $0 \leq z/y \leq 3$ 이고,

[0047] $0 < a/(y+z) \leq 1$ 이고,

[0048] M_2 는 알루미늄(Al), 붕소(B) 또는 3가 금속임)

[0049] 본 발명의 발명자들은 상기 화학식 1의 구조를 갖는 결정성의 다공성 분자체가 높은 황 화합물 흡착성을 갖는 것은 물론 뛰어난 재생능력을 겸비한 것을 발견하였다. 상기 화학식 1의 구조를 갖는 결정성의 다공성 분자체는, ETS-10계 또는 ETAS-10계일 수 있다.

[0050] 상기 M_1 은 특히, 수소(H), 리튬(Li), 나트륨(Na), 칼륨(K), 코발트(Co), 또는 니켈(Ni) 중의 1종 이상인 것이 바람직하지만 여기에 한정되는 것은 아니다. 즉, 상기 열거한 원소 중 1종 이상이 이온결합되어 있을 수 있다.

[0051] 특히, 나트륨만이 이온결합되어 있거나, 또는 칼륨만이 이온결합되어 있는 것일 수 있다.

[0052] 상기 M_2 는 붕소(B), 알루미늄(Al), 갈륨(Ga), 또는 인듐(In) 중의 1종 이상인 것이 바람직하지만 여기에 한정되는 것은 아니다.

[0053] 상기 화학식 1에서 x/y 는 앞서 기재한 바와 같이, 4 내지 500일 수 있으며, 4 내지 10인 것이 더욱 바람직하고, 5.0 내지 6.5인 것이 더더욱 바람직하지만 여기에 한정되는 것은 아니다. 만일 상기 x/y 가 4보다 작으면 Si와 Ti으로 이루어진 결정성의 다공성 물질의 합성이 어려워지며, 상기 x/y 가 500보다 크면 역시 상기 결정성 다공성 분자체의 결정성을 유지하기가 어려워진다.

[0054] 또, 상기 화학식 1에서 z/y 는 앞서 기재한 바와 같이, 0 내지 3일 수 있으며, 0.2 내지 0.8인 것이 더욱 바람직하다. 만일 상기 z/y 가 3보다 크면 높은 M_2 의 양으로 인해 황화합물의 흡착 특성이 변할 수 있고, Si와 Ti으로 이루어진 결정성 다공성 구조가 붕괴될 수 있다. 상기 z/y 가 0이 되는 경우는 z 가 0인 경우, 즉 3가 금속인 M_2 를 포함하지 않는 경우를 의미한다.

[0055] 또, 상기 화학식 1에서 $a/(y+z)$ 는 앞서 기재한 바와 같이, 0보다 크고 1 이하일 수 있으며, 0.2 내지 0.8인 것이 더욱 바람직하다. 만일 상기 $a/(y+z)$ 가 1보다 크면 높은 M_1 의 양의 사용으로 결정성의 다공질 분자체의 합성에 필요한 이상의 양을 사용하게 되어 경제적으로 불리하고, Si와 Ti으로 이루어진 결정성 다공성 구조가 붕괴될 수 있다. 상기 $a/(y+z)$ 가 0이 되는 경우는 a 가 0인 경우, 즉 M_1 을 포함하지 않는 경우를 의미하는데 이 경우는 Si와 Ti으로 이루어진 결정성 다공성 구조가 형성되기 어렵다.

