(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。Int. Cl.
C01B 3/02 (2006.01)
C01B 31/20 (2006.01)

(45) 공고일자 2007년03월12일
(11) 등록번호 10-0694367
(24) 등록일자 2007년03월06일

(21) 출원번호 10-2002-0044953
(22) 출원일자 2002년07월30일
심사청구일자 2005년07월29일

(65) 공개번호 10-2003-0011693
(43) 공개일자 2003년02월11일

(30) 우선권주장 09/917,801 2001년07월31일 미국(US)

(73) 특허권자 제너럴 일렉트릭 캄파니
미합중국 뉴욕, 쉐넥테디, 원 리버 로우드

(72) 발명자 라이언리처드케이
미국뉴저지주08867피츠피드핀로드20

(74) 대리인 김창세

심사관 : 김범수

전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 석탄을 연료 전지 품질의 수소 및 즉시 격리가능한이산화탄소로 전환시키는 방법

(57) 요약

본 발명은 석탄 입자 또는 "석탄괴(coal char)"가 공급되고 고온 증기로 유동화되는 제 1 반응기 및 고온 증기로 유동화되는 제 2 반응기 등 2개의 유동상 반응기 및 압축 공기에 의해 유동화되는 제 3 이송 라인 반응기를 조합하여 사용함을 특징으로 하는, 가스 터빈에 동력을 공급하기 위하여, 석탄을 연소시켜, "즉시 격리가능한" 이산화탄소 및 산소가 고갈된 공기 스트림과 함께 연료 전지에 사용하기 위한 실질적으로 순수한 수소를 제조하는 방법에 관한 것이다. 이들 3개의 반응기 사이에서 순환하는 고형분은 칼슘 화합물(CaO, $CaCO_3$ 및 이들의 혼합물로서 존재함) 및 철 화합물(FeO, Fe_2O_3 및 이들의 혼합물로서 존재함)을 함유하는 물질의 혼합물을 포함한다. CO_2 수용체 방법에 의하여, CaO의 존재하에 증기에 의해 석탄을 기화시켜 $CaCO_3$ 및 연료 전지에 사용하기 위한 비교적 순수한 수소를 제조한다. 제 1 반응기에 공급된 석탄괴의 일부만이 기화되어 수소를 생성시키기 때문에, 나머지는 연소되어 $CaCO_3$를 다시 CaO로 재생시키는데 필요한 열에너지를 공급할 수 있다. 중간상 유동상 반응기의 탄소는 제 3 반응기의 Fe_2O_3와 반응하고, 중간 유동상 반응기의 온도는 $CaCO_3$를 다시 분해시켜 CaO로 만들기에 충분할 정도로 높다.

대표도

도 1

특허청구의 범위

청구항 1.

석탄(22) 및 이 석탄(22)의 일부를 산화시키고 수소 기체와 이산화탄소를 생성시키는 고온 증기를 제 1 유동상 반응기(10)에 충전시키는 단계,

석탄(22); CaO, $CaCO_3$ 및 이들의 혼합물로서 존재하는 칼슘 화합물; 및 FeO, Fe_2O_3 및 이들의 혼합물로서 존재하는 철 화합물을 함유하는 고형분의 혼합물을 제 1 반응기(10), 제 2 반응기(12) 및 제 3 반응기(14) 사이에서 순환시키는 단계,

제 1 반응기(10)에 존재하는 CaO를 이산화탄소와 반응시켜 $CaCO_3$를 형성하는 단계,

제 2 반응기(12)의 $CaCO_3$를 반응시켜 CaO를 재생시키는 한편, 석탄(22), 석탄(22)괴(coal char) 또는 둘 모두를 Fe_2O_3와 반응시켜 FeO와 이산화탄소를 생성시키는 단계,

제 3 반응기(14)에 존재하는 FeO를 산화시켜 Fe_2O_3를 재생시키고 산소가 고갈된 승온의 공기를 생성시키는 단계, 및

수소, 이산화탄소 및 산소가 고갈된 공기를 제 1 반응기(10), 제 2 반응기(12) 및 제 3 반응기(14)로부터 별도의 스트림(26, 28, 30)으로서 회수하는 단계

를 포함하는, 비혼합 연소를 이용하여 상기 석탄(22)을 연료 전지 품질의 수소 및 즉시 격리가능한 이산화탄소로 전환시키는 방법.

청구항 2.

