(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0000940
(43) 공개일자 2016년01월06일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C25B 3/04 (2006.01) *C25B 9/00* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2014-0078127
(22) 출원일자 2014년06월25일
심사청구일자 2014년06월25일

(71) 출원인
울산과학기술원 산학협력단
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
동의대학교 산학협력단
부산광역시 부산진구 엄광로 176(가야동)
(72) 발명자
김건태
대구광역시 달서구 장기동 장기초록나라 813-1 (13/5)
전아름
울산 울주군 언양읍 유니스트길 50, 기숙사 302동 1302호
신지영
부산 남구 분포로 111, 139동 1701호 (용호동, 엘지메트로시티아파트)
(74) 대리인
전용준

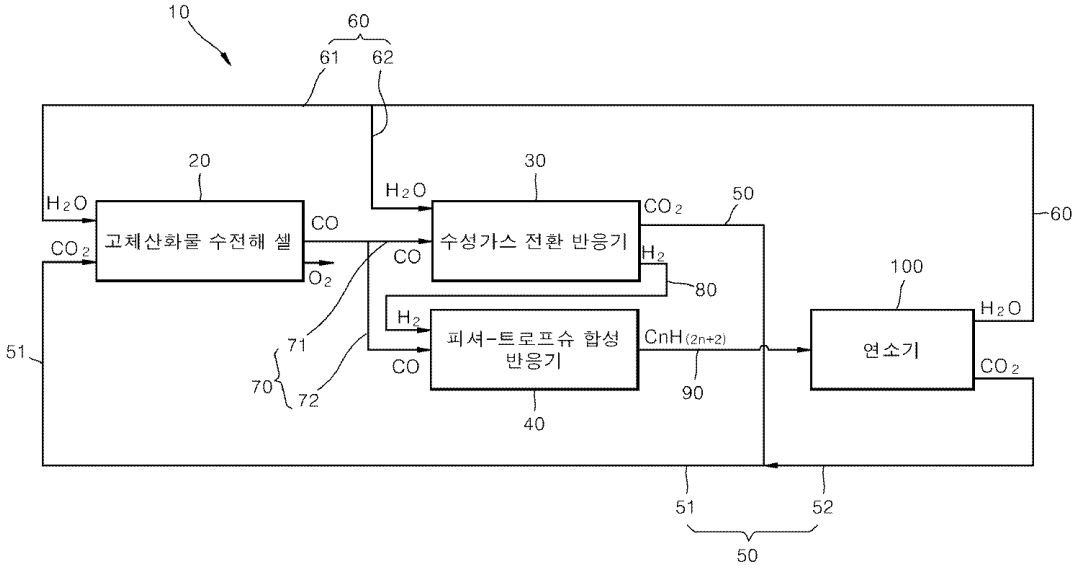
전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 **합성가스 생성 시스템**

(57) 요 약

본 발명은, 고체산화물 수전해 셀을 이용하여 이산화탄소를 일산화탄소로 변환시키고, 생성된 일산화탄소를 이용하여 수성가스전환 반응기를 통해 수소를 생성하고, 생성된 수소를 이용하여 피셔-트로프슈 반응기를 통해 합성가스를 생성함으로써, 이산화탄소 배출량을 줄이고 에너지원인 합성 가스를 생성할 수 있는 이점이 있다. 또한, 수성가스전환 반응기에서 생성된 이산화탄소를 고체산화물 수전해 셀로 순환시키고, 합성가스의 연소시 발생되는 이산화탄소도 고체산화물 수전해 셀로 순환시킴으로써, 이산화탄소의 배출량이 감소되며 에너지 이용효율이 향상될 수 있는 이점이 있다. 또한, 상기 고체산화물 수전해 셀의 연료극으로 이중 페로브스카이트 구조를 갖는 물질을 사용함으로써, 상기 고체산화물 수전해 셀의 성능 확보가 가능한 이점이 있다.

