

# 연료전지용 탈황제 및 탈황장치 개발

성준식, 주광탁, 전선우  
(주)삼천리

## Development of Desulfurizing agent and Desulfurization Device for Fuel Cell

June-Sik Sung, Kwang-Tag Joo, Sun-Woo Jun  
Samchully Co., Ltd.

### 1. 서 론

가정용 연료전지는 원료가스로부터 연료전지의 연료가 되는 수소를 제조하기 위해서 연료처리장치를 필요로 한다. 그렇지만, 원료가스 중에 포함되어 있는 유황성분은 연료처리장치로 사용되는 촉매를 열화시키기 때문에 미리 제거할 필요가 있다. 특히 기상 연료의 개질을 이용한 연료전지의 경우, 탄화수소 연료에 포함된 황화합물과 경고취로 추가된 황성분들은 개질촉매나 수성 가스전환 촉매의 활성을 저하시키고 연료전지의 전극특성을 저하시키는 문제점이 있다. 이미 실용화되고 있는 산업용 고순도 수소제조장치나 인산형 연료전지 등 비교적 규모가 큰 장치에서는 수침 탈황방식을 채용하는 경우를 많이 볼 수 있다. 그러나, 이 방식은 신속한 기동(Start up)이나 간단한 운전조작을 필요로 하는 가정용분산형 연료전지 열병합에는 부적합하다고 판단되고 있어, 취급이 용이한 상온 탈황방식의 적용이 요구되고 있다. 종래의 상온 탈황제로는 활성탄과 제올라이트가 시판되고 있고, 일본과 미국을 중심으로 제올라이트 계열의 탈황장치가 개발되었다. 그러나 국외 개발 제품은 부취제 종류가 국가별로 상이하고, 원재료 수급과 고가의 가격으로 인해 국내에 적용하기에는 많은 어려움이 있는 실정이다. 저렴한 가격과 수급의 용이성을 바탕으로 활성탄을 이용한 탈황장치의 개발이 필요한 시점이다. 이에 본 연구에서는 유황성분가스에 대한 흡착용량이 큰 상온 흡착제를 개발하고, 상온 흡착방식의 탈황장치를 설계/제작하여 연료가스를 사용하는 장치 시스템(연료전지 등)에 적용하고자 한다.

### 2. 이 론

#### 2.1 탈황방식비교

##### 2.1.1 수침탈황

300℃~400℃으로 원료가스 중의 유황성분과 개질가스의 일부를 리사이클하

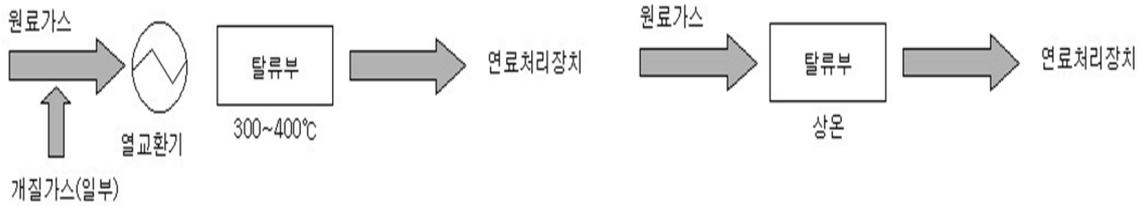


그림 1. 수침탈황 방식

그림 2. 상온탈황 방식

는 것에 의해 얻은 수소를 반응시켜 황화수소로 해서 이것을 산화아연으로 흡착 제거하는 방식이다.(그림 1.)

### 2.1.2 상온탈황방식

상온의 탈황제에 유황 성분을 흡착 제거시키는 방식이다. (특별한 장치 · 제어를 필요로 하지 않는 지극히 간단하고 쉬운 방식)(그림 2.)

