(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0131068
(43) 공개일자 2013년12월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C10J 3/00 (2006.01) *H05H 1/02* (2006.01)
H05H 1/24 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2012-0054847
(22) 출원일자 2012년05월23일
심사청구일자 2012년05월23일

(71) 출원인
인하대학교 산학협력단
인천광역시 남구 인하로 100, 인하대학교 (용현동)
(72) 발명자
박동화
서울 서초구 잠원동 65-32 신반포7차아파트 303동 204호
박현우
경기도 용인시 기흥구 공세동 133-8번지 탑실마을2단지 201동 1705호
이호균
인천광역시 계양구 용종동 용종마을아파트 209-1502
(74) 대리인
이원희

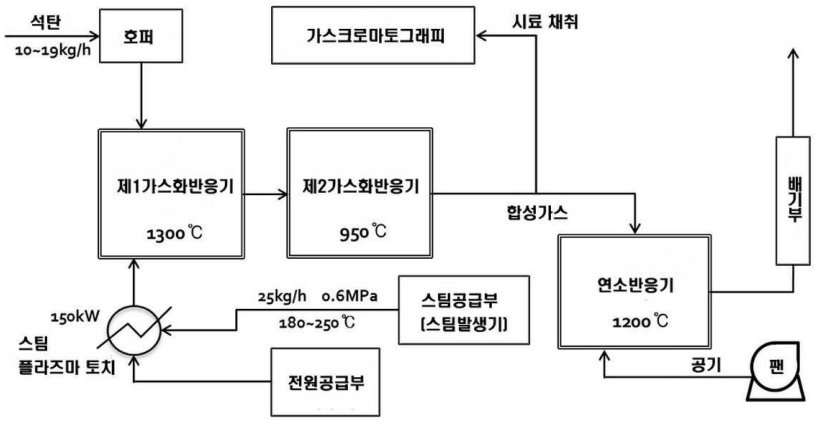
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 **스팀 플라즈마 석탄 가스화 공정을 이용한 합성가스의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 스팀 플라즈마 석탄 가스화 공정을 이용한 합성가스의 제조방법에 관한 것이다. 구체적으로, 본 발명은 탄화수소 연료를 가스화반응기에 공급하는 단계(단계 1); 플라즈마 발생장치에 플라즈마 가스로 스팀만을 공급하는 단계(단계 2);및 상기 플라즈마 발생장치에 의해 생성된 스팀 플라즈마를 가스화 반응기에 공급하여 탄화수소 연료를 가스화반응시켜 합성가스를 생산하는 단계(단계 3)를 포함하는 것을 특징으로 하는 스팀 플라즈마 석탄 가스화 공정을 이용한 합성가스의 제조방법을 제공한다. 본 발명에 따른 스팀 플라즈마 석탄 가스화 공정을 이용한 합성가스의 제조방법은 합성가스버너와 같은 별도의 열공급원 없이 스팀으로부터 분해되어 생성되는 H 라디칼 및 OH 라디칼에 의해 탄화수소 연료를 효과적으로 부분산화시킬 수 있어 이산화탄소 발생양을 감소시키는 동시에 일산화탄소 및 수소가스를 포함하는 합성가스를 더욱 효과적으로 생성시킬 수 있는 장점이 있다.

대 표 도 - 도3



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	44947-2
부처명	지식경제부
연구사업명	지역혁신센터사업
연구과제명	플라즈마를 이용한 악취 오염물질 처리공정
기 여 율	1/1
주관기관	인하대학교 산학협력단
연구기간	2012.03.01 ~ 2013.02.28

특허청구의 범위

청구항 1

탄화수소 연료를 가스화반응기에 공급하는 단계(단계 1);

플라즈마 발생장치에 플라즈마 가스로 스팀만을 공급하는 단계(단계 2);및

상기 플라즈마 발생장치에 의해 생성된 스팀 플라즈마를 가스화 반응기에 공급하여 탄화수소 연료를 가스화반응시켜 합성가스를 생산하는 단계(단계 3)를 포함하는 것을 특징으로 하는 스팀 플라즈마 석탄 가스화 공정을 이용한 합성가스의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 단계 1의 플라즈마 발생장치는 플라즈마 생성부, 전력을 공급하기 위한 전원공급부 및 스팀을 공급하기 위한 스팀공급부를 포함하는 것을 특징으로 하는 스팀 플라즈마 석탄 가스화 공정을 이용한 합성가스의 제조방법.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 플라즈마 생성부는 비이송식 스팀 플라즈마 토치인 것을 특징으로 하는 스팀 플라즈마 석탄 가스화 공정을 이용한 합성가스의 제조방법.

청구항 4

제2항에 있어서, 상기 전원공급부는 플라즈마 발생장치에 110 ~ 120 ㎾의 전력을 공급하는 것을 특징으로 하는 스팀 플라즈마 석탄 가스화 공정을 이용한 합성가스의 제조방법.

청구항 5

제2항에 있어서, 상기 스팀공급부는 플라즈마 발생장치에 180 ~ 250 ℃ 의 온도의 스팀을 20 ~ 30 ㎏/h 유량으로 공급하는 것을 특징으로 하는 스팀 플라즈마 석탄 가스화 공정을 이용한 합성가스의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 단계 1의 가스화반응기에 공급되는 스팀은 탄화수소 연료 내 탄소의 몰수에 대하여 0.7 ~ 1.3 배로 플라즈마 발생장치에 공급되는 것을 특징으로 하는 스팀 플라즈마 석탄 가스화 공정을 이용한 합성가스의 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 단계 3의 가스화반응은 상압보다 20 내지 40 Pa 낮은 압력 및 1200 ~ 1400 ℃에서 2초 이상 수행되는 것을 특징으로 하는 스팀 플라즈마 석탄 가스화 공정을 이용한 합성가스의 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 스팀 플라즈마 석탄 가스화 공정을 이용한 합성가스의 제조방법은 단계 3 이후에 추가적

으로 가스화반응을 더 수행하는 것을 특징으로 하는 스팀 플라즈마 석탄 가스화 공정을 이용한 합성가스의 제조방법.

청구항 9

제8항에 있어서, 상기 추가적인 가스화반응은 사이클론 형태를 갖는 반응기에서 수행되는 것을 특징으로 하는 스팀 플라즈마 석탄 가스화 공정을 이용한 합성가스의 제조방법.

청구항 10

제8항에 있어서, 상기 추가적인 가스화 반응은 상압보다 20 내지 40 Pa 낮은 압력 및 900 ~ 1000 ℃에서 2초 이상 수행되는 것을 특징으로 하는 스팀 플라즈마 석탄 가스화 공정을 이용한 합성가스의 제조방법.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 스팀 플라즈마 석탄 가스화 공정을 이용한 합성가스의 제조방법에 관한 것이다.

