



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0145021
(43) 공개일자 2016년12월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C10K 1/32 (2006.01) C10K 1/04 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C10K 1/32 (2013.01)
C10K 1/04 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-7028589
(22) 출원일자(국제) 2015년04월14일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2016년10월14일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2015/058108
(87) 국제공개번호 WO 2015/158737
국제공개일자 2015년10월22일
(30) 우선권주장
1453328 2014년04월14일 프랑스(FR)

(71) 출원인
앙기
프랑스, 쿠르베보어 에프-92400, 플레이스 사무엘 드 샴플레인 1
(72) 발명자
르그랑, 프레데릭
프랑스, 에프-75013 파리, 디팔리 에비뉴 71
카라, 일마즈
프랑스, 에프-95600 오본느, 떼호 뤼 르네 뤼트로 4
마르상, 베르나르
프랑스, 에프-75018 파리, 뤼 마흐까데 98
(74) 대리인
강명구

전체 청구항 수 : 총 17 항

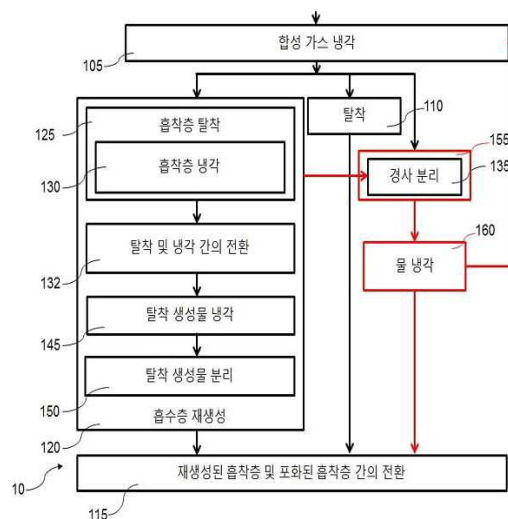
(54) 발명의 명칭 바이오매스 가스화 단계로부터의 합성 가스 처리 방법 및 장치

(57) 요약

본 발명은 가스화 단계로부터의 합성 가스 처리 방법(10)에 관한 것이며, 다음을 포함한다:

- 증질 유기 불순물 및 물을 응축하기 위한 합성 가스 냉각 단계(105);
- 냉각 단계를 종료 시, 적어도 하나의 흡착층(230)에 의한 경질 유기 불순물 및 무기 불순물의 흡착 단계(110);
- 경사 분리 (135)에 의한, 합성 가스 냉각 단계(105)로부터의 물 및 증질 타르 분리 단계(155); 및
- 온도-조절 또는 압력-조절 탈착에 의한, 적어도 하나의 흡착층(230)의 재생성 단계(120).

대표도



(52) CPC특허분류

C10K 1/046 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

다음을 포함하는, 가스화 단계로부터의 합성 가스 처리 방법(10):

- 중질 유기 불순물 및 물을 응축하기 위한 합성 가스 냉각 단계(105);
- 냉각 단계를 종료하자마자, 적어도 하나의 흡착층(230)에 의한 경질 유기 불순물 및 무기 불순물의 흡착 단계(110);
- 경사 분리(135)에 의한, 합성 가스 냉각 단계(105)로부터의 물 및 중질 타르 분리 단계(155); 및
- 온도-조절에 의한, 적어도 하나의 흡착층(230) 재생성 단계(120), 이는 각각의 상기 흡착층에 고온 유체의 주입 단계를 포함함.

청구항 2

제1항에 있어서, 재생성 단계(120)는 각각의 상기 흡착층에 대하여 고온 가스를 주입함으로써 수행되는 방법(10).

청구항 3

제2항에 있어서, 고온 가스는 110 °C 내지 250 °C의 온도이며, 합성 가스 체적 유량의 3 내지 5배 미만의 과열 증기 체적 유량을 가지는 과열 증기인 방법(10).

청구항 4

제2항에 있어서, 고온 가스는 110 °C 내지 250 °C 온도의, 순수한 가스 또는 CO₂, CH₄, H₂, CO로부터 선택되는 가스 혼합물이며, 합성 가스 체적 유량의 3 내지 5배 미만의 가스 체적 유량을 가지는 방법(10).

청구항 5

제2항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 재생성 단계(120)로부터의 생성물 일부는 경사 분리에 의한 분리 단계(155)에서 사용되는 방법(10).

청구항 6

제1 내지 제5 중 어느 한 항에 있어서, 냉각 단계(105) 동안 합성 가스는 5 °C 내지 30 °C로 냉각되는 방법(10).

청구항 7

제6항에 있어서, 합성 가스는 5 °C 내지 10 °C로 냉각되는 방법(10).

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 방법(10)은 분리 단계(155)로부터의 경사 분리된 물을 5 °C 내지 30 °C로 냉각하는 단계(160)를 포함하며, 냉각된 경사 분리된 물은 합성 가스의 냉각 단계(105)를 위해 사용되는 방법(10).

청구항 9

제8항에 있어서, 분리 단계(155)로부터의 경사 분리된 물은 물의 냉각 단계(160) 동안 5 °C 내지 10 °C로 냉각되는 방법(10).

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 재생성 단계(120)는 적어도 부분적으로, 흡착 단계(110)와 동시에 수행되는 방법(10).

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 재생성 단계(120)는 흡착층(230) 냉각 단계를 포함하며, 이는 적어도 부분적으로, 흡착 단계(110)와 동시에, 및 적어도 부분적으로, 흡착층(230) 탈착 단계와 동시에 수행되는 방법(10).

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 방법(10)은 흡착 단계(115)를 수행하는 제1 흡착층(230)와, 재생성 단계(120)를 수행하는 적어도 하나의 제2 흡착층(230', 230'') 간의 전환 단계를 포함하는 방법(10).

청구항 13

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서, 흡착층의 재생성(120)은 불활성 가스를 흡착층에 주입함으로써 수행되는 방법(10).

청구항 14

다음을 포함하는 것을 특징으로 하는, 가스화 단계로부터의 합성 가스 처리 장치 (20):

- 중질 유기 불순물 및 물을 응축시키기 위한, 합성 가스 냉각기(205);
- 냉각기로부터의 배출부 상에, 냉각기로부터의 배출부로 연결된 적어도 하나의 흡착층을 포함하는, 적어도 하나의 경질 유기 불순물 및 무기 불순물의 흡착 수단(230, (230)', (230)'');
- 합성 가스로부터, 냉각기로부터의 배출인 물 및 중질 타르 경사 분리 수단(275)을 포함하는 분리기(297); 및
- 온도-조절 탈착에 의한, 각각의 상기 흡착층으로의 고온 유체 주입기를 포함하는 적어도 하나의 흡착층 재생성 수단(255, 260).

