



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년11월19일

(11) 등록번호 10-2045956

(24) 등록일자 2019년11월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 8/0656 (2016.01) B63B 25/16 (2006.01)

B63B 35/44 (2006.01) B63H 21/38 (2006.01)

B63J 3/04 (2006.01) C25B 1/02 (2006.01)

C25B 15/08 (2006.01) C25B 5/00 (2006.01)

H01M 16/00 (2006.01) H01M 8/04082 (2016.01)

H01M 8/0668 (2016.01)

(52) CPC특허분류

H01M 8/0656 (2013.01)

B63B 25/16 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2019-0026864

(22) 출원일자 2019년03월08일

심사청구일자 2019년03월08일

(56) 선행기술조사문헌

KR101955696 B1*

KR101955697 B1*

KR1020160063497 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

울산과학기술원

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

(72) 발명자

김건태

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

김창민

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

(74) 대리인

특허법인(유한)아이시스

전체 청구항 수 : 총 7 항

심사관 : 강연무

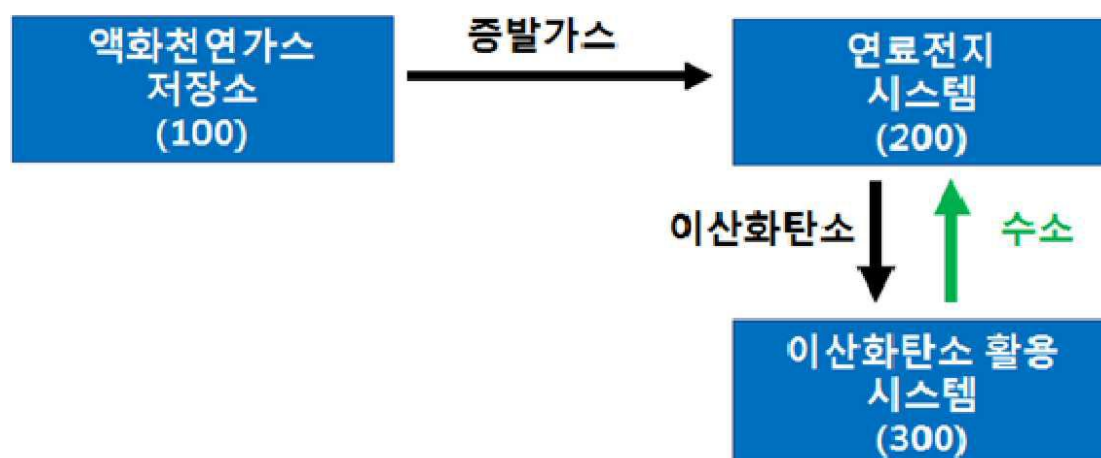
(54) 발명의 명칭 증발가스를 이용하는 복합 발전 시스템

(57) 요약

본 발명은 액화천연가스에서 발생하는 증발가스를 이용하는 복합 발전 시스템에 관한 것으로, 액화천연가스에서 발생하는 증발가스를 이용하여 연료전지 시스템을 구동시킴으로써, 버려지는 증발가스를 전기를 생산하는데 사용할 수 있다. 또한, 이산화탄소 활용 시스템을 결합하여 연료전지 시스템 또는 기타 장치에서 배출되는 온실가스인 이산화탄소를 제거하고 청정에너지원인 수소를 생산하여 이를 연료전지에 공급함으로써, 이산화탄소 발생이 없는 친환경 복합 발전 시스템을 구현할 수 있다.

대표도 - 도1

10



(52) CPC특허분류

B63H 21/38 (2013.01)
B63J 3/04 (2013.01)
C25B 1/02 (2013.01)
C25B 15/08 (2013.01)
C25B 5/00 (2013.01)
H01M 16/003 (2013.01)
H01M 8/04216 (2013.01)
H01M 8/0668 (2013.01)
F17C 2265/03 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1415159350
부처명	산업통상자원부
연구관리전문기관	한국산업기술평가관리원
연구사업명	에너지기술개발사업(RCMS)
연구과제명	다중 탄화수소 연료 기반 금속지지체형 SOFC에 대한 원천기술 및 상용화 연구
기 여 율	1/1
주관기관	울산과학기술원
연구기간	2018.07.01 ~ 2019.04.30

명세서

청구범위

청구항 1

액화천연가스를 저장하는 저장부;

상기 저장부에 저장된 액화천연가스(Liquefied Natural Gas, LNG)에서 발생하는 증발가스(Boil Off Gas, BOG)를 이용하여 전기를 생산하는 연료전지 시스템; 및

상기 연료전지 시스템에서 발생하는 이산화탄소를 활용하여 수소를 생산하는 이산화탄소 활용 시스템;을 포함하고,

상기 이산화탄소 활용 시스템은,

반응 공간, 상기 반응 공간에 수용되고 염소 음이온을 포함하는 전해질 수용액, 상기 반응 공간에서 상기 전해질 수용액에 적어도 일부가 잠기는 캐소드, 상기 캐소드에서 발생하는 수소를 배출하는 수소 배출부, 상기 반응 공간에서 상기 전해질 수용액에 적어도 일부가 잠기는 애노드, 상기 애노드에서 발생하는 염소를 배출하는 염소 배출부 및 상기 캐소드 및 애노드와 전기적으로 연결되는 전원을 포함하고,

상기 반응 공간으로 주입된 이산화탄소가 상기 반응 공간의 전해질 수용액으로 유입되어, 상기 전해질 수용액의 물과 상기 이산화탄소의 반응에 의해 수소이온과 중탄산이온이 생성되고,

상기 전원에 의해 전기가 인가되어, 상기 캐소드에서는 상기 수소이온과 상기 캐소드의 전자가 결합되어 수소를 생산하고, 상기 애노드에서는 상기 염소 음이온에서 전자가 분리되어 염소를 생산하는, 증발가스를 이용하는 복합 발전 시스템.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 연료전지는 용융탄산염 연료전지(MCFC), 고분자전해질 연료전지(PEMFC), 고체산화물 연료전지(SOFC), 인산형 연료전지(PAFC) 및 직접탄소 연료전지(DCFC) 중 어느 하나 이상인 것을 특징으로 하는, 증발가스를 이용한 복합 발전 시스템.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 이산화탄소 활용 시스템에서 생산되는 수소를 상기 연료전지 시스템으로 공급하는 것을 특징으로 하는, 증발가스를 이용한 복합 발전 시스템.

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 애노드의 재질은 바나듐(V), 크롬(Cr), 망간(Mn), 철(Fe), 코발트(Co), 니켈(Ni), 구리(Cu), 알루미늄

(Al) 또는 아연(Zn)인, 증발가스를 이용하는 복합 발전 시스템.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 증발가스를 이용하는 복합 발전 시스템은 선박용인 것을 특징으로 하는, 증발가스를 이용한 복합 발전 시스템.

청구항 9

제 8 항에 있어서,

상기 이산화탄소 활용 시스템은 선박의 구동장치에서 발생하는 이산화탄소를 활용 하는 것을 특징으로 하는, 증발가스를 이용한 복합 발전 시스템.

