

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.⁷
C10G 25/00
C10G 29/00
C10L 3/10

(11) 공개번호 10-2005-0071561
(43) 공개일자 2005년07월07일

(21) 출원번호 10-2005-7006134
(22) 출원일자 2005년04월08일
 번역문 제출일자 2005년04월08일
(86) 국제출원번호 PCT/US2003/031858
 국제출원일자 2003년10월08일

(87) 국제공개번호 WO 2004/033367
 국제공개일자 2004년04월22일

(30) 우선권주장 60/417,423 2002년10월09일 미국(US)
 60/472,804 2003년05월22일 미국(US)

(71) 출원인 하이라덱스, 인코포레이티드
미국 일리노이주 60018, 데스 플레인스, 웨스트 오크톤 스트리트 175

(72) 발명자 러셀, 브래들리, 피.
미국 60287 일리노이주 휘튼 노쓰 서밋 스트리트 818
도쉬, 키쇼어, 제이.
미국 32034 플로리다주 페르난디나 비치 비치 워커 로드 1657
고라와라, 제이안트, 케이.
미국 60089 일리노이주 버팔로 그로우브 체스트넛 테라스 87

(74) 대리인 장수길
김영

심사청구 : 없음

(54) 황 화합물이 제거된 수소 발생기 및 그의 방법

명세서

기술분야

본 발명은 탄화수소 공급물로부터 황 화합물이 제거된 수소를 발생시키기 위한 장치 및 연속적인 방법, 특히 보다 소규모의 수소 발생기 및 연료전지용 수소의 온-사이트(on-site) 발생 방법에 관한 것이다. 본 발명의 방법 및 장치에서, 황 화합물은 재생적 수착(sorption) 공정의 사용을 포함하는 한 면 및 수착과 조합된 가수분해를 이용한 황화카르보닐 및 이황화탄소를 비롯한 황 화합물의 제거를 포함하는 또 하나의 면에 의해 연속적으로 제거된다. 상기 방법 및 장치는 경제적 및 환경적 관점에서 매력적일 수 있다.

배경기술

연료전지는 연료, 수소의 화학에너지를, 중간단계로서 연소를 사용하지 않고 화학반응을 통해 사용가능한 전기로 전환시킨다. 수소는 저장 및 분배가 어렵고 휘발유 같은 연료에 비해 부피 에너지 밀도가 낮다. 유리하게는, 연료전지를 위한 수소 공급물은 연료전지에 근접한 지점에서 생성될 것이다.

천연가스, 프로판, 부탄 등과 같은 연료로부터의 수소 생성은 공지되어 있다. 이들 연료는 수소보다 저장 및 분배가 더 용이하다. 따라서, 연료전지에 근접한 지점에서 수소를 공급하기 위해, 상기 종류의 수소 발생기용 연료를 사용하는 것이 유리할 것이다.

수소는 화학 및 공업적 공정을 위해 탄화수소의 증기 개질(steam reforming)에 기초한 대규모 공정으로 생산된다. 이러한 공정은 그의 큰 규모 및 정제 또는 화학 공정 운전과의 통합으로 인해, 수소의 경제적 생산을 위해서는 복잡한 장치 운전이 의존할 수 있다. 그보다 훨씬 더 큰 과제는 연료전지에 근접한 지점에서 수소를 공급할 필요가 있는 보다 소규모의 장치에서 수소를 생성하는 것이다. 이 과제의 어려움은 연료전지가 주거용 또는 소규모 영업용일 경우에 더욱 증대된다. 수

소 발생기는 플랜트 운전자가 제공하는 복잡한 전문 지식없이 운전되는 것이 필요할 뿐 아니라 그의 운전이 다른 수소 또는 전기 공급원과 경쟁력이 있도록 충분히 경제적이여야 할 것이다. 더욱이, 특히 주거용을 위해서는 수소 발생기는 소형이고 최소한의 보수를 요해야 한다.

간단하고 저렴하고 효율적인 수소 발생기의 제공에 있어서의 복잡성은 다중적이고, 대규모의 공업적 수소 발생 장치에서 발생되거나 또는 대규모 공업적 수소 발생 장치에 의해 훨씬 더 용이하게 극복되는 곤란성을 포함한다. 천연가스 또는 액화 석유가스와 같은 탄화수소 공급물을 사용하는 수소 발생기에서의 상기 복잡성 중 하나는 누출 감지를 위한 취기제(odorant)로서 첨가되는 황 화합물을 비롯한 황 화합물이 존재한다는 것이다. 황 화합물은, 제거되지 않을 경우, 공급물을 수소로 전환시키기 위해 사용되는 촉매의 힘을 없앨 수 있다. 따라서, 보다 소규모 수소 발생기의 개발자는 수소 발생기의 성능 또는 경제성에 과도하게 부정적인 영향을 미치지 않으면서 황을 제거하는 수단을 장치내로 통합시켜야 한다. 또한, 황 제거는 유리하게는 환경적으로 허용가능한 방식으로 수행되어야 한다.

공업적 규모의 탈황을 위한 통상적인 접근법은 2-단계 수소첨가탈황 공정이다. 이 공정은 일반적으로 350°C 정도의 고온 뿐 아니라 수소 재순환 스트림을 요한다. 이러한 유형의 공정은 소규모 수소 발생기에 사용하기에는 너무 복잡하고 고가이다. 또한, 수소 재순환의 이용은 부가적인 가스 압축기를 요할 수 있고 수소 발생기의 효율을 감소시킬 수 있다.

탄화수소 공급물로부터 황 화합물을 제거하기 위한 대체 수단에 대한 다양한 제안에는 산화아연 또는 분자체상으로의 흡착이 있었다. 산화아연 또는 가장 유사한 화학수착제(chemisorbent)를 이용할 경우, 일부 종류의 황 화합물, 예컨대 황화디메틸 및 테트라히드로티오펜을 제거하기 위해 승온(예컨대, 200°C 초과)이 요구된다. 반면, 분자체(즉, 제올라이트)는 일반적으로 실온에서 대부분의 황 화합물을 제거하는데 효과적이다. 분자체상으로의 황 화합물 흡착은 탄화수소 공급원료 중 물 및 이산화탄소와 같은 극성 성분의 존재에 의해 부정적으로 영향을 받을 수 있다. 예를 들어 파이프라인 천연가스(pipeline natural gas) 중의 수분 및 이산화탄소의 존재는 분자체상으로의 황 로딩(loading)을 크게 감소시킬 수 있다. 공급원료로부터의 탄화수소의 공흡착도 또한 분자체상으로의 황 로딩을 감소시킬 수 있다. 산화아연 흡착제 및 분자체의 둘 다의 한계는 이들이 황화카르보닐 및 이황화탄소의 제거에 효과적이지 않다는 것이다.

브루노(Bruno) 등의 미국 특허 제6,334,949호는 아민 처리, 가수분해, 산화아연과의 반응, 촉진된 황산화 알루미늄 또는 분자체상으로의 흡착 및 알칼리 금속 수산화물 또는 메탄올과의 반응과 같은, 황화 카르보닐 제거를 위해 제안된 다른 방법들과 연관된 문제들 때문에 칼릭사렌 착화제의 사용을 제안하였다. 사토카와(Satokawa) 등의 미국 특허출원 공개 제2001/14304호는 습한 스트림으로부터 황 성분을 제거하기 위한 전이금속 교환된 제올라이트의 사용을 개시하였다. 그러나, 사토카와 등은 수소 발생기의 운전시 제올라이트의 재생과 관계된 개시는 제공하지 않았다. 상기 특허권자들이 주장하는 유익은 제올라이트가 상대적으로 소수성이므로 수분 함유 공급물로부터의 황 화합물 제거에 효과적이라는 것이다.

또 다른 과제가 있다. 예를 들어 황 화합물의 제거 수단은 수소 발생기내로 쉽게 통합되어야 하고, 과도한 운전 에너지 또는 지나치게 많은 장치 부품을 요하지 않아야 한다. 이상적으로, 탈황은 주변 온도 또는 그 근방에서 실시한다.

발명의 요약

본 발명의 장치 및 방법은 수소 발생기로의 공급물로부터의 효과적인 황 제거를 제공한다. 본 발명의 장치 및 방법을 사용한 수소 발생기 및 수소 발생기/연료전지 시스템은 주거용 및 다른 소규모 적용에 요망되는 바와 같이 비교적 소형일 수 있고, 비교적 보수가 필요없을 수 있다.

본 발명의 방법 및 장치는 유기황 화합물을 제거할 수 있는 고체 수착제를 사용하고, X가 산소 또는 황인 CXS, 즉 황화카르보닐 및 이황화탄소를 고체 수착제상으로의 수착을 위한 황화수소로 전환시키기 위한 가수분해 단계, 및 수소 발생기에서의 공정 스트림을 이용한 고체 수착제의 재생을 이용한다. 수소 발생기로의 공급물은 약 50°C 미만의 온도를 포함하는 수착 조건하에, CXS 함량이 감소된 스트림 중에 함유된 전체 황 화합물의 약 70 몰% 이상이 수착되기에 충분한 시간 동안 고체 수착제와 접촉된다.

CXS의 제거

본 발명의 장치 및 방법의 한 면에서는, 먼저 황화카르보닐 및 이황화탄소 중 하나 또는 둘 다를 함유하고 유기황 화합물 및 가능하게는 황화수소를 함유하는 탄화수소-함유 기체 스트림으로부터 CXS를 제거한다. 이어서, 유기황 화합물 및 황화수소를 제거한다. 장치는 기체 스트림 입구 및 이격된 기체 스트림 출구를 갖는 제1 반응기를 갖는다. 제1 반응기는 상기 입구로부터 상기 출구로 흐르는 기체 스트림이 촉매층을 통과하도록 위치하는 촉매층을 함유한다. 촉매는 약 100°C 미만의 온도에서 제거하고자 하는 CXS와 수증기의 반응을 촉진시킬 수 있는 가수분해 촉매를 포함한다. 제2 용기는 제1 반응기의 기체 스트림 출구와 유체 소통되는 기체 스트림 입구, 및 기체 스트림 출구를 갖는다. 제2 용기는 상기 입구로부터 상기 출구로 흐르는 기체 스트림이 고체 수착제층을 통과하도록 위치하는 고체 수착제층을 함유한다. 고체 수착제는 50°C의 온도에서, 50 ppmv의 물을 함유하는 메탄 스트림으로부터 황화디메틸을 수착할 수 있다.

별법으로는, 먼저 공급물 스트림을 처리하여 유기황 화합물 및 존재할 경우 황화수소를 제거한다. 제1 흡착 단계에서 제거되지 않는 CXS는 후속 단계에서 가수분해한다. 공급물 스트림 중에 함유된 임의의 물은 일반적으로 유기황-제거 단계 동안 수착되므로, 일반적으로 물을 첨가한다. 가수분해 장치에서 생성된 황화수소-함유 스트림을 추가의 수착 단계로 보낸다. 이후의 수착 단계는 고온 수착일 수 있다. 저온 수착을 사용할 수 있으나, 열교환이 필요할 경우에는 덜 바람직하다.

상기 장치 및 공정은 그의 운전에 필요한 에너지 소비가 적다. 가수분해 또는 고온 황화수소 수착을 위한, 주변 온도에 요구되는 임의의 가열은 수소 발생기 또는 존재할 경우 연료전지로부터의 폐열에 의해 달성될 수 있다. 실제로는, 더욱 높은 온도가 요망될 경우에도 독립된 열교환 장치가 불필요할 때가 많은데, 이는 탈황층을 수소 발생기의 고온 용기에 물리적으로 근접하게 위치시키는 것이 승온을 달성하는데 충분할 수 있기 때문이다.

가수분해가 유기황 수착에 선행하는 경우, 탄화수소-함유 공급물에 내재적으로 충분한 물이 존재할 수 있고 물을 첨가할 필요가 없다.

유리하게는, 장치는 비교적 소형일 수 있다. 유기황 수착이 실질적으로 주변 온도에서 수행될 수 있으므로, 보수 및 교체가 용이해진다. 유기황 화합물의 수착 후에 가수분해를 실시하며, 황화수소를 제거하기 위해 산화아연 또는 산화철 층이 사용되는 경우에도 수착제의 부피는 비교적 작을 수 있다.