대 표 도



이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 2011T100100628
부처명 산업통상자원부
연구관리전문기관 한국산업기술평가관리원
연구사업명 신재생에너지융합원천기술개발(전력기금)
연구과제명 고효율 장기안정성을 위한 고체 산화물 연료전지용 신개념 나노 전극 재료 개발 및 공정 제어
기 여 율 1/1
주관기관 울산과학기술대학교 산학협력단
연구기간 2014.01.01 ~ 2014.12.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

이산화탄소를 분해하여 일산화탄소를 생성하는 고체산화물 수전해 셀과;

상기 고체산화물 수전해 셀에서 생성된 일산화탄소 중 적어도 일부를 수증기와 반응시켜 수소와 이산화탄소를 생성하는 수성가스전환 반응기와;

상기 고체산화물 수전해 셀에서 생성된 일산화탄소 중 나머지와 상기 수성가스전환 반응기에서 생성된 수소 중 적어도 일부를 반응시켜 합성가스와 물을 생성하는 피셔-트로프슈 합성 반응기와;

상기 수성가스전환 반응기에서 생성된 이산화탄소를 상기 고체산화물 수전해 셀로 순환시켜 공급하는 이산화탄소 공급유로를 포함하는 합성가스 생성 시스템.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기에서 생성된 합성가스의 연소시 발생되는 이산화탄소를 상기 고체산화물 수전해 셀로 순환시켜 공급하는 유로를 더 포함하는 합성가스 생성 시스템.

청구항 3

청구항 1에 있어서,

상기에서 생성된 합성가스의 연소시 발생되는 물을 상기 고체산화물 수전해 셀과 상기 수성가스전환 반응기 중 적어도 하나에 순환시켜 공급하는 유로를 더 포함하는 합성가스 생성 시스템.

청구항 4

청구항 1에 있어서,

상기 고체산화물 수전해 셀은, 이산화탄소를 분해하여 일산화탄소를 생성하는 캐소드를 포함하고, 상기 캐소드는 하기의 화학식 1의 화합물을 포함하는 합성가스 생성 시스템.

<화학식 1>

$RET_2O_{5+\delta}$

상기 화학식 1에서, 상기 R은 희토류족 또는 란탄족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함하고, 상기 E는 알카리토 금속족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함하고, 상기 T는 전이금속에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함하고, O는 산소이고, 상기 δ는 0 또는 1 이하의 양수로서, 상기 화학식 1의 화합물을 전기적 중성으로 하는 값이다.

청구항 5

청구항 4에 있어서,

상기 화학식 1에서,

상기 R은 이트륨(Y), 네오디뮴(Nd), 프라세오디뮴(Pr), 스칸듐(Sc), 사마륨(Sm), 가돌리늄(Gd), 유로퓸(Eu), 터븀(Tb), 에르븀(Er), 또는 이들의 혼합물을 포함하고,

상기 E는, 베릴륨(Be), 마그네슘(Mg), 칼슘(Ca), 스트론튬(Sr), 바륨(Ba), 라듐(Ra) 또는 이들의 혼합물을 포함하고,

상기 T는, 망간(Mn), 코발트(Co), 철(Fe), 구리(Cu), 크롬(Cr), 니켈(Ni), 티타늄(Ti), 니오븀(Nb) 또는 이들의 혼합물을 포함하는, 합성가스 생성 시스템.

청구항 6

청구항 4에 있어서,

상기 화학식 1의 화합물은, 이중층 페로브스카이트 구조를 가지는, 합성가스 생성 시스템.

청구항 7

청구항 4에 있어서,

상기 캐소드는 하기의 화학식 2의 화합물을 포함하는, 합성가스 생성 시스템.

<화학식 2>

$RBaMn_2O_{5+\delta}$

상기 화학식 2에서, 상기 R은 희토류족 또는 란탄족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함하고, O는 산소이고, 상기 δ는 0 또는 1 이하의 양수로서, 상기 화학식 2의 화합물을 전기적 중성으로 하는 값이다.

청구항 8

청구항 7에 있어서,

상기 화학식 2의 화합물은 $YBaMn_2O_{5+\delta}$ 의 화합물, $NdBaMn_2O_{5+\delta}$ 의 화합물, 또는 $PrBaMn_2O_{5+\delta}$ 의 화합물을 포함하는, 합성가스 생성 시스템.

청구항 9

고체산화물 수전해 셀에서 이산화탄소를 이용해 일산화탄소를 생성하는 단계와;

상기 일산화탄소를 이용해 수성가스전환 반응기에서 수소와 이산화탄소를 생성하는 단계와;

상기 수소와 상기 일산화탄소를 이용해 피셔-트로프슈 합성 반응기에서 합성가스를 생성하는 단계를 포함하는 합성가스 생성 공정.

청구항 10

청구항 9에 있어서,

상기 수성가스전환 반응기에서 생성된 이산화탄소를 상기 고체산화물 수전해 셀에 순환시켜 공급하는 합성가스 생성 공정.

청구항 11

청구항 9에 있어서,

상기 수성가스전환 반응기에서 생성된 수소를 상기 피셔-트로프슈 합성 반응기에 공급하는 합성가스 생성 공정.

