



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2010년04월13일  
(11) 등록번호 10-0952343  
(24) 등록일자 2010년04월05일

- (51) Int. Cl.  
*C01B 3/58* (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2003-7013609
- (22) 출원일자 2002년04월18일  
심사청구일자 2007년04월17일
- (85) 번역문제출일자 2003년10월17일
- (65) 공개번호 10-2004-0038911
- (43) 공개일자 2004년05월08일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2002/012368
- (87) 국제공개번호 WO 2002/85783  
국제공개일자 2002년10월31일
- (30) 우선권주장  
60/284,684 2001년04월18일 미국(US)
- (56) 선행기술조사문헌  
EP1018485 A1  
US6190623 B1  
EP0920064 A  
B.BALASUBRAMANIAN et al., Chemical  
Engineering Science, Vol.54, page 3543-3552  
(1999)

- (73) 특허권자  
**텍사코 디벨롭먼트 코퍼레이션**  
미합중국 94583 캘리포니아주 샌래몬 블링거 캐년  
로드 6001
- (72) 발명자  
**제임스, 에프.스티븐스**  
미합중국77450  
텍사스케이티크로스브룩드라이브22111
- (74) 대리인  
**황주명**

전체 청구항 수 : 총 29 항

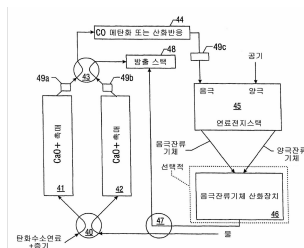
심사관 : 장기완

**(54) 탄화수소 연료 처리 방법 및 장치, 연료 전지 조작 방법**

**(57) 요약**

탄화수소 연료를 수소가 풍부한 기체로 변환시키는 일례의 방법은 개질 촉매와 이산화탄소 고정 물질의 존재하에 탄화수소 연료를 증기와 반응시켜 일차 수소 기체를 생성시키는 단계; 및 상기 일차 수소 기체로부터 일산화탄소를 제거시켜 수소가 풍부한 기체를 생성시키는 단계를 포함하고, 상기 제거 단계가 메탄화반응 또는 선택적 산화반응으로부터 선택된 방법을 사용한다. 일 실시예에 있어서, 상기 이산화탄소 고정 물질이 칼슘 산화물, 칼슘 수산화물, 스트론튬 산화물, 스트론튬 수산화물, 알라나이트, 안드랄라이트, 안케라이트, 아노타이트, 아라고나이트, 칼사이트, 돌로마이트, 클리노조이사이트, 훈타이트, 하이드로탈사이트, 로소나이트, 메이오나이트, 스트론티아나이트, 바테라이트, 주노호라이트, 민레코다이트, 벤스토나이트, 올레크민스카이트, 니어레레이트, 나트로페어칠다이트, 페리칠다이트, 켈코라이트, 부트셀라이트, 셔타이트, 레몬다이트, 피터세나이트, 칼시오버반카이트, 버반카이트, 카네사이트, 카본서네이트, 브린카이트, 프리라우이트, 스트론티오 드레세나이트 또는 이의 조합들에서 선택된다. 바람직한 일 실시예에서의 개질 촉매는 니켈, 백금, 로듐, 팔라듐, 루테튬, 또는 지지된 유사 개질촉매 또는 이들의 조합에서 선택된다. 이와 같은 실례에 있어서, 개질 촉매는 바람직하게는 높은 표면적을 갖는 지지체상에 지지되어 개질 반응을 촉진시키고, 보다 바람직하게는 알루미늄, 티타니아, 지르코니아, 또는 이와 유사 화합물에서 선택된다. 일 실시예에서 반응 단계의 온도가 약 400℃ 내지 약 800℃인 것이 바람직하다.

**대표도**



**특허청구의 범위**

**청구항 1**

560~800℃에서 개질 촉매 및 이산화탄소 고정 물질의 존재하에 탄화수소 연료를 증기와 반응시켜 일차 수소 기체를 생성시키는 단계;

상기 일차 수소 기체로부터 일산화탄소를 제거시켜 수소가 풍부한 기체를 생성시키는 단계를 포함하되, 상기 제거 단계가 메탄화반응 또는 선택적 산화반응으로부터 선택된 방법을 사용하는 단계; 및

600~750℃의 온도로 이산화탄소 고정 물질을 가열하여 이산화탄소 고정 물질을 재생하는 단계를 포함하는 탄화수소 연료를 수소가 풍부한 기체로 변환시키는 방법.

**청구항 2**

제1항에 있어서, 상기 이산화탄소 고정 물질이 칼슘 산화물, 칼슘 수산화물, 스트론튬(strontium) 산화물, 스트론튬 수산화물, 알라나이트(allanite), 안드랄라이트(andalite), 안케라이트(ankerite), 아노타이트(anorthite), 아라고나이트(aragonite), 칼사이트(calcite), 돌로마이트(dolomite), 클리노조이사이트(clinosoite), 훈타이트(huntite), 하이드로탈사이트(hydrotalcite), 로소나이트(lawsonite), 메이오나이트(meionite), 스트론티아나이트(strontianite), 바테라이트(vaterite), 주노호라이트(jutnohorite), 민레코다이트(minrecordite), 벤스토나이트(benstonite), 올레크민스카이트(olekminskite), 니어레라이트(nyerereite), 나트로페어칠다이트(natrofairchildite), 페리칠다이트(farichildite), 쟈코라이트(zemkorite), 부트쉴라이트(butschlite), 셔타이트(shrtite), 레몬다이트(remondite), 피터세나이트(petersenite), 칼시오버반카이트(calcioburbankite), 버반카이트(burbankite), 카네샤이트(khanneshite), 카본서네이트(carboncernaite), 브린카이트(brinkite), 프리라우이트(pryrauite), 스트론티오 드레세나이트(strontio dressenite) 또는 이의 조합들에서 선택되는 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 3**

제1항에 있어서, 상기 개질 촉매가 니켈, 백금, 로듐, 팔라듐, 루테튬, 또는 이의 어떠한 조합에서 선택되는 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 4**

제3항에 있어서, 상기 개질 촉매가 알루미늄, 티타니아, 지르코니아, 또는 이의 어떠한 조합에서 선택된 높은 표면적을 갖는 지지체 상에 지지되는 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 5**

삭제

**청구항 6**

삭제

**청구항 7**

삭제

**청구항 8**

제1항에 있어서, 상기 수소가 풍부한 기체가 10 wppm 이하의 일산화탄소 농도를 갖는 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 9**

개질 촉매와 칼슘 산화물, 칼슘 수산화물, 스트론튬 산화물, 스트론튬 수산화물, 알라나이트, 안드랄라이트, 안케라이트, 아노타이트, 아라고나이트, 칼사이트, 돌로마이트, 클리노조이사이트, 훈타이트, 하이드로탈

사이트, 로소나이트, 메이오나이트, 스트론티아나이트, 바테라이트, 주노호라이트, 민레코다이트, 벤스토나이트, 올레크민스카이트, 니어레레이트, 나트로페어칠다이트, 페리칠다이트, 켈코라이트, 부트쉴라이트, 셔타이트, 레몬다이트, 피터세나이트, 칼시오버반카이트, 버반카이트, 카네사이트, 카본서네이트, 브린카이트, 프리라우이트, 스트론티오 드레세나이트 또는 이의 조합들에서 선택된 물질의 존재하에 500℃ 내지 650℃의 반응온도에서 탄화수소 연료를 증기와 반응시켜 일차 수소 기체를 생성하는 단계;

상기 일차 수소 기체를 메탄화시켜 10 wppm 이하의 일산화탄소 농도를 갖는 수소가 풍부한 기체를 생성시키는 단계; 및

600~750℃의 온도로 이산화탄소 고정 물질을 가열하여 이산화탄소 고정 물질을 재생시키는 단계를 포함하는 탄화수소 연료를 수소가 풍부한 기체로 변환시키는 방법.

**청구항 10**

560~800℃에서 개질 촉매 및 이산화탄소 고정 물질의 존재하에 탄화수소 연료를 증기와 반응시켜 일차 수소 기체를 생성시키는 단계;

메탄화반응 또는 선택적 산화반응에서 선택되는 방법을 사용하여 상기 일차 수소 기체로부터 일산화탄소를 제거하여 수소가 풍부한 기체를 생성시키는 단계;

600~750℃의 온도로 이산화탄소 고정 물질을 가열하여 이산화탄소 고정 물질을 재생시키는 단계; 및

수소가 풍부한 기체를, 일부의 수소가 풍부한 기체를 소비하고, 전기, 아노드 잔류기체 및 캐소드 잔류기체를 생성시키는 연료 전지의 아노드로 공급시키는 단계를 포함하는 연료 전지를 조작하는 방법.

