



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0145409
(43) 공개일자 2020년12월30일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 3/34 (2006.01) C01B 3/50 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C01B 3/34 (2013.01)
C01B 3/508 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2019-0074400
(22) 출원일자 2019년06월21일
심사청구일자 2019년06월21일

(71) 출원인
인천대학교 산학협력단
인천광역시 연수구 아카데미로 119 (송도동)
(72) 발명자
김지용
인천광역시 연수구 아트센터대로97번길 15, 더샵
그린워크2차 1106동 501호
김성훈
서울특별시 강서구 가로공원로78길 45-12 미래하
이즈 B동 301호
김민수
서울특별시 강서구 양천로47길 118 마곡벽산아파
트 105동 501호
(74) 대리인
차준용

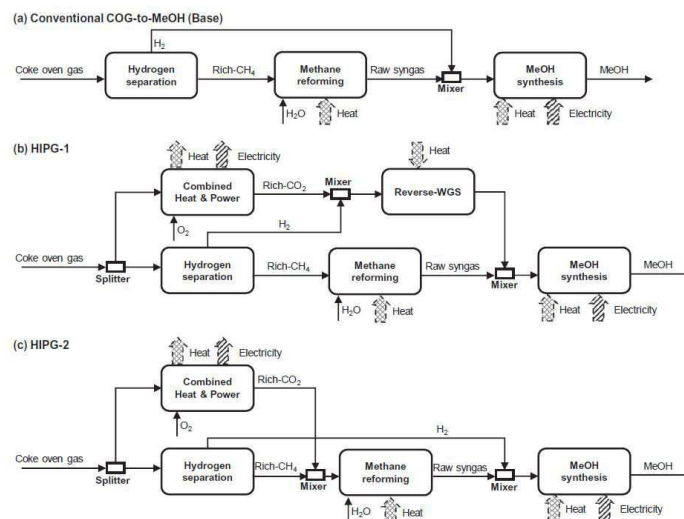
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 코크 오븐 가스를 이용한 메탄올, 열 및 전기 병산 공정 시스템

(57) 요약

코크 오븐 가스를 이용한 메탄올, 열 및 전기 병산 공정(polygeneration process) 시스템에 관한 것으로, 구체적으로, 전력과 함께 열을 발생시키는 열병합 발전(Combined Heat & Power generation) 장치, 수소 분리(Hydrogen separation) 장치, 메탄 개질(Methane reforming) 장치 및 메탄올 합성(MeOH synthesis) 장치를 포함하는 코크 오븐 가스를 이용한 메탄올, 열 및 전기 병산 공정(polygeneration process) 시스템에 관한 것이다. 본 발명은 코크스 오븐 가스로부터 고 에너지 효율 및 경제적인 메탄올 생산 공정에 관한 것으로 본 발명의 공정 시스템의 에너지 효율은 기본 공정(38%)에 비해 크게 개선되었으며(53 ~ 71%) 경제적 평가 연구에 따르면 제안된 공정의 메탄올의 최소 판매 가격은 0.23-0.29 USD/kg로 기존의 메탄올 생산 공정과 비교하여 경제성을 갖추고 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C01B 2203/0205 (2013.01)

C01B 2203/0283 (2013.01)

C01B 2203/061 (2013.01)

C01B 2203/84 (2013.01)

Y02E 20/14 (2020.08)

명세서

청구범위

청구항 1

전력과 함께 열을 발생시키는 열병합 발전(Combined Heat & Power generation) 장치, 수소 분리(Hydrogen separation) 장치, 메탄 개질(Methane reforming) 장치 및 메탄올 합성(MeOH synthesis) 장치를 포함하는 코크 오븐 가스를 이용한 메탄올, 열 및 전기 병산 공정(polygeneration process) 시스템.

청구항 2

제1항에 있어서,

역 수성 가스 이동(reverse water gas shift; RWGS) 장치를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 시스템.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 수소 분리(Hydrogen separation) 장치는 PSA(Pressure Swing Adsorption) 방식을 이용하는 것을 특징으로 하는 시스템.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 코크 오븐 가스(COG)는 분리기(splitter)에 의하여 열병합 발전(Combined Heat & Power generation) 장치와 수소 분리(Hydrogen separation) 장치로 동시에 공급되는 것을 특징으로 하는 시스템.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 열병합 발전 장치의 CO_2 풍부(CO_2 -rich) 가스와 상기 수소 분리 장치의 CH_4 풍부(CH_4 -rich) 가스가 혼합되어 상기 메탄 개질 장치로 공급되는 것을 특징으로 하는 시스템.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 메탄 개질 장치의 원료 신가스(raw syngas)와 상기 수소 분리 장치의 H_2 가스가 혼합되어 메탄올 합성(MeOH synthesis) 장치로 공급되는 것을 특징으로 하는 시스템.

청구항 7

제2항에 있어서,

상기 열병합 발전 장치의 CO_2 풍부(CO_2 -rich) 가스와 상기 수소 분리 장치의 H_2 가스가 혼합되어 역 수성 가스

이동(reverse water gas shift; RWGS) 장치로 공급되는 것을 특징으로 하는 시스템.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 열병합 발전 장치의 CO₂ 풍부(CO₂-rich) 가스는 역 수성 가스 이동(reverse water gas shift; RWGS) 장치로 공급되기 전에 40℃로 냉각시켜 H₂O가 제거된 것을 특징으로 하는 시스템.

청구항 9

제2항에 있어서,

상기 수소 분리 장치의 CH₄ 풍부(CH₄-rich) 가스는 상기 메탄 개질 장치로 공급되는 것을 특징으로 하는 시스템.

청구항 10

제2항에 있어서,

상기 메탄 개질 장치의 원료 신가스(raw syngas)와 역 수성 가스 이동 장치의 CO-풍부(CO-rich) 가스가 혼합되어 메탄올 합성(MeOH synthesis) 장치로 공급되는 것을 특징으로 하는 시스템.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 코크 오븐 가스를 이용한 메탄올, 열 및 전기 병산 공정(polygeneration process) 시스템에 관한 것으로, 구체적으로는, 전력과 함께 열을 발생시키는 열병합 발전(Combined Heat & Power generation) 장치, 수소 분리(Hydrogen separation) 장치, 메탄 개질(Methane reforming) 장치 및 메탄올 합성(MeOH synthesis) 장치를 포함하는 코크 오븐 가스를 이용한 메탄올, 열 및 전기 병산 공정(polygeneration process) 시스템에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 화석 연료 기반 에너지 시스템이 많은 산업과 공동체의 지속적인 발전과 혁신에 기여하면서 자원 고갈에 따른 에너지 안보, 오염으로 인한 생태계의 파괴, 온실 가스(GHG) 배출에 의한 기후 변화 등과 같은 중요한 에너지와 환경 문제를 야기했다. 특히 국제 에너지기구(IEA)에 따르면 철강 산업은 일련의 에너지 집약적인 공정을 적용하고 열과 발전을 위해 상당한 양의 화석 연료를 소비하므로 전 세계 이산화탄소(CO₂) 배출량의 7%를 차지하고 있으며 전 세계 산업 부문 배출량의 약 30%를 차지한다.

[0003] 수소 가스(H₂), 일산화탄소(CO) 및 CO₂의 다양한 비율을 포함하고 있는 코크 오븐 가스(COG), 고로 가스(BFG), 전로 가스(LDG; Linz-Donawitz Converter Gas) 등 철강 산업의 많은 폐 가스가 있다. 특히 코킹 공정(coking process)의 주요 부산물인 COG는 에너지 중심적 관점(energy-centric viewpoint)에서 황화수소(H₂S) 및 암모니아(NH₃)와 같은 불순물과 함께 55-60 mol%의 H₂, 23-27 mol%의 메탄(CH₄), 5-8 mol%의 CO, 및 3-5 mol%의 질소(N₂)를 포함하는 다양하고 중요한 화학 물질을 포함한다. 화학적 빌딩 블록(chemical building block)으로서 높은 잠재력에도 불구하고, 생산된 COG의 약 절반은 일반적으로 코킹 챔버에 열과 전력을 공급하기 위한 연료원으로서 현장에서 사용된다. COG의 균형은 단순히 연소되고 연소 생성물은 대기 중으로 배출된다.

[0004] 최근에는 산업의 경제적 및 환경적 측면을 개선하는 데 중점을 둔 철과 철강 산업 폐기물, 특히 COG의 대체 용도에 대한 많은 연구가 이루어졌다. Ghanbari et al.은 제철 설비(steelmaking plant)에서 공정 통합을 개선하

기 위한 네트워크 최적화 모델을 제안했다. Alvaro et al.은 파라 메트릭 및 기술적-경제적 시뮬레이션과 같은 시스템 기술을 사용하여 폐가스 재사용 전략을 수립하기 위해 다양한 가스 분리 기술의 가능성과 한계를 조사했다. Sun et al.은 다양한 폐기물을 사용하여 가치있는 화학 물질 및 전기를 생성하는 발전 시스템의 설계에 관한 고차원 연구를 수행했다. 본 발명에서는 기존 시스템과 비교하여 각 시스템의 기술적 성능이 크게 향상되었다고 주장했다.

