



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2012-0052982
(43) 공개일자 2012년05월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C10J 3/50 (2006.01) C10J 3/00 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2012-7003794
(22) 출원일자(국제) 2010년08월10일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2012년02월13일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2010/004854
(87) 국제공개번호 WO 2011/018198
국제공개일자 2011년02월17일
(30) 우선권주장
10 2009 036 973.2 2009년08월12일 독일(DE)

(71) 출원인
티센크루프 우데 게엠베하
독일 데-44141 도르트문트 프리드리히-우데-슈트
라쎈 15
(72) 발명자
하인리츠-아드리안 막스
독일 48155 뮌스터 메르쉬캄프 54
코블 요하네스
독일 44799 보훔 슈티펠러 슈트라쎈 67계
하멜 슈테판
독일 57482 벤덴 임 옉슈트가르텐 13아
(74) 대리인
특허법인코리아나

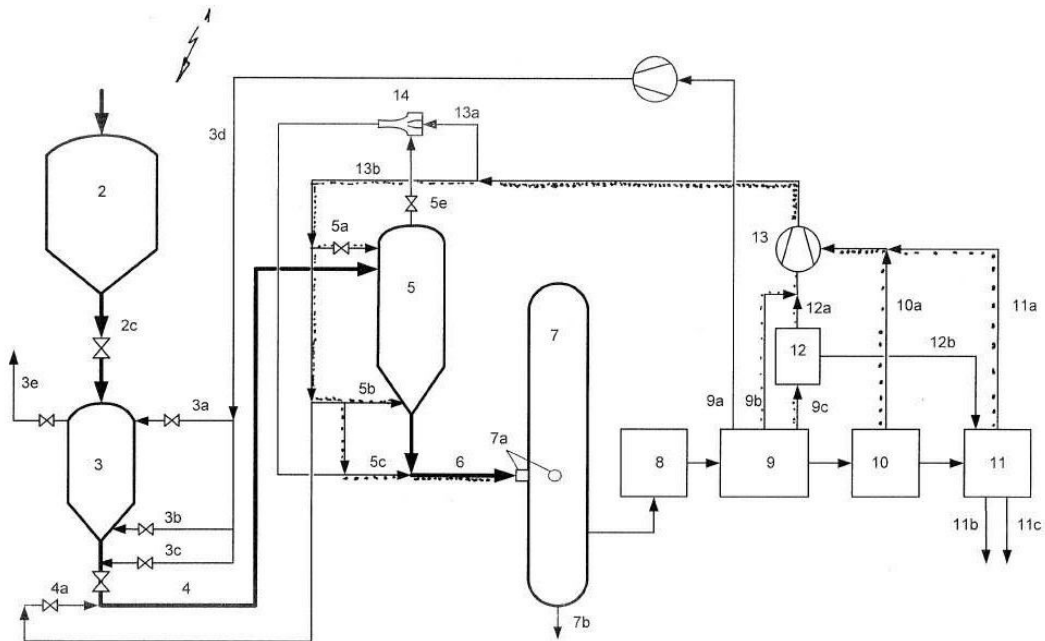
전체 청구항 수 : 총 3 항

(54) 발명의 명칭 분류층 가스화 반응기에게 탄소 함유 연료를 공급하기 위한 방법

(57) 요약

본 발명은 압력하에 그리고 애시(ash)의 용해온도 위의 온도에서 CO와 H₂ 및 플라이 애시 함유 가스를 생산하기 위한, 분류층 가스화 반응기에게 탄소 함유 연료를 공급하기 위한 방법에 관한 것으로, 발생되는 가스는 그 밖의 처리 단계, 특히 적어도 하나의 합성 단계에게 공급된다. 본 발명의 목적은 액상 생성물의 수득률을 비용 절감적이며 간단한 방식으로 높이는 것이다. 이는 하류에 접속된 처리 단계로부터 유래하는, 아직 탄화수소 및/또는 수소를 포함하고 있는 배기가스가 상기 분류층 가스화 반응기 안으로의 상기 연료의 공압식 운반을 위해 이용됨으로써 달성된다.