### 2.2 흡착제의 종류 (제올라이트, 활성탄)

활성탄은 다양한 세공구조를 가진 탄소로서 오래전부터 대표적인 흡착제로 사용되어 왔다. 현재 활성탄의 용도는 산업용으로는 폐가스 처리 및 휘발성 용제 회수, 수처리 분야에서는 독성유기물 제거, 그리고 최근에는 정수장의 고도정수 처리용으로도 사용되고 있어, 그 사용용도 및 사용량이 점차 확대되고 있다. 제올라이트는 천연광물의 일종으로 특이한 흡착특성과 이온교환능 때문에 흡습제, 세제, 촉매제 등 응용범위가 넓다. 이처럼 각광을 받게된 이유는 순도가 높으면서 균일한 품질의 합성제품을 대량으로 얻을 수 있게 되었기 때문이다.

- 천연가스 내 황성분인 부취제를 제거하기 위한 흡착제
  - 활성탄 : 물리흡착 기준, 침착용이, 기공변화 다양한 재료,
  - 제올라이트 : 화학흡착 기준, 부취제 Size의 세공조절, 고가의 제품
- 다른 흡착제의 경우 복합재료 형태로 제조
  - 활성알루미나, 활성탄 섬유 외

### 2.3 탈황장치 현황

기존에는 공기정화용, H<sub>2</sub>S 제거용, 석유정제용(SO<sub>x</sub> 제거)으로 고온탈황을 위주하는 탈황장치가 개발 되었으나, 연료전지용 탈황장치는 일본과 미국의 연료전지 제조 선두기업이 저온탈황 기술을 이용하여 제올라이트 계열의 탈황제를 개발하여 사용하고 있다. 현재 Precommercial 단계의 탈황장치 수명은 24,000 kW(미국, PlugPower) 운전을 보장하고, 탈황제 전체를 교체하는 방식이 대부분이다. 연료전지용 탈황장치 개발은 초기 단계이지만, 향후 연료전지의 상용보급화 시점에는 BOP 와 더불어 발전가능성이 농후한 분야이다. 또한, 저가의 탈황제를 이용하고, 교체의 용이성과 교체시기를 사용자에게 알려주는 등 소비자에게 사용 편리한 Recycle형의 탈황장치 개발이 필요할 것으로 판단된다.

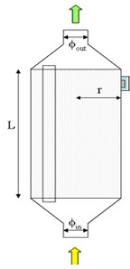


그림 3. 흡착탑설계

표 1. 탈황 흡착탑 세부사항

탈황성능	10 ppb 이하
가스 처리 능력	1 kW PEM, 10,000시간 사용
압력강하	10 mmH <sub>2</sub> O 이하
흡착제 교체시기	육안으로 흡착제 변색 확인 가능
흡착제 교체	흡착제 교체 가능한 형태
외형	홍보 및 전시 가능한 형태
기타	내부식성 소재, 내열성, 내충격성

### 3. 실험(결과 및 고찰)

#### 3.1 탈황장치 개발

##### 3.1.1 탈황장치 설계

개발하고자하는 흡착탑의 형태(그림 3) 및 탈황 흡착탑의 세부사항(표1)에 나타내었다. 탈황 처리를 요하는 기체가 흡착탑의 하부에서 유입되어 흡착탑에 충전된 흡착제를 통과하여 탈황이 이루어진 후 흡착탑의 상부로 처리된 기체가 나가게 되어 있다.

탈황 흡착탑 세부사항 중 압력강하 조건에 맞도록 탈황장치를 설계하였다. 관련 이론식과 실증실험 등을 통해 최종적으로 탈황장치를 설계하였다. 먼저 Ergun equation을 이용하여 계산한 결과(그림4), 가장 가혹한 경우인

$L = 30\text{cm}$ ,  $\varepsilon = 0.3$ ,  $D_p = 0.3\text{ cm}$  일 때, 차압이 2.929 mmH<sub>2</sub>O로, 본 개발에서 요구하는 10 mmH<sub>2</sub>O 이내의 조건을 만족함을 알 수 있었다.