제 1 항에 있어서,

고온 증기를 사용하여 제 2 반응기(12)중의 고형분을 유동화시키고, 압축 공기를 사용하여 제 3 반응기(14)중의 고형분을 유동화시키는 방법.

청구항 3.

제 1 항에 있어서,

제 1 반응기(10)의 온도가 650℃ 내지 850℃인 방법.

청구항 4.

제 1 항에 있어서,

제 2 반응기(12)의 온도가 1000℃ 내지 1100℃인 방법.

청구항 5.

제 1 항에 있어서,

제 3 반응기(14)의 온도가 1400℃ 내지 1600℃인 방법.

청구항 6.

제 1 항에 있어서,

전체 반응기 시스템의 압력이 2 내지 20기압인 방법.

청구항 7.

제 1 항에 있어서,

유동상 사이에서 순환하는 고형분중의 칼슘 원자($CaO/CaCO_3$로서 존재함) 대 철(FeO/Fe_2O_3로서 존재함)의 몰비가 1.5 내지 2인 방법.

청구항 8.

제 1 항에 있어서,

제 2 반응기(12)와 제 3 반응기(14) 사이에서 순환하는 고형분의 속도가, 제 3 반응기(14)로 들어가는 FeO 대 제 3 반응기(14)로 들어가는 공기중의 산소의 비가 FeO 4몰 대 O_2 1몰보다 크고 FeO 5몰 대 산소 1몰보다 작도록 하는 방법.

청구항 9.

제 1 항에 있어서,

고온 증기의 압력이 7기압인 방법.

청구항 10.

제 1 반응기(10), 제 2 반응기(12) 및 제 3 반응기(14) 사이에서 순환하는 유동화된 고형분의 혼합물을 함유하는 상기 3개의 반응기(10, 12, 14)로 이루어지되, 순환되는 고형분이 석탄(22); CaO, $CaCO_3$ 및 이들의 혼합물로서 존재하는 칼슘 화합물; 및 FeO, Fe_2O_3 및 이들의 혼합물로서 존재하는 철 화합물을 함유하는,

석탄(22)의 비혼합 연소를 수행하여 수소 기체, 즉시 격리가능한 이산화탄소 기체 및 산소가 고갈된 공기의 별도 스트림(26, 28, 30)을 생성시키기 위한 장치.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 석탄, 공기 및 고온 증기를 3가지 별도의 기체 스트림, 즉 실질적으로 순수한 습윤 수소로 이루어진 제 1 스트림, "즉시 격리가능한" 이산화탄소(즉, 비교적 순수하고 승압 상태이어서 폐기시키기가 덜 어려운 CO_2)를 함유하는 제 2 스트림, 및 산소가 고갈된 공기로 이루어진 제 3 스트림으로 전환시키는 방법 및 장치에 관한 것이다.

더욱 구체적으로는, 본 발명은 석탄, 칼슘 화합물 및 철 화합물의 혼합물을 고온 증기 또는 압축 공기가 충전된 다수개의 반응기 사이에서 순환시켜, 조절된 기화 반응의 생성물로서 연료 전지에 사용하기 위한 본질적으로 순수한 수소를 생성시키는 방법에 관한 것이다. 본 발명에 따른 방법에 의해, 잔류량의 이산화황을 갖는 분리가능하고 실질적으로 순수한 이산화탄소 페스트림, 및 예컨대 하류의 전력 생산 부속시스템에 사용될 수 있는 고온 열을 갖는 산소가 고갈된 공기 스트림이 생성된다. 본 발명의 산화/환원 반응은 종래의 화석 연료 혼합 연소 시스템보다 열역학적으로 훨씬 더 효율적이며, 가스 터빈 엔진에 사용하기 위한 열 및 연소 기체를 생성시키기 위해 석탄 또는 다른 화석 연료 또는 생물자원 연료를 사용하는 종래 기술의 방법에 비해 환경 면에서 상당한 이점을 제공한다.

21세기 동안, 미국은 전력을 생산하는데 사용되는 가스 터빈 엔진의 주 연료 공급원으로서 천연 가스, 오일 및 석유 증류물 같은 화석 연료에 계속해서 크게 의존할 것이다. 최근, 연료 전지에 실질적으로 순수한 수소를 사용하면 다른 통상적인 화석 연료/공기 연소 기법과 비교하여 더욱 효율적이고 본질적으로 오염이 생기지 않음을 발견하였다. 수소 연료 전지는 청정-연소 연료 공급원으로서 많은 국가의 에너지 요구에 대한 이상적인 해결책이 될 것이다. 그러나, 석탄 같은 용이하게 입수가능하고 저렴한 에너지 자원으로부터 다량의 순수한 수소를 생성시킬 수 있는, 열역학적으로 효율적이고 경제적인 방법이 요구되고 있다.