**청구항 11**

제10항에 있어서, 아노드 잔류기체 및 캐소드 잔류기체를 아노드 잔류기체 산화장치로 공급시켜 배출 기체를 생성시키는 단계를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 12**

제11항에 있어서, 상기 배출 기체가 이산화탄소 고정 물질을 재생시키기 위하여 사용되는 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 13**

제10항에 있어서, 아노드 잔류기체 및 캐소드 잔류기체를 사용하여 프로세스 워터를 예열시키는 단계를 추가로 포함하되, 상기 예열된 프로세스 워터가 이산화탄소 고정 물질을 재생시키는데 사용되는 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 14**

제10항에 있어서, 상기 이산화탄소 고정 물질이 칼슘 산화물, 칼슘 수산화물, 스트론튬 산화물, 스트론튬 수산화물, 알라나이트, 안드랄라이트, 안케라이트, 아노타이트, 아라고나이트, 칼사이트, 돌로마이트, 클리노조이사이트, 훈타이트, 하이드로탈사이트, 로소나이트, 메이오나이트, 스트론티아나이트, 바테라이트, 주노호라이트, 민레코다이트, 벤스토나이트, 올레크민스카이트, 니어레레이트, 나트로페어칠다이트, 페리칠다이트, 켈코라이트, 부트쉴라이트, 셔타이트, 레몬다이트, 피터세나이트, 칼시오버반카이트, 버반카이트, 카네사이트, 카본서네이트, 브린카이트, 프리라우이트, 스트론티오 드레세나이트 또는 이의 조합들에서 선택되는 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 15**

삭제

**청구항 16**

삭제

**청구항 17**

삭제

**청구항 18**

제10항에 있어서, 상기 수소가 풍부한 기체가 10 wppm 이하의 일산화탄소 농도를 갖는 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 19**

개질 촉매와 칼슘 산화물, 칼슘 수산화물, 스트론튬 산화물, 스트론튬 수산화물, 알라나이트, 안드랄라이트, 안케라이트, 아노타이트, 아라고나이트, 칼사이트, 돌로마이트, 클리노조이사이트, 훈타이트, 하이드로탈사이트, 로소나이트, 메이오나이트, 스트론티아나이트, 바테라이트, 주노호라이트, 민레코다이트, 벤스토나이트, 올레크민스카이트, 니어레레이트, 나트로페어칠다이트, 페리칠다이트, 쟈코라이트, 부트쉴라이트, 셔타이트, 레몬다이트, 피터세나이트, 칼시오버반카이트, 버반카이트, 카네사이트, 카본서네이트, 브린카이트, 프리라우이트, 스트론티오 드레세나이트 또는 이의 조합들에서 선택된 물질의 존재 하에 500℃ 내지 650℃ 반응온도에서 탄화수소 연료를 증기와 반응시켜 일차 수소 기체를 생성하는 단계;

상기 일차 수소 기체를 메탄화시켜 10 wppm 이하의 일산화탄소 농도를 갖는 수소가 풍부한 기체를 생성시키는 단계;

600~750℃의 온도로 이산화탄소 고정 물질을 가열하여 이산화탄소 고정 물질을 재생시키는 단계;

수소가 풍부한 기체를, 일부의 수소가 풍부한 기체를 소비하고, 전기, 아노드 잔류기체 및 캐소드 잔류기체를 생성시키는 연료 전지의 아노드로 공급시키는 단계; 및

상기 아노드 잔류기체 및 캐소드 잔류기체를 아노드 잔류기체 산화장치로 공급시켜 배출 기체를 생성시키는 단계를 포함하는 연료 전지를 조작하는 방법.

**청구항 20**

제19항에 있어서, 상기 배출 기체가 이산화탄소 고정 물질을 재생시키는데 사용되는 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 21**

개질 촉매와 칼슘 산화물, 칼슘 수산화물, 스트론튬 산화물, 스트론튬 수산화물, 알라나이트, 안드랄라이트, 안케라이트, 아노타이트, 아라고나이트, 칼사이트, 돌로마이트, 클리노조이사이트, 훈타이트, 하이드로탈사이트, 로소나이트, 메이오나이트, 스트론티아나이트, 바테라이트, 주노호라이트, 민레코다이트, 벤스토나이트, 올레크민스카이트, 니어레레이트, 나트로페어칠다이트, 페리칠다이트, 쟈코라이트, 부트쉴라이트, 셔타이트, 레몬다이트, 피터세나이트, 칼시오버반카이트, 버반카이트, 카네사이트, 카본서네이트, 브린카이트, 프리라우이트, 스트론티오 드레세나이트 또는 이의 조합들에서 선택된 물질의 존재 하에 500℃ 내지 650℃ 반응온도에서 탄화수소 연료를 증기와 반응시켜 일차 수소 기체를 생성하는 단계;

상기 일차 수소 기체를 메탄화시켜 10 wppm 이하의 일산화탄소 농도를 갖는 수소가 풍부한 기체를 생성시키는 단계;

600~750℃의 온도로 이산화탄소 고정 물질을 가열하여 이산화탄소 고정 물질을 재생시키는 단계;

수소가 풍부한 기체를, 일부의 수소가 풍부한 기체를 소비하고, 전기, 아노드 잔류기체 및 캐소드 잔류기체를 생성시키는 연료 전지의 아노드로 공급시키는 단계; 및

상기 아노드 잔류기체 및 캐소드 잔류기체를 사용하여 프로세스 워터를 예열시키는 단계를 포함하되, 상기 예열된 프로세스 워터가 이산화탄소 고정 물질을 재생시키는데 사용되는 것을 특징으로 하는 연료 전지를 조작하는 방법.

**청구항 22**

각각의 개질촉매층이 개질 촉매 및 이산화탄소 고정 물질로 구성되어 있는 적어도 두 개의 개질촉매층(catalyst bed); 및

잔존 개질촉매층이 재생되는 동안에 하나 이상의 개질촉매층이 개질물을 생성하도록 적어도 두 개의 개질촉매층 사이로 공급물 스트림을 우회시킬 수 있는 일차 매니폴드를 포함하는 탄화수소 연료로부터 전기를 생성시키는 장치.

**청구항 23**

제22항에 있어서, 적어도 하나의 개질촉매층 유출물(effluent)의 일산화탄소 농도를 감소시켜 수소가 풍부한 기체를 생성시킬 수 있는 반응기; 및

반응기와 배출물 사이로 각각의 개질촉매층 유출물을 우회시킬 수 있는 이차 매니폴드(manifold)를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 장치.

**청구항 24**

제23항에 있어서, 상기 반응기가 메탄화 반응기 또는 선택적 산화 반응기에서 선택되는 것을 특징으로 하는 장치.

**청구항 25**

제23항에 있어서, 전기를 생성시키고, 상기 수소가 풍부한 기체를 아노드 잔류기체 및 캐소드 잔류기체로 변환시키는 연료 전지를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 장치.

**청구항 26**

제25항에 있어서, 상기 아노드 잔류기체 및 캐소드 잔류기체를 연소시켜 배출 기체를 생성시키는 아노드 잔류기체 산화장치를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 장치.

**청구항 27**

제26항에 있어서, 재생을 위해 적어도 하나의 개질 촉매층으로 배출 기체를 우회시킬 수 있는 삼차 매니폴드를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 장치.

**청구항 28**

제26항에 있어서, 상기 배출 기체를 사용하여 프로세스 워터를 가열하는 물 예열장치를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 장치.

**청구항 29**

제28항에 있어서, 상기 일차 매니폴드가 재생을 위해 적어도 하나의 개질 촉매층으로 예열된 물을 우회시킬 수 있는 것을 특징으로 하는 장치.

**청구항 30**

제25항에 있어서, 상기 아노드 잔류기체 및 캐소드 잔류기체를 사용하여 프로세스 워터를 가열하는 물 예열장치를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 장치.

**청구항 31**

제30항에 있어서, 상기 일차 매니폴드가 재생을 위해 적어도 하나의 개질 촉매층으로 예열된 물을 우회시킬 수 있는 것을 특징으로 하는 장치.

**청구항 32**

제23항에 있어서, 상기 수소가 풍부한 기체를 저장하는 금속 수소화물 저장 시스템을 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 장치.

**청구항 33**

2 이상의 개질촉매층을 제공하는 단계를 포함하되, 상기 각 개질촉매층이 촉매와 이산화탄소 고정 물질의 혼합물로 이루어진 2 이상의 개질촉매층을 제공하는 단계;

탄화수소 연료와 증기를 포함하는 혼합물을 하나 이상의 개질촉매층으로 향하게 하고, 상기 혼합물을 400℃ 내지 800℃의 개질 반응 온도에서 반응시켜 개질물을 생성하는 단계; 및

개질 반응 온도보다 높은 온도까지 이산화탄소 고정 물질을 가열하여 하나의 개질촉매층을 재생시키는 단계를 포함하고, 적어도 하나의 개질촉매층이 재생되는 동안에 개질물이 생성되는 것을 특징으로 하는 탄화수소 연료를 수소가 풍부한 기체로 변환시키는 방법.

**청구항 34**

제33항에 있어서, 상기 재생된 이산화탄소 고정 물질을 개질 반응 온도로 냉각시키는 단계를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 35**

제33항에 있어서, 상기 이산화탄소 고정 물질을 600~750℃의 온도로 가열하는 것을 특징으로 하는 방법.

**명세서**

**기술분야**

[0001] 본 발명은 탄화수소 연료를 수소가 풍부한 기체로 변환시키는 방법 및 장치에 관한 것이다.

**배경기술**

[0002] 연료전지(fuel cell)는 화학적 산화-환원 반응으로부터 전기를 제공하고, 청결함과 효율성 측면에서 다른 형태의 동력 발생보다 현저한 이점을 가진다. 일반적으로, 연료전지는 수소를 연료로 사용하고 산소를 산화제로 사용한다. 전기 발생은 반응물들의 소비속도에 비례한다.

