



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년07월13일
 (11) 등록번호 10-1757985
 (24) 등록일자 2017년07월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 F25J 1/02 (2006.01) F25J 3/02 (2006.01)
 (52) CPC특허분류
 F25J 1/0242 (2013.01)
 F25J 3/0214 (2013.01)
 (21) 출원번호 10-2015-0140951
 (22) 출원일자 2015년10월07일
 심사청구일자 2015년10월07일
 (65) 공개번호 10-2016-0042778
 (43) 공개일자 2016년04월20일
 (30) 우선권주장
 14/511,774 2014년10월10일 미국(US)
 (56) 선행기술조사문헌
 US20100293996 A1*
 (뒷면에 계속)

(73) 특허권자
 에어 프로덕츠 앤드 케미칼스, 인코오포레이티드
 미합중국 펜실베이니아주 18195-1501 알렌타운시 해
 밀턴 플라자바드 7201
 (72) 발명자
 존스톤 브라이언 키
 미국 펜실베이니아주 18078 슈넥스빌 바크만 드라이브
 4426
 크리슈나무르티 고우리
 미국 펜실베이니아주 18960 셀러스빌 메어간 드라이브
 456
 로버치 마크 줄리안
 미국 펜실베이니아주 19529 캠프턴 카나리스 드라이브
 8866
 (74) 대리인
 김태홍, 김진희

전체 청구항 수 : 총 28 항

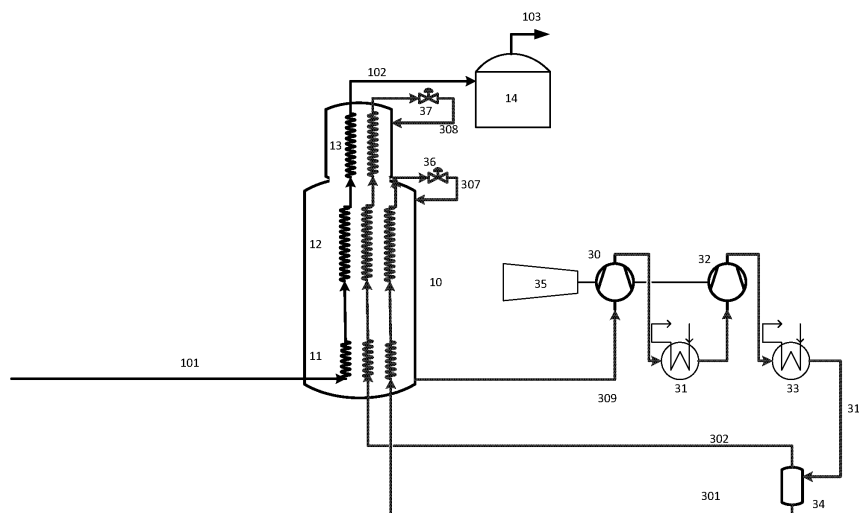
심사관 : 오만일

(54) 발명의 명칭 **천연 가스 액화 프로세스에서 냉매 회수**

(57) 요약

증발된 혼합 냉매가 폐루프 냉동 회로로부터 회수되고 메탄이 농후한 오버헤드 증기와 더 무거운 성분이 농후한 바텀 액체로 분리하기 위해 증류 칼럼 내로 도입되는 천연 가스 액화 시스템으로부터 냉매를 제거하는 방법이 본 명세서에 설명된다. 오버헤드 증기는 액화 시스템으로부터 제거된 메탄 농후 스트림을 형성하도록 증류 칼럼으로부터 회수되고, 바텀 액체는 증류 칼럼으로부터 폐루프 냉동 회로 내로 재도입된다. 냉매가 전술된 바와 같이 제거되는 천연 가스 액화 시스템 내의 생산의 속도를 변경하는 방법, 및 이러한 방법이 수행될 수 있는 천연 가스 액화 시스템이 또한 설명된다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

F25J 2200/38 (2013.01)
F25J 2200/74 (2013.01)
F25J 2215/04 (2013.01)
F25J 2215/60 (2013.01)
F25J 2270/912 (2013.01)

(56) 선행기술조사문헌

US20120017639 A1*
JP3559283 B2
US07266975 B2
US20120167616 A1

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

명세서

청구범위

청구항 1

천연 가스를 액화 또는 과냉하기 위해 정지(shutdown), 중단(turn-down), 다른 발생 또는 이상 상태일 때 혼합 냉매를 사용하는 천연 가스 액화 시스템으로부터 냉매를 제거하는 방법으로서, 상기 혼합 냉매는 메탄과 하나 이상의 더 무거운 성분의 혼합물을 포함하고, 상기 액화 시스템은 상기 액화 시스템이 사용중일 때 상기 혼합 냉매가 순환되는 페루프 냉동 회로를 포함하고, 상기 페루프 냉동 회로는 주 열교환기를 포함하며, 상기 주 열교환기를 통해, 천연 가스가 순환하는 혼합 냉매와의 간접 열교환에 의해 액화 또는 과냉되도록 공급되는 것인 천연 가스 액화 시스템으로부터 냉매의 제거 방법에 있어서,

(a) 상기 페루프 냉동 회로로부터 증발된 혼합 냉매를 회수하는 단계로서, 상기 증발된 혼합 냉매는 열교환기의 셀측으로부터 회수되는 것인 증발된 혼합 냉매를 회수하는 단계;

(b) 상기 증발된 혼합 냉매를 증류 칼럼 내로 도입하고, 상기 증발된 혼합 냉매를 메탄이 농후한 오버헤드 증기 및 더 무거운 성분이 농후한 바텀 액체로 분리하기 위해, 상기 증류 칼럼에 리플렉스를 제공하는 단계;

(c) 상기 액화 시스템으로부터 제거된 메탄 농후 스트림을 형성하도록 상기 증류 칼럼으로부터 오버헤드 증기를 회수하는 단계; 및

(d) 상기 증류 칼럼으로부터 상기 페루프 냉동 회로 내로 바텀 액체를 재도입하고, 또는 이후에 상기 페루프 냉동 회로 내로 재도입될 수 있도록 바텀 액체를 저장하는 단계

를 포함하는 천연 가스 액화 시스템으로부터 냉매의 제거 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 더 무거운 성분은 하나 이상의 중탄화수소를 포함하는 것인 천연 가스 액화 시스템으로부터 냉매의 제거 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 혼합 냉매는 질소를 더 포함하고, 상기 단계 (b)에서의 오버헤드 증기는 질소 및 메탄이 농후하고, 상기 단계 (c)에서의 메탄 농후 스트림은 질소 및 메탄 농후 스트림인 것인 천연 가스 액화 시스템으로부터 냉매의 제거 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 단계 (b)에서, 상기 증류 칼럼으로의 리플렉스는 냉각제와의 간접 열교환에 의해 오버헤드 응축기 내의 오버헤드 증기의 적어도 일부를 냉각하고 응축함으로써 얻어진 응축물의 리플렉스 스트림에 의해 제공되는 것인 천연 가스 액화 시스템으로부터 냉매의 제거 방법.

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 냉각제는 상기 액화 시스템에 의해 생산되는 또는 생산되어 있는 액화된 천연 가스로부터 취해진 액화된 천연 가스 스트림을 포함하는 것인 천연 가스 액화 시스템으로부터 냉매의 제거 방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 단계 (b)에서, 상기 증류 칼럼으로의 리플렉스는 상기 증류 칼럼의 상부 내로 도입된 액체의 리플렉스 스트림에 의해 제공되는 것인 천연 가스 액화 시스템으로부터 냉매의 제거 방법.

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 액체의 리플렉스 스트림은 상기 액화 시스템에 의해 생산되는 또는 생산되어 있는 액화된 천연 가스로부터 취해진 액화된 천연 가스의 스트림을 포함하는 것인 천연 가스 액화 시스템으로부터 냉매의 제

거 방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 단계 (c)에서 형성된 메탄 농후 스트림은 연소되거나, 연료로서 사용되거나, 또는 상기 액화 시스템에 의해 액화될 천연 가스 공급물에 추가되는 것인 천연 가스 액화 시스템으로부터 냉매의 제거 방법.

청구항 9

제1항에 있어서, 상기 단계 (d)에서, 상기 바텀 액체는 증류 칼럼의 저부에 저장되거나, 또는 상기 증류 칼럼으로부터 회수되고 상기 페루프 냉동 회로 내로 재도입되기 전에 개별 저장 용기 내에 저장되는 것인 천연 가스 액화 시스템으로부터 냉매의 제거 방법.

청구항 10

제1항에 있어서, 상기 단계 (a)에서, 상기 증발된 혼합 냉매는 상기 주 열교환기의 저온단으로부터 또는 중간 위치로부터 회수되는 것인 천연 가스 액화 시스템으로부터 냉매의 제거 방법.

청구항 11

제1항에 있어서, 상기 주 열교환기는 코일 권취형 열교환기인 것인 천연 가스 액화 시스템으로부터 냉매의 제거 방법.

청구항 12

제11항에 있어서, 상기 단계 (a)에서, 상기 증발된 혼합 냉매는 상기 코일 권취형 열교환기의 쉘측으로부터 회수되는 것인 천연 가스 액화 시스템으로부터 냉매의 제거 방법.

청구항 13

제1항에 있어서, 상기 방법은 상기 천연 가스 액화의 속도의 정지나 중단 또는 상기 액화 시스템에 의한 과냉에 응답하여 수행되는 것인 천연 가스 액화 시스템으로부터 냉매의 제거 방법.

청구항 14

천연 가스를 액화 또는 과냉하기 위해 혼합 냉매를 사용하는 천연 가스 액화 시스템 내의 액화 또는 과냉된 천연 가스의 생산의 속도를 변경하는 방법으로서, 상기 액화 시스템은 상기 혼합 냉매가 순환되는 페루프 냉동 회로를 포함하며, 상기 혼합 냉매는 메탄과 하나 이상의 더 무거운 성분의 혼합물을 포함하고, 상기 페루프 냉동 회로는 주 열교환기를 포함하며, 상기 주 열교환기를 통해, 천연 가스가 순환하는 혼합 냉매와의 간접 열교환에 의해 액화 또는 과냉되도록 공급되는 것인, 액화 또는 과냉된 천연 가스의 생산의 속도의 변경 방법에 있어서, 천연 가스가 제1 공급 속도로 상기 주 열교환기를 통해 공급되고 상기 혼합 냉매가 제1 생산 속도로 액화 또는 과냉된 천연 가스를 생산하도록 제1 순환 속도로 상기 페루프 냉동 회로 내에서 순환되는 것인 제1 기간;

상기 주 열교환기를 통한 천연 가스의 공급을 정지하거나 또는 그 공급 속도를 제2 공급 속도로 감소시키고, 상기 페루프 냉동 회로 내의 상기 혼합 냉매의 순환을 정지하거나 또는 그 순환 속도를 제2 순환 속도로 감소시키고, 상기 액화 시스템으로부터 냉매를 제거함으로써, 액화 또는 과냉된 천연 가스의 생산이 정지되고, 또는 액화 또는 과냉된 천연 가스의 생산의 속도가 제2 생산 속도로 감소되는 것인 제2 기간

을 포함하고, 정지(shutdwn), 중단(turn-down), 다른 발생 또는 이상 상태일 때 상기 액화 시스템으로부터 냉매를 제거하는 방법은,

- (a) 상기 페루프 냉동 회로로부터 증발된 혼합 냉매를 회수하는 단계로서, 상기 증발된 혼합 냉매는 열교환기의 쉘측으로부터 회수되는 것인 증발된 혼합 냉매를 회수하는 단계;
- (b) 상기 증발된 혼합 냉매를 증류 칼럼 내로 도입하고, 상기 증발된 혼합 냉매를 메탄이 농후한 오버헤드 증기 및 더 무거운 성분이 농후한 바텀 액체로 분리하기 위해, 상기 증류 칼럼에 리플러스를 제공하는 단계;
- (c) 상기 액화 시스템으로부터 제거된 메탄 농후 스트림을 형성하도록 상기 증류 칼럼으로부터 오버헤드 증기를

회수하는 단계; 및

(d) 상기 증류 칼럼으로부터 상기 페루프 냉동 회로 내로 바텀 액체를 재도입하거나, 또는 이후에 상기 페루프 냉동 회로 내로 재도입될 수 있도록 바텀 액체를 저장하는 단계

를 포함하는 것인 액화 또는 과냉된 천연 가스의 생산의 속도의 변경 방법.

청구항 15

제14항에 있어서, 상기 방법은 제2 기간 후에,

상기 주 열교환기를 통한 천연 가스의 공급을 제3 공급 속도로 증가시키고, 상기 액화 시스템에 냉매를 추가하며, 상기 혼합 냉매의 순환을 제3 순환 속도로 증가시킴으로써, 액화 또는 과냉된 천연 가스의 생산의 속도가 제3 생산 속도로 증가되는 제3 기간을 더 포함하고, 상기 액화 시스템에 냉매를 추가하는 단계는, 상기 페루프 냉동 회로 내로 메탄을 도입하는 것과, 바텀 액체가 상기 제2 기간의 단계 (d)에서 상기 페루프 냉동 회로 내로 미리 재도입되어 있지 않으면, 저장된 바텀 액체를 상기 페루프 냉동 회로에 재도입하는 것을 포함하는 것인 액화 또는 과냉된 천연 가스의 생산의 속도의 변경 방법.

청구항 16

제15항에 있어서, 상기 액화 또는 과냉된 천연 가스의 제3 생산 속도, 상기 천연 가스의 제3 공급 속도 및 상기 혼합 냉매의 제3 순환 속도는 상기 제1 생산 속도, 상기 제1 공급 속도 및 상기 제1 순환 속도보다 각각 작거나 같은 것인 액화 또는 과냉된 천연 가스의 생산의 속도의 변경 방법.

청구항 17

제15항에 있어서, 상기 페루프 냉동 회로 내로 도입된 메탄은 상기 액화 시스템 내의 액화를 위한 천연 가스를 제공하는 천연 가스 공급부로부터 얻어지는 것인 액화 또는 과냉된 천연 가스의 생산의 속도의 변경 방법.

