

연료전지용 부취제 흡착제 개발

박달영, 오상승, 홍성철, 조영아, 김재동, 최정환, 전기원**
한국가스공사 연구개발원, *한국화학연구원

Development of adsorbents for the removal of the gas odorants on fuel cell for fuel cell

Dal Ryung Park, Sang Seung Oh, Sung Chul Hong, Young Ah Cho, Jae Dong Kim, Jung Whan Choi,

Ki Won Jeon

R&D Center Korea Gas Corporation, Korea Research Institute of Chemical Technology

1. 서론

현재까지 우리나라에서 전력생산을 위한 발전은 석유, 석탄 및 천연가스등의 화석연료를 연료로 하는 화력발전과 방사성 동위원소를 에너지원으로 하는 원자력 발전이 거의 대부분을 차지하고 있다. 하지만 화석연료의 경우 가체연수의 한계 및 이산화탄소, 질소산화물등의 지구온난화 및 환경오염물질을 배출한다는 단점을 가지고 있으며, 원자력발전의 경우 핵연료에 의한 방사선 오염의 위험때문에 발전소 건설을 위한 부지선정의 어려움, 폐기물처리의 어려움등을 겪고 있어 선진외국에서는 원자력 발전 비율을 동결시키거나 자연감소 시키려고 하는 실정에 있다. 따라서 이러한 기존 발전시스템의 문제점을 해결하기 위하여 보다 효율이 높고 환경친화적인 발전시스템의 개발이 필요하게 되었다. 이러한 목적에 가장 잘 부합하는 발전시스템의 하나로 최근 부각되고 있는 것이 연료전지이다. 연료전지는 물을 전기분해하는 원리를 역으로 이용하는 것으로 수소와 산소로 전기화학적 반응으로부터 전기를 생산하는 발전시스템이

다. 이때 필요한 수소는 일반적으로 천연가스, 메탄올, 가솔린 등을 개질하여 만들게 되며, 산소공급원으로는 공기를 이용하게 된다. 연료전지의 배출물은 수소와 산소가 반응하여 생성된 물만 배출되므로 환경오염의 위험이 거의 없는 시스템이라고 할 수 있으며, 또한 시스템 내부에서 발생된 열을 회수하여 온수 또는 난방열원으로 이용할 수 있으므로 에너지 효율면에서도 뛰어난 시스템이라 할 수 있다.

이러한 연료전지 시스템에서는 일반적으로 천연가스를 개질하여 수소를 생산하고 이를 연료전지용 원료로 사용하게 되는데, 일반에 공급되는 천연가스에는 천연가스가 누출될 경우 냄새로 누출을 즉시 확인할 수 있게 하기 위하여 냄새나는 성분인 부취제가 포함되어있다. 우리나라에서 도시가스나 발전소에 공급되는 천연가스에는 TBM(Tertiary Butyl Mercaptan)과 THT(Tetra-hydro-thiophene)가 부취제로서 각각 30:70%의 비율로 포함되어 있다. 이들 부취제 성분은 두종류 모두 황을 포함하고 있는 화합물로 천연가스에서 수소를 제조하는 개질기 내의 촉매에 촉매독으로 작용하여 촉매의 내구성을 저하시키며, 또

한 전기를 생산하는 연료전지 스택에도 악영향을 미치게 된다. 특히 근래 각광을 받고 있는 고분자형 연료전지의 경우 스택내에 미량의 황성분이 주입되더라도 스택성능에 매우 큰 악영향을 미치는 것으로 알려져 있기 때문에 황성분의 농도를 수 ppb 수준 이하로 관리해야 한다. 따라서 이러한 연료전지 시스템의 원료로 천연가스를 사용하기 위해서는 천연가스내에 포함되어 있는 부취제를 미리 제거해야 한다. 기존에 많이 알려져 있는 황성분의 제거 방법에는 HDS(Hydrogen Desulfurization) 방법이 있다⁽¹⁾. 이 방법은 탈황 성능은 뛰어나나 화학반응을 통해 황성분을 분리한 후 이를 흡착분리해야 하기 때문에 시스템이 복잡하고, 사이즈가 크며, 적정온도로 가열을 해야 하는 단점을 가지고 있기 때문에 대형 시스템에는 적용가능하나 가정용 규모의 소형 시스템에는 적용이 곤란하다. 따라서 본 연구에서는 상온에서 흡착을 통해 황성분을 분리제거할 수 있는 탈황흡착제⁽²⁾를 개발하고자 하였다.