[0003] 보다 광범위한 연료전지 사용을 방해하는 현저한 단점으로는 수소 기반구조(infrastructure)가 널리 보급되지 않은 것이다. 수소는 비교적 낮은 부피 효율을 가지며, 현재 대부분의 동력 발생 시스템에서 사용되고 있는 탄화수소 연료에 비하여 저장 및 수송이 곤란하다. 탄화수소를 연료 전지의 공급물로 사용될 수 있는 수소가 풍부한 기체 스트림으로 변환시키기 위하여 개질제(reformers)를 사용하는 것이 이와 같은 문제점을 극복하는 한 가지 방법이다.

[0004] 연료 개질 방법들, 예를 들면, 증기 개질(steam reforming), 부분 산화(partial oxidation) 및 자열 개질(autothermal reforming)은 천연가스, LPG, 가솔린 및 디젤과 같은 탄화수소 연료들을 수소가 풍부한 기체 스트림으로 변환시키기 위하여 사용될 수 있다. 목적 생성물인 수소 이외에, 생성물 기체에서 이산화탄소 및 일산화탄소와 같은 목적하지 않는 부산물들이 발견된다. 많은 수의 용도, 예를 들면 양성자 교환막(Proton Exchange Membrane; PEM) 또는 알칼라인(alkaline) 연료 전지에 사용되는 연료와 같은 용도에 대하여, 이와 같은 오염물들은 생성 기체의 가치를 감소시킨다.

[0005] 종래의 증기 개질 방법에 있어서, 탄화수소 공급물, 예를 들면, 메탄, 천연 가스, 프로판, 가솔린, 나프타, 또는 디젤이 증발되고, 증기와 혼합되고, 이후, 증기 개질 촉매를 가로질러 통과된다. 대부분의 공급 탄화수소는 수소, 일산화탄소 및 이산화탄소의 혼합물로 변환된다. 개질된 생성 기체는 일반적으로 물-기체 변이층(shift bed)으로 공급되고, 상기 물-기체 변이층에서 많은 양의 일산화탄소가 증기와 반응하여 이산화탄소 및 수소를 생성시킨다. 변이단계 이후, 바람직한 수준으로 수소의 순도를 조절하기 위해서는 정제 단계가 추가로 요구된다. 잔존 일산화탄소를 제거하기 위하여, 이와 같은 단계들이 선택적 산화반응, 수소투과성 막을 통한 흐름(flow), 및 압축 진동 흡수법(pressure swing absorption)을 포함하지만, 이에 제한되지는 않는다.

[0006] PEM 연료 전지에서의 사용을 위하여, 개질물(reformate)의 명시된 수소 순도는 35% 내지 99.999%으로 넓은 범위로 변화될 수 있고, 이와 함께 매우 낮은(500 ppm 이하) 일산화탄소 수준이 바람직하다. 일반적으로, 수소 순도가 높을수록 연료 전지의 효율 및 비용이 개선된다. 알칼라인 연료 전지에서의 사용을 위하여, 탄산염의 생성을 억제시키는 낮은 이산화탄소 순도가 요구된다. 이와 같은 기타의 응용들을 위하여, 수소가 풍부하고, 일산화탄소 농도가 낮고, 이산화탄소 농도가 낮은 개질물(reformate)을 제공할 수 있는 향상된 증기 개질 방법

이 매우 바람직하다.

[0007] 발명의 요약

[0008] 본 발명은 탄화수소 연료를 수소가 풍부한 기체로 변환시키는 방법에 관한 것이다. 일 실시예에 있어서, 상기 방법은 개질 촉매 및 이산화탄소 고정 물질의 존재하에, 탄화수소 연료를 증기와 반응시켜 일차 수소 기체를 생성시키는 단계; 및 상기 일차 수소 기체로부터 일산화탄소를 제거하여 수소가 풍부한 기체를 생성시키는 단계를 포함한다. 상기 일산화탄소 제거 단계는 메탄화반응(methanation) 또는 선택적 산화반응(selective oxidation)을 이용한다. 이산화탄소 고정 물질은 수소를 함유한 기체에 존재하는 이산화탄소의 함량을 실질적으로 감소시키도록 선택되는 것이 바람직하다. 이산화탄소 고정 물질의 실례로는 칼슘 산화물(calcium oxide), 칼슘 수산화물(calcium hydroxide), 스트론튬(strontium) 산화물, 스트론튬 수산화물, 또는 광물질, 예를 들면, 알라나이트(allanite), 안드랄라이트(andalite), 안케라이트(ankerite), 아노타이트(anorthite), 아라고나이트(aragonite), 칼사이트(calcite), 돌로마이트(dolomite), 클리노조이사이트(clinosoite), 훈타이트(huntite), 하이드로탈사이트(hydrotalcite), 로소나이트(lawsonite), 메이오나이트(meionite), 스트론티아나이트(strontianite), 바테라이트(vaterite), 주노호라이트(junohorite), 민레코다이트(minrecordite), 벤스토나이트(benstonite), 올레크민스카이트(olekminskite), 니어레라이트(nyerereite), 나트로페어칠다이트(natrofairchildite), 페리칠다이트(farichildite), 켈코라이트(zemkorite), 부트쉴라이트(butschlite), 셔타이트(shrtite), 레몬다이트(remondite), 피터세나이트(petersenite), 칼시오버반카이트(calcioburbankite), 버반카이트(burbankite), 카네사이트(khanneshite), 카본서네이트(carboncernaite), 브린카이트(brinkite), 프리라우이트(pryrauite), 및 스트론티오 드레세나이트(strontio dressenite), 및 이와 같은 기타 물질들, 또는 이들의 어떠한 조합들을 포함한다. 개질 촉매는 적당한 탄화수소 개질 촉매이면 어떠한 것도 될 수 있지만, 바람직하게는, 개질 촉매 금속 성분이 니켈, 백금, 로듐, 팔라듐, 루테튬 또는 이들의 어떠한 효율적인 조합에서 선택된다. 당업자라면, 개질 촉매 금속이 높은 표면적을 가진 불활성 지지물질 상에 지지되는 것이 바람직하다는 것을 알고 있으며, 이해할 수 있을 것이다. 이와 같은 지지체는 알루미나(alumina), 티타니아(titania), 지르코니아(zirconia), 또는 이와 유사물질 또는 이들의 조합에서 선택될 수 있다. 반응 단계의 온도는 개질반응을 지지하고, 수소가 풍부한 기체를 생성시키는 목적하는 결과를 달성하기에 충분한 범위내에서 유지되어야 한다. 바람직한 일 실시예에 있어서, 반응 단계의 온도는 약 400°C 내지 약 800°C의 범위내에서 유지되고, 보다 바람직하게는 약 450°C 내지 약 700°C의 온도범위가 사용되며, 특히 바람직하게는 약 500°C 내지 약 650°C 반응단계 온도가 사용된다. 일례의 방법이 수행되며, 이 방법에서 수소가 풍부한 기체는 연료 전지에 사용하기 적당하고, 보다 바람직하게는 상기 수소가 풍부한 기체가 약 10 wppm 이하의 일산화탄소 농도를 갖는다.

[0009] 또한, 본 발명은 연료 전지를 조작하는 방법을 포함한다. 이와 같은 바람직한 예시 방법은 개질 촉매 및 이산화탄소 고정 물질의 존재하에, 탄화수소 연료를 스트림과 반응시켜 일차 수소 기체를 생성시키는 단계; 및 상기 일차 수소 기체로부터 일산화탄소를 제거하여 수소가 풍부한 기체를 생성시키는 단계를 포함한다. 일산화탄소의 제거단계는 수소를 함유한 기체에 존재하는 일산화탄소의 함량을 실질적으로 감소시키는 방법, 예를 들면, 메탄화 반응 또는 선택적 산화반응을 이용하는 것이 바람직하다. 일단 수소가 풍부한 기체가 생성되면, 수소가 풍부한 기체는 연료 전지의 아노드(anode)로 공급되며, 상기 아노드에서 연료 전지가 일부의 수소가 풍부한 기체를 소비하고, 및 전기, 아노드 잔류기체(tail gas) 및 캐소드(cathode) 잔류기체를 생성시킨다. 일례의 방법은 아노드 잔류기체 및 캐소드 잔류기체를 아노드 잔류기체 산화장치로 공급하여 배출 기체(exhaust gas)를 생성시키는 단계를 추가로 포함할 수 있다. 대안으로서, 캐소드 잔류기체는 또 다른 산소 기체원(source)으로 치환될 수 있고, 아노드 잔류기체와 결합될 수 있으며, 연소되어 실질적으로 동일한 결과를 획득할 수 있다. 생성된 배출 기체는 추후 이산화탄소 고정 물질을 재생하기 위하여 사용될 수 있다.