[0002]

배 경 기 술

[0003] 산업혁명 이후 대기중의 이산화탄소 농도가 급격하게 증가하면서 지구의 온실효과에 따른 평균온도 증가로 인해 세계적으로 지구온난화에 대한 관심이 급격하게 높아졌다. 현 상태와 같이 이산화탄소 농도가 계속 증가한다면 수년 뒤에는 지구의 환경이 급격하게 바뀌게 될 것이라는 주장이 힘을 얻고 있고, 실제로 지구 곳곳에서 이상기후에 기인한 현상들이 일어나고 있다. 이에 따라, 세계의 많은 국가들이 이산화탄소 배출량 감소에 힘을 쏟기로 결정하기에 이르렀고, 이산화탄소 감축을 위한 노력을 함께하자는 의미의 조약을 체결하기도 하였다.

[0004] 사업장에서 이산화탄소가 가장 많이 배출되는 곳 중의 하나가 바로 화력발전소이다. 국내에만 화력발전소가 10여 곳 정도가 가동 중에 있으며, 전 세계로 확대하여 보면 수천여 곳 이상의 화력발전소가 가동되고 있을 것이라는 예상을 할 수 있다.

[0005] 화력발전소에서 대표적으로 사용되는 연료는 석탄이다. 전 세계 전력의 약 40%를 석탄연료를 이용해 생산해 낸다는 통계가 있을 정도로 보편적으로 사용되는 연료이다. 석탄은 화석연료 중에서 가장 매장량이 풍부한 자원으로 현재 수준으로 계속 사용한다고 하더라도 300년 이상 사용할 수 있는 자원이다. 그러나, 석탄을 이용한 발전은 다른 천연가스를 이용한 발전, 원자력 발전 등에 비해 많은 양의 이산화탄소를 배출한다. 따라서, 화력발전에서 배출되는 이산화탄소의 양만 줄이더라도 상당량의 이산화탄소 감축 효과를 볼 수 있을 것이라는 추측을 할 수 있다. 그에 따라 여러 분야에서 이산화탄소 발생량을 줄이면서 석탄을 이용할 수 있는 청정석탄 기술의 개발이 활발하게 진행되고 있다.

[0006] 청정석탄 기술 중 석탄 가스화 복합 공정(ICGCC, Integrated Coal Gasification Combined Cycle)은 고온 및 고압에서 석탄을 가스화시켜 합성가스를 제조하고, 정화공정을 거쳐 가스터빈에서 1차 발전, 증기터빈에서 2차 발전하는 고효율의 복합 발전을 말한다. 따라서, 석탄 가스화 복합 공정은 단위 발전전력량당 발생하는 이산화탄소, 황산화물, 질소산화물, 분진의 양을 절감할 수 있으며, 플랜트 출력에 대한 증기터빈 출력의 비가 낮아 온배수의 발생량을 절감할 수 있는 장점이 있다.

[0007] 그러나, 종래 석탄의 가스화는 석탄을 일부 연소시켜 발생하는 열로 가스화 온도를 유지하는 방법을 이용한다. 따라서, 가스화 공정이 수행되는 장치의 초기 예열을 위한 버너, 공급연료, 공급배관과 같은 설비들이 추가적으로 요구된다. 또한, 가스화기 내부의 연료가 1300 ℃ 부근까지 충분히 예열되어야 하기 때문에 석탄을 이용하는

분류층 가스화기의 경우 한 번 예열된 후, 수 개월간 지속적으로 운전해야하는 단점이 있다.

[0008] 종래 석탄을 가스화시키는 방법으로는 다음과 같은 방법이 공지되어 있다.

[0009] 대한민국등록특허 제10-0794914호(등록일:2008.01.08)는 파쇄된 석탄가루를 석탄가스화기 내에 분사하여 1200 ℃ 이상의 고온에서 탄소 개질반응으로 합성가스를 생성하는 방법에 대하여 개시하고 있다. 구체적으로, 상기 방법은 수소가스 또는 합성가스가 산화반응로에 유입되어 산소가스에 의해 연소되고, 2000 ℃ 이상의 초고온의 수증기 또는 수증기와 이산화탄소가 생성되어 환원반응로 안으로 유입되면서 환원반응로의 온도가 1200 ℃ 이상으로 유지되며, 환원반응로 안으로 유입되는 파쇄된 석탄가루와 반응하여 합성가스를 생성한다. 그러나, 상기 방법은 2000 ℃ 이상의 수증기 또는 수증기 및 이산화탄소를 생성시키기 위하여 산화반응로에 공급된 수소가스 또는 합성가스를 별도의 산소가스를 공급하여 연소시키고, 이를 위하여 합성가스버너와 같은 별도의 열공급원이 필수적으로 필요하다는 단점이 있다. 따라서, 상기 방법은 석탄을 가스화시키기 위한 원료물질과 상기 가스화반응의 온도를 유지시키기 위한 열공급원이 별도로 필요하다는 단점이 있다.

[0010] 반면에, 청정석탄 기술 중 플라즈마 석탄 가스화 복합 공정(IPGCC, Integrated Plasma Gasification Combined Cycle)은 석탄을 가스화시키는 과정에서 가스화제의 열원으로 플라즈마를 사용하는 가스화 공정이다. 상기 공정은 연료의 연소를 통한 온도유지가 필요하지 않을 뿐만 아니라, 플라즈마 중심부의 온도가 기존 가스화 방식과 달리 단시간에 수 천도의 온도로 도달할 수 있어, 가스화 공정이 수행되는 장치를 예열하는 시간이 짧은 장점이 있다. 또한, 공정이 매우 높은 온도에서 이루어지기 때문에 체류시간이 짧으며, 연료의 전환율이 높은 장점이 있다. 특히, 플라즈마 가스로서 스팀을 사용하여 플라즈마를 생성시키게 되면 플라즈마 발생장치에 의해 H와 OH 라디칼을 생성되어 합성가스화 반응을 더욱 효과적으로 진행시킬 수 있는 특징이 있다.

[0011] 대기압하에서 가스화제의 열원으로 스팀을 단독으로 사용하는 경우에는 플라즈마 발생장치로부터 생성된 플라즈마가 불안정하여 쉽게 꺼지는 문제가 있다. 따라서, 상기와 같은 문제를 해결하기 위하여 종래에는 공기, 질소, 아르곤 등과 같은 운반가스를 스팀과 함께 공급하여 플라즈마를 안정적으로 발생시켰다. 그러나, 상기 방법은 플라즈마 발생장치로부터 생성되는 플라즈마를 안정적으로 발생시킬 수 있으나, 운반가스의 도입으로 인해 스팀을 분해하는 효율이 낮아지고, 화학공정 이후 운반가스를 회수하기 어려운 문제가 있어 실질적으로 유용한 방법은 아니다.

