



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0103141
 (43) 공개일자 2014년08월25일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 H01M 8/06 (2006.01) H01M 8/12 (2006.01)
 H01M 8/04 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2014-7018942
 (22) 출원일자(국제) 2012년11월21일
 심사청구일자 없음
 (85) 번역문제출일자 2014년07월08일
 (86) 국제출원번호 PCT/EP2012/073162
 (87) 국제공개번호 WO 2013/087377
 국제공개일자 2013년06월20일
 (30) 우선권주장
 PA 2011 00970 2011년12월15일 덴마크(DK)

(71) 출원인
 토프셰 푸엘 셀 에이/에스
 덴마크 디케이-2800 콩겐스 링비 니펠레브 66
 (72) 발명자
 모다레시 하산
 덴마크 디케이-2800 콩겐스 링비 에스티.티브이.
 리스토프테베이 12비
 네터 페드로
 덴마크 디케이-2920 샤를로텐룬드 브로홀름스 알
 레 30
 (74) 대리인
 송봉식, 정삼영

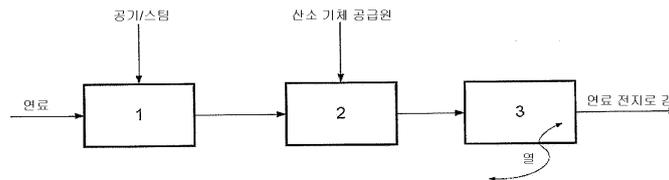
전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 발명의 명칭 연료 전지용의 조절가능한 기체 조성물의 제조방법

(57) 요약

고체 산화물 연료 전지(SOFC)와 같은 연료 전지를 위한 애노드 기체로서 사용될 조절가능한 기체 조성물을 제조하는 방법은 (a) 탄화수소 연료 원료가 개질 가스로 변환되는 연료 처리 장치(1), (b) 연료 처리 장치(a)로부터의 개질 가스가 산소 기체 공급원으로 부분적으로 또는 완전히 연소되는 연소 장치(2), 그리고 (c) 장치에서 촉매 베드의 온도를 변경시킴으로써 또는 이전 연소 장치(2)에서 후처리 장치로의 이송 기체를 부분적으로 연소시킴으로써 개질 가스의 평형 조성이 촉매학적으로 변화되는, 후처리 장치(3)를 포함하는 시스템에서 수행된다.

대표도



특허청구의 범위

청구항 1

고체 산화물 연료 전지 (SOFC)와 같은 연료 전지를 위한 애노드 기체로서 사용될 조절가능한 기체 조성물을 제조하는 방법으로서, 상기 방법은 다음 단계들:

- (a) 연료 처리 장치에서 탄화수소 연료 원료를 처리하는 단계,
- (b) 연소 장치에서 산소 기체 공급원과의 부분 또는 완전 연소에 의해 단계 (a)로부터의 생성물 기체를 선택적으로 처리하는 단계 및
- (c) 온도를 변경시킴으로써 후처리 장치에서 단계 (b)로부터 얻은 생성물 기체의 조성을 변화시키는 단계를 포함하는, 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 탄화수소 연료 원료는 화석 연료 및/또는 합성 연료인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 단계 (b)로부터의 생성물 기체는 합성 가스인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 단계 (a)에서의 연료를 공기, 스팀, 애노드 리사이클 또는 단계 (a) 내지 (c)내의 어떤 리사이클 또는 이들의 조합과 반응시키는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서, 애노드 리사이클이 단계 (a)의 하류 어느 곳에서도 하나 이상의 위치에서 첨가되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 (c)에서의 온도가 내부 또는 외부 열원/싱크 중 어느 하나 또는 내부 및 외부 열원/싱크 둘다를 사용함으로써 또는 이전 연소 장치에서 후처리 장치로의 이송 기체를 부분적으로 연소함으로써 변경되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 (c)에서의 조성 변화가 촉매 위에서 평형 또는 비평형 타입 반응에 의해 수행되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 (b)에서의 연소 장치는 촉매 연소 장치인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 9