청구항 15

제14항에 있어서, 상기 장치(20)는 적어도 두 개의 흡착층(230, 230', 230'') 및 층 간의 전환 수단(245)을 포함하며, 이는 다른 모든 흡착층이 탈착 단계에 있는 경우, 합성 가스가 적어도 하나의 흡착층 내에서 순환하도록 구성되는 장치(20).

청구항 16

제14항 또는 제15항 중 어느 한 항에 있어서, 냉각기는 합성 가스 세정을 위한 액체를 이용하는 합성 가스 처리 장치(20).

청구항 17

제16항에 있어서, 세정 액체는 물 또는 오일인 합성 가스 처리 장치(20).

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 가스화 단계로부터의 합성 가스의 처리 방법 및 장치에 관한 것이다. 이는 특히, 바이오메탄 제조를 위한 탄화수소 가연물의 가스화에 적용된다.

배경 기술

[0002] 소위 제2-세대 바이오메탄 제조는 목질 섬유소의 바이오매스 가스화, 및 이에 따라 제조된 합성 가스(synthesis gas, 또는 "syngas")의 촉매적 메탄화에 기초한다.

[0003] 바이오매스 가스화 단계와 촉매적 메탄화 단계 사이, 합성 가스는 다음의 순서에 따라 정제되어야 한다:

- [0004] - 메탄화 단계의 효율 최적화; 및
- [0005] - 메탄화 동안 수행되는 전환에 요구되는 촉매의 급속한 불활성화 방지.
- [0006] 가스화 단계로부터의 배출물 상에, 합성 가스는 다음을 포함한다:
- [0007] - 유기 불순물, 예를 들어 타르, 및 가스화 잔여물 유형; 및
- [0008] - 무기 오염 물질, 예를 들어, 하이드로젠 설파이드, 카본 옥시설파이드, 암모니아 또는 염산.
- [0009] 무기 오염 물질 및 가스화 잔여물은, 상기 불순물 및 잔여물이 순환되는 덕트(duct)의 폐쇄(clogging) 또는 마모(abrasion)을 야기할 수 있다. 게다가, 상기 불순물 및 잔여물은 통상적으로 메탄화 반응이 일어나는 니켈 상에서 수행되는, 메탄화 촉매의 불활성화를 야기할 수 있다.
- [0010] 무기 오염 물질은 메탄화 촉매를 비가역적으로 불활성화할 수 있거나, 또는 상기 오염 물질이 접촉하는 장비의 부식을 가속화할 수 있다.
- [0011] 합성 가스의 유기 또는 무기 오염 물질의 제거 또는 감소를 위한 현행 시스템은 두 가지 카테고리로 나뉜다. 소위 "기본" 시스템은 지오메트리(geometry)를 조정하거나, 조건을 실행하거나, 또는 바이오매스 전환을 전담하는 반응기의 촉매 및 첨가제에 의해, 제조된 타르의 양을 감소시키는 것을 목표로 한다. 소위 "보조" 시스템은 바이오매스 가스화를 전담하는 반응기의 다운스트림에 설치된 모든 유닛을 지칭하며, 표준 분리 방법을 이용한다. 상기 표준 방법은, 예를 들어, 습식 세정(wet scrubbing), 건식 세정(dry scrubbing) 또는 고온 가스 처리를 포함할 수 있다. 기본 시스템은, 현재, 추가적인 보조 시스템의 사용을 피할 수 없다.
- [0012] 특히, 당업자는 기준 가스화 장치가 설치된 지역의 이름을 따서 명명된 "귀싱(Gussing)" 플랜트로서 주지된 설비를 인식하고 있다. 상기 설비는 가스화 반응기의 배출에 위치한 보조 정제 수단을 포함한다. 상기 수단은 이에 따라 다음을 포함한다:
- [0013] - 합성 가스 가열 네트워크에서의 사용을 위해 합성 가스의 잠열이 회수되도록 하는 합성 가스 냉각 장치;
- [0014] - 합성 가스 내 존재하는 고체 입자가 포집되도록 하는 입자 필터; 및
- [0015] - 합성 가스로부터 불순물을 분리하기 위한 바이오디젤을 가지는 ("세정기(scrubber)"로 알려진) 가스 세정 장치.
- [0016] 상기 장치는, 불순물이 바이오디젤을 급속하게 포화시키기 때문에 현재 만족스럽지 못하다.
- [0017] 어떠한 경우에도, 합성 가스는 설비의 전체 효율을 대가로 정제된다.
- [0018] 합성 가스를 정제하는 장치 및 방법이 또한 특허 EP2445998로부터 알려져 있다. 상기 문헌에 따르면, 사용되는 방법은 다음의 네 단계를 포함한다:
- [0019] - 합성 가스 냉각 단계;
- [0020] - 오일을 사용한 합성 가스 세정 단계;
- [0021] - 오일 재생산 단계; 및
- [0022] - 촉매적 흡착제를 사용한 세정된 가스 처리 단계.
- [0023] 냉각 단계는 특히, 합성 가스로부터 가장 중질 화합물의 분리를 가능하게 하며, 또한 합성 가스를 세정을 위한 최적 온도가 되도록 할 수 있다. 오일을 사용한 합성 가스의 세정 단계는 가스 흐름으로부터 유기 화합물이 흡착되도록 한다. 촉매적 흡착제를 사용한 세정된 가스의 처리 단계는 가장 경질 잔여의 타르 및 무기 화합물을 흡착하도록 할 수 있다.
- [0024] 그러나, 세정 단계 동안 사용되는 흡착은 일정 수의 제한 사항을 포함하며, 이는 특히 사용되는 용매가 예를 들어, 제거될 화합물과의 강한 친화력, 낮은 점도, 높은 증기압을 가지는 것과 같은 일정 수의 복합적인 특성을 만족해야 하기 때문이다. 게다가, 흡착 동안 사용되는 흡착제의 면적은, 사용되는 유기 화합물/물/용매 시스템의 열역학적 액체-증기 평형 데이터에 관한 정보의 부족으로 인해 예측하기 어렵다. 마지막으로, 세정 단계 동안 사용되는 오일의 재생산은 처리될 폐수를 생성하여, 하수 처리 유닛을 필요로 한다. 상기 방법은 오일이 재생성되는 오일 흡착제, 및 촉매적 흡착제를 필요로 한다. 제조되는 폐기물의 양은 이에 따라 상당히 남아있으며, 이에 따른 오일의 재생성은 설비의 전체 효율의 대가로 수행된다.

