



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0013486
(43) 공개일자 2023년01월26일

- | | |
|---|--|
| (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C10L 3/00 (2006.01) C01B 3/12 (2006.01)
C10J 3/00 (2006.01) C10L 3/08 (2006.01)
C10L 3/10 (2006.01) C10L 3/12 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C10L 3/00 (2013.01)
C01B 3/12 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2021-0094287
(22) 출원일자 2021년07월19일
심사청구일자 없음 | (71) 출원인
한국전력공사
전라남도 나주시 전력로 55(빛가람동)
(72) 발명자
지준화
대전광역시 유성구 문지로 105(문지동)
서동균
대전광역시 유성구 문지로 105(문지동)
박상빈
대전광역시 유성구 문지로 105(문지동)
(74) 대리인
유미특허법인 |
|---|--|

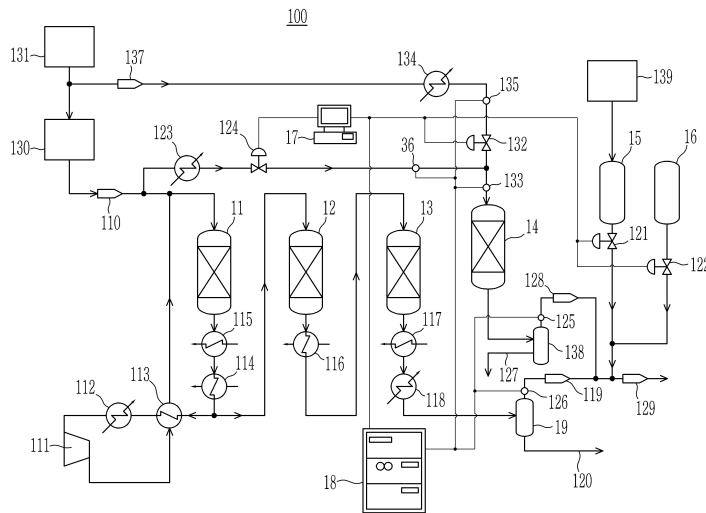
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 **고발열량 합성가스의 제조 장치 및 방법**

(57) 요약

발열량이 낮은 합성천연가스로부터 발열량이 10,200kcal/Nm³ 이상인 고발열량 합성가스의 제조 장치 및 제조 방법을 제공한다. 고발열량 합성가스의 제조 방법은 i) 연료를 가스화하여 제1 혼합가스를 제조하는 단계, ii) 제1 혼합가스 중의 일산화탄소와 수소의 부피비를 조절하여 제2 혼합가스를 제조하는 단계, iii) 제2 혼합가스를 메탄화 반응시켜 제3 혼합가스를 제조하는 단계, iv) 제1 혼합가스 중 일부 및 제2 혼합가스 중 일부로 이루어진 균에서 선택된 하나 이상의 제4 혼합가스가 우회 유입 및 가열되어 탄소수 2 내지 4의 탄화수소를 포함하는 제5 혼합가스를 생성하는 단계, 및 v) 제5 혼합가스와 제3 혼합가스를 혼합하여 제6 혼합가스를 생성하는 단계를 포함한다.

대표도



(52) CPC특허분류

C10J 3/00 (2013.01)

C10L 3/08 (2013.01)

C10L 3/106 (2013.01)

C10L 3/12 (2013.01)

C10J 2300/093 (2013.01)

C10L 2290/60 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

연료를 가스화하여 제1 혼합가스를 제조하는 단계,

상기 제1 혼합가스 중의 일산화탄소와 수소의 부피비를 조절하여 제2 혼합가스를 제조하는 단계,

상기 제2 혼합가스를 메탄화 반응시켜 제3 혼합가스를 제조하는 단계,

상기 제1 혼합가스 중 일부 및 상기 제2 혼합가스 중 일부로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 제4 혼합가스가 우회 유입 및 가열되어 탄소수 2 내지 4의 탄화수소를 포함하는 제5 혼합가스를 생성하는 단계, 및

상기 제5 혼합가스와 상기 제3 혼합가스를 혼합하여 제6 혼합가스를 생성하는 단계

를 포함하는 합성가스 제조 방법.

청구항 2

제1항에서,

상기 제3 혼합가스를 제조하는 단계에서 상기 제3 혼합가스의 유량(Q^H)(Nm³/s)은 하기의 수학식으로 계산되는 합성가스 제조 방법.

$$Q^H = \frac{1}{1 - \frac{10,200 - \sum_{i=1}^4 c_i^H q_i}{10,200 - \sum_{i=1}^4 c_i^L q_i}} Q^{SG}$$

상기 수학식에서, 상기 c_i^L 는 상기 제3 혼합가스에 함유된 메탄, 에탄, 프로판 및 부탄의 농도(mol/Nm³)이며, 상기 c_i^H 는 상기 제5 혼합가스에 함유된 메탄, 에탄, 프로판 및 부탄의 농도(mol/Nm³)이고, q_1 은 212kcal/mol, q_2 는 372kcal/mol, q_3 는 528kcal/mol, q_4 는 6852kcal/mol이고, Q^{SG} 는 제1 혼합가스의 유량(Nm³/s)임.

청구항 3

제1항에서,

상기 제6 혼합가스에 액화석유가스를 추가하여 제7 혼합가스를 생성하는 단계를 더 포함하고, 상기 액화석유가스의 유량(Q^{LPG})(Nm³/s)은 하기의 수학식으로 계산되는 합성가스 제조 방법.

$$Q^{LPG} = \frac{10,200 - h^{SNG}}{h^{LPG} - 10,200} Q^{SG}$$

상기 수학식에서, 상기 h^{SNG} 는 상기 제6 혼합가스의 열량(kcal/Nm³)이고, 상기 h^{LPG} 는 상기 액화석유가스의 열량(kcal/Nm³)이며, 상기 Q^{SG} 는 상기 제1 혼합가스의 유량(Nm³/s)임.

청구항 4

제1항에서,

상기 제6 혼합가스에 질소를 추가하여 제7 혼합가스를 생성하는 단계를 더 포함하고, 상기 질소의 유량 (Q^{N_2})(Nm³/s)은 하기의 수학적식으로 계산되는 합성가스 제조 방법.

$$Q^{N_2} = \left(\frac{h^{SNG}}{10,200} - 1 \right) Q^{SG}$$

상기 수학적식에서, 상기 h^{SNG} 는 상기 제6 혼합가스의 열량(kcal/Nm³)이고, 상기 Q^{SG} 는 상기 제1 혼합가스의 유량(Nm³/s)임.