청구항 18

천연 가스를 액화 또는 과냉하기 위해, 메탄과 하나 이상의 더 무거운 성분의 혼합물을 포함하는 혼합 냉매를 사용하는 천연 가스 액화 시스템으로서,

상기 액화 시스템이 사용중일 때 혼합 냉매를 수납하여 순환하기 위한 페루프 냉동 회로로서, 상기 페루프 냉동 회로는 주 열교환기를 포함하며, 상기 주 열교환기를 통해, 천연 가스가 순환하는 혼합 냉매와의 간접 열교환에 의해 액화 또는 과냉되도록 공급될 수 있는 것인 페루프 냉동 회로;

상기 페루프 냉동 회로로부터 증발된 혼합 냉매를 수용하기 위한 것이고 상기 증발된 혼합 냉매를 혼합 냉매의 메탄이 농후한 오버헤드 증기 및 더 무거운 성분이 농후한 바텀 액체로 분리하도록 작동 가능한 것인 증류 칼럼;

상기 증류 칼럼에 리플렉스를 제공하기 위한 수단;

정지(shutdown), 중단(turn-down), 다른 발생 또는 이상 상태일 때 상기 페루프 냉동 회로로부터 상기 증류 칼럼으로 증발된 혼합 냉매를 전달하고, 상기 오버헤드 증기로부터 형성된 메탄 농후 스트림을 상기 증류 칼럼으로부터 회수하며 상기 액화 시스템으로부터 제거하고, 상기 증류 칼럼으로부터 상기 페루프 냉동 회로 내로 바텀 액체를 재도입하기 위한 도관을 포함하고,

상기 페루프 냉동 회로로부터 증발된 혼합 냉매는 열교환기의 셀측으로부터 회수되는 것인 천연 가스 액화 시스템.

청구항 19

제18항에 있어서, 상기 페루프 냉동 회로 내로의 재도입 전에 바텀 액체를 저장하기 위한 저장 장치를 더 포함하는 천연 가스 액화 시스템.

청구항 20

제19항에 있어서, 상기 바텀 액체를 저장하기 위한 저장 장치는 증류 칼럼의 저부 섹션 또는 개별 저장 용기를

포함하는 것인 천연 가스 액화 시스템.

청구항 21

제18항에 있어서, 상기 증류 칼럼으로 리플렉스를 제공하기 위한 수단은, 응축물의 리플렉스 스트림을 제공하도록 냉각제와의 간접 열교환을 통해 상기 오버헤드의 적어도 일부를 냉각하고 응축하기 위한 오버헤드 응축기를 포함하는 것인 천연 가스 액화 시스템.

청구항 22

제21항에 있어서, 상기 냉각제는 액화된 천연 가스 스트림을 포함하고, 상기 시스템은 상기 액화 시스템에 의해 생성된 액화된 천연 가스의 일부분을 상기 오버헤드 응축기로 전달하기 위한 도관을 더 포함하는 것인 천연 가스 액화 시스템.

청구항 23

제18항에 있어서, 상기 증류 칼럼에 리플렉스를 제공하기 위한 수단은, 상기 증류 칼럼의 상부 내로 액체의 리플렉스 스트림을 도입하기 위한 도관을 포함하는 것인 천연 가스 액화 시스템.

청구항 24

제23항에 있어서, 상기 액체의 리플렉스 스트림은 액화된 천연 가스를 포함하고, 상기 리플렉스 스트림을 도입하기 위한 도관은, 상기 액화 시스템에 의해 생성된 액화된 천연 가스의 일부분을 상기 증류 칼럼의 상부 내로 전달하는 것인 천연 가스 액화 시스템.

청구항 25

제18항에 있어서, 상기 메탄 농후 스트림을 회수하고 제거하기 위한 도관은 스트림을 연소하기 위한 장치로, 전력 또는 전기를 발생하기 위해 스트림을 연소하기 위한 장치로, 또는 액화를 위해 상기 액화 시스템에 천연 가스를 공급하기 위한 천연 가스 공급 도관으로 스트림을 전달하는 것인 천연 가스 액화 시스템.

청구항 26

제18항에 있어서, 상기 페루프 냉동 회로로부터 상기 증류 칼럼으로 증발된 혼합 냉매를 전달하기 위한 도관은, 상기 주 열교환기의 저온단으로부터 또는 중간 위치로부터 증발된 혼합 냉매를 회수하는 것인 천연 가스 액화 시스템.

청구항 27

제18항에 있어서, 상기 주 열교환기는 코일 권취형 열교환기인 것인 천연 가스 액화 시스템.

청구항 28

제27항에 있어서, 상기 페루프 냉동 회로로부터 상기 증류 칼럼으로 증발된 혼합 냉매를 전달하기 위한 도관은, 상기 코일 권취형 열교환기의 셀측으로부터 증발된 혼합 냉매를 회수하는 것인 천연 가스 액화 시스템.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 천연 가스를 액화 및/또는 과냉(subcool)하기 위해 혼합 냉매를 사용하는 천연 가스 액화 시스템으로부터 냉매를 제거하는 방법, 및 생산의 정지(shut-down) 또는 중단(turn-down) 중에 냉매가 액화 시스템으로부터 제거되는 액화 또는 과냉된 천연 가스의 생산 속도를 변경하는 방법에 관한 것이다. 본 발명은 또한 전술된 방법이 수행될 수 있는 천연 가스 액화 시스템에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 천연 가스를 액화하고, 선택적으로 과냉하기 위한 다수의 액화 시스템이 당 기술 분야에 잘 알려져 있다. 통상적으로, 이러한 시스템에서, 천연 가스는 하나 이상의 냉매와의 간접 열교환에 의해 액화되거나 또는 액화 과냉된다. 다수의 이러한 시스템에서, 혼합 냉매가 냉매 또는 냉매들 중 하나로서 사용된다. 통상적으로, 혼합 냉

매는 페루프 냉동 회로 내에서 순환되고, 페루프 냉동 회로는 주 열교환기를 포함하며, 상기 주 열교환기를 통해, 천연 가스가 순환하는 혼합 냉매와의 간접 열교환에 의해 액화 및/또는 과냉되도록 공급되는 것이다. 이러한 냉동 사이클의 예로는 SMR(single mixed refrigerant) 사이클, C3MR(propane-precooled mixed refrigerant) 사이클, DMR(dual mixed refrigerant) 사이클 및 C3MR-질소 하이브리드(AP-X™와 같은) 사이클 등이 있다.

[0003] 이러한 시스템의 통상(normal)(정상 상태) 작동 중에, 혼합 냉매는 페루프 냉동 회로 내부에서 순환하고 회로로부터 의도적으로 제거되지는 않는다. 주 열교환기를 나오는 증발된 가온된(warmed) 냉매는, 주 열교환기에 냉각 듀티(cooling duty)를 재차 제공하기 위해 저온 증발된 또는 증발하는 냉매로서 주 열교환기로 복귀되기 전에, 통상적으로 압축되고, 냉각되며, 적어도 부분적으로 응축되고 이어서 팽창된다(따라서, 페루프 냉동 회로는 통상적으로 하나 이상의 압축기, 냉각기 및 팽창 장치를 또한 포함함). 소량의 혼합된 냉매는 예를 들어, 회로로부터 소량 누설의 결과로서 시간 경과에 따라 손실될 수도 있는 데, 이는 이어서 소량의 보충 냉매가 추가되는 것을 요구할 수도 있지만, 일반적으로 통상 작동 중에 어떠한 냉매도 회로로부터 제거되거나 회로에 추가되지 않거나 또는 최소량의 냉매가 회로로부터 제거되거나 회로에 추가된다.

[0004] 그러나, 액화 시스템의 정지 또는 중단 중에와 같은, 이상 상태(upset condition) 하에서, 혼합 냉매는 페루프 냉동 회로로부터 제거되어야 할 수도 있다. 정지 중에, 압축기, 냉각기 및 주 열교환기가 작동 중지된 상태에서, 페루프 냉동 회로 내부의 혼합 냉매의 온도 및 따라서 압력은 회로의 주위 가온의 결과로서 시간 경과에 따라 안정하게 상승할 것이고, 이는 이어서 압력의 상승이 주 열교환기 또는 회로의 임의의 다른 구성요소에 손상을 유도할 가능성이 있는 시점에 앞서 회로로부터 냉매의 제거를 필요로 할 것이다. 중단 중에 혼합 냉매의 재고는 감소된 생산 속도(더 구체적으로는, 주 열교환기 내에서 요구되는 감소된 냉각 듀티량)에 적절하게 일치하도록 조정될 필요가 있을 수도 있는 데, 이는 페루프 냉동 회로로부터 냉매의 일부의 제거를 재차 필요로 한다.

[0005] 페루프 냉동 회로로부터 제거된 냉매는 간단히 통기되거나 연소될(flared) 수도 있지만, 종종 냉매는 값비싼 상품이므로, 이러한 통기 또는 연소를 바람직하지 않게 한다. 이러한 상황을 회피하기 위해, 당 기술 분야에 채택되어 온 다른 옵션은 페루프 냉동 회로로부터 제거된 냉매를 저장 용기 내에 저장하여 냉매가 보유되어 이후에 페루프 냉동 회로로 복귀될 수 있게 하는 것이다. 그러나, 이 해결책은 또한 작동 어려움을 수반한다. 페루프 냉동 회로로부터 제거된 혼합 냉매는 통상적으로, 과잉의 저장 압력 및/또는 체적을 회피하기 위해, 적어도 부분적으로 응축된 상태로 저장되게 하기 위해 여전히 계속 냉각될 필요가 있을 것이다. 이 냉각 및 응축 듀티를 제공하는 것은 이어서 전력 소비 및 연계된 작동 비용을 수반할 수도 있다.

[0006] 예를 들어, US 2012/167616 A1호는 주 열교환기 및 연계된 페루프 냉동 회로를 포함하는, 가스의 액화용 시스템을 작동하는 방법을 개시하고 있다. 시스템은 증발된 냉매를 통기해야 하는 것을 회피하기 위해, 냉매가 액화 시스템의 정지 중에 저장될 수 있는 주 열교환기에 연결된 냉매 드럼 또는 냉매 회로의 형성부를 더 포함한다. 저장 드럼은 저장 드럼 내에 수납된 냉매를 냉각하고 액화하기 위한 열전달 수단(예컨대, 2차 냉매가 그를 통해 통과되는 열전달 코일과 같은)을 구비한다. 주 열교환기는 또한 그 내부에 수납된 냉매를 냉각하기 위해 액체 냉매가 그를 통해 주 열교환기 내로 직접 주입될 수도 있는 공급 라인에 연결될 수도 있다.

[0007] 유사하게, ip.com 데이터베이스의 문서인 IPCOM000215855D는 정지 중에 코일 권취형 열교환기의 과압축을 방지하기 위한 방법을 개시하고 있다. 증발된 혼합 냉매는, 이후에 코일 권취형 열교환기의 셀측으로 복귀되는 혼합 냉매를 냉각하고 응축하기 위해, 코일 권취형 열교환기의 셀측으로부터 회수되고, LNG 스트림이 그를 통해 펌핑될 수 있는 또는 LNG가 그 내로 직접 주입될 수도 있는 열전달 코일을 갖는 용기로 송출된다. 대안적인 구성에서, 증발된 혼합 냉매의 냉각 및 응축은 셀 내부에 열전달 코일을 배치하거나 셀 내로 LNG를 직접 주입함으로써, 코일 권취형 열교환기의 셀측 내에서 발생할 수도 있다. LNG 스트림은 저장 탱크로부터 또는 액화 유닛의 저온단(cold end)에서의 임의의 지점으로부터 얻어질 수 있다.

[0008] US 2014/075986 A1호는 액화 설비의 후속의 통상 작동 중에 혼합 냉매의 부분으로서 사용될 에탄의 생산을 가속화하기 위해, LNG를 생산하는 대신에, 설비의 시동 중에 천연 가스로부터 에탄을 분리하기 위한 액화 설비의 주 열교환기 및 페루프 냉동 회로의 사용 방법을 설명하고 있다.

[0009] US 2011/0036121 A1호는 천연 가스를 액화하기 위해 역 브레이트 사이클에 사용되는 순환하는 질소 냉매 내로 누설된 천연 가스 오염물을 제거하는 방법을 설명하고 있다. 질소 냉매의 일부는 사이클로부터 회수되고, 주 열교환기의 저온단에서 액화되며, 리플럭스(reflux)로서 증류 칼럼의 상부 내로 도입된다. 정화된 질소 증기는 증류 칼럼의 상부로부터 회수되어 사이클로 복귀된다. 천연 가스 오염물을 포함하는 증류 칼럼의 저부로부터 회수된 액체는 액화 시스템에 의해 생산된 LNG 스트림에 추가될 수도 있다.

[0010] US 2008/0115530 A1호는 LNG 설비의 페루프 냉동 사이클 내에 이용된 냉매 스트림으로부터 오염물을 제거하는 방법을 설명하고 있다. 냉매 스트림은 캐스케이드 사이클의 개별 페루프 회로로부터 냉매 내로 누설된 더 무거운 냉매(예를 들어, 에탄 또는 프로판 각각)를 포함하는 오염물을 갖는, 캐스케이드 사이클 내에 이용된 메탄 냉매 또는 에탄 냉매일 수 있다. 시스템은 오염물을 제거하기 위해 증류 칼럼을 이용한다. 오염된 냉매는 중간 위치에서 증류 칼럼 내로 도입된다. 오염물 고갈 냉매의 증기 스트림은 칼럼의 상부로부터 회수되어 그 페루프 냉동 회로로 복귀된다. 오염물 농후 액체는 칼럼의 저부로부터 회수되어 폐기된다.