청구항 12

청구항 9에 있어서,

상기 합성가스의 연소시 발생되는 이산화탄소를 상기 고체 산화물 수전해 셀에 순환시켜 공급하는 합성가스 생성 공정.

청구항 13

청구항 9에 있어서,

상기 합성가스의 연소시 발생되는 물을 상기 고체 산화물 수전해 셀과 상기 수성가스전환 반응기 중 적어도 하나에 공급하는 합성가스 생성 공정.

청구항 14

고체산화물 수전해 셀에서 이산화탄소를 이용해 일산화탄소를 생성하는 단계와;

상기 일산화탄소를 이용해 수성가스전환 반응기에서 수소와 이산화탄소를 생성하는 단계와;

상기 수소와 상기 일산화탄소를 이용해 피셔-트로프슈 합성 반응기에서 합성가스를 생성하는 단계를 포함하고,

상기 수성가스전환 반응기에서 생성된 이산화탄소는 상기 고체산화물 수전해 셀에 공급하고, 상기 수성가스전환 반응기에서 생성된 수소는 상기 피셔-트로프슈 합성 반응기에 공급하며,

상기 합성가스의 연소시 발생되는 이산화탄소를 상기 고체 산화물 수전해 셀에 공급하고, 상기 합성가스의 연소시 발생되는 물을 상기 고체 산화물 수전해 셀과 상기 수성가스전환 반응기 중 적어도 하나에 공급하는 합성가스 생성 공정.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 합성가스 생성 시스템 및 공정에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 이산화탄소를 이용하여 일산화탄소, 수소 및 합성가스를 생성하는 합성가스 생성 시스템 및 공정에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 이산화탄소는 한 개의 탄소 원자와 2개의 산소원자가 결합한 분자로써, 화학적으로 안정된 분자이다. 따라서, 이산화탄소를 이용한 화학물질 합성이 쉽지 않으며, 이산화탄소는 가장 대표적인 온실 가스이기 때문에 세계 각국에서 배출량을 규제하고 있다.

[0003] 한편, 일산화탄소는 이산화탄소보다 반응성이 훨씬 크기 때문에, 이산화탄소를 일산화탄소로 전환한 후 합성을 통하여 합성 천연가스 또는 메탄올 같은 대체 연료를 만드는 기술이 주목받고 있다. 이산화탄소를 일산화탄소로 전환하는 기술로는 전기분해법이 있다. 전기분해법은 800℃ 이상의 고온의 열을 이용하므로, 800℃ 이상의 고온의 열원은 원자력 발전에서 배출되는 폐열에 국한되는 문제점이 있다. 또한, 니켈을 사용하는 연료극은 니켈이 고온에 민감하기 때문에, 니켈 입자의 조대화(coarsening)가 되는 문제점이 있다. 또한 니켈은 수소 생성시에는 높은 효율을 보이지만, 일산화탄소 생성시에는 효율이 낮아지는 문제점이 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0004] (특허문헌 0001) 미국등록특허 제8,591,718호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명의 목적은, 일산화탄소 생성 효율을 높이고, 생성된 일산화탄소를 이용하여 수소와 합성가스를 생성할 수 있는 합성가스 생성 시스템 및 공정을 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

[0006] 본 발명에 따른 합성가스 생성 시스템은, 이산화탄소를 분해하여 일산화탄소를 생성하는 고체산화물 수전해 셀과, 상기 고체산화물 수전해 셀에서 생성된 일산화탄소 중 적어도 일부를 수증기와 반응시켜 수소와 이산화탄소를 생성하는 수성가스전환 반응기와, 상기 고체산화물 수전해 셀에서 생성된 일산화탄소 중 나머지와 상기 수성가스전환 반응기에서 생성된 수소 중 적어도 일부를 반응시켜 합성가스와 물을 생성하는 피셔-트로프슈 합성 반응기와, 상기 수성가스전환 반응기에서 생성된 이산화탄소를 상기 고체산화물 수전해 셀로 순환시켜 공급하는 이산화탄소 공급유로를 포함한다.

[0007] 본 발명에 따른 합성가스 생성 공정은, 고체산화물 수전해 셀에서 이산화탄소를 이용해 일산화탄소를 생성하는 단계와, 상기 일산화탄소를 이용해 수성가스전환 반응기에서 수소와 이산화탄소를 생성하는 단계와, 상기 수소

와 상기 일산화탄소를 이용해 피셔-트로프슈 합성 반응기에서 합성가스를 생성하는 단계를 포함한다.