청구항 10

제 8 항에 있어서,

상기 이산화탄소 활용 시스템은 생산되는 수소를 선박의 구동장치로 공급하는 것을 특징으로 하는, 증발가스를 이용한 복합 발전 시스템.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 액화천연가스에서 발생하는 증발가스를 이용하는 복합 발전 시스템에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 일반적으로 액화천연가스(Liquefied Natural Gas, LNG)는 천연가스의 저장 밀도 문제로 천연가스를 액화상태로 저장한다. 천연가스는 영하 163℃의 초저온 상태로 LNG 저장탱크에 저장되어 있기 때문에 LNG 저장탱크 내에서는 항상 가스가 증발하고 있다. 이렇게 증발하는 가스를 증발가스(Boil Off Gas, BOG)라 한다. LNG 저장탱크는 외부의 열을 차단하기 위하여 방열재 등으로 싸여 있으나 100%로 열을 차단하는 것은 기술적으로 어렵기 때문에 상당한 양의 천연가스가 기화된다. 이러한 BOG는 LNG 저장탱크가 폭발하는 것을 방지하기 위해 압축기로 인출되어 재액화 처리한 후 저장탱크로 다시 보내거나 BOG의 양이 많을 경우에는 압력조절밸브를 이용하여 저장탱크 외부로 배출한다. LNG를 운반하는 선박의 경우 기화된 BOG를 연료로 사용하거나, 재액화하거나, 소각하는 방법을 사용하는데, 이러한 방법들은 모두 효율이 높지않거나 경제성이 떨어진다.

[0003] 한편, 최근 산업화와 더불어 온실가스의 배출이 지속적으로 증가하고 있으며, 온실가스 중 이산화탄소가 가장 큰 비중을 차지하고 있다. 산업 유형별 이산화탄소 배출량은 발전소 등 에너지 공급원에서 가장 많고, 발전을 포함한 시멘트/철강/정제 산업 등에서 발생하는 이산화탄소가 전 세계 발생량의 절반을 차지하고 있다. 환경오염방지에 대한 관심 고조로 유해물질 배출오염원에 대한 규제가 강화되고 있다.

[0004] 이에 따라, LNG 저장시설 또는 LNG 운반용 선박에서 발생하는 BOG를 연료로 사용하여 자원을 효율적으로 이용하고, 동시에 배출되는 온실가스인 이산화탄소를 감소시킬 수 있는 기술의 개발이 필요하다.

[0005] 본 발명의 기술분야와 관련된 선행 특허문헌으로서, 등록특허공보 제10-1911119호는 BOG를 이용하는 연료전지 복합 하이브리드 시스템을 개시하고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허공보 제10-1911119호 "연료전지 복합 하이브리드 시스템" (2016.06.07.)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명의 목적은 액화천연가스(Liquefied Natural Gas, LNG)에서 발생하는 증발가스(Boil Off Gas, BOG)를 이용하는 연료전지 시스템과 이산화탄소를 활용하여 수소를 생산하고 생산된 수소를 상기 연료전지 시스템으로 공급하는 이산화탄소 활용 시스템을 결합한, 증발가스를 이용하는 복합 발전 시스템을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0008] 상기한 본 발명의 목적을 달성하기 위하여, 본 발명의 일 측면에 따르면, 액화천연가스(LNG)를 저장하는 저장부, 상기 저장부에 저장된 액화천연가스(LNG)에서 발생하는 증발가스(BOG)를 이용하여 전기를 생산하는 연료전지 시스템 및 이산화탄소를 활용하여 수소를 생산하고, 생산된 수소를 상기 연료전지 시스템으로 공급하는 이산화탄소 활용 시스템을 포함하는, 증발가스를 이용하는 복합 발전 시스템이 제공된다.

발명의 효과

[0009] 본 발명에 의하면 앞서서 기재한 본 발명의 목적을 모두 달성할 수 있다. 구체적으로는, 액화천연가스에서 발생하는 증발가스를 이용하여 연료전지 시스템을 구동시킴으로써, 버려지는 증발가스를 전기를 생산하는데 사용할 수 있다.

[0010] 또한, 이산화탄소 활용 시스템을 결합하여 연료전지 시스템 또는 기타 장치에서 배출되는 온실가스인 이산화탄소를 제거하고 청정에너지원인 수소를 생산하여 이를 연료전지에 공급함으로써, 이산화탄소 발생이 없는 친환경 복합 발전 시스템을 구현할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0011] 도 1은 본 발명에 따른 증발가스를 이용하는 복합 발전 시스템의 개략적인 블록도이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 증발가스를 이용하는 복합 발전 시스템의 개략적인 블록도이다.

도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 이산화탄소 활용 시스템의 작동 과정을 도시한 모식도이다.

도 4은 본 발명의 다른 일 실시예에 따른 이산화탄소 활용 시스템의 작동 과정을 도시한 모식도이다.

도 5는 본 발명의 다른 일 실시예에 따른 증발가스를 이용하는 복합 발전 시스템의 개략적인 블록도이다.

도 6은 본 발명의 또 다른 일 실시예에 따른 이산화탄소 활용 시스템의 작동 과정을 도시한 모식도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0012] 이하, 도면을 참조하여 본 발명의 실시예의 구성 및 작용을 상세하게 설명한다.

[0013] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 증발가스(Boil Off Gas, BOG)를 이용하는 복합 발전 시스템(10)의 개략적인 블록도이다. 도 1을 참조하면, 상기 증발가스를 이용하는 복합 발전 시스템(10)은 액화천연가스(Liquefied Natural Gas, LNG)를 저장하는 저장부(100), 상기 저장부(100)에 저장된 액화천연가스에서 발생하는 증발가스를 이용하여 전기를 생산하는 연료전지 시스템(200) 및 상기 연료전지 시스템(200)에서 발생하는 이산화탄소를 활용하여 수소를 생산하는 이산화탄소 활용 시스템(300)을 포함한다.

[0014] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 증발가스를 이용하는 복합 발전 시스템(10)은 액화천연가스를 저장하는 저장부(100)에서 발생하는 증발가스를 연료전지 시스템(200)의 연료로 이용하여 전기를 생성하고, 연료전지 시스템(200) 작동시 발생하는 이산화탄소를 이산화탄소 활용 시스템(300)에 주입하여 산화환원 반응을 통해 수소를 생산하고, 생산된 수소를 상기 연료전지 시스템(200)의 연료로 공급함으로써 자원의 이용 효율을 높이고 온실가스인 이산화탄소를 줄이기 위한 것이다.

[0015] 상기 저장부(100)는 천연가스의 저장 용량을 증가시키기 위해 액화된 상태로 천연가스를 저장한다. 상기 저장부(100)에 저장되는 액화천연가스는 온도가 영하 163℃에 이를 수 있다. 상기 저장부는 초저온에 견딜 수 있는 소재를 사용하여 설계 및 시공된다. 상기 액화천연가스로부터 증발가스가 발생하며, 상기 증발가스는 상기 저장부(100) 또는 배관을 통한 입열에 의해 발생하거나 액 증상에 따른 대류현상에 의해 발생한다. 본 발명에 따른 증발가스를 사용하는 복합 발전 시스템(10)은 상기 액화천연가스에서 발생하는 증발가스를 외부로 배출하거나 바로 연소시키지 않고 상기 연료전지 시스템(200)에 공급하도록 구현될 수 있다.