[0025] 상기 모든 이유로, 현행 시스템은 합성 가스로 탄소의 전환 효율을 최적화할 수 없으며, 합성 가스를 제조하는 유닛으로부터의 폐기물을 최소화할 수도 없다.

발명의 내용

[0026] 본 발명은 상기 모든 또는 일부의 단점을 해결하고자 한다.

[0027] 이를 위해, 본 발명은, 제1 양태에 따라, 가스화 단계로부터 나온 합성 가스 처리 방법을 계획하며, 이는 다음을 포함한다:

[0028] - 중질 유기 불순물 및 물을 응축하기 위한 합성 가스 냉각 단계;

[0029] - 냉각 단계를 종료하자마자, 적어도 하나의 흡착층(adsorbing bed)에 의한 경질 유기 불순물 및 무기 불순물의 흡착 단계;

[0030] - 경사 분리(decantation)에 의해, 합성 가스 냉각 단계로부터의 물 및 중질 타르의 분리 단계; 및

[0031] - 온도-조절 또는 압력-조절 탈착에 의한, 적어도 하나의 흡착층의 재생성 단계.

[0032] 냉각 단계를 종료하자마자 직접적인 흡착 단계의 수행은 용매를 사용한 세정 및 용매의 재생성에 대한 필요성을 제거한다. 상기 제공은 합성 가스 제조 유닛의 설비 및 운영 비용을 감소시킬 수 있다. 게다가, 상기 제공은 장치의 환경 영향을 감소시키고, 이의 에너지 소비를 제한할 수 있다. 게다가, 여러 흡착층의 존재는 상이한 층 사용을 위해 단순화된 자동화 루틴 덕분에, 처리의 연속성을 가능하도록 한다.

[0033] 게다가, 에너지 소비가 감소된다. 이는, "방산(stripping)" 또는 증류로서 공지된 기법이 기화에 필요한 상기 기법에 관련된 많은 양의 에너지를 요구함에 따라, 흡착으로부터의 오일이 재생성하기에 어렵고 고비용이기 때문이다. 흡착의 경우에, 상기 관련은 흡착층의 매체와 불순물 사이에 약하다.

[0034] 일부 구체예에서, 합성 가스는 냉각 단계 동안 5 °C 내지 30 °C 사이로 냉각된다.

[0035] 일부 구체예에서, 합성 가스는 5 °C 내지 10 °C 사이로 냉각된다.

[0036] 상기 온도는 중질 타르 및 물의 노점 온도에 도달할 수 있게 한다.

[0037] 일부 구체예에서, 본 발명의 요지인 상기 방법은 분리 단계로부터 경사 분리된 물을, 5 °C 내지 30 °C로 냉각시키는 단계를 포함하며, 냉각된 경사 분리된 물은 합성 가스 냉각 단계에 사용된다.

[0038] 상기 구체예는 물의 소비 방법을 제한할 수 있도록 한다.

[0039] 일부 구체예에서, 물 냉각 단계 동안, 분리 단계로부터 경사 분리된 물은 5 °C 내지 10 °C로 냉각된다.

[0040] 상기 온도는 중질 타르 및 물의 노점 온도에 도달할 수 있게 한다.

[0041] 일부 구체예에서, 재생성 단계는 고온 유체를 각각의 상기 흡착층에 대하여 주입함으로써 수행된다.

[0042] 일부 구체예에서, 고온 유체는 110 °C 내지 250 °C 온도의 과열 증기이며, 합성 가스 체적 유량의 3 내지 5 배 미만의 과열 증기 체적 유량을 가진다.

[0043] 일부 구체예에서, 고온 유체는 110 °C 내지 250 °C 온도의, 순수한 가스 또는 CO₂, CH₄, H₂, CO로부터 선택되는 가스 혼합물이며, 합성 가스 체적 유량의 3 내지 5배 미만의 가스 체적 유량을 가진다.

[0044] 상기 방식으로, 재생성은 흡착층의 포화 시간 미만 또는 이와 동일한 시간으로 수행된다.

[0045] 일부 구체예에서, 재생성 단계로부터의 생성물 일부는 경사 분리에 의한 분리 단계에서 사용된다.

[0046] 일부 구체예에서, 재생성 단계는, 적어도 부분적으로, 흡착 단계와 동시에 수행된다.

[0047] 상기 구체예는 방법의 효율이 최적화되도록 하는 이점을 가진다. 바람직하게, 상기 방법은 흡착 단계 및 재생성 단계를 교차하는 적어도 두 개의 층을 사용한다.

[0048] 일부 구체예에서, 재생성 단계는 흡착층의 탈착 단계를 포함한다.

[0049] 상기 구체예는 흡착층의 효율적인 재생성을 가능하게 하는 이점을 가진다. 게다가, 상기 구체예는 방법의 효율을 증가시키는 이점을 가진다.