고체 수착제의 재생

본 발명의 방법 및 장치의 상기 면에서, 유기황 화합물은 고체 수착제를 사용하여 수소 발생기용 탄화수소 공급물로부터 제거되고, 고체 수착제는 수소 발생기에 사용되는 공정 스트림을 이용하여 재생한다. 재생은 효율적이고 환경적으로 허용 가능한 방식으로 수행될 수 있다.

넓은 면에서, 고체 수착제는 수착 및 탈착(desorption) 모드 사이를 오간다. 수착 모드에서는 수착제가, 1종 이상의 유기황 화합물을 또한 함유하는 수소 발생기용 탄화수소 공급물과 접촉한다. 탈착 모드에서는 수착제가 수소 발생기 내부에 열을 제공하기 위해 연소 연료의 연소에 사용된 공정 스트림과 접촉한다. 따라서, 고체 수착제의 계내 재생과 함께, 공정을 연속적으로, 즉 소모된 수착제를 교체하기 위한 의도적인 셧다운(shutdown) 없이 운전할 수 있다. 수착제가 재생될 수 있으므로, 소모된 수착제를 교환해야 하는 경우에 요구되는 것보다 더 적은 부피가 요구된다.

탈착에 사용되는 공정 스트림은 편리하게는 산소-함유 스트림 또는 연료전지로부터의 애노드 폐기체와 같이 황 화합물이 본질적으로 없는 연소 연료 스트림 중 하나 또는 둘 다일 수 있다. 재생을 위한 산소-함유 스트림은 화학 반응 또는 연소 목적을 위해 수소 발생기로 공급되는 산소-함유 기체 또는 수소 발생기가 연료전지와 통합될 경우의 캐소드 폐기체 중 하나 이상일 수 있다.

원할 경우, 탈착된 황 화합물을 함유하는 탈착 유출물 또는 퍼지(purge)는 수소 발생기 내부에 열을 제공하기 위해 연소될 수 있다. 연소는 또한 황 화합물을 냄새가 없는 이산화황으로 산화시킬 것이다. 본 발명에 의해, 탈착 동안에 제거되어 퍼지 중에 함유되는 다른 성분들도 또한 연소될 것이다. 예를 들어 고체 수착제는 사이(interstitial) 공간 및 많은 경우 고체 수착제 상에 흡착된 잔류 탄화수소 공급물을 함유할 것이다. 그러한 탄화수소 공급물의 연소는 이산화탄소 및 물을 생성할 것이다. 천연가스 및 액화 석유 가스(LPG)와 같은 많은 탄화수소 공급물서는, 벤젠과 같은 환경적인 우려를 낳을 수 있는 화합물이 존재할 수 있고 수착될 수 있다. 유리하게는, 본 발명의 방법은 유리하게는 이들 성분들을 탈착 동안 고체 수착제로부터 제거하여 연소시킨다.

탈착에 의한 재생을 통해 고체 수착제의 부피를 감소시킬 수 있을 뿐 아니라, 보다 넓은 범위의 고체 수착제 물질을 사용할 수 있고, 고체 수착제를 비-순환 방식으로 사용할 경우에 비해 더욱 큰 공정 탄력성(flexibility)이 제공될 수 있다. 예를 들어 물은 황 화합물이 수착되는 부위에 대해 경쟁할 수 있음에도 불구하고 수분-함유 스트림을 사용할 수 있다. 유리하게는, 본 발명에 따라, 빈번한 순환은 수-함유 공급물 및 재생 기체 스트림의 사용을 허용한다. 비-재생 시스템에서는, 물이 수착 부위에 대해 황 화합물과 경쟁하므로 황 화합물이 이용 가능한 수착제의 용량(capacity)을 감소시킨다. 그러나, 수착제가 빈번하게 순환될 수 있으므로, 수착제가 물리적으로 영향을 받지 않는 한 물의 존재가 허용될 수 있으며, 물의 존재를 수용하기 위한 과도하게 큰 층이 필요하지 않다. 심지어 물은, 재생 동안 수착제로부터 황 화합물을 수 치환(치환 퍼지)함으로써 탈착을 달성하는 경우에는 유익할 수도 있다.

본 발명의 추가의 유익은 충분한 양의 탈착용 퍼지 기체가 수소 발생기 및 요망되는 재생을 달성하기 위한 시스템 내부의 공정 스트림으로부터 이용 가능하다는 것이다. 수착제 및 탈착 스트림의 범위는 에너지-소비적인 압력 또는 온도의 변동(swing)에 의지할 필요 없이 재생을 허용할 수 있다. 그렇지만, 많은 경우 등압, 등온 불활성 퍼지 또는 치환 퍼지 탈착에 비해 덜 바람직한 운전 모드이기도 하다. 본 발명의 넓은 면에서는 압력 및 온도 변동의 사용을 생각할 수 있다. 또한, 본 발명의 재생성 고체 수착제 시스템은 황 제거를 위한 다른 공정과 함께 사용될 수 있다.

본 발명의 면들은, 하나 이상의 유기황 화합물을 함유하는 탄화수소 공급물을 개질(reforming)하여 수소, 이산화탄소 및 일산화탄소를 함유하는 개질물(reformate)을 제공하고, 개질물 중의 일산화탄소의 농도를 감소시킴으로써, 하나 이상의 유기황 화합물을 함유하는 탄화수소 공급물로부터 수소를 발생시키기 위한 연속적인 방법에 관한 것이며, 이 때,

- a) 공급물의 일부 이상을, 상기 하나 이상의 유기황 화합물을 가역적으로 수착시킬 수 있고 수착 및 탈착 모드 사이를 순환하도록 개조된 2개 이상의 층 중 하나인 고체 수착제 층과, 수착 조건하에서 상기 하나 이상의 유기황 화합물의 일부 이상이 수착되기에 충분한 시간 동안 접촉시켜 탄화수소 수착 유출물을 제공하고,
- b) 수착 유출물을 개질 조건하에서 증기의 존재하에 개질하여 수소-함유 스트림을 제공하고,
- c) 탈착 모드에서, 연료가 본질적으로 황 화합물을 갖지 않는 경우에 한하여 연소 연료 또는 상기 연소를 위한 산소-함유 기체의 일부 이상을, 탈착 조건하에서 상기 고체 수착제를 함유하는 하나 이상의 다른 층에 통과시켜 층을 재생하고 유기황-함유 퍼지를 제공하고,
- d) 유기황-함유 퍼지를 연소에 사용하여 공정 내부에 사용하기 위한 열을 제공하고 유기황 화합물을 이산화황으로 전환시키고,
- e) 단계 (a)의 층을 단계 (c)로 순환시키고, 단계 (c)의 층을 단계 (a)로 순환시킨다.

단계 (c)의 연소에 의해 제공되는 열은 공정으로의 공급 스트림, 공정에 사용하기 위한 증기로 전환하기 위한 물, 수축 유출물 또는 개질기(reformer) 등을 비롯한 임의의 적합한 공정 스트림을 가열하는데 사용할 수 있다. 흔히, 연소는 예비가열 단계 또는 개질 동안에 수축 유출물에 대한 가열을 제공한다. 자명한 바와 같이, 유기황-함유 퍼지는 연소 연료 또는 산소-함유 기체 또는 혼합물을 포함할 수 있다. 혼합물이 아닐 경우, 연소에 필요한 성분이 제공된다.

본 발명의 수소 발생기는

a) 증기를 위한 물의 공급장치와 유체 소통되는 개질기;

b) 산소-함유 기체 공급장치 및 연소 연료 공급장치와 유체 소통되고, 연소 연료를 산소-함유 기체와 함께 연소시켜 유출물을 제공하고 수소 발생기 내부에 열을 제공하는 연소기;

c) 고체 수축제를 함유하는 2개 이상의 대역을 포함하며, 여기서, 하나의 대역은, 탄화수소 공급물이 이 대역을 통과하여 고체 수축제와 접촉하도록, 탄화수소 공급물 공급장치와 유체 소통되는 입구 및 개질용 탄화수소를 제공하기 위해 개질기와 유체 소통되는 출구를 가지며, 또 하나의 대역은, 재생 기체가 이 또 하나의 대역을 통과하여 고체 수축제와 접촉하도록, 산소-함유 기체 및 연소 연료 중 하나 이상을 포함하는 재생 기체 공급장치와 유체 소통되는 입구 및 연소기와 유체 소통되는 출구를 가지며, 상기 출구는 산소-함유 기체 및 연소 연료 중 하나 이상을 제공하기 위해 연소기와 유체 소통되고, 상기 대역들은 고체 수축제가 탄화수소 공급물과의 접촉 및 재생 기체와의 접촉 사이를 순환할 수 있게 하는 관계이다.

연료전지와 통합될 경우, 캐소드 또는 애노드 폐기체를 재생에 사용할 수도 있다.

도면의 간단한 설명

도 1은 먼저 탄화수소-함유 공급물을 가수분해하여 CXS, 예컨대 황화카르보닐을 황화수소로 전환시킨 후, 유기황 화합물 및 황화수소를 위한 수축제와 접촉시키는 본 발명의 장치의 개략도이다.

도 2는 탄화수소-함유 공급물을 먼저 수축시켜 유기황 화합물을 제거한 후, 공급물을 수증기의 존재하에 가수분해 촉매와 접촉시키는 본 발명의 장치의 개략도이다. 공급물은 그 후에 황화수소를 위한 수축제와 접촉한다.

도 3은 탄화수소 공급물을 증기 개질에 사용하고, 고체 수축제를 사용하여 유기황 화합물을 제거하며, 공기를 사용하여 수축제를 재생하고, 탈착 스트림을 연소에 사용하여 증기 개질을 위한 열을 제공하는 본 발명의 장치의 개략도이다.

도 4는 먼저 탄화수소 공급물을 가수분해하여 CXS, 예컨대 황화카르보닐을 황화수소로 전환시킨 후, 유기황 화합물 및 황화수소를 위한 수축제와 접촉시키는 본 발명의 장치의 개략도이다.

도 5는 연료전지에 사용하기 위해 수소를 생성하는 본 발명의 장치의 개략도이다. 연료전지로부터의 애노드 폐기체를 사용하여 이동중에 있는 수축제를 재생시키고, 탈착 스트림을 예열기에서 연소하는 본 발명의 장치의 개략도이다.

도 6은 수축제 재생으로부터의 퍼지를 추가로 황 제거하는 본 발명의 면에 따른 장치의 개략도이다.

발명의 상세한 설명

본 발명의 방법에서는 유기황 화합물을 또한 함유하는 탄화수소 공급물을 수소를 생성하기 위한 개질에 사용한다. 개질은 전형적으로 승온에서 수행되는 촉매 반응이고, 증기 개질, 부분 산화 및 증기 개질, 자열 개질 등일 수 있다. 개질은 수소 뿐 아니라 이산화탄소 및 일산화탄소도 함유하는 개질물을 제공한다.

예컨대 연료전지에 공급하기 위한 수소의 발생은 또한 개질 반응에서 생성되는 일산화탄소의 전환을 포함할 수 있다. 전환은 물과 일산화탄소를 반응시켜 부가적인 수소 및 이산화탄소를 생성하는 물 기체 전환 반응(water gas shift reaction)일 수 있다. 또 다른 일산화탄소 전환 방법은 유리 산소의 존재하에 일산화탄소를 선택적으로 이산화탄소로 산화시키는 선택적 산화 반응(preferential oxidation reaction)이다. 당업계에 공지된 바와 같이, 수소 발생 공정은 연료전지에 사용하기 위한 수소 생성물을 제조하기 위한 다양한 운전, 예컨대 노점(dew point) 조절을 포함할 수 있다. 또한 일부 경우에는 수소 스트림 중의 이산화탄소 또는 다른 불활물을 제거하는 것이 바람직할 수 있다.

연료전지는 전기를 발생시키기 위해 수소 및 산소-함유 기체를 사용한다. 연료전지는 또한 수소가 고갈된 애노드 폐기체 및 산소가 고갈된 캐소드 폐기체를 생성한다. 이들 스트림은 통합된 수소 발생기/연료전지 시스템에 유용한 충분한 열 및 수소 및 산소를 여전히 함유할 수 있다.

