



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년05월24일
(11) 등록번호 10-1739494
(24) 등록일자 2017년05월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C10L 3/08 (2006.01) C10L 3/10 (2006.01)
F22B 1/18 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2014-7032038
(22) 출원일자(국제) 2013년04월16일
심사청구일자 2014년11월14일
(85) 번역문제출일자 2014년11월14일
(65) 공개번호 10-2015-0001832
(43) 공개일자 2015년01월06일
(86) 국제출원번호 PCT/CN2013/074232
(87) 국제공개번호 WO 2013/159662
국제공개일자 2013년10월31일
(30) 우선권주장
201210128134.2 2012년04월27일 중국(CN)
(56) 선행기술조사문헌
CN101074397 C*
CN101812339 A*
US20120093690 A1*
KR101032178 B1*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
선샤인 카이디 뉴 에너지 그룹 컴퍼니 리미티드
중국, 후베이 430223, 우한, 하이-테크 디벨롭먼트 존, 이스트 레이크, 티1 지양시아 예비뉴, 카이디 빌딩
(72) 발명자
양, 웨이광
중국, 후베이 430223, 우한, 하이-테크 디벨롭먼트 존, 이스트 레이크, 티1 지양시아 예비뉴, 카이디 빌딩
공, 안
중국, 후베이 430223, 우한, 하이-테크 디벨롭먼트 존, 이스트 레이크, 티1 지양시아 예비뉴, 카이디 빌딩
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인필앤은지

전체 청구항 수 : 총 9 항

심사관 : 김길수

(54) 발명의 명칭 바이오매스 가스화와 메탄화에 기초한 가스-스팀의 효과적 열병합 공정 및 시스템

(57) 요약

본 발명은 바이오매스 가스화와 메탄화에 근거한 가스-스팀 열병합 방법 및 시스템을 제공한다. 시스템은 바이오매스 가스화 유닛, 변환 유닛, 정화 유닛, 메탄화 유닛, 및 메탄 농축 유닛을 구비한다. 가스화 유닛은 CO와 H₂의 유효 가스 성분을 현저하게 향상시킬 수 있고 바이오매스 가스화 효율을 향상시킬 수 있는국부적

(뒷면에 계속)

대표도



으로-외부의 일정한 고온 가열원 공기 유동층을 이용한다. 가스화 유닛은 고온에서 생성된 타르의 양을 엄청나게 감소시킬 수 있고, 탄소 변환율을 향상시키고 타르 제거 장치에 대한 투자를 감소시킬 수 있다. 메탄화 공정에서, CO의 변환 효율은 100%에 달하고, H₂의 변환 효율은 99%에 달한다. 또한, 다량의 부산물인 중간 압력 과열 증기가 생성되고, 전통적인 메탄화 반응의 순환 압축기의 전력 소비가 감소된다. 본 발명은 바이오매스 에너지가 청정하고, 고발열량, 및 편리한 사용이 가능한 천연 가스로 변환될 수 있고, 바이오매스 가스화와 메탄화에서 방출되는 다량의 열은 고품질의 과열 스팀의 생성 모드를 통해 효과적으로 리사이클 될 수 있다.

(72) 발명자

잔, 샤오둥

중국, 후베이 430223, 우한, 하이-테크 디벨롭먼트 존, 이스트 레이크, 티1 지양시아 예비뉴, 카이디 빌딩

송, 데첸

중국, 후베이 430223, 우한, 하이-테크 디벨롭먼트 존, 이스트 레이크, 티1 지양시아 예비뉴, 카이디 빌딩

명세서

청구범위

청구항 1

1) 바이오매스 가스화 : 공기 분리 발전소로부터 생성된 수증기와 산소와 함께 바이오매스가 혼합된 혼합물을 노즐을 통해 가스화기로 전송하여, 1,500-1800℃의 온도 및 1-3MPa의 압력에서 바이오매스를 가스화시켜 가스화된 원료 가스를 생성하고, 상기 가스화기로부터 가스화된 원료 가스를 받아들여 과열 스팀을 폐열 보일러에서 생성하고, 상기 과열 스팀을 스팀 터빈으로 전송하는 단계;

2) 변환 및 정화 : 메탄화 반응을 위한 수요에 따라, 단계 1)로부터 생성된 가스화된 원료 가스의 수소/탄소 비율을 변환 반응을 사용하여 3:1로 조절하고, 탈황과 탈탄소를 위해 저온 메탄올을 사용하여 가스화된 원료 가스를 용리(eluting)시켜 정화된 합성가스를 얻는 단계;

3) 메탄화 : 단계 2)의 정화된 합성가스를 직렬로 연결된 제1 일차 메탄화 반응기와 제2 일차 메탄화 반응기를 구비하는 일차 메탄화 유니트와 이차 메탄화 유니트를 구비하는 메탄화 유니트로 도입하고; 제2 일차 메탄화 반응기로부터 나오는 공정 가스의 일부를 제1 일차 메탄화 반응기의 입구로 복귀시켜 신선한 공급 가스와 혼합시킨 후, 제1 일차 메탄화 반응기로 들어가게 함으로써, 제1 일차 메탄화 반응기의 입구에서 반응물의 농축이 감소되고 촉매층 온도를 공정 가스를 사용하여 제어하고; 직렬로 연결된 제1 이차 메탄화 반응기와 제2 이차 메탄화 반응기를 구비하는 이차 메탄화 유니트로 일차 메탄화 후의 합성가스를 도입하고, 소량의 미반응 CO와 대량의 CO₂를 CH₄로 변환시키고; 메탄화 유니트에서 생성된 중간 압력 과열 스팀을 스팀 터빈으로 전송하는 단계; 및

4) 메탄 농축 : 메탄의 몰 농도가 96%에 달하고, 합성 천연 가스의 발열량이 8,256 kcal/Nm³까지 도달하도록, 단계 3)으로부터 얻어진 추적 질소와 수증기를 함유하는 합성 천연 가스의 메탄을 압력 스윙 흡수를 통해 농축시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 바이오매스의 가스화와 메탄화에 근거한 가스-스팀 열병합 방법.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

단계 1)에서 혼합물은 평행 유동 가스화를 위해 100-120 m/s의 속도로 노즐을 통해 공기유동층 가스화기로 도입되는 것을 특징으로 하는 바이오매스의 가스화와 메탄화에 근거한 가스-스팀 열병합 방법.