그 다음에 Leva's correlation을 이용하여 압력강하를 계산해 보았다. 같은 조건인  $D_p = 0.3\text{ cm}$ ,  $\varepsilon = 0.3$ ,  $L = 30\text{ cm}$  ( $r = 3.18\text{ cm}$ )에 대하여 차압을 계산해보면,  $\Delta p = 6.795\text{ mmH}_2\text{O}$ 로 계산되어지며, 두 이론식 모두 본 개발에서 요구하는 10 mmH<sub>2</sub>O 이내의 조건을 만족함을 알 수 있었다.

이론식에 의해서 설계된 장치에 차압을 걸어 실증실험을 병행 실시하였다.

그림 6은 연료전지에서 연료로 사용되는 천연가스(LNG)의 부취제를 제거하기 위한 탈황장치를 아크릴(Arcyl)을 이용하여 모사장치를 제작한 것이다. 본 탈황 장치는 일반가정에 공급되고 있는 도시가스(LNG)를 대상으로 하여, 가스공급관

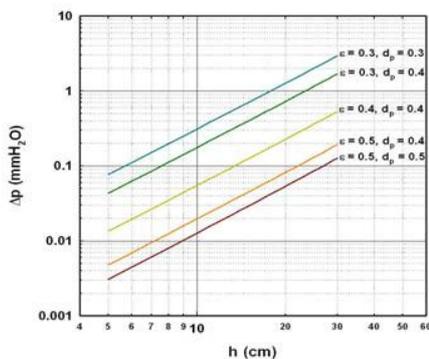


그림 4. 원형흡착탑 차압 (Ergua Eq.)

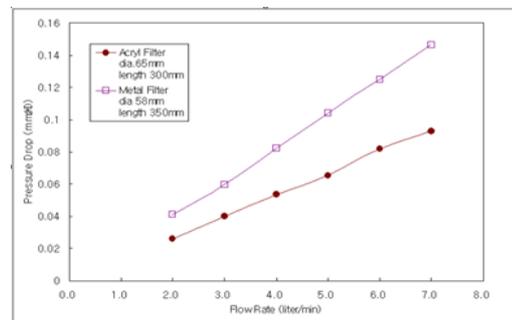


그림 5. 유량에 따른 압력강하

의 크기는 20A(3/4B)파이프를 선정하였다. 도시가스는 밸브에 의하여 ON-OFF 되도록 하였고, 유량계를 거쳐 필터시스템에서 부취제를 제거하도록 되었다. 또 공급된 가스(LNG)의 압력이 매우 낮기 때문에 필터시스템에서 가스의 압력손실이 높지 않아야 함으로 이를 감시할 수 있도록 필터의 전·후단에 압력차를 항상 표시할 수 있는 압력차 표시계(Dwyer Co. MS-121-LCD)를 설치하였다.

실험결과 압력손실은 유량 2.0 l/min일 때 0.026 mmH<sub>2</sub>O정도였고, 7.0 l/min일 때 0.093 mmH<sub>2</sub>O정도를 보였으며, 실제 본 장치의 공급유량인 5.0 l/min일 때 0.064 mmH<sub>2</sub>O정도를 나타내 유량이 증가함에 따라 비례적으로 증가하였지만, 매우 낮은 압력손실을 보였다. 한편 상용제품(금속)에서는 유량 2.0 l/min일 때 0.041 mmH<sub>2</sub>O정도였고, 7.0 l/min일 때 0.146 mmH<sub>2</sub>O정도를 보였으며, 실제 본 장치의 공급유량인 5.0 l/min일 때 0.104 mmH<sub>2</sub>O정도를 나타내 역시 유량증가에 따라 비례적인 경향을 보였고, 아크릴장치보다 압력손실이 증가하는 것으로 나타났다.(그림5) 그러나 상용제품도 본 개발에서 요구하는 10 mmH<sub>2</sub>O 이내의 조건을 만족함을 알 수 있었다.