- [0016] 상기 연료전지 시스템(200)은 연료, 전해질 및 공기에 의해 발생하는 전기화학 반응을 통해 전기를 생성할 수 있으며, 상기 연료에는 상기 증발가스 및/또는 수소가 포함된다. 상기 연료전지 시스템(200)은 상기 저장부(100)에서 발생하는 증발가스를 직접 공급 받을 수 있게 하기 위하여 상기 저장부(100)와 연료전지 시스템(200)이 직접 연결될 수 있다. 상기 저장부(100)에서 발생하는 증발가스는 송풍기(air blower), 임펠러(impeller) 또는 이송 펌프(transfer pump) 등을 통해 상기 연료전지 시스템(200)으로 이동될 수 있다. 또는, 이와 별도로 저장부(100)에서 발생하는 증발가스를 보관하는 증발가스 저장공간을 두고 이와 연결되도록 함으로써 증발가스를 공급할 수도 있다.
- [0017] 상기 연료전지 시스템(200)은 상기 저장부(100)에 저장된 액화천연가스로부터 생성되는 증발가스를 이용하여 전기를 생성한다. 상기 연료전지 시스템(200)은 연료전지(210)를 포함한다.
- [0018] 하나의 구체적인 실시예로, 상기 연료전지 시스템에 사용하는 연료전지(210)는 용융탄산염 연료전지(MCFC), 고분자전해질 연료전지(PEMFC), 고체산화물 연료전지(SOFC), 인산형 연료전지(PAFC) 및 직접탄소 연료전지(DCFC) 중 어느 하나 이상일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0019] 상기 연료전지 시스템(200)은 개질기(220)를 더 포함할 수 있다. 상기 개질기(220)는 수소 함유 연료로부터 수소가 풍부한 개질가스를 생산하고 부가적으로 이산화탄소 가스를 발생시킨다. 개질기에서 생산된 개질가스는 연료전지로 공급되고, 개질기(220)에서 부가적으로 발생된 이산화탄소 가스는 이산화탄소 활용 시스템(300)로 공급된다. 이를 위하여, 본 실시예에서는 개질기(220)가 증발가스의 주성분인 메탄(CH₄)과 수증기(H₂O)의 개질 반응에 의해 수소(H₂)를 생산하는 메탄-수증기 개질기인 것으로 설명한다.
- [0020] 다음의 [반응식 1]은 메탄-수증기 개질기의 개질 반응에 관한 것이다.
- [0021] [반응식 1]
- [0022] $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$
- [0023] $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$
- [0024] 즉 메탄과 수증기의 화학반응에 의해 일산화탄소(CO)와 수소가 생성되며, 연속적으로 일산화탄소와 수증기의 화학반응에 의해 최종적으로 수소가 생산될 수 있다.
- [0025] 상기 이산화탄소 활용 시스템(300)은 연료전지 시스템(200)의 연료전지(210) 또는 개질기(220)에서 발생하는 이산화탄소를 활용하여 수소를 생산한다. 생산된 수소는 상기 연료전지 시스템(200)로 공급되어 연료전지 시스템(200)의 연료로 사용될 수 있다.
- [0026] 도 2에는 본 발명의 다른 일 실시예에 따른 증발가스를 이용하는 복합 발전 시스템(10a, 10b)의 개략적인 블록도가 도시되어 있다. 도 2를 참조하면, 상기 증발가스를 이용하는 복합 발전 시스템(10a, 10b)은 액화천연가스 저장소(100), 연료전지 시스템(200) 및 이산화탄소 활용 시스템(300a, 300b)을 포함한다. 상기 복합 발전 시스템(10a, 10b)은 액화천연가스 저장소에서 발생하는 증발가스를 연료전지 시스템(200)으로 공급하고, 상기 연료전지 시스템은 전기를 생산하고 이산화탄소를 발생시킨다. 상기 연료전지 시스템(200)에서 발생된 이산화탄소는 이산화탄소 활용 시스템(300a, 300b)로 공급되고 상기 이산화탄소 활용 시스템(300a, 300b)은 자발적인 전기화학 반응을 통해 수소와 전기를 생산한다. 이산화탄소 활용 시스템(300a, 300b)에서 생산된 수소는 상기 연료전지 시스템(200)의 연료로 사용될 수 있다.
- [0027] 도 3에는 본 발명의 구체적인 일 실시예에 따른 이산화탄소 활용 시스템(300a)의 구성이 도시되어 있다. 도 3을 참조하면, 상기 이산화탄소 활용 시스템(300a)은 제1 수용 공간(311), 제1 수용액(312) 및 상기 제1 수용액(312)에 적어도 일부가 잠기는 캐소드(cathode)(313)를 포함하는 캐소드부(310), 제2 수용 공간(321), 염기성인 제2 수용액(322) 및 상기 제2 수용액(322)에 적어도 일부가 잠기는 금속의 애노드(anode)(323)를 포함하는 애노드부(320) 및 상기 캐소드부(310)와 애노드부(320)를 연결하는 연결부(330)를 포함한다.
- [0028] 상기 이산화탄소 활용 시스템(300a)은 상기 제1 수용액(312)으로 유입된 이산화탄소를 중탄산이온으로 포집하고 수소이온을 생성하고, 상기 수소이온과 상기 캐소드(313)의 전자가 반응하여 수소를 생산할 수 있다. 즉, 자발적 산화환원 반응 과정을 통하여 온실가스인 이산화탄소 기체(CO₂)를 원료로 사용하여, 친환경 연료인 수소(H₂)를 생산한다.
- [0029] 캐소드부(320)는 제1 수용 공간(311)에 담긴 제1 수용액(312)과 제1 수용액(312)에 적어도 일부가 잠기는 캐소

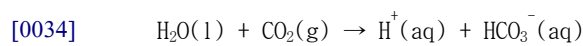
드(313)를 구비한다. 제1 수용액(312)으로는 알칼리성 수용액(본 실시예에서는 1M KOH의 강 염기성 용액에서 CO₂를 용리시킨 것이 사용됨), 해수, 수돗물 및 증류수 등이 사용될 수 있다. 캐소드(313)는 전기 회로를 형성하기 위한 전극으로서, 탄소 페이퍼, 탄소 섬유, 탄소 펠트, 탄소 천, 금속 폼, 금속박막, 또는 이들의 조합일 수 있으며, 백금 촉매도 사용될 수 있다. 촉매의 경우, 백금 촉매 외에 탄소 계열 촉매, 탄소-금속 계열 복합 촉매, 페로브스카이트 산화물 촉매 등 일반적으로 산소발생반응(HER) 촉매로 사용될 수 있는 다른 모든 촉매도 포함된다.