[0005] 최근에는 공정 합성, 시뮬레이션 및 테크노-경제 평가와 같은 프로세스 시스템 엔지니어링(process systems engineering; PSE) 중심의 방법이 다양한 부가가치 화학 물질 생산을 위한 혁신적인 프로세스의 설계 및 분석에 널리 사용되고 있다. Cao et al.은 가스 개질(reforming) 및 가스화 공정을 합성하여 새로운 에너지 효율적인 메탄올(MeOH) 생산 시스템을 제안했다. 유사하게, Zhou et al.은 탄소 이용 및 에너지 효율을 향상시키기 위한 통합 가스 삼중 개질 및 석탄 가스화 공정을 통합했다. Yi et al.은 공정 시뮬레이션 기술을 사용하여 COG와 석탄을 모두 사용하여 DME와 전기를 생산하는 병산 공정(Polygeneration Process)을 위한 새로운 설계 계획을 제안했다. 그들은 에너지 효율성, 탄소 회수 및 경제성을 사용하여 시스템 기술 성능을 향상시키는 중요한 운영 전략을 분석했다. Man et al.은 신규 코크 오븐 가스 보조 석탄-올레핀(GaCTO) 공정을 제안하여 기존의 석탄-올레핀(CTO) 공정과 비교했다. 그들은 GaCTO 프레임 워크의 주요 기술인 CO₂ 배출 및 건조 메탄 개질(dry methane reforming; DMR) 및 증기 메탄 개질(steam methane reforming; SMR)의 생산 비용과 같은 기술적 성능에 대한 다양한 운영 매개 변수의 영향에 대해 논의했다.

[0006] MeOH 합성은 COG 활용에 있어 유망하고 널리 받아들여지는 옵션 중 하나이다. 메탄올 경제에 대해 George Olah의 견해에서 논의된 바와 같이 MeOH는 중요한 화학 빌딩 블록이며 특히 석유와 가스를 넘어서는 새로운 에너지 시대로서의 중국 및 미국의 잠재적인 액체 연료(또는 운송 연료의 혼합 공급원)이기도 하다. MeOH 생산에서 COG 사용 전략을 수립할 때 중요한 기술적 목표가 있다. 그 중 하나는 탄소와 수소의 비율을 균형 있게 유지하고 탄소 배출을 최소화하며 MeOH 생산을 극대화하는 것이다. 위에서 논의된 바와 같이, 종래의 공정에서, COG의 약 절반이 현장의 열 및 발전에 사용되어 탄소 공급원 연소로 인한 CO₂ 배출을 유도한다. 나머지는 MeOH 합성 공정에 공급하기 전 MeOH 합성을 위해 수소와 탄소의 비율을 조정하기 위해 예비 처리될 수 있다.

[0007] 일반적으로, 탄소-수소 비는 $R=(H_2-CO_2)/(CO+CO_2)$ 로 정의되며, 메탄올 합성에 대한 바람직한 R 값은 약 2.0-2.1이다. COG 이용 프로세스에서 이 특성을 달성하기 위해, Yi et al.은 CO₂ 재활용 전략을 효율적으로 적용하여 COG로부터 새로운 MeOH 생산 시스템을 제안했다. 이 전략의 핵심 요소는 열 공급을 위해 연소기의 CO₂가 풍부한 배기가스에서 포집된 고순도의 CO₂가 MeOH 생산 공정으로 재순환되어 탄소-수소 비율을 유리한 R 값으로 균형을 맞추는 것이다. 최근, Gong et al.은 또한 이전에 발표된 논문을 수정하여 H₂가 분리되지 않은 COG와 H₂가 분리된 COG를 사용하는 새로운 고급 MeOH 생산 공정을 제안했다.

[0008] 상기 문헌에서 COG-MeOH 공정에 대한 수많은 연구에도 불구하고 두 가지 중요한 문제를 다룰 수 있는 연구가 제한적이다: (i) CO₂ 배출을 최소화하기 위한 적절한 탄소 균형의 수립 및 (ii) 주요 공정에서 부가 가치 화학 물질(예를 들어 MeOH)뿐만 아니라 열 및 전력을 포함한 다중 에너지 유형의 생산.

선행기술문헌

특허문헌

[0009] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허 제10-1351317호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명의 목적은 COG로부터 MeOH, 전력 및 열 생산을 위한 고 에너지 고효율의 병산 공정(polygeneration process)을 제안하는 것이다. 제안된 공정은 열병합 발전(combined heat and power; CHP) 공정을 MeOH 생산 공정과 통합함으로써 탄소 보충 또는 대량 CO₂ 배출없이 MeOH, 전력 및 열을 생산할 수 있다. 프로세스 합성 및 시뮬레이션, 테크노-경제성 평가와 같은 다양한 PSE 중심 기술을 사용하여, 본 발명은 에너지 생산 및 에너지 효율을 최대화하기 위한 최적 생산 계획 및 공정 구성 및 운영 전략을 포함하는 새로운 공정 모델을 개발했다.

마지막으로, 제안된 프로세스의 경제성은 상세한 테크노-경제 연구를 통해 기존 프로세스와 비교되었다.

과제의 해결 수단

- [0011] 상기와 같은 기술적 과제를 해결하고자 본 발명은 전력과 함께 열을 발생시키는 열병합 발전(Combined Heat & Power generation) 장치, 수소 분리(Hydrogen separation) 장치, 메탄 개질(Methane reforming) 장치 및 메탄올 합성(MeOH synthesis) 장치를 포함하는 코크 오븐 가스를 이용한 메탄올, 열 및 전기 병산 공정(polygeneration process) 시스템을 제공한다.
- [0012] 본 발명의 고도로 통합된 병산(HIPG) 공정은 CHP 공정을 통해 MeOH 뿐만 아니라 전력 및 열을 생산하는 것을 목표로 하여, 본 발명의 HIPG 공정 시스템은 4가지 유형의 가스 처리 기술이 포함된다: (1) CHP, (2) 수소 분리, (3) 메탄 개질 및 (4) MeOH 합성.
- [0013] 상기 시스템은 H_2 및 CO_2 를 H_2O 및 CO 로 전환하는 역 수성 가스 이동(reverse water gas shift; RWGS) 장치를 더 포함할 수 있다.
- [0014] 상기 수소 분리(Hydrogen separation) 장치는 PSA(Pressure Swing Adsorption) 방식을 이용하는 것을 특징으로 한다. PSA 기술의 경우, 제올라이트-5A는 가스 혼합물에서 고순도 수소를 분리하기 위해 다양한 가스 산업에서 널리 사용되는 수소 흡착제이다. 반응 공학 분야에서 활발하고 활발한 연구 분야인 SMR에서 CH_4 개질을 위해 많은 수의 촉매가 개발되고 시연 되었다. 본 발명에서는 적절한 작동 조건에서의 안정성과 실제 가스 산업에서의 성숙으로 인해 니켈 계 촉매를 사용하였다.
- [0015] 상기 코크 오븐 가스(COG)는 분리기(splitter)에 의하여 열병합 발전(Combined Heat & Power generation) 장치와 수소 분리(Hydrogen separation) 장치로 동시에 공급되는 것을 특징으로 하며, 상기 COG의 분리 비율은 HIPG 프로세스의 기술적 경제적 성능을 결정하는 주요 요인이 되며, 일반적으로 CHP 기술에 공급된 COG가 증가함에 따라 열 및 전기 생산량 증가가 예상되는 반면 생산된 MeOH의 양은 감소할 것이다.
- [0016] 본 발명의 메탄올, 열 및 전기 병산 공정(polygeneration process) 시스템의 경우, 두 가지로 구현될 수 있으며, 구체적으로 역 수성 가스 이동(reverse water gas shift; RWGS) 장치를 포함한 것과 포함하지 않는 것으로 구분될 수 있다.
- [0017] 역 수성 가스 이동(reverse water gas shift; RWGS) 장치를 포함하지 않는 시스템의 경우 상기 열병합 발전 장치의 CO_2 풍부(CO_2 -rich) 가스와 상기 수소 분리 장치의 CH_4 풍부(CH_4 -rich) 가스가 혼합되어 상기 메탄 개질 장치로 공급되고, 상기 메탄 개질 장치의 원료 신가스(raw syngas)와 상기 수소 분리 장치의 H_2 가스가 혼합되어 메탄올 합성(MeOH synthesis) 장치로 공급된다.
- [0018] 이와 달리 역 수성 가스 이동(reverse water gas shift; RWGS) 장치를 포함하는 시스템의 경우 상기 열병합 발전 장치의 CO_2 풍부(CO_2 -rich) 가스와 상기 수소 분리 장치의 H_2 가스가 혼합되어 역 수성 가스 이동(reverse water gas shift; RWGS) 장치로 공급되고, 이때 상기 열병합 발전 장치의 CO_2 풍부(CO_2 -rich) 가스는 역 수성 가스 이동(reverse water gas shift; RWGS) 장치로 공급되기 전에 $40^\circ C$ 로 냉각시켜 H_2O 가 제거되며, 상기 수소 분리 장치의 CH_4 풍부(CH_4 -rich) 가스는 상기 메탄 개질 장치로 공급되고, 상기 메탄 개질 장치의 원료 신가스(raw syngas)와 역 수성 가스 이동 장치의 CO -풍부(CO -rich) 가스가 혼합되어 메탄올 합성(MeOH synthesis) 장치로 공급된다.