[0008] 본 발명의 다른 예에 따른 합성가스 생성 공정은, 고체산화물 수전해 셀에서 이산화탄소를 이용해 일산화탄소를 생성하는 단계와, 상기 일산화탄소를 이용해 수성가스전환 반응기에서 수소와 이산화탄소를 생성하는 단계와, 상기 수소와 상기 일산화탄소를 이용해 피셔-트로프슈 합성 반응기에서 합성가스를 생성하는 단계를 포함하고, 상기 수성가스전환 반응기에서 생성된 이산화탄소는 상기 고체산화물 수전해 셀에 공급하고, 상기 수성가스전환 반응기에서 생성된 수소는 상기 피셔-트로프슈 합성 반응기에 공급하며, 상기 합성가스의 연소시 발생되는 이산화탄소를 상기 고체 산화물 수전해 셀에 공급하고, 상기 합성가스의 연소시 발생되는 물을 상기 고체 산화물 수전해 셀과 상기 수성가스전환 반응기 중 적어도 하나에 공급한다.

발명의 효과

[0009] 본 발명은, 고체산화물 수전해 셀을 이용하여 이산화탄소를 일산화탄소로 변환시키고, 생성된 일산화탄소를 이용하여 수성가스전환 반응기를 통해 수소를 생성하고, 생성된 수소를 이용하여 피셔-트로프슈 반응기를 통해 합성 가스를 생성함으로써, 이산화탄소 배출량을 줄이고 에너지원인 합성 가스를 생성할 수 있는 이점이 있다.

[0010] 또한, 수성가스전환 반응기에서 생성된 이산화탄소를 고체산화물 수전해 셀로 순환시키고, 합성가스의 연소시 발생되는 이산화탄소도 고체산화물 수전해 셀로 순환시킴으로써, 이산화탄소의 배출량이 감소되며 에너지 이용 효율이 향상될 수 있는 이점이 있다.

[0011] 또한, 상기 고체산화물 수전해 셀의 연료극으로 이중 페로브스카이트 구조를 갖는 물질을 사용함으로써, 상기 고체산화물 수전해 셀의 성능 확보가 가능한 이점이 있다.

도면의 간단한 설명

[0012] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 합성가스 생성 공정이 적용된 시스템의 구성도이다.

도 2는 도 2에 도시된 고체 산화물 수전해 셀이 개략적으로 도시된 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0013] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 상세히 설명하면 다음과 같다.

[0014] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 합성가스 생성 공정이 적용된 시스템(10)의 구성도이다. 도 2는 도 2에 도시된 고체 산화물 수전해 셀이 개략적으로 도시된 도면이다.

[0015] 도 1을 참조하면, 상기 합성가스 생성 공정을 위한 시스템(10)은, 고체산화물 수전해 셀(Solide Oxides Electrolyzer Cell, SOEC)(20), 수성가스전환 반응기(Water-Gas Shift Reactor)(30), 피셔-트로프슈 합성 반응기(Fisher-Tropsch Reactor)(30)를 포함한다.

[0016] 상기 고체산화물 수전해 셀(20)은, 이산화탄소(CO_2)를 분해하여 일산화탄소(CO)를 생성한다. 도 2를 참조하면, 상기 고체산화물 수전해 셀(20)은, 캐소드(Cathode)(21), 애노드(Anode)(22), 전해질(Electrolyte)(23) 및 외부전원(24)을 포함한다. 상기 캐소드(21)는 일산화탄소와 접촉하므로 연료 전극이라 칭하고, 상기 애노드(22)는 산소와 접촉하므로 산소 전극으로 칭할 수 있다. 상기 고체산화물 수전해 셀(20)의 전기화학반응은 반응식 1과 같다. 상기 캐소드(21)로 공급된 이산화탄소(CO_2)가 일산화탄소(CO)와 산소이온(O^{2-})으로 변하는 음극반응과, 상기 전해질(23)을 통해 이동한 상기 산소이온(O^{2-})이 상기 애노드(22)에서 산소가스로 변하는 양극반응이 이루어진다. 이러한 반응은 통상적인 연료전지의 반응원리와는 반대이다.