- [0056] 이하에서는 상기 본 발명의 탈황흡착제의 제조 방법에 관하여 설명한다.
- [0057] 먼저, 알칼리 수용액에 실리콘 공급원 물질과 티타늄 공급원 물질을 넣고 충분히 혼합한다. 상기 알칼리 수용액은 M_1 의 원소에 따라 달라질 수 있으며, 예를 들면, NaOH 수용액, KF 수용액 등을 들 수 있지만 여기에 한정되는 것은 아니다.
- [0058] 상기 티타늄 공급원 물질은 예를 들면, $TiCl_4$, $TiCl_3$, $Ti[O(CH_2)_3CH_3]_4$, $Ti[OC(CH_3)_3]_4$, $Ti(OC_2H_5)_4$, $Ti[OCH(CH_3)_2]_4$, $Ti[OCH_2CH_2CH_3]_4$, $Ti(OCH_3)_4$, $Ti(NO_3)_4$, $Ti_2(SO_4)_3$, $TiOSO_4$, TiO_2 등을 들 수 있지만 여기에 한정되는 것은 아니다. 상기 실리콘 공급원 물질은 예를 들면, 나트륨 실리케이트, 폼드 실리카(fumed silica), $SiCl_4$, SiF_4 , $Si(OC_2H_5)_4$, $Si(OCH_3)_4$ 등을 들 수 있지만 여기에 한정되는 것은 아니다.
- [0059] 상기 혼합 온도는 특별히 한정되지 않지만 상온 내지 약 70 °C의 온도에서 수행될 수 있다. 또한, 상기 알칼리 용액을 이용하여 pH를 10 내지 13으로 조절하는 것이 바람직하다. 만일 상기 pH가 10보다 작으면 결정성을 지닌 다공성 분자체의 합성이 힘들고, 상기 pH가 13보다 크면 역시 결정성의 다공성 분자체의 합성이 어렵다.
- [0060] 그런 후, 상기 혼합 용액을 밀폐된 용기에 넣고 수열 처리(hydrothermal treatment)를 행한다. 수열 처리는 밀폐된 용기에서 반응물을 고온 고압으로 처리하는 과정을 의미한다. 본 수열 처리를 통해 화학식 1의 구조를 갖는 다공성 분자체가 결정을 형성하며 생성된다.
- [0061] 상기 수열 처리는, 예를 들면, 150 °C 내지 230 °C의 온도에서 수행하는 것이 바람직하지만 여기에 한정되는 것은 아니다. 만일 상기 수열 처리 온도가 150 °C에 미달하면 결정성의 다공성 분자체의 합성에 오랜 시간이 걸리며 결정성을 얻기가 힘들고, 상기 수열처리 온도가 230 °C를 초과하면 결정성의 다공성 분자체를 합성하기 어려우며 경제적으로 불리하다.
- [0062] 또한, 상기 수열 처리는, 예를 들면, 5 시간 내지 200 시간 동안 수행할 수 있지만 여기에 한정되는 것은 아니다. 만일 상기 수열 처리 시간이 5시간에 미달하면 다공성 분자체의 결정성을 얻기가 힘들며, 상기 수열 처리 시간이 200 시간을 초과하면 더 이상 합성되기 어려워 경제적으로 불리하다.
- [0063] 그런 후 생성된 고체를 세척, 건조시키면 본 발명의 탈황흡착제를 수득할 수 있다. 상기 세척, 건조 방법 및 조건은 특별히 한정되지 않으며, 당 업계에 널리 알려진 방법 및 조건에 의할 수 있다.
- [0064] 이하에서는, 상기 본 발명의 탈황흡착제를 이용하여 기체로부터 황화합물을 제거하는 탈황방법에 관하여 설명한다.
- [0065] 본 발명의 탈황방법은 황화합물을 포함하는 기체를 본 발명의 탈황흡착제에 접촉시키는 단계를 포함한다. 황화합물을 포함하는 상기 기체는, 예를 들면 탄화수소 가스일 수 있지만 여기에 한정되는 것은 아니다.
- [0066] 황화합물을 포함하는 상기 기체를 본 발명의 탈황흡착제에 접촉시키는 방법은, 예를 들면 고정된 탈황흡착제의 층에 상기 기체를 통과시키는 방법일 수 있지만 여기에 한정되는 것은 아니다. 접촉 방법의 다른 일례를 들면, 상기 탈황흡착제를 분말 또는 펠렛상으로 제조하여 고정상으로 실린더에 충전시키고, 상기 실린더에 황화합물을 포함하는 기체를 통과시키는 방법일 수 있다.
- [0067] 황화합물을 포함하는 기체를 본 발명의 탈황흡착제에 접촉시키는 것은 10 °C 내지 50 °C의 온도에서 수행하는 것이 바람직하다. 만일 상기 접촉이 10 °C보다 낮은 온도에서 수행되면 저온을 유지하여야 하므로 경제적으로 불리하고, 상기 접촉이 50 °C보다 높은 온도에서 수행되면 흡착에 필요한 온도를 유지하기 위한 불필요한 비용이 들어 경제적으로 불리하다.
- [0068] 또한, 상기 접촉은 0.5 기압 내지 2.5 기압의 압력 하에서 수행되는 것이 바람직하다. 만일 상기 접촉이 0.5 기압보다 낮은 압력에서 수행되면 저압을 유지하여야 하므로 경제적으로 불리하고, 상기 접촉이 2.5 기압보다 높은 압력에서 수행되면 흡착에 필요한 압력을 유지하기 위한 불필요한 비용이 들기 때문에 경제적으로 불리하다.
- [0069] 본 발명의 탈황흡착제는 연료전지 분야에서 고려되던 종래의 탈황흡착제와는 달리 흡착-재생 특성이 우수하여 수 차례에 걸쳐 흡착 및 재생을 반복하여도 황화합물의 흡착성능이 거의 떨어지지 않는다.
- [0070] 이하에서는, 앞서 설명한 탈황방법을 통해 황 화합물을 흡착한 본 발명의 탈황흡착제의 재생 방법을 설명한다.
- [0071] 본 발명은 본 발명의 탈황흡착제에 탈착 기체를 퍼지(purge)하는 단계를 포함하는 탈황흡착제의 재생방법을 제공한다.