청구항 5

제1항에서,

상기 제5 혼합가스를 생성하는 단계에서의 상기 제1 혼합가스 중 일부의 유량은 하기의 수학적식으로 계산되는 합성가스 제조 방법.

$$Q^{RSG} = \frac{Q^H \left\{ \sum_{i=1}^4 i c_i^H \sum_{i=1}^4 (i+1) c_i^P - \sum_{i=1}^4 (i+1) c_i^H \sum_{i=1}^4 i c_i^P \right\}}{\left\{ \sum_{i=1}^4 (i+1) c_i^H \sum_{i=1}^4 i (c_i^R - c_i^P) - \sum_{i=1}^4 i c_i^H \sum_{i=1}^4 (i+1) (c_i^R - c_i^P) \right\}}$$

상기 수학적식에서, 상기 Q^H 는 상기 제3 혼합가스의 유량(Nm³/s)이고, 상기 c_i^H 는 상기 제5 혼합가스에 함유된 메탄, 에탄, 프로판 및 부탄의 농도(mol/Nm³)이고, 상기 c_i^R 은 상기 제1 혼합가스 중 일부에 함유된 메탄, 에탄, 프로판 및 부탄의 농도(mol/Nm³)이며, 상기 c_i^P 는 상기 제5 혼합가스에 함유된 메탄, 에탄, 프로판 및 부탄의 농도(mol/Nm³)임

청구항 6

연료를 가스화하여 제1 혼합가스를 제조하는 연료가스화 정제부,

상기 제1 혼합가스 중의 일산화탄소와 수소의 부피비를 조절하여 제2 혼합가스를 제조하는 수성가스 변환부,

상기 제2 혼합가스를 메탄화 반응시켜 제3 혼합가스를 제조하는 메탄화 반응부, 및

상기 연료가스화 정제부에서 상기 수성가스 변환부로 유입되는 상기 제1 혼합가스 일부 및 상기 수성가스 전환부에서 상기 메탄화 반응부로 유입되는 제2 혼합가스 일부로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 제4 혼합가스가 우회 유입되어 탄소수 2 내지 4의 탄화수소를 포함하는 제5 혼합가스를 생성하는 증열 반응부

를 포함하고,

상기 메탄화 반응부는 상기 증열 반응부와 연결되어 상기 제5 혼합가스가 상기 제3 혼합가스와 혼합되어 합성가스를 제공하도록 적용된 합성가스 제조 장치.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 메탄화 반응부와 연결되어 상기 제3 혼합가스로부터 액체를 분리하는 제1 기액 분리기, 및

상기 증열 반응부와 연결되어 상기 제5 혼합가스로부터 또다른 액체를 분리하는 제2 기액 분리기

를 더 포함하고,

상기 제1 기액 분리기를 통과한 제3 혼합가스와 상기 제2 기액 분리기를 통과한 제5 혼합가스가 혼합되어 제7 혼합가스를 제공하도록 적용된 합성가스 제조 장치.

청구항 8

제7항에서,

상기 제7 혼합가스에 질소를 공급하도록 적용된 질소 저장 탱크, 및

상기 제7 혼합가스에 액화석유가스를 공급하도록 액화석유가스 탱크

를 더 포함하는 합성가스 제조 장치.

청구항 9

제8항에서,

상기 질소 저장 탱크의 후단에 전기적으로 연결된 제어부를 더 포함하고,

상기 제어부는 상기 질소 저장 탱크로부터 배출되는 질소의 유량(Q^{N_2})(Nm³/s)을 하기의 수학적식으로 계산하는 합성가스 제조 장치.

$$Q^{N_2} = \left(\frac{h^{SNG}}{10,200} - 1 \right) Q^{SG}$$

상기 수학적식에서, 상기 h^{SNG} 는 상기 제6 혼합가스의 열량(kcal/Nm³)이고, 상기 Q^{SG} 는 상기 제1 혼합가스의 유량(Nm³/s)임.

청구항 10

제8항에서,

상기 액화석유가스 탱크(16)의 후단에 전기적으로 연결된 제어부(17)를 더 포함하고, 상기 제어부(17)는 상기 액화석유가스 탱크(16)로부터 배출되는 액화석유가스의 유량(Q^{LPG})(Nm³/s)을 하기의 수학적식으로 계산하는 합성가스 제조 장치.

$$Q^{LPG} = \frac{10,200 - h^{SNG}}{h^{LPG} - 10,200} Q^{SG}$$

상기 수학적식에서, 상기 h^{SNG} 는 상기 제6 혼합가스의 열량(kcal/Nm³)이고, 상기 h^{LPG} 는 상기 액화석유가스의 열량(kcal/Nm³)이며, 상기 Q^{SG} 는 상기 제1 혼합가스의 유량(Nm³/s)임.

청구항 11

제6항에서,

상기 증열 반응부(14)의 전단에 전기적으로 연결된 제어부(17)를 더 포함하고, 상기 제어부(17)는 상기 제5 혼합가스를 생성시 상기 제1 혼합가스 중 일부의 유량은 하기의 수학적식으로 계산되는 합성가스 제조 장치.

$$Q^{RSG} = \frac{Q^H \left\{ \sum_{i=1}^4 i c_i^H \sum_{i=1}^4 (i+1) c_i^P - \sum_{i=1}^4 (i+1) c_i^H \sum_{i=1}^4 i c_i^P \right\}}{\left\{ \sum_{i=1}^4 (i+1) c_i^H \sum_{i=1}^4 i (c_i^R - c_i^P) - \sum_{i=1}^4 i c_i^H \sum_{i=1}^4 (i+1) (c_i^R - c_i^P) \right\}}$$

상기 수학적식에서, 상기 Q^H 는 상기 제3 혼합가스의 유량(Nm³/s)이고, 상기 c_i^H 는 상기 제5 혼합가스에 함유된 메탄, 에탄, 프로판 및 부탄의 농도(mol/Nm³)이고, 상기 c_i^R 는 상기 제1 혼합가스 중 일부에 함유된 메탄, 에탄, 프로판 및 부탄의 농도(mol/Nm³)이며, 상기 c_i^P 는 상기 제5 혼합가스에 함유된 메탄, 에탄, 프로판 및 부탄의