[0017] <반응식 1>

[0018] 음극반응: $CO_2 + 2e^- \rightarrow O^{2-} + CO$

[0019] 양극반응: $O^{2-} \rightarrow 1/2\ O_2 + 2e^-$

[0020] 즉, 상기 고체산화물 수전해 셀(20)에 상기 외부 전원(24)으로부터 전원이 인가되면, 상기 고체산화물 수전해 셀(20)에 전자가 제공된다. 상기 전자는 상기 캐소드(21)에 공급되는 이산화탄소와 반응하여, 일산화탄소와 산소 이온을 생성한다. 상기 산소 이온은 상기 전해질(23)을 통과하여 상기 애노드(22)로 이동된다. 상기 애노드

(22)로 이동된 상기 산소 이온은 전자를 잃고 산소 가스로 변환하여 배출된다. 상기 전자는 상기 외부 전원(24)으로 흐른다. 상기와 같이, 상기 고체산화물 수전해 셀(20)은 이산화탄소를 전기 분해하여 일산화탄소와 산소를 생성한다.

[0021] 상기 애노드(22)는 다양한 종류의 물질을 포함하여 형성될 수 있다. 예를 들어, 상기 애노드(22)는 LaSrFe-YSZ를 포함하거나, $La_{0.8}Sr_{0.2}Fe$-YSZ를 포함할 수 있다. 또한, 상기 애노드(22)는, 이중층 페로브 스카이트 구조를 가지는 물질을 포함할 수 있다. 또한, 상기 애노드(22)는, $PrBa_aSr_{1-a}Co_{2-b}Fe_bO_{5+d}$ 화합물 (상기 a는 0 이상 1 이하의 수이고, 상기 b는 0 이상 2 이하의 수이고, 상기 δ는 0 또는 1 이하의 양수임)을 포함할 수 있다. 예를 들어 $PrBa_{0.5}Sr_{0.5}Co_{1.5}Fe_{0.5}O_{5+d}$ 화합물, $NdBa_{0.5}Sr_{0.5}Co_{1.5}Fe_{0.5}O_{5+d}$ 화합물, 또는 $GdBa_{0.5}Sr_{0.5}CoFeO_{5+d}$ 화합물 등을 포함할 수 있다.

[0022] 상기 전해질(23)은 이트리아 안정화 지르코니아(YSZ), 스칸디아 안정화 지르코니아(ScSZ) 등의 안정화 지르코니아계; 사마리아 도핑된 세리아(SDC), 가돌리니아 도핑된 세리아(GDC) 등과 같은 희토류 원소가 첨가된 세리리아계; 기타 LSGM ((La, Sr)(Ga, Mg)O_3)계; 등을 포함할 수 있다. 또한, 상기 전해질(23)은, 스트론튬 또는 마그네슘이 도핑된 란타늄 갈레이트(lanthanum gallate) 등을 포함할 수 있다.

[0023] 상기 캐소드(21)는 후술하는 화학식 1의 화합물을 포함할 수 있다.

[0024] <화학식 1>

[0025] $RET_2O_{5+\delta}$

[0026] 상기 화학식 1에서, 상기 R은 희토류족 또는 란탄족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함하고, 상기 E는 알카리토 금속족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함하고, 상기 T는 전이금속에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함하고, O는 산소이고, 상기 δ는 0 또는 1 이하의 양수로서, 상기 화학식 1의 화합물을 전기적 중성으로 하는 값이다. 상기 δ는 하기의 이중층 페로브스카이트 구조에서의 침입형 산소(interstitial oxygen)를 나타내고 구체적인 결정 구조에 따라 상기 δ의 값이 정해질 수 있다. 상기 R은, 예를 들어 이트륨(Y), 네오디뮴(Nd), 프라세오디뮴(Pr), 스칸듐(Sc), 사마륨(Sm), 가돌리늄(Gd), 유로퓸(Eu), 터븀(Tb), 에르븀(Er), 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다. 상기 E는, 예를 들어 베릴륨(Be), 마그네슘(Mg), 칼슘(Ca), 스트론튬(Sr), 바륨(Ba), 라듐(Ra) 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다. 상기 T는, 예를 들어 망간(Mn), 코발트(Co), 철(Fe), 구리(Cu), 크롬(Cr), 니켈(Ni), 티타늄(Ti), 니오븀(Nb) 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다. 상기 R, 상기 E, 상기 T에 대하여 제시된 물질은 예시적이며, 본 발명의 기술적 사상은 이에 한정되는 것은 아니다.

[0027] 또한, 상기 캐소드(21)는 후술하는 화학식 2의 화합물을 포함할 수 있다.