본 발명에 따라 사용되는 탄화수소 공급물은 전형적으로 탈황 조건하에서 기체 상태이다. 저급 탄화수소 기체, 예컨대 메탄, 에탄, 프로판, 부탄 등을 사용할 수도 있다. 입수성으로 인해, 천연가스 및 액체 석유 가스(LPG)가 공급물로서 가장 흔하게 사용된다.

천연가스 및 액체 석유 가스는 전형적으로 누출이 감지될 수 있도록 취기체를 함유한다. 사용되는 취기체는 통상 하나 이상의 유기황 화합물, 예컨대 유기 황화물, 예컨대 황화디메틸, 황화디에틸 및 황화메틸에틸; 메르캡탄, 예컨대 메틸 메르캡탄, 에틸 메르캡탄 및 t-부틸 메르캡탄; 테트라히드로티오펜이 가장 흔한 티오펜 등이다. 사용량은 광범위하게 변할 수 있다. 천연가스의 경우, 유기황 화합물은 흔히 약 1 내지 20 ppmv (part per million by volume)의 범위이고, LPG의 경우에는 전형적으로 보다 많은 양, 예컨대 약 10 내지 200 ppmv의 황 화합물이 사용된다. 시판되는 탄화수소 공급물이 황화수

소 및 CXS와 같은 천연 불순물일 수 있는 다른 화합물을 또한 함유하는 것은 혼치 않다. 천연가스 및 LPG 중의 황화카르보닐 농도가 0.1 내지 5 ppmv인 것은 혼치 않다. 황의 형태와 무관하게, 황은 수소 발생기에 사용되는 촉매에 해로울 수 있다.

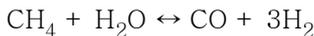
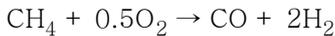
공급물은 이산화탄소, 질소 및 물과 같은 다른 불순물을 함유할 수 있다. 본 발명의 방법에서는 이산화탄소의 농도가 약 5 부피% 미만, 바람직하게는 약 2 부피% 미만인 것이 바람직하다.

다른 공정용 공급 성분 중에 함유된 것 이외의 물이 필요할 수도 있다. 이 부가적인 물은 바람직하게는 탈이온수이다. 산소-함유 원료의 공급원은 순수 산소, 산소-강화(oxygen-enriched) 공기 또는 가장 흔하게는 공기일 수 있다. 강화되는 경우, 공기는 흔히 약 25 부피%, 종종 약 30 부피%의 산소를 함유한다.

수소 발생 공정은 공지되어 있고, 다양한 장치 공정 및 장치 공정 종류를 사용할 수 있다. 예를 들어 개질기로의 공급 성분은 전형적으로 개질기에 통과시키기 전에 혼합된다. 공급물, 또는 공급물의 성분은 수소 발생기에 들어가기 전에 가열되거나 또는 수소 발생기 내에서 가열될 수 있다. 일부 경우, 특히 연료가 표준 조건하에서 액체인 경우에 그것을 기화시키기 위해, 증기와 산소를 혼합하기 전에 연료를 가열하는 것이 바람직할 수 있다.

재생은 증기 개질 단독을 이용하거나 또는 개질기로 흐르는 연료의 부분 산화와 증기 개질의 조합에 의해 실시할 수 있다. 증기 개질은 증기 개질 조건하에 수행되는, 수소 및 탄소 산화물(이산화탄소 및 일산화탄소)를 생성하는 촉매 반응이다. 증기 개질 조건은 일반적으로 600°C 초과, 예컨대 600°C 내지 1000°C의 온도 및 약 1 내지 25 bar의 절대압력을 포함한다.

부분 산화 개질 조건은 전형적으로 약 600°C 내지 약 1000°C, 바람직하게는 약 600°C 내지 800°C의 온도 및 약 1 내지 25 bar의 절대압력을 포함한다. 부분 산화 개질은 촉매적이다. 전체적인 부분 산화 및 증기 개질 반응은 하기 반응식으로 표현된다.



개질기는 2개의 구분된 구역, 예컨대 제1 산화 촉매 접촉 층 및 그 후의 제2 증기 개질 촉매 층을 포함하거나, 또는 산화 촉매 및 증기 개질 촉매를 단일 촉매 층에 혼합하거나 동일한 지지체에 위치시킴으로써 두 개의 기능을 가질 수 있다. 부분 산화 개질물은 수소, 질소(공기가 산소원으로 사용되는 경우), 탄소 산화물(일산화탄소 및 이산화탄소), 증기 및 약간의 미전환 탄화수소를 포함한다.

개질물, 개질 유출물은 기체이고, 하나 이상의 물 기체 전환 반응 대역을 함유하는 전환 반응기로 흐른다. 개질물은 개질기에서 빠져나갈 때 전형적으로 약 600°C 초과 온도이다. 개질물은 전환 반응기로 흐르기 전에 물 기체 전환 조건으로 냉각된다. 전환 반응기에서, 일산화탄소는 과량의 물의 존재하의 전환 촉매 존재하에서 발열반응하여 추가량의 이산화탄소 및 수소를 생성한다. 전환 반응은 평형 반응이다. 따라서, 개질물은 일산화탄소 함량이 감소된다.

수소 생성물 중의 일산화탄소 수준을 감소시키기 위해 임의의 수의 물 기체 전환 반응 대역을 사용할 수 있으나, 2개의 물 전환 촉매 단계를 흔히 사용한다. 제1 전환 촉매 단계는 약 320°C 내지 약 450°C의 온도를 포함하는 고온 전환 조건에서의 고온 전환을 위한 것이다. 고온 전환 단계로부터의 유출물은 저온 전환 조건에서 운전되는 저온 전환 단계로 공급된다. 고온 전환 단계로부터의 유출물은 저온 전환을 위해 적합한 온도로 냉각된다. 저온 전환 조건은 일반적으로 약 180°C 내지 약 300°C의 온도를 포함한다.

물 기체 전환 유출물 스트림 또는 수소 생성물은 전형적으로 약 1 몰% 미만, 바람직하게는 약 0.5 몰% 미만의 일산화탄소(건조 기준)를 포함한다. 유출물은 일산화탄소(예컨대 일산화탄소의 이산화탄소로의 선택적 산화) 및 과량의 물(개질 장치 유출물의 냉각에 필요한 물의 양이 전환 반응 및 습윤 기체 제공에 필요한 물을 양을 초과하기 때문)을 추가로 제거하기 위해 적합한 방식으로 추가 처리될 수 있다.

CO 농도를 매우 낮은 수준, 예컨대 500 ppm 미만, 10 ppm 미만으로 감소시키는 것이 필요할 경우, 선택적 산화 단계를 물 기체 전환 단계 후에 실시할 수 있다. 선택적 산화 단계에서, 수소-함유 스트림을 효과적인 조건에서 산소-함유 스트림의 존재하에 선택적 산화 촉매와 접촉시켜 일산화탄소를 이산화탄소로 선택적으로 산화시키고 약 10 내지 50 ppm-몰 일산화탄소를 포함하는 생성물 스트림을 생성한다. 이렇게 정제된 연료 스트림은 연료전지의 애노드 측으로 흐르고, 공기 스트림은 연료전지의 캐소드 측으로 흐른다. 별법으로, 수소-함유 스트림은 예컨대 흡수, 막 분리 또는 열 또는 압력 변동 흡착으로 추가 처리하여 수소 생성물의 순도를 증가시킬 수 있다. 처리는 예를 들어 수소 생성물 스트림 중의 이산화탄소, 부가량의 일산화탄소 또는 다른 희석제를 제거할 수 있다.

본 발명의 장치 및 방법은 유기황 화합물의 제거를 위해 고체 수착제를 사용한다. 황화수소와 같은 다른 황 화합물도 또한 본 발명의 방법에 따라 제거될 수 있다. 일부 수착제, 예컨대 분자체는 CXS 수착 용량이 작을 수 있다. CXS가 존재할 경우, 가수분해를 이용하여 CXS를 황화수소 및 이산화탄소로 전환시키거나 또는 CXS에 대해 선택적인 또 하나의 수착을 이용하는 것이 바람직할 수 있다.

가수분해를 사용하는 경우, 물은 바람직하게는 CXS 몰 당 약 5 내지 10 몰의 양으로 탄화수소-함유 기체에 공급된다. 수-함유 스트림은 약 25°C 내지 100°C의 온도를 포함하는 가수분해 조건하에서, 반응식 $\text{COS} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S}$ 에 따라 약 70% 이상의 황화카르보닐이 황화수소 및 이산화탄소로 가수분해되고 황화카르보닐 함량이 감소된 탄화수소-함유 스트림이 생성되기에 충분한 시간 동안 가수분해 촉매와 접촉시킨다. 물이 또한 이황화탄소를 가수분해할 수 있다.

수착은 가역적이므로, 고체 수착제는 공정 스트림을 사용하여 재생될 수 있다. 수착 메카니즘은 변할 수 있고 본 발명에 결정적이지 않다. 상기 언급한 바와 같이, 재생은 불활성 퍼지에 의해 실시되거나, 또는 수 치환 메카니즘을 통해 진행될 수 있다. 수 치환 메카니즘에서, 물은 주로 수-함유 탈착 스트림의 온도에 따라 포화 이하의 양, 일반적으로는 약 1 몰% 내지 15 몰%의 양으로 탈착 기체 중에 함유될 수 있다. 본 발명의 바람직한 면에서, 수착 및 탈착은 저온, 예컨대 약 0°C 내지 60°C, 가장 바람직하게는 약 10°C 내지 50°C, 때때로 0°C 내지 35°C에서 실시된다. 수착 압력은 일반적으로 수소 발생기의 운전 압력에 의해 결정된다. 연료전지 적용에서는 수착 압력이 일반적으로 약 115 내지 200 kPa 절대압력이다. 공업용 기체 또는 수소 연료보급(refueling) 적용에서는 수착 압력이 약 600 내지 1,200 kPa 절대압력일 수 있다. 순환 중 탈착 단계는 바람직하게는 저압-일반적으로 약 105 내지 140 kPa 절대압력에서 수행한다. 따라서, 수착/탈착 순환은 상당한 압력 변동을 포함할 수 있다.

수착제의 부피, 및 수착 및 탈착 모드의 지속시간은 수착 및 탈착 모드 동안의 온도 및 압력 조건, 퍼지 대 공급물 부피비, 공급물 중의 황 화합물의 양 및 특성을 포함하는 공급물 및 탈착 기체의 성분, 사용되는 수착제 등에 의존할 것이다. 수착제 부피의 결정 및 수착 및 탈착 모드의 지속시간은 또한 수소 발생기의 적용에 의해 부여되는 임의의 크기 제한에도 의존할 것이다. 순환이 더욱 빈번할수록, 더욱 적은 양의 수착제가 필요하다. 주거 및 소형 제품 제조 용도에서는, 수착제의 층의 크기가 수소 발생기를 소형으로 하는 목적과 양립가능하도록 순환을 충분히 빈번하게 한다. 순환의 지속시간은 때때로 약 100 시간 미만이고, 24 시간 미만, 심지어는 30 분 미만일 수도 있다. 일반적으로, 탄화수소 공급물에 기초한 기체 시공간 속도(hourly space velocity)는 약 10 내지 2,000 시⁻¹, 예컨대 10 내지 1,000 시⁻¹이다.

수착제는 고정층 또는 이동층에 있을 수 있으며, 수착제는 유동층 또는 수착제 휠 장치(wheel apparatus)를 통해 수착 및 탈착 대역으로 운반될 수 있다. 수착제 휠 장치에서는, 고체 수착제를 구조체(예컨대, 휠)에 위치시키고, 휠의 회전에 의해 수착제를 수착 대역에서 탈착 대역으로 운반한다. 공학적 단순성을 위해, 2개 이상의 고체 수착제 고정층을 탄화수소 공급물에 사용하고, 탈착 기체를 교대로 용기에 공급한다. 바람직하게는, 탈착 기체는 공급물이 층을 통과하는 방향에 대해 역류로 흐른다. 일반적으로, 간단한 2 용기 수착기 시스템이 사용될 것이다. 그러나, 원할 경우, 3 또는 4개 층 순환을 사용할 수 있다. 개질이 산소의 부재하에 수행되고 산소-함유 기체가 탈착 기체로서 사용될 경우에는, 먼저 탄화수소 공급물을 산소의 층에 통과시킴으로써 산소의 층을 퍼지하고, 그 퍼지를 수착 모드 재개 전에 연소시키는 것이 바람직할 수 있다. 공급물의 부분 산화를 사용하여 개질을 위한 열을 발생시키는 경우, 공급물 중 산소의 존재는 일반적으로 해롭지 않다.