- [0072] 황 화합물을 흡착하고 있는 본 발명의 탈황흡착제를 재생(regeneration)하는 방법은, 예를 들면 고정된 탈황흡착제의 층에 탈착 기체를 통과시키는 방법일 수 있지만 여기에 한정되는 것은 아니다. 접촉 방법의 다른 일례를 들면, 분말 또는 펠렛상으로 실린더에 고정상으로 충전된 상기 탈황흡착제에 탈착 기체를 통과시키는 방법일 수 있다.
- [0073] 상기 탈착 기체는, 불활성 기체이면 무엇이든 가능하며, 예를 들면, 공기, 질소(N₂), 산소(O₂), 헬륨(He), 네온(Ne), 아르곤(Ar), 메탄(CH₄), 에탄(C₂H₆), 이산화탄소(CO₂), 또는 이들의 혼합물이 바람직하지만 여기에 한정되는 것은 아니다.
- [0074] 상기 재생은 100 °C 내지 500 °C의 온도에서 수행되는 것이 바람직하다. 만일 상기 재생이 100°C 미만의 온도에서 수행되는 경우 온도가 낮아 흡착된 황 화합물이 잘 탈착되지 않는 단점이 있고, 상기 재생이 500 °C보다 높은 온도에서 수행되는 경우 탈착에 필요한 온도를 유지하기 위한 불필요한 비용이 소요된다.
- [0075] 또한, 상기 재생은 10분 내지 12시간 동안 수행하는 것이 바람직하다. 만일 상기 재생을 10분보다 짧은 시간 동안 수행하는 경우 시간이 너무 짧아 흡착된 황 화합물이 충분히 탈착되지 않고, 상기 재생을 12시간보다 오래 수행하는 경우 탈착의 효과가 포화되어 불필요하다.
- [0076] 이하에서는, 상기 본 발명의 탈황흡착제를 포함하는 탈황장치에 관하여 설명한다.
- [0077] 본 발명은 상기 탈황흡착제를 포함하는 탈황장치를 제공한다. 상기 탈황흡착제가 상기 탈황장치에 내장되는 방법은 특히 한정되지 않는다.
- [0078] 상기 탈황장치는 연료 처리 장치(fuel processor)의 일부로서 개질 장치(reformer)의 전단에 설치될 수 있다.
- [0079] 상기 탈황장치의 구현에는 실린더에 본 발명의 탈황흡착제를 고정상으로 고정시키고, 황화합물을 포함하는 기체를 도입할 수 있는 관과 연결시킨 것일 수 있다.
- [0080] 또한, 상기 탈황장치의 다른 구현에는 상기 구현에 탈착 기체를 도입할 수 있는 관을 추가적으로 부가한 것일 수 있다. 또한, 상기 탈황장치에 있어서, 상기 탈착 기체의 도입관은 황화합물을 포함하는 기체의 도입 방향과 반대 방향으로 탈착 기체를 공급하도록 구성될 수 있다.
- [0081] 이하에서는, 상기 본 발명의 탈황흡착제를 포함하는 연료전지 시스템에 관하여 설명한다.
- [0082] 상기 연료전지 시스템은 연료 처리 장치와 연료전지 스택을 포함하는 것일 수 있다. 상기 연료전지 스택은 촉매층과 확산층을 포함하는 애노드; 촉매층과 확산층을 포함하는 캐소드 및 상기 캐소드와 애노드 사이에 위치하는 전해질막을 포함하는 단위 연료전지를 적층한 것일 수 있다.
- [0083] 상기 연료 처리 장치는 탈황 장치; 개질 장치; 및 고온 쉬프트 반응기, 저온 쉬프트 반응기 및 프록스 반응기를 포함하는 일산화탄소 제거 장치를 포함할 수 있다.
- [0084] 본 발명의 탈황흡착제는 상기 탈황 장치 내에 포함될 수 있으며 상기 탈황 장치는 앞서 설명한 본 발명의 탈황 장치일 수 있다.
- [0085] 본 발명의 단위 연료전지는, 구체적인 예를 들면, PAFC, PEMFC, MCFC, SOFC 또는 DMFC로서 구현될 수 있다. 이러한 단위 연료전지의 구조 및 제조 방법은 특별히 한정되지 않으며, 구체적인 예가 각종 문헌에 상세히 공지되어 있으므로 여기에서는 상세히 설명하지 않는다.
- [0086] 이하, 구체적인 실시예 및 비교예를 가지고 본 발명의 구성 및 효과를 보다 상세히 설명하지만, 이들 실시예는 단지 본 발명을 보다 명확하게 이해시키기 위한 것일 뿐 본 발명의 범위를 한정하고자 하는 것은 아니다.
- [0087] <실시예 1>
- [0088] 나트륨 실리케이트(27% SiO₂, 14% NaOH) 166.8 g과 NaOH 23.1 g을 120 mL의 증류수에 용해시켜 잘 혼합한 용액에, 120 mL의 증류수에 TiCl₄ 14.5 mL와 HCl 70.7 g을 녹인 용액을 혼합하여 교반하였다. 이렇게 제조된 용액에 KF 14.6 g을 첨가한 후, 증류수 56.7 g을 추가로 첨가하고 교반하여 균일한 용액을 제조하였다. 상기와 같이 NaOH, KF 및 나트륨 실리케이트를 혼합한 알칼리 용액에 Si : Ti의 몰비가 5.7 : 1이 되도록 TiCl₄ 용액을 부가하고 교반하여 균일한 용액을 제조한 후, 여기에 NaOH를 적가하여 최종 pH가 11.5인 균일한 겔을 만들었다. 상기 겔을 고압 반응기에 넣고 200 °C에서 17시간 동안 수열 처리하였다. 수열 처리한 결과물을 탈이온수를 이용하여 반복 세척하고 110 °C의 오븐에서 24시간 동안 건조시켰다.