농도(mol/Nm³)임.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 발열량이 낮은 합성천연가스(Synthetic Natural Gas, SNG)로부터 발열량이 10,200kcal/Nm³ 이상인 고발열량 합성가스의 제조 장치 및 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 석탄가스화 공정에서 생산하는 합성천연가스는 95%~98%의 메탄(CH₄)을 함유하고 있으며 평균 발열량이 8,500~9,300 kcal/Nm³ 정도이다. 반면에 도시가스용으로 공급하는 천연가스(Natural Gas, NG)의 발열량 기준은 10,200 kcal/Nm³로서 합성천연가스의 평균 발열량보다 높다. 따라서 합성가스를 도시가스로 사용하기 위해서 합성천연가스의 발열량을 높이는 증열(增熱) 과정이 필요하다.

[0003] 현재 합성천연가스의 발열량을 높이는 방법으로 액화석유가스(Liquified Petroleum Gas, LPG)를 적당량 혼합하는 것이 고려되고 있다. 그러나 고가로 수입한 액화석유가스를 혼합하는 경우, 도시가스의 단위 열량 단가가 상승할 뿐만 아니라 별도의 혼합 설비를 건설 및 운영해야 되어 번거롭다.

선행기술문헌

특허문헌

[0004] (특허문헌 0001) 일본공개특허 2000-104080호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 발열량이 낮은 합성천연가스로부터 고발열량 합성가스를 제조하는 시스템을 제공하고자 한다. 또한, 발열량이 낮은 합성천연가스로부터 고발열량 합성가스를 제조하는 방법을 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0006] 본 발명의 일 실시예에 따른 합성가스의 제조 방법은 i) 연료를 가스화하여 제1 혼합가스를 제조하는 단계, ii) 제1 혼합가스 중의 일산화탄소와 수소의 부피비를 조절하여 제2 혼합가스를 제조하는 단계, iii) 제2 혼합가스를 메탄화 반응시켜 제3 혼합가스를 제조하는 단계, iv) 제1 혼합가스 중 일부 및 제2 혼합가스 중 일부로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 제4 혼합가스가 우회 유입 및 가열되어 탄소수 2 내지 4의 탄화수소를 포함하는 제5 혼합가스를 생성하는 단계, 및 v) 제5 혼합가스와 제3 혼합가스를 혼합하여 제6 혼합가스를 생성하는 단계를 포함한다.

[0007] 제3 혼합가스를 제조하는 단계에서 제3 혼합가스의 유량(Q^H)(Nm³/s)은 하기의 수학식으로 계산될 수 있다.

$$Q^H = \frac{1}{10,200 - \sum_{i=1}^4 c_i^H q_i} Q^{SG} \cdot \frac{1}{1 - \frac{\sum_{i=1}^4 c_i^L q_i}{10,200}}$$

[0008]

[0009] 수학식에서, c_i^L는 제3 혼합가스에 함유된 메탄, 에탄, 프로판 및 부탄의 농도(mol/Nm³)이며, c_i^H는 제5 혼합가스에 함유된 메탄, 에탄, 프로판 및 부탄의 농도(mol/Nm³)이고, q₁은 212kcal/mol, q₂는 372kcal/mol, q₃는 528kcal/mol, q₄는 6852kcal/mol이고, Q^{SG}는 제1 혼합가스의 유량(Nm³/s)이다.

$$Q_{LPG} = \frac{10,200 - h^{SNG}}{h^{LPG} - 10,200} Q^{SG}$$

[0010]

[0011]

본 발명의 일 실시예에 따른 합성가스의 제조 방법은 제6 혼합가스에 액화석유가스를 추가하여 제7 혼합가스를 생성하는 단계를 더 포함하고, 액화석유가스의 유량(Q^{LPG})(Nm³/s)은 하기의 수학식으로 계산될 수 있다.

[0012]

수학식에서, h^{SNG} 는 제6 혼합가스의 열량(kcal/Nm³)이고, h^{LPG} 는 액화석유가스의 열량(kcal/Nm³)이며, Q^{SG} 는 제1 혼합가스의 유량(Nm³/s)이다.

[0013]

본 발명의 일 실시예에 따른 합성가스의 제조 방법은 제6 혼합가스에 질소를 추가하여 제7 혼합가스를 생성하는 단계를 더 포함하고, 질소의 유량(Q^{N_2})(Nm³/s)은 하기의 수학식으로 계산될 수 있다.

$$Q^{N_2} = \left(\frac{h^{SNG}}{10,200} - 1 \right) Q^{SG}$$

[0014]

[0015]

수학식에서, h^{SNG} 는 제6 혼합가스의 열량(kcal/Nm³)이고, Q^{SG} 는 제1 혼합가스의 유량(Nm³/s)이다.

[0016]

제5 혼합가스를 생성하는 단계에서의 제1 혼합가스 중 일부의 유량은 하기의 수학식으로 계산될 수 있다.

$$Q^{RSG} = \frac{Q^H \left\{ \sum_{i=1}^4 i c_i^H \sum_{i=1}^4 (i+1) c_i^P - \sum_{i=1}^4 (i+1) c_i^H \sum_{i=1}^4 i c_i^P \right\}}{\left\{ \sum_{i=1}^4 (i+1) c_i^H \sum_{i=1}^4 i (c_i^R - c_i^P) - \sum_{i=1}^4 i c_i^H \sum_{i=1}^4 (i+1) (c_i^R - c_i^P) \right\}}$$

[0017]

[0018]

수학식에서, Q^H 는 제3 혼합가스의 유량 (Nm³/s)이고, c_i^H 는 제5혼합가스에 함유된 메탄, 에탄, 프로판 및 부탄의 농도(mol/Nm³)이고, c_i^R 은 제1 혼합가스 중 일부에 함유된 메탄, 에탄, 프로판 및 부탄의 농도(mol/Nm³)이며, c_i^P 는 제5 혼합가스에 함유된 메탄, 에탄, 프로판 및 부탄의 농도(mol/Nm³)임

[0019]