발명의 내용

과제의 해결 수단

[0011] 본 발명의 제1 양태에 따르면, 천연 가스를 액화 및/또는 과냉하기 위해 혼합 냉매를 사용하는 천연 가스 액화 시스템으로부터 냉매를 제거하는 방법으로서, 혼합 냉매는 메탄과 하나 이상의 더 무거운 성분의 혼합물을 포함하고, 액화 시스템은 액화 시스템이 사용중일 때 혼합 냉매가 순환되는 페루프 냉동 회로를 포함하며, 상기 페루프 냉동 회로는 주 열교환기를 포함하고, 상기 주 열교환기를 통해, 천연 가스가 순환하는 혼합 냉매와의 간접 열교환에 의해 액화 및/또는 과냉되도록 공급되는 것인 천연 가스 액화 시스템으로부터 냉매의 제거 방법이 있어서,

[0012] (a) 페루프 냉동 회로로부터 증발된 혼합 냉매를 회수하는 단계;

[0013] (b) 증발된 혼합 냉매를 증류 칼럼 내로 도입하고, 증발된 혼합 냉매를 메탄이 농후한 오버헤드 증기 및 더 무거운 성분이 농후한 바텀 액체로 분리하기 위해, 증류 칼럼에 리플렉스를 제공하는 단계;

[0014] (c) 액화 시스템으로부터 제거된 메탄 농후 스트림을 형성하도록 증류 칼럼으로부터 오버헤드 증기를 회수하는 단계; 및

[0015] (d) 증류 칼럼으로부터 페루프 냉동 회로 내로 바텀 액체를 재도입하고 및/또는 이후에 페루프 냉동 회로 내로 재도입될 수 있도록 바텀 액체를 저장하는 단계를 포함하는 천연 가스 액화 시스템으로부터 냉매의 제거 방법이 제공된다.

[0016] 본 발명의 제2 양태에 따르면, 천연 가스를 액화 및/또는 과냉하기 위해 혼합 냉매를 사용하는 천연 가스 액화 시스템 내의 액화 또는 과냉된 천연 가스의 생산의 속도를 변경하는 방법으로서, 액화 시스템은 혼합 냉매가 순환되는 페루프 냉동 회로를 포함하고, 혼합 냉매는 메탄과 하나 이상의 더 무거운 성분의 혼합물을 포함하며, 상기 페루프 냉동 회로는 주 열교환기를 포함하고, 상기 주 열교환기를 통해, 천연 가스가 순환하는 혼합 냉매와의 간접 열교환에 의해 액화 및/또는 과냉되도록 공급되는 것인 액화 또는 과냉된 천연 가스의 생산의 속도의 변경 방법이 있어서,

[0017] 그 동안에 천연 가스가 제1 공급 속도로 주 열교환기를 통해 공급되고 혼합 냉매가 제1 생산 속도로 액화 또는 과냉된 천연 가스를 생산하기 위해 제1 순환 속도로 페루프 냉동 회로 내에서 순환되는 제1 기간;

[0018] 주 열교환기를 통한 천연 가스의 공급을 정지하거나 또는 그 공급 속도를 제2 공급 속도로 감소시키고, 페루프 냉동 회로 내의 혼합 냉매의 순환을 정지하거나 또는 그 순환 속도를 제2 순환 속도로 감소시키고, 액화 시스템으로부터 냉매를 제거함으로써, 그 동안에 액화 또는 과냉된 천연 가스의 생산이 정지되고, 또는 액화 또는 과냉된 천연 가스의 생산의 속도가 제2 생산 속도로 감소되는 제2 기간을 포함하고, 액화 시스템으로부터 냉매를 제거하는 방법은

[0019] (a) 페루프 냉동 회로로부터 증발된 혼합 냉매를 회수하는 단계;

[0020] (b) 증발된 혼합 냉매를 증류 칼럼 내로 도입하고, 증발된 혼합 냉매를 메탄이 농후한 오버헤드 증기 및 더 무거운 성분이 농후한 바텀 액체로 분리하기 위해, 증류 칼럼에 리플렉스를 제공하는 단계;

[0021] (c) 액화 시스템으로부터 제거된 메탄 농후 스트림을 형성하도록 증류 칼럼으로부터 오버헤드 증기를 회수하는 단계; 및

[0022] (d) 증류 칼럼으로부터 페루프 냉동 회로 내로 바텀 액체를 재도입하고 및/또는 이후에 페루프 냉동 회로 내로 재도입될 수 있도록 바텀 액체를 저장하는 단계를 포함하는 것인 액화 또는 과냉된 천연 가스의 생산의 속도의 변경 방법이 제공된다.

[0023] 본 발명의 제3 양태에 따르면, 천연 가스를 액화 및/또는 과냉하기 위해, 메탄과 하나 이상의 더 무거운 성분의

혼합물을 포함하는 혼합 냉매를 사용하는 천연 가스 액화 시스템으로서,

- [0024] 액화 시스템이 사용중일 때 혼합 냉매를 수납하여 순환하기 위한 페루프 냉동 회로로서, 페루프 냉동 회로는 주 열교환기를 포함하며, 상기 주 열교환기를 통해, 천연 가스가 순환하는 혼합 냉매와의 간접 열교환에 의해 액화 및/또는 과냉되도록 공급되는 것인 페루프 냉동 회로;
- [0025] 페루프 냉동 회로로부터 증발된 혼합 냉매를 수용하기 위한 것이고 증발된 혼합 냉매를 혼합 냉매의 메탄이 농후한 오버헤드 증기 및 더 무거운 성분이 농후한 바텀 액체로 분리하도록 작동 가능한 증류 칼럼;
- [0026] 증류 칼럼에 리플렉스를 제공하기 위한 수단;
- [0027] 페루프 냉동 회로로부터 증류 칼럼으로 증발된 혼합 냉매를 전달하고, 오버헤드 증기로부터 형성된 메탄 농후 스트림을 증류 칼럼으로부터 회수하고 액화 시스템으로부터 제거하고, 증류 칼럼으로부터 페루프 냉동 회로 내로 바텀 액체를 재도입하기 위한 도관을 포함하는 천연 가스 액화 시스템이 제공된다.

도면의 간단한 설명

- [0028] 도 1은 액화 및 과냉된 천연 가스가 그 동안에 제1 또는 통상 생산 속도로 생산되는 통상 상태 하에서 작동하는, 제1 기간 중에 작동하는 본 발명의 실시예에 따른 천연 가스 액화 시스템을 도시하고 있는 개략 흐름도.
- 도 2는 액화 및 과냉된 천연 가스의 생산이 그 동안에 감소 또는 정지되어 있는 중단 또는 정지 상태 하에서 이제 작동하고 있고, 냉매가 이제 천연 가스 액화 시스템으로부터 제거되어 있는, 이제 제2 기간 중에 작동하는 천연 가스 액화 시스템을 도시하고 있는 개략 흐름도.
- 도 3은 액화 및 과냉된 천연 가스의 생산이 그 동안에 감소 또는 정지되어 있는 중단 또는 정지 상태 하에서 작동하고 있고, 냉매가 이제 천연 가스 액화 시스템으로부터 제거되어 있는, 제2 기간 중에 또한 작동하는 본 발명의 다른 실시예에 따른 천연 가스 액화 시스템을 도시하고 있는 개략 흐름도.
- 도 4는 액화 및 과냉된 천연 가스의 생산이 그 동안에 감소 또는 정지되어 있는 중단 또는 정지 상태 하에서 작동하고 있고, 냉매가 이제 천연 가스 액화 시스템으로부터 제거되어 있는, 제2 기간 중에 또한 작동하는 본 발명의 다른 실시예에 따른 천연 가스 액화 시스템을 도시하고 있는 개략 흐름도.
- 도 5는 액화 및 과냉된 천연 가스의 생산이 그 동안에 통상 작동 상태로 복원되어 있고, 냉매가 천연 가스 액화 시스템 내로 도입되고 있는, 본 발명의 실시예에 따른 천연 가스 액화 시스템을 도시하고 있는 개략 흐름도.
- 도 6은 액화 및 과냉된 천연 가스의 생산이 그 동안에 통상 작동 상태로 복원되어 있고, 냉매가 천연 가스 액화 시스템 내로 도입되고 있는, 제3 기간 중에 또한 작동하는 본 발명의 다른 실시예에 따른 천연 가스 액화 시스템을 도시하고 있는 개략 흐름도.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0029] 혼합 냉매는 천연 가스 액화 시설에서 값비싼 상품이다. 통상적으로, 이들 혼합 냉매는 액화와 동시에 또는 액화 전에 천연 가스 액체(natural gas liquids: NGL) 회수 시스템을 사용하여, 천연 가스 공급물 자체로부터 추출되어 제조될 수 있다. 그러나, 메탄과 같은 혼합 냉매의 성분은 이 방식으로 용이하게 얻어질 수 있지만, 몇몇 다른 성분은 격리하는 데 훨씬 더 시간 소모적이고 어려우며(예를 들어, 천연 가스 내에 단지 소량으로만 존재하는 에탄/에틸렌 및 더 고급의 탄화수소와 같은) 또는 이 방식으로 얻는 것이 전혀 가능하지 않을 수도 있다(예를 들어, 천연 가스 내에 전혀 존재하지 않는 HFC). 실제로, 따라서, 혼합 냉매의 더 무거운 성분은 상당한 비용으로 설비 내로 반입되어야 할 수도 있다. 따라서, 이러한 냉매의 손실은 상당한 재정적 영향을 갖는다.
- [0030] 그러나, 동등하게, 액화 시스템의 정지 또는 중단 중에도 같은 이상 상태 하에서, 냉매는 전술된 이유로 페루프 냉동 회로로부터 제거되어야 할 수도 있다. 페루프 냉동 회로로부터 제거된 혼합 냉매는 간단히 통기 또는 연소될 수도 있지만, 이어서 이 냉매, 및 특히 그 더 무거운 성분이 손실되어 있다. 대안적으로, 제거된 혼합 냉매는 적어도 부분적으로 응축된 상태로 저장될 수도 있지만, 이어서 이를 위해 요구되는 냉각 듀티는 또한 전술된 바와 같이, 상당한 전력 소비 및 연계된 작동 비용을 수반할 가능성이 있다.
- [0031] 본 발명의 제1, 제2 및 제3 양태에 따른 방법 및 시스템은 전술된 바와 같이, 증류 칼럼 내의 페루프 냉매 회로로부터 초기에 제거된 증발된 혼합 냉매를 메탄 농후 부분(fraction)(증류 칼럼 내에 오버헤드 증기로서 수집됨)과 더 무거운 성분 농후 부분(증류 칼럼 내에 바텀 액체로서 수집됨)으로 분리하고, 메탄 농후 스트림을

액화 시스템으로부터 거절되게 하고 더 무거운 성분이 농후한 스트림이 페루프 냉동 회로로 복귀되게 하고 및/또는 페루프 냉동 회로 내로의 후속의 재도입을 위해 저장되게 함으로써 이들 문제점을 처리한다.

[0032] 이 방식으로, 혼합 냉매의 더 무거운 성분(에컨대, 에탄/에틸렌 및 더 고급의 탄화수소와 같은)이 주로 보유될 수 있어, 이에 의해 일단 냉매를 제거해야 하는 이유가 통과되고 액화 시스템의 통상 작동이 복원될 수 있으면, 혼합 냉매 내에 이들 성분을 교체하기 위한 어려움 및/또는 비용을 회피한다. 동시에, 오버헤드 증기로부터, 증류 칼럼으로부터 그리고 액화 시스템으로부터 메탄 농후 스트림을 제거함으로써(이 스트림을 간단히 연소함으로써 또는 소정의 다른 용도로 두게 함으로써), 통상 작동이 복원될 때까지 메탄을 저장하는 것과 연계된 어려움 및 비용이 또한 회피된다. 전술된 바와 같이, 메탄은 현장에서 이용 가능한 천연 가스의 주성분으로서 존재하기 때문에, 냉매 내의 메탄을 교체하는 것이 비교적 용이하고 신속한 프로세스이다. 마찬가지로, 질소가 또한 혼합 냉매 내에 존재하고, 따라서 또한 메탄 농후 스트림의 부분으로서 제거되는 경우에, 천연 가스 액화 시스템은 통상적으로 불활성의 목적으로 질소를 필요로 하고 따라서 종종 현장에 질소 발생 설비를 갖는다. 또한, 혼합 냉매 내에 존재하는 메탄, 질소(존재하면) 및 임의의 다른 가벼운 성분은 혼합 냉매의 더 무거운 성분보다 더 높은 증기압을 가질 것이기 때문에, 이들 가벼운 성분은 고유적으로 더 낮은 저장 온도(또는 더 높은 저장 압력)를 필요로 하고, 이는 또한 이들 성분의 저장보다는 거절을 유리하게 한다.

[0033] 단수 표현은 본 명세서에 사용될 때 달리 지시되지 않으면, 명세서 및 청구범위에 설명된 본 발명의 실시예에서 임의의 특징에 적용될 때 하나 이상을 의미한다. 단수 표현의 사용은 이러한 한정이나 구체적으로 언급되지 않으면, 단일 특징부를 의미하는 것에 한정되지 않는다. 단수 또는 복수 명사 또는 명사구에 선행하는 "지시대명사"는 특정 지정된 특징부 또는 특정 지정된 특징부들을 나타내고, 이것이 사용되는 문맥에 따라 단수 또는 복수의 함축 의미를 가질 수도 있다.

[0034] 본 명세서에 사용될 때, 용어 "천연 가스"는 또한 합성 및 대체 천연 가스를 포함한다. 천연 가스의 주성분은 메탄(이는 통상적으로, 공급물 스트림의 적어도 85 몰%, 더 종종 적어도 90 몰%, 평균적으로 약 95 몰%를 포함함)이다. 천연 가스의 다른 통상의 성분은 질소, 하나 이상의 다른 탄화수소, 및/또는 헬륨, 수소, 이산화탄소 및/또는 다른 산 가스, 및 수은과 같은 다른 성분을 포함한다. 그러나, 액화를 실시하기 전에, 수분, 산 가스, 수은 및 천연 가스 액체(NGL)와 같은 성분은 액화가 발생하는 열교환기 내의 동결 또는 다른 작동 문제점을 회피하는 데 필요한 레벨로 저하하여, 공급물로부터 제거된다.