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서, 일산화탄소는 단계 (c)에서 이동 반응을 통해 수소 및 이산화탄소로 변환되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 10

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 있어서, 일산화탄소는 단계 (c)에서 메탄화 반응을 통해 메탄으로 변환되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 11

제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 있어서, 개질 가스는 공기로 연소되고, 연소로부터의 연도 가스는 수소와 일산화탄소가 없는데, 촉매의 산화에 관한 위험이 없는 어떤 안전한 온도 아래로 하류 성분들을 가열하기 위해 사용되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 12

제 11 항에 있어서, 후처리 장치는 탈황 및 이동/메탄화 촉매 또는 황 저항성 이동/메탄화 촉매를 포함하는데, 일산화탄소를 수소 및 이산화탄소(이동 반응) 또는 메탄으로(메탄화) 변환시키는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 13

제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 있어서, 보조 버너에서 생성된 소량의 산소를 함유하는 고온 연도 가스는 연료 처리 장치를 가열하거나, 촉매 합성 가스 버너에서 연도 가스 산소에 의해 연료 처리 장치에서 발생된 수소 및 일산화탄소를 부분적으로 연소시키거나, 캐소드 채널을 통해 연료 전지 스택을 가열하거나 또는 추가의 버너를 통해 캐소드 공기를 가열하기 위해 사용되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 14

제 1 항 내지 제 13 항 중 어느 한 항에 따른 방법에 의해 화석 연료를 조절가능한 기체 조성물로 변환시키기 위한 시스템으로서,

- (a) 탄화수소 연료 원료가 개질 가스로 변환되는 연료 처리 장치(1),
- (b) 연료 처리 장치(a)로부터의 개질 가스가 산소 기체 공급원으로 부분적으로 또는 완전히 연소되는 선택적 연소 장치(2), 그리고
- (c) 장치에서 촉매 베드의 온도를 변경시킴으로써 또는 이전 연소 장치(2)에서 후처리 장치로의 이송 기체를 부분적으로 연소시킴으로써 개질 가스의 평형 조성이 촉매학적으로 변화되는 후처리 장치(3)를 포함하는, 시스템.

청구항 15

제 14 항에 있어서, 연료 처리 장치(1)의 선택적인 가열을 위해서, 연료 처리 장치(1)에서 발생된 수소 또는 일산화탄소의 부분적인 연소를 위해서 또는 캐소드 채널을 통해 연료 전지의 가열을 위해서 사용되는 고온 연도 가스를 생성하는 보조 버너(4)를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 시스템.

청구항 16

제 14 항에 있어서, 캐소드 공기를 가열하기 위해 사용되는 추가의 버너(5)를 포함하는 것을 특징으로 하는 시스템.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 고체 산화물 연료 전지와 같은, 연료 전지용 애노드 기체로서 사용되는 조절가능한 기체 조성물을 제조하는 방법에 관한 것이다. 본 발명은 또한 화석 연료를 조절가능한 기체 조성물로 변환시킴으로써 방법을 수행하기 위한 시스템에 관련된다.

[0002] 보다 구체적으로는, 본 발명은 탄화수소 연료 원료를 먼저 연료 가공처리 장치에서 합성 가스로 변환시키는데, 이때 합성 가스는 완전히 또는 부분적으로 연소된다음 후가공 처리를 거치는 방법에 관련된다. 이 처리는 촉매 베드의 온도를 변경시킴으로써 촉매학적으로 합성 가스의 평형 조성을 변화시키는데, 이것은 결과된 합성 가스를 고체 산화물 연료 전지(SOFC) 애노드에 이송시키기에 앞서 후가공 처리 장치로부터(또는 후가공 처리 장치로) 열을 제거(또는 부가)함으로써 행해진다.