본 발명의 일 실시예에 따른 합성가스의 제조 장치는, i) 연료를 가스화하여 제1 혼합가스를 제조하는 연료가스화 정제부, ii) 제1 혼합가스 중의 일산화탄소와 수소의 부피비를 조절하여 제2 혼합가스를 제조하는 수성가스 변환부, iii) 제2 혼합가스를 메탄화 반응시켜 제3 혼합가스를 제조하는 메탄화 반응부, 및 iv) 연료가스화 정제부에서 수성가스 변환부로 유입되는 제1 혼합가스 일부 및 수성가스 전환부에서 메탄화 반응부로 유입되는 제2 혼합가스 일부로 이루어진 균에서 선택된 하나 이상의 제4 혼합가스가 우회 유입되어 탄소수 2 내지 4의 탄화수소를 포함하는 제5 혼합가스를 생성하는 증열 반응부를 포함한다. 메탄화 반응부는 증열 반응부와 연결되어 제5 혼합가스가 제3 혼합가스와 혼합되어 합성가스를 제공하도록 적용될 수 있다.

[0020]

본 발명의 일 실시예에 따른 합성가스의 제조 장치는, i) 메탄화 반응부와 연결되어 제3 혼합가스로부터 액체를 분리하는 제1 기액 분리기, 및 ii) 증열 반응부와 연결되어 제5 혼합가스로부터 또다른 액체를 분리하는 제2 기액 분리기를 더 포함할 수 있다. 제1 기액 분리기를 통과한 제3 혼합가스와 제2 기액 분리기를 통과한 제5 혼합가스가 혼합되어 제7 혼합가스를 제공하도록 적용될 수 있다.

[0021]

본 발명의 일 실시예에 따른 합성가스의 제조 장치는, i) 제7 혼합가스에 질소를 공급하도록 적용된 질소 저장 탱크, 및 ii) 제7 혼합가스에 액화석유가스를 공급하도록 액화석유가스 탱크를 더 포함할 수 있다. 본 발명의 일 실시예에 따른 합성가스의 제조 장치는 질소 저장 탱크의 후단에 전기적으로 연결된 제어부를 더 포함할 수 있다. 제어부는 질소 저장 탱크로부터 배출되는 질소의 유량(Q^{N_2})(Nm³/s)을 하기의 수학식으로 계산할 수 있다.

$$Q^{N_2} = \left(\frac{h^{SNG}}{10,200} - 1 \right) Q^{SG}$$

[0022]

[0023] 수학식에서, h^{SNG} 는 제6 혼합가스의 열량(kcal/Nm³)이고, Q^{SG} 는 제1 혼합가스의 유량(Nm³/s)이다.

[0024] 본 발명의 일 실시예에 따른 합성가스의 제조 장치는 액화석유가스 탱크의 후단에 전기적으로 연결된 제어부를 더 포함할 수 있다. 제어부는 액화석유가스 탱크로부터 배출되는 액화석유가스의 유량(Q^{LPG})(Nm³/s)을 하기의 수학식으로 계산할 수 있다.

$$Q^{LPG} = \frac{10,200 - h^{SNG}}{h^{LPG} - 10,200} Q^{SG}$$

[0025]

[0026] 수학식에서, h^{SNG} 는 제6 혼합가스의 열량(kcal/Nm³)이고, h^{LPG} 는 액화석유가스의 열량(kcal/Nm³)이며, Q^{SG} 는 제1 혼합가스의 유량(Nm³/s)이다.

[0027] 본 발명의 일 실시예에 따른 합성가스의 제조 장치는 증열 반응부의 전단에 전기적으로 연결된 제어부를 더 포함할 수 있다. 제어부는 제5 혼합가스를 생성시 제1 혼합가스 중 일부의 유량은 하기의 수학식으로 계산될 수 있다.

$$Q^{RSG} = \frac{Q^H \left\{ \sum_{i=1}^4 i c_i^H \sum_{i=1}^4 (i+1) c_i^P - \sum_{i=1}^4 (i+1) c_i^H \sum_{i=1}^4 i c_i^P \right\}}{\left\{ \sum_{i=1}^4 (i+1) c_i^H \sum_{i=1}^4 i (c_i^R - c_i^P) - \sum_{i=1}^4 i c_i^H \sum_{i=1}^4 (i+1) (c_i^R - c_i^P) \right\}}$$

[0028]

[0029] 수학식에서, Q^H 는 제3 혼합가스의 유량 (Nm³/s)이고, c_i^H 는 제5 혼합가스에 함유된 메탄, 에탄, 프로판 및 부탄의 농도(mol/Nm³)이고, c_i^R 는 제1 혼합가스 중 일부에 함유된 메탄, 에탄, 프로판 및 부탄의 농도(mol/Nm³)이며, c_i^P 는 제5 혼합가스에 함유된 메탄, 에탄, 프로판 및 부탄의 농도(mol/Nm³)이다.

발명의 효과

[0030] 메탄화공정, 증열공정, 석탄액화가스 혼합 공정, 질소혼합공정, 원시합성가스 혼합 공정을 결합하여 10,200kcal/Nm³ 이상의 발열량을 가지는 고열량의 합성가스를 제조할 수 있다. 또한, 고가의 액화석유가스를 혼합하는 과정을 생략하여 열량당 저가의 합성천연가스를 생산하여 도시가스용으로 공급할 수 있다. 그 결과, 열량조절용 설비, 즉 가스 혼합 설비의 건설 및 운영이 불필요해지고, 고가의 액화석유가스 수입량을 획기적으로 줄일 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0031] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 고발열량 합성가스의 제조 장치의 개략적인 도면이다.

도 2는 본 발명의 실험예에 따른 원시합성가스의 유량 변화에 따른 합성가스의 열량 및 조성과 증열 반응기의 부하를 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0032] 여기서 사용되는 전문용어는 단지 특정 실시예를 언급하기 위한 것이며, 본 발명을 한정하는 것을 의도하지 않는다. 여기서 사용되는 단수 형태들은 문구들이 이와 명백히 반대의 의미를 나타내지 않는 한 복수 형태들도 포함한다. 명세서에서 사용되는 "포함하는"의 의미는 특정 특성, 영역, 정수, 단계, 동작, 요소 및/또는 성분을 구체화하며, 다른 특정 특성, 영역, 정수, 단계, 동작, 요소, 성분 및/또는 군의 존재나 부가를 제외시키는

것은 아니다.