청구항 3

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서,

단계 1)의 가스화기의 측면 정상으로부터 나오는 가스화된 원료 가스는 1,200-1,500℃의 온도를 가지도록 제어되고; 가스화된 원료 가스의 폐열은 폐열 보일러에 의해 리사이클되어 과열 스팀을 생성하고, 일부는 가스화 매체로서 산소와 혼합되고, 나머지는 스팀 터빈으로 전송되고; 열 회수 후, 가스화된 가스의 온도는 220-280℃로 떨어지고; 가스화된 가스는 분진 제거를 위해 2단 사이클론 분리기에 의해 정화되고 세정 타워에 의해 냉각되어, 가스화된 가스의 온도를 50-55℃까지 감소시키고, 분진 함량을 50 mg/m³까지 감소시키며, 가스화된 가스는 CO, H₂ 및 N₂를 포함하는 것을 특징으로 하는 바이오매스의 가스화와 메탄화에 근거한 가스-스팀 열병합 방법.

청구항 4

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서,

단계 3)에서 정화된 가스는 제1 공급 가스와 제2 공급 가스를 포함하는 2개의 동일한 기류들로 분리되고, 각각

제1 일차 메탄화 반응기와 제2 일차 메탄화 반응기로 들어가며; 제1 공급 가스는 먼저 공정 가스와 혼합된 후 메탄화 반응을 위해 제1 일차 메탄화 반응기의 촉매층으로 들어가서, 300-330℃로 제어되고; 혼합된 가스의 출구 온도는 600-630℃이고; 상기 과열 스팀은 제1 폐열 보일러와 제1 스팀 과열기를 통해 생성되고; 제1 스팀 과열기로부터 나오는 공정 가스는 제2 공급 가스와 혼합된 후 300-330℃에서 메탄화 반응을 위해 제2 일차 메탄화 반응기로 들어가고; 제2 메탄화 반응기로부터 나오는 공정 가스의 출구 온도는 600-630℃이고; 제2 일차 메탄화 반응기로부터 나오는 공정 가스는 제2 폐열 보일러와 제2 스팀 과열기를 통과하여 과열 스팀을 생성하고; 제2 일차 메탄화 반응기로부터 나오는 공정 가스는 2개의 기류들로 분리되며; 하나의 기류는 30-40%를 차지하여, 리사이클 압축기를 통해 제1 일차 메탄화 반응기로 흘러가고; 다른 하나의 기류는 60-70%를 차지하여, 제1 이차 메탄화 반응기로 들어가며; 공정 가스는 270-290℃로 냉각되어 추가적인 메탄화 반응을 위해 제1 이차 메탄화 반응기로 들어가며; 제1 이차 메탄화 반응기의 혼합된 가스의 출구 온도는 440-460℃이고, 제2 이차 메탄화 반응기의 공급 가스의 입구 온도는 270-290℃이며; 메탄화 반응으로부터 생성되는 과열 스팀은 스팀 터빈으로 전송되는 것을 특징으로 하는 바이오매스의 가스화와 메탄화에 근거한 가스-스팀 열병합 방법.

청구항 5

청구항 4에 있어서,

일차 메탄화 유니트의 제1 및 제2 폐열 보일러와 제1 및/제2 스팀 과열기로부터 생성되는 과열 스팀의 압력은 4.5-5MPa인 것을 특징으로 하는 바이오매스의 가스화와 메탄화에 근거한 가스-스팀 열병합 방법.

청구항 6

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서,

단계 3)의 메탄화 반응은 촉매로서 고-하중(high-load) 니켈을 사용하고, 반응 온도는 270-630℃이고, 압력은 1-3MPa이고, 반응 공식은 $\text{CO} + 3\text{H}_2 \Rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$, $\Delta H_o^\circ = -206 \text{ kJ/mol}$ 인 것을 특징으로 하는 바이오매스의 가스화와 메탄화에 근거한 가스-스팀 열병합 방법.

청구항 7

청구항 4에 있어서,

제2 일차 메탄화 반응기로부터 나오는 공정 가스가 제2 폐열 보일러와 제2 스팀 과열기를 통해 냉각된 후, 리사이클 압축기를 통해 제1 일차 메탄화 반응기로 흐르는 제1 기류가 60-70%에 달하고; 제1 이차 메탄화 반응기로 들어가는 제2 기류가 30-40%에 달하는 것을 특징으로 하는 바이오매스의 가스화와 메탄화에 근거한 가스-스팀 열병합 방법.