[0012] 종래 플라즈마를 이용하여 석탄을 가스화시키는 방법으로는 다음과 같은 방법이 공지되어 있다.

[0013]

[0014] 대한민국공개특허 제10-2009-0069777호(출원일:2009.07.30)는 석탄가스화복합발전용 플라즈마 석탄 가스화기에 관한 것이다. 구체적으로, 상기 특허문헌에는 스팀과 산소의 혼합가스를 소용돌이 형태로 주입함으로써 안정된 플라즈마를 발생시켜 공급된 석탄을 가스화시키고, 상기 혼합가스 중 스팀과 산소의 비율을 제어함으로써 일산화탄소와 수소가 포함된 합성가스를 생산하는 방법에 대하여 개시하고 있다. 그러나, 상기 방법은 석탄을 가스화시키기 위하여 스팀 외에 별도의 산소를 추가로 공급해야하며, 합성가스의 생산량을 조절하기 위하여 스팀과 산소의 혼합비율을 조절해야하는 등 공정의 제어가 다소 복잡한 문제가 있다.

[0015] 이에, 본 발명자들은 탄화수소 연료를 가스화시켜 합성가스를 제조하는 방법을 연구하던 중, 플라즈마 가스로서 스팀을 단독으로 플라즈마 발생장치에 공급하여, 합성가스버너와 같은 별도의 열공급원 없이 스팀으로부터 분해되어 생성되는 H 라디칼 및 OH 라디칼에 의해 탄화수소연료를 효과적으로 부분산화시킴으로써 합성가스를 더욱 효과적으로 생성할 수 있다는 것을 알아내고 본 발명을 완성하였다.

[0016]

선행기술문헌

특허문헌

[0017] (특허문헌 0001) 대한민국등록특허 제10-0794914호(등록일:2008.01.08)

(특허문헌 0002) 대한민국공개특허 제10-2009-0069777호(출원일:2009.07.30)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0018] 본 발명의 목적은 스팀 플라즈마 석탄 가스화 공정을 이용한 합성가스의 제조방법을 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

[0019] 상기의 과제를 해결하기 위하여 본 발명은,

[0020] 탄화수소 연료를 가스화반응기에 공급하는 단계(단계 1);

[0021] 플라즈마 발생장치에 플라즈마 가스로 스팀만을 공급하는 단계(단계 2);및

[0022] 상기 플라즈마 발생장치에 의해 생성된 스팀 플라즈마를 가스화 반응기에 공급하여 탄화수소 연료를 가스화반응시켜 합성가스를 생산하는 단계(단계 3)를 포함하는 것을 특징으로 하는 스팀 플라즈마 석탄 가스화 공정을 이용한 합성가스의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

[0023] 본 발명에 따른 스팀 플라즈마 석탄 가스화 공정을 이용한 합성가스의 제조방법은 플라즈마 가스로서 스팀을 단독으로 플라즈마 발생장치에 공급함으로써, 합성가스버너와 같은 별도의 열공급원 없이 스팀으로부터 분해되어 생성되는 H 라디칼 및 OH 라디칼에 의해 탄화수소 연료를 효과적으로 부분산화시킬 수 있어 이산화탄소 발생양을 감소시키는 동시에 일산화탄소 및 수소가스를 포함하는 합성가스를 더욱 효과적으로 생성시킬 수 있는 장점이 있다. 또한, 합성가스에 필요한 산소를 전량 스팀으로 공급함으로써, 공기분리장치를 이용할 필요가 없어 장치를 간소화할 수 있고, 비이송식 플라즈마 토치를 사용함으로써, 마이크로 웨이브나 고주파(RF)플라즈마에 비해 대용량 전원의 제작이 쉽고 가격이 저렴하며 플라즈마 운전 안정성이 우수하다는 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

[0024] 도 1은 본 발명에 따른 비이송식 스팀 플라즈마 토치로부터 발생하는 화염을 촬영한 사진이다.

도 2는 본 발명에 따른 비이송식 스팀 플라즈마 토치를 간단히 도시한 것이다.

도 3은 본 발명에 따른 스팀 플라즈마 석탄 가스화 공정을 간단히 도시한 것이다.

도 4는 탄소/스팀의 비에 대하여 본 발명의 실시예 1 ~ 4 에서 생성된 수소가스 분율의 실험값과 이론값을 나타낸 것이다.

도 5는 탄소/스팀의 비에 대하여 본 발명의 실시예 1 ~ 4 에서 생성된 일산화탄소 분율의 실험값과 이론값을 나타낸 것이다

도 6은 탄소/스팀의 비에 대하여 본 발명의 실시예 1 ~ 4 에서 생성된 이산화탄소 분율의 실험값과 이론값을 나타낸 것이다

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0025] 본 발명의 구체적인 설명을 하기에 앞서, 본 발명에서 상압은 101300 내지 101350 Pa로 정의한다.

[0026] 본 발명은,

[0027] 탄화수소 연료를 가스화반응기에 공급하는 단계(단계 1);

[0028] 플라즈마 발생장치에 플라즈마 가스로 스팀만을 공급하는 단계(단계 2);및

[0029] 상기 플라즈마 발생장치에 의해 생성된 스팀 플라즈마를 가스화 반응기에 공급하여 탄화수소 연료를 가스화반응시켜 합성가스를 생산하는 단계(단계 3)를 포함하는 것을 특징으로 하는 스팀 플라즈마 석탄 가스화 공정을 이용한 합성가스의 제조방법을 제공한다.

[0030] 이하, 본 발명에 따른 스팀 플라즈마 석탄 가스화 공정을 이용한 합성가스의 제조방법을 각 단계별로 상세히 설명한다.

[0031] 본 발명에 있어서, 상기 단계 1은 탄화수소 연료를 가스화반응기에 공급하는 단계이다.

[0032] 상기 탄화수소 연료로는 석탄을 사용할 수 있으나, 일산화탄소 및 수소가스의 원료물질로서 탄소 및 수소를 제공할 수 있는 연료라면 이에 제한되지 않는다. 예를 들면, 본 발명에서는 약 60 ~ 70 중량%의 탄소로 구성되고, 탄소/수소의 비가 10 ~ 30인 석탄을 사용할 수 있다. 상기 탄화수소 연료를 구성하는 성분의 함량에 따라서 생산되는 일산화탄소 및 수소가스의 양은 달라질 수 있다.

[0033] 본 발명에 있어서, 탄화수소 연료는 호퍼(hopper)와 같은 장치를 이용하여 가스화반응기에 공급할 수 있으나, 탄화수소 연료를 용이하게 공급할 수 있는 장치라면 이에 제한되지 않는다.