대표도



특허청구의 범위

청구항 1

압력하에서 그리고 애시 (ash) 의 용해온도 위의 온도에서 CO 와 H₂ 및 플라이 애시 (fly ash) 함유 가스를 생산하기 위한, 분류층 가스화 반응기에게 탄소 함유 연료를 공급하기 위한 방법으로서, 발생하는 가스는 그 밖의 처리 단계, 특히 적어도 하나의 합성 단계에게 공급되며, 그리고 하류에 접속된 처리 단계로부터 유래하는, 아직 탄화수소 및/또는 수소를 포함하고 있는 배기가스는 상기 분류층 가스화 반응기 안으로의 상기 연료의 공압식 운반을 위해 이용되는, 분류층 가스화 반응기에게 탄소 함유 연료를 공급하기 위한 방법에 있어서, 상기 그 밖의 처리 단계는 CO 전환 단계, 가스 세척 단계, 예컨대 메탄올 합성을 위한 제 1 합성 단계, 및 제 2 합성 단계, 예컨대 MTG (메탄올을 가솔린으로) 단계에 의해 형성되며, 귀환된 (returned) 가스는 탄화수소의 적어도 1 Vol.-% 및/또는 수소의 1 Vol.-% 를 포함하고 있고, 그리고 하류에 접속되어 있는 시설로부터 귀환된 가스는 압축 전에 CO₂ 와 혼합되는 것을 특징으로 하는, 분류층 가스화 반응기에게 탄소 함유 연료를 공급하기 위한 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 가스 처리 (gas treatment) 에서 얻어진, 주로 CO₂ 와 적어도 10 ppm H₂S 및/또는 CO 를 포함한 가스로서, 탄화수소 및/또는 수소를 포함한 귀환된 가스 안에 혼합되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

적어도 부분적으로 저장 용기 안에서의 연료의 운반을 위한 상기 귀환된 가스는, 상기 저장 용기 안에서의 압력 생성을 위해 및/또는 상기 저장 용기 안에서의 연료의 유동화 (fluidization) 를 위해 이용되는 것을 특징으로 하는 방법.

명세서

기술 분야

[0001] 본 발명은 압력하에서 그리고 애시 (ash) 의 용해온도 위의 온도에서 CO 와 H₂ 및 플라이 애시 (fly ash) 함유 가스를 생산하기 위한, 분류층 가스화 반응기에게 탄소 함유 연료를 공급하기 위한 방법에 관한 것이며, 발생하는 가스는 그 밖의 처리 단계, 특히 적어도 하나의 합성 단계에게 공급된다.

배경 기술

[0002] 압력하에 있는 분류층 가스화기 (상기 분류층 가스화기 안에서 미세하게 분할된 또는 가루 모양의 (< 0.5 mm) 연료, 예컨대 석탄, 석유코크스, 생물학적 쓰레기 또는 연료는 부유 상태로 적은 입자적재 (< 50 kg/m³) 에 있어서 산소 함유 가스화제를 갖고 10 MPa 까지 상승된 압력하에서 슬래그 용해온도 위의 온도에서 전환된다) 안에서의 이산화탄소, 일산화탄소 및 산소 함유 가스를 가진 미세한 알갱이 내지 가루 형태의 연료의 배출 및 공급에 있어서, 산소 함유 가스는 아화화량론 비율로 공급되고, 따라서 일산화탄소 함유 생성물 가스가 발생된다. 이 경우, 선행기술에 관해서는 예로서 EP 0 333 991 A1 또는 DE 10 2007 020 333 A1 이 언급된다.

[0003] 연료는 우선 주변압력하에 존재하기 때문에, 그는 공급 시스템을 통해 우선 반응기 압력 위의 압력레벨로 데려가져야 하는데, 왜냐하면 그 후 정량되어 압력 가스화 반응기의 버너로 공급되기 위해서이다.