청구항 8

가스화 유니트, 변환 유니트, 정화 유니트, 메탄화 유니트, 및 메탄 농축 유니트를 구비하고;

가스화 유니트의 가스화기의 상부에 마련되고, 가스화기로부터 나오는 가스화된 원료 가스의 폐열을 리사이클시켜 과열 스팀을 생성할 수 있고 과열 스팀을 스팀 터빈으로 전송하도록 구성된 폐열 보일러;

폐열 보일러로부터 전송되는 과열 스팀을 입력받을 수 있는 스팀 터빈; 및

가스화기의 가스화된 가스의 출구부에 마련되어 가스화기 내부의 가스화 온도를 1,500-1,800℃로 유지할 수 있는 자동 온도 조절 고온 히터; 및

가스화기로부터 나오는 가스화된 원료 가스의 온도를 1,200-1,500℃로 제어할 수 있는 제어 유니트를 구비하고;

상기 메탄화 유니트는 일차 메탄화 유니트와 이차 메탄화를 구비하고;

일차 메탄화 유닛은 직렬로 연결된 제1 일차 메탄화 반응기와 제2 일차 메탄화 반응기를 구비하고;

제2 일차 메탄화 반응기의 출구에는 2개의 바이패스들이 마련되고;

하나의 바이패스는 제1 일차 메탄화 반응기의 입구에 연결되어 그 안의 공정 가스가 신선한 공급 가스와 혼합된 후 제1 일차 메탄화 반응기로 들어가며;

다른 하나의 바이패스는 이차 메탄화 유닛에 연결되고;

이차 메탄화 유닛은 직렬로 연결된 제1 이차 메탄화 반응기와 제2 이차 메탄화 반응기를 구비하고;

제2 이차 메탄화 반응기는 메탄 농축 유닛에 연결되고;된 것을 특징으로 하는 바이오매스의 가스화 및 메탄화에 근거한 가스-스팀 열병합 시스템.

청구항 9

삭제

청구항 10

청구항 8에 있어서,

제1 일차 메탄화 반응기의 출구에서 혼합된 가스의 반응열은 제1 폐열 보일러와 제1 스팀 과열기에 의해 리사이클되고, 제2 일차 메탄화 반응기의 출구에서 혼합된 가스의 반응열은 제2 폐열 보일러와 제2 스팀 과열기에 의해 리사이클되며; 반응열로부터 생성되는 과열 스팀은 스팀 터빈으로 전송되는 것을 특징으로 하는 바이오매스의 가스화 및 메탄화에 근거한 가스-스팀 열병합 시스템.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 바이오매스 에너지 분야에 관한 것으로서, 보다 구체적으로, 왕겨, 짚, 톱밥과 같은 바이오매스의 가스화와 메탄화에 근거한 가스-스팀의 열병합 방법 및 시스템에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근, 사회적 및 경제적 발전에 따라, 천연 가스의 수요가 급속하게 증가되어, 천연 가스는 21세기의 가장 빠른 소비 증가율을 가진 에너지가 될 것이다. 그러나, 중국에서 천연 가스 공급 용량은 상대적으로 뒤쳐져서, 천연 가스의 공급과 수요 사이의 엄청난 불일치의 결과를 낳고 있다. 따라서, 증가하는 시장 수요를 충족하기 위해 중국의 현존하는 자원에 기반한 다양한 채널과 다양한 방식으로 자원 공급을 확충할 필요가 있다. 중국내의 천연 가스 자원을 개발하고 외국의 천연 가스 자원을 도입할 뿐만 아니라, 중국의 풍부한 바이오매스 자원을 이용하여 바이오매스로부터 나오는 대체 천연 가스를 활발히 개발할 필요가 있고, 석유와 가스 자원의 점진적 대체, 에너지 안보, 에너지 보존 및 CO₂ 방출 감소에 전략적으로 중요한 천연 가스 공급의 심각한 상황을 구제할 필요가 있다.

[0003] 바이오매스 가스화로부터 생성되는 천연 합성가스는 많은 양의 CO, H₂, CO₂ 등을 함유하고 있고, 낮은 발열량과 CO 유독성 때문에 도시 가스와 복합 사이클 발전소용 연료로서 직접 사용하기에 적합하지 않다. 천연 가스는 높은 발열량과 무독성때문에 도시 가스와 복합 사이클 발전소용 연료로서 사용에 적합하다. 촉매의 존재하에, CO 및 CO₂는 합성 대체 천연 가스(SNG)인 메탄으로 완전히 변환이 가능하다. 메탄화의 주요 반응은 다음과 같다.

[0004]
$$\text{CO} + 3\text{H}_2 \Rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}, \Delta H^\ominus = -206 \text{ kJ/mol}$$

[0005] 메탄화의 강한 발열 반응 특성에 근거하여, 메탄화 반응 루트는 주로 반응열 제어와 회수를 고려하여 설계된다. 반응열은 합성가스의 발열량의 대략 20%에 도달할 수 있기 때문에, 열의 효과적인 재활용은 모든 메탄화 기술에

있어서 매우 중요하다.