배경기술

[0003] 공지의 공정들의 신규한 조합인 이 방법은 종래 기술에서 기술되거나 또는 제안되지 않았다. US 2008/0141590 A1에 따르면, SOFC 조립체와 같은 에너지 생산 공급원을 연료주입하기 위한 탄화수소 연료로부터 개질물을 발생

시킴을 위해 촉매 개질기 조립체가 사용되는데, 이 경우에 테일 가스(합성 가스)는 애노드로부터 방출되고, 상기 합성 가스는 상당한 양의 잔류 탄화수소 및 일산화탄소를 함유한다. 애노드 합성 가스의 일부는 연료 증발기로 재순환되어, 증발기에 분산된 연료가 발열 개질을 위해 공기와 조합되기에 앞서 충분히 증발되고 가열되도록 한다.

[0004] 고체 산화물 연료 전지 시스템에 대한 또 다른 연료 가공처리 방법은 US 2010/0104897 A1에 기술되어 있다. 상기 방법은 개질된 기체에 잔류하는 탄화수소를 완전히 제거하여 이로써 열화된 연료 전지 성능을 방지할 수 있다. 방법은 (a) 탈황기와 수소풍부 개질된 기체를 발생시키기 위해 탄화수소계 연료를 개질하는 1차 개질기를 사용하여 수소풍부 개질된 기체를 얻는 단계, 그리고 (b) 탈황된 개질된 기체에 함유된 C₂-C₅ 탄화수소를 선택적으로 분해시키고 그것을 후개질기를 사용함으로써 수소 및 메탄으로 변환시키는 단계를 포함한다.

[0005] EP 0 673 074 B1에는 연료 전지 배치가 기술되어 있고, 상기 연료 전지 배치는, 연료 전지로부터 수소 및 스팀을 함유하는 애노드 오프가스가 공급되고, 탄화수소 연료가 이송되는 예비개질기를 포함한다. 예비개질기는 탄화수소 연료의 저온 스팀 개질에 적합한 촉매와 탄화수소 연료의 부분 산화 개질을 위한 촉매를 포함한다. 예비개질기는 또한 탄화수소 연료의 수소탈황화에 적합한 촉매를 포함한다.

발명의 내용

[0006] 니켈을 함유하는 SOFC 애노드는 수소의 전기화학적 산화에 대해 크게 활성이고 동시에 고급 탄화수소로부터의 탄소 형성을 매우 하기 쉽다. 고급 탄화수소를 함유하는 연료는 수소, 물, 일산화탄소, 이산화탄소 및 메탄의 혼합물로 변환된 후에 SOFC 스택에 들어가는데 애노드에서 탄소 형성을 회피하기 위해서이다. 이 변환을 위해 가장 확립된 공정은 스팀 개질(SR), 부분 산화(CPO/POX) 및 자율 개질(auto-thermal reforming: ATR)이다.

[0007] 스팀 개질은 예를 들어서 니켈 촉매의 도움으로 천연 가스로부터 수소를 발생시키는 원천기술인데, 이때 탄화수소는 스팀과 반응하여 일산화탄소와 수소를 형성한다. 주위 압력에서, 메탄은 850°C보다 위의 온도에서 거의 완전히 변환된다. 반면에, 이동 반응(일산화탄소가 물과 반응하여 이산화탄소와 수소를 형성하는 반응)의 평형 상수는 더 높은 온도에서 감소하고, 이때 더 낮은 분율의 수소 및 이산화탄소가 예상된다.

[0008] 개질 및 이동 반응은 동시에 일어나서, 주위 압력의 조건 하에 600°C에서 최대 CO₂ 함량을 가져온다. 스팀 개질 및 메탄의 부분 산화를 위한 시뮬레이션된 평형 조성들이 이하에 표에 제공된다. 개질 가스(reformate gas)는 가열된 단일 스팀 개질기에 대한 전형적인 작동 온도 범위인 750°C 내지 550°C의 개질 온도에서 몇 ppm에서 약 18%까지에 이르는 양으로 메탄을 함유할 수 있다.