[0004] 바람직한 방법에 따르면, 연료는 보관 용기로부터 로크 용기 (lock vessel) 안으로 운반된다. 이것은 우선 반응기 압력 위의 압력레벨로 텐서닝되는데, 왜냐하면 그 후 연료를 운반 라인을 통해, 영구적으로 압력하에 있는 저장 용기 안으로 가스화 반응기의 버너를 위해 운반하기 위해서이다. 이 저장 용기로부터, 버너는 연속적으로 각각 정량된 연료 질량유량을 공급받는다. 밀집상 수송을 위해 필요한 운반 가스는 로크 용기의 배출구 안에 또는 그 근처에 또는 운반 라인 안으로 공급된다. 그 후, 거의 대기압력하에서 그 밖

의 연료 적재량을 수용할 수 있기 위해, 비워진 로크 용기는 팽창된다. 팽창 가스는 먼지제거되며 (dedusted), 그리고 대기 안으로 방출된다.

- [0005] 배출을 위해 일반적으로 공기 분해 시설로부터의 질소 또는 이산화탄소가 사용된다. 질소 함량이 적은 합성가스 또는 수소 및/또는 CO 가 발생되어야 하면 이산화탄소가 적용된다.
- [0006] 이산화탄소는 가스화에 뒤따르는 가스 처리에서 얻어질 수 있다. 일반적으로, 합성에 의해 요구된 H₂/CO 비율을 설정하기 위해 또는 순수한 수소를 발생시키기 위해, 가스화로부터 배출되는 가스는 먼지제거되며, 그리고 세척되고, 그리고 CO 전환을 겪는다. 이때, CO 와 수증기는 CO₂ 와 수소로 전환된다. 그 후 가스는 냉각되며, 습기는 응축되고, 그리고 그 후 CO₂ 는 순환 용제, 예컨대 MDEa, Genosorb 또는 메탄올을 가진 세척부에서 세척된다. 탈착기 (desorber) 안에서, 압력하강 또는 온도상승을 통해 CO₂ 는 용액 밖으로 내몰린다.
- [0007] 이러한 방식으로 얻어진 가스는 CO₂ 이외에 다른 성분, 예컨대 H₂, CO, N₂, 메탄, 황화수소, 아르곤, 이용된 용제, 특히 메탄올의 증기 등을 포함한다. CO 함량은 예컨대 0.1% 이다. 유해물질의 함량을 세척에서 계속 감소시키는 것이 가능하기는 하나, 비용 (투자 비용 및 예컨대 증기 및 전류 소모를 위한 작동 비용) 은 순도 (purity) 에 대한 요구의 증가와 함께 빠르게 올라간다.
- [0008] DE 10 2007 020 333 A1 은 석탄 가루 압력 가스화를 위한 가루 도입 시스템을 작동시키기 위한 방법을 기술하고 있으며, 상기 가루 도입 시스템은 저장소, 가루 도입 로크 및 정량 용기를 포함한다. 상기 저장소에는, 비활성 및 이완 수단으로서 가열된 질소가 공급되며, 이에 반해 로크 용기의 가압 및 가루의 운반은 순수한 CO₂ 를 갖고 수행된다. 로크 용기로부터의 팽창 가스는 팽창되며, 그리고 그 후 필터 안에서 고체가 제거된다. 정량 용기 안으로, 텐서닝된 로크 용기의 비움 (emptying) 은 중력 흐름을 이용해 수행된다.