[0035] 본 명세서에 사용될 때, 용어 "혼합 냉매"는 달리 지시되지 않으면, 메탄 및 하나 이상의 더 무거운 성분을 포함하는 조성물을 칭한다. 이는 또한 하나 이상의 부가의 가벼운 성분을 더 포함할 수도 있다. 용어 "더 무거운 성분"은 메탄보다 더 낮은 휘발성(즉, 더 높은 비등점)을 갖는 혼합 냉매의 성분을 칭한다. 용어 "가벼운 성분"은 메탄과 동일하거나 더 높은 휘발성(즉, 동일한 또는 더 낮은 비등점)을 갖는 성분을 칭한다. 통상의 더 무거운 성분은 이들에 한정되는 것은 아니지만, 에탄/에틸렌, 프로판, 부탄 및 펜탄과 같은 더 중탄화수소를 포함한다. 부가의 또는 대안적인 더 무거운 성분은 하이드로플루오로카본(HFC)을 포함할 수도 있다. 질소가 종종 혼합 냉매 내에 또한 존재하고, 예시적인 부가의 가벼운 성분을 구성한다. 존재할 때, 질소는 메탄을 갖는 증류 칼럼에 의해 분리되어, 증류 칼럼으로부터의 오버헤드 증기와 액화 시스템으로부터 제거된 메탄 농후 스트림의 모두가 또한 질소 농후된다. 변형예에서, 본 발명의 방법 및 시스템은, 혼합 냉매가 메탄을 함유하지 않지만 대신에 질소 및 하나 이상의 더 무거운 성분(예를 들어, N₂/HFC 혼합물과 같은)을 함유하고, 증류 칼럼으로부터의 오버헤드는 질소 농후되어 있고 질소 농후 스트림은 액화 시스템으로부터 제거되는 방법 및 시스템에도 또한 적용될 수 있다. 그러나, 이는 바람직하지 않다.

[0036] 본 발명에 따른 방법 및 시스템의 액화 시스템은 이들에 한정되는 것은 아니지만, 단일 혼합 냉매(SMR) 사이클, 프로판-에냉된 혼합 냉매(C3MR) 사이클, 듀얼 혼합 냉매(DMR) 사이클 및 C3MR-질소 하이브리드(AP-XTM와 같은) 사이클과 같은 천연 가스를 액화하고 선택적으로 과냉하기 위한 임의의 적합한 냉매 사이클을 이용할 수도 있다. 혼합 냉매가 순환되는 페루프 냉동 회로는 천연 가스를 액화하고 과냉하는 데 모두에 사용될 수 있고, 또는 대안적으로 단지 천연 가스를 액화하는 데 또는 액화 시스템의 다른 부분에 의해 미리 액화되어 있는 천연 가스를 과냉하는 데 사용될 수 있다. 하나 초과와 혼합 냉매 함유 페루프 회로가 존재하는 시스템에서, 본 발명에 따른 냉매를 제거하는 방법은 페루프 회로 중 단지 하나 내에 존재하는 혼합 냉매와 관련하여 사용될 수 있고, 또는 하나 초과 또는 모든 페루프 회로 내에 존재하는 혼합 냉매와 관련하여 사용될 수 있다.

[0037] 본 명세서에 사용될 때, 용어 "주 열교환기"는 순환하는 혼합 냉매와의 간접 열교환에 의해 액화 및/또는 과냉 되도록 천연 가스가 그를 통해 통과되는 페루프 냉동 회로의 부분을 칭한다. 주 열교환기는 직렬 및/또는 병렬로 배열된 하나 이상의 냉각 섹션으로 구성될 수도 있다. 각각의 이러한 섹션은 그 자신의 하우징을 갖는 개별

유닛을 구성할 수도 있지만, 동등하게 섹션은 공통 하우징을 공유하는 단일 유닛으로 조합될 수도 있다. 주 열교환기는 이들에 한정되는 것은 아니지만, 셸 및 튜브형, 코일 권취형, 또는 플레이트 및 핀형(plate and fin type)의 열교환기와 같은 임의의 적합한 유형일 수도 있지만, 열교환기는 코일 권취형 열교환기인 것이 바람직하다. 이러한 교환기에서, 각각의 냉각 섹션은 통상적으로 그 자신의 튜브 다발(열교환기가 셸 및 튜브형 또는 코일 권취형이면) 또는 플레이트 및 핀 다발(유닛이 플레이트 및 핀형이면)을 포함할 것이다. 본 명세서에 사용될 때, 주 열교환기의 "고온단" 및 "저온단"은 상대 용어이고, 최고 및 최저 온도(각각)를 갖는 주 열교환기의 단들을 칭하고, 달리 지시되지 않으면 임의의 특정 온도 범위를 암시하도록 의도되는 것은 아니다. 구문 주 열교환기의 "중간 위치"는 고온단과 저온단 사이, 통상적으로 직렬인 2개의 냉각 섹션 사이의 위치를 칭한다.

[0038] 페루프 냉매 회로로부터 회수된 증발된 혼합 냉매는 바람직하게는 주 열교환기의 저온단으로부터 및/또는 중간 위치로부터 회수된다. 주 열교환기가 코일 권취형 열교환기인 경우에, 증발된 혼합 냉매는 바람직하게는 코일 권취형 열교환기의 셸측으로부터 회수된다.

[0039] 본 명세서에 사용될 때, 용어 "증류 칼럼"은 칼럼 내부에서 유동하는 상향 상승 증기와 하향 유동 액체 사이의 접촉을 증가시키고 따라서 질량 전달을 향상시키는 패키징 또는 트레이와 같은 장치들로 구성된 하나 이상의 분리 스테이지를 수납하는 칼럼(또는 칼럼의 세트)을 칭한다. 이 방식으로, 메탄 및 임의의 다른 가벼운 성분(존재할 때 질소와 같은)의 농도는 칼럼의 상부에서 오버헤드 증기로서 수집하는 상승하는 증기 내에서 증가되고, 더 무거운 성분의 농도는 칼럼의 저부에서 수집하는 바텀 액체 내에서 증가된다. 증류 칼럼의 "상부"는 최상부 분리 스테이지의 또는 위의 칼럼의 부분을 칭한다. 칼럼의 "저부"는 최저부 분리 스테이지의 또는 아래의 칼럼의 부분을 칭한다.

[0040] 페루프 냉동 회로로부터 회수된 증발된 혼합 냉매는 바람직하게는 증류 칼럼의 저부 내로 도입된다. 증류 칼럼으로의 리플럭스, 즉 그 증류 칼럼 내부의 하향 유동 액체는 임의의 적합한 수단에 의해 발생할 수 있다. 예를 들어, 리플럭스는 냉각제와의 간접 열교환에 의해 오버헤드 응축기 내의 오버헤드 증기의 적어도 일부를 응축함으로써 얻어진 응축물의 리플럭스 스트림으로 제공될 수도 있다. 대안적으로 또는 부가적으로, 리플럭스는 증류 칼럼의 상부 내로 도입된 액체의 리플럭스 스트림에 의해 제공될 수도 있다. 냉각제 및/또는 액체의 리플럭스 스트림은 예를 들어, 액화 시스템에 의해 생산되는 또는 생산되어 있는 액화된 천연 가스로부터 취해진 액화 천연 가스의 스트림을 포함할 수 있다.

[0041] 본 명세서에 사용될 때, 오버헤드 증기, 또는 액화 시스템으로부터 제거된 스트림이, 성분이 "농후한" 것(메탄, 질소 및/또는 다른 가벼운 성분이 농후한 것과 같은)이라는 언급은, 상기 오버헤드 증기 또는 스트림이 페루프 냉동 회로로부터 회수되어 증류 칼럼 내로 도입되는 증발된 혼합 냉매보다 더 높은 농도(몰 %)의 상기 성분을 갖는 것을 의미한다. 유사하게, 바텀 액체가 더 무거운 성분이 "농후한" 것이라는 언급은, 상기 바텀 액체가 페루프 냉동 회로로부터 회수되어 증류 칼럼 내로 도입되는 증발된 혼합 냉매보다 더 높은 농도(몰 %)의 상기 성분을 갖는 것을 의미한다.

[0042] 액화 시스템으로부터 제거된 메탄 농후 스트림은 임의의 적합한 목적으로 폐기되거나 투입될 수 있다. 이 메탄 농후 스트림은 예를 들어 연소되고, 연료로서 사용되고(예를 들어, 전력, 전기 또는 유용한 열을 발생하기 위해), 액화 시스템에 의해 액화될 천연 가스 공급물에 추가되고, 및/또는 현장의 위치로 반출될 수도 있다(예를 들어, 파이프라인을 거쳐).

[0043] 증류 칼럼으로부터의 바텀 액체의 일부 또는 모두가 페루프 냉동 회로 내로 재도입되기 전에 저장되는 경우에, 바텀 액체는 증류 칼럼의 저부에 저장될 수 있고 및/또는 증류 칼럼으로부터 회수되어 개별 저장 용기 내에 저장될 수 있다. 바람직한 실시예에서, 증류 칼럼에 의해 생산된 모든 바텀 액체는 페루프 냉동 회로 내로 재도입된다(직접 및/또는 일시적인 저장 후에).

[0044] 본 발명의 제1 양태에 따른 냉매 제거 방법은 바람직하게는 액화 시스템에 의한 천연 가스 액화 및/또는 과냉의 속도의 정지 또는 중단에 응답하여 수행된다. 대안적으로, 방법은 예를 들어 누설이 주 열교환기 내에서 검출되거나 발견되는 것과 같은 다른 발생 또는 이상 상태에서 수행될 수 있다.

[0045] 본 발명의 제2 양태에 따른 생산 속도를 변경하는 방법에서, 제1 기간은 예를 들어, 시스템의 통상 작동을 표현할 수 있고, 제1 생산 속도는 액화 또는 과냉된 천연 가스의 통상 생산 속도에 대응하고, 제2 기간은 액화 또는 과냉된 천연 가스의 생산 속도가 감소될 때(제2 또는 중단된 생산 속도로) 또는 함께 정지될 때 중단 또는 정지 기간을 표현한다.

[0046] 본 발명의 제2 양태에 따른 생산 속도를 변경하는 방법은, 주 열교환기를 통한 천연 가스의 공급을 제3 공급 속

도로 증가시키고, 냉매를 액화 시스템에 추가하며, 혼합 냉매의 순환을 제3 순환 속도로 증가시킴으로써, 그 동안에 액화 또는 과냉된 천연 가스의 생산 속도가 제3 생산 속도로 증가되는 제2 기간 후에 다른 또는 제3 기간을 더 포함할 수도 있다. 냉매를 액화 시스템에 추가하는 단계는 메탄을 페루프 냉동 회로 내에 도입하는 것을 포함할 수도 있다. 이 메탄의 일부 또는 모두는 액화 시스템 내의 액화를 위해 천연 가스를 제공하는 천연 가스 공급부로부터 얻어질 수도 있다. 바텀 액체가 제2 기간의 단계 (d)에서 페루프 냉동 회로 내로 미리 재도입되어 있지 않으면(또는 일부 바텀 액체가 저장되어 있고 더 무거운 성분이 여전히 페루프 냉동 회로 내로 재도입되어야 하면), 액화 시스템에 냉매를 추가하는 단계는 저장된 바텀 액체를 페루프 냉동 회로에 재도입하는 것을 또한 포함할 수도 있다. 액화 또는 과냉된 천연 가스의 제3 생산 속도, 천연 가스의 제3 공급 속도 및 혼합 냉매의 제3 순환 속도는 바람직하게는 제1 생산 속도, 제1 공급 속도 및 제1 순환 속도에 각각 동일하거나 작다. 특히, 제3 생산 속도, 제3 공급 속도 및 제3 순환 속도는 제1 생산 속도, 제1 공급 속도 및 제1 순환 속도와 각각 동일할 수도 있고, 제3 기간은 통상 동작으로의 액화 시스템의 복원을 표현한다.

- [0047] 본 발명의 제3 양태에 따른 천연 가스 액화 시스템은 특히 본 발명의 제1 및/또는 제2 양태에 따른 방법을 수행하기 위해 적합하다.
- [0048] 본 발명의 바람직한 양태는 #1 내지 #27로 번호 부기된 이하의 양태들을 포함한다.
- [0049] #1. 천연 가스를 액화 및/또는 과냉하기 위해 혼합 냉매를 사용하는 천연 가스 액화 시스템으로부터 냉매를 제거하는 방법으로서, 혼합 냉매는 메탄과 하나 이상의 더 무거운 성분의 혼합물을 포함하고, 액화 시스템은 액화 시스템이 사용중일 때 혼합 냉매가 순환되는 페루프 냉동 회로를 포함하고, 페루프 냉동 회로는 주 열교환기를 포함하며, 상기 주 열교환기를 통해, 천연 가스가 순환하는 혼합 냉매와의 간접 열교환에 의해 액화 및/또는 과냉되도록 공급되는 것인 방법에 있어서,
- [0050] (a) 페루프 냉동 회로로부터 증발된 혼합 냉매를 회수하는 단계;
- [0051] (b) 증발된 혼합 냉매를 증류 칼럼 내로 도입하고, 증발된 혼합 냉매를 메탄이 농후한 오버헤드 증기 및 더 무거운 성분이 농후한 바텀 액체로 분리하기 위해, 증류 칼럼에 리플렉스를 제공하는 단계;
- [0052] (c) 액화 시스템으로부터 제거된 메탄 농후 스트림을 형성하도록 증류 칼럼으로부터 오버헤드 증기를 회수하는 단계; 및
- [0053] (d) 증류 칼럼으로부터 페루프 냉동 회로 내로 바텀 액체를 재도입하고 및/또는 이후에 페루프 냉동 회로 내로 재도입될 수 있도록 바텀 액체를 저장하는 단계를 포함하는 방법.
- [0054] #2. 양태 #1의 방법에 있어서, 더 무거운 성분은 하나 이상의 중탄화수소를 포함하는 것인 방법.
- [0055] #3. 양태 #1 또는 #2의 방법에 있어서, 혼합 냉매는 질소를 더 포함하고, 단계 (b)에서의 오버헤드 증기는 질소 및 메탄이 농후하고, 단계 (c)에서의 메탄 농후 스트림은 질소 및 메탄 농후 스트림인 것인 방법.
- [0056] #4. 양태 #1 내지 #3 중 어느 하나의 방법에 있어서, 단계 (b)에서, 증류 칼럼으로의 리플렉스는 냉각제와의 간접 열교환에 의해 오버헤드 응축기 내의 오버헤드 증기의 적어도 일부를 냉각하고 응축함으로써 얻어진 응축물의 리플렉스 스트림에 의해 제공되는 것인 방법.
- [0057] #5. 양태 #4의 방법에 있어서, 냉각제는 액화 시스템에 의해 생산되는 또는 생산되어 있는 액화된 천연 가스로부터 취해진 액화된 천연 가스 스트림을 포함하는 것인 방법.
- [0058] #6. 양태 #1 내지 #5 중 어느 하나의 방법에 있어서, 단계 (b)에서, 증류 칼럼으로의 리플렉스는 증류 칼럼의 상부 내로 도입된 액체의 리플렉스 스트림에 의해 제공되는 것인 방법.
- [0059] #7. 양태 #6의 방법에 있어서, 액체의 리플렉스 스트림은 액화 시스템에 의해 생산되는 또는 생산되어 있는 액화된 천연 가스로부터 취해진 액화된 천연 가스의 스트림을 포함하는 것인 방법.
- [0060] #8. 양태 #1 내지 #7 중 어느 하나의 방법에 있어서, 단계 (c)에서 형성된 메탄 농후 스트림은 연소되며, 연료로서 사용되고 및/또는 액화 시스템에 의해 액화될 천연 가스 공급물에 추가되는 것인 방법.
- [0061] #9. 양태 #1 내지 #8 중 어느 하나의 방법에 있어서, 단계 (d)에서, 바텀 액체는 증류 칼럼의 저부에 저장되고 및/또는 증류 칼럼으로부터 회수되고, 페루프 냉동 회로 내로 재도입되기 전에 개별 저장 용기 내에 저장되는 것인 방법.
- [0062] #10. 양태 #1 내지 #9 중 어느 하나의 방법에 있어서, 단계 (a)에서, 증발된 혼합 냉매는 주 열교환기의 저