- [0089] <실시예 2>
- [0090] 나트륨 실리케이트(27% SiO₂, 14% NaOH) 404.7 g과 NaOH 56.2 g, KF 35.3 g을 120 mL의 증류수에 녹여 잘 혼합한 용액에 120 mL의 증류수에 TiCl₃(20%) 244.8 g과 AlCl₃·6H₂O 19.8 g을 용해시킨 용액을 혼합하여 교반하였다. 상기와 같이 제조된 용액에 실시예 1에서 제조된 씨드(seed)를 2 g 첨가한 후 교반하여 균일한 용액을 제조하였다. 상기와 같이 NaOH, KF 및 나트륨 실리케이트를 혼합한 알칼리 용액에 Si : Ti의 몰비가 5.7 : 1이 되도록 TiCl₄ 용액을 부가하고 Al : Ti의 몰비가 0.25 : 1이 되도록 AlCl₃·6H₂O를 부가하고, 교반하여 균일한 용액을 제조한 후 여기에 NaOH를 적가하여 최종 pH가 11.5인 균일한 겔을 만들었다. 상기 겔을 고압 반응기에 넣고 200 °C에서 17시간 동안 수열 처리하였다. 수열 처리한 결과물을 탈이온수를 이용하여 반복 세척하고 110 °C의 오븐에서 24시간 동안 건조시켰다.
- [0091] 상기와 같이 합성된 탈황흡착제에 대하여 X-선 회절(XRD) 분석 및 FT-IR분석한 결과를 도 2a 및 도 2b에 각각 나타내었다. 도 2a 및 도 2b에 나타난 패턴으로 볼 때, 실시예 1 및 실시예 2에서 합성된 탈황흡착제는 각각 ETS-10 및 ETAS-10의 구조를 갖는 것을 알 수 있다.
- [0092] <비교예 1>
- [0093] Si/Al의 비가 5, (Na+K)/Al의 비가 0.5가 되도록 폼드 실리카와 Al(OH)₃ 및 NaOH, KOH를 사용하여 클리놉틸로라이트(clinoptilolite)를 합성하였다. 합성 온도는 150 °C에서 72시간 동안 수열합성한 후, 세척 및 건조(110 °C)하고, 공기 분위기의 오븐에서 500 °C로 4시간 소성하여 상기 클리놉틸로라이트를 제조하였다.
- [0094] <비교예 2>
- [0095] 상용으로 제공되는 ZSM-5계 흡착제를 이용하였다.(Zeolyst사, CBV2314)
- [0096] <비교예 3>
- [0097] 상용으로 제공되는 모더나이트계 흡착제를 이용하였다.(Zeolyst사, CBV10A)
- [0098] <비교예 4>
- [0099] TiCl₄ 용액 (TiCl₄ 29mL, 증류수 120 mL)을 초임계조건에서 노즐로 분사하여 얻은 물질을 탈이온수를 이용하여 반복 세척하고 110 °C의 오븐에서 24시간 동안 건조시켰다.
- [0100] <비교예 5>
- [0101] Ti : Si의 몰비가 2 : 1이 되도록 TiCl₄ 용액을 부가하고(TiCl₄ 14.5 ml, Si(OC₂H₅)₄ 13.9 g, 증류수 120 mL) 초임계 조건에서 노즐로 분사하여 얻은 물질을 탈이온수를 이용하여 반복 세척하고 110 °C의 오븐에서 24시간 동안 건조시켰다.
- [0102] <비교예 6>
- [0103] Ti : Si의 몰비가 1 : 2가 되도록 TiCl₄ 용액을 부가하고(TiCl₄ 14.5 mL, Si(OC₂H₅)₄ 55.6 g, 증류수 120 mL) 초임계 조건에서 노즐로 분사하여 얻은 물질을 탈이온수를 이용하여 반복 세척하고 110 °C의 오븐에서 24시간 동안 건조시켰다.
- [0104] 상기와 같이 제조한 각 흡착제에 대하여 흡착실험을 상압 하에서 수행하였다. 4 mg의 흡착제를 충전한 후 헬륨을 50 mL/분의 유량으로 흘려주면서 400 °C까지 승온시켜 1시간 동안 전처리를 행한 후 흡착온도인 상온으로 온도를 내려 흡착하였다. 부취제로는 터셔리부틸머캡탄(TBM)과 테트라하이드로티오펜(THT)을 이용하였고, 0.08 mL의 농도로 250,000 hr⁻¹의 공간속도로 공급하였다.
- [0105] 탈착시 헬륨을 40 mL/분으로 흘리며, 10 °C/분의 승온속도로 450 °C까지 승온하여 탈착곡선을 얻었다. 그 결과를 하기 표 1에 정리하였다.