[0030] 캐소드부(320)에는 제1 수용 공간(311)과 연통되는 제1 유입구와 제1 배출구가 형성될 수 있다. 제1 유입구는 제1 수용액(312)의 수면보다 아래에 위치하도록 제1 수용 공간(311)의 하부에 위치할 수 있다. 제1 배출구는 제1 수용액(312)의 수면보다 위에 위치하도록 제1 수용 공간(311)의 상부에 위치할 수 있다. 제1 유입구를 통해 반응 과정에서 연료로 사용되는 이산화탄소가 제1 수용 공간(311)으로 유입되는데, 필요 반응 과정에서 생성된 가스가 외부로 배출될 수 있다. 도시되지는 않았으나, 유입구와 배출구는 충전 및 반응시 밸브 등에 의해 선택적으로 적절히 시기에 맞춰서 개폐될 수 있다. 캐소드부(320)에서는 반응 과정에서 이산화탄소 용리 반응이 일어난다.

[0031] 애노드부(320)는 제2 수용 공간(321)에 담긴 제2 수용액(322)과 제2 수용액(322)에 적어도 일부가 잠기는 애노드(323)를 구비한다. 제2 수용액(322)으로는 고농도의 알칼리 용액이 사용되는데, 예를 들어, 1M KOH 또는 6M KOH가 사용될 수 있다. 애노드(323)는 전기 회로를 이루는 금속 재질의 전극으로서, 본 실시예에서는 애노드(323)로 아연(Zn) 또는 알루미늄(Al)이 사용되는 것으로 설명한다. 또한, 애노드(323)로는 아연 또는 알루미늄을 포함하는 합금이 사용될 수도 있다.

[0032] 이제, 위에서 구성 중심으로 설명된 이산화탄소 활용 시스템(100a)의 반응 과정이 상세하게 설명된다. 유입구를 통해 제1 수용액(312)으로 이산화탄소가 주입되며, 캐소드부(320)에서는 다음 [반응식 2]와 같은 이산화탄소의 화학적 용리 반응이 이루어진다.

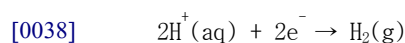
[0033] [반응식 2]



[0035] 즉, 캐소드부(320)에서는 캐소드부(320)에 공급된 이산화탄소(CO₂)가 제1 수용액(312)의 물(H₂O)과 자발적인 화학반응을 통해 수소 양이온(H⁺)과 중탄산염(HCO₃⁻)이 생성된다.

[0036] 또한, 캐소드부(320)에서는 다음 [반응식 3]과 같은 전기적 반응이 이루어진다.

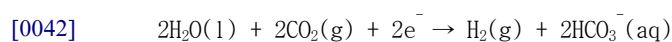
[0037] [반응식 3]



[0039] 즉, 캐소드부(320)에서 수소 양이온(H⁺)은 전자(e⁻)를 받아서 수소(H₂)기체가 발생하게 된다. 발생된 수소(H₂)기체는 제1 배출구를 통해서 외부로 배출된다.

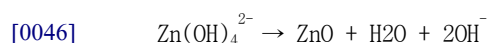
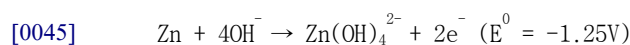
[0040] 아울러, 캐소드부(320)에서는 다음 [반응식 4]와 같은 복합 수소발생 반응이 이루어진다.

[0041] [반응식 4]



[0043] 그리고, 애노드부(320)에서는 애노드(323)가 아연(Zn)인 경우에 다음 [반응식 5]와 같은 산화 반응이 이루어진다.

[0044] [반응식 5]



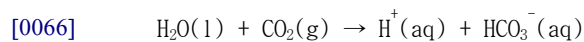
- [0047] 결국, 애노드(323)가 아연(Zn)인 경우에 반응 과정에서 이루어지는 전체 반응식은 다음 [반응식 6]과 같다.
- [0048] [반응식 6]
- [0049]
$$\text{Zn} + 2\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{ZnO} + 2\text{HCO}_3^-(\text{aq}) + \text{H}_2(\text{g}) \quad (E^0 = 1.25\text{V})$$
- [0050] 만일, 애노드부(320)에서 애노드(323)가 알루미늄(Al)인 경우에 다음 [반응식 7]과 같은 산화 반응이 이루어진다.
- [0051] [반응식 7]
- [0052]
$$\text{Al} + 3\text{OH}^- \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{e}^- \quad (E^0 = -2.31\text{V})$$
- [0053] 결국, 애노드(323)가 알루미늄(Al)인 경우에 반응 과정에서 이루어지는 전체 반응식은 다음 [반응식 8]과 같다.
- [0054] [반응식 8]
- [0055]
$$2\text{Al} + 6\text{CO}_2 + 6\text{H}_2\text{O} + 6\text{OH}^- \rightarrow 2\text{Al}(\text{OH})_3 + 6\text{HCO}_3^-(\text{aq}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \quad (E^0 = 2.31\text{V})$$
- [0056] 결과적으로, [반응식 6]과 [반응식 8]을 통해 알 수 있는 바와 같이, 반응 시 제1 수용액(312)에서 용리된 이산화탄소에 의해 생성된 수소 이온이 캐소드(313)로부터 전자를 받아서 수소 기체로 환원되어서, 제1 배출구를 통해 배출되고, 금속 애노드(323)는 산화물의 형태로 변하게 된다. 반응이 진행되면서 제1 수용액(312)에는 HCO_3^- (중탄산이온)이 생성된다.
- [0057] 도 3에 도시된 바와 같이, 상기 연결부(330)에는 상기 제1 수용액(312)과 상기 제2 수용액(322)의 이동은 차단하고 수용액에 용해된 이온 물질은 통과할 수 있는 다공성 구조의 이온 전달 부재가 구비될 수 있다.
- [0058] 구체적인 일 실시예로, 상기 이온 전달 부재는 다공성 이온 전달 부재일 수 있다. 다공성 이온 전달 부재는 대체로 디스크 형상으로서 연결부 통로(191)의 내부를 막는 형태로 설치된다. 다공성 이온 전달 부재는 다공성 구조로 이루어져서 캐소드부(320)와 애노드부(320)의 사이에 이온의 이동은 허용하면서, 수용액(312, 322)의 이동은 차단한다. 본 실시예에서는 이온 전달 부재의 재질이 유리인 것으로 설명하는데, 본 발명은 이에 제한되는 것은 아니며, 다공성 구조의 다른 재질도 사용될 수 있고 이 또한 본 발명의 범위에 속하는 것이다. 본 실시예에서 다공성 이온 전달 부재는 기공 크기가 G2 등급(grade)에 해당하는 40 내지 90 마이크론(micron), G3 등급에 해당하는 15 내지 40 마이크론, G4 등급에 해당하는 5 내지 15 마이크론, G5 등급에 해당하는 1 내지 2 마이크론인 다공성 유리가 사용될 수 있다. 이온 전달 부재(192)는 이온만 전달시킴으로써 반응 과정에서 생기는 이온 불균형을 해소하게 된다.
- [0059] 도 4에는 본 발명의 다른 구체적인 일 실시예에 따른 이산화탄소 활용 시스템(300b)의 구성이 도시되어 있다. 도 4를 참조하면, 상기 이산화탄소 활용 시스템(300b)은 반응 공간(341), 상기 반응 공간에 수용되는 수용액(342), 상기 수용액(342)에 적어도 일부가 잠기는 캐소드(313) 및 상기 반응 공간(341)에서 상기 수용액(342)에 적어도 일부가 잠기는 금속 재질의 애노드(323)를 포함한다.
- [0060] 반응 공간(341)에는 수용액(342)이 담기고 캐소드(313)와 애노드(323)가 수용된다. 반응 공간(341)에는 제1 유입구와 제1 배출구가 형성될 수 있다. 제1 유입구는 수용액의 수면보다 아래에 위치하도록 반응 공간(341)의 하부에 위치한다. 제1 배출구는 수용액(342)의 수면보다 위에 위치하도록 반응 공간(341)의 상부에 위치한다. 제1 유입구를 통해 반응 과정에서 연료로 사용되는 이산화탄소가 반응 공간(341)으로 유입되는데, 필요 시 수용액(342)도 유입될 수 있다. 제1 배출구를 통해서 반응 과정에서 생성된 가스가 외부로 배출된다. 도시되지는 않았으나, 제1 유입구와 제1 배출구는 충전 및 반응시 밸브 등에 의해 선택적으로 적절히 시기에 맞춰서 개폐될 수 있다. 반응 공간(341)에서는 반응 과정에서 이산화탄소 용리 반응이 일어난다.
- [0061] 수용액(342)은 반응 공간(341)에 담기며, 수용액(342)에 캐소드(313)의 적어도 일부와 애노드(323)의 적어도 일부가 잠긴다. 본 실시예에서 수용액(342)로 염기성 용액 또는 해수가 사용되는 것으로 설명한다. 수용액(342)은 반응 과정에서 제1 유입구를 통해 유입되는 이산화탄소에 의해 약산성을 띄게 된다.
- [0062] 캐소드(313)는 반응 공간(341)에서 수용액(342)에 적어도 일부가 잠긴다. 캐소드(313)는 반응 공간(341)에서 애노드(323)보다 제1 유입구에 상대적으로 가깝게 위치한다. 캐소드(313)는 전기 회로를 형성하기 위한 전극으로서, 탄소 페이퍼, 탄소 섬유, 탄소 펠트, 탄소 천, 금속 폼, 금속박막, 또는 이들의 조합일 수 있으며, 백금 촉