종래 기술에는 증기를 발생시키기 위한 열을 생성시키는 동시에 유리 수소를 생성시키기 위해 석탄을 산화(연소)시키는 다양한 시스템이 존재한다. 이들 시스템은 모두 연소 석탄으로부터 산화된 탄소 및 황 화합물을 대기중으로 방출시킬 수 있기 때문에 심각한 환경문제를 일으킨다. 또한, 종래 기술의 수소 생성 방법은 화석 연료/공기 연소의 다른 생성물로부터 수소를 회수 및 단리하는데 따른 내재된 비효율성으로 인해 설비에 많은 비용이 든다.

또한, 석탄-연소 시스템에서 발생되는 이산화탄소가 대기의 온실효과 및 심각한 지구 온난화에 기여한다는 것도 잘 알려져 있다. 석탄 연소에 의해 야기되는 다른 유형의 공기 오염으로는 분말화된 석탄 연소로부터 발생되는 미세한 재 입자 같은 미립자 배출, 및 바람직하지 못한 질소의 산화물(주로 NO 및 NO_2)의 방출을 들 수 있다.

따라서, 전력 생산에 사용하기 위한 비교적 순수한 유리 수소를, 대기를 오염시키지 않으면서 경제적이고도 열역학적으로 효율적인 방식으로 제조해야 할 필요성이 있다. 산화된 오염물을 대기중으로 방출시키지 않으면서 단리 및 폐기시킴으로써, 석탄 연소동안 생성된 임의의 이산화탄소 및 이산화황의 배출 특성 및 정도를 조절할 필요성도 존재한다. 이상적으로는, 연소에 따른 부생물, 특히 CO_2를 승압에서 비교적 순수한 상태로 용이하고도 경제적으로 회수하는(즉, CO_2를 "즉시 격리가능하게" 만드는) 방식으로, 석탄 및 다른 화석 연료를 사용하여 열을 발생시킬 수 있다.

과거에는, 액체 CO_2를 심해 속으로 펌핑시키는 것과 같은 다수의 상이한 CO_2 폐기 방법이 제안되었다. 그러나, CO_2 폐기와 관련하여 되풀이되는 문제점은 페스트림 자체의 순도에 관한 것이다. 대부분의 폐기 방법은 액체 CO_2를 포함하므로 CO_2가 "즉시 격리가능"하기 위해서는, 일반적으로 알려져 있듯이 가압하에 액화되지 않는 불순물 또는 다른 기체를 소량 이상 함유할 수 없다.

공기 오염 문제에 덧붙여, 석탄을 연소시켜 가스 터빈 엔진을 구동시키는 데에는, 주 열 공급원으로서 석탄의 혼합 (공기) 연소에 의존하는 모든 시스템에 내재하는 열역학적 효율 면에서의 동일한 한계를 나타내는 문제점이 있다. 가스 터빈은 전력을 생산하는데 이용가능한 가장 저렴한 설비 비용의 시스템인 것으로 생각된다. 그러나, 가스 터빈의 열역학적 효율은 다른 시스템보다 현저히 낮다. 터빈 유입구 온도가 증가함에 따라 효율이 증가하지만, 석탄 연소에 의해 생성되는 고온 기체는 터빈 블레이드에 대해 침식성일 수 있는 플라이 애쉬(fly ash)를 함유한다. 보다 고온의 배출 증기 또한 석탄 연소의 산성 부생물(예컨대 이산화황 및 HCl) 때문에 부식성일 수 있다. 결과적으로, 석탄 연소시 허용될 수 있는 최대 터빈 유입구 온도는 오일 또는 천연 가스 같은 "청정" 연료에 대한 것보다 상당히 더 낮다.

수년간에 걸쳐, 가스 터빈의 금속학적 개선으로 인해 석탄-연소 시스템에 대해 허용될 수 있는 유입구 온도가 증가되었다. 자명하게도, 동일한 기술적 진보로 인해 천연 가스 같은 보다 청정한 연료에 대한 유입구 온도도 증가되었다. 따라서, 가스 터빈의 금속학적 개선과 무관하게 청정 연료와 비교한 석탄의 단점은 여전히 존재하며, 이로 인해 석탄은 저렴한 가격에도

불구하고 바람직한 가스 터빈 연료로 인식되지 못하고 있다. 침식성 또는 부식성이 아닌 비교적 "청정한" 고온 기체를 다량 생성시키는 방식으로 석탄을 연소시키는 방법이 개발된다면, 석탄이 전력 생산에 사용하기 위한 훨씬 더 경제적으로 존립 가능한 연료 공급원이 될 것이라는 것이 가스 터빈 산업에서 오랫동안 인식되어 온 사실이다.