본 발명에 사용되는 고체 수착제는 유기황 화합물을 수착하는 능력을 가지며, 바람직한 수착제는 저온에서 작동가능한 것이다. 바람직한 수착제는 황화디메틸을 수착할 수 있는 것을 특징으로 한다(예컨대, 5 ppmv의 황화디메틸을 함유하는 메탄 스트림으로부터, 50°C의 온도 및 170 kPa의 절대압력에서). 수착제는 바람직하게는 또한 물을 견딜 수 있고, 즉, 30°C에서 1,000 시간 동안 500 ppmv의 물을 함유하는 불활성 스트림(예컨대, 메탄)에 노출시 실질적으로 분해되지 않고, 이산화탄소에 견딜 수 있다. 수착은 단일체 하니콤(monolithic honeycomb) 및 펠렛 또는 과립 형태를 비롯한 임의의 편리한 물리적 형태일 수 있다. 수착을 위한 활성 물질은 지지되거나, 또는 구조체가 실질적으로 수착 물질로 구성될 수 있다.

수착제의 예로는 분자체 및 하나 이상의 전이금속, 예컨대 Ag, Cu, Ni, Zn, Fe 및 Co로 이온교환된 분자체가 포함된다. 분자체는 X-형, A-형, Y-형 및 β-형이 포함된다. 수착제의 종류는 수착/탈착 순환의 메카니즘을 고려하여 선택될 것이다. 수 치환 순환의 경우에 바람직한 흡착제는 황 화합물 및 물에 대해 유사한 친화도를 갖는다. 수 치환 순환을 위한 바람직한 흡착제는 X-형, Y-형 또는 A-형의 분자체 제올라이트이다. 분자체 흡착제에 함유된 바람직한 양이온에는 칼슘, 나트륨 또는 전이금속, 예컨대 구리 및 아연이 포함된다. 가장 바람직한 분자체는 X-형, 특히 아연으로 교환된 13X이다. 사또가와 등은 미국 특허 출원 공개 제2001/14304호에서 저온에서 황 화합물을 제거하기 위한 제올라이트 수착제를 개시하였다.

불활성 퍼지 순환에 사용되는 수착제의 종류는 일반적으로 소수성 분자체, 예컨대, 실리카라이트, ZSM-5 또는 탈알루미늄화 Y형 제올라이트이다. 탈착 기체 중 1 몰% 내지 15 몰%의 물의 존재는 일반적으로 황 수착에 현저하게 영향을 미치지 않고, 탈착 기체는 불활성 스위프(sweep) 기체로서 작용하여 약하게 수착된 황 화합물을 탈착시킨다.

수착제로부터의 퍼지 기체는 탈착된 황 화합물을 함유한다. 원할 경우, 퍼지의 연소 또는 연소 유출물의 대기중으로의 방출 전에 추가의 황 제거를 실시할 수 있다. 본 발명의 이면은 연소가 적어도 부분적으로 촉매가 황에 의해 부정적으로 영향을 받는 촉매적 연소에 의해 실시되거나 또는 수소 발생 공정으로부터 황 화합물이 실질적으로 방출되지 않도록 하고자 하는 경우에 특히 매력적이다. 바람직하게는, 추가의 황 제거는, 유리 수소의 존재를 포함하는 수소첨가탈황 조건하에서 수소첨가탈황에 의해 황화수소-함유 기체를 생성하고, 황화수소-함유 기체로부터 황화수소를 수착하여 감소된 농도의 황을 함유하는 유출물을 제공하는 것을 포함한다. 탈착 기체가 연료전지로부터의 애노드 폐기체의 일부 이상을 포함하는 경우, 추가의 황 제거를 위한 편리한 수단은 황 화합물을 황화수소로 전환시키기 위한 수소첨가탈황 및 그 후의 황화수소 제거를 포함한다. 애노드 폐기체가 유리 수소를 함유하므로, 부가적인 수소원을 수소첨가탈황에 사용할 필요가 없다. 더욱이, 연소를 지원하기 위한 충분한 수소가 수소첨가탈황 후에 스트림 중에 잔류한다. 따라서, 본 발명의 이면은 연료전지에 수소를 제공하는 수소 발생기용 탄화수소 공급물로부터 하나 이상의 유기황 화합물을 제거하기 위한 연속 방법이며,

a) 공급물의 일부 이상을, 상기 하나 이상의 유기황 화합물을 가역적으로 수착시킬 수 있고 수착 및 탈착 모드 사이를 순환하도록 개조된 2개 이상의 층 중 하나인 고체 수착제 층과, 수착 조건하에서 상기 하나 이상의 유기황 화합물의 일부 이상이 수착되기에 충분한 시간 동안 접촉시켜 탄화수소 수착 유출물을 제공하고,

b) 연료전지로부터의 애노드 폐기체를 포함하는 재생 기체를, 상기 고체 수착제를 함유하는 하나 이상의 다른 층에 탈착 조건하에서 통과시킴으로써, 수착된 유기황 화합물을 제거하여 층을 재생하고 상기 유기황 화합물을 상기 재생 기체내에 함유시켜 유기황-함유 퍼지를 제공하고,

c) 유기황-함유 퍼지를 수소첨가탈황 조건에 두어 유기황 화합물을 황화수소로 전환시키고 수소첨가탈황 유출물을 제공하고,

d) 수소첨가탈황 유출물을, 황화수소를 위한 수착 조건하에서 화학수착제와 접촉시키고,

e) 단계 (a)의 층을 단계 (b)로 순환시키고, 단계 (b)의 층을 단계 (a)로 순환시키는 것을 포함한다.

수소첨가탈황 조건은 전형적으로 약 100°C 초과, 예컨대, 약 200°C 내지 400°C의 온도 및 유효량의 수소첨가탈황 촉매의 존재를 포함한다. 임의의 편리한 탄화수소 탈황 촉매를 수소첨가탈황 대역에 사용할 수 있고, 니켈 및 몰리브덴을 함유하는 촉매가 바람직하다. 수소첨가탈황을 위한 압력은 탈착으로부터의 퍼지 기체의 압력과 같은 임의의 편리한 압력일 수 있다.

수소 발생 장치의 전체 크기를 감소시키기 위해, 황화수소를 위한 수착제는 화학수착이 가능한 것이다. 반응성 수착제는 일반적으로 예컨대 약 50°C 이상, 바람직하게는 약 100°C 이상, 및 종종 약 125°C 내지 350°C의 온도를 요한다. 화학수착제는 산화아연, 산화철 및 산화구리, 예컨대, 시네틱스 퍼라스펙(Synetix Puraspec) 2030 또는 알루미늄 상의 니켈 중 하나 이상을 포함하고, 이 모두는 황화수소에 대해 높은 용량(capacity)을 갖는다. 유리하게는, 화학수착은 수소첨가탈황과 실질적으로 동일한 조건에서 실시된다. 화학수착제는 소모되므로, 필요할 경우 전형적으로 교환된다. 본 발명의 이 바람직한 면의 한 가지 이점은 수착 조건하에서 벤젠과 같은 탄화수소가 화학수착제 상에 거의 잔류하지 않으므로 소모된 화학수착제의 폐기 또는 재생을 용이하게 할 것이라는 점이다. WO 03/011436에 개시된 것 같은 반응성 수착제가 비교적 낮은 온도에서 수착을 일으킬 수 있으므로 본 발명의 방법에 적용될 수 있다.

수소 발생기 및 연료전지 시스템은

a) 수소, 이산화탄소 및 일산화탄소 유출물을 함유하는 개질물을 생성하도록 개조된, 증기를 위한 물의 공급장치와 유체 소통되는 개질기;

b) 개질물을 수용하고 수소 생성물 기체를 생성하기 위하여 개질기와 유체 소통되는 일산화탄소 제거 대역;

c) 애노드측이 수소 생성물 기체를 수용하기 위해 일산화탄소 제거 대역과 유체 소통되고, 캐소드측이 산소-함유 기체의 공급장치와 유체소통되며, 애노드 폐기체 구멍(port) 및 캐소드 폐기체 구멍을 갖는 연료전지;

d) 산소-함유 기체 공급장치 및 연소 연료 공급장치와 유체 소통되고, 연소 연료를 산소-함유 기체와 함께 연소시켜 유출물을 제공하고 수소 발생기 및 연료전지 시스템 내부에 열을 제공하도록 개조된 연소기;

e) 고체 수착제를 함유하는 2개 이상의 대역을 포함하며, 여기서, 하나의 대역은 탄화수소 공급물이 이 대역을 통과하여 고체 수착제와 접촉하도록, 탄화수소 공급물 공급장치와 유체 소통되는 입구 및 개질용 탄화수소를 제공하기 위해 개질기와 유체 소통되는 출구를 가지며, 또 하나의 대역은 재생 기체가 이 또 하나의 대역을 통과하여 고체 수착제와 접촉하도록, 캐소드 폐기체 구멍으로부터의 산소-함유 기체 및 애노드 폐기체 구멍으로부터의 연소 연료 중 하나 이상을 포함하는 재생 기체 공급원과 유체 소통되는 입구, 및 연소기와 유체 소통되는 출구를 가지며, 상기 대역들은 고체 수착제가 탄화수소 공급물과의 접촉 및 퍼지 기체와의 접촉 사이를 순환할 수 있게 하는 관계이다.

본 발명을 도면과 연결하여 추가로 설명하겠다.

도 1을 참조하면, 먼저 공급물을 가수분해하는 공정에서, 공급물로부터 황 화합물을 제거하기 위한 장치가 도시되어 있다. 반응기 (102)는 가수분해 촉매 층 (104)을 포함한다. 적합한 가수분해 촉매는 100°C 미만의 온도에서 황화카르보닐 가수분해 반응을 촉진할 수 있는 것이다. 바람직한 촉매는 70°C 미만, 예컨대, 약 50°C 미만, 예컨대 25°C 또는 35°C 내지 50°C에서 반응을 촉진한다. 일반적으로, 온도가 낮을수록 반응 속도가 느리다. 따라서, 기체 공간 속도와 온도 사이에는 상충관계(trade-off)가 존재한다. 온도가 너무 낮으면, 실용불가능한 정도로 큰 층이 필요할 수 있다. 본 발명의 바람직한 면에서, 황화카르보닐을 실질적으로 완전히 전환시키기 위한 기체 시 공간 속도는 약 500 시⁻¹ 이상, 바람직하게는 1,000 시⁻¹ 초과이다.

쉽게 인식할 수 있듯이, 온도 및 공간 속도는 요망되는 황화카르보닐 전환율이 제공되도록 조절할 수 있다. 처리된 공급물이 약 50 ppbv (part per billion by volume) 미만, 보다 바람직하게는 약 10 ppbv 미만의 황화카르보닐을 함유하도록 황화카르보닐의 약 70% 이상, 바람직하게는 약 95% 이상을 황화수소로 전환시키며, 전환율은 때때로 100%에 가깝다. 가수분해 압력은 광범위하게 변할 수 있다. 그러나, 안전상 관점에서, 특히 주거용 적용시 수소 발생기는 저압에서 운전되어야 하므로, 이 압력은 흔히 추가의 압력 조절을 요하지 않는 수소 발생기용 탈황 공급물을 제공하는 것이면 충분하다. 따라서, 절대압력은 흔히 약 110 내지 1,000 kPa, 예컨대 110 내지 300 kPa이다.

촉매는 약 100°C 미만, 바람직하게는 약 50°C 미만의 온도에서 황화카르보닐의 황화수소로의 반응을 촉진하는 임의의 적합한 가수분해 촉매일 수 있다. 반응의 촉진이란, 상기 온도에서 인지가 가능한 전환이 발생할 정도로 촉매가 활성인 것을 의미한다. 가장 유리한 가수분해 촉매는 35°C의 온도에서 2,000 시⁻¹의 공간 속도로 공급물 스트림 중 황화카르보닐 (메탄 중 1 ppmv)을 약 70% 이상 전환시킬 수 있는 것이다.