[0010] 추가적인 공정 통합이 예상되며, 통합된 방법은 아노드 잔류기체 및 캐소드 잔류기체를 사용하여 프로세스 워터(process water)를 예열시키는 단계를 포함할 수 있고, 이와 같이 예열된 프로세스 워터는 이산화탄소 고정 물질을 재생하기 위하여 사용된다. 이산화탄소 고정 물질은 수소 함유 기체에 존재하는 이산화탄소의 함량을 실질적으로 감소시키는 적당한 물질중 어떠한 물질로부터 선택될 수 있다. 바람직하게는, 이산화탄소 고정 물질은 칼슘 산화물, 칼슘 수산화물, 스트론튬 산화물, 스트론튬 수산화물, 또는 유사 광물질, 예를 들면, 알라나이트, 안드랄라이트, 안케라이트, 아노타이트, 아라고나이트, 칼사이트, 돌로마이트, 클리노조이사이트, 훈타이트, 하이드로탈사이트, 로소나이트, 메이오나이트, 스트론티아나이트, 바테라이트, 주노호라이트, 민레코다이트, 벤스토나이트, 올레크민스카이트, 니어레라이트, 나트로페어칠다이트, 페리칠다이트, 켈코라이트, 부트쉴라이트, 셔타이트, 레몬다이트, 피터세나이트, 칼시오버반카이트, 버반카이트, 카네사이트, 카본서네이트, 브린카

이트, 프리라우이트, 및 스트론티오 드레세나이트 및 이와 같은 기타 물질들, 또는 이들의 어떠한 조합에서 선택된다. 반응 단계의 온도는 개질 반응을 지지하고, 수소가 풍부한 기체를 생성시키는 바람직한 결과를 달성하기에 충분한 범위내에서 유지되어야 한다. 바람직한 일 실시예에 있어서, 반응 단계의 온도는 약 400°C 내지 약 800°C의 범위내에서 유지되고, 보다 바람직하게는 약 450°C 내지 약 700°C 온도범위가 사용되며, 특히 바람직한 범위는 약 500°C 내지 약 650°C의 반응단계 온도가 사용된다. 일례의 방법이 수행되며, 이 방법에서 수소가 풍부한 기체는 연료 전지에 사용하기 적당하고, 보다 바람직하게는 상기 수소가 풍부한 기체가 약 10 wppm 이하의 일산화탄소 농도를 갖는다.

[0011] 본 발명의 다른 일례의 방법은 개질 촉매와 칼슘 산화물, 칼슘 수산화물, 스트론튬 산화물, 또는 스트론튬 수산화물에서 선택된 물질의 존재하에, 약 500°C 내지 약 650°C 반응온도에서 탄화수소 연료와 증기를 반응시켜 일차 수소 기체를 생성하는 단계; 상기 일차 수소 기체를 메탄화시켜 약 10 wppm 이하의 일산화탄소 농도를 갖는 수소가 풍부한 기체를 생성시키는 단계; 수소가 풍부한 기체를 일부의 수소가 풍부한 기체를 소비하고 전기, 아노드 잔류기체, 및 캐소드 잔류기체를 생성시키는 연료 전지의 아노드에 공급시키는 단계; 및 아노드 잔류기체 및 캐소드 잔류기체를 아노드 잔류기체 산화장치에 공급시켜 배출 기체를 생성시키는 단계를 포함하는 연료 전지를 조작하는 방법을 포함한다.

[0012] 또 다른 본 발명의 방법은 개질 촉매와 칼슘 산화물, 칼슘 수산화물, 스트론튬 산화물, 또는 스트론튬 수산화물에서 선택된 물질의 존재하에, 약 500°C 내지 약 650°C 반응 온도에서 탄화수소 연료와 증기를 반응시켜 일차 수소 기체를 생성하는 단계; 상기 일차 수소 기체를 메탄화시켜 약 10 wppm 이하의 일산화탄소 농도를 갖는 수소가 풍부한 기체를 생성시키는 단계; 수소가 풍부한 기체를 일부의 수소가 풍부한 기체를 소비하고 전기, 아노드 잔류기체, 및 캐소드 잔류기체를 생성시키는 연료 전지의 아노드에 공급시키는 단계; 및 아노드 잔류기체 및 캐소드 잔류기체를 사용하여 프로세스 워터를 예열시키는 단계를 포함하되, 여기서 예열된 프로세스 워터가 이산화탄소 고정 물질을 재생하기 위해 사용되는 연료 전지를 조작하는 방법을 포함한다.

[0013] 또한, 본 발명은 탄화수소 연료로부터 전기를 생성시키는 장치를 포함하며, 상기 장치는 본 명세서에 개시된 하나 이상의 방법을 실질적으로 수행한다. 이와 같은 일 실시예에 있어서, 장치는 각각의 개질촉매층이 개질 촉매 및 이산화탄소 고정 물질로 구성되어 있는 적어도 두 개의 개질 촉매층(bed); 적어도 두 개의 개질촉매층 사이로 공급 스트림을 우회시킬 수 있는 일차 매니폴드(manifold); 적어도 하나의 개질촉매층 유출물(effluent)의 일산화탄소 농도를 감소시켜 수소가 풍부한 기체를 생성시킬 수 있는 반응기; 및 반응기와 배출물 사이로 각각의 개질촉매층 유출물을 우회시킬 수 있는 이차 매니폴드를 포함한다. 바람직한 일 실시예에 있어서, 반응기는 수소 함유 기체에 존재하는 일산화탄소의 수준이 선택적으로 및 실질적으로 감소되도록 설계되고, 보다 바람직하게는 메탄화 반응기 또는 선택적 산화 반응기이다. 일례의 장치는 연료 전지를 추가로 포함하고, 상기 연료 전기는 전기를 생성하고, 수소가 풍부한 기체를 아노드 잔류기체 및 캐소드 잔류기체로 변환시킨다. 또 다른 일례의 장치는 금속 수소화물 저장 시스템을 포함하며, 상기 금속 수소화물 저장 시스템은 추후 사용을 위해 수소가 풍부한 기체를 저장한다. 또 다른 실시예는 아노드 잔류기체 산화장치를 포함하며, 상기 아노드 잔류기체 산화장치는 아노드 잔류기체 및 캐소드 잔류기체를 연소시켜 배출 기체를 생성시킨다. 또한, 본 명세서에 개시된 일례의 장치는 삼차 매니폴드를 포함하며, 상기 삼차 매니폴드는 재생을 위해 적어도 하나의 개질촉매층으로 배출 기체를 우회시킬 수 있다. 물 예열장치가 포함되도록 일례의 장치를 설계할 수 있으며, 상기 물 예열장치는 아노드 잔류기체 및 캐소드 잔류기체를 사용하여 프로세스 워터를 가열시킨다. 대안으로, 재생을 위해 적어도 하나의 개질 촉매층으로 예열된 물을 우회시킬 수 있도록 일차 매니폴드를 설계할 수 있다.

[0014] 도면의 간단한 설명

[0015] 도 1은 반응 온도의 함수에 따른 증기 개질제로부터의 예상 생성 기체의 조성(수분이 존재하지 않음을 기초로 함)을 도시하고 있다.

[0016] 도 2는 동일한 공급 기체 조성이 칼슘 산화물 존재하에 반응할 경우 반응 온도의 함수에 따른 예상 생성 기체의 조성(수분이 존재하지 않음을 기초로 함)을 도시하고 있다.

[0017] 도 3은 칼슘 산화물 압출물과 혼합된 알루미늄 개질 촉매상의 0.5% 로듐을 사용한 실험결과를 도시하고 있다.

[0018] 도 4는 본 발명의 바람직한 일 실시예를 도시하고 있다.



- [0019]           도 5는 본 발명의 또 다른 바람직한 일 실시예를 도시하고 있다.
- [0020]           도 6은 본 발명의 방법을 수행함에 따른 수소 및 메탄 농도에 관한 대표적인 데이터를 그래프로 도시하고 있다.
- [0021]           도 7은 본 발명의 방법을 수행하여 수득된 기체들의 조성에 관한 대표적인 데이터를 그래프로 도시하고 있다.

**발명의 상세한 설명**

[0022]           본 발명은 탄화수소 연료를 수소가 풍부한 기체로 변환시키는 방법 및 장치에 관한 것이다. 본 발명은 도 1에 도시된 바와 같이, 초기의 탄화수소 변환 공정에 이산화탄소 고정 물질을 포함시킴으로써 변환 공정을 단순화시킨다. 이와 같은 고정 물질은 이산화탄소와 반응할 수 있고, 탄화수소의 수소 및 이산화탄소로의 변환 반응에 사용되는 일반적인 온도범위에 포함되는 온도범위에서 이산화탄소를 유지시킬 수 있는 물질이면 어떠한 물질도 가능하다. 적당한 온도 범위에서 이산화탄소를 고정시킬 수 있는 물질들은 칼슘 산화물(CaO), 칼슘 수산화물(Ca(OH)<sub>2</sub>), 스트론튬 산화물(SrO), 및 스트론튬 수산화물(Sr(OH)<sub>2</sub>)을 포함하지만, 이에 제한되지는 않는다. 또한, 광물질 화합물이 적당하며, 예를 들면, 알라나이트, 안드랄라이트, 안케라이트, 아노타이트, 아라고나이트, 갈사이트, 돌로마이트, 클리노조이사이트, 훈타이트, 하이드로탈사이트, 로소나이트, 메이오나이트, 스트론티아나이트, 바테라이트, 주노호라이트, 민레코다이트, 벤스토나이트, 올레크민스카이트, 니어레라이트, 나트로페어칠다이트, 페리칠다이트, 켈코라이트, 부트셀라이트, 셔타이트, 레몬다이트, 피터세나이트, 칼시오버반카이트, 버반카이트, 카네샤이트, 카본서네이트, 브린카이트, 프리라우이트, 및 스트론티오 드레세나이트 및 이와 유사한 화합물들이다.

[0023]           도 1은 반응 온도의 함수에 따른 증기 개질제로부터의 예상 생성물 기체의 조성(수분이 존재하지 않음을 기초로 함)을 도시하고 있다. 이와 같은 열역학적 예측을 위한 공급물은 1몰의 메탄 및 2몰의 물이다. 700℃를 초과하는 온도에서, 90% 이상의 메탄이 수소, 일산화탄소 및 이산화탄소로 변환되었다. 이와 같은 예상된 조성은 활성 개질 촉매를 사용하여 실험적으로 관찰된 조성과의 거의 근접하고 있다. 도 1에서 관찰된 바와 같이, 생성물 기체는 일반적으로 15% 이상의 일산화탄소 및 약 5%의 이산화탄소를 포함한다. 대부분의 일산화탄소를 수소 및 이산화탄소로 변환시키는 물-기체 변이단계 이후, PEM 또는 알칼라인 연료 전지에서 사용되기 전에 또는 금속 수소화물 저장 시스템과 함께 사용되기 전에 추가의 정제단계가 요구된다.