- [0009] 상기 공지의 해결책의 단점은 무엇보다도 배출 및 유동화를 위해 사용된 가스가 환경 유해물질 CO, H₂S, 메탄올 등의 단지 적은 농도를 포함해야 한다는 것인데, 왜냐하면 그것은 대기 안으로 방출되기 때문이다. 용기의 포개어진 구조를 가지며 중력 흐름에 기초를 둔 배출은 큰 높이로 인해 비용이 많이 들고, 그리고 벌크 원료의 콤팩트함으로 인해 작동 안전이 충분하지 않다고 증명되었다. 많은 여러 가지의 시도에도 불구하고, 벌크 원료 안의 내부 응력이 충분히 낮게 유지되도록 용기 텐서닝 공정을 신중히 실행하는 것은 특히 어려운 것으로 밝혀졌다.
- [0010] 석탄 배출 및 운반으로부터의 유해물질의 방출이 최소화되거나 또는 완전히 저지되는 것을 경제적인 방식으로 보장하는 압력 가스화 시설의 연료 공급을 위한 방법을 제공하기 위해, 출원인의 사전 공개되지 않은 DE 10 2009 006 384 는 연료가 특정한 가스 혼합물을 이용해 보관 용기로부터 로크 용기 안으로 운반되는 것을 제한한다.
- [0011] 운반 가스를 오염시키는 유해물질, 예컨대 CO, 메탄, 황화수소, 이용된 용제, 예컨대 메탄올의 증기 등을 대기 안으로의 방출 전에 상응하여 처리하기 위해, 이 출원에서는, 이산화탄소를 배출-운반 가스로서의 산소와 혼합시키고, 그리고 촉매적으로 산화시키는 것이 제안된다.
- [0012] 세척된 합성가스는 예컨대 Fischer-Tropsch 방법에서 또는 MTG (메탄올을 가솔린으로) 방법에서 액체 탄화수소의 합성을 위해 사용될 수 있으며, 상기 방법에서는 제 1 단계에서 메탄올이 발생되고, 상기 메탄올은 제 2 단계에서 벤진으로 전환된다. 상기 두 방법에서는 주로 탄화수소로 구성된 가스 형태의 부생성물 (by-product) 이 발생된다. 상기 두 방법에서는 액상 생성물의 처리를 위해 수소가 필요하며, 상기 수소는 예컨대 PSA 시설 (Pressure Swing Absorption) 안에서의 분리를 통해 발생되고, 이때 잔류 가스가 생성되며, 상기 잔류 가스는 주로 CO 와 H₂ 를 포함한다.
- [0013] MTG 선행기술: 가스 형태의 부생성물의 일부는 비연속적으로 MTG 촉매의 재생을 위해 사용되며, 잉여물은 수출된다. 재생 동안 충분한 가열 성능을 발생시킬 수 있기 위해, 적은 개수의 MTG 반응기에 있어서 가스가 수집된다. 단점: 수집 용기가 요구된다, 발생과는 다른 수요, 생성물 안으로 결합되는 대신 탄소는 CO₂ 로서 대기 안으로 방출된다.
- [0014] 부생성물의 귀환 (return) 의 근본적인 장점, 및 액상 생성물의 수득물의 상승이 알려져 있으며, 하지만 가스