[0028] <화학식 2>

[0029] $RBaMn_2O_{5+\delta}$

[0030] 상기 화학식 2에서, 상기 R은 희토류족 또는 란탄족에서 선택된 하나 또는 그 이상의 원소들을 포함하고, O는 산소이고, 상기 δ는 0 또는 1 이하의 양수로서, 상기 화학식 2의 화합물을 전기적 중성으로 하는 값이다. 상기 R은, 예를 들어 이트륨(Y), 네오디뮴(Nd), 프라세오디뮴(Pr), 스칸듐(Sc), 사마륨(Sm), 가돌리늄(Gd), 유로퓸(Eu), 터븀(Tb), 에르븀(Er), 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다. 상기 화학식 2의 화합물은, 예를 들어 $YBaMn_2O_{5+\delta}$ 의 화합물, $NdBaMn_2O_{5+\delta}$ 의 화합물, 또는 $PrBaMn_2O_{5+\delta}$ 의 화합물을 포함할 수 있다.

[0031] 상기와 같이, 상기 캐소드(21)는, 이중층 페로브스카이트 구조를 갖는 물질($ABCO_{5+d}$) 을 사용한다. 상기 이중층 페로브스카이트 구조를 갖는 물질은, 니켈 프리 전극(Ni free electrode)물질로서 니켈 사용시 발생하는 니켈 입자의 조대화 현상을 방지할 수 있다. 또한, 이중층 페로브스카이트 구조를 갖는 물질은 산화 분위기에서 높은 전기전도도를 가지므로 상기 고체산화물 수전해 셀(20)의 연료극 물질로 적합하다. 또한, 상기 이중층 페로브스카이트 구조를 갖는 물질은 $La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_3$(LSGM)전해질과의 반응이 없으므로 LSGM 전해질을 이용한 중온 고체산화물 수전해 셀의 연료극 물질로 사용할 수 있다.

[0032] 도면부호 70은 상기 고체산화물 수전해 셀(20)에서 생성된 일산화탄소가 배출되는 일산화탄소 유로(70)이다. 상기 일산화탄소 유로(70)는, 상기 고체산화물 수전해 셀(20)에서 생성된 일산화탄소 중 적어도 일부를 상기 수성

가스전환 반응기(30)로 공급하기 위한 제1일산화탄소 공급유로(71)와, 나머지를 상기 피셔-트로프슈 합성 반응기(40)로 공급하기 위한 제2일산화탄소 공급유로(72)를 포함한다.

[0033] 상기 수성가스전환 반응기(30)는, 상기 고체산화물 수전해 셀(20)에서 생성된 일산화탄소 중 적어도 일부를 수증기와 반응시켜, 수소와 이산화탄소를 생성한다. 상기 수성가스전환 반응기(30)에서의 반응은 반응식 2와 같다. 상기 수증기는 후술하는 합성가스의 연소시 발생되는 물(H_2O)을 공급받아 변환시킨다.

[0034] <반응식 2>

[0035] $CO + H_2O \rightarrow H_2 + CO_2$

[0036] 상기 수성가스전환 반응기(30)에서 생성된 수소는 후술하는 상기 피셔-트로프슈 합성 반응기(40)로 공급된다. 도면부호 80은, 상기 수성가스전환 반응기(30)에서 생성된 수소를 상기 피셔-트로프슈 합성 반응기(40)로 안내하기 위한 유로이다.

[0037] 상기 수성가스전환 반응기(30)에서 생성된 이산화탄소는 상기 고체산화물 수전해 셀(20)로 공급된다. 도면부호 50은, 상기 수성가스전환 반응기(30)에서 생성된 이산화탄소를 상기 고체산화물 수전해 셀(20)로 안내하는 이산화탄소 공급유로(50)이다. 상기 이산화탄소 공급유로(50)는, 상기 수성가스전환 반응기(30)에서 생성된 이산화탄소를 공급하는 제1이산화탄소 공급유로(51)와, 후술하는 연소기(100)에서 생성된 이산화탄소를 공급하는 제2이산화탄소 공급유로(51)를 포함한다.

[0038] 상기 피셔-트로프슈 합성 반응기(40)는, 일산화탄소와 수소를 반응시켜 합성가스와 물을 생성한다. 이 때, 일산화탄소는, 상기 고체산화물 수전해 셀(20)에서 생성된 일산화탄소 중 상기 수성가스전환 반응기(30)에 공급하고 남은 나머지를 이용한다. 상기 수소는, 상기 수성가스전환 반응기(30)에서 생성된 수소 중 적어도 일부를 이용한다. 상기 피셔-트로프슈 합성 반응기(40)에서의 반응은 반응식 3과 같다.