온단으로부터 및/또는 중간 위치로부터 회수되는 것인 방법.

- [0063] #11. 양태 #1 내지 #10 중 어느 하나의 방법에 있어서, 주 열교환기는 코일 권취형 열교환기인 것인 방법.
- [0064] #12. 양태 #11의 방법에 있어서, 단계 (a)에서, 증발된 혼합 냉매는 코일 권취형 열교환기의 셀측으로부터 회수되는 것인 방법.
- [0065] #13. 양태 #1 내지 #12 중 어느 하나의 방법에 있어서, 방법은 천연 가스 액화의 속도의 정지 또는 중단 및/또는 액화 시스템에 의한 과냉에 응답하여 수행되는 것인 방법.
- [0066] #14. 천연 가스를 액화 및/또는 과냉하기 위해 혼합 냉매를 사용하는 천연 가스 액화 시스템 내의 액화 또는 과냉된 천연 가스의 생산의 속도를 변경하는 방법으로서, 액화 시스템은 혼합 냉매가 순환되는 페루프 냉동 회로를 포함하며, 혼합 냉매는 메탄과 하나 이상의 더 무거운 성분의 혼합물을 포함하고, 페루프 냉동 회로는 주 열교환기를 포함하며, 상기 주 열교환기를 통해, 천연 가스가 순환하는 혼합 냉매와의 간접 열교환에 의해 액화 및/또는 과냉되도록 공급되는 것인 방법에 있어서,
- [0067] 그 동안에 천연 가스가 제1 공급 속도로 주 열교환기를 통해 공급되고 혼합 냉매가 제1 생산 속도로 액화 또는 과냉된 천연 가스를 생산하기 위해 제1 순환 속도로 페루프 냉동 회로 내에서 순환되는 제1 기간;
- [0068] 주 열교환기를 통한 천연 가스의 공급을 정지하거나 또는 그 공급 속도를 제2 공급 속도로 감소시키며, 페루프 냉동 회로 내의 혼합 냉매의 순환을 정지하거나 또는 그 순환 속도를 제2 순환 속도로 감소시키고, 액화 시스템으로부터 냉매를 제거함으로써, 그 동안에 액화 또는 과냉된 천연 가스의 생산이 정지되며, 또는 액화 또는 과냉된 천연 가스의 생산의 속도가 제2 생산 속도로 감소되는 제2 기간을 포함하고, 액화 시스템으로부터 냉매를 제거하는 방법은
- [0069] (a) 페루프 냉동 회로로부터 증발된 혼합 냉매를 회수하는 단계;
- [0070] (b) 증발된 혼합 냉매를 증류 칼럼 내로 도입하고, 증발된 혼합 냉매를 메탄이 농후한 오버헤드 증기 및 더 무거운 성분이 농후한 바텀 액체로 분리하기 위해, 증류 칼럼에 리플렉스를 제공하는 단계;
- [0071] (c) 액화 시스템으로부터 제거된 메탄 농후 스트림을 형성하도록 증류 칼럼으로부터 오버헤드 증기를 회수하는 단계; 및
- [0072] (d) 증류 칼럼으로부터 페루프 냉동 회로 내로 바텀 액체를 재도입하고 및/또는 이후에 페루프 냉동 회로 내로 재도입될 수 있도록 바텀 액체를 저장하는 단계를 포함하는 것인 방법.
- [0073] #15. 양태 #14의 방법에 있어서, 방법은 제2 기간 후에,
- [0074] 주 열교환기를 통한 천연 가스의 공급을 제3 공급 속도로 증가시키며, 액화 시스템에 냉매를 추가하고, 혼합 냉매의 순환을 제3 순환 속도로 증가시킴으로써, 그 동안에 액화 또는 과냉된 천연 가스의 생산의 속도가 제3 생산 속도로 증가되는 제3 기간을 더 포함하며, 액화 시스템에 냉매를 추가하는 단계는 페루프 냉동 회로 내로 메탄을 도입하는 것과, 바텀 액체가 제2 기간의 단계 (d)에서 페루프 냉동 회로 내로 미리 재도입되어 있지 않으면, 저장된 바텀 액체를 페루프 냉동 회로에 재도입하는 것을 포함하는 것인 방법.
- [0075] #16. 양태 #15의 방법에 있어서, 액화 또는 과냉된 천연 가스의 제3 생산 속도, 천연 가스의 제3 공급 속도 및 혼합 냉매의 제3 순환 속도는 제1 생산 속도, 제1 공급 속도 및 제1 순환 속도에 각각 동일하거나 작은 것인 방법.
- [0076] #17. 양태 #15 또는 #16의 방법에 있어서, 페루프 냉동 회로 내로 도입된 메탄은 액화 시스템 내의 액화를 위한 천연 가스를 제공하는 천연 가스 공급부로부터 얻어지는 것인 방법.
- [0077] #18. 양태 #15 내지 #17 중 어느 하나의 방법에 있어서, 제2 기간에, 액화 시스템으로부터 냉매를 제거하는 방법은 양태 #2 내지 #12 중 어느 하나에 더 규정된 바와 같은 것인 방법.
- [0078] #19. 천연 가스를 액화 및/또는 과냉하기 위해, 메탄과 하나 이상의 더 무거운 성분의 혼합물을 포함하는 혼합 냉매를 사용하는 천연 가스 액화 시스템으로서,
- [0079] 액화 시스템이 사용중일 때 혼합 냉매를 수납하여 순환하기 위한 페루프 냉동 회로로서, 페루프 냉동 회로는 주 열교환기를 포함하며, 상기 주 열교환기를 통해, 천연 가스가 순환하는 혼합 냉매와의 간접 열교환에 의해 액화 및/또는 과냉되도록 공급되는 것인 페루프 냉동 회로;

- [0080] 페루프 냉동 회로로부터 증발된 혼합 냉매를 수용하기 위한 것이고 증발된 혼합 냉매를 혼합 냉매의 메탄이 농후한 오버헤드 증기 및 더 무거운 성분이 농후한 바텀 액체로 분리하도록 작동 가능한 증류 칼럼;
- [0081] 증류 칼럼에 리플렉스를 제공하기 위한 수단;
- [0082] 페루프 냉동 회로로부터 증류 칼럼으로 증발된 혼합 냉매를 전달하며, 오버헤드 증기로부터 형성된 메탄 농후 스트림을 증류 칼럼으로부터 회수하고 액화 시스템으로부터 제거하며, 증류 칼럼으로부터 페루프 냉동 회로 내로 바텀 액체를 재도입하기 위한 도관을 포함하는 천연 가스 액화 시스템.
- [0083] # 20. 양태 #19에 따른 시스템에 있어서, 상기 시스템은 페루프 냉동 회로 내로 그 재도입 전에 바텀 액체를 저장하기 위한 저장 장치를 더 포함하는 것인 시스템.
- [0084] # 21. 양태 #20에 따른 시스템에 있어서, 바텀 액체를 저장하기 위한 저장 장치는 증류 칼럼의 저부 섹션 및/또는 개별 저장 용기를 포함하는 것인 시스템.
- [0085] # 22. 양태 #19 내지 #21 중 어느 하나에 따른 시스템에 있어서, 증류 칼럼으로 리플렉스를 제공하기 위한 수단은 응축물의 리플렉스 스트림을 제공하기 위해 냉각제와의 간접 열교환을 거쳐 오버헤드의 적어도 일부를 냉각하고 응축하기 위한 오버헤드 응축기를 포함하는 것인 시스템.
- [0086] # 23. 양태 #22에 따른 시스템에 있어서, 냉각제는 액화된 천연 가스 스트림을 포함하고, 시스템은 액화 시스템에 의해 생산된 액화된 천연 가스의 부분을 오버헤드 응축기로 전달하기 위한 도관을 더 포함하는 것인 시스템.
- [0087] # 24. 양태 #19 내지 #23 중 어느 하나에 따른 시스템에 있어서, 증류 칼럼에 리플렉스를 제공하기 위한 수단은 증류 칼럼의 상부 내로 액체의 리플렉스 스트림을 도입하기 위한 도관을 포함하는 것인 시스템.
- [0088] # 25. 양태 #24에 따른 시스템에 있어서, 액체의 리플렉스 스트림은 액화된 천연 가스를 포함하고, 리플렉스 스트림을 도입하기 위한 도관은 증류 칼럼의 상부 내로 액화 시스템에 의해 생산된 액화된 천연 가스의 부분을 전달하는 것인 시스템.
- [0089] # 26. 양태 #19 내지 #25 중 어느 하나에 따른 시스템에 있어서, 메탄 농후 스트림을 회수하고 제거하기 위한 도관은 스트림을 연소하기 위한 장치로, 전력 또는 전기를 발생하기 위해 스트림을 연소하기 위한 장치로, 및/또는 액화를 위해 액화 시스템에 천연 가스를 공급하기 위한 천연 가스 공급 도관으로 스트림을 전달하는 것인 시스템.
- [0090] # 27. 양태 #19 내지 #26 중 어느 하나에 따른 시스템에 있어서, 페루프 냉동 회로로부터 증류 칼럼으로 증발된 혼합 냉매를 전달하기 위한 도관은 주 열교환기의 저온단으로부터 및/또는 중간 위치로부터 증발된 혼합 냉매를 회수하는 것인 시스템.
- [0091] # 28. 양태 #19 내지 #27 중 어느 하나에 따른 시스템에 있어서, 주 열교환기는 코일 권취형 열교환기인 것인 시스템.
- [0092] # 29. 양태 #28에 따른 시스템에 있어서, 페루프 냉동 회로로부터 증류 칼럼으로 증발된 혼합 냉매를 전달하기 위한 도관은 코일 권취형 열교환기의 셀측으로부터 증발된 혼합 냉매를 회수하는 것인 시스템.
- [0093] 단지 예로서, 본 발명의 특정 바람직한 실시예가 이제 도 1 내지 도 6을 참조하여 설명될 것이다. 이들 도면에서, 특징부가 하나 초과인 도면에서 공통인 경우에, 그 특징부는 명료화 및 간략화를 위해 각각의 도면에서 동일한 도면 부호가 할당되어 있다.
- [0094] 도 1 내지 도 6에 도시되어 있는 실시예에서, 천연 가스 액화 시스템은, 코일 권취형이고 천연 가스가 액화되며 과냉되도록 그를 통해 통과되는 3개의 개별 튜브 다발이 동일한 셀 내에 수용되어 있는 단일 유닛을 포함하는 주 열교환기를 갖는다. 그러나, 더 많거나 더 적은 다발이 사용될 수 있고, 다발(하나 초과가 사용되는 경우)은 대신에 주 열교환기가 대신에 일련의 유닛을 포함하도록 개별 셀 내에 수용될 수 있다는 것이 이해되어야 한다. 동등하게, 주 열교환기는 코일 권취형일 필요는 없고, 대신에 이들에 한정되는 것은 아니지만, 다른 유형의 셀 및 튜브 열교환기 또는 플레이트 및 핀형 열교환기와 같은 다른 유형의 열교환기일 수 있다.
- [0095] 또한, 도 1 내지 도 6에 도시되어 있는 실시예에서, 천연 가스 액화 시스템은 천연 가스를 액화하고 과냉하는 모두를 위해 C3MR 사이클 또는 DMR 사이클을 채용하며, 천연 가스를 액화하고 과냉하는 데 사용되는, 혼합 냉매를 수납하는 페루프 냉동 회로가 이에 따라 배열되고 도시되어 있다(프로판 또는 혼합 냉매 예냉 섹션은 간단화

를 위해 도시되어 있지 않음). 그러나, 재차, 이들에 한정되는 것은 아니지만, SMR 사이클 또는 C3MR-질소 하이브리드와 같은 다른 유형의 냉매 사이클이 사용될 수 있다. 이러한 대안 사이클에서, 혼합 냉매는 단지 천연 가스를 액화하거나 과냉하는 데 사용될 수도 있고, 혼합 냉매가 순환되는 페루프 냉동 회로는 이어서 이에 따라 재구성될 것이다.