형태의 부생성물의 압축 및 귀환은 문제를 갖는다:

- [0015] - 양 (amount) 이 주로 방사류 또는 축류 회전 압축기에 대해 너무 적으며, 이에 반해 피스톤 압축기는 정비에 관한 몇 배 더 높은 요구를 갖는다,
- [0016] - 조성 및 양이 변동한다. 탄화수소는 수소보다 몇 배 더 높은 밀도를 가지며 (CH_4 8X, C_5H_{12} 36X), 그리고 보다 적은 등엔트로피 계수를 갖기 때문에, 혼합물의 특성, 그리고 이로써 회전 압축기의 출구 압력이 변화한다. 일시적으로 상승된 수소 부분, 그리고 이로 인한 가스의 적은 밀도에 있어서, 회전 압축기는 현저히 감소된 압력을 제공하며, 상기 압력은 가스화기 안으로의 가스의 공급에 대해 너무 낮을 수 있다,
- [0017] - 탄화수소의 일부는 압축시 응축된다,
- [0018] - 공급 채널이 가스화기 안에 필요하며, 상기 공급 채널은 부생성물이 존재해 있지 않으면 세척되어야 한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0019] 본 발명의 목적은 액상 생성물의 수득률을 비용 절감적이며 간단한 방식으로 높이는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0020] 이 목적은, 도입부에 기재된 유형의 방법에 있어서, 본 발명에 따르면 하류에 접속된 처리 단계로부터 유래하는, 아직 탄화수소 및/또는 수소를 포함하고 있는 배기가스가 분류층 가스화 반응기 안으로의 연료의 공압식 운반을 위해 이용됨으로써 달성된다.
- [0021] 본 발명의 그 밖의 구현형태는 종속항에 나타나 있다. 이에 따르면, 특히 상기 그 밖의 처리 단계는 CO 전환 단계, 가스 세척 단계, 예컨대 메탄을 합성을 위한 제 1 합성 단계, 및 제 2 합성 단계, 예컨대 MTG (메탄올을 가솔린으로) 단계에 의해 형성되며, 귀환된 (returned) 가스는 탄화수소의 적어도 1 Vol.-% 및/또는 수소의 1 Vol.-% 를 포함하고 있다.
- [0022] 본 발명의 장점은 특히, 합성 (예컨대 메탄올 합성 및 MTG 합성) 의 가스 형태의 또는 기화된 부생성물 (by-product) 이 이산화탄소 (CO_2) 와 혼합된다는 것이며, 이를 통해 가스량이 상승되고, 그리고 회전 압축기가 이용될 수 있도록 가스의 특징이 안정화된다. 이산화탄소의 양은, 탄화수소의 응축이 압축 동안 저지되도록 선택된다. 이때, 유해물질로 오염된 CO_2 프랙션 (fraction) 이 사용될 수 있으며, 이를 통해 일반적으로 필요한 CO_2 처리가 생략될 수 있다.
- [0023] 그 밖의 장점은 가스화기 안으로 운반된 고체 연료의 회석을 위해 순수한 (pure) 운반 가스 대신 압축된 가스 혼합물이 사용된다는 것이며, 이때 추가적으로 상기 혼합물은 마찬가지로 로크 용기 (lock vessel) 로부터 저장 용기 안으로의 연료의 운반을 위해 사용될 수 있고, 이때 팽창 가스의 귀환은 H_2 , CO, 및 탄화수소 함유 가스의 방출을 저지하기 위해 바람직하게는 인젝터 (injector) 를 이용해 사용된다.
- [0024] 또한, 본 발명에 따르면, 하류에 접속되어 있는 시설로부터 귀환된 가스는 압축 전에 CO_2 와 혼합된다.
- [0025] 또한, 구현형태에서, 상기 가스 처리 (gas treatment) 에서 얻어진, 주로 CO_2 와 적어도 10 ppm H_2S 및/또는 CO 를 포함한 가스로서, 탄화수소 및/또는 수소를 포함한 귀환된 가스 안에 혼합되며, 이때 또한 적어도 부분적으로 저장 용기 안에서의 연료의 운반을 위한 상기 귀환된 가스는 상기 저장 용기 안에서의 압력 생성을 위해 및/또는 상기 저장 용기 안에서의 연료의 유동화 (fluidization) 를 위해 이용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0026] 본 발명의 그 밖의 장점, 개별 내용, 및 특징은 다음의 설명 및 도면을 참조로 나타나 있다. 상기 도면은 본 발명에 따른 가스화 방법의 다이어그램을 보이고 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0027] 전체적으로 1 로 표시되어 있는 시설 안에서, 가루 형태의 연료는 보관 용기 (2) 로부터 연결 라인 (2c) 을 통해 로크 용기 (3) 에게 전달된다. 연료를 수용할 수 있기 위해 로크 용기 (3) 는 우선 팽창되어야

한다. 상기 로크 용기로부터 배출되는 가스 (3e) 는 먼지제거되며, 그리고 대기 안으로 방출된다. 그 후, 로크는 연료로 채워지며, 그리고 가스 (3a, 3b) 로 가압된다. 그 후, 상기 로크의 배출 라인은 3c 로 세척되며, 그리고 가루 형태의 연료는 로크 용기 (3) 로부터 라인 (4) 을 통해 저장 용기 (5) 안으로 운반된다. 이때, 이완 및 유동화 가스 (loosening and fluidizing gas, 3b) 및 운반 가스 (4a) 가 첨가된다. 저장 용기 (5) 는 영구적으로 작동 압력하에 있으며, 그리고 다수의 라인 (6) 을 통해 가스화기 (7) 에게 연료를 영구적으로 공급한다.

[0028] 상기 저장 용기로부터의 운반은 상기 용기의 배출 영역 안으로의 이완 및 유동화 가스 (5b) 의 첨가를 통해, 그리고 버너 라인 (6) 안으로의 그 밖의 운반 가스 (5c) 를 이용해 수행된다. 연료 흐름 (6) 은 연속적으로, 그리고 조절되어 공압식으로 - 바람직하게는 밀집상 수송 당 - 버너 (7a) 를 통해 가스화기 (7) 안으로 운반된다. 팽창 가스 (5e) 는 상기 저장 용기로부터 인젝터 (injector, 14) 를 이용해 귀환된다.