발명의 효과

- [0019] 본 발명은 코크스 오븐 가스로부터 고 에너지 효율 및 경제적인 메탄올 생산 공정에 관한 것으로 본 발명의 공정 시스템의 에너지 효율은 기본 공정(38%)에 비해 크게 개선되었으며(53 ~ 71%) 경제적 평가 연구에 따르면 제안된 공정의 메탄올의 최소 판매 가격은 0.23-0.29 USD/kg로 기존의 메탄올 생산 공정과 비교하여 경제성을 갖추고 있다.

도면의 간단한 설명

- [0020] 도 1은 COG로부터 메탄올 생산을 위한 3가지 공정 설계를 도시한다; (a) 종래의 공정(기본); (b) 고도로 통합된 병산 공정 #1 및; (c) 고도로 통합된 병산 공정 #2.

도 2는 다양한 α 비율을 갖는 MeOH 합성 기술에 대한 입구 스트림의 조성 및 R 값을 나타내는 그래프이다.

도 3은 서로 다른 α 비를 갖는 HIPG 공정에서 열, 전기 및 MeOH의 LHV로서 생성된 에너지의 양을 나타내는 그래프이다.

도 4는 Case 2에 대한 시뮬레이션 흐름 시트 및 주요 스트림 정보를 나타낸다.

도 5는 Case 4에 대한 시뮬레이션 흐름 시트 및 주요 스트림 정보를 나타낸다.

도 6은 5가지 시험 Case에 대한 에너지 소비 및 에너지 효율을 나타내는 그래프이다.

도 7은 Cases 1-5 탄소 밸런스(carbon balance)에 대한 개략도이다(단위: kmol/h).

도 8은 5가지 시험 Case에 대한 총 $\text{CO}_{2\text{-eq}}$ 배출량 및 단위 배출량을 나타내는 그래프이다.

도 9는 5가지 시험 Case에 대한 직접 CAPEX 및 가변 OPEX를 나타내는 그래프이다 (단위: M\$).

도 10은 5가지 시험 Case에 대한 주요 원가 구성 요소 및 최저 판매 가격을 나타내는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

이하, 본 발명을 보다 상세하게 설명한다.

1. 문제 설정(Problem statement)

(1) 공급 가스 및 설계 사양

COG의 조성 및 이용 가능한 양은 코크스 제조 공정의 크기 및 유형, 그리고 사용되는 석탄의 유형에 따라 다양하다. 문헌에 기초하여 본 발명에서 가정한 COG 사양은 [표 1]에 요약되어 있다.

[표 1]

Coke oven gas information for simulation	
Temperature [°C]	40
Pressure [bar]	22
Flowrate [kmol/h]	5,307
Major composition [mol%]	
Carbone dioxide (CO_2)	3.2
Nitrogen (N_2)	2.3
Carbon monoxide (CO)	8.6
Hydrogen (H_2)	57.5
Methane (CH_4)	27.1
Ethane (C_2H_6)	1.3

원료 COG 가스는 니켈 메탄 개질과 같은 하류 공정에서 사용되는 금속 촉매 및 메탄올 합성에 사용된 구리 촉매를 저해할 수 있는 다양한 농도의 다양한 황화물을 포함할 수 있다. 본 발명에서 COG 탈황(desulfurization)에 널리 적용되는 기술인 철-몰리브덴 수소 탈황 공정을 통해 원료 COG 가스가 주요 에너지 생산 공정에 공급되기 전에 정제된 것으로 가정한다. 이 과정에서 황화물은 H_2S 로 전환된 다음 탈황 장치(desulfurizer unit)로 제거된다. 이전 섹션에서 논의한 것처럼 COG를 통해 많은 유형의 부가가치 화학 물질을 생산할 수 있다. 예를 들어, GTL(Gas-to-Liquid) 기술 프레임 워크는 대상 화학 물질에 따라 탄화수소 생산 및 DME 합성을 위한 피셔-트롭쉬(Fischer-Tropsch) 합성과 같은 다양한 기술이 포함되어 있다. 본 발명에서, MeOH는 제안된 병산 공정의 주요 표적 생성물로 선택되었다. 또한 99 mol%의 고순도의 MeOH가 본 발명에서 화학 시장에 직접 판매될 수 있다고 생각한다.

서로 다른 기술의 조합을 통해 COG로부터 MeOH를 생산하기 위한 다양한 공정 구성을 적용할 수 있다.

· 분리 기술: G/G(gas to gas) 분리를 위한 압력 스윙 흡착(pressure swing adsorption; PSA) 및 G/L(gas to liquid) 분리를 위한 증류

· 반응 기술: SMR, DMR, MeOH 합성, 수성 가스 이동(water gas shift; WGS), 역 수성 가스 이동(reverse water gas shift; RWGS) 및 열병합 발전(combined heat and power generation; CHP)

- [0032] 여기서 COG로부터의 3가지 MeOH 생산 공정이 제안된다: 즉, 도 1에 도시된 바와 같이, 베이스라인으로서 종래의 COG 대 MeOH(COG-to-MeOH) 공정 및 2개의 고도로 통합된 병산 공정(highly integrated polygeneration processes; HIPG-1 및 HIPG-2)이 제안된다.
- [0033] (2) 종래의 코크 오븐 가스 대 메탄올 공정(Conventional coke oven gas-to-methanol process)
- [0034] 도 1(a)는 기본 COG-to-MeOH 공정의 공정도를 나타내며 본 명세서에서 기본 공정이라고 한다. 탈황(desulfurized) COG는 반응에서 주요 생성물 중 하나인 H₂를 제거함으로써 CH₄ 개질 반응을 촉진하기 위해 가스 분리 공정에 공급된다. PSA 기술은 기술적 성숙과 비용 효율성으로 인해 H₂ 분리에 적용된다. 수소 분리 공정에서 남은 CH₄-풍부 가스는 메탄 개질(methane reforming) 공정에 공급되고, 개질 반응기에서는 대부분의 CH₄와 유입구 스트림의 소량의 CO₂가 CO 및 H₂로 전환된다. 이어서, 이 CO 및 H₂ 혼합 스트림은 원래의 분리된 수소 기체와 합쳐져, 다음 MeOH 합성 반응에 대해 가장 유리한 R, 즉 (H₂-CO₂)/(CO+CO₂)=2.0-2.1을 보장한다. 분리된 수소 가스의 양을 제어하는 것이 가장 유리한 R 값을 얻기 위한 주요 작동 전략 중 하나이며, 이는 결국 최대 MeOH 양을 유도한다는 점에 유의해야 한다. MeOH 합성 공정에서, 원료 MeOH는 증류에 의해 물로부터 정제된다.
- [0036] (3) 고도로 통합된 병산 공정(Highly-integrated polygeneration processes)
- [0037] 고도로 통합된 병산(HIPG) 공정은 CHP 공정을 통해 MeOH 뿐만 아니라 전력 및 열을 생산하는 것을 목표로 한다. 위에서 논의한 바와 같이, 철강 생산 공정은 대개 상당한 열과 전력을 필요로 하기 때문에 MeOH, 전력 및 열의 병산은 MeOH 전용 전략보다 실용적인 접근법일 수 있다. 제안된 HIPG 프로세스 기법은 도 1 (b)와 (c)에 도시되어 있다. HIPG-1 및 HIPG-2 공정에는 4가지 유형의 가스 처리 기술이 포함된다: (1) CHP, (2) 수소 분리, (3) 메탄 개질 및 (4) MeOH 합성.
- [0038] 또한 HIPG-1은 H₂ 및 CO₂를 H₂O 및 CO로 전환하는 RWGS(reverse water gas shift) 기술을 통합했다. 이 기술에서, 변환된 가스는 메탄 개질로부터의 합성 gas와 합쳐져 MeOH 합성 공정으로 공급된다. HIPG-2 공정은 RWGS 반응이 메탄 개질 반응의 부반응으로 발생하기 때문에 RWGS 기술을 포함하지 않았다. HIPG-2에서 CHP 공정의 풍부한 CO₂ 가스가 CH₄-풍부 gas와 합쳐진 다음 합성 gas(syngas) 생산을 위해 메탄 개질 공정에 공급된 후 합성 gas가 H₂와 혼합되어 MeOH 합성 공정으로 공급되었다.
- [0039] HIPG 공정에서 메탄 개질, RWGS 및 MeOH 합성 기술은 고온 반응에 필요한 지지 조건(support condition)을 만들기 위해 열을 필요로 한다. 또한, MeOH 합성 기술은 필요한 높은 작동 압력을 유지하기 위해 전기를 소비한다. 도 1에서 볼 수 있듯이 HIPG 공정에서 공급된 COG는 CHP와 수소 분리 기술에 각각 유입되는 두 개의 흐름으로 나누어지며 두 기술 간의 분할 비율은 HIPG 프로세스의 기술적 경제적 성능을 결정하는 주요 요인이다. 일반적으로 CHP 기술에 공급된 COG가 증가함에 따라 열 및 전기 생산량 증가가 예상되는 반면 생산된 MeOH의 양은 감소할 것이라고 언급할 수 있다.
- [0041] **2. 분석**
- [0042] 본 발명에서는 제안된 공정을 기술적(예를 들어 에너지 효율, 탄소 효율), 환경적(즉, CO₂ 등가 효율) 및 경제적 지표(즉 최소 판매 가격, MSP)으로 평가했다. 선택한 측정 항목을 사용하여 기본 공정의 성능과 비교하여 HIPG 프로세스의 여러 측면을 개선할 수 있었다. 또한 압력과 온도와 같은 다양한 HIPG 공정 기술의 작동 조건을 조정하여 MeOH 및 에너지 생산을 극대화했다.
- [0044] (1) 에너지 효율
- [0045] 첫 번째 평가 기준은 에너지를 얼마나 효율적으로 사용하여 제품을 생산했는지에 대한 에너지 효율성이다. 에너지 효율은 [수학식 1]을 사용하여 계산하였다.