- [0096] 이들 실시예에 사용된 혼합 냉매는 메탄 및 하나 이상의 더 무거운 성분을 포함한다. 바람직하게는, 더 무거운 성분은 하나 이상의 중탄화수소를 포함하고, 질소가 부가의 가벼운 성분으로서 또한 존재한다. 특히, 질소, 메탄, 에탄/에틸렌, 프로판, 부탄 및 펜탄의 혼합물을 포함하는 혼합 냉매가 일반적으로 바람직하다.
- [0097] 도 1을 참조하면, 본 발명의 실시예에 따른 천연 가스 액화 시스템은, 그 동안에 가스가 제1 공급 속도로 주 열교환기를 통해 공급되고 혼합 냉매가 제1 또는 통상 생산 속도로 액화 및 과냉된 천연 가스를 생산하기 위해 제1 순환 속도로 페루프 냉동 회로 내에서 순환되는, 통상 상태 하에서 작동하는 제1 기간 동안 작동하는 것으로 도시되어 있다. 간단화를 위해, 후속 중단 또는 정지 상태 하에서 액화 시스템으로부터 냉매를 제거하기 위해 사용되고 도 2 내지 도 4를 참조하여 이하에 더 상세히 설명될 액화 시스템의 특징부는 도 1에는 도시되어 있지 않다.
- [0098] 천연 가스 액화 시스템은 이 경우에, 주 열교환기(10), 냉매 압축기(30, 32), 냉매 냉각기(31, 33), 상 분리기(34), 및 팽창 장치(36, 37)를 포함하는 페루프 냉동 회로를 포함한다. 주 열교환기(10)는 전술된 바와 같이, 단일의 압축 셀(통상적으로 알루미늄 또는 스테인레스강으로 제조됨) 내에 수용된 3개의 나선형으로 권취된 튜브 다발(11, 12, 13)을 포함하는 코일 권취형 열교환기이다. 각각의 튜브 다발은 중앙 맨드릴 주위에 나선형 방식으로 감겨있고, 다발의 위 아래에 위치한 튜브 시트에 연결된 수천개의 튜브로 이루어질 수도 있다.
- [0099] 본 실시예에서 천연 가스를 예냉하기 위해 상이한 페루프 회로 내에 프로판 또는 혼합 냉매를 사용하는 액화 시스템의 예냉 섹션(도시 생략)에서 미리 예냉되어 있는 천연 가스 공급 스트림(101)이 코일 권취형 열교환기(10)의 고온단에 진입하고, 과냉된, 액화된 천연 가스(LNG) 스트림(102)으로서 코일 권취형 열교환기의 저온단을 나오기 전에, 고온 튜브 다발(11), 중간 튜브 다발(12) 및 저온 튜브 다발(13)을 통해 유동함에 따라 액화되고 과냉된다. 천연 가스 공급 스트림(101)은 또한 코일 권취형 열교환기(10) 내의 동결 또는 다른 작동 문제점을 회피하는 데 필요한 레벨로 저하하여 임의의 수분, 산 가스, 수은 및 천연 가스 액체(LGL)로서 전처리되고 필요하다면 제거되어 있을 것이다. 코일 권취형 열교환기를 나오는 과냉된, 액화된 천연 가스(LNG) 스트림(102)은 현장의 전달을 위해 파이프라인(도시 생략)에 직접 송출될 수도 있고, 및/또는 LNG(103)가 요구됨에 따라 그리고 요구될 때 회수될 수 있는 LNG 저장 탱크(14)로 송출될 수도 있다.
- [0100] 천연 가스는 튜브의 외부에 걸쳐, 저온단으로부터 고온단으로 코일 권취형 열교환기의 셀측을 통해 유동하는 저온 증발된 또는 증발하는 혼합 냉매와 간접 열교환에 의해 코일 권취형 열교환기 내에서 냉각되고, 액화되고, 과냉된다. 통상적으로, 셀 내의 각각의 다발의 상부에는, 다발의 상부를 가로질러 셀측 냉매를 분배하는 분배기 조립체가 위치되어 있다.
- [0101] 코일 권취형 열교환기의 고온단을 나오는 가온된 증발된 혼합 냉매(309)는 냉매 압축기(30, 32) 내에서 압축되고, 인터쿨러 및 애프터쿨러(31, 33) 내에서 냉각되어(통상적으로, 물 또는 다른 주위 온도 냉각 매체에 대해) 압축된 부분적으로 응축된 혼합 냉매(312)의 스트림을 형성한다. 이는 이어서 혼합 냉매(301)의 액체 스트림과 혼합 냉매(302)의 증기 스트림으로 상 분리기(34) 내에서 분리된다. 예시된 실시예에서, 냉매 압축기(30, 32)는 공통 모터(35)에 의해 구동된다.
- [0102] 혼합 냉매(301)의 액체 스트림은 그 내부에서 또한 냉각되기 위해, 천연 가스 공급 스트림(101)으로부터 별도로 코일 권취형 열교환기의 고온 튜브 다발(11) 및 중간 튜브 다발(12)을 통해 통과되고, 이어서 저온 튜브 다발(13)과 중간 튜브 다발(12) 사이의 중간 위치에서, 코일형 열교환기(10)의 셀측 내로 재도입된, 통상적으로 약 -60 내지 -120℃의 온도의 저온 냉매(307)의 스트림을 형성하도록 팽창 장치(36) 내에서 팽창되어, 코일 권취형 열교환기의 셀측을 통해 유동하는 전술된 저온 증발된 또는 증발하는 혼합 냉매의 부분을 제공한다.
- [0103] 혼합 냉매(302)의 증기 스트림은 그 내부에서 또한 냉각되고 적어도 부분적으로 응축되기 위해, 천연 가스 공급 스트림(101)으로부터 별도로 코일 권취형 열교환기의 고온 튜브 다발(11), 중간 튜브 다발(12) 및 저온 튜브 다발(13)을 통해 통과되고, 이어서 코일 권취형 열교환기의 저온단에서 코일 권취형 열교환기(10)의 셀측 내로 재도입된, 통상적으로 약 -120 내지 -150℃의 온도에서 저온 냉매(308)의 스트림을 형성하도록 팽창 장치(37) 내에서 팽창되어, 코일 권취형 열교환기의 셀측을 통해 유동하는 전술된 저온 증발된 또는 증발하는 혼합 냉매의 나머지를 제공한다.

- [0104] 인식되는 바와 같이, 상기 문맥에서 용어 '고온' 및 '저온'은 단지 해당 스트림 또는 부분의 상대 온도만을 칭하고, 달리 지시되지 않으면, 임의의 특정 온도 범위를 암시하는 것은 아니다. 도 1에 도시되어 있는 실시예에서, 팽창 장치(36, 37)는 주울-톰슨(Joule-Thomson: J-T) 밸브이지만, 동등하게 혼합 냉매 스트림을 팽창하기에 적합한 임의의 다른 장치가 사용될 수 있다.
- [0105] 도 2를 참조하면, 천연 가스 액화 시스템은, 그 동안에 액화 및 과냉된 천연 가스의 생산이 감소되거나 정지되고 냉매가 이제 천연 가스 액화 시스템으로부터 제거되는, 중단 또는 정지 상태 하에서 이제 동작하는 제2 기간 중에 작동하는 것으로 이제 도시되어 있다.
- [0106] 액화 시스템이 중단 상태 하에서 작동하는 경우에, 천연 가스 공급 스트림(101)은 여전히 코일 권취형 열교환기(10)를 통해 통과하여 과냉된 LNG 스트림(102)을 생성하지만, 천연 가스의 공급 속도[즉, 천연 가스 공급 스트림(10)의 유량] 및 LNG의 생산 속도[즉, 과냉된 LNG 스트림(102)의 유량]는 도 1의 공급 및 생산 속도에 비교할 때 감소되어 있다. 마찬가지로, 페루프 냉동 회로 내의 혼합 냉매의 순환 속도[즉, 회로 주위의, 특히 주 열교환기(10)를 통한 혼합 냉매의 유량]는, LNG의 감소된 생산 속도에 일치하도록 냉매에 의해 제공된 냉각 듀티의 양을 감소시키기 위해, 도 1의 순환 속도에 비교할 때 감소된다. 액화 시스템이 정지 상태 하에서 작동하는 경우에, 천연 가스의 공급, 혼합 냉매의 순환 및 (물론) 과냉된 LNG의 생산이 모두 정지된다.
- [0107] 증발된 혼합 냉매(201)의 스트림은 그 저온단에서 코일 권취형 열교환기(10)의 셀측으로부터 회수됨으로써 페루프 냉동 회로로부터 회수되고, 예를 들어 증발된 혼합 냉매를 증류 칼럼의 상부에 축적하는 오버헤드 증기와 증류 칼럼의 저부에 축적하는 바텀 액체로 분리하는 역할을 하는 패킹 또는 트레이로 구성된 다수의 분리 스테이지를 포함하는 증류 칼럼(20)의 저부 내로 도입된다. 오버헤드 증기는 칼럼 내로 공급되는 혼합 냉매에 비해, 메탄 및 혼합 냉매의 임의의 다른 가벼운 성분이 농후하다. 예를 들어, 질소가 혼합 냉매 내에 존재할 때, 오버헤드 증기는 또한 질소가 농후하다. 바텀 액체는 칼럼 내로 공급되는 혼합 냉매에 비해, 메탄보다 더 무거운 혼합 냉매의 성분이 농후하다. 예시적인 더 무거운 성분은 전술된 바와 같이, 예를 들어 에탄/에틸렌, 프로판, 부탄 및 펜탄을 포함한다. 증류 칼럼의 작동 압력은 통상적으로 150 psig 미만(100 atm 미만)이다.
- [0108] 증류 칼럼으로의 리플렉스는 본 실시예에서 냉각제(207)와의 간접 열교환에 의해 오버헤드 응축기(22) 내의 오버헤드 증기의 적어도 일부를 냉각 응축함으로써 생성된다. 오버헤드 응축기(22)는 증류 칼럼(20)과 또는 상부의 일부와 일체화될 수도 있고, 또는 오버헤드 증기가 전달되는 개별 유닛일 수도 있다(도 2에 도시되어 있는 바와 같이).
- [0109] 증류 칼럼(20)으로부터의 오버헤드 증기(202)는 응축기(22)를 통해 통과하고, 본 실시예에서 혼합 상 스트림(203)을 형성하도록 부분적으로 응축된다. 혼합 상 스트림(203)은 이어서 상 분리기(21) 내에서, 리플렉스 스트림(210)으로서 증류 칼럼의 상부로 복귀되는 액체 응축물과, 메탄 농후 스트림(204)으로서 액화 시스템으로부터 제거되는 나머지 메탄 농후 증기부로 분리된다. 대안 실시예에서(도시 생략), 오버헤드 증기(202)는 오버헤드 응축기 내에서 완전히 응축될 수 있고, 응축된 오버헤드는 이어서 2개의 스트림으로 분할되는 데, 이 스트림들 중 하나는 리플렉스 스트림(210)으로서 증류 칼럼의 상부로 복귀되고, 다른 하나는 액화 시스템으로부터 회수된 (이 경우에 액체) 메탄 농후 스트림(204)을 형성한다. 이는 상 분리기(21)가 생략될 수 있게 하지만, 오버헤드 응축기를 위한 증가된 냉각 듀티를 또한 요구할 것이고, 따라서 일반적으로 바람직하지 않다.
- [0110] 액화 시스템으로부터 회수된 메탄 농후 스트림(204)은 바람직하게는 더 무거운 성분이 거의 없다. 예컨대, 더 무거운 성분이 에탄 및 중탄화수소를 포함하는 경우에, 이는 통상적으로 약 1%의 이들 성분 미만을 함유한다. 질소가 또한 혼합 냉매 내에 존재하는 경우에, 스트림(204)은 메탄 및 질소 모두가 농후된다. 스트림 내의 질소 대 메탄비는 페루프 냉동 회로로부터 회수된 증발된 혼합 냉매 내의 이들의 비에 의존할 것이지만, 통상적으로 약 5 내지 40 몰 % N₂의 범위일 것이다. 메탄 농후 스트림(204)은 스트림을 연소하기 위한 연소 스택(도시 생략) 또는 다른 적합한 장치로 송출되고 연소됨으로써 폐기될 수도 있지만, 바람직하게는 외부 파이프라인으로 송출된 연료로서 또는 외부 천연 가스 용도로 사용되거나, 또는 부가의 과냉된 LNG를 생성하기 위해 부가의 공급물을 제공하도록 천연 가스 공급 스트림(101)에 추가된다. 메탄 농후 스트림(204)이 연료로서 사용되면, 이는 예를 들어, 현장 사용을 위한 전력을 발생하고, 반출을 위한 전기를 발생하고 및/또는 산 가스 제거 유닛 내에서와 같은 설비 내에서 프로세스 가열을 제공하기 위해, 가스 터빈(도시 생략) 또는 다른 형태의 연소 장치 내에서 연소될 수도 있다.
- [0111] 증류 칼럼(20)으로부터의 바텀 액체(221/222)는 페루프 냉동 회로 내로 재도입되고 및/또는 이후에 페루프 냉동 회로 내로 재도입될 수 있도록 저장된다. 바텀 액체는 전술된 바와 같이, 더 무거운 성분이 농후하고, 바람직

하계는 이들 더 무거운 성분으로 주로 구성된다. 바람직하게는, 이 바텀 액체는 10 몰 % 미만 메탄 및 임의의 다른 가벼운 성분(예컨대, 10 몰 % 미만의 CH_4+N_2)을 함유한다. 이 바텀 액체는 임의의 적합한 위치에서 페루프 냉동 회로 내로 재도입될 수도 있다. 예컨대, 바텀 액체(221)는 그로부터 증발된 혼합 냉매가 회수되어 있는 (예컨대, 동일한 도관을 사용하여) 코일 권취형 열교환기의 동일한 위치 내로 도입될 수도 있고, 또는 도 2에 도시되어 있는 바와 같이, 저온 튜브 다발(13)과 중간 튜브 다발(12) 사이와 같은, 열교환기의 중간 위치에서 코일 권취형 열교환기(10)의 셀측 내로 재도입될 수도 있다. 바텀 액체의 일부 또는 모두가 코일형 열교환기(10) 내로 재도입되기 전에 저장되어야 하는 경우에, 바텀 액체(222)는 도 2에 도시되어 있는 회수 드럼(24) 내와 같은, 증류 칼럼으로부터 분리된 저장 용기 내에 저장될 수도 있고, 또는 증류 칼럼(20)의 저부는 자체로 바텀 액체를 일시적으로 저장하도록 설계될 수도 있다. 원한다면, 증류 칼럼에 의해 발생된 모든 바텀 액체가 페루프 냉동 회로 내로 재도입되고 및/또는 페루프 냉동 회로 내로의 후속의 재도입을 위해 저장될 필요가 있는 것은 아니다. 그러나, 일반적으로, 모든 바텀 액체의 재도입(및/또는 저장 및 이어서 이후의 재도입)이 바람직하다.