[0024]           도 2는 동일한 공급물 기체 조성이 칼슘 산화물 존재하에 반응할 경우 반응 온도의 함수에 따른 예상 생성물 기체의 조성(수분이 존재하지 않음을 기초로 함)을 도시하고 있다. 칼슘 수산화물 또한 물과 칼슘 산화물 반응에 의해서 존재한다. 도 2에서 관찰된 바와 같이, 650℃에서, 예상 기체 조성(수분이 존재하지 않음을 기초로 함)은 95% 이상의 수소, 1% 이하의 일산화탄소, 0.1% 이하의 이산화탄소, 및 변환되지 않은 메탄이 기체의 균형을 이루면서 존재한다. 이와 같은 조성의 생성 기체를 사용하면, 물-기체 변이 단계가 요구되지 않는다. PEM 연료 전지에 대하여, 매우 바람직한 연료 생성물 기체를 제조하기 위하여 오직 선택적 산화반응만이 요구될 것이다. 알칼라인 연료 전지에 대하여 또는 금속 수소화물 저장 시스템으로의 공급물에 대하여, 일산화탄소 및 이산화탄소를 메탄으로 변환시키는 메탄화 단계는 매우 바람직한 공급물을 생성시킬 것이다. 앞서 언급된 용도에 있어서, 사용되지 않은 수소 및 메탄을 포함하는 잔류 기체가 메탄을 수소로 변환시키는데 필요한 에너지를 공급하기 위하여 사용될 수 있다.

[0025]           추가의 열역학적 예측은 프로판, 디젤, 메탄올, 및 에탄올을 포함하지만 이에 제한되지 않는 기타의 공급물들이 만일 칼슘 산화물의 존재하에 증기 개질되면 향상된 개질 스트림을 생성시킬 수 있는 것을 도시하고 있다. 또한, 열역학적 예측은 스트론튬 및 마그네슘 산화물들이 대신 사용되거나, 또는 칼슘 산화물과 함께 사용될 수 있다는 것을 예상한다.

[0026]           도 3은 칼슘 산화물 압출물과 혼합된 알루미늄 개질 촉매상의 0.5% 로듐을 사용한 실험결과를 도시하고 있다. 칼슘 수산화물(33 중량%)과 점토(AMOCO No. X-11)를 결합하고, 압출하고, 및 600℃ 및 공기중에서 하소(calcine)시켜 압출물을 제조한다. 도 3에 도시된 바와 같이, 생성 개질물(reformate)은 약 80%의 수소, 10%의 미반응 메탄, 10%의 일산화탄소 및 소량의 이산화탄소를 포함하였다. 물과 일산화탄소의 반응 속도를 향상시킬 수 있는 촉매를 첨가하면 생성물 기체의 일산화탄소 농도를 감소시킬 것으로 사료된다.

[0027]           촉매층이 촉매 및 이산화탄소 고정 물질의 혼합물로 이루어져 있다는 것을 주지하는 것은 중요하다. 이

산화탄소 고정 물질은 이산화탄소 고정 물질이 기체 스트림으로 혼입되는 것을 방지하고, 표면적과 이산화탄소 흡수를 감소시키는 결정화를 감소시키는 규산염 또는 점토와 같은 결합물질들과 결합된 칼슘, 스트론튬, 또는 마그네슘 염의 혼합물일 수 있다. 최초 층(initial bed)을 제조하기 위하여 사용되는 염은 가공처리 조건하에서 탄산염으로 변환될 수 있는 산화물 또는 수산화물과 같은 염이면 어떠한 염도 가능하다. 이와 같은 시스템에서의 촉매(들)는 다중 기능을 제공한다. 하나의 기능으로는 수소, 일산화탄소 및 이산화탄소의 혼합물을 제공하는 탄화수소와 증기의 반응을 촉진시키는 것이다. 또 다른 기능으로는 수소 및 이산화탄소를 생성하는 물과 일산화탄소간의 변이 반응을 촉진시키는 것이다. 로듐, 백금, 금, 팔라듐, 레늄, 니켈, 철, 코발트, 동 및 기타 금속 기반 촉매들을 포함한 많은 화학 종(species)들이 이와 같은 기능들을 제공할 수 있다.

[0028] 이와 같은 방법에서 중요한 요소로는 향상된 개질물 조성이 칼슘 탄산염을 생성하는 칼슘 산화물과 이산화탄소와의 반응에 의해 수득된다는 것을 인식하는 것이다. 또한, 도 2 및 3에 도시된 예측들은 고온으로 가열하고, CaCO<sub>3</sub> 또는 SrCO<sub>3</sub>가 이산화탄소를 방출하도록 함으로써 이산화탄소 고정 물질이 재생될 수 있으며, 본래의 이산화탄소 고정 물질로 재변환될 수 있다는 것을 입증하고 있다. 이산화탄소 고정 물질의 가열은 당업자에게 알려진 다수의 상이한(differing) 수단에 의해 달성될 수 있다. 이와 같은 일 실시예에 있어서, 전기저항 가열코일에 의해 가열이 행해진다. 대안으로, 증기, 배출물 또는 가열파이프와 같은 기타의 열원이 반응기를 가열하도록 열 교환기가 반응기 설계에 포함될 수 있다. 또 다른 대안으로는 칼슘 탄산염 또는 스트론튬 탄산염이 분해되고, 이산화탄소가 제거되는 조건하에 기체를 층.bed)을 통해 흐르게 하여 이산화탄소 고정 물질을 가열하는 것이다. 이 방법은 헬륨, 질소 및 증기를 사용하여 본 발명자의 실험실에서 수행되고 있다. 또한, 이는 연료 전지의 아노드 잔류기체 또는 금속 수소화물 저장 시스템의 잔류기체를 사용하여 수행될 수 있다.

[0029] 잔존 층이 재생되는 동안에, 하나 이상의 층.bed)이 개질물을 생성시키도록 시스템이 두 개 이상의 개질층을 보유할 것으로 사료된다. 연료 전지 및/또는 수소 저장 시스템으로부터의 잔류기체가 공급 연료를 개질하고 칼슘 산화물 층을 재생하는데 필요한 열을 제공하기 위하여 사용되는 통합 시스템이 제공된다.

[0030] 도 4는 본 발명의 바람직한 실시예를 도시하고 있다. 탄화수소 연료 및 증기가 혼합되고, 이후 매니폴드 또는 밸브(40)로 유동되며, 상기 매니폴드 또는 밸브(40)는 혼합물을 개질 촉매층(41, 42)으로 향하게 한다. 개질 촉매층(41, 42)은 개질 촉매 및 이산화탄소 고정 물질의 혼합물로 이루어져 있다. 개질 촉매는 일반적으로 향상제 또는 안정제로 첨가된 기타 물질들과 함께, 알루미늄, 티타니아(titania), 또는 지르코니아와 같은 높은 표면적의 지지물상에 침적된 니켈, 백금, 로듐, 팔라듐, 및/또는 루테튬 금속이다. 이산화탄소 고정 물질을 재생시키는데 필요한 고온에서 촉매가 안정한 상태이어야 한다는 것이 중요하다. 도 4에 있어서, 이산화탄소 고정 물질이 칼슘 산화물로 도시되어 있다. 탄화수소 공급 기체는 활성 촉매층과 접촉되어 수소, 일산화탄소 및 이산화탄소로 변환된다. 이산화탄소 고정 물질은 스트림으로부터 이산화탄소를 제거하고, 단지 소량 생성된 일산화탄소로 반응 평형을 높은 탄화수소 변환쪽으로 이동시킨다. 낮은 수준의 일산화탄소 생성은 대부분의 연료 처리 장치에서 현재 사용되고 있는 물-기체 변이 촉매를 사용하지 않을 수 있게 한다.

[0031] 개질촉매층(41, 42)으로부터의 개질물(reformate)은 선택적으로 존재하는 열 교환기(49a, 49b)에 의해 냉각된 후, 매니폴드 또는 밸브(43)로 유동되며, 상기 매니폴드 또는 밸브(40)는 일산화탄소 및 가능하게는 이산화탄소를 제거하는 연마(polishing) 단계(44)로 개질물을 향하게 한다. 낮은 수준의 일산화탄소는 선택적 산화 또는 메탄화를 통하여 10 ppm 미만의 미량 수준으로 감소된다. 비록 선택적 산화반응이 본 발명에 의해 계획되고 있지만, 이산화탄소의 제거는 메탄화 반응을 바람직한 공정이 되도록 할 것으로 사료된다. 정제 개질물 스트림(수소가 풍부한 기체)은 열 교환기(49c)에서 선택적으로 냉각되고, 이후 연료 전지(45)의 아노드로 유동된다. 메탄이 비변화 아노드를 통하여 유동하는 동안에, 연료 전지(45)는 일반적으로 70 내지 80%의 수소를 사용하여 전기를 생성한다. 대안으로, 수소가 풍부한 기체는 추후 연료 전지(45)에 공급물로 사용하기 위하여, 금속 수소화물 저장 시스템(미도시)에 저장될 수 있다.