- [0050] 일부 구체예에서, 재생성 단계는 흡착층 냉각 단계를 포함하며, 이는 적어도 부분적으로, 흡착 단계와 동시에, 및 적어도 부분적으로, 흡착층 탈착 단계와 동시에 수행된다.
- [0051] 상기 구체예의 이점은, 이들이 방법의 효율이 최적화되도록 할 수 있는 것이다. 게다가, 일부 바람직한 구체예에서, 상기 방법은 차례대로 흡착, 재생성 및 냉각 단계의 순서로 수행하는 세 개의 흡착층을 사용하여, 임의의 시간에 단일 층이 상기 단계 중 하나를 수행한다.
- [0052] 일부 구체예에서, 본 발명의 요지인 장치는 흡착 단계를 수행하는 제1 흡착층과, 재생성 단계를 수행하는 적어도 하나의 제2 흡착층 간의 전환 단계를 포함한다.
- [0053] 상기 구체예의 이점은 합성 가스에 적용되는 흡착에서 연속성을 가능하게 하면서, 가스 내의 불순물의 최적의 흡착을 가능하게 하는 것이다.
- [0054] 일부 구체예에서, 흡착층의 재생성 단계는 냉각 단계 동안 수집된 타르의 경사 분리(decanting) 단계를 포함한다.
- [0055] 상기 구체예는 수집된 타르의 더 나은 사용을 가능하게 하는 이점을 가진다. 상기 구체예는 응축된 물과 수집된 타르를 분리할 수 있는 이점을 가지며, 타르를 포함하는 폐수의 부피 또한 상기 방식으로 감소된다. 게다가, 상기 구체예는 BTX가 재이용되도록 한다.
- [0056] 일부 구체예에서, 흡착층의 재생성은 불활성 가스를 흡착층에 주입함으로써 수행된다.
- [0057] 제2 양태에 따르면, 본 발명은 가스화 수단으로부터 합성 가스 처리 장치를 계획하며, 이는 다음을 포함한다:
- [0058] - 중질 유기 불순물 및 물을 응축시키기 위한, 합성 가스 냉각기;
- [0059] - 냉각기로부터의 배출부 상에, 냉각기로부터의 배출부로 연결된 적어도 하나의 흡착층을 포함하는, 적어도 하나의 경질 유기 불순물 및 무기 불순물의 흡착 수단;
- [0060] - 합성 가스로부터, 냉각기로부터 물 및 중질 타르 배출물을 경사 분리하는 수단을 포함하는 분리기; 및
- [0061] - 온도-조절 또는 압력-조절 탈착에 의한, 적어도 하나의 흡착층 재생성 수단.
- [0062] 장치의 특정한 특징, 이점 및 목적은 본 발명의 요지인 방법과 동일하며, 이는 여기서 반복되지 않는다.
- [0063] 일부 구체예에서, 본 발명의 요지인 장치는 적어도 두 개의 흡착층 및 층 간의 전환 수단을 포함하며, 이는 다른 모든 흡착층이 탈착 단계에 있는 경우, 합성 가스가 적어도 하나의 흡착층 내에서 순환하도록 구성된다.
- [0064] 상기 구체예의 이점은 장치의 효율을 증가시킬 수 있는 것이다.
- [0065] 일부 구체예에서, 냉각기는 합성 가스 세정을 위한 액체를 이용한다.
- [0066] 상기 구체예는 합성 가스가 세정될 뿐만 아니라 냉각되도록 할 수 있다.
- [0067] 일부 구체예에서, 세정 액체는 물 또는 오일이다.
- [0068] 상기 구체예의 이점은 장치의 효율을 증가시킬 수 있는 것이다.

도면의 간단한 설명

- [0069] 본 발명의 기타 특정한 이점, 목적 및 특징은 첨부 자료에 포함되는 도면을 참조하여, 다음의 본 발명의 요지인 가스화 단계로부터의 합성 가스 처리 적어도 하나의 방법 및 장치의 비제한적인 설명으로부터 명백해질 것이고, 여기서:
- 도 1은 본 발명의 요지인 방법의 특정 구체예의 단계를 논리도의 형태로 나타내며;
 - 도 2는 본 발명의 요지인 장치의 특정 구체예를 도식적으로 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0070] 본 설명은 비제한적인 예시로서 주어진다.
- [0071] 도면은 일정한 비율이 아님에 유의한다.
- [0072] 또한 다음의 설명에서, 단어 "하나의("a" 또는 "an")"는 "적어도 하나의"를 의미하며, 단지 명확성을 위해 사용

됨에 유의한다. 게다가, 상기 단어는 "다수의(a plurality of)"에 의해 대체될 수 있다.

- [0073] 도 1은 본 발명의 요지인 바이오매스 가스화 단계로부터의 합성 가스 처리 방법(10)의 특정 구체예를 나타낸다. 상기 방법(10)은 다음을 포함한다:
- [0074] - 합성 가스 냉각 단계(105);
- [0075] - 흡착층에 의한, 합성 가스의 흡착 단계(110);
- [0076] - 흡착 단계(110)와 동시에 수행될 수 있는, 흡착층 온도-조절 또는 압력-조절 탈착에 의한 재생성 단계(120), 이는 다음을 포함함:
- [0077] - 탈착 생성물의 냉각 단계(130)를 포함하는, 흡착층의 탈착 단계(125);
- [0078] - 탈착 단계(125)를 수행하는 층과, 냉각 단계(130)를 수행하는 층 간의 전환 단계(140);
- [0079] - 탈착 단계(125)로부터의 생성물의 냉각 단계(145); 및
- [0080] - 냉각된 생성물의 분리 단계(150); 및
- [0081] - 재생성된 흡착층과, 포화된 흡착층 간의 전환 단계(115); 및
- [0082] - 경사 분리(135)에 의한, 냉각 단계(105)로부터의 물 및 중질 타르의 분리 단계(155).
- [0083] 냉각 단계(105)는 예를 들어, 합성 가스 흐름에 의해 수송된 타르의 분리가 가능한 응축기를 이용함으로써 수행된다. 상기 응축기는 중질 타르 및 물의 노점 온도에 도달하기 위해, 주어진 압력에서 합성 가스의 온도를 감소시킨다. 상기 응축기는 직접적 기체-액체 접촉기, 예를 들어 패킹된 컬럼, 벤투리 세정 집진 장치(Venturi scrubber), 또는 플레이트 컬럼이다. 상기 응축기는 또한 냉동 수단 및 가열 교환 수단, 예를 들어 가열 교환기에 연결된다. 일부 변형예에서, 냉각 단계(105) 동안 냉각된 합성 가스는 상기 단계(105)의 효율을 증가시키기 위해 다시 냉각기 내로 유입된다.
- [0084] 유리하게는, 냉각 단계(105)가 냉각된 물을 사용하여 합성 가스를 쿨링함으로써 수행된다. 쿨링은 합성 가스 내 존재하는 수증기 및 중질 타르가 응축되도록 한다. 쿨링으로부터의 잔여물은 이후 경사 분리에 의해 처리된다. 냉각은 5 °C 내지 30 °C, 및 바람직하게 5 내지 10 °C의 온도에서 수행된다. 쿨링에 대한 작동 압력은 대기에 대하여 약간의 과압력이며, 합성 가스를 제조하는 가스화 반응기의 압력에 근접한 압력이다.
- [0085] 합성 가스는 냉각 단계(105) 동안 5 °C 내지 30 °C로 냉각된다. 바람직하게, 합성 가스는 5 °C 내지 10 °C로 냉각된다.
- [0086] 냉각 단계(105)로부터의 생성물은 이후 경사 분리에 의해 분리된다. 물은 바람직하게 냉각 단계(105)를 위해 재사용되며, 냉각 이후, 중질 타르는 제거된다.
- [0087] 일부 구체예에서, 방법(10)은 분리 단계(155)로부터의 경사 분리된 물을 5 °C 내지 30 °C로 냉각하는 단계(160)를 포함하며, 냉각된 경사 분리된 물은 합성 가스의 냉각 단계(105)를 위해 사용된다.
- [0088] 일부 변형예에서, 물의 냉각 단계(160) 동안, 분리 단계(155)로부터의 경사 분리된 물은 5 °C 내지 10 °C로 냉각된다.
- [0089] 흡착 단계(110)는 예를 들어, 활성탄, 제올라이트 또는 흡착성 고분자를 포함하는, 예를 들어, 적어도 하나의 흡착층을 이용함으로써 수행된다. 상기 층의 온도는 냉각 단계(105)로부터의 배출물 상의 합성 가스에 의해 수송된 경질 타르 및 무기 불순물의 높은 흡착을 가능하도록 선택된다. 상기 흡착 단계(110) 동안, 냉각 단계(105)로부터의 배출물 상의 합성 가스는 합성 가스에 의해 수송된 타르 및 무기 화합물을 수집하기 위해 흡착층을 통과한다. 특히, 본 발명의 요지인 방법(10)의 상기 구체예는 예를 들어, 직렬 또는 병렬로 흡착성 층을 연결함으로써 수행되는 다수의 흡착 단계(110)를 포함한다. 상기 다수의 흡착 단계(110)는 정제 방법(10)에 더 큰 유연성을 부여한다. 일부 구체예에서, 방법(10)은 적어도 두 개의 흡착층을 이용한다. 상기 층 중 하나는 합성 가스 상의 흡착을 수행하는 반면, 적어도 하나의 다른 층은 재생성 단계(120)를 수행한다. 일부 바람직한 구체예에서, 방법(10)은 세 개의 흡착층을 이용한다. 상기 층 중 하나는 합성 가스 상의 흡착을 수행하는 반면, 다른 하나의 층은 탈착 단계(125)를 수행하며 제3 층은 냉각 단계(130)를 수행한다.
- [0090] 흡착층의 재생성 단계(120)가 예를 들어, 포화된 흡착층의 탈착 단계(125)를 수행함으로써 수행된다. 상기 탈착 단계(125)는, 예를 들어, 유기 화합물, 유기 화합물에 대하여, 흡착층이 노출되는 압력을 감소시키고 온도를 증