가스 터빈에 동력을 공급하는데 석탄을 사용하는 문제점에 대해 제안된 한가지 해결책은, 석탄과 증기를 고온 반응 용기에 공급하고 반응시켜 H_2, CO 및 CO_2의 혼합물을 생성시키는, "기화"로 알려진 방법이다. 기화 반응은 흡열반응이므로, 일정한 방식으로 열을 공급해야 한다. 따라서, 대부분의 기화 디자인에서는, 공기를 고온 증기와 혼합하여 석탄의 일부를 연소시키면서 나머지를 증기와 반응시켜 H_2, CO 및 CO_2가 생성되게 한다. 다른 설계에서는, 연소를 통해 연료 고형분의 일부를 가열한 다음, 석탄 및 증기와 혼합하여 기화 반응을 일으키는데 필요한 열을 공급한다.

커런(G. P. Curran), 핑크(C. E. Fink) 및 고린(E. Gorin)의 문헌[FUEL GASIFICATION, ACS Advances in Chemistry series의 제10장, 69, 1967]에는, CO_2 수용체(석회석 또는 돌로마이트)를 한 쌍의 유동상(하나는 증기로 유동화되고, 다른 하나는 공기로 유동화됨) 사이에서 순환시키는 석탄 기화 방법이 기재되어 있다. 증기-유동상의 온도는 $CaO + CO_2 = CaCO_3$ 반응이 석탄을 기화시켜 본질적으로 순수한 수소를 생성시키기에 충분히 낮은 온도로 유지된다. 그러나, 상기 증기 유동화된 반응기에서는 석탄중의 일부 탄소만이 기화된다. 나머지는 공기 유동상으로 이동하여, 거기에서 산화되어("연소되어") 열을 발생시키고 $CaCO_3$를 다시 분해시켜 CaO로 만든다. 널리 공지된 물 기체 시프트 반응을 통해 CO는 CO_2와 평형상태에 있으므로, CO_2를 제거하여 CO를 제거한다. 기본적인 기화 방법은 비교적 순수한 수소를 생성시키는 이점을 갖지만, CO_2가 공기 및 석탄 연소의 다른 산화된 부생물(예: 이산화황)과 함께 대기로 바로 방출되는 단점을 갖는다.

미국 특허 제 5,339,754 호, 제 5,509,362 호 및 제 5,827,496 호(본원에 참고로 인용됨)에는 산화된 상태일 때 용이하게 환원될 수 있고 환원된 상태일 때 용이하게 산화될 수 있는 촉매를 사용하여 연료를 연소시키는 방법이 개시되어 있다. 연료와 공기는 교대로 촉매와 접촉한다. 연료는 촉매를 환원시키고, 산화되어 CO_2 및 수증기가 된다. 그 후, 공기가 촉매를 산화시키고, 산소 고갈 상태로 된다. 따라서, 연소 과정 전 또는 연소 과정 도중 연료와 공기를 혼합할 필요 없이, 연소가 진행된다. CO_2, 수증기 및 산소가 고갈된 공기가 연소 과정에서 나올 때 이들을 상이한 방향으로 유도하는 수단이 제공되는 경우, 혼합을 완전히 방지할 수 있다. 이 연소 방법은 "비혼합 연소"로 불리워진다.

비혼합 연소에 의해 생성되는 연소 기체의 총 부피는 통상적인 연소에서 생성되는 것에 필적하지만, 한가지 중요한 차이점이 있다. CO_2와 수증기를 합한 부피가 전체의 작은 부분일 뿐이라는 것이다. 당해 분야의 숙련자가 인식하고 있는 바와 같이, 세척을 통해 연소 유출물로부터 산성 기체를 제거하는 비용은 세척할 기체의 부피에 따라 증가한다. 따라서, 산성 기체가 CO_2 + 수증기의 형태로 연소 과정을 나오도록 비혼합 연소가 이루어질 수 있다면, 세척할 기체의 부피가 상당히 감소되어 그에 상응하는 정도로 수행 비용이 절감될 수 있을 것이다. 아래 자세히 기재한 바와 같이, 산성 기체가 CO_2 + 수증기의 형태로 연소기를 나오도록 하는 방식으로 비혼합 연소를 수행하는 데에는 적절한 촉매의 선택, 및 초기 연소 반응과 후속 분해 반응에 걸친 긴밀한 조절이 필요하다.