[0046] [수학식 1]

$$\text{Energy efficiency} = \frac{\text{Produced heat \& electricity} + \text{Heat of produced MeOH}}{\text{Heat of feed} + \text{Consumed energy}} [\%]$$

[0047]

[0048] [수학식 1]에서, 생성된 열 및 전기(produced heat & electricity)와 생성된 MeOH의 열(heat of produced MeOH)은 각각 CHP 및 MS 기술의 최종 생성물을 나타내며, 소비된 에너지는 전기, 증기 및 발화된 열과 같은 공정에 사용되는 모든 유틸리티를 포함한다. 공급 열은 원료 COG 가스의 열량을 의미한다. 여기서, 공급된 열 및 생성된 MeOH의 열은 관련된 성분의 낮은 발열량(low heating value; LHV)에 기초하여 계산된다.

[0050] (2) 탄소 효율

[0051] 제안된 공정에서 공급 가스로 사용된 원료 COG는 CH₄, CO 및 CO₂를 포함한 여러 가지 탄소 공급원을 포함하고 있었다. 따라서 이 탄소가 얼마나 많이 MeOH로 전환되었는지 평가하기 위해 두 번째 기술 측정 기준인 탄소 효율이 제안되었다. 전체 공정의 탄소 효율은 [수학식 2]에 의하여 표현된다.

[0052] [수학식 2]

$$\eta_c = \frac{CO_{MeOH}}{CI_{COG}} [\%]$$

[0053]

[0054] 여기서 η_c 는 탄소 효율, CI_{COG} 는 공급 스트림에서 다양한 탄소 형태의 총 탄소이며[kmol/h], CO_{MeOH} 는 생성된 MeOH의 총 탄소이다[kmol/h].

[0056] (3) 이산화탄소 당량 배출(equivalent emission)

[0057] 생산된 에너지 단위(unit of the produced energy; UCE) 당 이산화탄소 당량 배출량(CO₂-eq.)은 환경 측정 기준으로 사용된다. 단순화를 위해 가장 관련성이 높은 두 온실 가스인 CO₂와 CH₄만 고려한다. 배출된 CH₄의 양은 1kg의 CH₄ = 25kg CO₂로 표준 변환 계수를 적용하여 CO₂ 당량(kg CO₂-eq.)으로 환산된다. 배출되는 CO₂-eq.의 양을 계산하기 위해 직접(direct) 배출량과 간접(indirect) 배출량의 두 가지 배출 유형이 고려된다. 직접 배출은 생성물 흐름과는 별도로 공정의 배출구 흐름에서 나오는 CO₂와 CH₄를 포함한다. 간접 배출에는 열 및 전기 소비(즉, 열 및 전기의 CO₂ 재고)에 의한 CO₂ 배출에 대한 기여가 포함된다. UCE는 [수학식 3]에 의하여 계산된다.

[0058] [수학식 3]

$$UCE = \frac{\text{Direct CO}_2\text{-eq. emission} + \text{Indirect CO}_2\text{-eq. emission}}{\text{Produced heat \& elec.} + \text{LHV of produced MeOH}}$$

[0059]

[0061] (4) 최소 판매 가격

[0062] 제안된 공정의 경제적 경쟁력을 분석하기 위해 최저 판매 가격(minimum selling prices; MSP)이 경제적 기준으로 사용된다. MSP는 MeOH 판매 가격으로, MeOH 판매 수익은 ROI(return on investment), 운영 비용, 소득세 및 부산물 크레딧(byproduct credit)을 포함하여 모든 지출을 정확히 포함한다. 이자율과 프로젝트 수명의 함수인 ROI는 최소 판매 가격에 대한 자본 비용(CAPEX)의 기여도를 나타내며, [수학식 4]에 의하여 계산된다.

[0063] [수학식 4]

$$\text{Return of investment (ROI)} = \frac{\text{Interest rate} \times (1 + \text{Interest rate})^{\text{Lifetime}}}{(1 + \text{Interest rate})^{\text{Lifetime}} - 1} \times \text{CAPEX}$$

[0064]

[0066] CAPEX에는 구입 장비, 설치, 계기 및 제어, 배관 설치 및 전기 설치와 같은 직접 자본 비용과 엔지니어링, 건설 비용, 계약자 비용 및 우연한 간접 비용이 포함된다. 따라서 MSP는 [수학식 5]와 같이 계산된다.

[0067] [수학식 5]

$$\text{Minimum selling price (MSP)} = \frac{\text{ROI} + \text{OPEX} - (\text{OPEX} + \text{Depreciation cost}) \times \text{Tax rate}}{\text{AM} \times (1 - \text{Tax rate})}$$

[0068]

[0069] [수학식 5]에서, OPEX는 운영 비용, AM은 생산된 MeOH의 연간 생산량이다. 감가상각은 선형 감가상각 방법을 사용하여 잔존 가치(salvage value), 자본 비용 및 수명으로 계산된다. OPEX는 주로 유틸리티, 메이크업 재료 및 원재료 COG의 비용과 같은 가변 운영비용(variable operating costs; VOC), 및 운영 및 유지 보수 직원 및 장비, 운영 비용 및 플랜트 간접비를 포함한 고정 운영 비용(fixed operating cost)로 구성된다.

[0071] 3. 프로세스 합성 및 시뮬레이션

[0072] 기본, HIPG-1 및 HIPG-2 프로세스의 엄격한 프로세스 모델은 Aspen Plus V. 8.0을 사용하여 개발 및 시뮬레이션되었다. 시뮬레이션에서 Peng-Robinson Boston Mathias(PR-BM)는 글로벌 계산 방법으로 선택되었다. 반응기 유형 및 촉매 선택, 작동 조건 등 다양한 설계 옵션이 관련된 단위 공정에 사용할 수 있지만, 문헌 검토를 기반으로 성숙된 설계 옵션이 일반적으로 사용되는 작동 조건과 함께 채택되었다.

[0074] (1) 설계 옵션 및 작동 매개 변수

[0075] 열병합 발전 시스템(CHP)의 경우, 두 가지 유형의 기술, 즉 펄스에서 공기 또는 산소로 연소가 널리 사용된다. 본 발명에서는 대기 중 분자의 약 80%를 차지하는 질소가 MeOH 합성 반응 및 RWGS 기술에 참여하지 않기 때문에 산소-연소(oxy-combustion) 기술을 적용하였다. 선택된 기술은 공기-연소 옵션과 비교하여 최상의 반응 조건을 촉진하기 위해 적은 비율의 불활성 가스(예를 들어 질소 및 아르곤)만을 함유해야 한다.

[0076] 수소 분리 시스템에서 PSA 기술의 경우, 제올라이트-5A는 가스 혼합물에서 고순도 수소를 분리하기 위해 다양한 가스 산업에서 널리 사용되는 수소 흡착제이다. 반응 공학 분야에서 활발하고 활발한 연구 분야인 SMR에서 CH₄ 개질을 위해 많은 수의 촉매가 개발되고 시연 되었다. 본 발명에서는 적절한 작동 조건에서의 안정성과 실제 가스 산업에서의 성숙으로 인해 니켈 계 촉매를 사용하였다. 시스템 운영 조건과 함께 주요 가정과 매개 변수가 표 2에 요약되어 있다.

[0078] [표 2]

Technology	Reaction	Parameter description	
		T (°C)	P (bar)
SMR [43]	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$, $\Delta H_{298\text{K}} = 206 \text{ kJ/mol}$ $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$, $\Delta H_{298\text{K}} = -41 \text{ kJ/mol}$ $\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + 4\text{H}_2$, $\Delta H_{298\text{K}} = 165 \text{ kJ/mol}$	650-950	1-10
WGS [44]	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$, $\Delta H_{298\text{K}} = -41 \text{ kJ/mol}$	150-350	1-20
RWGS [45]	$\text{CO}_2 + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$, $\Delta H_{298\text{K}} = 41 \text{ kJ/mol}$	150-350	1-20
MS [45]	$\text{CO} + 2\text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_3\text{OH}$, $\Delta H_{298\text{K}} = -91 \text{ kJ/mol}$ $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$, $\Delta H_{298\text{K}} = 41 \text{ kJ/mol}$ $\text{CO}_2 + 3\text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$, $\Delta H_{298\text{K}} = -49 \text{ kJ/mol}$	150-300	50-100
CHP [46]	$\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, $\Delta H_{298\text{K}} = -891 \text{ kJ/mol}$ $\text{C}_2\text{H}_6 + 3.5\text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$, $\Delta H_{298\text{K}} = -1560 \text{ kJ/mol}$ $\text{CO} + 0.5\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$, $\Delta H_{298\text{K}} = -283 \text{ kJ/mol}$ $\text{H}_2 + 0.5\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$, $\Delta H_{298\text{K}} = -242 \text{ kJ/mol}$	40	6
PSA [47]			