- [0033] 다르게 정의하지는 않았지만, 여기에 사용되는 기술용어 및 과학용어를 포함하는 모든 용어들은 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 일반적으로 이해하는 의미와 동일한 의미를 가진다. 보통 사용되는 사전에 정의된 용어들은 관련기술문헌과 현재 개시된 내용에 부합하는 의미를 가지는 것으로 추가 해석되고, 정의되지 않는 한 이상적이거나 매우 공식적인 의미로 해석되지 않는다.
- [0034] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본 발명의 실시예에 대하여 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 상세히 설명한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다.
- [0035] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 합성가스 제조 장치(100)를 개략적으로 나타낸다. 도 1의 합성가스 제조 장치(100)은 단지 본 발명을 예시하기 위한 것이며, 본 발명이 여기에 한정되는 것은 아니다. 따라서 고발열량 합성가스 제조 장치(1100)을 다른 형태로도 변형할 수 있다.
- [0036] 도 1에 도시한 바와 같이, 합성가스 제조 장치(100)는 연료가스화 정제부(131), 수성가스 변환부(130), 메탄화 반응부(11, 12, 13), 증열 반응부(14), 질소 저장 탱크(15), 액화석유가스 탱크(16) 제어부(17), 및 가스 분석부(18)를 포함한다. 이외에, 합성가스 제조 장치(100)는 합성가스의 제조에 필요한 다른 부품들을 더 포함한다.
- [0037] 연료로서 예를 들면, 석탄을 사용할 수 있다. 석탄이 연료가스화 정제부(131)를 통과하면서 일산화탄소(CO)와 수소(H₂)의 몰비가 약 2:1인 원시합성가스, 즉 제1 혼합가스가 생성된다. 후속되는 메탄화 공정에서 요구되는 합성가스의 조성은 CO 대 H₂의 몰비가 약 1:3이다. 따라서 수소의 양이 부족하므로, 연료가스화 정제부(131)의 후단에 위치한 수성가스 변환부(130)에서 CO를 H₂로 부분 전환시켜 그 부피비를 조절해 제2 혼합가스를 제조한다. 그 결과, 메탄화 공정에서 요구하는 가스 조성에 맞출 수 있다. 수성가스 변환은 아래의 화학식 1로 나타낼 수 있다.
- [0038] [화학식 1]
- [0039] $CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$
- [0040] 이처럼 그 조성을 조절한 제2 혼합가스의 온도는 300℃ 내지 350℃이고, 그 압력은 약 30bar 정도이다. 제2 혼합가스는 직렬로 연결된 3개의 메탄화 반응기들(11, 12, 13)을 통과한다. 이 경우, 아래의 화학식 2의 메탄화 반응에 의해 일산화탄소(CO) 및 이산화탄소(CO₂)가 메탄(CH₄)으로 전환된다.
- [0041] [화학식 2]
- [0042] $CO + 3H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O$
- [0043] $CO_2 + 4H_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O$
- [0044] 메탄화 반응의 발열량이 크므로 과열기(115), 고압 보일러(114, 116), 보일러 공급수 예열기(117) 및 저온 열회수기(118) 등을 이용해 반응에 의해 가열된 가스를 냉각시킨다. 제1 메탄화 반응기(11)에서 반응이 가장 활발하게 일어난다. 제1 메탄화 반응기(11)에서는 그 후단의 가스를 냉각시킨 후 다시 제1 메탄화 반응기(11)의 전단으로 재순환시킨다. 이 경우, 재순환 가스 냉각기(112) 및 열교환기(113)를 이용해 가스를 추가로 냉각시킨다. 재순환 가스 압축기(111)는 가스의 재순환에 필요한 동력을 제공한다.
- [0045] 또한, 화학식 2에 기재한 바와 같이, 메탄화 반응에 의해 물이 함께 생성되므로 제3 메탄화 반응기(13) 후단에는 기액분리기(19)를 설치한다. 기액분리기(19)에 분리된 기체는 그 상부로 메탄을 주성분으로 하는 저열량의 합성천연가스, 즉 제3 혼합가스가 저열량가스 배출부(119)를 통해 외부로 배출된다. 제3 혼합가스에서 메탄의 양은 95mol% 이상이다. 그리고 응축수는 기액분리기(19) 아래에 모여 응축수 배출부(120)를 통해 외부 배출된다.
- [0046] 제1 메탄화 반응기(11)와 제2 메탄화 반응기(12)는 가스의 반응 속도를 높이기 위해 고온에서 운전된다. 그리고 제3 메탄화 반응기(13)는 메탄의 순도를 높이기 위해 작동되므로 상대적으로 저온 조건에서 운전된다.
- [0047] 제2 혼합가스가 제1 메탄화 반응기(11)와 제2 메탄화 반응기(12)를 통과하면 메탄화 반응과 열교환에 의해 메탄의 농도는 약 45%까지 상승하고 그 온도는 약 330℃가 된다. 과열기(115)와 고압보일러(114)는 제1 메탄화 반

응기(11)를 통과한 약 600℃ 내지 700℃의 가스를 제2 메탄화 반응기(12)에서의 메탄화 반응을 위해 냉각시킨다. 이 경우, 각각 과열 증기와 고압 증기가 생산되므로, 열은 고온 증기 형태로 전환 회수된다. 제2 메탄화 반응기(12) 후단의 고압 보일러(116)도 이와 유사하게 고온에서 운전된다. 제3 메탄화 반응기(13)를 통과한 제3 혼합가스는 보일러 공급수 예열기(117)와 저온 열 회수기(118)를 통과하면서 2번 열교환되어 약 200℃ 까지 냉각된다. 그 결과, 제3 혼합가스 중의 메탄 농도는 약 90%가 되고 후단의 기액분리기(19)에서 공정 응축수가 분리되면 메탄 농도는 95% 이상으로 상승한다. 이러한 메탄화 공정을 통해 최종적으로 생산되는 제3 혼합가스의 메탄 함량은 95% 이상이 되고, 그 발열량은 약 8,500kcal/m³ 내지 9,300kcal/m³ 정도이다.