[0032] 도 4에 관하여, 이후, 아노드 잔류기체는 캐소드 잔류기체와 결합하고, 아노드 잔류기체 산화장치(46)에서 연소된다. 이후, 아노드 잔류기체 산화장치(46)의 배출물은 열 교환기(47)를 통과하여 방출 스택(stack)(48)으로 이동된다. 물은 열 교환기(47)에서 가열되고, 제조공정의 개시용 증기 공급물로 사용되며, 매니폴드 또는 밸브(40)를 통해 유동하여 하나의 개질 촉매층(41, 42)을 재생시킨다. 일단 이산화탄소 고정 물질이 재생되면, 가열된 프로세스 워터는 재생층으로부터 우회하여 빠져나온다. 이산화탄소 고정 물질의 가열은 당업자에게 알려진 다수의 상이한 수단에 의해 달성될 수 있다. 이와 같은 일 실시예에 있어서, 전기저항 가열코일에 의해 가열이 행해진다. 대안으로, 증기, 배출물 또는 가열파이프와 같은 기타의 열원이 반응기를 가열하도록 열 교환기가 반응기 설계에 포함될 수 있다. 또 다른 대안으로는 칼슘 탄산염 또는 스트론튬 탄산염이 분해

되고, 이산화탄소가 제거되는 조건하에 기체를 층(bed)을 통해 유동시켜 이산화탄소 고정 물질을 가열하는 것이다. 이 방법은 헬륨, 질소 및 증기를 사용하여 본 발명자의 실험실에서 수행되고 있다. 또한, 이는 연료 전지의 아노드 잔류기체 또는 금속 수소화물 저장 시스템의 잔류기체를 사용하여 수행될 수 있다. 일단 재생층이 바람직한 수소 변환 온도범위까지 냉각되면, 촉매층이 교환될 수 있고, 또 다른 층이 재생될 수 있다.

[0033] 재생으로부터의 잔류기체는 매니폴드 또는 밸브(43)를 통과하여 유동하고, 배출 헤더(header)로부터 배출된다. 대안으로, 도 4는 아노드 잔류기체 산화장치(46)가 선택적으로 공정에서 제거될 수 있다는 것을 입증하고 있다. 이와 같은 도식에서, 아노드 잔류기체 및 캐소드 잔류기체는 열 교환기(47)를 직접 통과하여 배출 스택(48)으로 유동된다.

[0034] 도 5는 본 발명의 또 다른 바람직한 실시예를 도시하고 있다. 탄화수소 연료 및 증기가 혼합되고, 매니폴드 또는 밸브(50)로 유동되고, 상기 매니폴드 또는 밸브(40)는 혼합물을 개질 촉매층(51, 52)으로 향하게 한다. 개질촉매층(51, 52)은 개질 촉매 및 이산화탄소 고정 물질로 이루어진다. 개질 촉매는 일반적으로 향상제 또는 안정제로 첨가된 기타 물질들과 함께, 알루미늄, 티타니아(titania), 또는 지르코니아와 같은 높은 표면적의 지지물상에 침적된 니켈, 백금, 로듐, 팔라듐, 및/또는 루테늄 금속이다. 이산화탄소 고정 물질을 재생시키는데 필요한 고온에서 촉매가 안정하다는 것이 중요하다. 도 5에 있어서, 이산화탄소 고정 물질은 칼슘 산화물로 도시되어 있다. 탄화수소 공급물 기체는 활성 촉매층과 접촉되어 수소 및 이산화탄소(CO<sub>2</sub>)로 변환된다. 이산화탄소 고정 물질은 스트림으로부터 이산화탄소를 제거하고, 단지 소량 생성된 일산화탄소로 반응 평형을 높은 탄화수소 변환쪽으로 이동시킨다. 낮은 수준의 일산화탄소 생성은 대부분의 연료 처리장치에서 현재 사용되고 있는 물-기체 변이 촉매를 사용하지 않을 수 있게 한다.

[0035] 개질촉매층(51 또는 52)으로부터의 개질물(reformate)은 선택적으로 존재하는 열 교환기(59a, 59b)에 의해 냉각된 후, 일산화탄소 및 가능하게는 이산화탄소를 제거하는 연마 단계(54)로 개질물을 향하게 하는 매니폴드 또는 밸브(53)로 유동된다. 낮은 수준의 일산화탄소는 선택적 산화 또는 메탄화를 통하여 10 ppm 미만의 미량 수준으로 감소된다. 비록 선택적 산화반응이 본 발명에 의해 계획되고 있지만, 이산화탄소의 제거는 메탄화 반응을 바람직한 공정이 되도록 할 것으로 사료된다. 정제 개질물 스트림(수소가 풍부한 기체)은 열 교환기(59c)에서 선택적으로 냉각되고, 이후 연료 전지(55)의 아노드로 유동된다. 메탄이 비변화 아노드를 통하여 유동하는 동안에, 연료 전지(55)는 일반적으로 70 내지 80%의 수소를 사용하여 전기를 생성한다. 대안으로, 수소가 풍부한 기체는 추후 연료 전지(55)에 공급물로 사용하기 위하여, 금속 수소화물 저장 시스템(미도시)에 저장될 수 있다.

[0036] 도 5에 관하여, 아노드 잔류기체는 이후 캐소드 잔류기체와 결합하고, 아노드 잔류기체 산화장치(56)에서 연소된다. 아노드 잔류기체 산화장치(56)로부터의 배출 기체는 매니폴드 또는 밸브(57) 또는 매니폴드 또는 밸브(50)를 통과하고, 하나의 개질 촉매층(51, 52)을 재생시키는데 사용된다. 일단 이산화탄소 고정 물질이 재생되면, 배출 기체가 교체되어 매니폴드(57)를 사용하여 촉매층을 우회한다. 이산화탄소 고정 물질의 가열은 당업자에게 알려진 다수의 상이한 수단에 의해 달성될 수 있다. 이와 같은 일 실시예에 있어서, 전기저항 가열코일에 의해 가열이 행해진다. 대안으로, 증기, 배출물 또는 가열파이프와 같은 기타의 열원이 반응기를 가열하도록 열 교환기가 반응기 설계에 포함될 수 있다. 또 다른 대안으로는 칼슘 탄산염 또는 스트론튬 탄산염이 분해되고, 이산화탄소가 제거되는 조건하에 기체를 층(bed)을 통해 유동시켜 이산화탄소 고정 물질을 가열하는 것이다. 이 방법은 헬륨, 질소 및 증기를 사용하여 본 발명자의 실험실에서 수행되고 있다. 또한, 이는 연료 전지의 아노드 잔류기체 또는 금속 수소화물 저장 시스템의 잔류기체를 사용하여 수행될 수 있다. 일단 재생층이 바람직한 수소 변환 온도범위까지 냉각되면, 촉매층이 교환될 수 있고, 또 다른 층이 재생될 수 있다. 재생으로부터의 잔류기체는 매니폴드 또는 밸브(53)를 통과하여 유동하고, 배출 헤더(header)로부터 배출된다. 대안으로, 아노드 잔류기체 산화장치(56)가 선택적으로 공정에서 제거될 수 있다. 이와 같은 도식에서, 아노드 잔류기체 및 캐소드 잔류기체는 직접 열 교환기(47)를 통과하여 배출 스택(48)으로 유동된다.

[0037] 비록 두 개의 도면 4 및 5는 두 개의 개질 촉매 반응기를 도시하고 있지만, 두 개 이상의 개질 촉매층이 사용될 수 있다는 것이 본 발명에 의해 의도된다. 예를 들면, 세 개의 개질 촉매층이 다음과 같은 방법으로 사용될 수 있다: 하나의 층은 작동중이고, 하나의 층은 재생중이고, 및 하나의 층은 재생 온도를 공정 온도로 냉각시킨다.

[0038] 일련의 시험이 본 명세서에 일반적으로 기술된 형태인 실험실 크기의 반응기에서 수행되었다. 이와 같은 시험에서, Dolcron 4013으로 구입가능한 69.6g의 돌로마이트(dolomite)와 Jonson Mathey로부터 구입가능한 9.5g의 알루미늄산화물 0.5% 로듐을 튜브형 반응기로 로딩하였다. 반응기를 550°C 온도로 가열하였다. 촉매층을 통

하여 여러 시간 동안 질소를 유동시킨 후, 이산화탄소가 배출 기체에서 검출될 때까지 약 5.125 l/h의 속도로 메탄을 반응기로 주입하였다. 이후, 질소를 반응기를 통하여 유동시켜 시험 반응기층을 재생시키고, 반응기 온도를 상승시켜 약 750℃의 기체 출구 온도가 되게 하였다. 이와 같은 시험 사이클을 10회 반복한 결과를 도 6에 그래프로 도시하였다. 도 7은 첫 번째 사이클을 보다 상세하게 도시하고 있다. 당업자는 사이클 기간동안에 수소 농도가 약 93%의 피크에 도달하였으며, 동시에 1% 이하의 전체 탄소 산화물 함량을 수반하고 있다는 것을 이와 같은 결과로부터 이해할 수 있다. 또한, 이산화탄소 농도가 시험이 진행되는 동안, 특히 600분 지점 이후부터 증가하는 것이 관찰될 수 있으며, 이것은 돌로마이트의 이산화탄소 흡수능이 한계에 도달하고 있다는 것을 의미한다는 것을 관찰할 수 있다. 이와 같은 시험 결과를 주의 깊게 관찰하면, 당업자는 상기 실험에 및 결과로부터 본 발명의 방법 및 장치를 설명하고 있다는 것을 이해할 수 있다.

