

흡착제를 이용한 TBM의 제거를 위한 흡착시스템 조합

정갑순, 조인영, 이석희, 천재기, 우희철*
 부경대학교 응용화학공학부
 (woohc@pknu.ac.kr*)

Combination of Adsorption System for Removal of TBM by Adsorbent

Gap Soon Jung, In Young Cho, Seok Hee Lee, Jae Kee Cheon, Hee Chul Woo*
 Department of Applied Chemical Engineering, Pukyong National University
 (woohc@pknu.ac.kr*)

서론

연료전지의 에너지원으로 사용되고있는 수소는 물의 전기분해, 탄화수소 연료의 개질, 바이오매스 가스화 그리고 화학공장의 부산물을 통하여 생산될 수 있다. 태양광, 풍력, 수력 등의 재생에너지원에서 얻어지는 전기를 이용한 물의 전기분해를 통해 수소를 생산하는 것이 가장 이상적이지만, 현재는 기술 및 경제성 문제 때문에 탄화수소 연료의 수증기 개질을 통하여 수소를 생산하는 것이 일반적이며[1-3], 천연가스 수증기 개질에 의한 수소생산이 전체 생산량의 약 50%를 차지한다. 그러나, 현재 도시가스(혹은 천연가스)와 LPG와 같은 기체 연료에는 생산될 때 자연적으로 포함된 H₂S와 COS 같은 성분 외에 다양한 종류의 황 화합물이 누설에 대비하여 부취제(odorants)로서 널리 사용되고 있다. 우리나라에서 사용하는 천연가스의 경우, 부취제로 황 화합물인 TBM 1.1 ppm과 THT 2.7 ppm이 약 3:7의 비율로 수 ppm 함유되어있다. 천연가스 개질기나 연료전지의 전극에는 탄화수소 개질기 촉매(Ru, Ni 계)와 수성가스전환반응 촉매(FeCr, CuZn 계), 일산화탄소의 선택적 산화반응 촉매(Pt, Cu 계)등 금속이 담지된 촉매가 이용되어진다[4]. 이들 금속 촉매들은 황 성분에 의해 촉매들을 피독 시킴으로서 촉매의 내구성이 저하될 뿐만 아니라 연료전지의 양극 (Pt/C)이 피독 당하게 되어 그 성능을 떨어뜨리게 된다. 황 성분의 농도를 낮추기 위해서는 연료가스의 개질 전 혹은 개질 후 가 고려될 수 있으나 후자의 경우에는 개질 촉매의 피독이 동반됨으로 이를 막기 위해서는 다른 공정에 우선하여 황 성분을 제거하는 전자의 경우가 보다 선호되고 있다. 연료가스 중의 황 성분을 제거하기 위한 상온 흡착제들은 Y형, β형의 제올라이트들이 사용되어지며, 적절한 전이금속 (Ag, Cu, Zn, Fe, Co)으로 이온 교환할 경우 흡착능을 향상시킬 수 있다고 보고하였다[5]. 본 연구에서는 이들 유기 황 화합물의 흡착제거를 위해 상온 또는 보다 약간 높은 온도 (30~40 °C)에서 흡착제를 이용하여 도시가스에 적용하여 흡착성능을 평가 하였으며, 이때 발생되어진 불순물에 의한 흡착성능의 감소를 제어하고자 부취제의 흡착에 앞서 수분 및 기타 불순물 제거에 관한 연구를 수행하였다.

실험

본 연구에 적용되어진 흡착제로는 도시가스속의 수분을 제거하기 위해 상업적으로 시판되고있는 친수성 성질을 가진 제올라이트계 물질과 실리카계 메조포러스 물질을 사용하였으며, 도시가스속의 황 성분을 제거하기 위해 소수성 성질을 가진 탄소계 메조포러스 물질을 사용하였다. 흡착시스템은 제올라이트계, 실리카계 메조포러스 물질비에 따라 구성된 흡착시스템을 comp-1으로 표기하였으며, 제올라이트계와 탄소계의 물질비에 따라 구성된 흡착시스템을 comp-2, 소수성 성질을 가진 탄소계 메조포러스 물질을

comp-3로 표기하였다. 제조된 흡착제 시료들은 상온 흡착제로서의 성능을 알아보기 위해 연속적으로 일정농도의 흡착가스를 흘려주며 흡착시키는 고정층 연속흐름 흡착법을 이용하여 파과 흡착량을 측정하였다. 흡착실험은 14 ~ 28 mesh의 흡착제를 사용하였으며, 100 mL/min의 도시가스를 흘려주면서 TBM의 파과 흡착량을 측정하였다. THT의 경우 TBM보다 파과흡착간이 우수하여 장시간 소요되므로 THT의 파과흡착시간을 측정하지 않았다. 그리고, 본 연구에 사용되어진 장치를 Fig. 1에 나타내었다.



Fig. 1. Experimental apparatus.

결과

도시가스 적용을 통한 황 화합물의 흡착성능을 향상시키고자 수분을 제거하기 위해 친수성 성질을 가진 제올라이트계 물질과 실리카계 메조포러스 물질을 사용하였으며, 도시가스속의 황 성분을 제거하기 위해 소수성 성질을 가진 탄소계 메조포러스 물질을 사용하여 반응시스템을 구성하였으며, 반응시스템과 결과를 Fig. 2, 3와 Table 1, 2에 나타내었다.

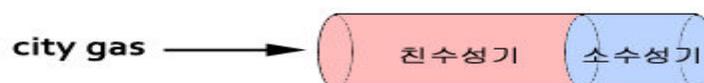


Fig. 2. Schematic diagram of experimental system.