[0048] 전술한 공정을 통해 메탄을 주성분으로 하는 저열량의 합성가스에 고열량의 합성가스를 혼합한다. 즉, 제3 혼합가스와 제5 혼합가스를 혼합한다. 제5 혼합가스는 제1 혼합가스 중 일부 또는 제2 혼합가스 중 일부로 된 제4 혼합가스가 우회 유입 및 가열되어 생성된다. 제5 혼합가스는 탄소수 2 내지 4의 탄화수소를 포함한다.

[0049] 합성가스 제조 장치(100)는 증열 반응부(14), 질소 저장 탱크(15) 및 액화석유가스 탱크(16)를 포함한다. 이러한 장치들을 이용해 최종적으로 합성가스의 발열량을 조절할 수 있다.

[0050] 가스 분석부(18)에 의해 측정된 제3 메탄화 반응기(13) 후단의 저열량 가스 중 메탄, 에탄, 프로판, 부탄의 농도를 각각 $c_1^L, c_2^L, c_3^L, c_4^L$ (mol/Nm³)이라고 하고, 증열 반응기(14)의 후단에 위치한 증열가스 배출부(128)의 증열 가스의 농도를 각각 $c_1^H, c_2^H, c_3^H, c_4^H$ (mol/Nm³)라고 하면 합성가스 배출부(129)로 나가는 합성가스의 단위 부피당 발열량(kcal/Nm³)은 아래와 같이 계산된다.

[0051] [수학식 1]

$$h^{SNG} = \sum_{i=1}^4 \bar{c}_i q_i$$

[0052]

[0053] 수학식 1에서 \bar{c}_i 는 제6 혼합가스에 함유된 메탄, 에탄, 프로판 및 부탄의 몰농도(mol/Nm³)이고, q_1 은 212kcal/mol, q_2 는 372kcal/mol, q_3 는 528kcal/mol, q_4 는 6852kcal/mol이며, h^{SNG} 는 제6 혼합가스의 열량(kcal/Nm³)이다.

[0054] [수학식 2]

$$\bar{c}_i = \frac{Q^L c_i^L + Q^H c_i^H}{Q^L + Q^H}$$

[0055]

[0056] 수학식 2에서 \bar{c}_i 는 제6 혼합가스에 함유된 메탄, 에탄, 프로판 및 부탄의 몰농도(mol/Nm³)이고, Q^H 는 제3 혼합가스의 유량(Nm³/s)이며, c_i^H 는 제3 혼합가스에 함유된 메탄, 에탄, 프로판 및 부탄의 몰농도(mol/Nm³)이고, Q^L 은 제5 혼합가스의 유량(Nm³/s)이며, c_i^L 은 제5 혼합가스에 함유된 메탄, 에탄, 프로판 및 부탄의 몰농도(mol/Nm³)이다.

[0057] 전술한 [수학식 1]과 [수학식 2]로부터 10,200kcal/Nm³의 합성가스를 생산하기 위해 공정으로 유입시켜야 하는 제1 합성가스의 유량을 Q^{SG} (Nm³/s)이라고 하고 증열 공정으로 유입시켜야 할 제3 합성가스의 총 유량을 Q^H (1Nm³/s)라고 하면, 제3 합성가스의 총 유량은 아래의 [수학식 3]과 같이 계산할 수 있다.

[0058] [수학식 3]

$$Q^H = \frac{1}{10,200 - \sum_{i=1}^4 c_i^H q_i} Q^{SG} \cdot \frac{1}{10,200 - \sum_{i=1}^4 c_i^L q_i}$$

[0059]

[0060] 한편, 증열가스 유량 제어 밸브(124)의 조절만으로 원하는 열량을 가진 합성가스 생산이 불가능할 수 있다. 이는 인입되는 합성 가스 성분이 급격히 변화하거나 진단 공정에서 이상 사태가 발생할 수 있기 때문이다. 따라서 이 경우에는 제3 혼합가스와 제5 혼합가스가 혼합된 제6 혼합가스에 적정량의 질소 또는 액화석유가스를 혼합한다. 즉, 제6 혼합가스의 열량이 열량 기준을 초과하는 경우, 질소 저장 탱크(15)로부터 질소를 공급받아 제6 혼합가스에 혼합해 제7 혼합가스를 제조할 수 있다. 반대로, 제6 혼합가스의 열량이 열량 기준 미달인 경우, 액화석유가스 탱크(16)로부터 액화석유가스를 공급받는다. 이로써 열량 기준에 미달 또는 초과하는 제6 혼합가스가 합성가스 배출부(129)로 배출되는 것을 사전에 예방할 수 있다.

[0061] 이 경우, 제어부(7)는 가스분석기(18)로부터 받은 농도 데이터에 기반해 증열 또는 감열 필요 여부를 판단한다. 그리고 적절한 유량의 액화석유가스 또는 질소의 유량을 계산해 각각 질소 유량 제어 밸브(121) 및 액화석유가스 유량 제어 밸브(122)의 개도를 조절한다. 추가하는 액화석유가스의 유량 또는 질소의 유량은 각각 아래의 수학식 4 및 수학식 5와 같다.

[0062] [수학식 4]

$$Q^{LPG} = \frac{10,200 - h^{SNG}}{h^{LPG} - 10,200} Q^{SG}$$

[0063]

[0064] h^{SNG} 는 제6 혼합가스의 열량(kcal/Nm³)(단위 부피당 발열량)이고, h^{LPG} 는 액화석유가스의 열량(kcal/Nm³)이며, Q^{SG} 는 제1 혼합가스의 유량(Nm³/s)임.

[0065] [수학식 5]

$$Q^{N_2} = \left(\frac{h^{SNG}}{10,200} - 1 \right) Q^{SG}$$

[0066]

[0067] h^{SNG} 는 제6 혼합가스의 열량(kcal/Nm³)이고, Q^{SG} 는 제1 혼합가스의 유량(Nm³/s)임.