매도 사용될 수 있다. 촉매의 경우, 백금 촉매 외에 탄소 계열 촉매, 탄소-금속 계열 복합 촉매, 페로브스카이트 산화물 촉매 등 일반적으로 산소발생반응(HER) 촉매로 사용될 수 있는 다른 모든 촉매도 포함한다. 반응 시 캐소드(313)에서는 환원 반응이 일어나며, 그에 따라 수소가 발생하게 된다.

[0063] 애노드(323)는 반응 공간(341)에서 수용액(342)에 적어도 일부가 잠긴다. 애노드(323)는 반응 공간(341)에서 캐소드(313)보다 제1 유입구와 상대적으로 멀리 위치한다. 애노드(323)는 전기 회로를 이루는 금속 재료의 전극으로서, 본 실시예에서는 애노드(323)로 바나듐(V), 크롬(Cr), 망간(Mn), 철(Fe), 코발트(Co), 니켈(Ni), 구리(Cu), 알루미늄(Al) 또는 아연(Zn)이 사용되는 것으로 설명한다. 반응 시 애노드(323)에서는 약산성 환경에 따른 산화 반응이 일어나게 된다.

[0064] 이제, 위에서 구성 중심으로 설명된 이산화탄소 활용 시스템(100c)의 반응 과정이 상세하게 설명된다. 도 3에는 이산화탄소 활용 시스템(100c)의 반응 과정이 함께 도시되어 있다. 도 3을 참조하면, 제1 유입구를 통해 수용액(342)으로 이산화탄소 가스가 주입되며, 반응 공간(341)에서는 다음 [반응식 2]와 같은 이산화탄소의 화학적 용리 반응이 이루어진다.

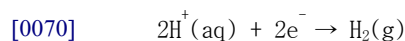
[0065] [반응식 2]



[0067] 즉, 반응 공간(341)으로 공급된 이산화탄소(CO_2)가 수용액(342)의 물(H_2O)과 자발적인 화학반응을 통해 수소 양이온(H^+)과 중탄산염(HCO_3^-)이 생성된다.

[0068] 또한, 캐소드(313)에서는 다음 [반응식 3]과 같은 전기적 반응이 이루어진다.

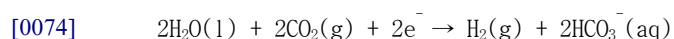
[0069] [반응식 3]



[0071] 즉, 캐소드(313) 주변에서 수소 양이온(H^+)은 전자(e^-)를 받아서 수소(H_2)기체가 발생하게 된다. 발생된 수소(H_2)기체는 제1 배출구를 통해서 외부로 배출된다.

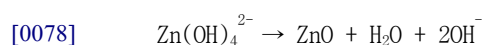
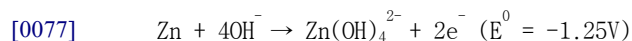
[0072] 아울러, 캐소드(313) 주변에서는 다음 [반응식 4]와 같은 복합 수소발생 반응이 이루어진다.

[0073] [반응식 4]



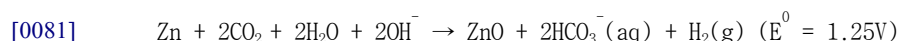
[0075] 그리고, 애노드(323)가 아연(Zn)인 경우에 다음 [반응식 5]와 같은 산화 반응이 이루어진다.

[0076] [반응식 5]



[0079] 결국, 애노드(323)가 아연(Zn)인 경우에 반응 과정에서 이루어지는 전체 반응식은 다음 [반응식 6]과 같다.

[0080] [반응식 6]



[0082] 만일, 애노드(323)가 알루미늄(Al)인 경우에 다음 [반응식 7]과 같은 산화 반응이 이루어진다.

[0083] [반응식 7]



[0085] 결국, 애노드(323)가 알루미늄(Al)인 경우에 반응 과정에서 이루어지는 전체 반응식은 다음 [반응식 8]과 같다.