상기 미국 특허 제 5,509,362 호의 주제는 1998년 10월 26일부터 27일까지 열린 연소 학회의 서부 지역 회의에 제출된 논문(논문 번호 98F-36)에서 상세하게 논의되어 있다. 이 논문에서는 가스 터빈에 동력을 공급하기 위해 석탄을 이용하는 가설적 방법을 개시하고 있으며, 분말화된 화학적으로 순수한 산화철(즉, FeO/Fe_2O_3)의 대기압 유동상을 이용한 일련의 예비 실험에 대해 보고하고 있다. 상을 유동화시키는데 사용되는 기체는 공기로부터 5% SO_2 + 95% N_2로 변환되었다가 다시 반대로 변환될 수 있다. 이 실험은 두가지 기본적인 공정 단계를 포함하였다. 제 1 단계에서는, Fe_2O_3로 완전히 산화된 상을 857℃에서 5% SO_2 + 95% N_2로 유동화시켰다. 이어, 소량의 석탄을 이 상에 도입하고 상에서 나오는 기체를 연속적으로 분석하였다. 제 2 단계에서는, 유동화 기체를 공기로 변환시키고 상으로부터 나오는 기체를 연속적으로 분석하였다.

연소 학회 논문에서는 또한 석탄을 사용하여 가스 터빈에 동력을 공급하는 방법에 대한 개념적인 디자인을 제안한다. 이 논문의 도 4에 도시되어 있는 바와 같이, 증기로 유동화된 제 1 유체 상과 가스 터빈의 압축기 부분으로부터의 압축 공기로 유동화된 제 2 상 사이에서 순환하는 유동화된 분말로서 FeO/Fe_2O_3 촉매를 사용한다. 이 상 내에서, FeO가 산화되어

Fe_2O_3로 되는데, 이 반응은 강한 발열 반응으로 공기를 가열하면서 압축 공기의 산소를 고갈시킨다. 이어, 가열된 압축 공기(산소가 고갈된 상태)를 이용하여 가스 터빈의 팽창기 부분을 구동시킬 수 있다. 연소 학회 논문은 주 연료 공급원으로서 분말화된 석탄을 사용하고자 한 것이다(도 4 참조).

이처럼, 상기 종래 기술은 석탄을 산화시켜 즉시 격리가능한 CO_2로 만드는 목적을 달성하기 위한 수단 및 석탄을 기화시켜 비교적 순수한 수소를 생성시키는 목적을 달성하기 위한 수단에 대해 별도로 교시하고 있다. 그러나, 상기 종래 기술은 동일한 방법으로 이들 목적을 모두 달성하는 수단을 교시, 도시 또는 제안하고 있지 못하다. 비혼합 연소를 이용하여 석탄을 연소(산화)시켜 즉시 격리가능한 CO_2와 비교적 순수한 수소를 생성시키는 동시에, 가스 터빈 엔진을 통한 팽창에 의해 전력을 생산하는데 사용하기 위한 고온 기체 스트림을 생성시키는 개선된 방법이 명확하게 요구되고 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

따라서, 본 발명의 목적은 석탄을 연소시켜 연료 전지용 수소, 가스 터빈에 동력을 공급하기 위한 산소가 고갈된 공기 및 즉시 격리가능한 CO_2를 생성시키는 신규한 방법을 제공하는 것이다. 본 방법은, 관련된 모든 화학 반응이 열역학적으로 선호되어 용이하게 발생하는 조건에서, 이 방법이 실제 산업에서의 용도에 부합하는 열 평형을 나타내도록 하는 방식으로 수행된다.