- [0006] 높은 발전 효율과 CO₂ 방출 감소라는 장점을 가진 새로운 청정 및 고효율 바이오매스 발전 기술로서 바이오매스 집적 가스화 복합 사이클 발전 기술은 그 중요성이 점점더 증가되고 있다.
- [0007] 이것은 바이오매스가 장거리 전송에 적합하지 않아서 바이오매스의 효과적이고 청정한 사용을 촉진할 수 없는 문제를 해결할 뿐만 아니라, 바이오매스의 포괄적 활용을 위한 강력한 수단인 현존하는 천연가스 파이프 라인을 저렴한 비용으로 사용하는 천연 가스의 수요와 공급 사이의 불합치를 효과적으로 해결할 수 있다.
- [0008] "석탄 가스화와 메탄화에 근거한 가스-스팀 복합 사이클 시스템 및 공정"이라는 명칭의 중국 특허 번호 CN101245262에서, 원료 물질은 낮은 발열량의 재생 불가능한 석탄으로부터 추출되고; 메탄화 반응은 황화 물리 브텐 촉매를 사용함으로써, 합성 가스 변환 효율이 낮고, 공정 능력이 현저하게 제한되어, 실제적 적용에 어려움이 있다. 그것은 복잡한 디자인, 복잡한 구조와 등은 반응의 높은 제조 비용때문에 대규모 적용이 더 어렵고, 기계적 확장이 어렵고, 촉매 등의 로딩과 언로딩이 어렵다. 뿐만 아니라, 210-280℃에서 등은 반응로에서 반응이 발생되기 때문에, 고품질의 스팀을 생성하여 반응열을 효과적으로 재활용하기 어렵다.
- [0009] "석탄 가스화와 메탄화에 근거한 전기-대체 천연 가스 생산을 위한 복합 시스템 및 방법"이라는 명칭의 중국 특허 번호 CN100582201에서, 원료 물질은 낮은 발열량의 재생 불가능한 석탄으로부터 추출되고; 메탄화 반응은 고온 반응로와 저온 반응로에서 수행된다. 이러한 방법은 촉매를 위한 가혹한 조건들, 생성 가스와 스팀 순환 시스템 사이의 낮은 열교환 효율, 메탄화 반응열의 낮은 회수율을 가진다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0010] 본 발명은, 순환 단열 고정층의 메탄화의 고온 및 고압에서 바이오매스의 가스화의 포괄적 활용에 근거한, 가스-스팀의 열병합을 위한 방법과 시스템을 제공한다. 한편, 방법은 다량의 과열 증기와 고효율의 대체 천연 가스를 생성할 수 있다.

과제의 해결 수단

- [0011] 본 발명의 일 측면에 따른 방법은 바이오매스의 가스화와 메탄화에 근거한 가스-스팀 열병합을 위한 방법으로서 다음 단계들을 포함한다.
- [0012] 1) 바이오매스 가스화 : 공기 분리 발전소로부터 생성된 수증기와 산소를 바이오매스와 혼합시키고, 결과적인 혼합물을 노즐을 통해 가스화기로 전송하여, 1,500-1800℃의 온도 및 1-3MPa의 압력에서 바이오매스를 가스화시켜 가스화된 원료 가스를 생성하고, 현열 회수로부터 나오는 5-6MPa의 압력을 가진 과열 스팀을 스팀 터빈으로 전송하는 단계;
- [0013] 2) 변환 및 정화 : 메탄화 반응을 위한 수요에 따라, 변환 반응을 사용하여 단계 1)로부터 생성된 가스화된 원료 가스의 수소/탄소 비율을 3:1로 조절하고, 탈황과 탈탄소를 위해 저온 메탄올을 사용하여 가스화된 원료 가스를 용리(eluting)시켜 정화된 합성가스를 얻는 단계;
- [0014] 3) 메탄화 : 직렬로 연결된 제1 일차 메탄화 반응기와 제2 일차 메탄화 반응기를 구비하는 일차 메탄화 유니트와 이차 메탄화 유니트를 구비하는 메탄화 유니트로 단계 2)의 정화된 합성가스를 도입하고; 제2 일차 메탄화 반응기로부터 나오는 공정 가스의 일부가 제1 일차 메탄화 반응기의 입구로 복귀시켜 신선한 공급 가스와 혼합시킨 후, 제1 일차 메탄화 반응기로 들어가게 함으로써, 제1 일차 메탄화 반응기의 입구에서 반응물의 농축이 감소되고 촉매층 온도가 공정 가스에 의해 제어되도록 하고; 직렬로 연결된 제1 이차 메탄화 반응기와 제2 이차 메탄화 반응기를 구비하는 이차 메탄화 유니트로 일차 메탄화 후의 합성가스를 도입하고, 소량의 미반응 CO와 대량의 CO₂를 CH₄로 변환시키고; 메탄화 유니트에서 생성된 중간 압력 과열 스팀을 스팀 터빈으로 전송하는 단계; 및
- [0015] 4) 메탄 농축 : 메탄의 몰 농도가 96%에 달하고, 합성 천연 가스의 발열량이 8,256 kcal/Nm³까지 도달하도록, 단계 3)으로부터 얻어진 수증기와 추적 질소를 함유하는 합성 천연 가스의 메탄을 압력 스윙 흡수를 통해 농축시키는 단계.