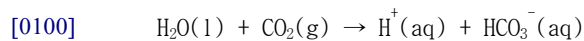
- [0086] [반응식 8]
- [0087] $2\text{Al} + 6\text{CO}_2 + 6\text{H}_2\text{O} + 6\text{OH}^- \rightarrow 2\text{Al}(\text{OH})_3 + 6\text{HCO}_3^-(\text{aq}) + 3\text{H}_2(\text{g})$ ($E^0 = 2.31\text{V}$)
- [0088] 결과적으로, [반응식 6]과 [반응식 8]을 통해 알 수 있는 바와 같이, 반응 시 수용액(342)에서 용리된 이산화탄소에 의해 생성된 수소 이온이 캐소드(313)로부터 전자를 받아서 수소 기체로 환원되어서, 제1 배출구를 통해 배출되고, 금속 애노드(323)는 산화물의 형태로 변하게 된다. 반응이 진행되면서 수용액(342)에는 HCO_3^- (중탄산 이온)이 생성된다.
- [0089] 도 5에는 본 발명의 다른 일 실시예에 따른 증발가스를 이용하는 복합 발전 시스템(10c)의 개략적인 블록도가 도시되어 있다. 도 5를 참조하면, 상기 증발가스를 이용하는 복합 발전 시스템(10c)은 액화천연가스 저장소(100), 연료전지 시스템(200) 및 이산화탄소 활용 시스템(300c)을 포함한다. 상기 복합 발전 시스템(10c)은 액화천연가스 저장소에서 발생하는 증발가스를 연료전지 시스템(200)으로 공급하고, 상기 연료전지 시스템은 전기를 생산하고 이산화탄소를 발생시킨다. 상기 연료전지 시스템(200)에서 발생된 이산화탄소는 이산화탄소 활용 시스템(300c)로 공급되고 상기 이산화탄소 활용 시스템(300c)은 전원(400)으로부터 전력을 공급받아 전기화학 반응을 통해 수소, 염소 및 전기를 생산한다. 이산화탄소 활용 시스템(300c)에서 생산된 수소는 상기 연료전지 시스템(200)의 연료로 사용될 수 있다.
- [0090] 도 6에는 본 발명의 또 다른 구체적인 일 실시예에 따른 이산화탄소 활용 시스템(300c)의 구성이 개략적으로 도시되어 있다. 도 6을 참조하면, 이산화탄소 활용 시스템(300a)은 반응 공간(341), 상기 반응 공간(341)에 수용되고 염소 음이온을 포함하는 전해질 수용액(343), 상기 반응 공간(341)에서 상기 전해질 수용액(343)에 적어도 일부가 잠기는 캐소드(313), 상기 캐소드(313)에서 발생하는 수소를 배출하는 수소 배출부, 상기 반응 공간(341)에서 상기 전해질 수용액(343)에 적어도 일부가 잠기는 애노드(323), 및 상기 캐소드(313)와 애노드(323)에 전기적으로 연결되는 전원(400)을 포함한다. 이산화탄소 활용 시스템(100c)은 전원(400)으로부터 공급되는 전기에너지를 이용하여 이산화탄소를 원료로 활용함으로써 수소 및 염소를 발생시킬 수 있다.
- [0091] 반응 공간(341)에서는 이산화탄소 용리 반응이 일어난다.
- [0092] 전해질 수용액(343)은 반응 공간(341)에 담기며, 전해질 수용액(343)에 캐소드(313)의 적어도 일부와 애노드(323)의 적어도 일부가 잠긴다. 전해질 수용액(343)은 바닷물이나 소금물과 같이 염소 이온(Cl^-)을 포함하는 전해질 수용액으로서, 본 실시예에서는 염화나트륨(NaCl) 수용액인 것으로 설명한다. 그에 따른 전해질 수용액(343)은 나트륨 양이온(Na^+)과 염소 음이온(Cl^-)을 포함하게 된다.
- [0093] 캐소드(313)는 반응 공간(341)에서 전해질 수용액(343)에 적어도 일부가 잠긴다. 캐소드(313)는 전원(400)의 음극과 전기적으로 연결되어서 전원(400)으로부터 전자를 공급받는다. 캐소드(313)는 탄소 페이퍼, 탄소 섬유, 탄소 펠트, 탄소 천, 금속 폼, 금속박막, 또는 이들의 조합일 수 있으며, 백금 촉매도 사용될 수 있다. 촉매의 경우, 백금 촉매 외에 탄소 계열 촉매, 탄소-금속 계열 복합 촉매, 페로브스카이트 산화물 촉매 등 일반적으로 수소발생반응 촉매로 사용될 수 있는 다른 모든 촉매도 포함한다. 캐소드(313)에서는 환원 반응에 의한 수소발생반응(HER; Hydrogen Evolution Reaction)이 일어나게 된다.
- [0094] 수소 배출부는 전해질 수용액(343)의 수면보다 위에 위치하도록 반응 공간의 캐소드(312) 상부에 위치하는 것이 바람직하다. 수소 배출구를 통해서 이산화탄소 활용 시스템(100)에서 발생한 수소가 배출된다.
- [0095] 애노드(323)는 반응 공간(341)에서 전해질 수용액(343)에 적어도 일부가 잠긴다. 애노드(323)는 전원(400)의 양극과 전기적으로 연결되어서 전원(400)으로 전자를 공급한다. 본 실시예에서 애노드(323)는 바나듐(V), 크롬(Cr), 망간(Mn), 철(Fe), 코발트(Co), 니켈(Ni), 구리(Cu), 알루미늄(Al) 또는 아연(Zn)이 사용되는 것으로 설명한다. 또한, 추가적으로 애노드(323)은 탄소 페이퍼, 탄소 섬유, 탄소 펠트, 탄소 천, 금속 폼, 금속박막, 또는 이들의 조합일 수 있으며, 백금 촉매도 사용될 수 있다. 촉매의 경우, 백금 촉매 외에 탄소 계열 촉매, 탄소-금속 계열 복합 촉매, 페로브스카이트 산화물 촉매 등 일반적으로 연소발생반응 촉매로 사용될 수 있는 다른 모든 촉매도 포함한다. 애노드(323)에서는 산화 반응에 의한 염소발생반응(CER; Chlorine Evolution Reaction)이 일어나게 된다.
- [0096] 염소 배출부는 상기 애노드(323) 발생하는 염소(Cl_2) 또는 염소계 화합물(HClO 등)을 이산화탄소 활용 시스템(300c)의 외부로 배출할 수 있다. 본 실시예에 따른 증발가스를 이용하는 복합 발전 시스템(10c)이 선박에 설치

되는 경우, 상기 발생된 염소 또는 염소계 화합물은 별도의 저장시설에 보관하거나 평형수 처리 시스템 공급되어 선박의 평형수를 살균처리하는데 사용될 수 있다.

[0097] 상기 반응 공간(341)에는 이산화탄소가 공급되는 유입구가 형성될 수 있다. 상기 유입구는 반응 공간(341)의 전해질 수용액(343)의 수면보다 아래에 위치하는 것이 바람직하다. 유입구를 통해 원료인 이산화탄소가 반응 공간(341)으로 유입되는데, 필요 시 전해질 수용액(343)도 유입될 수 있다.

[0098] 이제, 이산화탄소 활용 시스템(300c)에서 이산화탄소가 제거되면서 수소가 발생하는 과정을 설명한다. 도 6에 도시된 바와 같이, 유입구를 통해 염화나트륨 수용액인 전해질 수용액(343)으로 이산화탄소 가스가 주입되며, 반응 공간(341)에서는 다음 [반응식 2]와 같은 이산화탄소의 화학적 용리 반응이 이루어진다.

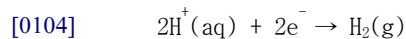
[0099] [반응식 2]



[0101] 즉, 반응 공간(341)으로 공급된 이산화탄소(CO_2)가 전해질 수용액(343)의 용매인 물(H_2O)과 자발적인 화학반응을 통해 수소 양이온(H^+)과 중탄산염(HCO_3^-)이 생성된다. [반응식 2]의 반응은 전해질 수용액은 산성화 시킨다.

[0102] 또한, 캐소드(313)에서는 다음 [반응식 3]과 같은 전기적 반응이 이루어진다.