전형적인 가수분해 촉매로는, 표면적이 약 10 m²/g (B.E.T.) 이상, 바람직하게는 약 50 m²/g 이상, 예컨대 50 내지 500 m²/g, 바람직하게는 약 100 m²/g 이상, 예컨대 약 100 내지 400 m²/g인 알루미늄, 지르코니아 및 티타니아 및 이들의 혼합물이 포함된다. 바람직한 촉매는 전이 상 알루미늄, 예컨대, κ, ε 및 ρ 상, 또는 γ 상 알루미늄을 포함하는 알루미늄 촉매이다. 고표면적의 알루미늄, 지르코니아 및 티타니아 촉매는 산성인 경향이 있다. 올레핀을 함유하는 공급물에서는 산도가 중합 부반응을 촉진할 수 있다. 부반응을 완화시키기 위해, 산화나트륨 및 산화칼륨과 같이 산도를 중화시키는 경향이 있는 도핑제가 존재할 수 있다. 일반적으로, 도핑제는 촉매의 약 3 중량% 미만의 양으로 존재한다. 촉매는 또한 반응 속도를 증가시키기 위한 촉진제를 함유할 수 있다. 철, 코발트, 니켈, 구리 및 아연이 촉진제로서 제안되었다(예컨대, 문헌[J. West, et al., Catal. Letters, Vol. 74, p. 111, 2001]을 참조할 것).

촉매를 지지시키거나, 또는 금속 산화물을 자체-지지되는(self-supporting) 형상으로 성형할 수 있다. 촉매는 임의의 적합한 형태, 예컨대 펠렛 및 단일체(monolith)일 수 있다.

예를 들면, 주로 κ , ϵ 및 ρ 상이고 표면적이 약 300 m²/g이고 약 1 중량% 소다(Na₂O)를 갖는 과립형 알루미늄 촉매를 황화수소 3.6 ppmv, 황화카르보닐 0.82 ppmv, 황화디메틸 3.7 ppmv, t-부틸 메르캅탄 4.3 ppmv, 물 50 ppmv 및 이산화탄소 1 몰%를 함유하는 메탄 스트림과 170 kPa의 절대압력에서 접촉시킨다. 황화카르보닐의 전환율을 아래 표에 제시한다.

온도 °C	공간 속도, 시 ⁻¹	1300 % 전환율	2300 % 전환율
23		82	68
35		95	89
50		99+	95

도 1로 돌아가면, 임의적인 열교환 시스템이 나타나 있다. 유리하게는, 가수분해를 주변온도와 가까운 온도에서 수행하며 열교환 장치가 필요하지 않을 것이다. 더욱이, 탈황장치가, 예컨대 개질 및 물 기체 전환 반응에 영향을 미치는 보다 높은 온도가 존재하는 수소 발생기의 근처에 위치할 경우, 주변의 열 그 자체가 가수분해 촉매의 적합한 활성을 유지하기에 충분할 수 있다. 그러나 보다 낮은 촉매 활성을 위해서 또는 더욱 차가운 주변 조건이 존재할 경우에는 탄화수소-함유 공급물의 온도를 증가시키는 것이 바람직할 수 있다. 나타낸 바와 같이, 라인 (106)으로부터의 공급물은 열교환기 (114)로 흐른다. 공급물의 온도는 열교환기 (114)에서 다른 유체, 예컨대 수소 발생기의 더운 공정 스트림 또는 펌프 스트림 또는 연료전지로부터의 펌프 스트림과의 간접적인 열교환에 의해 증가된다. 열교환 유체는 라인 (116)을 통해 공급된다. 가열된 공급물은 라인 (118)을 통해 반응기 (102)로 흐른다. 가수분해를 위한 바람직한 수 함량을 제공하기 위해 물이 공급물에 첨가될 필요가 있는 경우, 임의적인 물 공급원이 라인 (110)에 의해 제공된다. 이 물 공급원은 순수한 물의 스트림 또는 대기 습도로부터 수분을 공급하는 공기 스트림일 수 있다. 물의 첨가 위치는 중요하지 않으며, 열교환기 (114)의 전 또는 후일 수 있다.

반응기 (102)로부터의 유출물은 라인 (120)을 통해 공정 스트림을 냉각시키는 열교환기 (108)로 흐른 후, 열교환기로부터 수축기 (124)로 흐른다. 별법으로, 열교환기 (108)은 단순히 주변 열 손실에 의해 적당한 냉각이 제공되는 특정 길이의 관일 수 있다. 수축기 (124)는 교체 수축제 (126)을 함유한다. 수축기 (124)로부터의 유출물은 라인 (128)을 통해 수소 발생기로 흐른다.

본 발명의 바람직한 면에서, 수축은 저온 예컨대 약 0°C 내지 50°C, 가장 바람직하게는 약 10°C 내지 35°C에서 수행한다. 압력은 일반적으로 반응기 (102)로부터의 공급물의 압력에 기초한다. 수축제 층 (126)의 부피는 소정의 공급물 중 황 화합물의 농도에서, 교환 또는 재생되기 전에 층이 사용되어야 하는 지속시간에 기초한 설계 선택이다. 일반적으로, 기체 시 공간 속도는 약 10 내지 1,000 또는 2,000 시⁻¹이다. 수축제는 임의의 편리한 형상 예컨대 펠렛 또는 단일체일 수 있다.

소모된 수축제는 교환되거나 또는 압력 및(또는) 온도 변동 기술을 사용하여 재생할 수 있다. 스위프 기체는 수소 발생기에 유입되는 공기 또는 수소 발생기 또는 연료전지로부터의 펌프 스트림과 같은 임의의 적합한 스트림일 수 있다.

예를 들어, 황화수소 3.1 ppmv, 황화카르보닐 0.76 ppmv, 황화디메틸 3.2 ppmv, t-부틸 메르캅탄 3.6 ppmv, 물 50 ppmv 및 이산화탄소 1 몰%를 함유하는 메탄 스트림을 170 kPa의 압력 및 20°C의 온도에서, 아연으로 이온교환된 13X 분자체와 접촉시킨다. 분자체 입방센티미터 당 약 1.0 표준입방미터의 스트림이 층을 통과하며, 유출물 기체를 분석하여 황 함량을 측정한다. 실질적으로 모든 유기황 화합물 및 황화수소가 분자체에 수축된다. 황화카르보닐은 실질적으로 수축되지 않는다.

도 2는 가수분해 전에 유기황 화합물을 수축시키는 본 발명의 면에 관한 것이다. 본 발명의 이 면은 공급물이, 시판 목적, 예컨대 운송수단용 연료 또는 영업용 전기를 발생시키기 위한 연료전지, 또는 화학 플랜트용으로, 충분한 수소를 생성하는 것을 필요로 하는 수소 발생기를 위한 것인 경우에 특히 중요하다.

공급물은 라인 (204)에 의해 수축제 층 (206)을 함유하는 수축기 (202)로 제공된다. 운전 및 수축제는 물이 수축되는 것을 제외하면 상기 설명한 것과 같다. 따라서, 라인 (208)을 통해 수축기 (202)에서 빠져나간 유출물은 물이 고갈되고 실질적으로 수축되지 않는 황화카르보닐을 함유할 것이다. 나타낸 바와 같이, 수축기 (202)로부터의 유출물은 라인 (208)에 의해, 가수분해 반응을 위해 온도를 증가시키기 위해 열교환기 (210)으로 보내어진다. 열교환기 (210)은 라인 (212)에 의해 제공되고 라인 (214)에 의해 배출되는 보다 더운 유체를 사용할 수 있다. 열교환 유체는 상기 열교환기 (114)에서 기술한 종류의 유체일 수 있다. 공급물의 온도는 열교환기 (114)에서 기술된 온도로 증가될 수 있다. 열교환기 (210)은 임의적이거나 가수분해 반응에 요망되는 온도가 수축기 (202)로부터의 유출물의 온도보다 더욱 높을 경우에만 사용될 필요가 있다. 가열된 공급물은 라인 (216)을 통해 촉매층 (220)을 함유하는 반응기 (218)로 흐른다.

수축기는 공급물로부터 물을 제거할 것이므로, 반응기 (218)로 흐르는 공급물에 물이 첨가되어야 한다. 물은 라인 (222)에 의해 공급된다. 유리하게는, 물의 양은 가수분해 반응에 요망되는 양이 공급되도록 조절할 수 있다. 촉매, 반응기로 흐르는 공급물 중의 물의 농도를 포함한 운전 조건은, 공급물에 유기황 화합물 및 황화수소가 실질적으로 없는 것을 제외하면 도 1과 연결하여 반응기 (102)에서 기술된 것과 동일하다.

가수분해 반응은 황화카르보닐의 황화수소로의 전환을 유발하므로, 추가의 황 제거 단계는 사용할 필요가 없다. 따라서, 반응기 (218)로부터의 유출물은 라인 (224)를 통해 수축기 (226)으로 흐른다. 수축기 (226)으로 흐르는 공급물의 열교환은 수행되는 수축의 종류 및 라인 (224) 중의 공급물의 온도에 따라 필요하거나 또는 필요하지 않을 수 있다.

제거되어야 할 잔류 황 화합물은 황화수소이고, 황화수소는 본질적으로 단지 반응기에서 전환된 황화카르보닐과 같은 정도의 양으로만 존재하므로, 탈황 장치의 경제성에 부정적 영향을 미치지 않는 수착제 선택의 폭이 넓다. 따라서, 수착제는 분자체와 같은 물리적 수착제로부터 산화아연 및 산화철과 같은 반응성 수착제까지의 범위일 수 있다.

반응성 수착제는 일반적으로 효율적인 운전을 위해 예컨대 약 100°C 이상, 종종 약 125°C 내지 350°C의 더욱 높은 온도를 요한다. 이들 수착제는 산화아연, 산화철 및 산화구리, 예컨대 시네틱스 퍼라스텍 2030 또는 알루미늄 상의 니켈 중 하나 이상을 포함하며, 이들 모두는 황화수소에 대해 높은 용량을 갖는다. 상기한 더욱 높은 온도에 도달하기 위해서는 수소 발생기 또는 연료전지로부터의 유체를 이용한 열교환이 편리할 수 있다. 이것은 탈황 공정의 마지막 단계이고 공급물은 재생 온도로 가열될 필요가 있으므로, 수소 발생기와 통합은 효율적인 에너지 사용을 보장할 것이다. 아연 또는 철의 히드록시탄산염이 또한 유용할 수도 있고, 공급물 스트림의 추가적인 가열없이 운전될 수 있다.

탈황된 공급물은 라인 (230)을 통해 방출되어 수소 발생기에 사용된다.

본 발명에 따라서, 가수분해 및 황화수소 제거는 동일한 용기내에서 실시될 수 있다.

유리하게는, 탈황된 공급물은 약 100 ppbv (parts per billion by volume) 미만, 종종 약 50 ppbv 미만, 바람직하게는 약 10 ppbv 미만의 황 화합물을 함유한다.

도 3을 참조하면, 수소 발생기용 탄화수소 공급물로부터 유기황 화합물을 제거하기 위한 장치가 도시되어 있다. 탄화수소 공급물은 라인 (102)를 통해 분배기 (104)로 흐르고, 거기에서 2개의 스트림으로 분할되고 계량된다. 하나의 스트림은 개질기를 가열하기 위한 연소에 사용되고, 다른 스트림은 개질을 위한 공급물이다. 후자의 스트림은 라인 (106)을 통해 밸브 메카니즘 (108)로 흐른다.

밸브 메카니즘 (108)은 또한 라인 (110)으로부터 산소-함유 기체, 예컨대 공기를 수용한다. 밸브 메카니즘 (108)은 2개의 용기 (112 및 114)와 유체 소통되고, 이들 각 용기는 펠릿화된 고체 수착제의 층을 함유한다.

운전시, 라인 (106)으로부터의 공급물은 밸브 메카니즘에 의해 2개의 용기 각각에 교대로 보내어지는 동시에 라인 (110)으로부터의 공기는 다른 하나의 용기로 보내어진다. 더욱 상세하게는, 공급물은 라인 (116)을 통해 용기 (112)로 보내어지고, 거기에서 유기황 화합물을 제거하기 위한 고체 수착제의 층을 통과한다. 용기 (112)로부터의 유출물이 라인 (118)을 통해 밸브 메카니즘 (108)로 흐르면, 밸브 메카니즘 (108)은 그것을 개질기의 열교환기 구획으로 보낸다. 동시에, 밸브 메카니즘은 라인 (110)으로부터의 공기를 라인 (122)를 통해 유기황 화합물의 탈착을 위한 용기 (114)로 보낸다. 나타낸 바와 같이, 공기는 탄화수소 공급물이 용기를 통과하는 방향에 대해 역류로 흐른다. 탈착된 유기황 화합물을 함유하는 공기가 라인 (120)을 통해 밸브 메카니즘 (108)로 흐르면, 밸브 메카니즘 (108)은 그것을 개질기와 연결된 연소기로 보낸다.