표 1

O/C = 2 및 1 bar 절대 압력에서 천연 가스(100% CH₄) 개질물의 평형 조성

개질물 조성	SR 500°C	SR 750°C	CPO 500°C	CPO 750°C
m. f. CH ₄	0.178	0.004	0.092	0.001
m. f. H ₂ O	0.371	0.159	0.203	0.122
m. f. CO ₂	0.077	0.047	0.090	0.048
m. f. CO	0.014	0.149	0.019	0.120
m. f. H ₂	0.356	0.638	0.215	0.386
m. f. N ₂	0	0	0.378	0.320

m. f. = **몰분율**

[0009]

[0010] 융통성있는 애노드 기체 조성은 연료 전지 스택의 수명 시작(begin-of-life: BOL) 및 수명 끝(end-of-life: EOL) 요건으로 메탄 및 일산화탄소 함량을 조절하기 위해 매우 유리할 것이다. BOL 조건하에서는, 내부 개질의 빠른 속도론(kinetics) 및 강한 냉각 효과 때문에 더 적은 메탄이 허용된다. 따라서, 메탄의 양을 감소시키기 위해 높은 후프로세서 온도가 바람직할 것이다(상기 표에서, SR 750°C, SR 750°C 참조). 제 1 황 층이 애노드에 확립되거나, 또는 메탄 개질을 위한 애노드 활성을 저하시키게 되는 어떤 다른 메카니즘이 일어난 후, 탄소 형성에 대한 경향은 저하되는 한편, 내부 개질은 훨씬 느려지고 이동 반응은 부분적으로 억제된다. 더 높은 메탄 흐름이 따라서 애노드의 입구에서 상당한 온도 구배를 가지고 다뤄질 수 있다. 결과적으로, 더 낮은 후프로세서

온도가 바람직할 것이다(상기 표에서, SR 500°C, SR 500°C). EOL 조건 하에서 연료 전지 스택에서의 증가하는 열 생산 때문에 높은 내부 냉각 효과가 한층 더 바람직하다.

- [0011] 스택 개질의 흡열 성질은 애노드 기체에서의 메탄을 공기 취입기의 기생적 손실을 감소시키고 시스템의 전기적 효율을 증가시키는 효과적인 냉각제로 만든다. 메탄의 내부 개질은 애노드의 입구에서 일어나는 온도 구배에서 그것의 한계를 갖는다. 개질 반응이 더 신속할수록 온도 구배는 더 높을 것이다. Ni-애노드에 대한 개질 속도론은 황의 존재와 강하게 관련된다. 황이 개질, 이동 반응 및 탄소 형성에 대해서 뿐만 아니라 Ni 애노드의 전기 화학적 성능에 즉각적인 영향을 준다는 것이 문헌에서의 일반적인 다수 의견이다.
- [0012] SOFC 스택에서, 연료 처리 장치의 하류에서의 탄소 형성의 위험은 시스템의 시동 및 셧다운 동안에 도전 이슈이다. 이것은 주로 SOFC 스택의 낮은 온도에 의해 촉발된 부다(Boudouard) 반응에 기인한다. 부다 반응은 식 $2CO \leftrightarrow CO_2 + C$ 에 의해 표시되는 평형 반응이기 때문에, 일산화탄소 부분압의 감소는 특히 애노드 표면에서 탄소 형성의 위험을 저하시킬 것이다. 더욱이, 메탄보다 더 고급의 불포화 탄화수소는 연료 처리 장치에서 합성 가스와 함께 생성될 수 있다. 이들 종은 저온에서 애노드 및 다른 표면에 고무질 침적물을 형성하는 것으로 추정된다. 시스템의 시동 및 셧다운 동안에 탄소 침적을 회피하기 위해, 연료 전지 스택은 일산화탄소 및 개질 가스로부터의 고급 탄화수소가 탄소 형성하지 않는 화합물로 변환되는 식으로 어떤 안전한 온도보다 위로 가열되어야 한다. 이것은 조성을 변경시킬 수 있는 합성 가스를 발생시키는 연료 처리 장치로 행해질 수 있다.
- [0013] 따라서, 본 발명은 SOFC 용도와 같은 연료 전지 용도를 위한 애노드 기체로서 사용될 조절가능한 기체 조성물을 제조하는 방법에 관련된다. 본 발명의 방법은 다음 단계들:
- [0014] (a) 연료 처리 장치에서 탄화수소 연료 원료를 처리하는 단계,
- [0015] (b) 연소 장치에서 산소 기체 공급원과의 부분 또는 완전 연소에 의해 단계 (a)로부터의 생성물 기체를 선택적으로 처리하는 단계 및
- [0016] (c) 온도를 변경시킴으로써 후처리 장치에서 단계 (b)로부터 얻은 생성물 기체의 조성을 변화시키는 단계를 포함한다.
- [0017] 본 발명은 또한 화석 연료를 상기 공정에 의해 조절가능한 기체 조성물로 변환시키는 시스템에 관련된다. 본 발명에 따른 시스템은 첨부 도면에 나타낸다.