Technology	Description
SMR [43]	$r_1 = \frac{k_{\text{SMR}}}{P_{\text{H}_2}^2} \frac{P_{\text{CH}_4} P_{\text{H}_2\text{O}} - P_{\text{CO}} P_{\text{CO}_2} / K_{\text{eq,SMR}}}{(1 + K_{\text{CO}} P_{\text{CO}} + K_{\text{H}_2} P_{\text{H}_2} + K_{\text{CH}_4} P_{\text{CH}_4} + K_{\text{H}_2\text{O}} P_{\text{H}_2\text{O}} / P_{\text{H}_2})^2}$ $r_2 = \frac{k_{\text{WGS}}}{P_{\text{H}_2}} \frac{P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2\text{O}} - P_{\text{H}_2} P_{\text{CO}_2} / K_{\text{eq,WGS}}}{(1 + K_{\text{CO}} P_{\text{CO}} + K_{\text{H}_2} P_{\text{H}_2} + K_{\text{CH}_4} P_{\text{CH}_4} + K_{\text{H}_2\text{O}} P_{\text{H}_2\text{O}} / P_{\text{H}_2})^2}$ $r_3 = \frac{k_{\text{GlobalSMR}}}{P_{\text{H}_2}^2} \frac{P_{\text{CH}_4} P_{\text{H}_2\text{O}} - P_{\text{H}_2} P_{\text{CO}} / K_{\text{eq,GlobalSMR}}}{(1 + K_{\text{CO}} P_{\text{CO}} + K_{\text{H}_2} P_{\text{H}_2} + K_{\text{CH}_4} P_{\text{CH}_4} + K_{\text{H}_2\text{O}} P_{\text{H}_2\text{O}} / P_{\text{H}_2})^2}$
WGS [44]	$r_1 = \frac{k_{\text{WGS}}}{P_{\text{H}_2}} \frac{P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2\text{O}} - P_{\text{H}_2} P_{\text{CO}_2} / K_{\text{eq,WGS}}}{(1 + K_{\text{CO}} P_{\text{CO}} + K_{\text{H}_2} P_{\text{H}_2} + K_{\text{CH}_4} P_{\text{CH}_4} + K_{\text{H}_2\text{O}} P_{\text{H}_2\text{O}} / P_{\text{H}_2})^2}$
RWGS [45]	$r_1 = \frac{k_{\text{WGS}}}{P_{\text{H}_2}} \frac{P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2\text{O}} - P_{\text{H}_2} P_{\text{CO}_2} / K_{\text{eq,WGS}}}{(1 + K_{\text{CO}} P_{\text{CO}} + K_{\text{H}_2} P_{\text{H}_2} + K_{\text{CH}_4} P_{\text{CH}_4} + K_{\text{H}_2\text{O}} P_{\text{H}_2\text{O}} / P_{\text{H}_2})^2}$
MS [45]	$r_2 = \frac{k_2 P_{\text{CO}_2} (1 - P_{\text{H}_2\text{O}} P_{\text{CO}} / (K_{\text{eq}} P_{\text{H}_2} P_{\text{CO}_2}))}{(1 + K_1 P_{\text{H}_2}^2 + K_2 P_{\text{H}_2\text{O}} + K_3 P_{\text{H}_2\text{O}} / P_{\text{H}_2})}$ $r_3 = \frac{k_1 P_{\text{CO}_2} P_{\text{H}_2} (1 - P_{\text{H}_2\text{O}} P_{\text{MeOH}} / (K_{\text{eq}} P_{\text{H}_2} P_{\text{CO}_2}))}{(1 + K_1 P_{\text{H}_2}^2 + K_2 P_{\text{H}_2\text{O}} + K_3 P_{\text{H}_2\text{O}} / P_{\text{H}_2})^3}$
CHP [46]	Generate oxy combustion reactions
PSA [47]	Purge gas pressure: 1 bar, Tail gas pressure: 6 bar

[0079]

[0081] (2) 프로세스 합성을 위한 예비 분석

[0082] 위에서 논의한 바와 같이, MeOH 합성을 최대화하기 위해 유리한 R 값을 유지하는 합성 가스의 양은 HIPG 공정의 기술적 및 경제적 성과의 핵심 지표 중 하나이다. 따라서, H₂ 분리 기술에서의 COG로부터의 H₂ 분할비 (이하, α 비라고 함)는 주요 성분의 흐름, 에너지 균형 및 생성된 MeOH, 열 및 전력의 양을 결정하는 데 중요하다. 이것은 α 비율을 조정하여 유리한 R 값을 유지하면서 생성된 합성 가스의 양을 극대화해야 한다는 것을 의미했다. 분할비(splitting ratio)가 결정되면, 합성 가스의 최대량, 즉 MeOH의 생성량을 보장하기 위해 하위 기술의 작동 조건을 조정해야 한다. HIPG 공정의 작동 조건은 분할비에 크게 의존하기 때문에, 다양한 분할 시나리오 하에서 생성된 합성 가스 및 MeOH의 양을 조사함으로써 최적의 기술 파라미터 및 조건을 결정하는 것이 필요하다.

[0083] 도 2는 다른 α, 주성분(H₂, CO 및 CO₂)의 양 및 결과 R 값을 기반으로 한 MeOH 합성 기술의 입구 스트림(inlet stream)에 대한 정보를 나타낸다. HIPG-1(도 2(a))의 경우, 세 가지 구성 요소는 모두 다른 방식으로 변화한다. α 비율이 증가하면 합성 가스에서 생성된 H₂가 증가하고 CO₂ 양이 급격히 감소한다. MeOH 합성 시스템에서 입구 스트림의 CO 양은 α의 증가와 함께 볼록 곡선(convex-curve) 증가를 나타낸다. α의 약 60%에서, HIPG-1 공정은 1902 kmol/h로 가장 높은 CO 생산량을 나타낸다. CO가 SMR과 RWGS 기술을 통해 생산될 수 있기 때문에, α가 증가함에 따라, SMR 기술에 비해 RWGS 기술을 통한 CO의 양은 CHP 기술에 의한 낮은 CO₂로 인해 감소했다. 도 2(a)는 α 비율 범위가 60-70%인 경우 R 값이 1.9와 2.4 사이의 범위에 있음을 나타낸다. 촉매로 Ni/CaO/Al₂O₃을 사용하는 MeOH 합성에 대한 유리한 R 값은 일반적으로 1.5 내지 2.5이며, α 비율이 80%보다 클 때, R 값은 이 바람직한 범위 이상으로 상승한다. HIPG-2 공정의 경우(도 2(b) 참조), HIPG-2 공정의 CO 성분에 대해, MeOH 생산 공정 입구 스트림에서 CO₂ 양이 볼록 곡선 증가를 보였지만, 생성된 H₂ 및 CO 양은 α 비율이 증가함에 따라 꾸준히 증가했다. 이 증가율은 약 70% 포인트로 상승하다가, 안정되었고, 그 다음에 α 비율의 80%를 기록한 후에 감소했다. 결과의 R 값(3.3-4.1)은 전체 α 범위에 걸쳐 MeOH 합성에 유리한 범위 (1.5-2.5)보다 높았다. HIPG-1과 2를 비교할 때, HIPG-1 공정에서의 CO의 양은 더 높았고, H₂는 RWGS 기술에 의한 H₂와 CO₂로부터의 CO의 생성으로 인해 HIPG-2보다 낮았다.

[0084] 최종 제품으로 CHP로부터의 열과 전기 및 MeOH 합성 기술로부터의 메탄올이 포함된다. 최종 생성물의 총 에너지(LHV)는 상이한 분할 분획(split fraction)에 따라 분석된다. 도 3은 생산된 MeOH의 LHV를 포함하고 생성된 열량과 전기량을 α 비율에 따라 산출한 에너지를 보여준다(즉, 도 2의 유량 및 R 값을 사용). 생성된 MeOH의 양은 7MW에서 319MW (42-1799 kmol/h) 범위의 전체 유속 및 조성에 매우 민감하다. HIPG-1 및 -2 공정으로부터 생성된 MeOH의 최대량은 α 비율이 각각 70 및 90%일 때 가능했다. 생성된 에너지는 357MW(HIPG-2, 90%의 α)에서 507MW(HIPG-1, 60%의 α)의 범위였다. HIPG 공정으로부터 생성된 열은 α 비율값에 관계없이 기본 공정의 열보다 더 컸다. α 비율이 증가함에 따라 생성된 에너지에서 MeOH의 비율이 증가했다. 최대 에너지 생산은 α 비율 값이 각각 HIPG-1 및 -2 프로세스에 대해 60% 및 10% 일 때 달성되었다. 마지막으로, 도 4는 HIPG 공정의 에너지 효율이 기본 공정에 비해 향상되었음을 나타낸다.

[0086] 4. 결과

[0087] 이전 섹션에서 예비 분석을 기반으로 HIPG 공정의 계획이 결정되었다. 이 섹션에서는 시뮬레이션 결과를 기반으로 상기 공정의 기술적 경제적 능력을 비교 분석한다. 표 3에서 볼 수 있듯이 비교 분석을 위해 5가지 사례를 선택한다. 기본 프로세스와 두 가지 HIPG 방법과 두 가지 설계 전략을 결합하여 네 가지 대안을 선택한다.