- [0016] 단계 1)에서 혼합물은 평행 유동 가스화를 위해 100-120 m/s의 속도로 노즐을 통해 공기유동층 가스화기로 도입된다.
- [0017] 단계 1)에서 가스화기의 측면 정상으로부터의 가스화된 원료 가스는 1,200-1,500℃의 온도를 가지도록 제어되고; 가스화된 원료 가스의 폐열은 폐열 보일러에 의해 리사이클되어 중간 압력 과열 스팀을 생성하고, 그 중 일부는 가스화 매체로서 산소와 혼합되고, 그 나머지는 스팀 터빈으로 보내지고; 열 회수 후, 가스화된 가스의 온도는 220-280℃로 떨어지고; 가스화된 가스는 분진 제거를 위해 2단 사이클론 분리기에 의해 정화되고 세정 타워에 의해 냉각되어, 가스화된 가스의 온도를 50-55℃까지 감소시키고, 분진 함량을 50 mg/m³까지 감소시키고, 가스화된 가스는 CO, H₂ 및 N₂를 포함하게 된다.
- [0018] 단계 3)에서 정화된 가스는 제1 공급 가스와 제2 공급 가스를 포함하는 2개의 동일한 기류들로 분리되고, 각각 제1 일차 메탄화 반응기와 제2 일차 메탄화 반응기로 들어가며; 제1 공급 가스는 먼저 공정 가스와 혼합된 후 메탄화 반응을 위해 제1 일차 메탄화 반응기의 촉매층으로 들어가고, 그 온도는 300-330℃로 제어되고; 혼합된 가스의 출구 온도는 600-630℃이고; 중간 압력 과열 스팀은 제1 폐열 보일러와 제1 스팀 과열기를 통해 생성되고; 제1 스팀 과열기로부터 나오는 공정 가스는 제2 공급 가스와 혼합된 후 300-330℃에서 메탄화 반응을 위해 제2 일차 메탄화 반응기로 들어가고; 제2 메탄화 반응기로부터 나오는 공정 가스의 출구 온도는 600-630℃이고; 제2 일차 메탄화 반응기로부터 나오는 공정 가스는 제2 폐열 보일러와 제2 스팀 과열기를 통과하여 중간 압력 과열 스팀을 생성하고; 제2 일차 메탄화 반응기로부터 나오는 공정 가스는 2개의 기류들로 분리되며: 하나의 기류는 30-40%를 차지하고, 리사이클 압축기를 통해 제1 일차 메탄화 반응기로 흘러가고; 다른 하나의 기류는 60-70%를 차지하여, 제1 이차 메탄화 반응기로 들어가며; 공정 가스는 270-290℃로 냉각되어 추가적인 메탄화 반응을 위해 제1 이차 메탄화 반응기로 들어가며; 제1 이차 메탄화 반응기의 혼합된 가스의 출구 온도는 440-460℃이고, 제2 이차 메탄화 반응기의 공급 가스의 입구 온도는 270-290℃이며; 메탄화 반응으로부터 생성되는 중간 압력 과열 스팀은 스팀 터빈으로 전송된다.
- [0019] 일차 메탄화 유니트의 제1/제2 폐열 보일러 및 제1/제2 스팀 과열기로부터 생성되는 중간 압력 과열 스팀의 압력은 4.5-5MPa이다.
- [0020] 단계 3)에서 메탄화 반응은 촉매로서 고-하중(high-load) 니켈을 사용하고, 반응 온도는 270-630℃이고, 압력은 1-3MPa이고, 반응 공식은 $\text{CO} + 3\text{H}_2 \Rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$, $\Delta H^\circ = -206 \text{ kJ/mol}$ 이다.
- [0021] 제2 일차 메탄화 반응기로부터 나오는 공정 가스가 제2 폐열 보일러와 제2 스팀 과열기를 통해 냉각된 후, 리사이클 압축기를 통해 제1 일차 메탄화 반응기로 흐르는 제1 기류는 60-70%에 달하고; 제1 이차 메탄화 반응기로 들어가는 제2 기류는 30-40%에 달한다.
- [0022] 바이오매스의 가스화 및 메탄화에 근거한 가스-스팀 열병합 시스템은, 가스화 유니트, 변환 유니트, 정화 유니트, 메탄화 유니트, 및 메탄 농축 유니트를 구비하고; 폐열 보일러는 가스화 유니트의 가스화기의 상부에 마련되고; 가스화기로부터 나오는 가스화된 원료 가스의 폐열은 폐열 보일러에 의해 리사이클되어 중간 압력 과열 스팀이 생성되고, 이것은 스팀 터빈으로 전송되며; 외부의 자동 온도 조절 고온 히터는 가스화기의 가스화된 가스의 출구부에 마련되어 가스화기 내부의 가스화 온도를 1,500-1,800℃로 유지하고; 가스화기로부터 나오는 가스화된 원료 가스의 온도는 1,200-1,500℃로 제어된다.
- [0023] 메탄화 유니트는 일차 메탄화 유니트와 이차 메탄화를 구비하고; 일차 메탄화 유니트는 직렬로 연결된 제1 일차 메탄화 반응기와 제2 일차 메탄화 반응기를 구비하고; 제2 일차 메탄화 반응기의 출구에는 2개의 바이패스들이 마련되고; 하나의 바이패스는 제1 일차 메탄화 반응기의 입구에 연결되어 그 안의 공정 가스가 신선한 공급 가스와 혼합된 후 제1 일차 메탄화 반응기로 들어가며; 다른 하나의 바이패스는 이차 메탄화 유니트에 연결되고; 이차 메탄화 유니트는 직렬로 연결된 제1 이차 메탄화 반응기와 제2 이차 메탄화 반응기를 구비하고; 제2 이차 메탄화 반응기는 메탄 농축 유니트에 연결된다.
- [0024] 제1 일차 메탄화 반응기의 출구에서 혼합된 가스의 반응열은 제1 폐열 보일러와 제1 스팀 과열기에 의해 리사이클되고, 제2 일차 메탄화 반응기의 출구에서 혼합된 가스의 반응열은 제2 폐열 보일러와 제2 스팀 과열기에 의해 리사이클되며; 그것으로부터 생성되는 중간 압력 과열 스팀은 스팀 터빈으로 전송된다.

- [0025] 본 발명의 실시예들은 다음과 같은 효과를 가진다.
- [0026] (1) 가스화기가 외부의 온도 조절 가능한 고온 열원을 사용함으로써, CO 및 H₂ 활성 성분을 현저하게 향상시키고, 바이오매스 가스화 효율을 개선할 수 있다.
- [0027] (2) 일반적으로 바이오매스 가스화는 대량의 타르를 발생시킬 수 있지만, 가스화 유니트의 고온은 타르 발생을 현저하게 감소시킬 수 있고, 탄소 변환을 향상시키고, 타르 제거 장치에 대한 투자를 절감할 수 있다.
- [0028] (3) 메탄화 반응은 100%의 CO 변환율, 99%의 H₂ 변환율을 동시에 달성하여, 다량의 부산물(중간 압력 과열 증기)을 생성하고, 전통적인 메탄화 반응의 리사이클 압축기의 전력 소모를 감소시킨다.
- [0029] (4) 본 발명의 실시예들의 가장 큰 장점은 바이오매스 에너지를 높은 발열량을 가진 청정한 천연 가스로 변환하여 편리하게 사용할 수 있을 뿐만 아니라, 고급 과열 스팀을 생성하는 방식으로 바이오매스의 가스화 및 메탄화를 통해 방출되는 다량의 열을 효과적으로 리사이클 할 수 있다는 것이다.