[0068] 한편 증열 반응이 원활하게 일어나기 위해서 탄소수가 많은 탄화수소의 수율을 높일 필요가 있다. 예를 들면, 에탄, 프로판, 부탄 등이다. 이러한 고탄소수의 탄화수소는 분자내 탄소(C)에 대한 수소(H) 원자의 구성비가 메탄에 비해 상대적으로 적다. 따라서 증열 반응부(14)로 유입되는 제4 혼합가스의 탄소 원자 대 수소 원자의 몰비는 메탄화 공정에서 주입되는 합성 가스의 탄소 원자 대 수소 원자의 몰비보다 낮은 것이 바람직하다. 이를 위해 연료가스화 정제부(131)를 통과한 원시합성가스의 일부를 원시합성가스 유입부(137)로 추출해 증열 반응부(14)에 주입함으로써 원하는 탄소원자 대 수소원자의 몰비로 조절한다. 원시합성가스의 일산화탄소 대 수소의 비는 약 2:1이다. 따라서 탄소 원자 대 수소 원자의 몰비는 수성가스 변환부(130) 후단에서의 합성가스보다 월등히 높다. 따라서 수성 가스 변환 공정을 거친 합성가스와 수성 가스 변환 공정을 거치지 않은 합성가스(137)를 적절한 비율로 혼합한다. 그 결과, 증열 반응에 적합한 탄소 원자 대 수소 원자의 비로 조절할 수 있다.

[0069] 제어부(17)는 가스 샘플링 프로브(125)에서 채취 및 분석된 증열된 합성천연가스의 조성, 가스 샘플링 프로브(136)으로부터 채취 분석한 합성가스의 조성, 그리고 가스 샘플링 프로브(135)로부터 채취 분석된 원시합성가스의 조성으로부터 적절한 원시합성가스 주입량을 계산한다. 그리고 원시합성가스 유량 조절 밸브(132)를 조절해 원시합성가스의 주입량을 제어한다. 이 경우, 필요한 원시합성가스의 주입 유량은 아래의 [수학식 6]과 같다.

[0070] [수학식 6]

$$Q^{RSG} = \frac{Q^H \left\{ \sum_{i=1}^4 i c_i^H \sum_{i=1}^4 (i+1) c_i^P - \sum_{i=1}^4 (i+1) c_i^H \sum_{i=1}^4 i c_i^P \right\}}{\left\{ \sum_{i=1}^4 (i+1) c_i^H \sum_{i=1}^4 i (c_i^R - c_i^P) - \sum_{i=1}^4 i c_i^H \sum_{i=1}^4 (i+1) (c_i^R - c_i^P) \right\}}$$

[0071] Q^H 는 제3 혼합가스의 유량 (Nm³/s)이고, c_i^H 는 제5 혼합가스에 함유된 메탄, 에탄, 프로판 및 부탄의 농도 (mol/Nm³)이고, c_i^R 은 제1 혼합가스 중 일부에 함유된 메탄, 에탄, 프로판 및 부탄의 농도(mol/Nm³)이며, c_i^P 는 제5 혼합가스에 함유된 메탄, 에탄, 프로판 및 부탄의 농도(mol/Nm³)이다.

[0072] 이하에서는 실험예를 통하여 본 발명을 좀더 상세하게 설명한다. 이러한 실험예는 단지 본 발명을 예시하기 위한 것이며, 본 발명이 여기에 한정되는 것은 아니다.

[0073] **실험예**

[0074] 증열반응기로 유입되는 원시합성가스의 유량을 변화시키면서 합성가스의 열량과 조성, 및 증열 반응기의 부하를 측정하였다. 원시합성가스의 인입 온도는 270℃이었고, 원시합성가스의 인입 압력은 20atm이었다. 원시합성가스의 조성을 아래의 표 1에 나타낸다.

표 1

성분	일산화탄소	수소	이산화탄소	기타
농도	61 mol%	29 mol%	2 mol%	8 mol%

[0075] 한편, 메탄화 공정으로 생산된 저열량 합성천연가스의 유량은 29.8Nm³/min이었고, 증열반응기로 유입되는 합성 천연가스의 유량은 2.9Nm³/min이었으며, 증열반응기에서 배출되는 고열량 합성천연가스의 유량은 7.5Nm³/min이었다. 원시합성가스의 주입량을 0.6Nm³/min에서 1.78Nm³/min로 증가시키면서 합성가스의 열량 변화를 측정하였다.

[0076] **실험예 1**

[0077] 원시합성가스의 주입량을 0.6Nm³/min으로 설정하였다. 나머지 실험 조건은 전술한 실험예와 동일하였다.

[0078] **실험예 2**

[0079] 원시합성가스의 주입량을 0.9Nm³/min으로 설정하였다. 나머지 실험 조건은 전술한 실험예 1과 동일하였다.

[0080] **실험예 3**

[0081] 원시합성가스의 주입량을 1.2Nm³/min으로 설정하였다. 나머지 실험 조건은 전술한 실험예 1과 동일하였다.

[0082] **실험예 4**

[0083] 원시합성가스의 주입량을 1.5Nm³/min으로 설정하였다. 나머지 실험 조건은 전술한 실험예 1과 동일하였다.

[0084] **실험예 5**

[0085] 원시합성가스의 주입량을 1.78Nm³/min으로 설정하였다. 나머지 실험 조건은 전술한 실험예 1과 동일하였다.

[0086] **실험 결과**

[0087] 도 2는 원시합성가스의 유량 변화에 따른 합성가스의 열량 및 조성과 증열 반응기의 부하를 나타낸다. 도 2에서 합성가스의 열량은 흑색 원, 합성가스의 조성인 C₃H₈ 및 C₄H₁₀의 몰비는 흰색 원, 그리고 증열 반응기의 부하는 역삼각형으로 나타낸다.

[0090] 도 2에 도시한 바와 같이, 원시합성가스의 주입량을 증가시킴에 따라 최종적으로 얻어지는 합성가스의 열량은 10,478kcal/Nm³에서 10,947kcal/Nm³로 약 5% 증가하였다. 이 경우, 최종적으로 얻어지는 합성가스의 프로판과 부탄의 농도는 1.17mol/Nm³에서 2.54mol/Nm³으로 약 2배 이상 증가하였다. 이는 H₂에 대한 CO의 비율이 낮은 원시합성가스의 혼합량을 증가시킴에 따라 증열 반응기로 주입되는 가스의 H₂에 대한 CO의 비율이 5.07에서 2.18로 낮아지면서 프로판 생산에 유리한 조건이 형성됨을 알 수 있었다. 부탄의 농도는 다소 증가하나 그 크기는 미미하였다. 이러한 실험 결과를 바탕으로, 원시합성가스의 혼합량 증가에 따라 10,200kcal/Nm³의 열량을 가진 합성가스를 생산하기 위한 증열 반응기의 부하(load)를 계산하여 도 2에 도시하였다. 원시합성가스의 주입량을 0.60Nm³/min에서 1.78Nm³/min로 증가시킴에 따라 증열반응기의 부하는 3.88Nm³/min에서 2.21Nm³/min으로 약 40% 이상 크게 감소하였다. 반응기 부하의 감소는 반응기의 크기나 에너지 소비량 등을 절감시키므로, 경제적으로 유리하다. 전술한 실험에 1 내지 실험에 5 이외에 추가로 실험한 실험예 6 내지 실험예 10의 실험 결과를 아래의 표 2에 나타낸다.