[0088] [표 3]

Case selection with different processes and strategies.

Case	Process	Design strategy
1	Base	
2	HIPG-1	Max. MeOH production
3	HIPG-1	Max. energy production
4	HIPG-2	Max. MeOH production
5	HIPG-2	Max. energy production

[0089]

[0091] 선택한 케이스의 최적 작동 조건은 Aspen Plus에서 구현된 SQP(sequential quadratic programming)를 사용하여 조사하였다. 여기서 목적 함수는 설계 전략에 따라 MeOH 양 또는 전체 에너지 생산을 최대화하는 것으로 설정된다. 따라서 온도, 압력, 분할 분획(split fraction) 등 모든 공정 변수가 목적 함수를 만족하도록 결정된다. 주요 공정 변수의 조작 범위는 표 2에 나와있다.

[0093] (1) 에너지 효율 및 탄소 균형

[0094] 한편, 도 4 및 5는 Case 2(HIPG-1을 사용하여 최대 MeOH 생산) 및 Case 4(HIPG-2를 사용하여 최대 MeOH 생산)에 대한 결과를 선택적으로 보여준다. 이전 섹션의 예비 분석에서 HIPG-1 및 HIPG-2에서 최대 MeOH 생성량을 산출하는데 필요한 α 값은 각각 70% 및 90%이었다. HIPG-1과 HIPG-2 프로세스에서 Case 2와 Case 4의 실제 α 비율은 각각 83.4%와 89.9%로 약간 조정되었다. 마찬가지로 HIPG-1과 HIPG-2에서 최대 에너지 생산을 보장하기 위한 α 비율 값은 각각 69.0%와 14.7%로 변경되었다.

[0095] 도 5에서 볼 수 있듯이 COG 스트림의 약 17%가 CHP 기술로 공급되어 열과 전기를 생산한다. CHP 기술의 배기가스는 많은 H₂O와 CO₂를 포함하고 있으며, H₂O와 CO가 RWGS 반응의 주요 생성물이기 때문에 다음 RWGS 기술에서 높은 전환율을 촉진하는 과정의 일부로 배기가스를 RWGS 기술에 공급하기 전에 40℃로 냉각시켜 H₂O를 제거한다. 생성된 CO₂-풍부 가스 스트림은 SMR 기술의 배출구 스트림과 합쳐져 MS 기술에 공급되었다. 이 혼합 스트림(즉, R 값이 2.7인 합성 가스)은 예비 분석에서 얻어진 결과보다 8157 kmol/h의 유속을 나타내었으며 더 높은 R 값을 가졌다. 결과적으로, 예비 분석에 기초하여 예상된 양에 비해 MeOH 생성량이 8.7% 증가했다. HIPG-1 프로세스와 비교하여 HIPG-2 프로세스는 대부분 이전 섹션에서 설명한 예비 시뮬레이션에서 확인된 운영 전략을 따랐다. 결과적으로, MeOH의 생산량은 예비 시뮬레이션에 기초하여 추정치보다 2% 증가한 1956 kmol/h이었다.

[0096] 시뮬레이션 결과를 토대로 주요 에너지 유입 및 유출량과 에너지 효율을 계산하였다. 도 6의 유틸리티 및 재료 값은 동일한 단위(MW)로 변환되었다는 점에 유의하라. 도 6은 에너지 소비가 28MW(Case 5)에서 154MW(Case 1)까지 광범위하게 변하는 것을 보여준다. 관련된 하위 프로세스 중 MeOH 합성 기술(MS)은 주요 에너지 소비 프로세

스로 높은 작동 압력으로 인해 모든 Case에서 전체 에너지 소비의 평균 67%를 차지한다. 기본 공정의 에너지 효율은 SMR 및 MS에 대한 대량의 유입구 스트림으로 인해 HIPG 공정보다 낮다. 반면에 HIPG 공정의 주요 반응 공정에서의 에너지 소비는 CHP로부터 생산된 에너지로 상쇄되어 기본 공정에 비해 에너지 효율이 향상되었다.

[0097] 도 6은 또한 HIPG-1 공정(Case 2와 3)이 해당 HIPG-2 공정(Case 4와 5)보다 더 많은 에너지를 소비함을 나타낸다. HIPG-1 공정의 MS 기술에 의한 에너지 소비는 대응하는 HIPG-2 공정보다 적다. 그러나 HIPG-1 공정의 RWGS 기술은 RWGS 반응의 높은 작동 온도로 인해 HIPG-1 총 에너지 소비의 평균 24%를 차지하여 HIPG-1에 의한 전반적인 에너지 소비가 HIPG-2보다 높다. 마지막으로, 최대 MeOH 생산을 운영 전략으로 삼을 경우 최대 에너지 생산이 운영 전략인 경우보다 더 많은 프로세스 에너지를 소비해야 한다는 것이 분명해졌다. 예를 들어, Case 2 (최대 MeOH 생산)는 Case 3(최대 에너지 생산)보다 더 많은 에너지를 필요로 했다. α 비율이 작으면 주요 기술 (예를 들어 RWGS, SMR 및 MS)로 더 많은 흐름이 생기기 때문에 유틸리티(utility) 소비를 증가시킨다.

[0098] 도 7은 시험 Case의 탄소 균형을 보여준다. 원료 COG 흐름을 통한 투입 탄소 유량은 2203 kmol/h에서 모든 경우에 걸쳐 일정했으며, Case 5를 제외하고 생산된 MeOH에서 대부분의 유입된 C가 생성물 스트림을 통해 배출되었다. MS 기술에서 MeOH로 합성되지 않은 탄소는 직접적으로 배출 가스 스트림을 통해 배출되었으므로 Case 2-4의 경우 η_c 로 표시한 탄소 효율은 기본 공정(Case 1)과 비교하여 상대적으로 높았다.

[0099] 도 8은 시험 Case에 대한 총 CO_{2-eq} 배출량과 결과 UCE 값을 나타낸다. 도 8을 참고하면 제안된 HIPG 공정(Case 2-5)은 기본 공정(Case 1)보다 CO_{2-eq}가 적게 배출되었음을 나타내며 15%(Case 2)에서 75%(Case 5)까지 줄어든다. Case 5를 제외하고 총량의 주요 기여자는 SMR 및 MS 기술의 매우 높은 온도 및 압력 작동 조건으로부터의 전력 수요로 인한 유틸리티 소비로부터의 간접적 CO_{2-eq} 배출량이었다. Case 5의 경우, CHP 기술로 생성된 열과 전기가 예상대로 주요 제품이었고, SMR 및 MS 기술에 의한 운영 요구 사항은 상기 공정의 열 및 전기 생성으로 충당되었으며, 다른 Case에 비해 넷(net) 유틸리티 입력 요구량이 훨씬 낮아진다.

[0100] 도 8에서 검은 선으로 묘사된 UCE를 참고하면, 환경 영향의 관점에서 HIPG 공정(Case 2-5, 평균 0.09kg CO₂/kW)은 기본 공정 (Case 1, 0.21kg CO₂/kW)보다 적은 CO_{2-eq} 배출량을 보여주었다. 위에서 언급한 것처럼 HIPG-2 공정(Case 4 및 5)은 에너지 소비가 적기 때문에 기본 및 HIPG-1 공정과 비교하여 생산된 에너지 단위당 가장 낮은 배출량을 보였다. 도 8은 최대 MeOH 생산량과 최대 에너지 생산량의 두 가지 전략에 대한 CO₂ 배출량 비율의 비교를 나타낸다. 전용(dedicated) MeOH 전략과 비교할 때 최대 에너지 생산 전략(평균 0.07kg CO₂/kW)은 다양한 최종 제품(열, 전기, 전기 및 가스)으로 인해 최대 MeOH 생산 전략(평균 0.12kg CO₂/kW)보다 환경 친화적인 것으로 나타났다.

[0102] (2) 메탄올의 최소 판매 가격

[0103] 제안된 공정의 경제성은 Aspen Economic Analyzer V8.0으로 질량 및 에너지 흐름 정보뿐만 아니라 크기 및 원가 계산 데이터를 사용하여 평가된다. 자본 비용 추정을 위한 주요 가격과 매개 변수는 표 4에 요약되어 있다.

[0104] [표 4]

Assumptions and parameters for economic evaluation	
Parameters	Value
Project's economic life [year]	20
Operating charges [% of operating labor cost]	15
Plant overhead [% of labor and maintenance costs]	25
Tax rate [%/year]	25
Interest rate [%]	8
Operability [%]	90
Salvage value [% of TCI]	10
Depreciation	Linear line

[0105]

[0107] 원자재, 산소, 공정 용수와 같은 메이크업 자재(makeup material) 및 전기, 스팀, 열 및 냉각수와 같은 유틸리티의 가격은 표 5에 나열되어 있다.

[0108] [표 5]

Prices for raw materials and utilities

Parameters	Value
COG price [\$/m ³]	0.12
Oxygen price [\$/ton]	35.58
Water price [\$/ton]	1
Electricity price [\$/kWh]	0.08
Steam price [\$/ton]	2.55
Fired heat price [\$/kWh]	0.02
Cooling water price [\$/ton]	0.03

[0109]

[0111] 표 6은 경제적 평가 결과를 보여준다.