[0112] 전술된 바와 같이, 페루프 냉동 회로 내로 재차 바텀 액체를 재도입함으로써(또는 저장하고 이어서 재도입함), 혼합 냉매의 더 무거운 성분(예컨대, 에탄/에틸렌 및 중탄화수소와 같은)이 보유될 수 있어, 이에 의해 더 고비용의 어려운 시간 소모적 작업일 수 있는, 일단 액화 시스템의 통상 작동이 복원되면 혼합 냉매 내에 이들 성분을 교체할 필요성을 회피한다. 동시에, 오버헤드 증기로부터 형성된 메탄 농후 스트림을 증류 칼럼으로부터 그리고 액화 시스템으로부터 제거함으로써(이 스트림을 간단히 연소함으로써 또는 소정의 다른 용도로 투입함으로써), 혼합 냉매의 메탄 및 임의의 다른 부가의 가벼운 성분(예를 들어, 질소와 같은)을 저장하는 것과 연계된 어려움이 회피된다.

[0113] 오버헤드 응축기 내에 사용된 냉각제는 임의의 적합한 소스로부터 올 수 있다. 예컨대, 현장에서 입수 가능하면, 액화 질소(LIN) 스트림이 사용될 수 있다. 그러나, 바람직한 실시예에서, 도 2에 도시되어 있는 바와 같이, LNG는 냉각제로서 사용된다. LNG는 액화 시스템(시스템이 중단 상태 하에서 작동하면)에 의해 생산되는 LNG로부터 직접 취해질 수도 있고, 또는 도시되어 있는 바와 같이 LNG 저장 탱크(14)로부터 펌핑될 수도 있다. 저장 탱크(14)로부터 회수된 LNG 스트림(209/207)은 냉각제로서 오버헤드 응축기(22)로 그리고 통해 펌프(23)에 의해 펌핑된다. LNG 스트림은 오버헤드 응축기 내에서 가온되고, 예를 들어 전술된 메탄 농후 스트림(204)에 유사한 방식으로 연료로서 사용되거나 연소될 수도 있는 가온된 천연 가스 스트림(208)으로서 응축기를 나온다. 가온된 천연 가스 스트림(208)이 2상이면, 이는 LNG 저장 탱크(14)로 또는 액체가 그로부터 LNG 탱크로 송출될 수도 있는 분리기(도시 생략)로 재차 송출될 수도 있고, 증기는 연소되거나 또는 연료 또는 냉매 구성물로서 또는 오버헤드 증기를 위해 전술된 바와 같이 소정의 다른 용도로 사용된다.

[0114] 도 2(본 발명의 다른 실시예)에 도시되어 있는 다양한 스트림의 유동의 제어는 당 기술 분야에 공지되어 있는 임의의 그리고 모든 적합한 수단에 의해 실행될 수 있다. 예를 들어, 증류 칼럼으로의 증발된 혼합 냉매(201)의 유동의 제어, 코일 권취형 열교환기로서의 바텀 액체(221)의 복귀 유동의 제어, 및 메탄 농후 스트림(204)의 유동의 제어는 이들 스트림을 전달하거나 또는 회수하는 도관들 중 하나 이상에 위치된 하나 이상의 적합한 유동 제어 장치(예를 들어, 유동 제어 밸브)에 의해 실행될 수도 있다. 마찬가지로, LNG 스트림(209/207)의 유동은 유동 제어 밸브와 같은 유동 제어 장치를 사용하여 제어될 수 있지만, 일반적으로 펌프(23)는 자체로 적절한 유동 제어를 제공할 것이다.

[0115] 전술된 바와 같이, 도 2에 도시되어 있는 실시예에서, 증류 칼럼으로의 리플러스는 오버헤드 증기의 적어도 일부를 응축함으로써 얻어진 응축물로 제공된다. 그러나, 오버헤드 증기를 응축하는 대신에(또는 추가하여), 증류 칼럼으로의 리플러스는 대신에(또는 부가적으로) 증류 칼럼의 상부 내로의 액체의 개별 스트림의 직접 주입에 의해 제공될 수 있다. 이는 본 발명의 대안 실시예에 따른 천연 가스 액화 시스템이 중단 또는 정지 상태 하에서 작동하는 것으로 도시되어 있는 도 3에 도시되어 있다.

[0116] 도 3을 참조하면, 증발된 혼합 냉매(201)의 스트림은 그 저온단에서 코일 권취형 열교환기(10)의 셀측으로부터 재차 회수되고, 증류 칼럼(20)의 저부 내로 도입되는데, 이 증류 칼럼은 재차 증발된 혼합 냉매를 메탄이 농후한 오버헤드 증기(및 임의의 다른 가벼운 성분) 및 더 무거운 성분이 농후한 바텀 액체로 분리한다. 그러나, 본 실시예에서, 어떠한 오버헤드 응축기 및 연계된 분리기도 증류 칼럼에 리플러스를 제공하는 데 사용되지 않는다. 대신에, LNG 저장 탱크(14)로부터 펌핑된 LNG 스트림(209/207)은 증류 칼럼의 상부 내로 리플러스 스트림으로서 도입되고, 증류 칼럼의 상부로부터 회수된 모든 오버헤드 증기는 액화 시스템으로부터 회수된(그리고 전술된 바와 같이, 연소되고, 연료로서 사용되고, 천연 가스 공급물에 추가되고, 또는 파이프라인에 송출될 수

있음) 메탄 농후 스트림(204)을 형성한다.

- [0117] 재차, 도 3에 도시되어 있는 실시예에서, 이용 가능하면 다른 적합한 저온 액체 스트림이 LNG 대신에 또는 추가하여, 증류 칼럼에 리플럭스를 제공하는 데 사용될 수 있다. 예를 들어, LIN 스트림이 LNG 스트림 대신에 재차 사용될 수 있다. 그러나, 액체 스트림은 그 내부에 수납된 혼합 냉매와 직접 접촉하도록 증류 칼럼 내로 도입됨에 따라, 예를 들어 액체 스트림의 조성물은 보유된 냉매로서 페루프 냉동 회로에 복귀되는 또는 이후에 복귀될 바텀 액체(221/222)를 허용 불가능하게 오염시키지 않아야 한다. 특히, 액체 스트림이 혼합 냉매 내에 오염물을 구성할 임의의 성분을 함유하면, 이러한 성분은 충분히 높은 변동성(volatility)을 가져야 하고 및/또는 증류 칼럼으로부터 회수된 바텀 액체 내의 상기 성분의 양이 불충분한 충분히 적은 양으로 존재해야 한다.
- [0118] 다른 실시예에서, 도 2 및 도 3에 도시되어 있는 실시예는 증류 칼럼으로의 리플럭스가 오버헤드 응축기 내에 오버헤드 증기를 응축하는 것으로부터 형성된 응축물에 의해 그리고 증류 칼럼의 상부 내로 액체의 개별 스트림의 직접 주입의 모두에 의해 제공되도록 조합될 수 있다.
- [0119] 도 2 및 도 3에 도시되어 있는 실시예에서, 페루프 냉동 시스템으로부터 회수되고 증류 칼럼(20) 내로 도입된 증발된 혼합 냉매 스트림(201)은 그 저온단에서 코일 권취형 열교환기(10)의 셀측으로부터 회수된다. 그러나, 대안 실시예에서, 증발된 혼합 냉매 스트림은 페루프 냉동 회로의 다른 위치로부터 회수될 수 있다.
- [0120] 예컨대, 도 4를 참조하면, 본 발명의 다른 실시예에 따른 천연 가스 액화 시스템이 중단 또는 정지 상태 하에서 작동하는 것으로서 도시되어 있다. 본 실시예에서, 증발된 혼합 냉매 스트림(201)은 여전히 코일 권취형 열교환기(10)의 셀측으로부터 회수되고 증류 칼럼(20)의 저부 내로 도입된다. 마찬가지로, 증류 칼럼(20)으로부터의 바텀 액체(221)는 재차 코일 권취형 열교환기(10)의 셀측 내로 재도입될 수도 있다. 그러나, 본 실시예에서, 증발된 혼합 냉매 스트림(201)은 저온 튜브 다발(13)과 중간 튜브 다발(12) 사이와 같은 열교환기의 중간 위치로부터 회수되고, 바텀 액체는 중간 튜브 다발(12)과 고온 튜브 다발(11) 사이와 같은 열교환기의 고온단을 향해 더 근접한 위치에서 코일 권취형 열교환기의 셀측으로 복귀된다.
- [0121] 도 5 및 도 6을 참조하면, 본 발명의 실시예에 따른 천연 가스 액화 시스템은 이제, 그 동안에 액화 및 과냉된 천연 가스의 생산이 증가되고 있고(정지 후에 또는 중단 상태 하에서의 작동) 정상 생산 속도로 복원되고 냉매가 천연 가스 액화 시스템 내로 재도입되고 있는 제3 기간 동안 작동하는 것으로 도시되어 있다. 간단화를 위해, 증류 칼럼(20) 및 사용될 때 도 2 내지 도 4를 참조하여 전술된 오버헤드 응축기(22)와 같은, 중단 또는 정지 상태 하에서 액화 시스템으로부터 냉매를 제거하기 위해 사용되는 액화 시스템의 특징부는 도 5 및 도 6에 도시되어 있지 않다.
- [0122] 통상 작동의 복원 중에, 코일 권취형 열교환기(10)를 통한 천연 가스의 공급 속도[즉, 천연 가스 공급 스트림(101)의 유량] 및 LNG의 최종 생산 속도[즉, 과냉된 LNG 스트림(102)의 유량]는 통상 생산 속도가 재차 도달될 때까지 증가된다. 마찬가지로, 페루프 냉동 회로 내의 혼합 냉매의 순환 속도[즉, 회로 주위의 그리고 특히 주 열교환기(10)를 통한 혼합 냉매의 유량]는 LNG 생산 속도의 이 증가가 요구하는 증가된 냉각 듀티를 제공하기 위해 증가된다. 혼합 냉매의 순환 속도의 이 증가를 제공하기 위해, 이어서 액화 시스템이 중단 또는 정지 상태 하에서 작동할 때 미리 제거된 냉매의 보충을 제공하기 위해 페루프 냉동 회로 내로 냉매를 재차 추가할 필요가 있다.
- [0123] 도 5 및 도 6에 도시되어 있는 실시예에서, 증류 칼럼으로부터의 바텀 액체는 액화 시스템이 정지되거나 중단 상태 하에서 작동하였을 때의 선행 기간 중에 회수 드럼(24) 내에 저장되었고, 혼합 냉매의 더 무거운 성분을 포함하는 보충 냉매는 이제 페루프 냉동 회로 내로 재도입될 필요가 있다. 이와 같이, 이들 실시예에서 페루프 냉동 회로 내로의 냉매의 재차 재도입은 회수 드럼(24)으로부터 저장된 바텀 액체(401)의 회수 및 페루프 냉동 회로 내로의 상기 바텀 액체의 재도입을 수반한다. 도 2 내지 도 4와 관련하여 전술된 바와 같이, 바텀 액체는 임의의 적합한 위치에서 페루프 냉동 회로 내로 재차 재도입될 수 있다. 예를 들어, 도 5에 도시되어 있는 바와 같이, 회수 드럼(24)으로부터 회수된 바텀 액체(401)는 J-T 밸브(40)와 같은 팽창 장치를 통해 팽창될 수 있고, 그 저온단 부근에서 코일 권취형 열교환기의 셀측 내로 재도입될 수 있다. 대안적으로, 도 5에 도시되어 있는 바와 같이, 회수 드럼(24)으로부터 회수된 바텀 액체(401)는 팽창되고 냉매 압축기(30, 32) 및 애프터쿨러(33)의 하류측 및 냉매 상 분리기(34)의 상류측의 페루프 냉동 회로 내로 재도입될 수 있다. 양 경우에, 페루프 냉동 회로 내로 바텀 액체를 재도입하기 위한 펌프의 요구는, 회수 드럼(24)의 압력이 재도입점에서 작동 압력을 초과하여 상승하게 함으로써 회피될 수 있다.
- [0124] 페루프 냉동 회로 내로의 냉매의 재차의 재도입은 또한 통상적으로, 혼합된 냉매 내에 존재하도록 설계되고 메

탄 농후 스트림(204)의 부분으로서 정지 또는 중단 작동의 기간 중에 액화 시스템으로부터 제거되어 있는, 예를 들어 질소와 같은 임의의 다른 가벼운 성분 및 메탄의 추가를 요구할 것이다. 메탄 및 임의의 다른 가벼운 냉매가 회수 드럼(24)으로부터 페루프 냉동 시스템 내로의 바텀 액체(401)의 재도입 전에 페루프 냉동 시스템 내로 도입되는 것이 바람직할 수도 있다. 보충 메탄(및 임의의 다른 성분)은 임의의 적합한 소스로부터 얻어질 수 있고, 또한 임의의 적합한 위치에서 페루프 냉매 내로 도입될 수도 있다.