일정 시간 후, 밸브 메카니즘은 용기들의 작용을 맞바꾼다. 용기 (112)는, 밸브 메카니즘 (108)이 상기 용기로의 공급물의 흐름을 중단하는 동시에 라인 (110)으로부터의 공기를 라인 (118)을 통해 용기 (112)로 보내기 시작함으로써, 수착에서 탈착 모드로 바뀐다. 용기 (112)로부터의 탈착 스트림은 밸브 메카니즘으로 가서 연소에서의 사용을 위해 보내어진다. 동시에, 용기 (114)는 밸브 메카니즘에 의해 탈착에서 수착 모드로 바뀐다. 탄화수소 공급물은, 라인 (120)을 통해 용기 (114)로 흐르고, 용기 (114)로부터의 유출물은 라인 (122)를 통해 밸브 메카니즘 (108)로 되돌아가 개질기로 보내어진다.

밸브 메카니즘은 이제 탈착된 유기황 화합물을 함유하는 공기를 라인 (124)를 통해 연소기 (126)으로 보낸다. 탄화수소 공급물의 일부는 분배기 (104)에 의해 라인 (128)을 통해 연소용 연료로서 보내어진다. 연소기 (126)으로부터의 배출물은 라인 (130)을 통해 빠져나간다. 이 배출물은 추가로 열 회수할 수 있다. 이 개략도의 목적을 위해 단일 연소기를 도시하였다. 연소기는 다기능성일 수 있고 다수의 버너를 가질 수 있다는 것을 알아야 한다. 예를 들어 연소기에 의해 발생하는 열의 일부는 개질기로 흐르는 기체를 예열하는데 사용될 수 있고, 열의 일부는 흡열 개질 공정 동안 개질기에 열을 제공하는 데 사용된다. 연소로부터의 열은 다양한 방법으로 개질에 공급될 수 있다는 것을 알아야 한다. 예를 들어, 연소로부터의 열은 간접적 열교환을 통해 개질 대역으로 적용될 수 있다. 별법으로, 또는 부가적으로, 상기 열은 예컨대 개질 대역으로 흐르는 공급물, 물, 및 부분 산화를 사용할 경우의 산소-함유 기체 중 하나 이상을 예열함으로써 개질 대역으로 흐르는 스트림과 열교환될 수 있다.

본 발명의 이 면의 특별한 이점은 유기황 화합물이 연소기에서 이산화황으로 산화될 뿐 아니라 수착제상에 수착되거나 사이(interstice)에 존재하는 탄화수소가 탈착 모드 동안에 퍼지되고 이산화탄소 및 물로 연소된다는 것이다.

밸브 메카니즘 (108)은 수착제로부터 제거된 황 화합물을 갖는 탄화수소 공급물을 개질기로 보낸다. 나타낸 바와 같이, 기체는 라인 (132)를 통과하면서 라인 (134)에 의해 공급되는 개질용 물과 배합되어 예열기 (136)로 흐른다. 예열기 (136)은 개질기 (138)로부터의 개질물을 탄화수소 공급물과의 간접적 열교환에 사용한다. 예열된 공급물은 예열기 (136)에 의해 개질기로 보내어지고, 수소-함유 개질물은 예열기 (136)을 통과하고 라인 (140)을 통해 빠져나가서, 일산화탄소 함량을 감소시키기 위한 물 기체 전환 및 선택적 산화와 같은 추가 공정에 적용될 수 있다.

도 4는 재생가능한 수착제를 황화카르보닐 가수분해 단계와 조합으로 사용하여 공급물 기체로부터 황을 제거하는 본 발명의 면에 관한 것이다.

반응기 (202)는 가수분해 촉매의 층 (204)를 함유한다. 적합한 가수분해 촉매는 100°C 미만의 온도에서 가수분해 반응을 촉진할 수 있는 것이다. 바람직한 촉매는 70°C 미만, 예컨대, 약 50°C 미만, 예컨대 25°C 또는 35°C 내지 50°C의 온도에서 반응을 촉진한다. 일반적으로, 온도가 낮을수록 반응 속도가 느리다. 따라서, 기체 공간 속도와 온도 사이에는 상충관계(trade-off)가 존재한다. 온도가 너무 낮으면, 실용불가능한 정도로 큰 층이 필요할 수 있다. 본 발명의 바람직한 면에서, 황화카르보닐을 실질적으로 완전히 전환시키기 위해 기체 시 공간 속도는 약 500 시⁻¹ 이상, 바람직하게는 1,000 시⁻¹ 초과이다.

쉽게 인식할 수 있듯이, 온도 및 공간 속도는 요망되는 황화카르보닐 전환율이 제공되도록 조절할 수 있다. 처리된 공급물이 약 50 ppbv (part per billion by volume) 미만, 보다 바람직하게는 약 10 ppbv 미만의 황화카르보닐을 함유하도록, 황화카르보닐의 약 70% 이상, 바람직하게는 약 95% 이상을 황화수소로 전환시키며, 때때로 전환율은 100%에 가깝다. 가수분해 압력은 광범위하게 변할 수 있다. 그러나, 안전상 관점에서, 특히 주거용 적용시 수소 발생기는 저압에서 운전되어야 하므로, 이 압력은 흔히 추가의 압력 조절을 요하지 않는 수소 발생기용 탈황 공급물을 제공하는 것이면 충분하다. 따라서, 절대압력은 흔히 약 110 내지 1,000 kPa, 예컨대 110 내지 300 kPa이다.

촉매는 약 100°C 미만, 바람직하게는 약 50°C 미만의 온도에서 황화카르보닐의 황화수소로의 반응을 촉진하는 임의의 적합한 가수분해 촉매일 수 있다. 반응의 촉진이란, 상기 온도에서 인지가 가능한 전환이 발생할 정도로 촉매가 활성인 것을 의미한다. 가장 유리한 가수분해 촉매는 35°C의 온도에서 2,000 시⁻¹의 공간 속도로 공급물 스트림 중 황화카르보닐 (메탄 중 1 ppmv)을 약 70% 이상 전환시킬 수 있는 것이다.

도 4로 돌아가면, 임의적인 열교환 시스템이 나타나 있다. 유리하게는, 가수분해를 주변온도와 가까운 온도에서 수행하며 열교환 장치가 필요하지 않을 것이다. 더욱이, 탈황장치가, 예컨대 개질 및 물 기체 전환 반응에 영향을 미치는 보다 높은 온도가 존재하는 수소 발생기의 근처에 위치할 경우에는, 주변의 열 그 자체가 가수분해 촉매의 적합한 활성을 유지하기에 충분할 수 있다. 그러나 보다 낮은 촉매 활성을 위해서 또는 더욱 차가운 주변 조건이 존재할 경우에는 탄화수소-함유 공급물의 온도를 증가시키는 것이 바람직할 수 있다.

나타낸 바와 같이, 라인 (206)으로부터의 공급물은 열교환기 (214)로 흐른다. 공급물의 온도는 열교환기 (214)에서 다른 유체, 예컨대 수소 발생기의 더운 공정 스트림 또는 폐 스트림 또는 연료전지로부터의 폐 스트림과의 간접적인 열교환에 의해 증가된다. 열교환 유체는 라인 (216)을 통해 공급된다. 가열된 공급물은 라인 (218)을 통해 반응기 (202)로 흐른다. 가수분해를 위한 바람직한 수 함량을 제공하기 위해 공급물에 물이 첨가될 필요가 있을 경우, 임의적인 물 공급원이 라인 (210)에 의해 제공된다. 이 물 공급원은 순수한 물의 스트림 또는 대기 습도로부터 수분을 공급하는 공기 스트림일 수 있다. 물의 첨가 위치는 중요하지 않으며, 열교환기 (214)의 전 또는 후일 수 있다.

반응기 (202)로부터의 유출물은 라인 (220)을 통해 공정 스트림을 냉각시키는 열교환기 (208)로 흐른 후, 열교환기로부터 고체 수축제를 함유하는 용기 (224 및 226)과 유체 소통되는 밸브 메카니즘 (222)로 흐른다. 별법으로, 열교환기 (208)은 단순히 주변 열 손실에 의해 적당한 냉각이 제공되는 특정 길이의 관일 수 있다.

라인 (228) 중의 산소-함유 기체, 예컨대 공기는 분배기 (230)으로 흐르고, 분배기 (230)은 스트림의 일부를 라인 (232)을 통해 밸브 메카니즘 (222)로 보내어 탈착 기체로서 사용한다. 밸브 메카니즘의 운전 및 용기 (224 및 226)으로 들어가고 나오는 흐름은 도 3과 연결하여 기술한 것과 유사하며 여기에서 반복하지 않는다. 2개의 유출물 스트림은, 황 함량이 감소된 탄화수소 공급 스트림은 라인 (234)를 통해, 탈착된 황을 함유하는 산소-함유 기체 스트림은 라인 (235)를 통해 밸브 메카니즘 (222)을 떠난다.

라인 (234) 중의 탈황된 탄화수소 공급물은 라인 (247)로부터의 물과 혼합되고, 고온의 개질물과의 열교환을 위해 열교환기 (236)으로 흐른다. 이어서, 가열된 공급물은 라인 (238)을 통해 혼합기 (240)으로 흐른다. 혼합기 (240)은 라인 (242)로부터 분배기 (244)를 통하여 개질에 사용하기 위한 물을 수용하고, 라인 (228)로부터 분배기 (230)을 통해 공기를 수용한다. 분배기 (244)는 또한 가수분해에 사용하기 위한 물을 라인 (210)으로 보낸다.

혼합기 (240)으로부터의 유출물은 라인 (246)을 통해 예열기 (248)로 흐른다. 예열기 (248)은 연소기, 및 연소 열을 개질될 공급물과 공기와 물(증기)의 혼합물로 전달하기 위한 간접적 열교환기를 포함한다. 수축제를 탈착시키는데 사용되는 산소-함유 기체가 라인 (235)를 통해 연소기 구획으로 제공되고, 연료는 라인 (250)을 통해 연소기 구획으로 공급된다. 연료는 라인 (206)으로부터의 탄화수소 공급물의 일부일 수 있다. 연소 배출물은 라인 (252)를 통해 배출된다.

가열된 혼합물은 라인 (254)를 통해 예열기 (248)을 떠나 자열 개질기 (256)으로 들어가 수소-함유 기체를 생성한다. 개질물은 라인 (258)을 통해 개질기 (256)을 빠져나가고, 그 후에 열교환기 (236)으로 들어간 후 라인 (260)을 통해 빠져나간다. 라인 (260) 중의 개질물은 일산화탄소 함량을 감소시키기 위한 추가의 장치 공정, 예컨대 물 기체 전환 및 선택적 산화 및 막, 압력 변동 흡수와 같은 정제, 또는 벤필드(Benfield) 공정과 같은 이산화탄소를 제거하기 위한 화학 공정에 적용될 수 있다.

도 4는 가수분해 후에 수축이 있는 것을 나타내나, 가수분해 및 황화수소를 제거하기 위한 수축 단계는 유기황 화합물 수축 후에 올 수 있음을 알아야 한다. 제거되어야 할 잔류 황 화합물은 황화수소이고, 황화수소는 본질적으로 단지 반응기에서 전환된 황화카르보닐과 같은 정도의 양으로만 존재하므로, 탈황 장치의 경제성에 부정적 영향을 미치지 않는 수축제 선택의 폭이 넓다. 따라서, 수축제는 분자체와 같은 물리적 수축제로부터 산화아연 및 산화철과 같은 반응성 수축제까지의 범위일 수 있다.