가시킴으로써 수행된다. 예를 들어 140 °C로 가열된 수증기는, 또한 탈착 단계(125)가 수행되는 탈착 수단 내로 도입된다. 예를 들어, PSA ("압력 순환 흡착") 및 TSA ("열 순환 흡착") 기법이 흡착 단계(125)를 수행하도록 사용될 수 있다.

- [0091] 일부 변형예에서, 재생성 단계(120)는 각각의 상기 흡착층에 대하여 고온 유체를 주입함으로써 수행된다. 일부 변형예에서, 고온 유체는 110 °C 내지 250 °C 온도의 과열 증기이며, 합성 가스 체적 유량의 3 내지 5 배 미만의 과열 증기 체적 유량을 가진다.
- [0092] 일부 변형예에서, 고온 유체는 110 °C 내지 250 °C 온도의, 순수한 가스 또는 CO₂, CH₄, H₂, CO로부터 선택되는 가스 혼합물이며, 합성 가스 체적 유량의 3 내지 5배 미만의 가스 체적 유량을 가진다.
- [0093] 여기서 고려되는 유량은 방법(10)에 의해 처리될 합성 가스의 유량이다.
- [0094] 일부 구체예에서, 재생성 단계(120)로부터의 생성물 일부는 합성 가스의 경사 분리(135)에 사용된다.
- [0095] 일부 구체예에서, 흡착층의 재생성(120)은 불활성 가스를 흡착층에 주입함으로써 수행된다.
- [0096] 방법(10)은 탈착 단계(125)가 수행되는 층의 냉각 단계(130)를 포함한다. 탈착 단계(125)는 흡착층 상에 수증기를 주입함으로써 수행된다. 상기 주입은 합성 가스의 흡착시 층의 작동 온도 이상으로 층의 온도 상승을 야기한다. 탈착 단계(125) 이후, 층의 냉각 단계(130)가 필수적이다.
- [0097] 흡착층의 냉각은 층의 물리화학적 특성을 보존하도록 불활성 가스를 주입함으로써 수행된다. 예를 들어, CO₂ 흐름은 층 내로, 역류 또는 동류로 주입된다.
- [0098] 배출 시, 탈착 단계(125)는 수증기 및 경질 타르를 생성한다. 물 및 경질 타르는 이후 경사 분리 탱크로 보내져 타르로부터 물을 분리한다. 냉각 이후, 물은 합성 가스를 냉각시키도록 재사용될 수 있다. 벤젠, 톨루엔 및 자일렌을 포함하는 경질 타르는 이후 합성 가스 냉각으로부터 중질 유기 불순물 및 물의 경사 분리 트레이(135) 내로 주입된다. 경질 타르의 첨가는 혼합물의 유동을 가능하게 하며, 경사 분리 트레이 내에 광범위한 형태의 에멀전을 방지한다.
- [0099] 일부 구체예에서, 방법(10)은 단일 흡착층을 이용한다. 상기 구체예에서, 흡착층은 먼저 흡착 단계(110)을 수행한 다음, 상기 층이 포화되면, 합성 가스의 층으로의 주입이 중단된다. 이후 흡착층은 또한, 탈착 단계(125) 이후 냉각 단계(130)를 포함하는 재생성 단계(120)를 수행한다. 냉각되고 나면, 합성 가스의 주입이 활성화되며 층은 새로운 흡착 단계(110)를 수행한다.
- [0100] 다른 구체예에서, 방법(10)은 두 개의 흡착층을 이용한다. 상기 배열에서, 하나의 층은 흡착 단계(110)를 수행하는 반면, 다른 층은 재생성 단계(120)를 수행한다.
- [0101] 일부 바람직한 구체예에서, 방법(10)은 세 개 이상의 흡착층을 이용한다. 상기 배열에서, 하나의 층은 흡착 단계(110)를 수행하는 반면, 제2 층은 재생성 단계(120)의 탈착 단계(125)를 수행하며, 제3 층은 재생성 단계(120)의 냉각 단계(130)를 수행한다.
- [0102] 일부 구체예에서, 방법(10)은 냉각 단계(130)를 포함하지 않는다.
- [0103] 전환 단계(140)는 예를 들어, 탈착 단계(125)가 수행되었던 층에 대한 냉각 단계(130)의 수행을 조절하기 위해 구성된 스위치를 이용함으로써 수행된다.
- [0104] 타르의 경사 분리 단계(135)는 예를 들어, 침하 탱크를 이용함으로써 수행된다. 상기 경사 분리 단계(135)는 세정 또는 유동 액체, 예를 들어 평지씨 메틸 에스테르, HAN ("중질 방향족 나프타") 또는 흡착층의 탈착에 의해 획득된 경질 타르 중 하나를 주입하는 단계를 포함한다. 상기 세정 액체는 타르의 경사 분리 속도를 증가시킨다. 경사 분리된 타르는 냉각 단계(105)로부터 나온다. 중질 타르가 물에 의해 달성되며 또한 냉각 단계(105) 동안 응축된다.
- [0105] 탈착으로부터 생성물의 냉각 단계(145)는 예를 들어, 30 °C 미만의 온도, 더욱 상세하게는, 중질 타르의 노점 온도 아래의 온도로 냉각된 물을 사용하여 수행된다.
- [0106] 냉각된 탈착 생성물의 분리 단계(150)는 예를 들어, 물 및 경질 타르를 위해 분리기 또는 침하 탱크를 이용하여 수행된다.
- [0107] 분리 단계(150)는, 유리하게 냉각 단계(105)를 위한 물을 사용하는 단계, 및 물/경질 타르 침하 탱크 내의 경질