흡착제 선정에 있어서, 흡착제 단위질량당 흡착량이 크기 위해서는 다공성 물질의 흡착제가 유리하며, 황성분의 선택적 흡착을 위해서는 황성분과 친화력을 가진 물질이 포함되어 있는 경우가 유리할 것으로 판단되었다.

따라서 본 연구에서는 다공성 흡착제로 알려진 제올라이트와 활성탄을 담체로 하여 황성분과 친화력이 있다고 판단되는 여러 가지 물질을 포함하는 황흡착제를 제조하여 탈황 성능을 알아보았다.

2. 실험

2.1. 시료

본 연구에서 선정한 황흡착제는 다공성 흡착제인 제올라이트 및 활성탄을 base로 하였다.

제올라이트계 흡착제로는 베타제올라이트를 암모니아로 이온교환한 NH_4 beta zeolite, 이중 일부를 철이온과 이온교환한

$1\% \text{Fe-NH}_4$ beta zeolite를 제조하였으며, 제올라이트와 활성탄을 혼합한 ZeoCarbon은 상용제품을 입수하여 사용하였다. 또한 활성탄에 황과 친화력이 있는 물질을 첨착시킨 첨착활성탄도 상용제품으로 입수하여 사용하였으며, 이밖에 HDS Co-Mo, Cu-Mo-Al 등의 흡착제를 선정하여 성능실험을 실시 하였다.

직접 제조한 $1\% \text{Fe-NH}_4$ beta zeolite의 제조방법은 다음과 같다.

상용제품인 H_2 beta zeolite를 $\text{NH}_4\text{OH}+\text{H}_2\text{O}$ 수용액과 혼합후 반응시켜 NH_4 beta zeolite를 제조한후 NH_4 beta zeolite 10g과 바인더로 사용되는 Bentonite 3.08g 및 PVA(Poly Vinyl Alcohol)+ H_2O 12.88g을 혼합한 후 extrusion 하여 긴 국수형태로 뽑아 25°C 에서 24시간동안 건조한다. 이것을 적당한 길이로 잘라 펠렛형태로 만든 후 600°C 에서 3시간동안 소결한다. 이렇게 제조된 펠렛형태의 NH_4 beta zeolite 9.9g과 FeCl_3 0.23g을 물을 용매로 하여 혼합한 후 80°C 에서 24시간동안 교반하여 Fe 이온으로 이온교환한다. 이온교환된 시료를 세척한 후 500°C 에서 소결하므로써 최종시료인 $1\% \text{Fe-NH}_4$ beta zeolite를 제조하게 된다.

2.2. 실험장치

우선 흡착제로서의 기본 특성인 비표면적을 측정하기 위하여 각각의 흡착제를 BET 비표면적 측정장치를 이용하여 비표면적을 측정하였다. 또한 흡착제 단위질량당 평형흡착량을 측정하기 위하여 극미량의 무게변화도 측정할 수 있는 Cahn Balance를 사용하였다. 각 흡착제를 저울에 연결된 백금선에 걸어 반응기내에 위치하게 한 후 450°C 질소 분위기에서 세공내 이물질 제거를 위한 탈착을 실시하였다. 무게변화감소가 없을 때까지 탈착한 후 상온(25°C)에서 TBM, THT 및 천연가스를 각각 반응기내로 흘려주면서 더 이상 무게가 증가하지 않는 시점까지 흡착시켜 흡착제 단위질량당 흡착량을 계산하였다. 한편 실제조건에 근

접하게 성능실험을 하기 위하여 반응기 내에 흡착제를 넣은 후 상온하에서 4ℓ/min 유량의 천연가스를 흘려주면서 반응기 후단

친화력 또한 흡착제로서의 중요한 인자가 된다. 따라서 실제 우리가 원하는 부취제 성분을 얼마나 효과적으로 흡착할 수 있는

흡착제 피흡착물질	1%Fe-NH ₄ beta zeolite	첨착활성탄	NH ₄ beta zeolite	HDS Co-Mo	Cu-Mo-Al
TBM(1000ppm)	13.09	37.13	19.09	9.94	11.23
THT(1000ppm)	15.91	40.81	17.13	9.94	4.30
천연가스	6.81	22.01	7.15	1.72	1.63

표 1 각 흡착제의 평형흡착량 (단위 : %)

으로 나오는 가스를 채집하여 성분분석을 실시하였다. 이때 사용한 흡착제는 Fe-NH₄ beta zeolite, 첨착활성탄 및 일본 도쿄가스에서 사용중인 미지의 황흡착제등 세가지를 선정하여 실험하였다.