[0034] 다음으로, 본 발명에 있어서, 상기 단계 2는 플라즈마 발생장치에 플라즈마 가스로 스팀만을 공급하는 단계이다.

[0035] 본 발명에 있어서, 상기 플라즈마 발생장치는 공급된 플라즈마 가스로부터 플라즈마를 형성시키고 이로부터 발생하는 플라즈마를 가스화반응기에 공급하여 탄화수소연료를 가스화시키기 위한 산소를 제공하며, 가스화반응기의 온도를 조절하는 역할을 한다. 구체적으로, 플라즈마 발생장치는 공급된 스팀으로부터 스팀 플라즈마를 형성시키고, 형성된 스팀 플라즈마는 O 라디칼, H 라디칼 및 OH 라디칼을 생성시킨다. 상기 라디칼들은 가스화반응기에 공급되어 도 1에 도시된 바와 같이 스팀 플라즈마 화염을 일으켜 가스화반응기의 온도를 조절할 수 있다.

[0036] 본 발명에 있어서, 상기 플라즈마 발생장치는 플라즈마 생성부, 전력을 공급하기 위한 전원공급부 및 스팀을 공급하기 위한 스팀공급부를 포함할 수 있다.

[0037] 본 발명에 있어서, 상기 플라즈마 생성부로는 도 2에 도시된 비이송식 스팀 플라즈마 토치를 사용할 수 있다.

[0038] 종래 플라즈마를 이용한 석탄 가스화시 사용되는 마이크로웨이브 열 플라즈마는 대용량의 전원을 공급하는 데 어려움이 있을 뿐만 아니라 전원 공급장치의 가격이 비싸다. 또한, 대용량의 전원을 이용한 플라즈마 방전 안정성이 확보되어 있지 않으며, 만약의 경우 전자파가 외부로 방출되면, 인체 및 전자기기에 악영향을 미칠 수 있는 단점이 있다. 반면에, 본 발명에서 사용되는 비이송식 스팀 플라즈마 토치를 이용한 열플라즈마의 경우에는 대용량의 전원 공급 장치의 설계가 용이하고 가격이 싸다. 또한, 대용량의 전원을 이용한 상압 플라즈마 방전 안정성이 확보되어 있어 마이크로 웨이브 플라즈마나 고주파(RF) 플라즈마에 비해 플라즈마 방전 안정성 및 운

전이 용이한 장점이 있다.

[0039] 본 발명에 있어서, 상기 비이송식 스팀 플라즈마 토치는 전극, 냉각수공급관, 운반가스 공급관 등을 포함할 수 있다.

[0040] 한 편, 상기 운반가스 공급관을 통해 공급되는 운반가스로는 아르곤, 질소, 공기, 수소 등과 같은 가스를 사용할 수 있다. 상기 운반가스는 토치의 음극보호용으로 사용되며 전극의 수명을 연장시켜 스팀 플라즈마를 장시간 운전할 수 있게 한다.

[0041] 본 발명에 있어서, 상기 전원공급부는 플라즈마 생성부에 최대 150 ㎾의 전력을 공급할 수 있으나, 110 ~ 120 ㎾의 전력을 공급하는 것이 바람직하다. 구체적으로, 상기 전원공급부는 스팀 플라즈마의 상태를 유지하기 위하여 플라즈마 생성부에 약 400 V 이상의 전압 및 250 A 이상의 전류를 공급하는 것이 바람직하다. 이때, 상기 전원공급부로부터 플라즈마 생성부에 공급되는 전압 및 전류가 상기 범위보다 낮게 공급되는 경우에는 플라즈마 안정성에 문제가 생길 수 있다.

[0042] 플라즈마 생성부로 스팀 플라즈마 토치를 이용하는 경우에는 상기 전원공급부로부터 공급받는 입력전력을 통해 스팀 플라즈마 토치의 출력전력을 예측할 수 있다. 구체적으로, 스팀 플라즈마 토치의 효율은 하기 <식 1> 로 구할 수 있다.

[0043] <식 1>

$$\eta = \frac{P_{input} - [m \cdot Cp \cdot (T_{out} - T_{in})]}{P_{input}}$$

[0044]

[0045] (η = 스팀 플라즈마 토치의 효율

[0046] P_{input} = 전원공급부로부터 공급받는 입력전력

[0047] m = 냉각수의 질량유량

[0048] C_p = 물의 비열

[0049] T_{in}, T_{out} = 냉각수의 공급온도, 냉각수의 배출온도)

[0050] 본 발명에 있어서, 상기 스팀공급부는 플라즈마 생성부에 180 ~ 250 ℃의 스팀을 20 ~ 30 ㎏/h 유량으로 공급하는 것이 바람직하다.

[0051] 상기 스팀공급부가 플라즈마 생성부에 스팀을 180 ℃ 미만으로 공급하는 경우에는 스팀 플라즈마를 안정적으로 유지하는데 문제가 있을 수 있다. 또한, 스팀공급부가 플라즈마 생성부에 스팀을 20 ㎏/h 미만으로 공급하는 경우에는 스팀 플라즈마의 방전 안정성이 확보되지 않는 문제가 있을 수 있다.

[0052] 본 발명에 있어서, 상기 단계 1의 가스화반응기에 공급되는 스팀은 플라즈마 발생장치에 탄화수소 연료 내 탄소의 몰수에 대하여 0.7 ~ 1.3 배로 공급되는 것이 바람직하다. 상기 스팀이 탄화수소 연료 내 탄소의 몰수에 대하여 0.7 배 미만으로 공급되는 경우에는, 탄화수소 연료가 미반응되어 그을음 생성 및 기타 기상오염물질의 발생량 증가로 인해 합성가스 발생량이 저하되어, 에너지 전환효율이 낮아 경제성에 문제가 있을 수 있다. 또한, 스팀이 1.3 배를 초과하여 공급되는 경우에는, 탄화수소 연료가 완전연소될 확률이 커지게 되어, 이산화탄소 발

생량이 증가하므로 합성가스의 발생량이 저하되는 문제가 있을 수 있다. 나아가, 2 배를 초과하여 공급되는 경우에는 미반응된 스팀의 배출량이 증가하여 경제성에 문제가 될 수 있다.

[0053] 본 발명에서는 플라즈마 가스로서 스팀을 단독으로 사용한다.

[0054] 종래 대기압하에서 플라즈마 가스로서 스팀을 단독으로 사용하는 경우에는 플라즈마 발생장치로부터 생성된 플라즈마가 불안정하여 쉽게 꺼지는 문제가 있었다. 따라서, 안정된 플라즈마를 공급하기 위하여 스팀과 함께 공기, 질소, 아르곤과 같은 운반가스를 공급하는 방법을 사용하였다. 그러나, 상기 방법은 운반가스 도입으로 인해 플라즈마 발생장치의 스팀 분해 효율이 낮아지고, 운반가스를 회수하기 어려운 문제가 있었다.