도면의 간단한 설명

- [0030] 도 1은 본 발명의 바람직한 예시적 실시예에 따른 바이오매스의 가스화 및 메탄화에 근거한 가스-증기 열병합 방법의 공정도이다.
- 도 2는 본 발명의 바람직한 예시적 실시예에 따른 가스화 유니트의 개략도이다.
- 도 3은 본 발명의 바람직한 예시적 실시예에 따른 메탄화 유니트의 개략도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0031] 본 발명은 발명의 보호 범위를 정의할 의도를 가지지 않은 도면들과 실시예들을 참고하여 더 상세히 설명된다.
- [0032] 도 1 내지 도 3을 참조한다.
- [0033] 단계 1) : 볏짚, 작물 줄기 및 다른 바이오매스가 건조, 분쇄 및 선별되었다. 2mm 이하의 직경 또는 최대 길이를 가진 바이오매스 원료 물질이 스크류 피더를 통해 고온 공기 유동층의 가스화기로 직접 전송되었다. 가스화기의 압력은 1-3MPa이었다. 외부의 자동 온도 조절 고온 히터는 바이오매스 가스화기의 가스화된 가스의 출구부에 제공되어 가스화기 내부의 가스화 온도를 1,500-1,800℃로 유지하여 가스화 밀도, 가스화된 가스 품질을 보장하였고 열 전달 공정을 강화하였다. 가스화 매체, 과열 증기 및 산소가 미리 혼합된 후 처리된 바이오매스와 완전히 혼합되었다. 혼합물은 특수 노즐을 사용하여 100-120 m/s의 가스화 속도로 병렬 유동의 방식으로 가스화기 속으로 주입되었다. 작은 입자 크기와 공기유동층의 강한 열전달을 때문에, 원료 물질은 퍼니스에 들어가는 즉시 퍼니스 온도로 가열되었다. 거의 동시에, 수분 증발, 휘발성 물질 분배, 타르 크래킹, 탄소 연소 및 가스화가 발생되었다. 알칼리-함유 금속 애쉬는 액체 슬래그로 변환된 후, 직접 배출되었다. 작은 바이오매스 입자들은 반응 구역에서 3초 이하로 유지되었고, 용융 전에 급속히 가스화되었고, 결합과 화합 등의 현상 없이 고속 가스 유동에 의해 각각 분리되었다. 가스화기의 측면 탭으로부터 나오는 가스화된 원료 가스는 1,200-1,500℃의 온도로 제어되었다. 가스화기의 상부에는 폐열 보일러가 마련되었다. 가스화기로부터 가스화된 원료 가스는 폐열 보일러 속으로 들어가서 폐열을 회수시키고 다량의 스팀을 생성하였다. 열 회수 후, 가스화된 가스 온도는 220-280℃로 강하되었다. 그 후 가스화기의 대부분의 분진과 수증기는 2단 사이클론 분리기와 세정 타워를 통해 정화 및 냉각되어, 분진 함량을 50 mg/m³로 감소시키고, 주로 CO, H₂, 및 N₂를 함유하는 가스화된 가스를 생성하였다.
- [0034] 단계 2) : 세정 및 분진 제거 후, 가스화된 원료 가스는 내황 변환 공정으로 들어갔고, 그 속의 H₂, CO 및 CO₂의 비율이 조절되어 3:1의 수소/탄소비가 되었고, 그 속의 유기 유황의 대부분이 무기 무황으로 변환되었다. 그 후, 가스가 정제되었고, 저온에서 메탄올로 세정되어, 메탄올은 공정 가스 및 메탄 생성 조건에서 얻어진 공정 가스 조성물의 메탄화 반응으로 나오는 불필요한 CO₂와 모든 황을 제거하는데 사용되었다. CO₂, H₂S 및 COS 풍부 메탄올은 감소된 압력과 질소 제거 등과 같은 환경에서 플래시 증발에 의해 리사이클 되었고, 그 안의 냉각 용량은 재-사용을 위해 회수되었다.
- [0035] 단계 3) : 조절된 수소/탄소 비에서 단계 2)의 정제된 합성가스는 대략 동일한 기류들로 분리될 수 있었으며, 각각 제1 일차 메탄화 반응기와 제2 일차 메탄화 반응기로 들어갔다. 제1 메탄화 반응기로 들어가는 공급 가스

는 먼저 리사이클 가스와 혼합되었다. 300-330℃에서 혼합된 가스는 단열 반응기의 촉매층으로 들어갔고, 거기서 발열성 메탄화 반응이 발생되었다. 고온 가스의 출구 온도는 대략 600-630℃였고, 고온 가스는 제1 폐열 보일러의 중간 압력 과열 스팀과 제1 과열기의 과열 중간 압력 과열 스팀을 생성하는데 사용되었다. 제1 과열기로부터 나온 공정 가스는 신선한 공급 가스의 다른 기류와 혼합되었다. 300-330℃에서 혼합된 가스는 추가적 메탄화 반응을 위해 제2 메탄화 반응기로 들어갔다.