반응성 수축제는 일반적으로 운전을 위해 예컨대 약 100°C 이상, 종종 약 125°C 내지 350°C의 더욱 높은 온도를 요한다. 이들 수축제는 산화아연, 산화철 및 산화구리, 예컨대 시네틱스 퍼라스텍 2030 또는 알루미늄 상의 니켈 중 하나 이상을 포함하며, 이들 모두는 황화수소에 대해 높은 용량을 갖는다. 상기한 더욱 높은 온도에 도달하기 위해서는 수소 발생기 또는 연료전지로부터의 유체를 이용하는 열교환이 편리할 수 있다.

도 5를 참조하면, 유기황 화합물을 제거하기 위해 이동 수축제 층을 이용하는 통합된 수소 발생기 및 연료전지를 도시하였다. 라인 (302)으로부터의 탄화수소 공급물은 단일체 고체 수축제를 함유하는 로터리 휠(rotary wheel) 흡착기 (310)으로 흐른다. 애노드 폐기체는 라인 (312)를 통해 휠의 재생 구획을 통해 역류 방향으로 흘러 탈착을 달성한다. 탈착 기체는 라인 (314)을 통해 연소기/열교환기 (318)로 흐르고, 거기에서 라인 (320)으로부터의 캐소드 폐기체와 함께 연소된다. 연소 유출물은 라인 (308)을 통해 배출된다.

연소기/열교환기는 흡착기 (310)로부터 라인 (316)을 통해 유기황 화합물이 제거된 탄화수소 공급물의 혼합물을 수용하고, 라인 (326)을 통해 물을 수용한다. 상기 혼합물은 연소 기체와의 간접적 열교환을 통해 가열되고 라인 (324)를 통해 개질기 (328)로 흐른다. 개질기에 들어가기 전에 공기가 라인 (306)을 통해 이 가열된 혼합물에 첨가된다.

개질기 (328)에서, 공급물로부터 수소가 발생하고, 수소-함유 개질기 유출물은 라인 (330)을 통해 물 기체 전환 반응기 (332)로 흐르고, 그로부터 라인 (334)를 통해 선택적 산화 장치 (336)으로 흐른다. 개질기 유출물의 냉각 및 물 기체 전환 반응을 위한 물이 라인 (331)을 통해 제공되고, 선택적 산화를 위한 공기가 라인 (338)을 통해 공급된다. 물 기체 전환 반응기에서는 물 및 일산화탄소가 물 기체 전환 조건하에서 촉매 상에서 반응하여 이산화탄소 및 수소를 생성한다. 선택적 산화 장치에서는 일산화탄소가 선택적 산화 조건에서 이산화탄소로 산화된다.

선택적 산화 장치로부터의 유출물은 라인 (340)을 통해 연료전지 (342)에 수소 공급물로서 흐른다. 라인 (322)로부터의 공기는 연료전지의 캐소드 공급물로서 사용된다. 캐소드 폐기체는 라인 (320)을 통해 배출되고, 애노드 폐기체는 라인 (312)를 통해 배출된다.

유리하게는, 탈황된 공급물은 약 100 ppbv 미만, 혼하게는 약 50 ppbv 미만, 바람직하게는 약 10 ppbv 미만의 황 화합물을 함유한다.

도 6에서는, 수작제 층의 재생으로부터의 탈착 기체가 라인 (402)를 통해, 애노드 폐기체 및 탈착된 황 화합물을 함유하는 스트림을 수소첨가탈황에 적합한 온도로 제공하기 위해 열교환기 (404)로 흐른다. 가열된 기체는 라인 (406)을 통해 황 화물 니켈 몰리브덴염과 같은 수소첨가탈황 촉매를 함유하는 수소첨가탈황 용기 (408)로 흐르며, 거기에서 황 화합물이 애노드 폐기체에 함유된 수소와 반응하여 황화수소를 생성한다. 수소첨가탈황으로부터의 유출물은 라인 (410)에 의해, 산화아연과 같은 황화수소용 수작제를 함유하는 수작 용기 (412)로 흐른다. 황화수소가 제거된 기체는 라인 (414)를 통해 촉매적 연소기 (418)로 흐른다. 나타낸 바와 같이, 촉매적 연소를 위한 공기는 라인 (416)으로부터 라인 (414)를 통해 제공된다. 촉매적 연소는 연소 유출물 및 열을 발생시킨다. 상기 논의한 바와 같이, 연소로부터의 열은 개질 반응을 위한 열을 제공하는데 사용될 수 있다. 그럼에도 불구하고, 연소 유출물은 여전히 승온될 수 있으므로 연소기 (418)로부터의 유출물은 라인 (420)을 통해 열교환기 (404)로 흐르고, 거기에서 탈착 기체를 가열하는데 사용될 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

하나 이상의 유기황 화합물을 함유하는 탄화수소 공급물을 개질(reforming)하여 수소, 이산화탄소 및 일산화탄소를 함유하는 개질물을 제공하고 개질물 중의 일산화탄소의 농도를 감소시킴으로써 하나 이상의 유기황 화합물을 함유하는 탄화수소 공급물로부터 수소를 발생시키는 연속적인 방법에 있어서,

- a) 공급물의 일부 이상을, 상기 하나 이상의 유기황 화합물을 가역적으로 수작시킬 수 있고 수작 및 탈착 모드 사이를 순환하도록 개조된 2개 이상의 층 중 하나인 고체 수작제 층과, 수작 조건하에서 상기 하나 이상의 유기황 화합물의 일부 이상이 수작되기에 충분한 시간 동안 접촉시켜 탄화수소 수작 유출물을 제공하고,
- b) 수작 유출물을 개질 조건하에서 증기의 존재하에 개질하여 수소-함유 스트림을 제공하고,
- c) 연료가 본질적으로 황 화합물을 갖지 않는 경우에 한하여 하나 이상의 연소 연료, 및 산소-함유 기체를 포함하는 재생 기체를, 탈착 조건하에서 상기 고체 수작제를 함유하는 하나 이상의 다른 층에 통과시킴으로써, 수작된 유기황 화합물을 제거하여 층을 재생하고 이 유기황 화합물을 상기 재생 기체내에 함유시켜 유기황-함유 퍼지를 제공하고, 유기황-함유 퍼지를 연소에 사용하여 공정 내부에 사용하기 위한 열을 제공하고 유기황 화합물을 이산화황으로 전환시키고,
- d) 단계 (a)의 층을 단계 (c)로 순환시키고, 단계 (c)의 층을 단계 (a)로 순환시키는 것을 포함하는 방법.

청구항 2.

제1항에 있어서, 재생 기체가 산소-함유 기체를 포함하는 방법.

청구항 3.

제1항에 있어서, 단계 (b)의 수소-함유 스트림을 연료전지에 공급하고, 애노드 폐기체를 연료전지로부터 빼내고, 재생 기체가 애노드 폐기체의 일부 이상을 포함하는 방법.

청구항 4.

제1항에 있어서, 재생 기체가 수증기를 또한 포함하는 방법.

청구항 5.

제4항에 있어서, 수착 및 탈착이 수 치환에 의한 것인 방법.

청구항 6.

제4항에 있어서, 수착제가 소수성 분자체를 포함하는 방법.

청구항 7.

제1항에 있어서, 수착제가 하나 이상의 전이금속으로 이온교환된 분자체를 포함하는 방법.

청구항 8.

제1항에 있어서, 유기황-함유 퍼지름, 연소 전에 추가로 황 제거하는 방법.

청구항 9.

제1항에 있어서, 추가의 황 제거가 유기황 화합물을 황화수소로 전환시키기 위한 수소첨가탈황, 및 황화수소를 수착시키기 위한 반응성 수착을 포함하는 방법.

청구항 10.

a) 증기를 위한 물의 공급장치와 유체 소통되는 개질기;

b) 산소-함유 기체 공급장치 및 연소 연료 공급장치와 유체 소통되고, 연소 연료를 산소-함유 기체와 함께 연소시켜 유출 물을 제공하고 수소 발생기 내부에 열을 제공하는 연소기;

c) 고체 수착제를 함유하는 2개 이상의 대역을 포함하며, 여기서, 하나의 대역은, 탄화수소 공급물이 이 대역을 통과하여 고체 수착제와 접촉하도록, 탄화수소 공급물 공급장치와 유체 소통되는 입구 및 개질용 탄화수소 공급물을 제공하기 위해 개질기와 유체 소통되는 출구를 가지며, 또 하나의 대역은, 재생 기체가 이 또 하나의 대역을 통과하여 고체 수착제와 접촉하도록, 산소-함유 기체 및 연소 연료 중 하나 이상을 포함하는 재생 기체 공급장치와 유체 소통되는 입구 및 연소기와 유체 소통되는 출구를 가지며, 상기 출구는 산소-함유 기체 및 연소 연료 중 하나 이상을 제공하기 위해 연소기와 유체 소통되며, 상기 대역들은 고체 수착제가 탄화수소 공급물과의 접촉 및 재생 기체와의 접촉 사이를 순환할 수 있게 하는 관계인,

하나 이상의 유기황 화합물을 또한 함유하는 탄화수소 공급물로부터 수소를 생성하기 위한 수소 발생기.

청구항 11.

제10항의 수소 장치를 포함하고, 추가로

a) 수소 및 일산화탄소 유출물을 수용하고 수소 생성물 기체를 생성하기 위해 개질기와 유체 소통되는 일산화탄소 제거 대역; 및

b) 애노드측이 수소 생성물 기체를 수용하기 위해 일산화탄소 제거 대역과 유체 소통되고, 캐소드측이 산소-함유 기체의 공급장치와 유체 소통되며, 애노드 폐기체 구멍(port) 및 캐소드 폐기체 구멍을 갖는 연료전지를 포함하며,

c) 이 때, 애노드 폐기체 구멍 및 캐소드 폐기체 구멍 중 하나 이상이 재생 기체의 공급장치인 수소 발생기.

청구항 12.

제11항에 있어서, 애노드 폐기체 구멍이 재생 기체의 공급장치인 수소 발생기.

청구항 13.

a) 기체 스트림 입구 및 이격된 기체 스트림 출구를 가지며, 상기 입구로부터 상기 출구로 흐르는 기체 스트림이 촉매층을 통과하도록 위치하는 촉매층을 함유하며, 상기 촉매는 약 100°C 미만의 온도에서 X가 산소 또는 황일 수 있는 CXS와 수증기의 반응을 촉진시킬 수 있는 가수분해 촉매를 포함하는 제1 반응기, 및

b) 제1 반응기의 기체 스트림 출구와 유체 소통되는 기체 스트림 입구, 및 기체 스트림 출구를 가지며, 상기 입구로부터 상기 출구로 흐르는 기체 스트림이 고체 수착제 층을 통과하도록 위치하는 고체 수착제 층을 함유하며, 상기 고체 수착제는 50°C의 온도에서, 50 ppmv의 물을 함유하는 메탄 스트림으로부터 황화디메틸을 수착할 수 있는 것인 제2 용기를 포함하는,

탄화수소-함유 기체 스트림으로부터, X가 산소 또는 황일 수 있는 CXS를 포함하는 황 화합물을 제거하기 위한 장치.

청구항 14.

a) 기체 스트림 입구 및 기체 스트림 출구를 가지며, 상기 입구로부터 상기 출구로 흐르는 기체 스트림이 고체 수착제 층을 통과하도록 위치하는 고체 수착제 층을 함유하며, 상기 고체 수착제는 50°C의 온도에서, 50 ppmv의 물을 함유하는 메탄 스트림으로부터 황화디메틸을 수착할 수 있는 것인 제1 용기,

b) 제1 용기의 기체 스트림 출구와 유체 소통되는, 수증기를 기체 스트림에 도입하기 위한 수단,

c) 물을 기체 스트림에 도입하기 위한 수단과 유체 소통되는 기체 스트림 입구, 및 이격된 기체 스트림 출구를 가지며, 상기 입구로부터 상기 출구로 흐르는 기체 스트림이 촉매층을 통과하도록 위치하는 촉매층을 함유하며, 상기 촉매는 약 100°C 미만의 온도에서 X가 산소 또는 황일 수 있는 CXS와 수증기의 반응을 촉진시킬 수 있는 가수분해 촉매를 포함하는 제2 용기, 및

d) 제2 용기의 출구와 유체 소통되는 기체 스트림 입구, 및 이격된 기체 스트림 출구를 가지며, 상기 입구로부터 상기 출구로 흐르는 기체 스트림이 황화수소를 위한 고체 수착제 층을 통과하도록 위치하는, 황화수소를 위한 고체 수착제 층을 함유하는 제3 용기를 포함하는,

탄화수소-함유 기체 스트림으로부터, X가 산소 또는 황일 수 있는 CXS를 포함하는 황 화합물을 제거하기 위한 장치.