[0112] [표 6]

Table 6
Results of economic evaluation of the examined cases.

	Case 1	Case 2	Case 3	Case 4	Case 5 ^a
Amount of produced MeOH (AM) [kton/yr]	409.6	501.4	457.7	468.5	85.6
Capital cost (CAPEX) [M\$]	394.4	489.1	427.9	505.9	294.6
Direct cost [M\$]	286.9	355.7	311.2	367.9	214.2
Indirect cost [M\$]	107.6	133.4	116.7	138.0	80.3
Operating cost (OPEX) [M\$/yr]	69.0	89.4	85.6	85.5	70.3
Fixed operating cost [M\$/yr]	22.9	28.4	24.8	29.3	17.1
Variable operating cost [M\$/yr]	46.1	61.1	60.7	56.1	53.2
Byproduct credit [M\$/yr]	0	15.0	30.7	9.5	81.1
Heat [M\$/yr]	0	4.5	11.6	5.0	42.7
Electricity [M\$/yr]	0	10.5	19.1	4.5	38.4

^a Without byproduct credit from CO₂ sales; byproduct credit with CO₂ sales changed from 81.1 M\$ to 87.7 M\$ (CO₂ price = 12.9 \$/ton of CO₂ without compressing)

[0113]

[0114] MeOH의 연간 생산율은 85.6 kton/yr(Case 5)에서 501.4 kton/yr(Case 2)의 범위이고, 이 비율은 단위 생산 비용과 MSP를 포함한 전반적인 경제 결정에 중요한 요소 중 하나였다. HIPG-2의 사용을 통한 최대 MeOH 생산 전략을 통합한 Case 4가 가장 자본 집약적인 과정(505.9 M\$)이었지만 Case 5의 자본 비용은 가장 낮았으며(294.6 M\$), 이 Case가 가장 적은 양의 MeOH를 생성하므로, 기여 기술(즉, SMR 및 MS 기술)을 적용하기 위해 더 작은 장치가 필요하다. OPEX는 프로세스 유형 및 운영 전략에 따라 69.0 M\$/yr(Case 1)에서 89.4 M\$/yr(Case 2)까지 다양했다. 예를 들어, HIPG-1 공정(Case 2 및 3)의 운영 비용은 HIPG-2 공정(Case 4 및 5)의 운영 비용보다 평균적이었으며, 이러한 차이는 주로 유틸리티 소비율(consumption rate)이 다르기 때문에 발생한다. 가변 운영 비용은 고정 운영 비용보다 훨씬 큰 비용 기여자이기 때문이다.

[0115] 표 6은 또한 HIPG 공정 부산물로 달성된 크레딧을 보여준다. HIPG-1 공정(Case 2 및 3)은 열 생산보다 전기 생산에서 더 많은 크레딧을 얻었지만, HIPG-2 공정(Case 4 및 5)은 열로부터 높은 부산물 크레딧(by-product credit)을 달성했다. 이는 4.1절에서 논의된 바와 같이 HIPG-1 공정이 흡열 반응을 포함하는 RWGS 기술의 사용으로보다 높은 열 효율 요건(heat utility requirement)을 갖기 때문이다.

[0116] 표 6에서 볼 수 있듯이 직접(direct) CAPEX 및 가변(variable) OPEX 비용은 각각 CAPEX 및 OPEX의 대부분을 차지한다. 주요 CAPEX 및 OPEX 드라이버를 설명하기 위해 기술 및 유틸리티 유형별 비용 내역이 각각 도 9(a) 및 (b)에 도시되어 있다. Case 5를 제외하고, 압축기와 같은 값 비싼 장비의 설치를 필요로 하는 극한의 작동 조건(예를 들면, 약 50 bar)으로 인해 MS 기술은 주요 CAPEX 항목이었다. 또한, MeOH를 다량 생산하는 HIPG 공정, 즉 Cases 2-4는 Cases 1 및 5보다 높은 용적 장비를 필요로 하므로 CAPEX가 높아졌다. 반면 CHP 기술은 Case 5의 주요 CAPEX 항목이었으며, CAPEX의 50%를 차지하였다.

[0117] 도 9 (b)는 더 많은 MeOH를 생산하도록 설계된 Case가 관련 기술, SMR, RWGS 및 MS가 상당한 양의 열, 증기 및 전기를 사용하여 유리한 상태를 유지함에 따라 유틸리티에 더 많은 지출을 필요로 하는 경향이 있음을 보여준다. 다른 경우와는 달리, 최대 에너지 생산 전략을 가진 Case 5는 CHP 기술에서 상당한 산소 사용으로 인

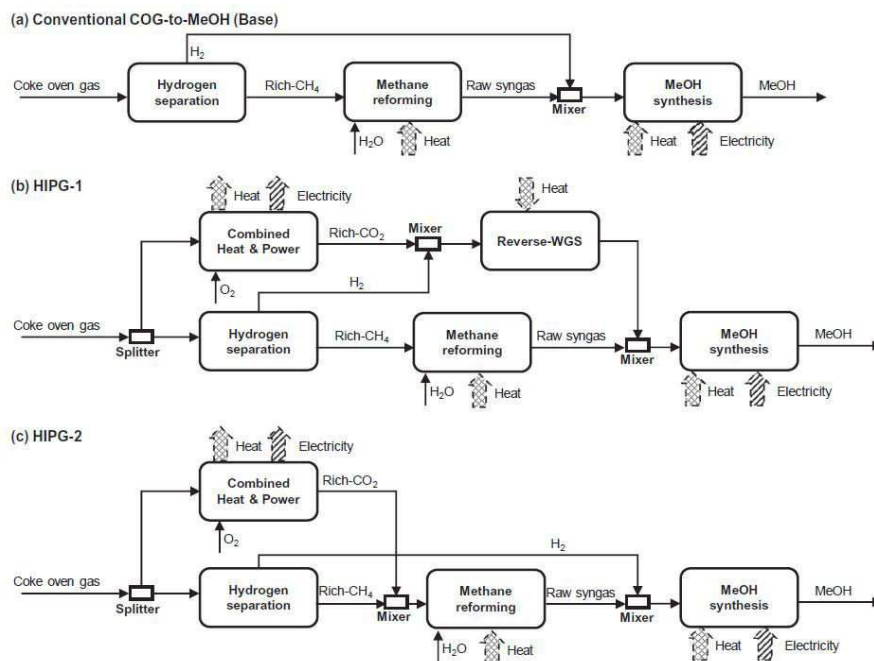
해 총 운영 비용의 약 72%까지 매우 높은 메이크업 비용을 발생시켰다. 마지막으로, 원료 COG는 총 가변 OPEX의 평균 11%를 차지함으로써 비교적 작은 비용 요인으로 확인되었다.

[0118]

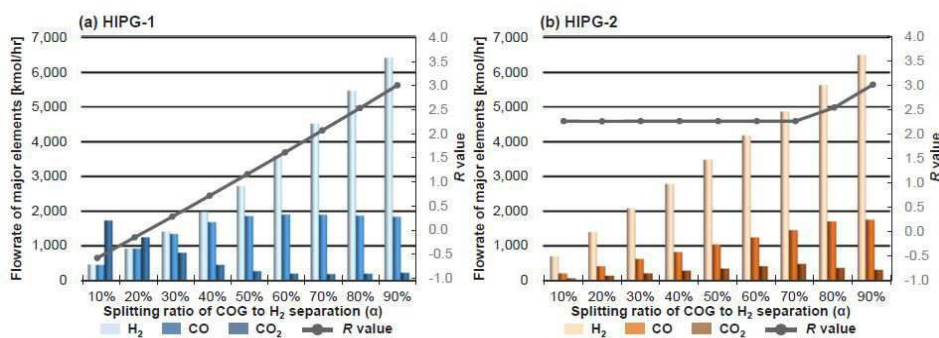
도 10은 Case 1-5에 대한 ROI, 비용, 세금 및 부산물 크레딧의 기여도와 함께 MSP를 보여준다. MSP는 0.23 \$/kg의 MeOH(Case 3)에서 최대 0.29 \$/ton의 MeOH(Case 5)의 범위였다. 흥미로운 점은 Case 5가 가장 큰 부산물 크레딧을 달성했음에도 불구하고 조사된 다른 Case의 17-21%에 불과한 가장 낮은 MeOH 생산 수준으로 인해 가장 큰 MSP를 가졌음이 흥미롭다. HIPG-1 공정(Case 2 및 3)은 적절한 ROI 및 경비 값, 큰 부산물 크레딧을 포함하여 균형 잡힌 비용 구조로 인해 기본 및 HIPG-2 공정에 비해 상대적으로 낮은 MSP를 나타냈다. MSP 평균이 0.25 \$/kg의 MeOH인 HIPG-1 공정과 달리, HIPG-2 공정의 MSP(평균 0.29 \$/kg의 MeOH)는 기본 공정보다 단지 2% 정도 높았다. 특히 Case 3 MSP(0.23 \$/kg의 MeOH)는 최근 발표된 연구와 비교하여 매우 긍정적인 결과를 보였다. HIPG-1 공정의 크게 개선된 경제성은 MeOH 생산을 최대화하기 위한 정확한 공정 합성(즉, 원료 COG의 분할 비율)에 의해 달성되는 높은 에너지 효율 및 관련 기술의 작동 조건(예를 들어 온도 및 압력)의 최적화에 기인한다.