[0055] 그러나, 본 발명은 스팀 공급량의 일정성, 전압 및 전류와 같은 운전조건들을 조절함으로써, 플라즈마 가스로서 스팀만을 단독으로 사용하여 플라즈마 발생장치로부터 안정된 플라즈마를 공급할 수 있다.

[0056] 또한, 본 발명은 플라즈마 가스로서 스팀을 단독으로 사용함으로써, 탄화수소 연료의 가스화반응이 환원분위기에서 수행될 수 있도록 분위기를 조절한다. 구체적으로, 플라즈마 발생장치로부터 스팀이 분해되면, H 라디칼 및 OH 라디칼이 생성되고, 상기 라디칼들에 의해 탄화수소 연료가 효과적으로 부분산화됨으로써 일산화탄소 및 수소가스를 포함하는 합성가스를 더욱 효과적으로 생성시킬 수 있고, 가스화반응기의 온도를 1200 ~ 1400 ℃로 유지시킬 수 있는 장점이 있다.

[0057] 다음으로, 본 발명에 있어서, 상기 단계 3은 상기 플라즈마 발생장치에 의해 생성된 스팀 플라즈마를 가스화 반응기에 공급하여 탄화수소 연료를 가스화반응시켜 합성가스를 생산하는 단계이다.

[0058] 탄화수소 연료의 가스화 반응은 크게 <식 2> ~ <식 4>로 나타낼 수 있다.

[0059] <식 2>

[0060] $C + H_2O \leftrightarrow CO + H_2$

[0061] <식 3>

[0062] $C + 1/2\ O_2 \rightarrow CO$

[0063] <식 4>

[0064] $C + O_2 \rightarrow CO_2$

[0065] 예를 들면, 플라즈마 발생장치에 스팀을 공급하여 생성된 스팀 플라즈마를 가스화 반응기에 공급하여 석탄을 가스화반응시키게되면, 상기 스팀이 분해되어 생성된 H 라디칼 및 OH 라디칼들에 의해 석탄의 가스화반응이 진행되면서 수소가스와 일산화탄소의 합성가스가 발생하게 된다. 구체적으로, 상기 석탄의 가스화반응은 <식 2>의 반응식으로 나타낼 수 있다. 이때, 상기 석탄의 가스화반응에서 석탄 내 탄소는 상기 <식 3>에 의해 부분산화되거나 <식 4>에 의해 완전산화될 수 있다.

[0066] 따라서, 탄화수소 연료의 가스화반응에서 합성가스를 효과적으로 생성하기 위해서는 환원분위기를 유지시켜 탄소의 부분산화가 더 우세하게 일어나도록 조절하는 것이 중요하므로 본 발명에서는 별도의 산소 공급원 없이 플라즈마 가스로서 스팀을 단독으로 사용하여 상기 목적을 달성할 수 있다.

[0067] 본 발명에 있어서, 상기 가스화반응은 상압보다 20 ~ 40 Pa 낮은 압력 및 1200 ~ 1400 ℃ 에서 2초 이상 수행되는 것이 바람직하다. 상기 가스화반응이 상압보다 높은 압력에서 수행되는 경우에는 가스화반응이 진행되는 장치 내부의 가스가 외부로 유출되는 문제가 있을 수 있다. 특히, 본 발명에 따라 제조되는 합성가스 중 일산화탄소의 경우 인체에 위험한 물질이므로 외부로 유출되지 않도록 내부압력을 감압상태로 유지시키는 것은 중요한 제어요소이다.

[0068] 본 발명에 따른 합성가스의 제조방법에 있어서, 상기 단계 3 이후에 추가적으로 가스화반응을 더 수행할 수 있다.

[0069] 본 발명에 있어서, 상기 추가적인 가스화반응을 통해 상기 단계 3에서 미처 반응하지 못한 미연분과 탄화수소 연료를 완전히 가스화반응시킬 수 있다.

[0070]

[0071] 본 발명에 있어서, 상기 추가적인 가스화반응은 사이클론 형태를 갖는 반응기에서 수행될 수 있으나, 미연분 및 반응하지 않은 탄화수소 연료들을 모두 가스화시키기 위하여 상기 반응물들의 체류시간을 늘릴 수 있도록 디자인된 것이라면 이에 제한 없이 사용할 수 있다.

[0072] 상기 추가적인 가스화반응은 상압보다 20 ~ 40 Pa 낮은 압력, 900 ~ 1000 ℃ 에서 2초 이상 수행되는 것이 바람직하다. 본 발명에 있어서, 상기 가스화반응은 상기 가스화반응이 상압보다 높은 압력에서 수행되는 경우에는 가스화반응이 진행되는 장치 내부의 가스가 외부로 유출되는 문제가 있을 수 있다.

[0073] 또한, 본 발명에 따른 스팀 플라즈마 석탄 가스화 공정을 이용한 합성가스의 제조방법은,

[0074] 가스화반응기;

[0075] 상기 가스화반응기 상부에 연결되는 연료공급부; 및

[0076] 상기 가스화반응기 하부에 연결되는 플라즈마 발생장치;를 포함하고,

[0077] 상기 플라즈마 발생장치는,

[0078] 플라즈마 생성부;

[0079] 전력 공급을 위한 전원공급부;및

[0080] 스팀 공급을 위한 스팀공급부를 포함하는 합성가스 제조장치를 이용하여 수행될 수 있다.

[0081] 상기 합성가스 제조장치의 가스화반응기는 압력이 상압보다 20 내지 40 Pa 낮고, 온도가 1200 ~ 1400 ℃로 유지되는 것이 바람직하다. 상기 가스화반응기의 압력이 상압보다 높을 경우에는 가스화반응이 진행되는 과정에서 장치 내부의 가스가 외부로 유출될 수 있다. 특히, 본 발명에 따라 제조되는 합성가스 중 일산화탄소의 경우 인체에 위험한 물질이므로 외부로 유출되지 않도록 내부압력을 감압상태로 유지시키는 것은 매우 중요하다.

[0082] 상기 합성가스 제조장치의 플라즈마 발생장치는 플라즈마 생성부, 전력 공급을 위한 전원공급부 및 스팀 공급을 위한 스팀공급부를 포함할 수 있다.