[0125] 특히, 천연 가스는 주로 메탄(통상적으로 약 95 몰 %)이기 때문에, 천연 가스 공급 스트림(101)을 제공하는 천연 가스 공급부는 페루프 냉동 회로를 위한 보충 메탄의 편리하고 용이한 소스를 제공한다. 전술된 바와 같이, 천연 가스 공급물은 액화를 위한 코일 권취형 열교환기 내로 도입되기 전에, 통상적으로 스크리빙되어 NGL을 제거한다. 이들 천연 가스 액체는 통상적으로, 탈메탄기 칼럼 또는 메탄 농후 오버헤드를 생성하는 스크립 칼럼을 포함하여, 일련의 증류 칼럼을 포함하는 NGL 부분 시스템(도시 생략) 내에서 처리된다. 이 메탄 농후 오버헤드는 예를 들어, 코일 권취형 열교환기(10)의 하류측 및 제1 냉매 압축기(30)의 상류측에 페루프 냉동 회로에 추가될 수 있는 보충 메탄(402)으로서 사용될 수도 있다.

[0126] **예**

[0127] 본 발명의 작동을 예시하기 위해, 도 2에 도시되고 설명되어 있는 바와 같은 천연 가스 액화 시스템으로부터 냉매를 제거하는 프로세스는 ASPEN Plus 소프트웨어를 사용하여 시뮬레이션되었다.

[0128] 본 예의 기초는 약 78,000 lb몰/h(35380 kg몰/h)의 LNG를 생산하는 C3MR 사이클을 사용하여 연간 5백만 메트릭 톤(mtpa)의 LNG 설비이다. 예는 압력이 약 ~130k btu/hr(38 kW)의 열누설에 기인하여 100 psi(6.8 atm)로 축적될 때까지 수시간 동안 열교환기가 방치되어 있는 정지 상태이다. 시뮬레이션은 증류 칼럼(20)의 초기 작동을 표현한다. 스트림의 조건은 이하의 표에 열거된다. 본 예에서, 증류 칼럼은 0.66 ft(20 cm) 직경, 15 ft(4.57 m) 길이이고, 및 1"(2.5 cm) 폴 링(Pall ring)의 형태의 패키징을 포함한다. 이들 결과는 증류 칼럼이 혼합 냉매의 더 무거운 성분(에탄/에틸렌, 프로판 및 부탄)으로부터 가벼운 성분(메탄 및 질소)을 분리하는 데 효율적이고, 이에 의해 연장된 정지 중에 상기 가치있는 더 무거운 성분을 보유하고 회수하는 데 효과적인 것을 나타내고 있다.

[0129] **표 1**

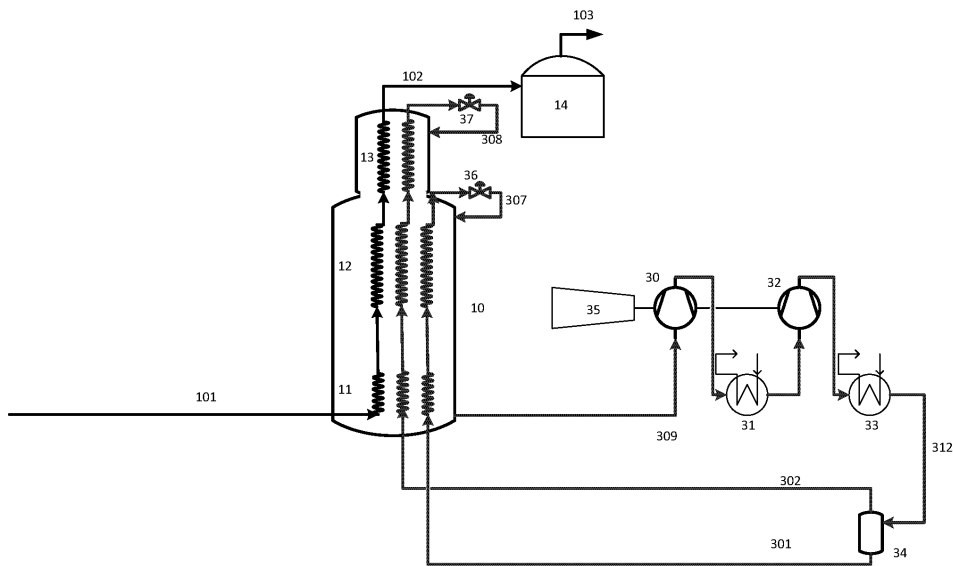
	201	204	221	209	208
압력, psia	100.00	98.63	100.00	15.20	42.75
온도, F	20.00	-207.58	-58.62	-257.08	-216.40
증기 분율	1	1	0	0	0.92
유량, lb 몰/h	28	13	15	37	37
몰 조성					
N2	0.0651	0.1364	0.0010	0.0000	0.0000
C1	0.4262	0.8626	0.0339	0.9600	0.9600
C2	0.3438	0.0010	0.6520	0.0200	0.0200
C3	0.1649	0.0000	0.3131	0.0110	0.0110
I4	0.0000	0.0000	0.0000	0.0050	0.0050
C4	0.0000	0.0000	0.0000	0.0040	0.0040

[0130]

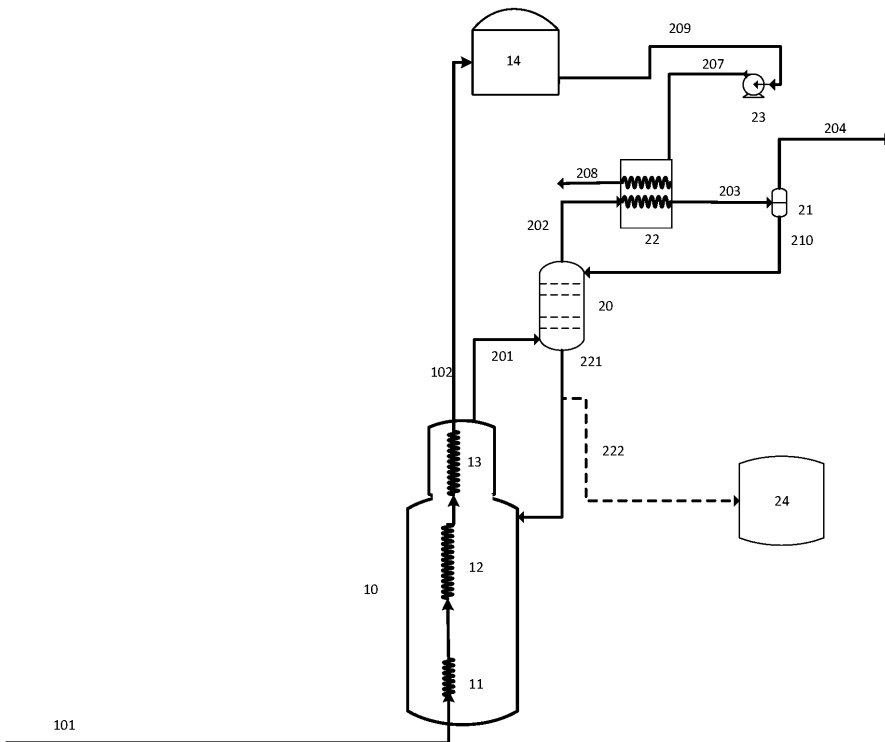
[0131] 본 발명은 바람직한 실시예를 참조하여 전술된 상세에 한정되는 것은 아니고, 수많은 수정 및 변형이 이하의 청구범위에 규정된 바와 같은 본 발명의 사상 및 범주로부터 벗어나지 않고 이루어질 수 있다는 것이 이해될 수 있을 것이다.

도면

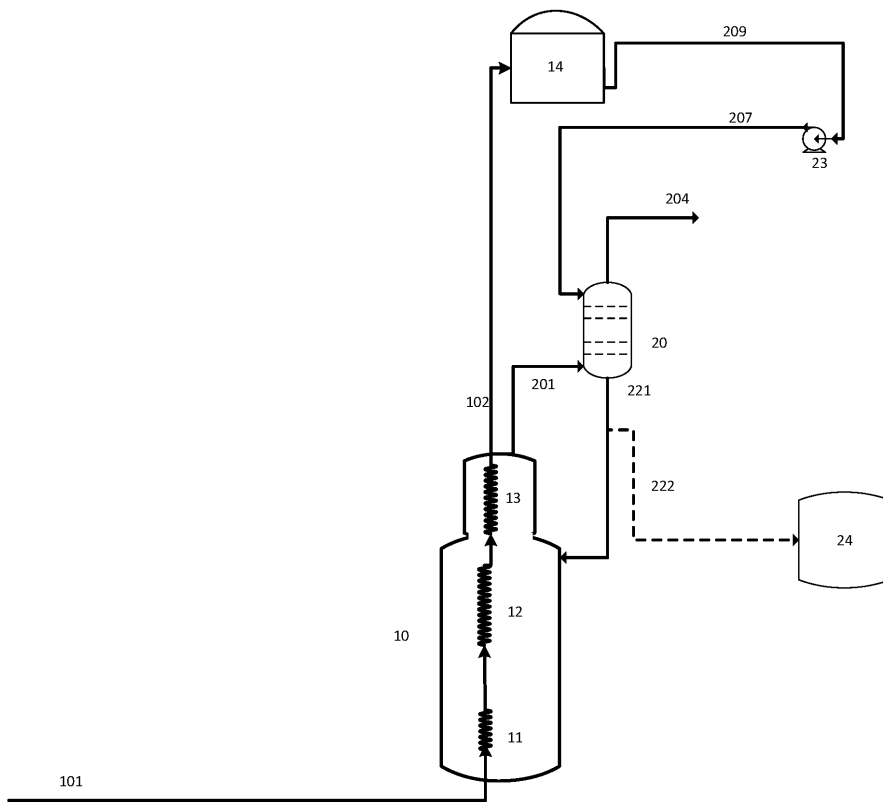
도면1



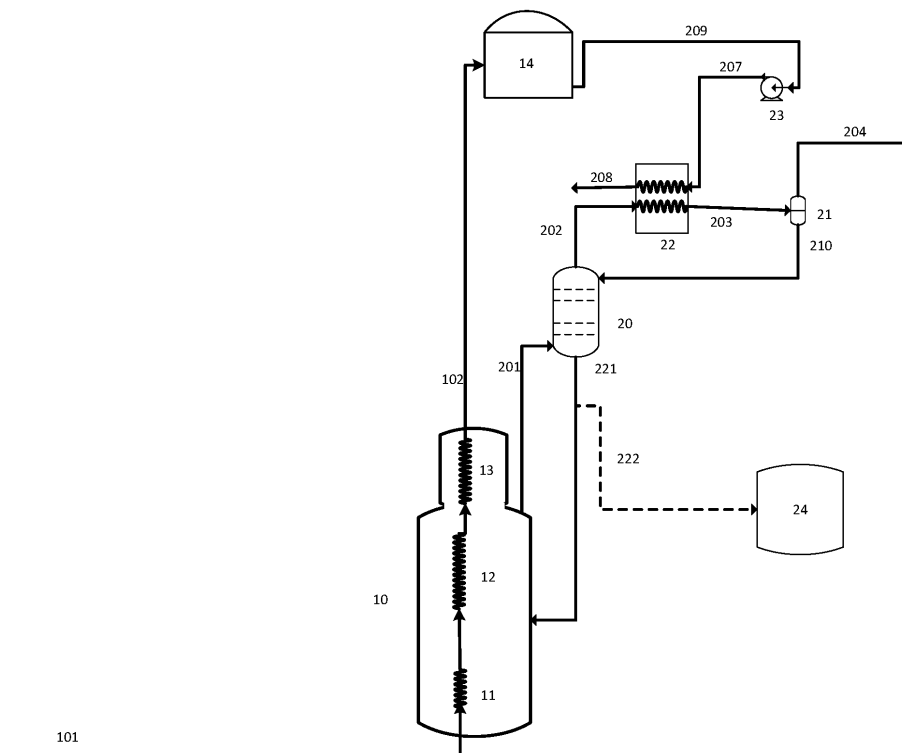
도면2



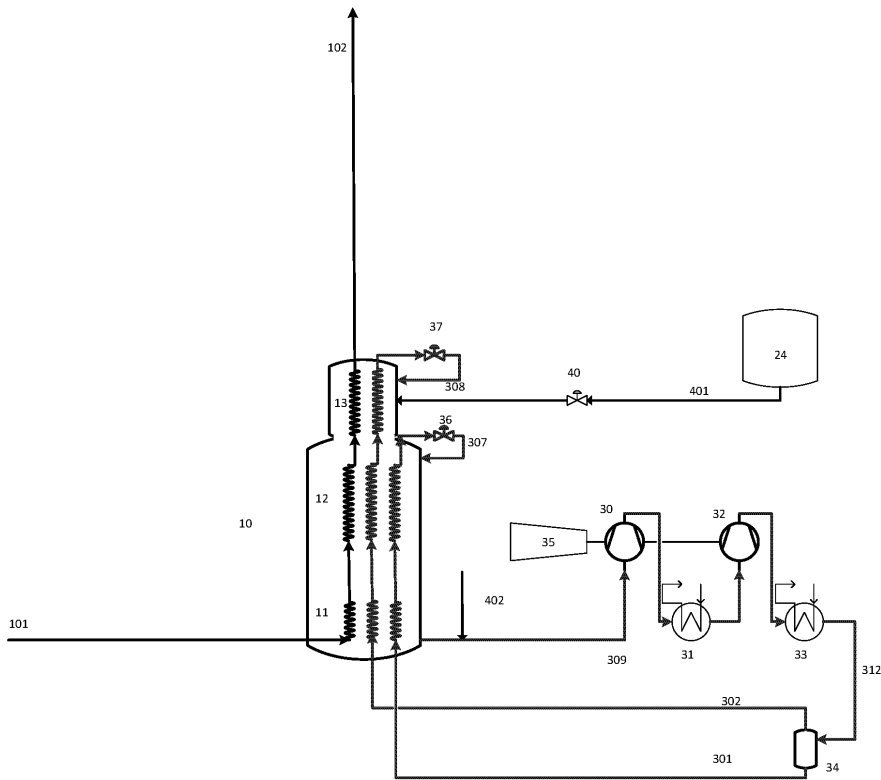
도면3



도면4



도면5



도면6