[0039] <반응식 3>

[0040] $(2n+1)\ H_2 + nCO \rightarrow C_nH_{(2n+2)} + nH_2O$

[0041] 여기서, 상기 합성가스($C_nH_{(2n+2)}$)는, 메탄 가스 등의 합성 천연가스 또는 메탄올 등을 포함한다. 상기 피셔-트로프슈 합성 반응기(40)에서 생성된 물은 상기 수성가스 전환 반응기(30)와 후술하는 연소기(100) 중 적어도 하나에 공급될 수 있다.

[0042] 상기 피셔-트로프슈 합성 반응기(40)에서 생성된 합성가스는 연소기(100)에서 연소되어 에너지를 생산하는 데 이용한다. 상기 연소기(100)는 터빈 등을 포함할 수 있다. 상기 연소기(100)에서 상기 합성가스의 연소시 발생되는 이산화탄소는 상기 제2이산화탄소 공급유로(52)를 통해 상기 고체산화물 수전해 셀로 공급된다. 상기 연소기(100)에서 상기 합성가스의 연소시 생성되는 물은 상기 고체산화물 수전해 셀(20)과 상기 수성가스전환 반응기(30) 중 적어도 하나에 공급된다. 도면부호 60은, 상기 연소기(100)에서 생성된 물을 상기 고체산화물 수전해 셀(20)과 상기 수성가스전환 반응기(30)에 안내하기 위한 물 공급유로(60)이다. 상기 물 공급유로(60)는, 상기 물을 상기 고체산화물 수전해 셀(20)로 공급하는 제1물 공급유로(61)와, 상기 수성가스전환 반응기(30)로 공급하는 제2물 공급유로(62)를 포함한다.

[0043] 상기와 같이 구성된 합성가스 생성 시스템의 공정을 설명하면 다음과 같다.

[0044] 상기 고체산화물 수전해 셀(20)에서는 이산화탄소를 이용해 일산화탄소를 생성한다. 이 때, 상기 이산화탄소는, 상기 수성가스전환 반응기(30)에서 생성된 이산화탄소와 상기 연소기(100)에서 생성된 이산화탄소가 사용된다. 따라서, 이산화탄소 배출량이 감소되어 환경오염문제의 발생을 줄일 수 있다. 상기 고체산화물 수전해 셀(20)은, 열원이 충분하다면 이산화탄소를 일산화탄소로 변환하는 변환 효율이 약 100%에 이른다.

[0045] 상기 고체산화물 수전해 셀(20)에서 생성된 일산화탄소는 상기 수성가스전환 반응기(30)와 상기 피셔-트로프슈 합성 반응기(40)로 공급된다.

[0046] 상기 수성가스전환 반응기(30)에서는 상기 일산화탄소를 이용해 수소와 이산화탄소를 생성한다. 여기서, 생성된 이산화탄소는 상기 고체산화물 수전해 셀(20)로 다시 공급되므로, 이산화탄소가 외부로 배출되지 않는다. 또한, 생성된 상기 수소는 상기 피셔-트로프슈 합성 반응기(40)로 공급되어, 상기 피셔-트로프슈 합성 반응기(40)에서의 반응에 이용된다.

[0047] 상기 피셔-트로프슈 합성 반응기(40)에서는 상기 수소와 상기 일산화탄소를 이용해 합성가스를 생성한다. 여기서 생성된 합성가스는 연소되어, 에너지를 생산하는 데 이용된다.

[0048] 상기 피셔-트로프슈 합성 반응기(40)는, 일산화탄소 변환율(conversion)이 약 83.1% 내지 90%일 때, 합성가스(CH_4) 생성율(selectivity)은 약 10~8%이다. 이는, 촉매로 $FeCu/MnO_2$를 사용하고, 온도가 533K 내지 573K일 때 실험 결과에 대한 데이터이다. 따라서, 이산화탄소의 몰농도가 1이라고 가정할 경우, 일산화탄소의 몰농도는 1이고, 일산화탄소 변환율과 합성가스(CH_4)의 생성율로 계산시 일산화탄소 변환율 83.1%에 합성가스 생성율 10%를 곱하면, 합성가스(CH_4)의 합성 수율은 약 8.31%이고, 일산화탄소 변환율 90%에 합성가스 생성율 8%를 곱하면, 합성가스(CH_4)의 합성수율은 약 7.2%이다. 따라서, 상기 합성가스(CH_4)는 약 0.072 내지 0.083 몰이 생성될 수 있다.