발명의 구성

첨부한 도면을 참조하여 기술하면, 본 발명은

석탄(22) 및 이 석탄(22)의 일부를 산화시키고 실질적으로 순수한 수소 기체와 이산화탄소를 생성시키는 고온 증기를 제 1 유동상 반응기(10)에 충전시키는 단계,

석탄(22); CaO, $CaCO_3$ 및 이들의 혼합물로서 존재하는 칼슘 화합물; 및 FeO, Fe_2O_3 및 이들의 혼합물로서 존재하는 철 화합물을 함유하는 고형분의 혼합물을 제 1 반응기(10), 제 2 반응기(12) 및 제 3 반응기(14) 사이에서 순환시키는 단계,

제 1 반응기(10)에 존재하는 CaO를 이산화탄소와 반응시켜 $CaCO_3$를 형성하는 단계,

제 2 반응기(12)의 $CaCO_3$를 반응시켜 CaO를 재생시키는 한편, 석탄(22) 및/또는 석탄(22)괴(coal char)를 Fe_2O_3와 반응시켜 FeO와 이산화탄소를 생성시키는 단계,

제 3 반응기(14)에 존재하는 FeO를 산화시켜 Fe_2O_3를 재생시키고 산소가 고갈된 승온의 공기를 생성시키는 단계, 및

실질적으로 순수한 수소, 이산화탄소 및 산소가 고갈된 공기를 상기 제 1 반응기(10), 제 2 반응기(12) 및 제 3 반응기(14)로부터 별도의 스트림(26, 28, 30)으로서 회수하는 단계

를 포함하는, 비혼합 연소를 이용하여 상기 석탄(22)을 연료 전지 품질의 수소 및 즉시 격리가능한 이산화탄소로 전환시키는 방법을 제공한다.

또한, 본 발명은

제 1 반응기(10), 제 2 반응기(12) 및 제 3 반응기(14) 사이에서 순환하는 유동화된 고형분의 혼합물을 함유하는 상기 3개의 반응기(10, 12, 14)로 이루어지되, 상기 순환하는 고형분이 석탄(22); CaO, $CaCO_3$ 및 이들의 혼합물로서 존재하는 칼슘 화합물; 및 FeO, Fe_2O_3 및 이들의 혼합물로서 존재하는 철 화합물을 함유하는,

석탄(22)의 비혼합 연소를 수행하여 실질적으로 순수한 수소 기체, 즉시 격리가능한 이산화탄소 기체 및 산소가 고갈된 공기의 별도 스트림(26, 28, 30)을 생성시키기 위한 장치를 제공한다.

전술한 바와 같은 본 발명에 따른 방법에 있어서 바람직하게는 고온 증기를 사용하여 제 2 반응기(12)중의 고형분을 유동화시키고, 압축 공기를 사용하여 제 3 반응기(14)중의 고형분을 유동화시킨다.

본 발명에 따른 방법에 있어서 바람직하게는 제 1 반응기(10)의 온도는 650℃ 내지 850℃이고, 제 2 반응기(12)의 온도는 1000℃ 내지 1100℃이고, 제 3 반응기(14)의 온도는 1400℃ 내지 1600℃이다.

본 발명에 따른 방법에 있어서 바람직하게는 전체 반응기 시스템의 압력은 2 내지 20기압이다.

본 발명에 따른 방법에 있어서 바람직하게는 유동상 사이에서 순환하는 고형분중의 칼슘 원자($CaO/CaCO_3$로서 존재함) 대 철(FeO/Fe_2O_3로서 존재함)의 몰비는 1.5 내지 2이다.

본 발명에 따른 방법에 있어서 바람직하게는 제 2 반응기(12)와 제 3 반응기(14) 사이에서 순환하는 고형분의 속도는, 제 3 반응기(14)로 들어가는 FeO 대 제 3 반응기(14)로 들어가는 공기중의 산소의 비가 FeO 4몰 대 O_2 1몰보다 크고 FeO 5몰 대 산소 1몰보다 작도록 한다.

본 발명에 따른 방법에 있어서 바람직하게는 고온 증기의 압력은 약 7기압이다.

본 발명에 따른 방법에 있어서 바람직하게는 산소가 고갈된 승온의 공기를 사용하여, 후속 가스 터빈 엔진을 통해 가열된 공기를 팽창시킴으로써 전기를 발생시킨다.

전술한 바와 같은 본 발명에 따른 장치에 있어서 바람직하게는 고온 증기 및 압축 공기를 사용하여, 제 1 반응기(10), 제 2 반응기(12) 및 제 3 반응기(14)에서 순환하는 칼슘 및 철 함유 고형분을 유동화시키고, 석탄(22)을 비혼합 연소시켜 비교적 순수한 이산화탄소, 산소가 고갈된 공기 및 순수한 수소의 별도 스트림(26, 28, 30)을 생성시킨다.