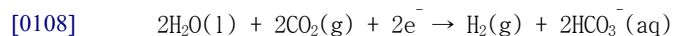
[0103] [반응식 3]



[0105] 즉, 캐소드(313)의 주변에서 수소 양이온(H^+)은 캐소드(313)로부터 전자(e^-)를 받아서 수소(H_2)기체가 발생하게 된다. 캐소드(313)에서 일어나는 수소발생반응은 전해질 수용액(343)을 염기성화 시킨다. 발생된 수소(H_2)기체는 수소 배출부(140)를 통해서 외부로 배출될 수 있다.

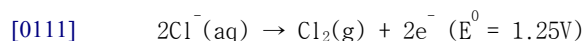
[0106] 아울러, 캐소드(313)의 주변에서는 다음 [반응식 4]와 같은 복합 수소발생 반응이 이루어진다.

[0107] [반응식 4]



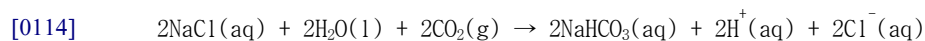
[0109] 그리고, 애노드(323)에서는 다음 [화학식 9]와 같은 염소발생반응이 일어난다.

[0110] [반응식 9]

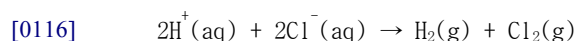


[0112] 결국, 최종 반응식은 다음 [반응식 10] 및 [반응식 11]과 같다.

[0113] [반응식 10]



[0115] [반응식 11]



[0117] [반응식 10]과 [반응식 11]으로부터 알 수 있는 바와 같이, 전해반응 후 수소 이온(H^+)이 사라지게 되므로, 전해질 수용액(343)의 pH가 증가하여 염기성화됨으로써, 유입구를 통해 유입되는 이산화탄소가 계속해서 용해될 수 있다. 초기에 염화나트륨(NaCl) 수용액이었던 전해질 수용액(343)은 반응이 계속 진행되면서 점점 탄산수소나트륨(NaHCO_3)수용액으로 변하게 된다.

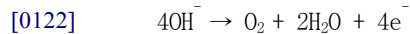
[0118] 본 실시예에서는 전해질 수용액(343)으로서 염화나트륨(NaCl) 수용액이 사용되는 것으로 설명하였으나, 염화나트륨 수용액 대신 염화칼륨(KCl) 수용액이나 염화칼슘(CaCl_2)수용액 등 다른 양이온을 포함하는 용액이 사용될

수 있으며, 이 경우 이에 대응하는 탄산염이 생성될 수 있다.

[0119] 상기 이산화탄소 활용 시스템(300c)은 상기 전해질 수용액(343)에 용해되는 이산화탄소의 양이 설정 값 이상으로 유지되도록 상기 애노드에서 생성되는 염소의 양을 조절하여, 상기 전해질 수용액(343)의 pH를 설정 값 이상으로 유지시킬 수 있다.

[0120] 한편, 전해질 수용액(343)으로 염소 이온(Cl^-)이 없는 용액을 사용하여 진행하면 애노드(323)에서는 다음 [반응식 12]과 같은 산소발생반응이 이루어진다.

[0121] [반응식 12]



[0123] 그에 따라, 전해질 수용액(343)의 pH가 변하지 않게 되어 이산화탄소가 추가적으로 용해되지 않는다.

[0124] 전원(400)의 양극은 애노드(323)과 전기적으로 연결되고 전원(400)의 음극은 캐소드(130)과 전기적으로 연결되어, 이산화탄소 활용 시스템(300c)에 전기 에너지를 제공한다. 전원(400)으로는 태양 전지와 풍력발전 등의 신재생 에너지를 포함하여 전기 에너지를 제공할 수 있는 모든 형태의 전원이 사용될 수 있으며, 연료전지 시스템(200)으로부터 공급받는 것일 수도 있다.

[0125] 본 발명의 또 다른 일 실시예에 따른 증발가스를 이용하는 복합 발전 시스템(10)은 선박에 설치될 수 있다. 증발가스를 이용하는 복합 발전 시스템(10)을 선박에 설치하는 경우 증발가스를 이용하는 복합 발전 시스템(10)에 포함된 이산화탄소 활용 시스템(300)은 선박의 구동장치에서 발생하는 이산화탄소를 활용하여 수소를 생산할 수 있다. 이 경우 선박의 구동장치에서 발생하는 이산화탄소를 활용할 경우 선박의 운항시 발생하는 온실가스인 이산화탄소를 감소 또는 제거함과 동시에 친환경 연료인 수소를 생산할 수 있다. 한편, 상기와 같이 생산되는 수소는 선박의 구동장치로 공급되어 구동장치의 출력을 향상 시킬 수 있다. 이에 따라, 선박을 추진시키는데 필요한 연료를 절감할 수 있다. 이에 제한되는 것은 아니나, 상기 구동장치는 경유와 천연가스 중 적어도 하나를 연료로 사용하는 듀얼퓨얼엔진(Dual Fuel Engine)일 수 있다.

[0127] 이상 실시예를 통해 본 발명을 설명하였으나, 본 발명은 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 실시예는 본 발명의 취지 및 범위를 벗어나지 않고 수정되거나 변경될 수 있으며, 본 기술분야의 통상의 기술자는 이러한 수정과 변경도 본 발명에 속하는 것임을 알 수 있을 것이다.