[0106] [표 1]

		흡착제 성분 / 조성				흡착량(mmol/g)	
		M1	Si/Ti	Al/Ti	Si/Al	TBM	THT
실시예 1	ETS-10	Na, K	5.7	-	-	0.81	1.12

실시예 2	ETAS-10	Na, K	5.7	0.25	22.8	0.77	0.84
비교예 1	클리놉틸로라이트	Na, K	-	-	5.0	0.22	0.09
비교예 2	ZSM-5	Na	-	-	110.0	0.32	0.38
비교예 3	모더나이트	Na	-	-	30.0	0.46	0.46
비교예 4	타이타니아	-	Ti 100%	-	-	0.06	0.01
비교예 5	티타늄 실리케이트(Si/Ti=0.5)	-	0.5	-	-	0.15	0.21
비교예 6	티타늄 실리케이트(Si/Ti=2)	-	2	-	-	0.07	0.03

[0108] 상기 표 1에서 보는 바와 같이 실시예의 탈황흡착제는 비교예의 흡착제에 비하여 탈황성능이 월등히 앞서는 것을 알 수 있다.

[0109] <실시예 3>

[0110] 수열 처리를 25시간 동안 한 점을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 탈황 흡착제를 제조하였다.

[0111] <실시예 4>

[0112] 용액의 pH가 10.6이고, 수열 처리를 16시간 동안 한 점을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 탈황 흡착제를 제조하였다.

[0113] <실시예 5>

[0114] 수열처리를 26시간 동안 한 점을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 탈황 흡착제를 제조하였다.

[0115] <실시예 6>

[0116] 수열처리를 15시간 동안 한 점을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 탈황 흡착제를 제조하였다.

[0117] 실시예 1 및 실시예 3 내지 6에서 제조한 탈황흡착제에 대하여 XRD 분석을 수행하여 상대적인 결정도를 측정하였다. 그리고, 상기에서 수행한 것과 동일한 탈황 흡착 실험을 수행하여 그 결과를 하기 표 2에 정리하였다.