청구항 15.

a) X가 산소 또는 황일 수 있는 CXS 몰 당 약 5 내지 100 몰의 물을 함유하는 탄화수소-함유 기체를 제공하고,

b) 상기 스트림을 약 25°C 내지 100°C의 온도를 포함하는 가수분해 조건하에서, 약 70% 이상의 CXS가 황화수소 및 이산화탄소로 가수분해되고 CXS 함량이 감소된 탄화수소-함유 스트림이 생성되기에 충분한 시간 동안 가수분해 촉매와 접촉시키고,

c) CXS 함량이 감소된 스트림을, 약 50°C 미만의 온도를 포함하는 수착 조건하에서 CXS 함량이 감소된 스트림 중에 함유된 전체 황 화합물의 약 70 몰% 이상이 수착되기에 충분한 시간 동안, 물에 견딜 수 있고 유기황 화합물 및 황화수소를 수착시킬 수 있는 고체 수착제와 접촉시키는 것을 포함하는,

유기황 화합물 및 X가 산소 또는 황일 수 있는 CXS를 함유하는 탄화수소-함유 기체 스트림으로부터, 유기황 화합물 및 CXS를 포함한 황 화합물을 제거하는 방법.

청구항 16.

제15항에 있어서, 가수분해 촉매가 표면적이 약 100 m²/g (B.E.T.) 이상인 알루미늄, 티타니아 및 지르코니아 중 하나 이상을 포함하는 방법.

청구항 17.

제15항에 있어서, 수착제가 하나 이상의 전이금속으로 이온교환된 분자체를 포함하는 방법.

청구항 18.

a) 스트림을, 약 50°C 미만의 온도를 포함하는 수착 조건하에서 유기황 화합물의 약 70 몰% 이상 및 CXS의 약 50% 미만이 제거되기에 충분한 시간 동안, 물에 견딜 수 있고 유기황 화합물을 수착시킬 수 있는 고체 수착제와 접촉시켜 CXS-함유 유출물을 제공하고,

b) CXS-함유 스트림에 물을 가하여 CXS 몰 당 약 5 내지 100 몰의 물을 제공하고,

c) 수 함유 스트림을 약 25°C 내지 200°C의 온도를 포함하는 가수분해 조건하에서, CXS의 약 70% 이상이 황화수소 및 이산화탄소로 가수분해되고 CXS 함량이 감소된 황화수소-함유 스트림이 생성되기에 충분한 시간 동안 가수분해 촉매와 접촉시키고,

d) CXS 함량이 감소된 스트림을, 수착 조건하에서 황화수소의 약 70% 이상이 수착되기에 충분한 시간 동안, 황화수소를 수착시킬 수 있는 고체 수착제와 접촉시키는 것을 포함하는,

유기황 화합물 및 CXS를 함유하는 탄화수소-함유 기체 스트림으로부터, 유기황 화합물 및 CXS를 포함한 황 화합물을 제거하는 방법.

청구항 19.

제18항에 있어서, 유기황 화합물을 제거하기 위한 수착제가 하나 이상의 전이금속으로 이온교환된 분자체를 포함하는 방법.

청구항 20.

제18항에 있어서, 황화수소 수착제가 히드록시탄산아연, 산화아연, 산화철, 히드록시탄산철 및 산화구리 또는 알루미늄상의 니켈 중 하나 이상을 포함하는 방법.

요약

본 발명은 탄화수소 공급물로부터 유기황 화합물을 제거하는, 탄화수소 공급물로부터 수소를 발생시키는 장치 및 방법이 제공된다. 상기 장치 및 방법은 전기를 생성하기 위한 연료전지용 수소를 생성하기 위한 주거 용도를 목적으로 하는 수소 발생기를 비롯한 소규모 수소 발생기로서 특히 유리하다. 상기 방법 및 장치에서는 공급물을 고체 수착제와 접촉시켜 유기황 화합물을 제거한다.

대표도

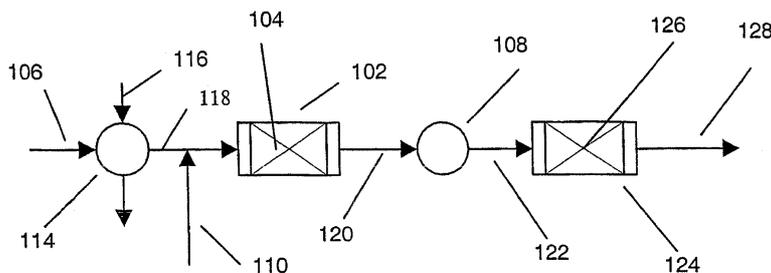
도 5

색인어

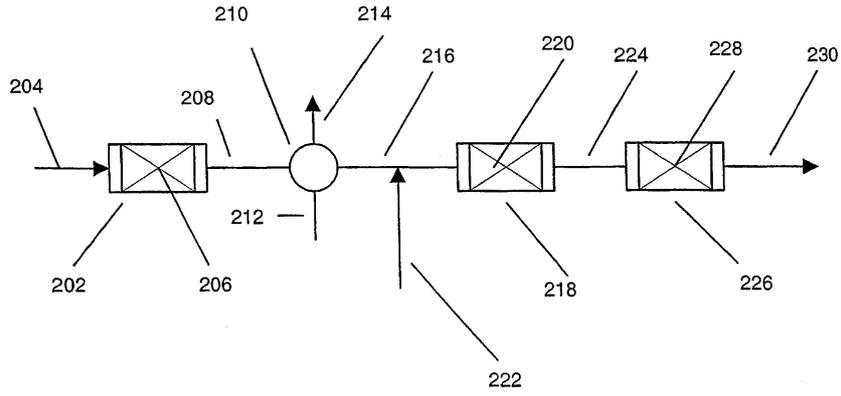
수소 발생기, 수착제, 가수분해, 수소첨가탈황

도면

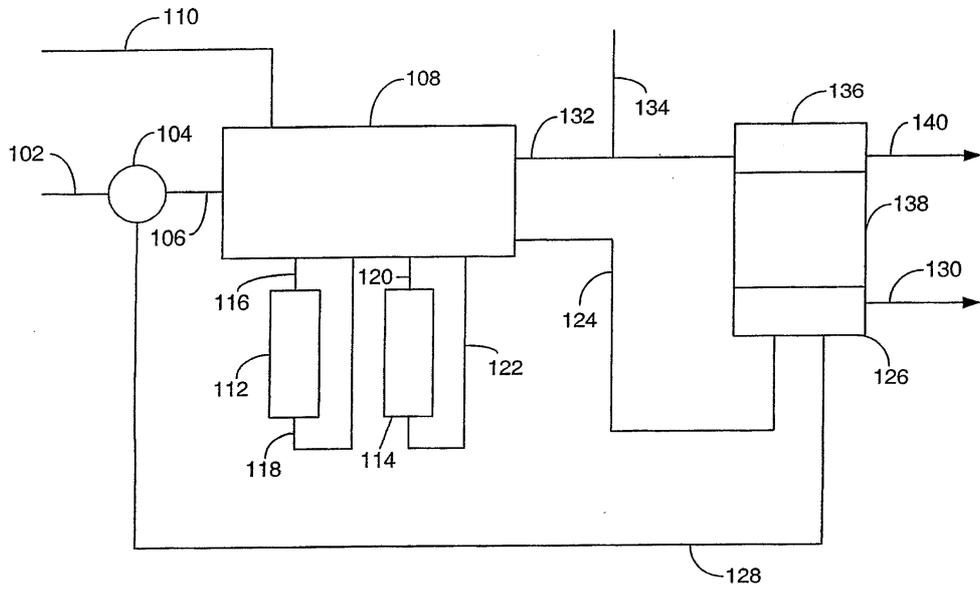
도면1



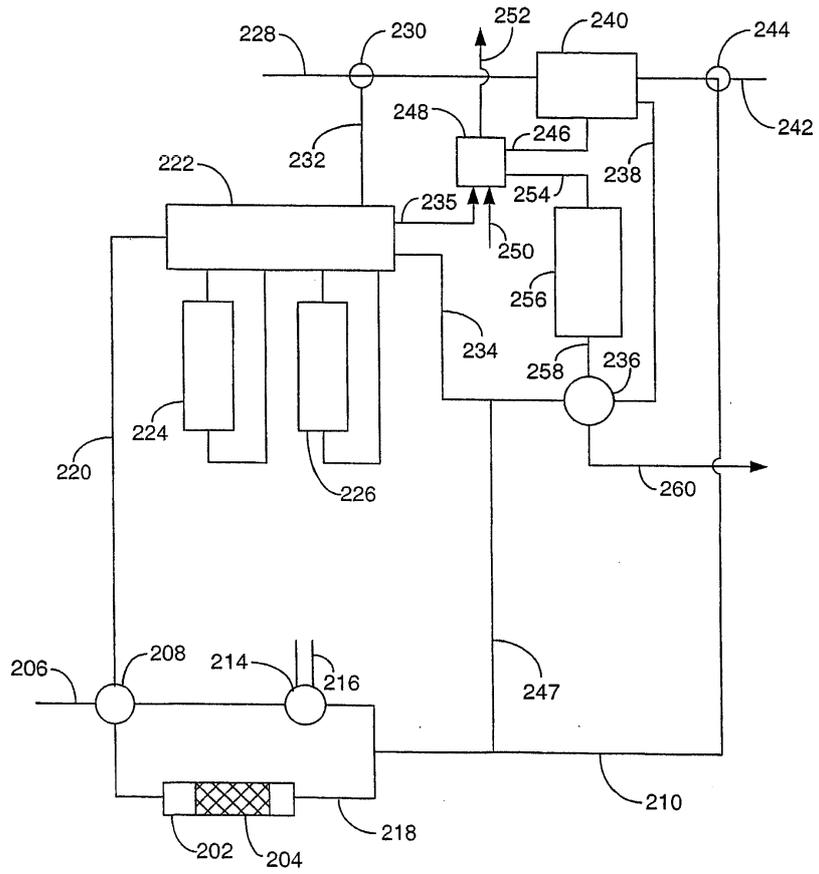
도면2



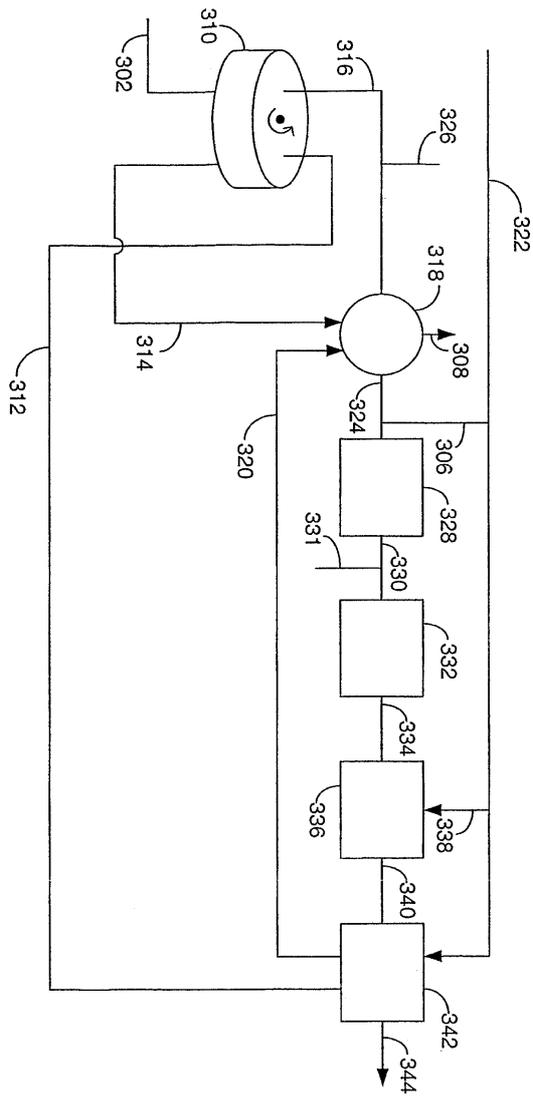
도면3



도면4



도면5



도면6