이론식과 실증 실험을 통하여 흡착제가 충전될 body 부분은 직경 65mm, 높이 310mm로 선정하였다. 또 가스가 흡착제 충전부분에서 편류가 발생하거나, 벽면을 따라 유동하는 것을 방지하기 위하여 100mm간격으로 baffle을 설치하였다. 직경 25mm의 관을 통해 유입된 가스가 분산판으로 고르게 퍼지게 하기 위하여 높이 100mm의 확장관을 두었다. 부취제가 흡착된 후 정제된 가스가 연료개질기로 유출되기 전에 빠른 유출을 방지하기 위하여 cone형 축소관을 쓰지 않고, 원형관으로 되었다.

가스가 충전된 흡착제에 고르게 분산되어 흡착되기 위해서는 분산판이 매우 중요하다. 분산판은 유입된 가스의 압력손실을 최소로 하기 위하여 삼각 pitch 3mm에 orifice 직경 1.5mm, 총 264개를 뚫고, 윗방향으로 약간 휘게 하여 흡착제의 무게를 지탱하게 하였고, 가스의 유입을 용이하게 하였다. 또 가스가 흡착제 충전body의 중심부로 직접 유입된 것을 방지하기 위하여 분배판의 중심부의 5개 orifice를 뚫지 않았다.



그림 6. 압력강하 실험장치



그림 7. 외장형 탈황장치

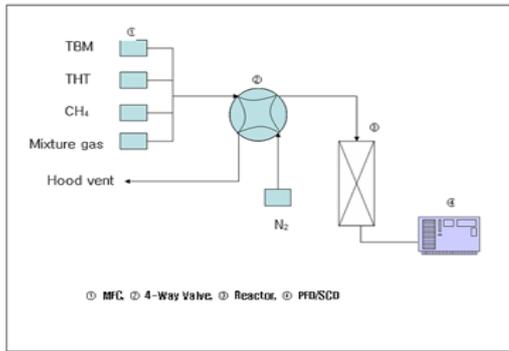


그림 8. 흡착실험장치(FPD/SCD)

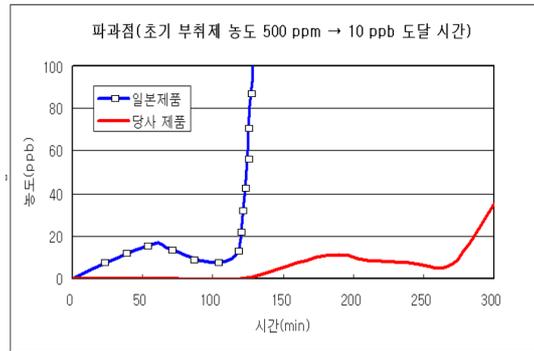


그림 9. 파과곡선 비교(일본/개발품)

최종 제작된 탈황장치와 외장형 사양일 때 사진을 그림 7에 나타내었다. 연료전지 형태에 따라 내장형(탈황장치만)과 외장형을 선택할 수 있도록 2가지 형태로 제작하였다.

### 3.2 탈황흡착제 성능분석

#### 3.2.1 실험조건

2가지 시료 (당사 개발품, 일본 제품)의 파과곡선을 구하고 흡착제의 흡착능을 계산하였다. 이때 파과점은 10 ppb로 계산하였으며, 흡착실험 조건은 흡착제 1 g 사용, 표준가스 유속 300 cc/min로 결정하였다.

#### 3.2.2 흡착탈황제 성능분석 방법(그림8)

- 표준시료 가스(LNG)의 부취제 농도 : 500 ppm
- 표준시료 가스 유속 : 300 cc/min
- 성능 분석 시간 : 5 시간
- 부취제 500 ppm 기준(THT 함유량 1,228.40 mg-THT/m<sup>3</sup>)
- 부취제 500 ppm 기준(TBM 함유량 : 526.4 mg-TBM/m<sup>3</sup> )
- 분석용 장비
  - FPD System(Agilent Technologies Co., 6890N Network GC System.)
  - SCD System(SIEVERS Co., Model355 SCD Detector.)