[0083] 상기 플라즈마 생성부로는 비이송식 스팀 플라즈마 토치를 사용할 수 있으며, 상기 비이송식 스팀 플라즈마 토치는 전극, 냉각수공급관, 운반가스 공급관 등을 포함할 수 있다. 예를 들면, 상기 비이송식 스팀 플라즈마 토치의 전극은 양극으로서 실린더 형태를 갖는 구리와, 음극으로서 막대형태를 갖는 텅스텐을 포함할 수 있다.

[0084] 상기 전원공급부는 플라즈마 생성부는 최대 110 ~ 120 ㎾의 전력을 공급하는 것이 바람직하다. 구체적으로, 상기 전원공급부는 스팀 플라즈마의 상태를 유지하기 위하여 플라즈마 생성부에 약 400 V 이상의 전압 및 250 A 이상의 전류를 공급하는 것이 바람직하다. 이때, 상기 전원공급부로부터 플라즈마 생성부에 공급되는 전압 및 전류가 상기 범위보다 낮게 공급되는 경우에는 플라즈마 안정성에 문제가 생길 수 있다.

[0085] 상기 스팀공급부는 플라즈마 생성부에 180 ~ 250 ℃의 스팀을 20 ~ 30 ㎏/h 유량으로 공급하는 것이 바람직하다. 상기 스팀공급부가 플라즈마 생성부에 스팀을 180 ℃ 미만으로 공급하는 경우에는 스팀 플라즈마를 안정적으로 유지하는데 문제가 있을 수 있다. 또한, 스팀공급부가 플라즈마 생성부에 스팀을 20 ㎏/h 미만으로 공급하는 경우에는 스팀 플라즈마의 방전 안정성이 확보되지 않는 문제가 있을 수 있다.

[0086] 상기 합성가스 제조장치는 가스화반응기에서 미반응된 물질들을 추가적으로 가스화반응시키기 위하여 사이클론 형태를 갖는 가스화반응기를 더 포함할 수 있다.

[0087] 상기 사이클론 형태를 갖는 가스화반응기를 사용하게 되면, 반응물질들의 체류시간을 증가시킬 수 있어, 미반응된 물질들을 더욱 효과적으로 가스화반응시킬 수 있는 장점이 있다.

[0088] 상기 사이클론 형태를 갖는 가스화반응기는 압력이 상압보다 20 내지 40 ㎩ 낮고, 온도가 900 ~ 1000 ℃로 유지되는 것이 바람직하다. 상기 사이클론 형태를 갖는 가스화 반응기의 압력이 상압보다 높을 경우에는 가스화반응이 진행되는 과정에서 장치 내부의 가스가 외부로 유출되는 문제가 있을 수 있다.

[0089] 이하, 본 발명의 실시예를 통해 더욱 상세히 설명한다. 단, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0090] <실시예 1> 스팀 플라즈마 석탄 가스화 공정을 이용한 합성가스의 제조 1

[0091] 도 3에 도시된 바와 같이, 하기 표 1의 조성을 갖는 석탄(입자크기 : 5 ㎜)을 하기 실험조건으로 가스화반응시켜 일산화탄소 및 수소가스를 제조하고, 가스크로마토그래피를 이용하여 상기 합성가스를 채취하여 분석하였고, 채취한 시료를 제외한 나머지 가스를 연소반응기를 이용하여 완전 연소시켜 대기로 배출하였다.

[0092] 석탄의 조성 및 실험조건은 하기 <표 1> 및 <표 2>에 각각 나타내었다.

표 1

[0093]

열중량 분석기 분석 (Thermogravimetric analysis)	
휘발성 물질	59.3 중량%
불연성 물질	22.7 중량%
수분	18.0 중량%
원소분석	
탄소(C)	72.27 중량%
수소(H)	6.10 중량%
산소(O)	19.23 중량%
질소(N)	1.53 중량%
황(S)	0.87 중량%
발열량계산	
저위발열량	6757 ㎉/㎏

표 2

[0094]

석탄공급량	10 kg/h	
전원공급부	공급전력	116 kW
	전압	520 V
	주파수	50 Hz
스팀공급부	공급압력	0.6 MPa
	공급온도	180 ~ 250 ℃
	공급량	23 kg/h
제1가스화반응	반응기압력	0.101205 ~ 0.101245 MPa
	반응기온도	1300 ℃
	반응시간	2 초
제2가스화반응	반응기압력	0.101205 ~ 0.101245 MPa
	반응기온도	950 ℃
	반응시간	2 초
비이송식 스팀 플라즈마 토치	효율	68 %
	냉각수 공급량	1.25 m^3/h
	냉각수온도변화량	25 ℃
	아르곤가스 공급량	2 m^3/h

[0095] <실시예 2> 스팀 플라즈마 석탄 가스화 공정을 이용한 합성가스의 제조 2

[0096] 상기 실시예 1에서 석탄공급량을 13 kg/h 으로 한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 실험조건으로 합성가스를 제조하였다.

[0097] <실시예 3> 스팀 플라즈마 석탄 가스화 공정을 이용한 합성가스의 제조 3

[0098] 상기 실시예 1에서 석탄공급량을 16 kg/h 으로 한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 실험조건으로 합성가스를 제조하였다.

[0099] <실시예 4> 스팀 플라즈마 석탄 가스화 공정을 이용한 합성가스의 제조 4

[0100] 상기 실시예 1에서 석탄공급량을 19 kg/h 으로 한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 실험조건으로 합성가스를 제조하였다.

[0101] 분석 1. 제조되는 합성가스 조성 예측 실험

[0102] 실험에 앞서, 석탄과 수증기의 양의 비율에 따라 생성되는 합성가스의 조성 변화를 확인하기 위하여 열역학적 평형계산 프로그램을 이용하여 분석하였고, 그 결과는 하기 표 3에 나타내었다.

[0103] 상기 분석을 통해 석탄에 포함되어 있는 탄소의 몰수와 스팀에 포함되어 있는 산소의 몰수를 비로 나타내어, 탄소/스팀의 비의 변화에 따른 합성가스 조성을 예측하였다. 상기 합성가스 조성은 실시예 1 중 제1가스화반응을 조건으로 구하였다.

표 3

[0104]

탄소/스팀의 비	생성된 합성가스 (이론값, 중량%)
0.5	86
0.7	91

1.0	95

[0105] 상기 결과로부터, 탄소/스팀의 비가 클수록 생성된 합성가스의 생성비율이 증가하므로, 스팀의 공급량이 일정할 때 석탄의 공급량을 증가시키게 되면 제조되는 합성가스의 총 생성량은 증가할 수 있음을 거시적으로 알 수 있다.

[0106] <실험예 1> 가스크로마토그래피 분석

[0107] 본 발명에 따른 실시예 1 ~ 4 에서 제조된 합성가스 내의 일산화탄소, 수소가스 및 이산화탄소의 함량비를 분석하기 위하여 가스크로마토그래피를 이용하여 분석하였고, 그 결과를 하기 도 4 ~ 도 6, 표 4, 표 5 에 나타내었다.