타르를 사용하는 단계로 이어진다.

- [0108] 전환 단계(115)는 예를 들어, 불포화된 흡착층에 냉각 단계(105)로부터의 합성 가스 배출물을 공급하도록 구성된 스위치, 또는 3방 밸브를 이용함으로써 수행된다. 흡착층이 포화된 경우, 스위치는 상기 흡착층에서 합성 가스 주입 밸브를 폐쇄하고, 또 다른, 불포화된, 흡착층의 합성 가스 주입 밸브를 개방한다. 주입 밸브가 상기 방식으로 폐쇄될 때, 흡착층의 재생성 단계(120)가 시작된다.
- [0109] 전환 단계(115)는 가스의 처리와 동시에 다른 모든 포화된 흡착층이 재생성되도록하면서, 합성 가스의 연속 처리를 가능하도록 한다. 더 나아가, 상기 전환 단계(115)는 병렬 처리 회로를 다양화시킬 수 있다. 예를 들어, 도 2에 기재된 바와 같이, 방법(10)은 세 개의 흡착층을 병렬로 포함할 수 있다: 흡착 단계로의 하나의 층, 및 재생성 단계로의 두 개의 층.
- [0110] 세 개의 층을 포함하는 일부 구체예에서, 방법(10)을 이용하는 순서는 예를 들어 다음과 같을 수 있다:
- [0111] - 합성 가스를 제1 층이 포화될 때까지 제1 흡착층에 공급;
- [0112] - 제1 층이 포화된 경우, 합성 가스 투입은 제2 흡착층으로 지시되고, 재생성 단계의 탈착 단계가 제1 층 상에서 수행됨;
- [0113] - 제2 층이 포화된 경우, 합성 가스 투입은 제3 흡착층으로 지시되고, 냉각 단계가 제1 층 상에서 수행되고, 재생성 단계의 탈착 단계가 제2 층에서 수행됨;
- [0114] - 제3 층이 포화된 경우, 합성 가스 투입은 재생성된 제1 층으로 지시되고, 냉각 단계가 제2 층 상에서 수행되고, 재생성 단계의 탈착 단계가 제3 층에서 수행됨;
- [0115] 상기 초기화 단계가 완료되면, 포화에 도달한 각각의 층은 재생성된 층으로 대체된다.
- [0116] 도 2는 본 발명의 요지인 바이오매스 가스화 단계로부터 합성 가스를 처리하는 장치의 특정 구체예를 나타낸다. 상기 장치는 다음을 포함한다:
- [0117] - 다음을 포함하는, 냉각기(205):
- [0118] - 나타나지 않은 가스화 수단으로부터의 합성 가스 유입부(210);
- [0119] - 냉각된 합성 가스 유출부(215);
- [0120] - 중질 타르 및 물 유출부(220); 및
- [0121] - 냉각 액체 유입부(225);
- [0122] - 다음을 포함하는, 직접적으로 냉각기(205)로부터의 배출물에, 흡착층에 의해 냉각된 합성 가스 흡착 수단 (230), (230') 및 (230''):
- [0123] - 냉각된 합성 가스 유입부(235);
- [0124] - 정제된 합성 가스, 그리고 물 및 경질 타르 유출부; 및
- [0125] - 탈착 액체 유입부(255)를 또한 포함하는, 포화된 흡착 수단과 재생성된 흡착 수단 간의 전환 수단(245);
- [0126] - 정제된 합성 가스 유출부(240), 그리고 물 및 경질 타르 유출부(260)를 포함하는, 경질 타르와 정제된 합성 가스 분리 수단 (245'),
- [0127] - 다음을 포함하는, 합성 가스로부터, 냉각기로부터의 물 및 중질 타르 배출물 경사 분리 수단(275)을 포함하는, 분리기(297):
- [0128] - 물 유입부(280);
- [0129] - 세정 액체 유입부(285); 및
- [0130] - 물 및 중질 타르 유입부(290);
- [0131] - 경사 분리 수단(275)으로부터의 물 배출물 냉각 수단(295);
- [0132] - 온도-조절 또는 압력-조절 탈착에 의한, 적어도 하나의 흡착층 재생성 수단(255) 및 (260).
- [0133] 냉각기(205)는, 예를 들어, 패킹된 컬럼, 플레이트 컬럼, 분사 컬럼, 또는 벤투리 컬럼이다. 상기 냉각기(205)