도면의 간단한 설명

- [0018] 도 1은 본 발명에 따른 시스템의 일반적인 개요도이다.
- 도 2는 이하 실시예 1에 기술된 바와 같은 본 발명의 방법의 특정 구체예와 관련하여 사용된 시스템의 예시이다.
- 도 3은 이하 실시예 2에 기술된 바와 같은 본 발명의 방법의 또 다른 특정 구체예와 관련하여 사용된 시스템의 예시이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

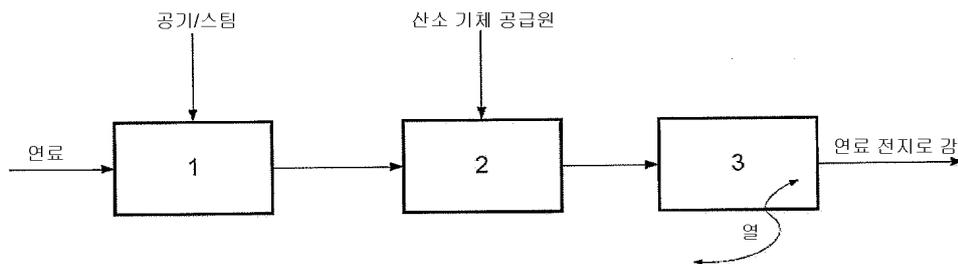
- [0019] 일반적으로, 본 발명에 따른 시스템은
- [0020] (a) 탄화수소 연료 원료가 개질 가스로 변환되는 연료 처리 장치(1),
- [0021] (b) 연료 처리 장치(a)로부터의 개질 가스가 산소 기체 공급원으로 부분적으로 또는 완전히 연소되는 선택적 연소 장치(2), 그리고
- [0022] (c) 장치에서 촉매 베드의 온도를 변경시킴으로써 또는 이전 연소 장치(2)에서 후처리 장치로의 이송 기체를 부분적으로 연소시킴으로써 개질 가스의 평형 조성이 촉매학적으로 변화되는, 후처리 장치(3)를 포함한다.
- [0023] 상기 일반적인 공정 구체예에 따르면, 연료를 공기 또는 스팀 또는 이들의 조합과 반응시킴으로써 생성된 연료 처리 장치(1)로부터의 개질 가스는 두 연속 단계들로, 보다 상세히는 개질 가스를 완전히 또는 부분적으로 연소하기 위한 연소 장치(2)에서의 연소 단계와 후처리 장치로부터(또는 후처리 장치로) 열을 제거(또는 부가)함으로써 촉매 베드 온도의 변동에 의해서 또는 연소 장치(2)에서 후처리 장치(3)로의 이송 기체를 부분적으로 연소함으로써 촉매학적으로 개질 가스의 평형 조성을 변화시키기 위한 후처리 장치(3)에서의 후처리 단계로 처리된

다.