지는 실제 흡착실험을 통해서 알 수 있을 것이다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 비표면적 측정결과

BET 비표면적 측정장치를 이용하여 측정한 각 흡착제의 비표면적을 아래 표 1에 나타내었다.

3.2. 평형흡착량 측정결과

각 흡착제의 단위질량당 흡착량 즉, 평형흡착량을 측정하여 표 2에 그 결과를 정리하였다.

표 2를 보면 비표면적이 가장 큰 활성탄의 평형흡착량이 가장 큼을 알 수 있으며, 그 다음으로 NH₄ beta, 1%Fe-NH₄ beta zeolite 순임을 알 수 있다. TBM과 THT는 분자량이 비슷하기 때문에 피흡착제에 따른 평형흡착량도 각 흡착제 별로 비슷하

표 2 비표면적 측정결과 (단위 : m²/g)

1%Fe-N H ₄ beta	첨착활성탄	Zeo Carbon	NH ₄ beta zeolite	HDS Co-Mo	Cu-Mo -Al
422.36	919.38	502.30	436.11	248.63	79.58

측정결과를 보면 일반적으로 알려진 바와 같이 활성탄의 비표면적이 919m²/g로 가장 크고, 제올라이트계열은 400 ~ 500m²/g정도의 비표면적을 가지고 있음을 알 수 있으며, 그외의 흡착제들은 상대적으로 작은 비표면적을 가지고 있음을 알 수 있다.

비표면적이 크다는 점은 피흡착물질을 흡착할 수 있는 공간이 많다는 뜻이므로 흡착제로서 기본적으로는 장점이라고 할 수 있으나 어떤 특정 물질을 선택적으로 흡착 분리하기 위해서는 그 물질과의 화학적인

계 나타나는데 천연가스의 경우 메탄(CH₄)가 주성분으로 TBM이나 THT보다 분자량이 작기 때문에 같은 수의 분자가 흡착되더라도 TBM이나 THT를 흡착한 경우에 비해 평형흡착량이 작게 나타남을 알 수 있다.

한편 본 실험결과를 보면 평형흡착량 면에서는 첨착활성탄이 가장 좋을 것으로 생각되나, 천연가스처럼 여러 가지 탄화수소가 주성분이고 부취제 성분은 미량 혼합된 경우에 있어 부취제 성분만 선택적으로 흡

착할 수 있는지에 대해서는 평형흡착량 측정결과만을 가지고 판단하기는 어렵다.

3.3. 흡착제 실증실험

각 흡착제에 일정유량의 천연가스를 흘려보낼 경우 얼마나 긴 시간 동안 부취제를 선택적으로 제거 할 수 있는지에 대하여 실험하였다. 흡착제로는 탈황성능이 양호할 것으로 판단되는 1%Fe-NH₄ beta zeolite, 침착활성탄을 선정하여 성능을 비교하였다.

1%Fe-NH₄ beta zeolite의 경우 시료를 반응기에 약 80g 넣은 후 실제조건과 같이 천연가스를 4 l/min의 유량으로 흘려주면서 반응기 후단으로 나오는 가스를 포집하여 성분을 분석하였으며 분석결과를 그림 1에 나타내었다.

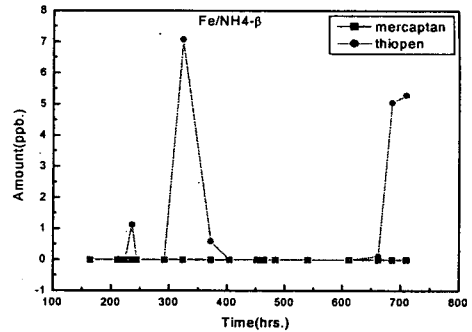


Fig.1. 1%Fe-NH₄ beta zeolite 실증실험 (반응기 후단 가스 성분 분석결과)

그림 1을 보면 약 350시간후에 7ppb 정도의 THT 성분이 한번 검출되었다가 이후 700시간 까지는 검출되지 않았으며 약 700시간 경과시에 5.5ppb 정도의 THT가 검출되었다. 7ppb 정도의 농도는 연료전지에서 허용 가능한 농도로 판단되며, TBM은 700시간이 경과할 때까지 검출되지 않았다. 이러한 실험결과를 볼 때 1%Fe-NH₄ beta zeolite 80g으로 최소 700시간정도까지는 부취제 제거 성능이 양호함을 알 수 있으며, 흡착제 1g당으로 단순 환산해 볼 때 8.75hr/g 정도의 내구성이 있다고 판단할 수 있다. 침착활성탄의 경우에는 반응기에 시료를 40g 넣은 후 천연가스를 4 l/min의 유량으로 흘려주면서 반응기 후단으로 나오는 가스를 포집하여 성분을 분석하였으며 분석결과를 Fig.2.에 나타내었다.