[0108] 상기 실험은 석탄에 포함된 탄소의 몰수/스팀에 포함된 산소의 몰수를 구하여 탄소/스팀의 비를 구하고, 이로부터 생성된 일산화탄소와 수소가스의 양을 측정하는 것으로 수행하였고, 이로부터 둘의 상관관계를 알아보았다.

표 4

[0109]

	석탄공급량 (kg/h)	탄소/스팀의 비	일산화탄소 (실험값,중량%)	수소가스 (실험값,중량%)
실시예 1	10	0.45	21	44
실시예 2	13	0.58	24	45
실시예 3	16	0.71	28	47
실시예 4	19	0.85	29	47

표 5

[0110]

	탄소/스팀의 비	생성된 합성가스 (실험값,중량%)	생성된 합성가스 (이론값, 중량%)	오차율 (%)
실시예 1	0.45	65	91	28.5
실시예 2	0.58	69	93	25.8
실시예 3	0.71	75	95	21
실시예 4	0.85	76	97	21.6

[0111] 도 4 ~ 도 6을 참조하면, 본 발명에 따른 합성가스의 제조방법으로부터 생성되는 수소가스와 일산화탄소는 탄소/스팀의 비가 증가할수록 실험값이 이론값과 비슷해지고, 이산화탄소는 효과적으로 감소됨을 알 수 있다.

[0112] 또한, 상기 표 4를 참조하면, 본 발명에 따른 합성가스의 제조방법은 스팀공급량을 일정하게 하고 석탄의 공급량을 증가시키게 되면 생성되는 수소가스의 증가량보다 생성되는 일산화탄소의 증가량이 더 큰 것을 알 수 있다.

[0113] 나아가, 상기 표 5를 참조하면, 본 발명에 따른 합성가스의 제조방법으로부터 생성될 수 있는 이론적 합성가스의 양은 91 ~ 97 중량%를 나타내었고, 실험을 통해 생성된 합성가스의 양은 65 ~ 76 중량%를 나타내었다.

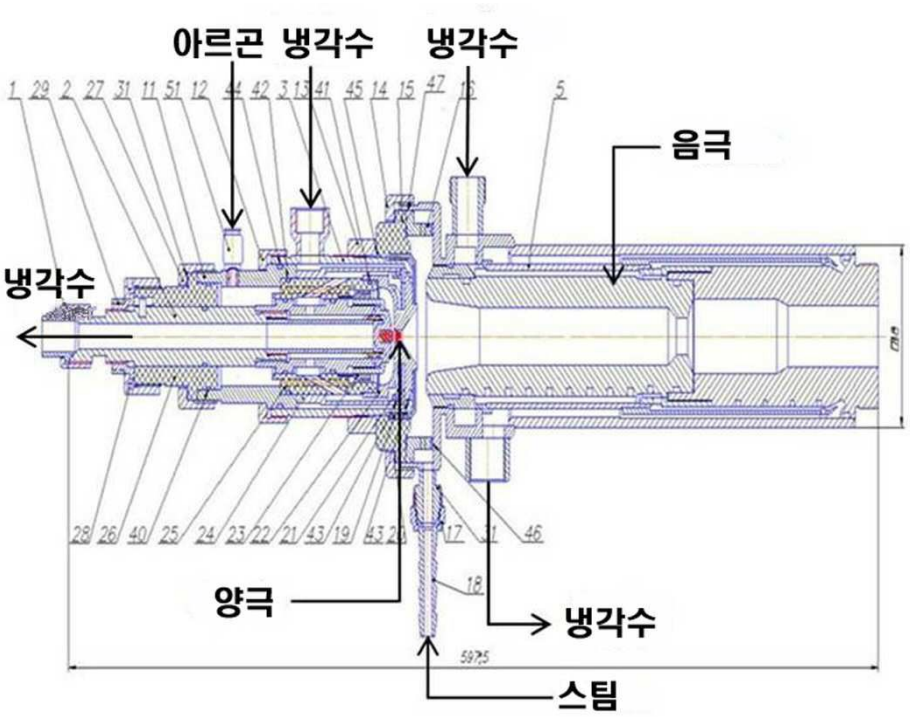
[0114] 상기의 결과로부터, 본 발명에 따른 합성가스의 제조방법은 스팀의 공급량에 대하여 석탄의 공급양을 조절함으로써, 탄화수소 연료의 가스화반응이 산소가 부족한 환경인 환원분위기를 유지시켜 부분산화가 더 우세하도록 조절할 수 있어 합성가스의 생성양을 효과적으로 증가시킬 수 있음을 알 수 있다.