부호의 설명

[0128] 10, 10a, 10b, 10c : 증발가스를 이용하는 복합 발전 시스템

100 : 저장부 200 : 연료전지 시스템

210 : 연료전지 220 : 개질기

300, 300a, 300b, 300c : 이산화탄소 활용 시스템

310 : 캐소드부 311 : 제1 수용 공간

312 : 제1 수용액 313 : 캐소드

320 : 애노드부

321 : 제2 수용 공간

322 : 제2 수용액

330 : 연결부

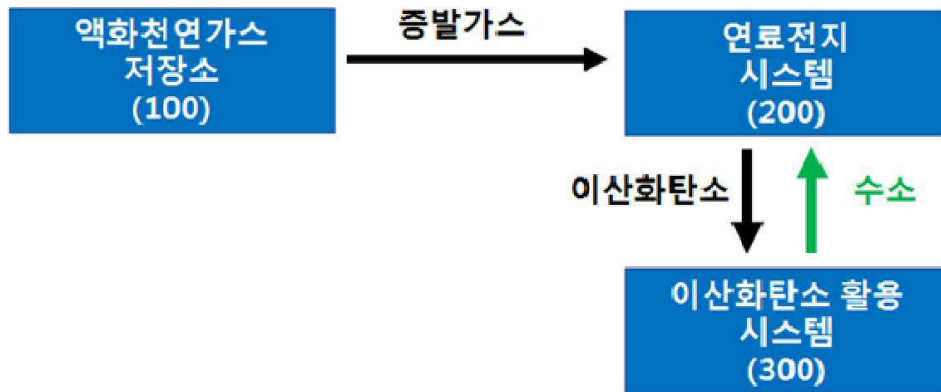
342 : 수용액 343 : 전해질 수용액

400 : 전원

도면

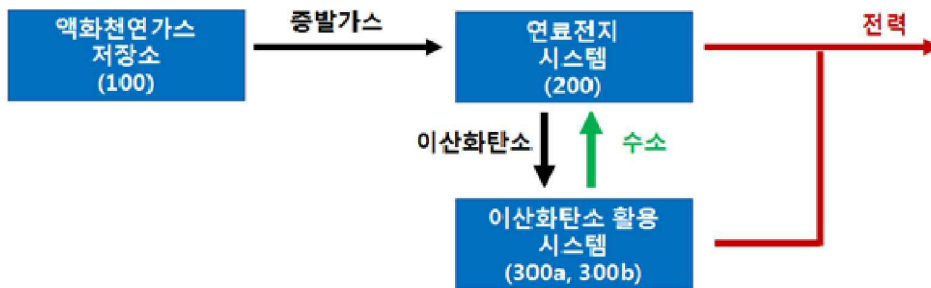
도면1

10

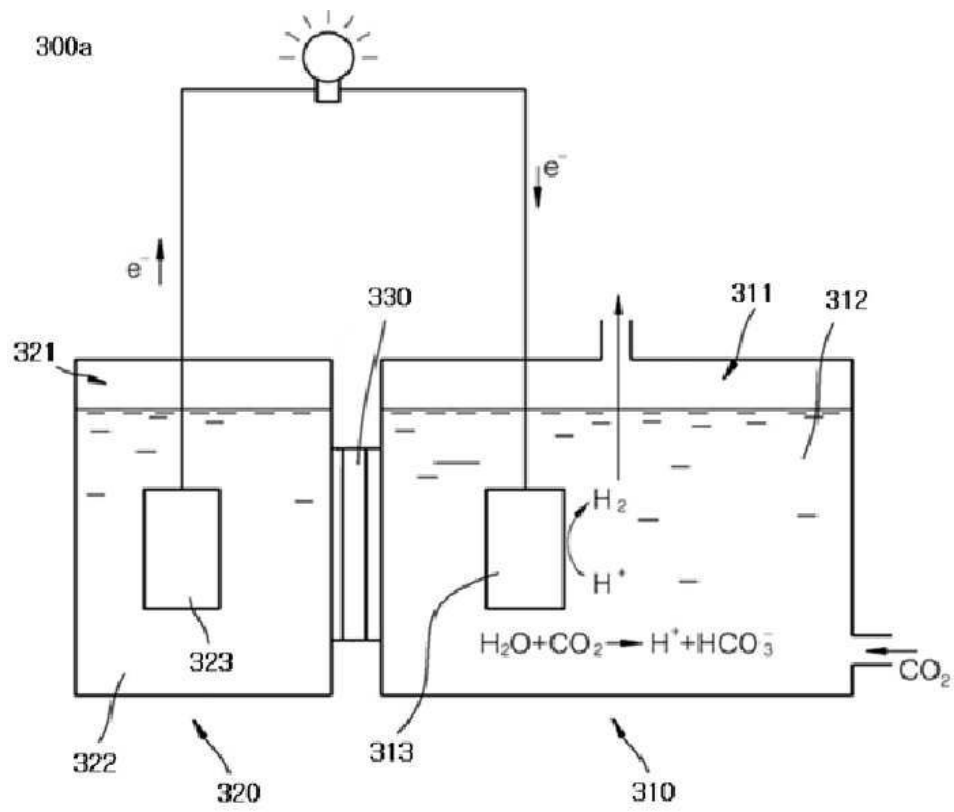


도면2

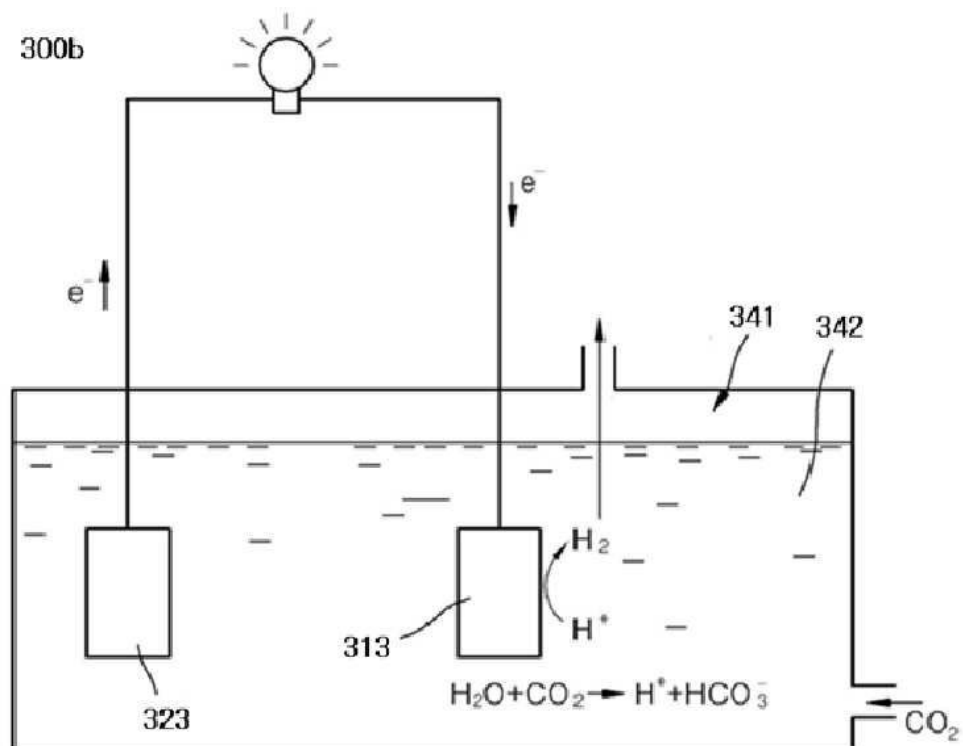
10a, 10b



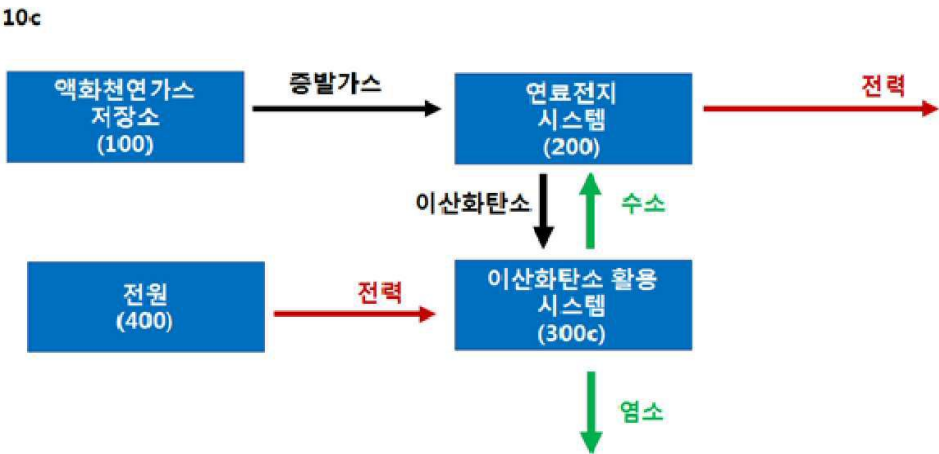
도면3



도면4



도면5



도면6