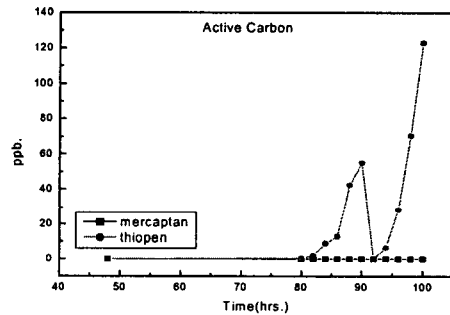


Fig.2. 침착활성탄 실증실험(반응기 후단 가스 성분 분석결과)

침착활성탄 흡착제의 경우 그림에서 보는 바와 같이 80시간 정도 경과시 THT이 검출되기 시작하여 100시간 경과시에는 약 120ppb 정도의 THT가 검출되었다. 이를 단위질량당으로 환산하면 2hr/g 정도의 내구성이 있으며 이 값은 1%Fe-NH₄ beta zeolite의 경우에 비해 약 1/4정도임을 알 수 있다.

이러한 결과를 보면 침착활성탄은 평형

흡착량은 가장 크지만 부취제 성분만을 선택적으로 흡착하지 못하고 천연가스내에 포함되어있는 여러 탄화수소 성분을 동시에 흡착하기 때문에 상대적으로 빠른 시간내에 세공이 포화되고 포화된 후에는 더 이상 부취제를 흡착하지 못하는 것으로 판단된다.

반면에 1%Fe-NH₄ beta zeolite의 경우에는 부취제를 포함한 탄화수소등의 천연가스 성분이 모두 흡착되어 포화되더라도 탄화수소에 비해 상대적으로 흡착제와 친화력이 강한 부취제 성분이 세공내에 이미 흡착되어 있는 탄화수소 대신 흡착되는 것으로 판단된다. 즉, 탄화수소 성분 흡착으로 세공이 포화되더라도 흡착된 탄화수소가 탈착되고 그자리에 부취제 성분이 흡착되므로, 부취제 성분으로 세공이 포화될 때까지 지속적으로 부취제에 대한 흡착분리 성능이 유지된다고 판단된다.

4. 결 론

천연가스를 연료전지의 원료로 사용하기 위하여 촉매 피독물질인 부취제성분을 제거하기 위한 황흡착제를 제조 또는 입수하여 성능을 알아보았다.

초기 선정된 흡착제로는 1%Fe-NH₄ beta zeolite, 침착활성탄, ZeoCarbon, NH₄ beta zeolite, HDS Co-Mo, Cu-Mo-Al 등이 있으며, 비표면적 측정 및 평형흡착량 측정 실험을 통하여 1%Fe-NH₄ beta zeolite, 침착활성탄이 황흡착제로서 가장 가능성이 있다고 판단하여 실제와 같은 조건하에서 실증실험을 실시하였다.

실험결과 침착활성탄은 2hr/g 정도의 내구시간을 가지고, 1%Fe-NH₄ beta zeolite의 경우에는 8.75hr/g 정도의 내구시간을 가지는 것으로 나타났다. 이 결과를 보면 침착활성탄의 경우 평형흡착량은 크지만 부취제 성분에 대한 선택성이 적은 것으로 판단되며, 반면에 1%Fe-NH₄ beta zeolite의 경우에는 비표면적 및 평형흡착량은 침착활성탄에 비해 작지만 부취제 성분에 대한 선택성이 크기 때문인 것으로 사료된다.

결론적으로 천연가스내에 포함되어 있는

부취제를 흡착분리하기 위해서는 1%Fe-NH₄ beta zeolite가 가장 적합한 것으로 판단된다.

5. 참고논문

[1] Masuda, M., Okada, O., Tabata, T., Hirai, Y., Fujita, H., "Method of Desulfurization of hydrocarbon", US Patent 6,042,798 (2000).

[2] Wakita, H., Tachibana, Yuko, Hosaka, M., "Removal of dimethyl sulfide and *t*-butylmercaptan from city gas by adsorption on zeolites", Microporous and Mesoporous Materials 46 237 (2001),