[0039] 또한, 당업자는 본 발명이 하기의 실시예를 포함한다는 것을 이해할 수 있다. 이와 같은 일 실시예는 개질 촉매 및 이산화탄소 고정 물질의 존재하에 탄화수소 연료를 증기와 반응시켜 일차 수소 기체를 생성시키는 단계; 및 메탄화반응 또는 선택적 산화반응을 이용하여 일차 수소 기체로부터 일산화탄소를 제거하여 수소가 풍부한 기체를 생성시키는 단계를 포함하는, 탄화수소 연료를 수소가 풍부한 기체로 변환시키는 방법을 포함한다. 이산화탄소 고정 물질은 칼슘 산화물, 칼슘 수산화물, 스트론튬 산화물, 스트론튬 수산화물 또는 이들의 어떠한 조합으로부터 선택될 수 있다. 개질 촉매는 니켈, 백금, 로듐, 팔라듐, 루테튬, 또는 이들의 어떠한 조합과 같은 당업자에게 알려진 어떠한 개질 촉매일 수 있다. 또한, 개질 촉매는 알루미늄, 티타니아, 지르코니아, 또는 이들의 어떠한 조합과 같이 당업자에게 알려진 높은 표면적을 갖는 지지체상에 지지될 수 있다. 본 실시예의 바람직한 면으로는 약 400℃ 내지 약 800℃, 보다 바람직하게는 약 450℃ 내지 약 700℃, 가장 바람직하게는 약 500℃ 내지 약 650℃의 개질 반응 온도이다. 본 실시예는 약 10 wppm 이하의 일산화탄소 농도를 갖는 수소가 풍부한 기체를 용이하게 제조할 수 있다고 사료된다.

[0040] 본 발명의 또 다른 실시예는 개질 촉매 및 이산화탄소 고정 물질의 존재하에 탄화수소 연료를 증기와 반응시켜 일차 수소 기체를 생성시키는 단계; 메탄화반응 또는 선택적 산화반응을 사용하여 상기 일차 수소 기체로부터 일산화탄소를 제거시켜 수소가 풍부한 기체를 생성하는 단계; 및 수소가 풍부한 기체를 일부의 수소가 풍부한 기체를 소비하고 전기, 아노드 잔류기체, 및 캐소드 잔류기체를 생성시키는 연료 전지의 아노드로 주입시키는 단계를 포함하는 연료 전지를 조작하는 방법이다. 이후, 아노드 잔류기체 및 캐소드 잔류기체는 아노드 잔류기체 산화장치로 공급되어 배출 기체를 생성하며, 상기 배출 기체는 이산화탄소 고정 물질을 재생시키는데 사용될 수 있다. 다른 방법으로, 아노드 잔류기체 및 캐소드 잔류기체는 프로세스 워터를 직접 예열시키는데 사용될 수 있으며, 상기 예열된 프로세스 워터는 이산화탄소 고정 물질을 재생시키는데 사용될 수 있다. 이산화탄소 고정 물질은 칼슘 산화물, 칼슘 수산화물, 스트론튬 산화물, 스트론튬 수산화물 또는 이들의 어떠한 조합으로부터 선택될 수 있다. 개질 촉매는 니켈, 백금, 로듐, 팔라듐, 루테튬, 또는 이들의 어떠한 조합과 같은 당업자에게 알려진 어떠한 개질 촉매일 수 있다. 또한, 개질 촉매는 알루미늄, 티타니아, 지르코니아, 또는 이들의 어떠한 조합과 같이 당업자에게 알려진 높은 표면적을 갖는 지지체상에 지지될 수 있다. 본 실시예의 바람직한 면으로는 약 400℃ 내지 약 800℃, 보다 바람직하게는 약 450℃ 내지 약 700℃, 가장 바람직하게는 약 500℃ 내지 약 650℃의 개질 반응 온도이다. 본 실시예는 약 10 wppm 이하의 일산화탄소 농도를 갖는 수소가 풍부한 기체를 용이하게 제조할 수 있다고 사료된다.

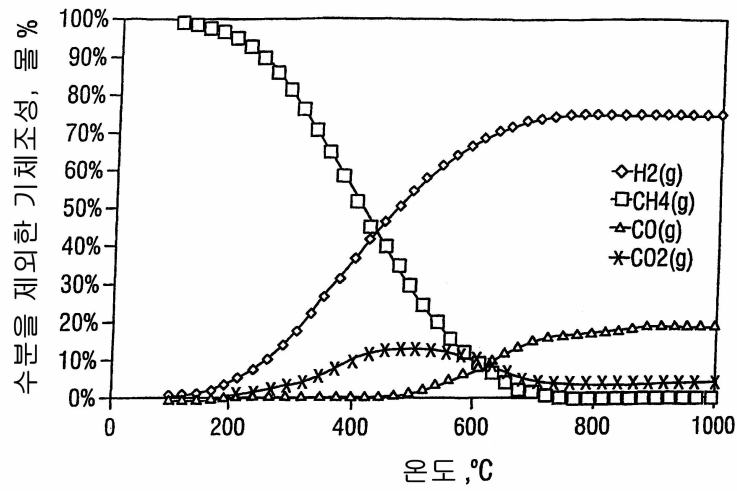
[0041] 또 다른 본 발명의 실시예는 적어도 두 개의 개질 촉매층(bed), 상기 각각의 개질촉매층은 개질 촉매 및 이산화탄소 고정 물질을 포함하고; 적어도 두 개의 개질촉매층 사이로 공급물 스트림을 우회시킬 수 있는 일차 매니폴드; 적어도 하나의 개질촉매층 유출물(effluent)의 일산화탄소 농도를 감소시켜 수소가 풍부한 기체를 생성시킬 수 있는, 메탄화 반응기 또는 선택적 산화 반응기와 같은 반응기; 및 반응기와 배출물 사이로 각각의 개질촉매층 유출물을 우회시킬 수 있는 이차 매니폴드를 포함하는, 탄화수소 연료로부터 전기를 생성시키는 장치를 포함한다. 또한, 연료 전지는 전기를 생성하고, 수소가 풍부한 기체를 아노드 잔류기체 및 캐소드 잔류기체로 변환시킬 것으로 예상된다. 다른 방법으로, 수소가 풍부한 기체는 추후 연료 전지의 공급물 공급원으로서 금속 수소화물 저장 시스템에 저장될 수 있다. 본 실시예의 바람직한 면으로는 아노드 잔류기체 및 캐소드 잔류기체를 연소시켜 배출 기체를 생성시키는 아노드 잔류기체 산화장치이다. 이후, 배출 기체를 재생을 위해 각각의 개질 촉매층으로 우회시키기 위하여 삼차 매니폴드를 사용할 수 있다. 다른 방법으로, 아노드 잔류기체 및 캐소드 잔류기체를 사용하여 프로세스 워터를 가열시키기 위한 물 예열장치가 사용될 수 있다. 이후, 일차 매니폴드는 재생을 위해 적어도 하나의 개질 촉매층으로 예열된 물을 우회시킬 수 있다. 다른 방법으로, 아노드 잔류기체 산화장치로부터의 배출 기체를 사용하여 프로세스 워터를 가열하기 위하여 물 예열장치가 사용될 수 있다. 이후, 일차 매니폴드는 재생을 위해 적어도 하나의 개질 촉매층으로 예열된 물을 우회시킬 수 있다.

[0042]

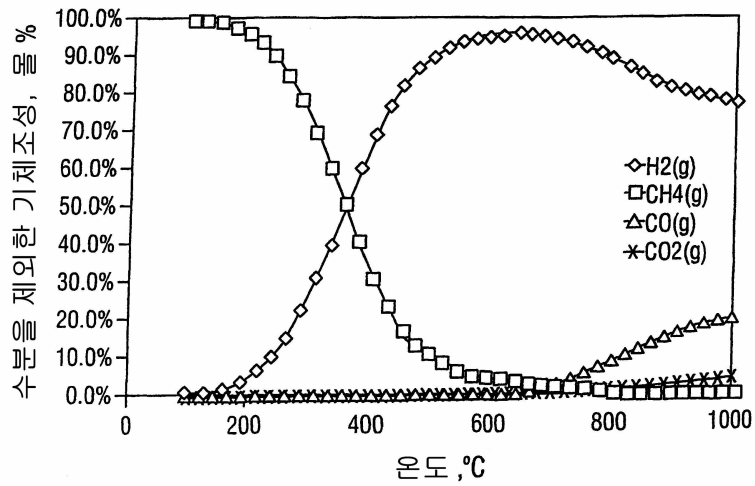
본 발명의 장치 및 방법이 바람직한 실시예를 통하여 기술되었지만, 본 발명의 사상과 범위를 벗어나지 않으면서 본 명세서에 기술된 방법을 변형시킬 수 있다는 것은 당업자에게 자명한 사실이다. 이와 같은 유사 치환 및 변형들 모두는 본 발명의 범위와 사상안에 존재함은 당업자에 자명하다.