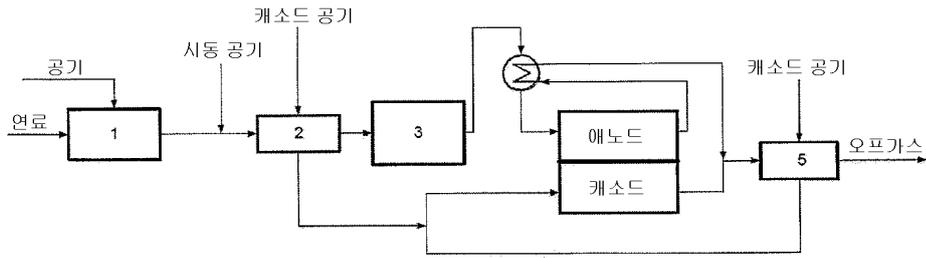
- [0024] 본 발명은 H와 C를 여러 비율로 둘다 함유하는 탄화수소 연료를 이용한다. 탄화수소 연료의 예들은 포화 탄화수소(예를 들면, 메탄, 에탄, 프로판 및 부탄), 천연 가스, 바이오 가스, 가솔린, 기화된 석탄 및 바이오매스, 디젤, 합성 연료, 해양 연료 및 제트 연료를 포함한다. 용어 "탄화수소 연료"는 또한 연료로서 통상 사용된 알코올, 예를 들면 메탄올, 에탄올 및 부탄올을 포함한다.
- [0025] 연료 원료는 바람직하게는 화석 연료 및/또는 합성 연료이고, 단계 (a)로부터의 개질 가스는 바람직하게는 합성 가스이다.
- [0026] 본 방법의 바람직한 구체예에서, 일산화탄소는 단계 (c)에서 이동 반응을 통해 수소 및 이산화탄소로 변환된다. 방법의 또 다른 바람직한 구체예에서, 일산화탄소는 단계 (c)에서 메탄화 반응을 통해 메탄으로 변환된다.
- [0027] 바람직하게는 단계 (c)에서 온도는 내부 또는 외부 열원/싱크 중 어느 하나 또는 내부 및 외부 열원/싱크 둘다를 사용함으로써 또는 이전 연소 장치에서 후처리 장치로의 이송 기체를 부분적으로 연소함으로써 변경된다.
- [0028] 상기 기술된 바와 같은 시스템은 바람직하게는 또한 연료 처리 장치의 선택적인 가열을 위해서, 연료 처리 장치에서 발생된 수소 또는 일산화탄소의 부분적인 연소를 위해서 또는 캐소드 채널을 통해 연료 전지의 가열을 위해서 사용되는 고온 연도 가스를 생성하는 보조 버너(4)를 포함한다. 시스템은 캐소드 공기를 가열하기 위해 추가의 버너(5)를 포함할 수 있다.
- [0029] 본 발명을 이하의 실시예에 의해 더 예시한다.
- [0030] 실시예 1
- [0031] 이 실시예는 연료 처리 장치(1)에서 연료 처리가 시동되고 개질 가스를 생성하는 공정을 예시한다. 다음 단계에서, 장치(1)로부터의 개질 가스는 버너(2)에서 시동 공기로 연소되는데, 이때 발생된 열이 캐소드 공기에 의해 회수된다. 버너(2)로부터의 연도 가스는 수소와 일산화탄소가 없는데, 촉매의 산화에 관한 상당한 위험이 없는 어떤 안전한 온도 아래의 온도로 하류 성분들을 가열하기 위해 사용된다.
- [0032] 다음 단계에서, 후처리 장치(3)는 탈황 및 이동/메탄화 촉매 또는 황 저항성 이동/메탄화 촉매를 포함하는데, 일산화탄소를 수소 및 이산화탄소(이동 반응) 또는 메탄(메탄화)으로 변환시킨다. 후처리 장치를 떠나는 처리된 기체는 분명히 일산화탄소가 없고 수소 및 메탄이 풍부하다.
- [0033] 실시예 2
- [0034] 이 실시예에서 보조 버너(4)는 과량의 공기로 작동하고 작은 양, 전형적으로 몇 %의 산소로 연도 가스를 생성한다. 고온 연도 가스는 선택적으로 연료 처리 장치를 가열하거나(스트림 1), 촉매 합성 가스 버너에서 연도 가스 산소에 의해 연료 처리 장치에서 발생된 수소 및 일산화탄소를 부분적으로 연소시키거나(스트림 1 또는 2 또는 둘다), 캐소드 채널을 통해 연료 전지 스택을 가열하거나(스트림 3) 또는 버너(5)를 통해 캐소드 공기를 가열(스트림 4)하기 위해 사용된다.

도면

도면1



도면2



도면3