본 발명에 따른 장치에 있어서 바람직하게는 제 1 반응기(10)가 석탄(22) 및 증기 유입물을 수용하여 습윤 수소 기체의 유출 기상 스트림(26)을 생성시키며, 제 2 반응기(12)가 습윤 CO_2의 유출 스트림(28)을 생성시키며, 상기 제 3 반응기(14)가 공기의 유입 스트림을 수용하여 산소가 고갈된 공기의 유출 스트림(30)을 생성시킨다.

본 발명에 따른 장치에 있어서 바람직하게는 고온 증기를 사용하여 제 2 반응기(12)에서 순환하는 고형분을 유동화시키고, 미반응 석탄(22)의 일부를 연소시킴으로써 발생된 열 및 상기 고온 증기로부터의 열로 $CaCO_3$를 다시 CaO로 분해시킨다.

본 발명에 따른 장치에 있어서 바람직하게는 압축 공기를 사용하여 제 3 반응기(14)에서 순환하는 고형분을 유동화시키고, FeO를 Fe_2O_3로 산화시켜 추가의 열을 발생시킨다.

본 발명에 따른 장치에 있어서 바람직하게는 추가의 열을 사용하여 가스 터빈 엔진을 가로질러 팽창시킴으로써 전기를 발생시킨다.

본 발명에 따른 장치에 있어서 바람직하게는 제 1 반응기(10)의 온도는 650℃ 내지 850℃이고, 제 2 반응기(12)의 온도가 1000℃ 내지 1100℃이고, 제 3 반응기(14)의 온도가 1400℃ 내지 1600℃이다.

본 발명에 따른 장치에 있어서 바람직하게는 반응기 시스템의 압력은 2 내지 20기압이다.

이하, 바람직한 실시태양을 참조하여 본 발명을 더욱 상세히 설명한다.

본 발명의 바람직한 실시태양에서는, 2개의 폭기 유동상 반응기 및 이송 라인 반응기를 조합하여 사용한다. 제 1 유동상 반응기(본원에서는 "석탄 기화 반응기"로 칭함; 표 1 참조)는 800℃에서 작동되고, 석탄 입자 또는 "석탄괴"가 공급되며, 고온 증기, 예컨대 약 7기압의 과열된 증기로 유동화된다. 제 2 유동상 반응기("$CaCO_3$ 분해 반응기"로 칭함) 또한 증기로 유동화되고 약 1040℃ 및 7기압에서 작동된다. 제 3 "FeO 산화 반응기"에서는 약 7기압의 압축 공기를 이용하고, 약 1525℃의 작동온도에 이른다. 이들 3개의 반응기 사이에서 순환하는 고형분은 칼슘 화합물(CaO, $CaCO_3$ 및 이들의 혼합물로서 존재함) 및 철 화합물(FeO, Fe_2O_3 및 이들의 혼합물로서 존재함)을 함유하는 물질의 혼합물을 포함한다.

제 1 유동상 반응기에서는, 전술한 CO_2 수용체 방법에 의해, CaO의 존재하에 증기에 의해 석탄이 기화되어 $CaCO_3$ 및 비교적 순수한 수소(예를 들어 연료 전지에 사용함)를 생성시킨다. 그러나, 이 기화 반응기에서는 공급된 석탄괴중 일부만이 기화되어 수소를 생성시킨다. 나머지 석탄괴는 연소되어 $CaCO_3$를 다시 CaO로 재생시키는데 필요한 열 에너지를 공급한다. 고형분은 기화 반응기와 중간 유동상 반응기 사이에서 순환되며, 중간 유동상 반응기에서 이송 라인 반응기로부터의 고형분과 혼합된다. 중간상 유동상 반응기의 탄소는 이송 라인 반응기의 Fe_2O_3와 반응하고, 이 때 중간 유동상 반응기의 온도는 $CaCO_3$를 다시 CaO로 분해시키기에 충분할 정도로 높다.

따라서, 중간 유동상 반응기에서 나와 재순환되는 고형분은 주로 CaO 및 FeO로 이루어지며, 기상 CO_2와 미량의 SO_2는 별도의 스트림으로 제거된다. 고형분 혼합물의 일부는 유동화된 제 1 기화 반응기로 돌아가고, 나머지는 이송 라인 반응기(FeO 산화 반응기)로 들어간다. 이송 라인 반응기에서는, FeO가 발열반응으로 공기와 반응하여 열을 유리시킨다. 산소가 고갈된 고온의 공기는 이송 라인 반응기를 나와 가스 터빈으로 공급되고, 고온 고형분은 중간 유동상으로 돌아간다.