도면

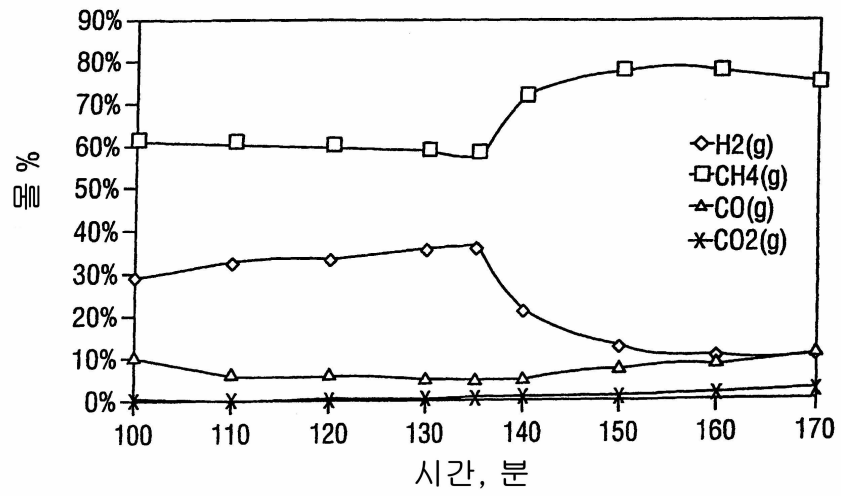
도면1



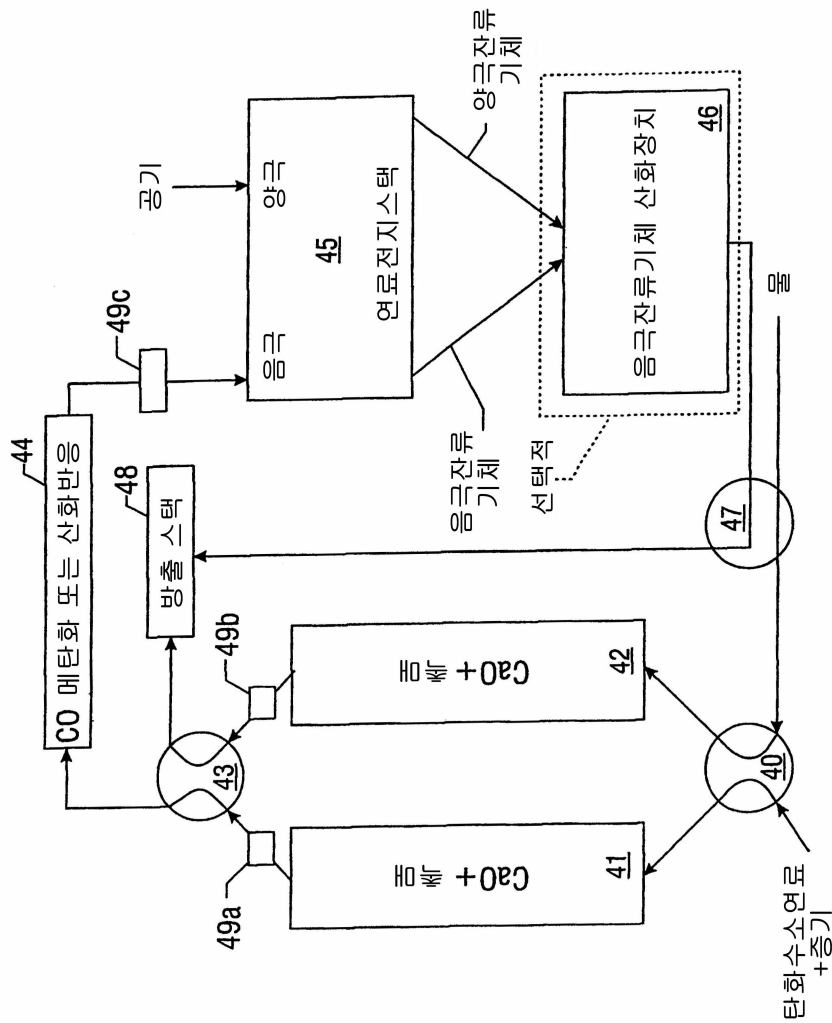
도면2



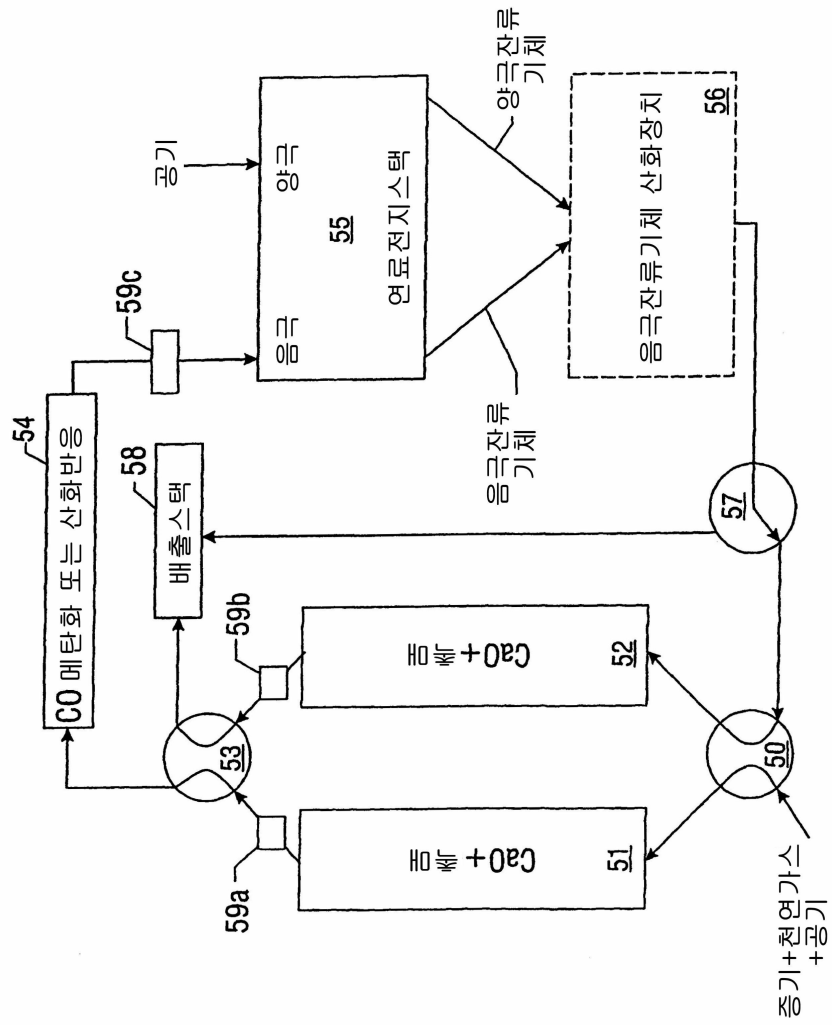
도면3



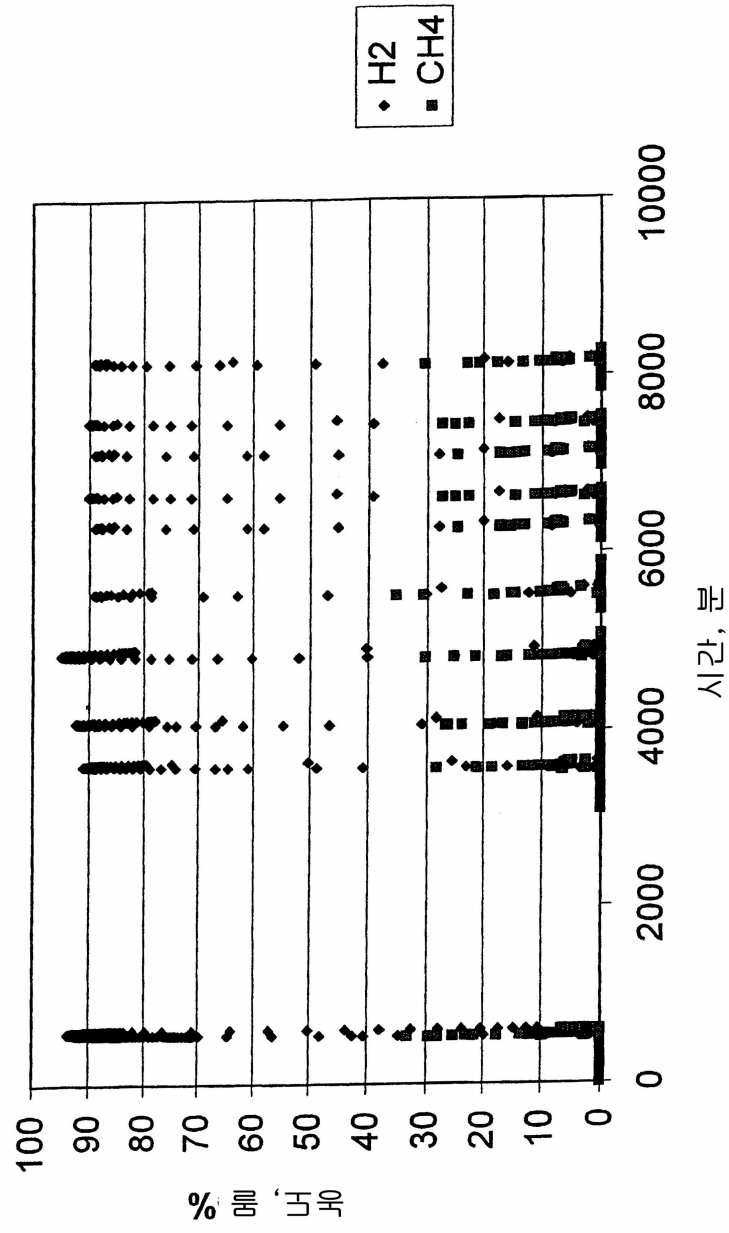
도면4



도면5



도면6





도면7