도면

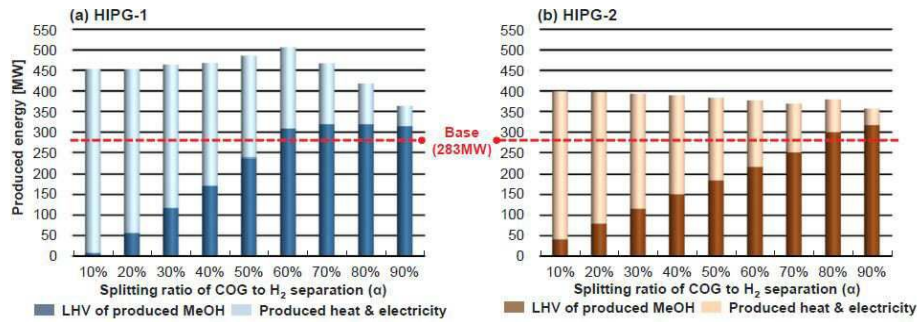
도면1



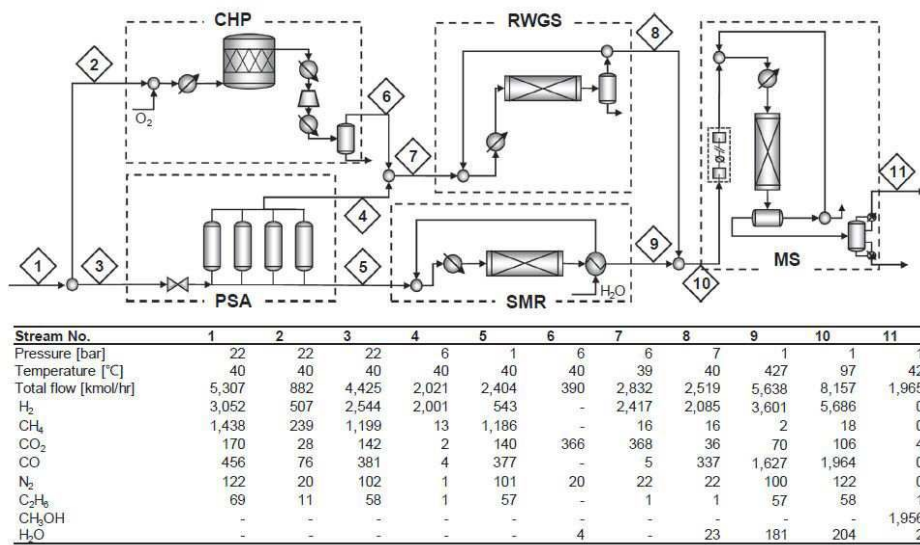
도면2



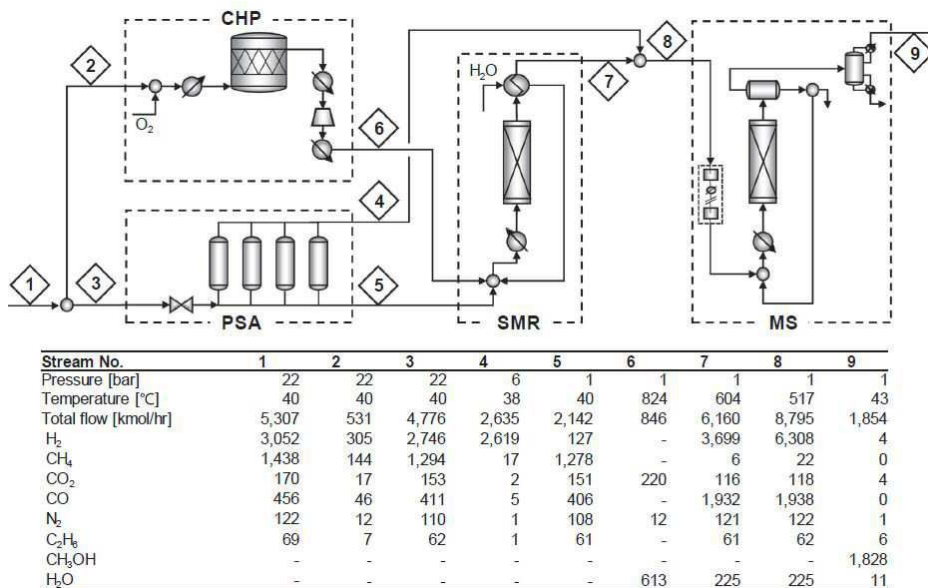
도면3



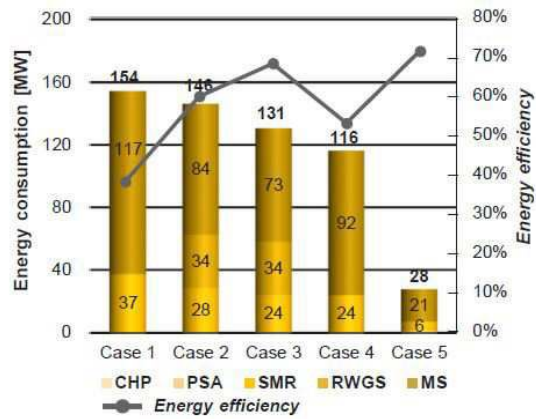
도면4



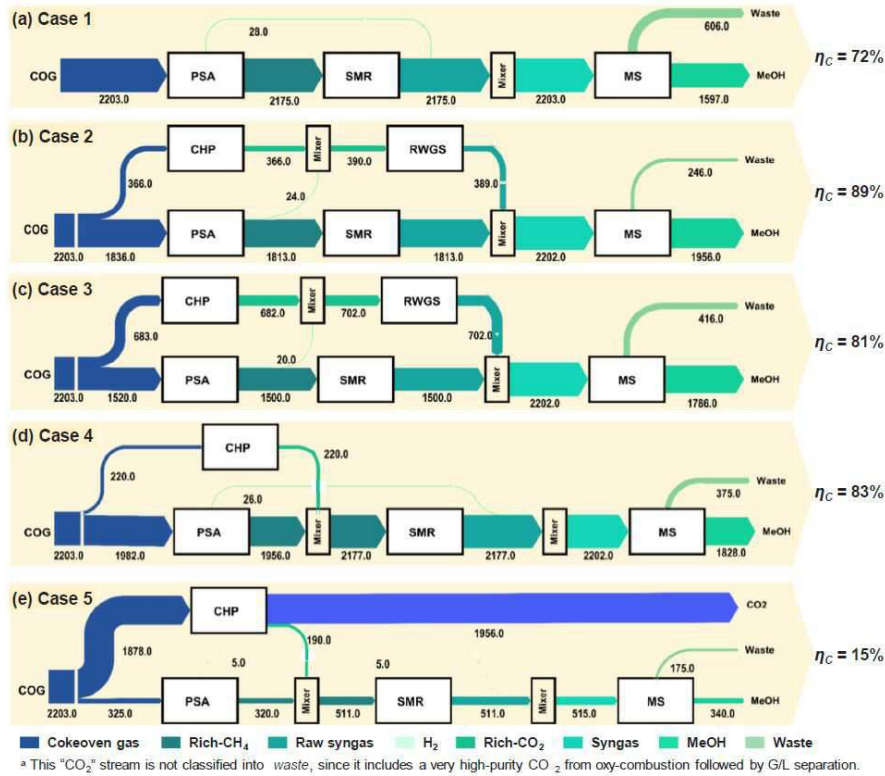
도면5



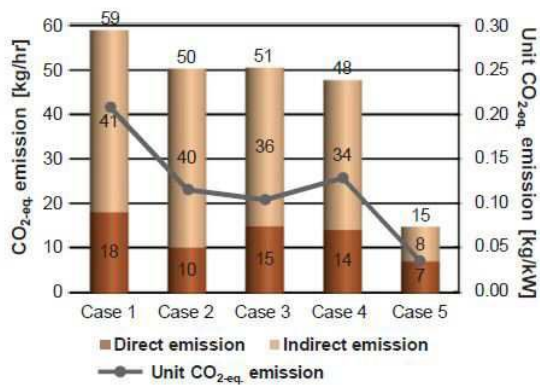
도면6



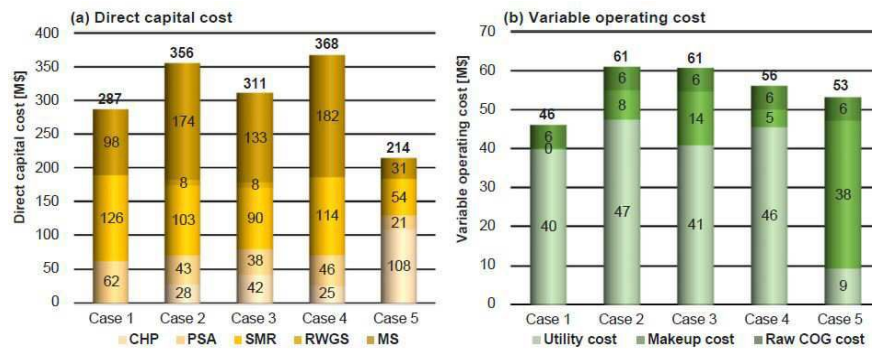
도면7



도면8



도면9



도면10