[0118] [표 2]

	흡착제 성분		합성조건		결정도(%)	흡착량(mmol/g)	
	M1	Si/Ti	pH	수열처리 시간(hr)		TBM	THT
실시예 1	Na, K	5.7	11.49	17	100.0	0.81	1.12
실시예 3	Na, K	5.7	11.48	25	73.4	0.58	0.98
실시예 4	Na, K	5.7	10.63	16	58.0	0.43	0.96
실시예 5	Na, K	5.7	11.50	26	55.8	0.41	0.90
실시예 6	Na, K	5.7	11.50	15	44.4	0.33	0.82

[0120] 상기 표 2에 나타난 결정도는 상기 실시예 1을 기준으로 상대적인 결정도를 나타낸 것이다. 결정도와 황 흡착량 사이에 일정한 관계가 있음을 상기 표 2를 통해 알 수 있다. 이를 알아보기 위해 결정도와 황 흡착량의 관계를 도 3에 그래프로 나타내었다.

[0121] 결정도와 황의 흡착량 사이에 직접적인 비례관계가 있는 것을 도 3로부터 추정할 수 있다.

[0122] <실시예 7>

[0123] $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ 39.6 g과 NaOH 69.3 g을 사용하여 Al : Ti의 몰비가 0.51 : 1이 되도록 한 점을 제외하고는 실시예 2와 동일한 방법으로 탈황 흡착제를 제조하였다.

[0124] <실시예 8>

[0125] $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ 59.4 g과 NaOH 82.5 g을 사용하여 Al : Ti의 몰비가 0.75 : 1이 되도록 한 점을 제외하고는 실시예 2와 동일한 방법으로 탈황 흡착제를 제조하였다.

[0126] <실시예 9>

[0127] 나트륨 이온(NaNO₃) 12.75 g을 증류수 150 mL에 녹인 용액에 실시예 2에서 제조한 탈황 흡착제 10g을 첨가한 후, 85 °C에서 5시간 이온교환하고, 이온교환된 탈황 흡착제를 증류수 200 mL로 3회 여과한 후, 110 °C의 오븐에서 16시간 건조하였다.

[0128] <실시예 10>

[0129] 나트륨 이온(NaNO₃) 12.75 g을 증류수 150 mL에 녹인 용액 대신 칼륨 이온(KNO₃) 15.1 g을 증류수 150 mL에 녹인 용액을 사용한 점을 제외하고는 실시예 9와 동일한 방법으로 이온 교환된 탈황 흡착제를 제조하였다.

[0130] <실시예 11>

[0131] 나트륨 이온(NaNO₃) 12.75 g을 증류수 150 mL에 녹인 용액 대신 리튬 이온(LiNO₃) 10.3 g을 증류수 150 mL에 녹인 용액을 사용한 점을 제외하고는 실시예 9와 동일한 방법으로 이온 교환된 탈황 흡착제를 제조하였다.

[0132] <실시예 12>

[0133] 나트륨 이온(NaNO₃) 12.75 g을 증류수 150 mL에 녹인 용액 대신 코발트 이온(Co(NO₃)₂ · 6H₂O) 4.35 g을 증류수 150 mL에 녹인 용액을 사용한 점을 제외하고는 실시예 9와 동일한 방법으로 이온 교환된 탈황 흡착제를 제조하였다.

[0134] <실시예 13>

[0135] 나트륨 이온(NaNO₃) 12.75 g을 증류수 150 mL에 녹인 용액 대신 니켈 이온(Ni(NO₃)₂ · 6H₂O) 4.37 g을 증류수 150 mL에 녹인 용액을 사용한 점을 제외하고는 실시예 9와 동일한 방법으로 이온 교환된 탈황 흡착제를 제조하였다.

[0136] <실시예 14>

[0137] 나트륨 이온(NaNO₃) 12.75 g을 증류수 150 mL에 녹인 용액 대신 은 이온(AgNO₃) 2.55 g을 증류수 150 mL에 녹인 용액을 사용한 점을 제외하고는 실시예 9와 동일한 방법으로 이온 교환된 탈황 흡착제를 제조하였다.

[0138] 실시예 2 및 실시예 7 내지 14에서 제조한 탈황흡착제에 대하여 탈황 성능 실험을 수행하였다. 그 결과를 하기 표 3에 정리하였다.