[0036] 제2 일차 메탄화 반응기의 가스의 출구 온도는 대략 600-630℃였고, 제2 폐열 보일러의 스팀과 제2 과열기의 예열 리사이클을 생성하는데 사용되었다. 제2 폐열 보일러로부터 나온 고온 공정 가스는 2개의 기류들로 분리되었고, 하나의 기류는 30-40%에 달하였고, 리사이클 압축기를 통해 제1 일차 메탄화 반응기로 흘러들어 갔고, 다른 기류는 60-70%에 달하여 제1 이차 메탄화 반응기로 들어갔다.

[0037] 제2 이차 메탄화 반응기의 공급 가스의 입구 온도는 270-290℃였고, SNG 제품의 규격을 얻기 위해 제2 이차 메탄화 반응기에서 추가적 메탄화 반응이 발생되었다. 메탄화 반응으로부터 생성된 중간 압력 과열 스팀은 스팀 터빈으로 전송되었다.

[0038] 일차 메탄화 반응 단계의 리사이클 반응열을 사용하여 폐열 보일러와 스팀 과열기에 의해 생성된 중간 압력 과열 스팀의 압력은 4.5-5MPa이었다.

[0039] 메탄화는 촉매로서 고-하중 니켈을 이용하여 270-630℃의 반응 온도에서 1-3MPa의 압력하에서 수행되었고, 그 반응식은 $\text{CO} + 3\text{H}_2 \Rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$, $\Delta H^\circ = -206 \text{ kJ/mol}$ 이다.

[0040] 단계 4) 메탄 농축 : 원료 천연 가스의 압력 스윙 흡수(pressure swing absorption)을 통해 메탄이 농축된 후, 국내 표준을 따르는 대체 천연 가스가 얻어졌다. 일반적으로, 천연 가스는 국산 가스로서 도시 가스 파이프라인으로 들어가고, 전력 부족의 경우 가스 터빈으로 들어가서 전기를 생산할 수도 있다.

[0041] 도 1에 도시된 바와 같이, 바이오매스의 가스화 및 메탄화에 근거한 가스-스팀 열병합 방법 및 시스템은 가스화 유니트, 변환 유니트, 정화 유니트, 메탄화 유니트 및 메탄 농축 유니트를 구비한다.

[0042] 도 2에 도시된 바와 같이, 폐열 보일러는 가스화 유니트의 가스화기의 상부에 마련된다. 중간 압력 과열 스팀은 가스화기로부터 나오는 가스화된 원료 가스의 폐열의 리사이클링을 사용하는 폐열 보일러에 의해 생성되어, 스팀 터빈으로 운송되었다. 외부의 자동 온도 조절 고온 히터는 바이오매스 가스화기의 가스화된 가스의 출구부에 마련되어 가스화기 내부의 가스화 온도를 1,500-1,800℃로 유지하였다. 가스화기로부터 나오는 가스화된 원료 가스는 1,200-1,500℃의 온도로 제어되었다.

[0043] 도 3에 도시된 바와 같이, 메탄화 유니트는 일차 메탄화 유니트와 이차 메탄화 유니트를 구비한다. 일차 메탄화 유니트는 어느 하나의 단계에서 병렬로 연결된 2개의 반응기들로 구성된다. 제2 일차 메탄화 반응기의 출구에는 2개의 바이패스들이 마련되고, 하나의 바이패스는 제1 일차 메탄화 반응기의 입구에 연결되어, 그 안의 공정 가스는 신선한 공급 가스와 혼합된 후 제1 일차 메탄화 반응기로 들어가고; 다른 바이패스는 서로 병렬로 연결된 제1 이차 반응기와 제2 이차 반응기를 구비하는 제2 메탄화 반응기에 연결된다. 제2 이차 메탄화 반응기는 메탄 농축 유니트에 연결된다. 2단계의 일차 메탄화 후, 제1 일차 메탄화 반응기의 입구로 복귀하는 공정 가스의 일 부분은 신선한 공급 가스와 혼합된 후 일차 메탄화 반응기의 입구에서 반응물 농축을 감소시키기 위해 제1 일차 메탄화 반응기로 들어간다. 한편, 리사이클 공정 가스는 촉매층 온도를 제어하기 위해 활성 매체 가열을 위해 사용된다. 대부분의 메탄화 반응은 일차 메탄화 단계에서 완성된다. 이차 메탄화의 반응 온도는 일차 메탄화의 반응 온도보다 더 낮다. 이 단계는 병렬로 연결된 2개의 이차 메탄화 반응기들로 구성되고, 소량의 미반응 CO와 대부분의 CO₂를 CH₄로 변환한다. 메탄화 단계로부터 나오는 제품 가스는 메탄 농축 공정으로 전송된다.

[0044] 제1 일차 메탄화 반응기의 출구에서 혼합된 가스의 반응열은 제1 폐열 보일러와 스팀 과열기에 의해 리사이클되고, 제2 일차 메탄화 반응기의 출구에서 혼합된 가스의 반응열은 제2 폐열 보일러와 스팀 과열기에 의해 리사이클 된다. 이것으로부터 생성된 중간 압력 과열 스팀은 스팀 터빈으로 전송된다.

[0045] Example 1

[0046] 1,000톤/일 원료 물질 바이오매스를 가진 기본 로드하에서 총 시스템 성능의 계산

[0047] 건조 벧짚이 Example 1의 가스화 바이오매스로서 사용되었다. 그 성분과 발열량은 표 1에 도시되어 있다.

표 1

바이오매스의 성분과 발열량

항목	합량	단위	비율
발열량	Qar, 순수	MJ/kg	11.346
요소	탄소 Car	%	37.162
	수소 Har	%	2.748
	산소 Oar	%	35.136
	질소 Nar	%	0.9058
	황 Sar	%	0.029

[0049] Example 1에서, 바이오매스 1,000톤/일, 및 93 vol.%의 산소를 포함하는 가스화 매체가 가스화를 위해 사용되었다.