는 냉각기(205)를 냉동하는 열교환기 또는 수단에 연결될 수 있다. 상기 냉각기(205)는 타르의 노점 온도에 도달하기 위해 주어진 압력, 예를 들어 대기압에서의 합성 가스의 온도를 낮춘다. 상기 냉각기(205)는 가스화 수단으로부터 합성 가스 유입부(210), 즉, 예를 들어, 냉각기(205)로의 합성 가스 주입 밸브를 포함한다. 냉각기(205)로의 유입부에서, 합성 가스는, 예를 들어, 100 °C 내지 250 °C 온도이다. 상기 냉각기(205) 또한 냉각된 합성 가스 유출부(215), 즉, 예를 들어, 응축된 합성 가스 배출 밸브를 포함한다. 냉각기(205)로부터의 배출물에서, 냉각된 합성 가스는 5 °C 내지 30 °C, 및 바람직하게 5 °C 내지 10 °C의 온도이다. 냉각기(205)는 또한, 중질 타르 및 물 유출부(220), 즉, 예를 들어, 배출 밸브를 포함한다. 상기 중질 타르 및 상기 물은 투입 합성 가스의 응축의 결과물 및 합성 가스의 효율을 증가시키기 위해 제거되어야 할 불순물에 해당한다. 최근, 상기 냉각기(205)는 물 유입부(225), 즉, 예를 들어, 냉각기(205)의 내부 온도를 감소시킬 수 있는, 냉각기(205) 내로의 물 주입 밸브를 포함한다. 상기 물 유입부(225) 또한 배출물 응축된 합성 가스의 습도를 증가시킬 수 있다. 일부 변형예에서, 응축된 합성 가스 유출부(215)는 냉각기(205)의 효율을 증가시키도록 합성 가스 유입부(210)로 반복된다.

[0134] 냉각기(205) 내에 사용되는 액체가 유리하게 물이지만, 상기 액체는 열적 오일 또는 그의 특징이 본 출원과 상용될 수 있는 임의의 다른 세정 액체에 의해 대체될 수 있음이 알 수 있다.

[0135] 흡착 수단(230)은, 예를 들어, 합성 가스에 의해 수송된 타르 및 무기 화합물을 수집하기 위해 냉각된 합성 가스에 의해 통과된 흡착층이다. 상기 흡착층은 예를 들어, 활성탄, 제올라이트 또는 흡착성 고분자를 포함한다. 상기 층의 온도는 냉각기(205)로부터의 배출물에서 합성 가스에 의해 수송된 경질 타르의 높은 흡착이 가능하도록 구성된다. 게다가, 상기 층의 온도는 수송된 타르의 최소 응축을 제공하도록 선택된다. 바람직하게, 흡착성 층은 활성탄을 사용한다. 활성탄은 먼저, 유기 화합물, 예로서 타르에 우수한 친화력, 및 두 번째로, 하이드로젠 설페이트 흡착 능력을 가진다. 그러나, 하이드로젠 설페이트는 주위 대기 조건과 유사한 압력 및 온도 조건 하에서 합성 가스의 질량으로 최대 %로 존재할 수 있다. 상기 흡착층의 작동 조건은, 먼저, 5 °C 내지 30 °C 및 바람직하게 5 °C 내지 10 °C의 온도, 및, 두 번째로, 대기압과 유사한 압력이다. 상기 흡착 수단(230)은 냉각된 합성 가스 유입부(235), 즉, 예를 들어, 흡착 수단으로의 합성 가스 주입 밸브를 포함한다. 상기 흡착 수단(230) 또한 나타나지 않은 메탄화 수단으로 공급될 수 있는 정제된 합성 가스, 물 및 경질 타르 유출부를 포함할 수 있다.

[0136] 유리하게, 본 발명의 요지인 장치는 직렬 또는 병렬로 배치된 다수의 흡착층을 포함한다. 바람직하게 사용되고, 도 2에 나타난 나타난 다른 변형예에서, 장치(10)는 택일적으로 사용된 다수의 흡착층을 포함한다. 상기 방식으로, 흡착층이 불순물로 포화되는 경우, 전환 수단(245)은 포화된 흡착층으로부터 합성 가스의 주입을 재생성된 흡착층으로 전환한다. 더욱 일반적으로, 상기 전환 수단(245)는 적어도 하나의 불포화된 흡착층으로의 응축된 합성 가스의 흐름을 지지하도록 구성된 스위치이다. 흡착층이 포화된 경우, 전환 수단(245)은 상기 흡착층으로의 합성 가스 주입 밸브(235)를 폐쇄하고, 상기 흡착층의 재생성 공정이 시작된다. 일부 바람직한 구체예에서, 장치(10)는 세 개의 흡착층을 포함한다.

[0137] 장치(20)은 물 및 경질 타르 간의 분리기(297)를 포함한다. 상기 분리기(297)는 물 유출부(299) 및 경질 타르 유출부(나타나지 않음)를 포함하는 침하 탱크(275)를 포함한다.

[0138] 흡착층(230)의 탈착은 흡착층 상의 부착된 불순물의 세정에 적합한 탈착 액체를 주입함으로써 수행된다. 바람직하게, 흡착층(230)은, 합성 가스 체적 유량의 3 내지 5 배 미만의 과열 증기 체적 유량을 가지는, 110 °C 내지 250 °C 온도로 과열된 증기를 주입함으로써 탈착된다. 상기 방식으로, 탈착은 흡착층의 포화 시간 미만 또는 동일한 시간으로 수행된다.

[0139] 장치(20)는 또한 냉각기(205)로부터 배출물인, 중질 타르의 추가적인 침하 탱크(305)를 포함한다.

[0140] PSA ("압력 순환 흡착") 및 TSA ("열 순환 흡착") 기법은, 예를 들어, 흡착층을 탈착하도록 이용될 수 있다.

[0141] 다른 가스 유체, 예컨대 합성 가스 체적 유량의 3 내지 5배 미만의 가스 체적 유량을 가지는, 110 °C 내지 250 °C 온도의, 순수한 가스 또는 CO₂, CH₄, H₂, CO로부터 선택되는 가스 혼합물이 사용될 수 있다.