Table 1. Adsorption time of adsorbents on city gas system

System	comp-1	comp-2	comp-3	TBM
				T _{Br} (hr)
System-1	15:1	-	-	10
System-2	25:1	-	-	10
System-3	30:1	-	-	10
System-4	40:1	-	-	10

제올라이트계, 실리카계 메조포러스 물질비에 따라 구성된 흡착시스템 comp-1은 물질의 비에 관계없이 도시가스속의 부취제 TBM에 대해서 거의 흡착이 일어나지 않음을 알 수 있었다. 제올라이트계, 실리카계의 물질비로 이루어진 comp-1으로는 도시가스속의 부취제

TBM이 제거되지않아, 제올라이트계, 탄소의 물질비로 이루어진 comp-2와 탄소계로 이루어진 comp-3를 이용하여 도시가스속의 TBM을 제거하기위해 흡착시스템을 구성하였다.

Table 2. Adsorption time of adsorbents on city gas system

System	comp-1	comp-2	comp-3	TBM
				$T_{Br}(hr)$
System-5	8:1	-	1	88
System-6	8:1	1:2	-	108
System-7		1:30	1	450
System-8		3:2	1	410

System 5, 6의 경우 comp-1의 구성비를 일정하게 두고, comp-2, 3첨가하여 도시가스속의 부취제 TBM을 제거하였으며, System 7, 8의 경우 comp-3을 일정하게 두고, comp-2의 구성비를 달리하여 실험을 수행하였다. 그 결과, comp-1으로만 이루어진 흡착시스템 보다 TBM의 파과흡착시간이 증가하였다. System 5, 6을 비교하여 보면, System 6에서 TBM의 파과흡착시간이 20%정도 우수하게 측정되었으며, System 7, 8을 비교하여 보면, comp-2의 구성비에 관계없이 TBM의 파과시간이 비슷하게 측정되었다.

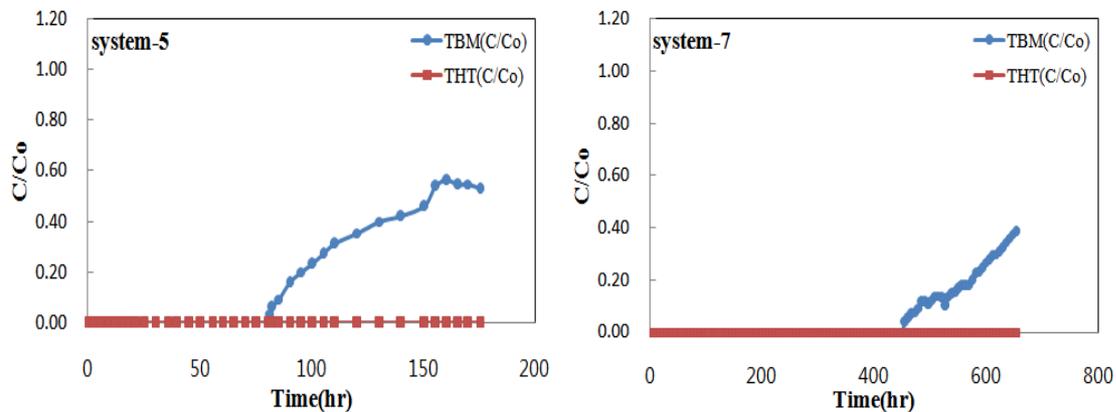


Fig. 3. Breakthrough curves of TBM and THT on system-5 and system-7.

결론

도시가스속의 부취제 TBM을 제거하기위해서는 제올라이트계, 실리카계 메조포러스 물질로 이루어진 comp-1보다는 제올라이트계와 탄소계의 물질로 이루어진 comp-2가 첨가된 comp-1, comp-2로 이루어진 흡착시스템이 TBM을 제거하는데 효과적인 방법인것 같으며, comp-2, comp-3으로 이루어진 흡착시스템이 TBM을 제거하는데 더 효과적인것 같다. 결과적으로, 도시가스속의 수분 및 불순물을 제거하고 부취제 TBM을 제거하는 방법에는 제올라이트계, 실리카계 메조포러스 물질보다는 소수성 성질을 가진 탄소계 메조포러스 물질을 적절히 이용하여 흡착시스템을 구성하는 방법이 TBM을 제거하는데 효과적인것 같다.

참고문헌

1. Song, C., "Fuel Processing for Low-temperature and High-temperature Fuel cells," *Catal.Today*, **77**, 17-49 (2002).
2. Lampert, J., "Selective calective catalytic oxidation: a new catalytic approach to the desilfurization of natural gas and liquid petroleum gas for fuel cell reformer applications," *J.PowerSources*, **131**, 27-34 (2004).
3. Farrauto, R., Hwang, S., Shore, L., Ruettinger, W., Lampert, J., Giroux, T., Liu, Y., and Ilinich, O., "New Material Needs for Hydrocarbon Fuel Processing: Generating hydrogen for the PEM Fuel Cell," *Annu.Rev.Mater.Res.* **33**, 1-27 (2003).
4. Song, H. I., Ko, C. H., Kim, J. C., and Kim, J. N., "Desulfurization of Sulfur Compounds in City-gas using Metal Salt Impregnated Zeolite," *Korean Chem. Eng. Res*, **45**, 143-148 (2007).
5. Kim, H. S., Chung, J. K., Lee, S. H., Cheon, J. K., Moon, M. J., and Woo, H. C., "Selective Adsorption of Sulfur Compounds from Natural Gas Fuel Using Nanoporous Molecular Sieves," *Clean Tech*, **13**, 64-71 (2007).