[0139] [표 3]

[0140]

	흡착제 성분				흡착량(mmol/g)	
	M1	Si/Ti	Al/Ti	Si/Al	TBM	THT
실시예 2	Na, K	5.7	0.25	22.8	0.77	0.84
실시예 7	Na, K	5.7	0.51	11.2	0.66	0.60
실시예 8	Na, K	5.7	0.75	7.6	0.53	0.50
실시예 9	Na	5.7	0.25	22.8	0.86	1.14
실시예 10	K	5.7	0.25	22.8	0.85	1.14
실시예 11	Li	5.7	0.25	22.8	0.85	0.71
실시예 12	Co	5.7	0.25	22.8	0.59	0.59
실시예 13	Ni	5.7	0.25	22.8	0.60	0.72
실시예 14	Ag	5.7	0.25	22.8	0.14	0.48

[0141] 상기 표 3에서 보는 바와 같이 M₁에 해당하는 양이온이 나트륨, 칼륨, 리튬, 코발트, 또는 니켈과 같이 단일 양이온으로 치환된 경우에, 나트륨과 칼륨이 모두 치환되어 있는 경우보다 흡착량이 증가할 수 있음을 알 수 있다.

[0142] 본 발명의 탈황흡착제의 재생 능력을 알아보기 위하여 실시예 1과 실시예 2에서 제조한 탈황흡착제를 이용하여 흡착 및 탈착 실험을 반복하여 수행하였다. 흡착 및 탈착 조건은 앞서 설명한 바와 같았으며 그 결과를 하기 표 4에 정리하였다.

[0143] [표 4]

[0144]

	흡착제 성분				황 화합물	반복 횟수에 따른 흡착량(mmol/g)				
	M1	Si/Ti	Al/Ti	Si/Al		1	2	3	4	5

실시예 1	Na, K	5.7	-	-	TBM	0.68	0.58	0.65	0.64	0.66
	Na, K	5.7	-	-	THT	0.97	0.84	0.88	0.91	0.84
실시예 2	Na, K	5.7	2.5	22.8	TBM	0.63	0.58	0.49	0.52	0.50
	Na, K	5.7	2.5	22.8	THT	1.04	0.93	0.95	1.05	0.95

[0145] 상기 표 4에서 보는 바와 같이 흡착/탈착 실험을 반복하여 수행하여도 황화합물의 흡착성능이 거의 일정하게 유지되는 것을 알 수 있다.

[0146] 이상에서 살펴본 바와 같이 본 발명의 바람직한 실시예에 대해 상세히 기술되었지만, 본 발명이 속하는 기술분야에 있어서 통상의 지식을 가진 사람이라면, 첨부된 청구 범위에 정의된 본 발명의 정신 및 범위를 벗어나지 않으면서 본 발명을 여러 가지로 변형하여 실시할 수 있을 것이다. 따라서 본 발명의 앞으로의 실시예들의 변경은 본 발명의 기술을 벗어날 수 없을 것이다.

발명의 효과

[0147] 본 발명의 탈황 흡착제는 종래의 탈황 흡착제에 비하여 황 화합물을 흡착하는 흡착 성능이 현저하게 우수한 것은 물론, 재생 성능 또한 우수하여 장기간 사용하여도 탈황 흡착제의 교환이 불필요하므로 연료전지 시스템의 운전이 안정적이며 경제적으로도 유리한 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0001] 도 1은 연료전지용 연료처리장치의 구성을 개념적으로 도시한 개념도이다.

[0002] 도 2a 및 도 2b는 실시예 1 및 실시예 2에서 제조한 탈황흡착제에 대하여 수행한 X-선 회절 분석 및 FT-IR 분석 결과를 나타낸 그래프이다.

[0003] 도 3은 탈황흡착제의 결정도에 따른 흡착 성능을 테스트한 결과를 나타낸 그래프이다.