[0049] 상기와 같이, 상기 고체산화물 수전해 셀(20)을 이용하여 이산화탄소를 일산화탄소로 변환시키고, 생성된 일산화탄소를 이용하여 수소를 생성하고, 생성된 수소와 일산화탄소를 이용해 합성 가스를 생성함으로써, 이산화탄소 배출량을 줄이고 에너지원으로 활용할 수 있는 이점이 있다.

[0050] 또한, 생성된 합성가스를 연료화하여 에너지 생산에 이용하고, 이 때 발생된 이산화탄소를 다시 상기 고체산화물 수전해 셀(20)로 재순환시킬 수 있다. 또한, 상기 수성가스전환 반응기(30)에서 생성된 이산화탄소도 상기 고체산화물 수전해 셀(20)로 재순환시킬 수 있다.

[0051] 또한, 상기 고체산화물 수전해 셀(20)의 연료극으로 이중 페로브스카이트 구조를 갖는 물질을 사용함으로써, 상기 고체산화물 수전해 셀(20)의 성능 확보가 가능한 이점이 있다.

[0052] 본 발명은 도면에 도시된 실시예를 참고로 설명되었으나 이는 예시적인 것에 불과하며, 본 기술 분야의 통상의 지식을 가진 자라면 이로부터 다양한 변형 및 균등한 다른 실시예가 가능하다는 점을 이해할 것이다. 따라서, 본 발명의 진정한 기술적 보호 범위는 첨부된 특허청구범위의 기술적 사상에 의하여 정해져야 할 것이다.

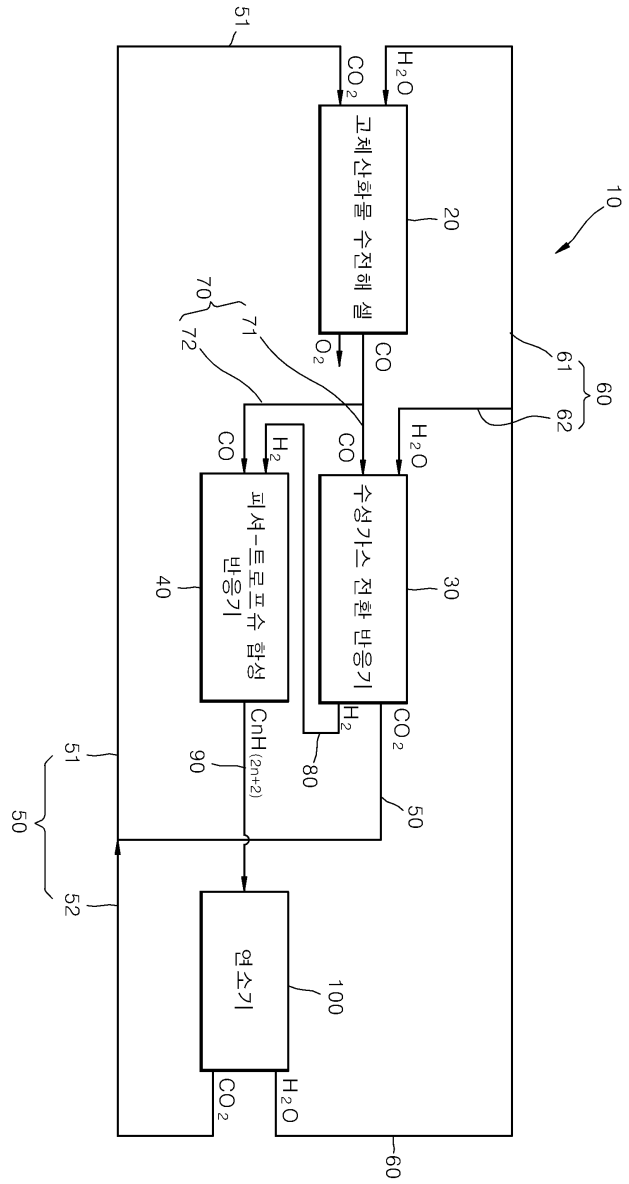
부호의 설명

[0053] 20: 고체산화물 수전해 셀 30: 수성가스 전환 반응기

40: 피셔-트로프슈 합성 반응기

도면

도면1


51
CO_2
H_2O
고체산화물 수전해 셀
20
10
70
71
72
O_2
CO
61
60
62
CO
H_2
CO
H_2O
피셔-트로프슈 합성 반응기
40
수성가스 전환 반응기
30
H_2
CO_2
$CnH_{(2n+2)}$
90
80
50
51
50
52
연소기
100
CO_2
H_2O
60

도면2