표 3

재료 밸런스 및 가스 제품의 성능 인자

	Example 1			
	가스화된 가스	변환 가스	합성 가스	가스 제품
유동율 Nm ³ /h	43960	53320	29300	7350
비율 vol. %				
CO	43.41%	12.03%	20.36%	0.01
H ₂	16.42%	37.30%	67.53%	0.30
N ₂	5.77%	4.76%	8.04%	1.17
CO ₂	21.19%	41.23%	1.88%	1.13
CH ₄	1.92%	1.59%	2.16%	96.13
H ₂ O	9.29%	1.45%	0.03%	1.26
C ₂ -C ₄	1.92%	1.59%	0.00%	1.00
합성가스의 발열량 kcal/m ³			2579	8227
합성가스 수율 m ³ /d				176400
바이오매스로부터 합성가스의 화학적 합성 효율(SNG의 화학적 에너지/바이오매스의 바이오매스 화학적 에너지)				47%
메탄화로부터의 스팀 450℃, 4.7 MPa (t/h)				21.45

[0051] Example 2

[0052] 바이오매스 1,000톤/일, 및 98 vol.%의 산소를 함유하는 가스화 매체가 가스화를 위해 사용되었음.

표 2

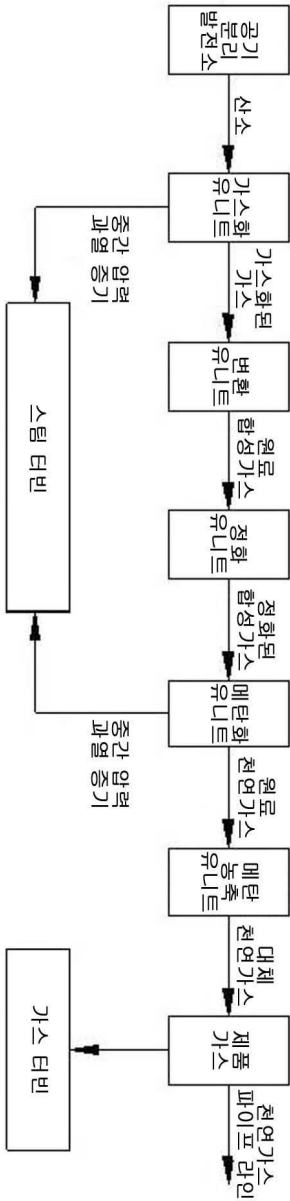
재료 밸런스 및 가스 제품의 성능 인자

	Example 2			
	가스화된 가스	변환 가스	합성 가스	가스 제품
유동율 Nm ³ /h	51140	64640	39670	10190
비율 vol. %				
CO	52.10%	14.16%	21.91%	0.01%
H ₂	22.81%	44.81%	72.66%	0.20
N ₂	2.02%	1.60%	2.48%	2.00%
CO ₂	12.55%	36.70%	1.79%	0.28%

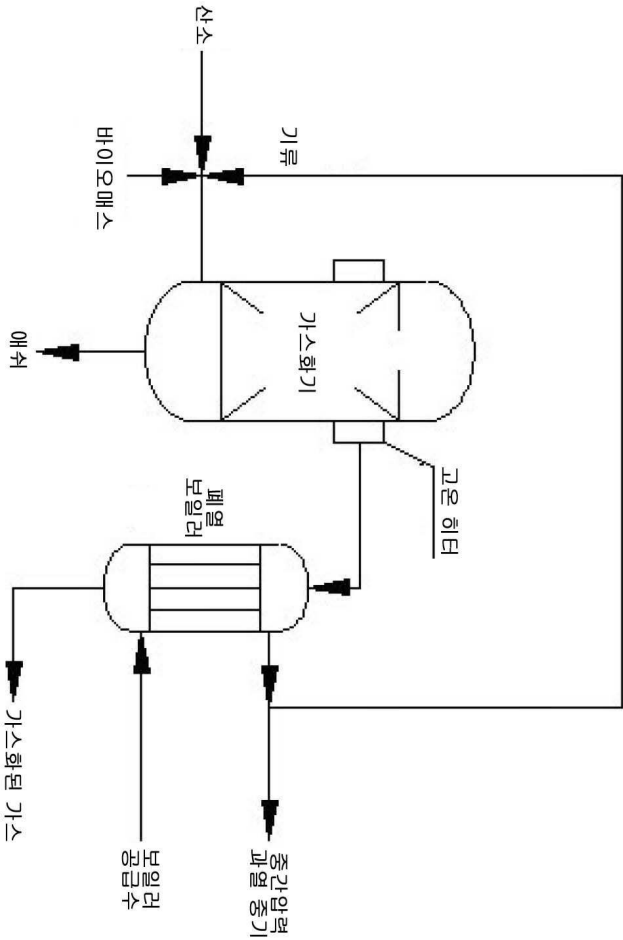
CH ₄	1.17%	0.92%	1.13%	96.47%
H ₂ O	9.27%	1.45%	0.02%	1.03%
C ₂ -C ₄	0.02%	0.01%	0.00%	0.00%
합성가스의 발열량 kcal/m ³			8256	8227
합성가스 수율 m ³ /d			244560	
바이오매스로부터 합성가스의 화학적 합성 효율(SNG의 화학적 에너지/바이오매스의 바이오매스 화학적 에너지)			64%	
메탄화로부터의 스팀 450℃, 4.7 MPa (t/h)			30.90	

도면

도면1



도면2



도면3