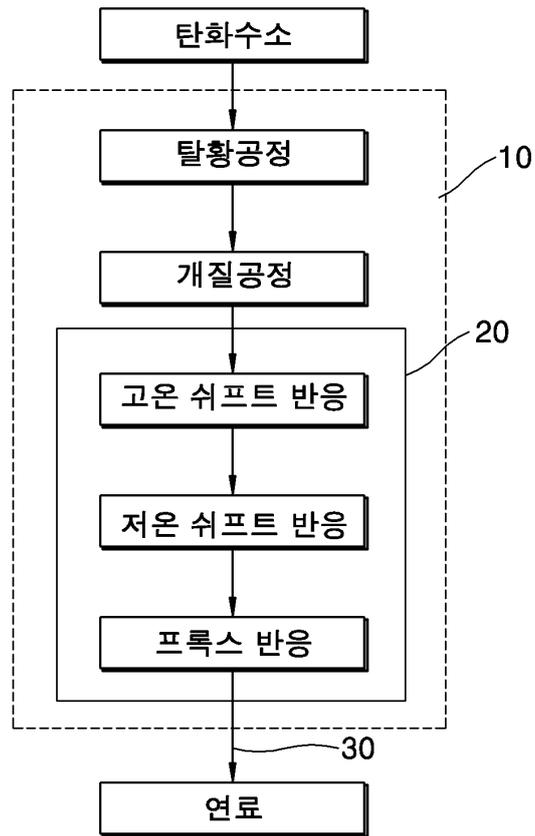
[0004] <도면의 주요 부분에 대한 부호의 설명>

[0005] 10 : 연료처리장치 20 : CO 제거 장치

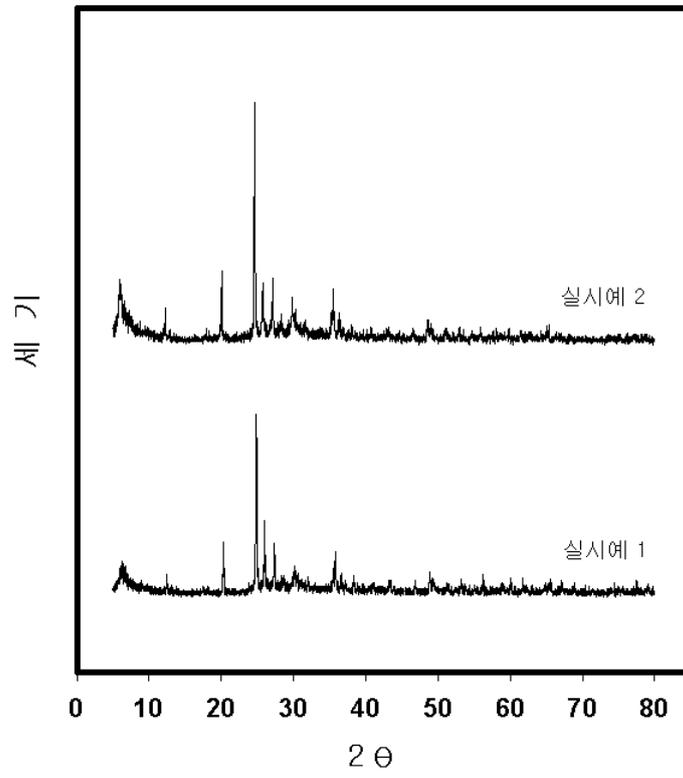
[0006] 30 : 완성된 연료 가스

도면

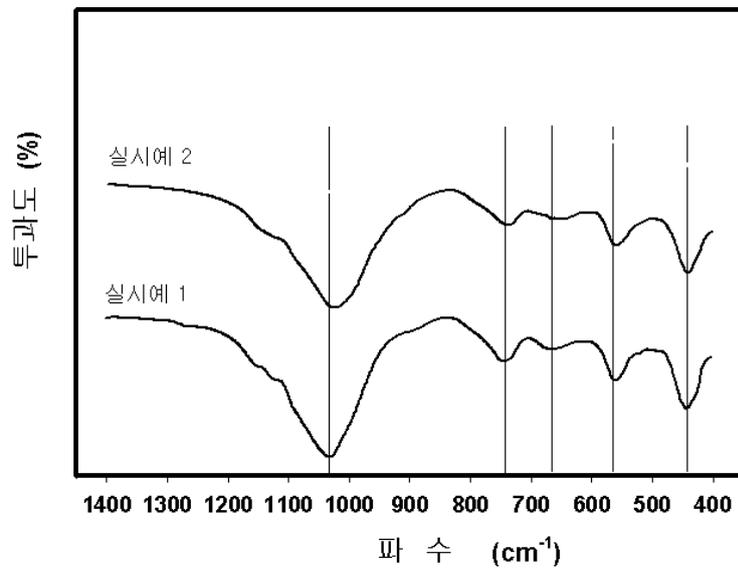
도면1



도면2a



도면2b



도면3