[0029] 가스화 (7) 는 가스화 반응기, 가스 냉각, 먼지 제거, 냉각, 및 슬래그 (7b) 및 고체 함유 물의 배출을 포함한다. CO 전환부 (8) 안에서, 일산화탄소와 수증기의 일부는 이산화탄소와 수소로 전환된다. 그 후, 가스는 가스 세척부 (9) 안에서 용제 (예컨대 메탄올) 로 세척되며, 그리고 이산화탄소는 합성가스 (주로 H_2 와 CO) 로부터 분리된다. 상기 가스 세척에서 얻어진 이산화탄소 함유 가스는 작은 압력을 가지며, 그리고 일반적으로 적은 몫의 유해물질, 예컨대 일산화탄소 < 1%, 황화수소 < 10 ppmv 및 미량의 탄화수소를 포함하고 있다. 상기 얻어진 이산화탄소는 하나 또는 다수의 품질을 구비할 수 있다.

[0030] 도면은 유해물질 함량이 적은 CO_2 흐름 (9a), 및 유해물질로 오염된 흐름 (9b) 을 보이고 있으며, 상기 흐름은 별도로 압축된다. 일반적으로, 세척된 CO_2 양은 고체 배출 및 운반의 수요보다 많고, 따라서 그 밖의 CO_2 흐름이 가스 세척부 (9) 를 떠나간다. 상기 세척된 합성가스는 10 안에서 메탄올로 전환되고, 그리고 MTG 합성 (11) 에서 벤진 (11b) 및 LPG (11c) 로 전환된다. 액상 생성물의 처리를 위해 수소가 자주 필요하며, 상기 수소는 12 안에서 예컨대 PSA 방법을 이용한 분리를 통해 얻어진다. 부생성물 (11a), 팽창 가스 (10a) 및 잔류 가스 (12a) 는 압축기 (13) 의 적합한 압력단 안으로 공급되며, 그리고 본 발명에 따라 흐름 (13a 또는 13b) 을 통해 귀환된다. 이 흐름은 추가적인 점선으로 표시되어 있다.

[0031] 전체 시설의 가동을 시작하기 위해, 수입된 가스, 예컨대 CO_2 또는 질소가 필요하다. 질소의 사용이 자주 선호되며, 상기 질소는 이 목적을 위해 예컨대 액체상으로 제공될 수 있다. 상기 가스 세척에서 이산화탄소가 분리되도록 작동이 시작되자마자, 그 밖의 조절 작동을 위해 이산화탄소 함유 가스로의 전환이 수행되며, 상기 가스에는, 합성 (10 및 11) 의 작동 시작 후 그 밖의 가스가 혼합된다.

[0032] 대안적인 방법실시로서 고려된다:

[0033] - 가스 (10a, 11a, 12a) 중 단지 하나, 그 중 2 개, 또는 여러 가지 압력을 가진 다수의 프랙션 (fractions),

[0034] - 로크 가스 (lock gas, 3d) 를 가진 공급 (4a, 5a, 5b) 의 몇 개,

[0035] - 5c 를 위해서만 귀환된 CO -, H_2 -, $CnHm$ 함유 가스 (13b), 그러면 인젝터 (14) 는 방출로 인해 필요하지 않다,

[0036] - 또한 로크 가스 (3d) 로서의 귀환된 CO -, H_2 -, $CnHm$ 함유 가스 (13b). 훨씬 더 많은 가스가 사용될 수 있지만 팽창 가스는 세척되어야 하고 또는 가스 버퍼 안에 수집되어야 하며, 그리고 예컨대 압축기 (13) 를 이용해 압축되어야 한다,

[0037] - 로크 가스 (3d) 는 인젝터 (14) 를 위한 추진 가스 (13a) 로서도 사용되는데, 왜냐하면 상기 가스는 보다 높은 압력을 갖기 때문이다.

[0038] 상기 도시되어 있는 실시예 이외에, 로크 용기의 개수가 더 많을 수도 있으며, 여러 가지 압력을 갖고 발생하는 다수의 프랙션을 압축하기 위해 다수의 압축기가 이용될 수 있다.

도면

도면1