도면

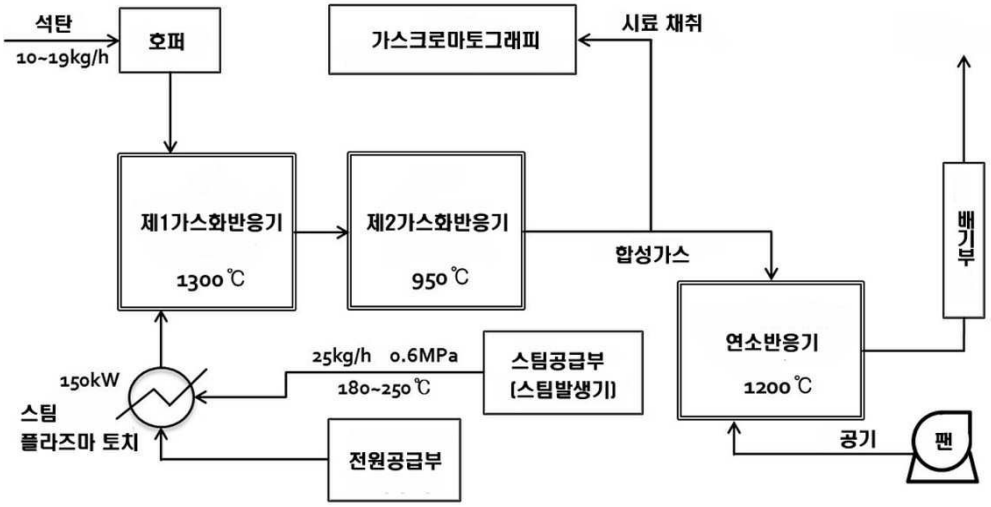
도면1



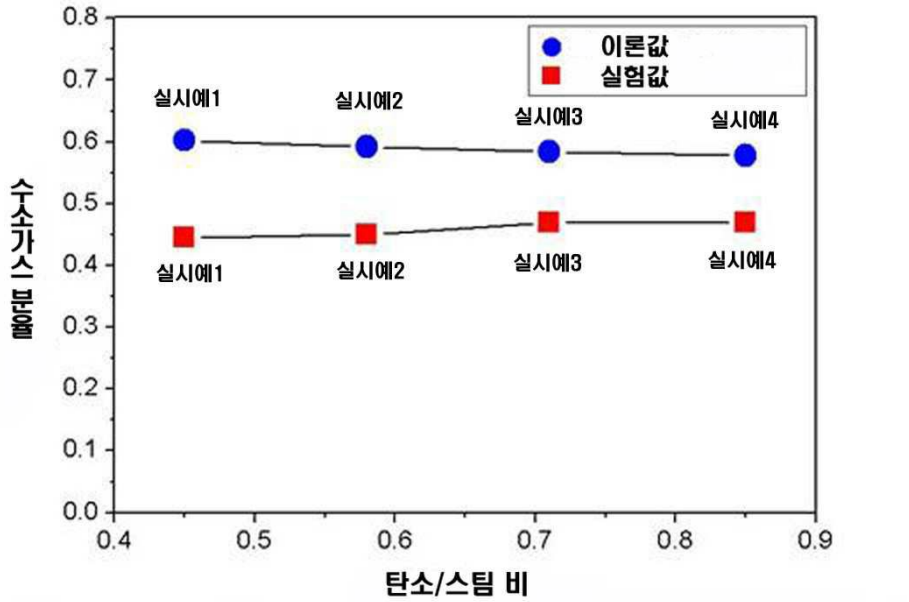
도면2



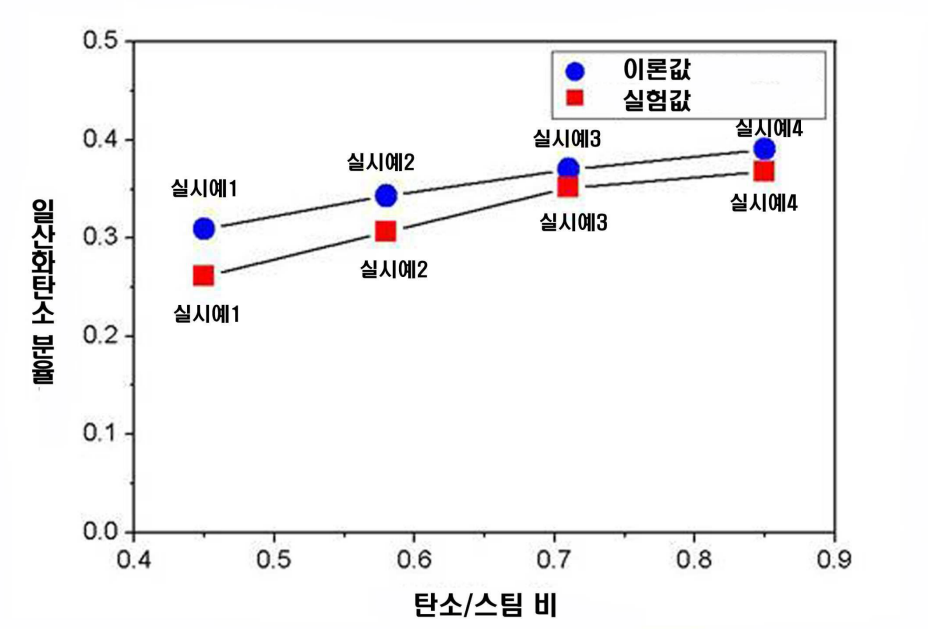
도면3


석탄
10~19kg/h
호퍼
가스크로마토그래피
시료 채취
제1가스화반응기
1300℃
제2가스화반응기
950℃
합성가스
배기부
연소반응기
1200℃
25kg/h 0.6MPa
180~250℃
스팀공급부
(스팀발생기)
150kW
스팀
플라즈마 토치
전원공급부
공기
팬

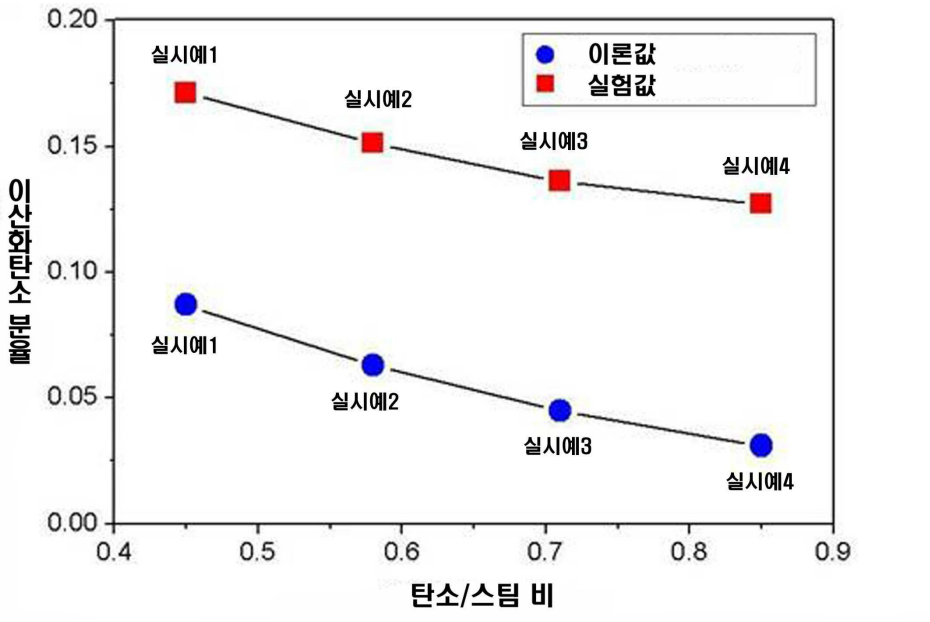
도면4


이론값
실험값
실시예1
실시예2
실시예3
실시예4
실시예1
실시예2
실시예3
실시예4
수소가스 분율
탄소/스팀 비
0.0
0.1
0.2
0.3
0.4
0.5
0.6
0.7
0.8
0.4
0.5
0.6
0.7
0.8
0.9

도면5


이론값
실험값
실시예1
실시예2
실시예3
실시예4
실시예3
실시예4
실시예2
실시예1
일산화탄소 분율
탄소/스팀 비
0.0
0.1
0.2
0.3
0.4
0.5
0.4
0.5
0.6
0.7
0.8
0.9

도면6


이론값
실험값
실시예1
실시예2
실시예3
실시예4
실시예1
실시예2
실시예3
실시예4
이산화탄소 분율
탄소/스팀 비
0.00
0.05
0.10
0.15
0.20
0.4
0.5
0.6
0.7
0.8
0.9