#### 3.2.3 실험 결과

위 조건으로 실험결과 비교제품 대비 당사 개발품이 약 7배 이상 긴 수명을 나타내었다. 그림 9에 실험에 사용된 제품의 파과 곡선을 나타내었다.

## 4. 결론

연료전지의 연료로 사용되는 천연가스는 공기 중의 혼합비율의 용량이 1,000분의 1의 상태에서 감지할 수 있는 물질인 부취제를 혼합하여 사용하도록 도시

가스 사업법으로 명문화되어 있다. 이 부취제는 황성분이 포함된 물질로 주로 THT(Tetra-hydro Thiophane), TBM(Tertiary Butyle Mercaptane) 등이 사용되며, 이 물질이 10 ppb 이상으로 공급되었을 때 연료전지의 내구성에 영향을 준 것으로 나타났다. 부취제는 국가별로 특성에 따라 종류를 다르게 사용하고 있으며 국내에서는 THT, TBM을 약 7:3으로 혼합하여 약 4ppm(약 10-20mg/Nm<sup>3</sup>)을 함유하여 가스누설에 대한 경고취 역할을 하고 있으나 연료전지에 사용하기 위해서는 이 농도보다 400배 낮은 약 10ppb이하로 공급되어야 내구성에 영향이 적은 것으로 알려져 있다. 위와같은 연료전지 내구성(수명)과 효율향상에 필수적인 제품인 탈황제 및 탈황장치를 개발하였다. 황성탄을 담체로 황 흡수제를 침착한 제품으로 성능과 가격면에서 기존 합성 제올라이트 계열보다 약 7배의 성능향상과 저렴한 가격의 제품을 개발하였고, 최근, 국책기관에서 성능검증을 마무리하여, 2007년부터는 1 kW 연료전지에 장착, 장기 수명 시험을 실시하고 있다. 특히, 외국 연료전지라도 탈황제는 국내의 천연가스의 부취제의 특성에 맞게 개발되고, 사용하여야 연료전지의 수명과 효율을 유지할 수 있어, 금번 개발제품은 연료전지 주변장치(BOP)의 국산화에 기여할 것으로 평가된다. 또한 이 기본 기술을 활용하여 가정용 비롯하여 상업용, 자동차 수소 충전용 및 대규모 발전용에 이르기까지 적용할 수 있을 것으로 기대된다.

## 5. 참고문헌

- 1). 윤호성, 성준식, 박종학, 점결성 유연탄 이용 저온 산화를 통한 조립 황성탄 제조, 한국공업화학학회지, 1995 (p1012)
- 2) Robertson, seth T., History and purpose of Gas Odorization, Institute of Gas Technology, 1976(July 12-15)
- 3) Jacobus, J., Relationship between gas composition and odor intensity, Institute of Gas Technology, 1997
- 4) 삼천리(국내특허), 황화물 가스를 제거하기 위한 침착 황성탄 및 이의 제조 방법, 1998(공개번호 특1998-0000568)
- 5) A. W. Moore, Chemistry and Physics of Carbon, Marcel Dekker 1966 (vol 11 p 69-187)
- 6) 김영구, 김원호, 박형석, 기체크로마토그래피를 통한 황화합물의 구조를 통한 용리시간 예측, 대한화학회지, 1998(vol 42(6))
- 7) 문동주, 이병권, 수소 스테이션에 대한 연구동향 및 단위공정 기술, Korean Chem. Eng. Res. 2005(vol. 43 p331)
- 8) 마쓰시따 전기산업 주식회사(일본특허), 유황화합물 제거장치 및 연료전지, 2002(공개번호 2003-238977)