표 2

	원시합성가스 혼합 유량 (1Nm ³ /min)	H ₂ 대 CO+CO ₂ 부피 비율	최종합성가스 열량 (1kcal/Nm ³)	프로판+부탄 농도 (1mol/Nm ³)	증열반응기 부하 (1Nm ³ /min)
실험예 6	1.78	2.18	10,947	2.54	2.21
실험예 7	1.49	2.50	10,847	2.25	2.39
실험예 8	1.19	2.96	10,736	1.92	2.69
실험예 9	0.89	3.70	10,614	1.56	3.14
실험예 10	0.60	5.07	10,478	1.17	3.88

[0092] 본 발명을 앞서 기재한 바에 따라 설명하였지만, 다음에 기재하는 특허청구범위의 개념과 범위를 벗어나지 않는 한, 다양한 수정 및 변형이 가능하다는 것을 본 발명이 속하는 기술 분야에서 종사하는 자들은 쉽게 이해할 것이다.

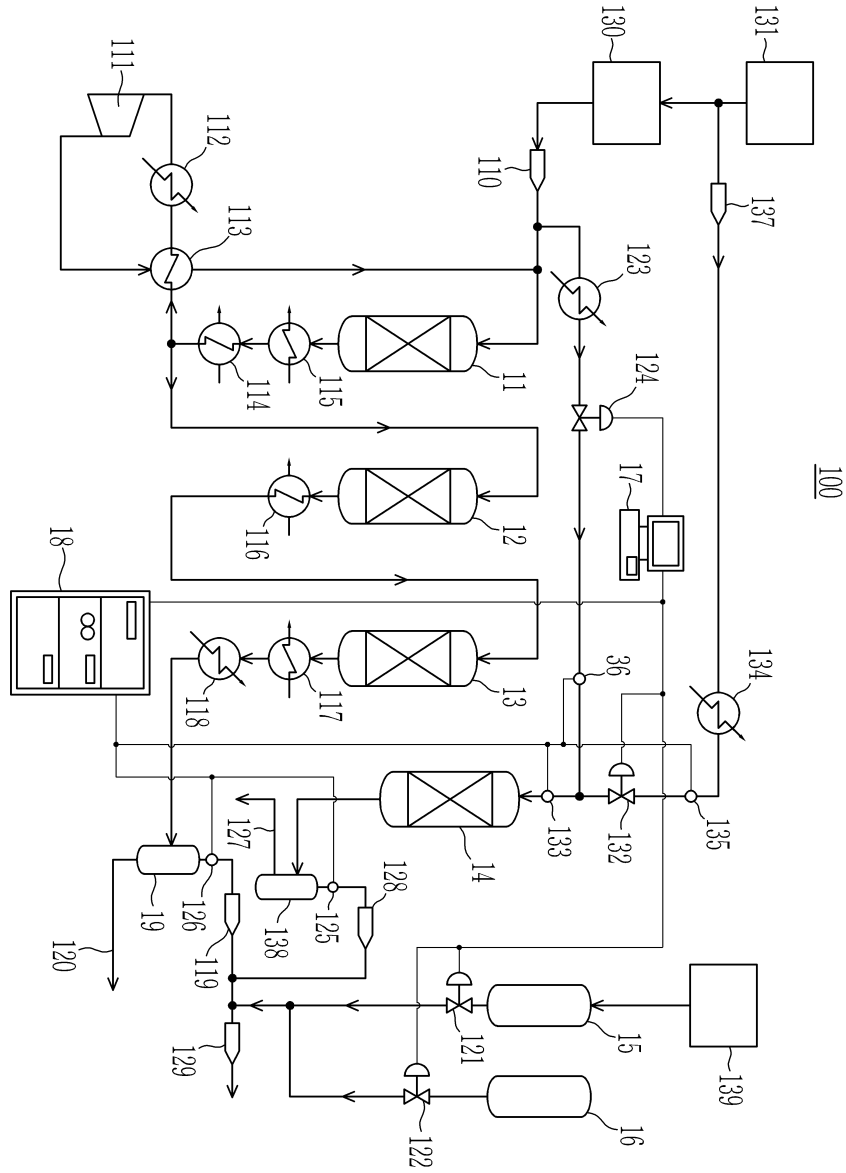
부호의 설명

- [0093]
- 11. 제1 메탄화 반응기 12. 제2 메탄화 반응기
 - 13. 제3 메탄화 반응기 14. 증열 반응부
 - 15. 질소 저장 탱크 16. 액화석유가스 탱크
 - 17. 제어부 18. 가스 분석부
 - 19, 138. 기액분리기 100. 합성가스 제조 장치
 - 110. 합성가스 유입부 111. 재순환 가스 압축기
 - 112. 재순환 가스 냉각기 113. 열교환기
 - 114, 116. 고압 보일러 115. 과열기
 - 117. 보일러 공급수 예열기 118. 저온 열 회수기
 - 119. 저열량가스 배출부 120, 127. 응축수 배출부
 - 121. 질소 유량 제어 밸브 122. 액화석유가스 유량 제어 밸브
 - 123. 증열전 냉각기 124. 증열가스 유량 제어 밸브
 - 125, 126, 133, 135, 136. 가스 샘플링 프로브
 - 128. 증열가스 배출부 129. 합성가스 배출부
 - 130. 수성가스 변환부 131. 연료가스화 정제부

132. 원시합성가스 유량 조절 밸브 134. 원시합성가스 냉각기
 137. 원시합성가스 유입부 139. 산소 분리기

도면

도면1



도면2