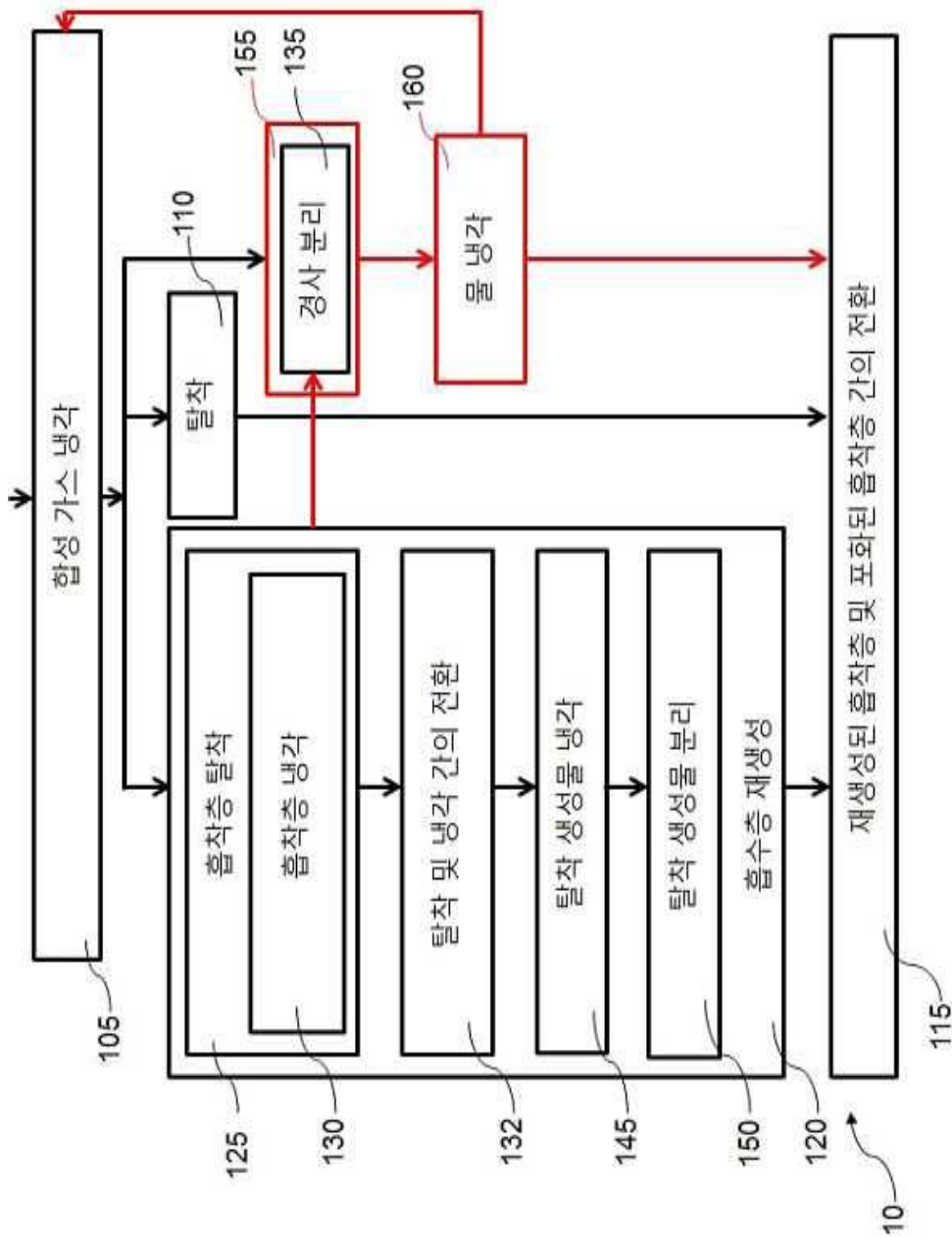
[0142] 하나의 변형예에서, 흡착층은 진공에 배치된다.

[0143] 전환 수단(245)은 수증기 유입부(255), 즉, 예를 들어, 140 °C로 가열된 수증기 주입 밸브를 포함한다. 흡착층은 경질 타르 및 수증기 유출부(260), 즉, 예를 들어, 전환 수단(245)으로 단계에서 제어되는, 경질 타르 및 수증기 배출 밸브가 장착되어 있다.

- [0144] 일부 변형예에서, 흡착층이 탈착을 실시한 이후, 상기 층은 이후 냉각 수단, 예를 들어 열 교환기에 의해, 또는 불활성 가스, 바람직하게 CO₂를 흡착층에 주입함으로써 냉각되며, 이는 합성 가스의 품질에 있어 열화 피크를 방지한다. 상기 변형예에서, 장치(10)는 또한 탈착을 거친 층과 냉각을 거친 층 간의 전환 수단을 포함한다. 상기 전환 수단은, 예를 들어, 층의 탈착 또는 냉각을 제어하도록 구성된 제어 수단이다. 다른 변형예에서, 각각의 흡착층은 흡착, 탈착, 그 후 냉각의 사이클을 수행하여, 임의의 주어진 시간에, 단일 층이 상기 사이클 중 하나의 단계를 수행하도록 한다.
- [0145] 경사 분리 수단(275)은, 예를 들어, 타르가 제거되도록 하는 경사 분리 트레이이다. 상기 경사 분리 수단(275)은 또한 냉각기(205)로부터 배출물인 물 및 중질 타르 유입부(290), 즉, 예를 들어, 주입 밸브를 포함한다. 상기 경사 분리 수단(275)은 또한 세정 액체 유입부(285), 즉, 예를 들어, 평지씨 메틸 에스터 주입 밸브를 포함한다. 최근, 상기 경사 분리 수단(275)은 물 유출부(280), 즉, 예를 들어, 경사 분리 트레이로부터 물 배출 밸브를 포함한다.
- [0146] 장치는 또한 경사 분리 수단(275)으로부터의 냉각수 배출 수단(295), 즉, 예를 들어, 물의 온도를 30 °C로부터 20 °C, 바람직하게 5 °C 내지 10 °C로 낮추도록 구성된 열 교환기를 포함할 수 있다. 상기 물은 냉각기(205)의 물 유입부(225)로 되돌아온다.
- [0147] 본 발명의 예시와 같이 주어진 장치 및 방법은 바이오매스로부터 합성 가스 제조에 특히 적절하다. 그럼에도 불구하고, 상기 장치 및 상기 방법은 탄소를 포함하는 다른 매체의 가스화로부터 나온 합성 가스의 정제에 용이하게 개조될 수 있다.

도면

도면1



도면2