FeO와 고온 공기 사이의 반응이 신속하고 발열 반응(-292kJ/몰)이기 때문에, 오염된 공기의 온도는, 고온 기체가 터빈을 가로질러 팽창하여 전기를 얻기 위한 축 동력을 제공하고/하거나 공기 압축기를 구동시킬 수 있는 온도까지 증가한다. 또한, 유동화에 사용되는 고압 증기를 제공하는 보일러를 통해, 팽창 및 오염된 공기로부터 과다한 엔탈피를 회수할 수 있다.

통상적으로, FeO 산화 반응기를 나가는 기체 스트림을 터빈을 가로질러 팽창시키기 전에 사이클론 또는 다른 고온 기체 정제 시스템에 통과시켜 재 및 분리된 산화철을 제거한다. $CaCO_3$ 분해 반응기로부터의 고온 기체 또한 열 교환기 및 응축기에 통과시켜 물 및 잔류 미세 고형분을 제거할 수 있다. 나머지 기체는 승압에서 CO_2 및 SO_2로 이루어지며, 소량의 다른 오염물질 및 불완전 연소 생성물을 포함한다. 습윤 세척 또는 다른 처리를 통해 SO_2 및 다른 오염물질을 제거함으로써, 격리 또는 폐기시킬 본질적으로 순수한 가압 CO_2 스트림이 남는다.

따라서, 보다 넓은 범위에서, 본 발명은 동시에 작동하는 3개의 유동상 반응기 사이에서 순환하는 석탄, 칼슘 화합물 및 철 화합물을 함유하는 고형분 혼합물을 사용하여 열역학적으로 훨씬 더 효율적인 방식으로, 석탄을 연료 전지 품질의 수소 및 실질적으로 순수한, 즉 즉시 격리가능한 이산화탄소로 전환시키는 방법에 관한 것이다.

다른 양태에서, 본 발명은 제 1 반응기, 제 2 반응기 및 제 3 반응기를 이용함으로써 제 1 반응기가 석탄 및 증기 유입물을 수용하여 습윤 수소 기체의 유출 기상 스트림을 생성시키고, 제 2 반응기가 습윤 이산화탄소의 유출 스트림을 생성시키고, 제 3 반응기가 유입 스트림을 수용하여 산소가 고갈된 공기의 유출 스트림을 생성시켜, 연료 전지 품질의 수소 및 즉시 격리가능한 이산화탄소 폐기물을 생성시키기 위한, 석탄의 비혼합 연소를 달성하는 신규 방법에 관한 것이다.

다른 양태에서, 본 발명은 제 1 반응기, 제 2 반응기 및 제 3 반응기로 이루어지되, 칼슘 화합물과 이들의 혼합물 및 철 화합물과 이들의 혼합물이 조심스럽게 조절되어 평형을 이루는 이들 반응기 사이에서 고형분이 순환하는, 실질적으로 순수한 수소, 이산화탄소 및 산소가 고결된 공기를 생성시키기 위해 석탄의 비혼합 연소를 수행하는 신규 장치에 관한 것이다.

또다른 양태에서, 본 발명은 연료 전지 품질의 습윤 수소 기체, 실질적으로 순수한(즉, "즉시 격리가능한") 이산화탄소 및 산소가 고갈된 공기의 유출 기상 스트림을 종래의 비혼합 연소 시스템보다 열역학적으로 훨씬 더 효율적인 방식으로 생성시킬 수 있는 신규의 비혼합 연소 장치에 관한 것이다.

도 1은 석탄, 증기 및 압축 공기의 유입 스트림을 예컨대 연료 전지에 사용하기 위한 비교적 순수한 수소, 즉시 격리가능한 CO_2 및 가스 터빈에 동력을 공급하여 전기를 생산하는데 사용하기 위한 산소가 고갈된 고온 공기의 별도의 유출 스트림으로 전환시키는 본 발명의 예시적인 실시태양을 개략적으로 도시한다. 이 실시태양에서는, 2개의 폭기 유동상 반응기(10, 12)를 이송 라인 반응기(14)와 함께 사용한다. 도 1의 왼쪽에 있는 제 1 유동상 반응기(10)(석탄 기화 반응기)는 반응기 바닥의 유입구(16)를 통해 들어오는 고압 과열 증기로 주로 이루어지는 기체로 유동화된다.

도 1의 중간에 있는 폭기 유동상 반응기(12)($CaCO_3$ 분해 반응기) 또한 마찬가지로 유입구(18)를 통해 들어오는 과열된 증기 또는 재순환하는 CO_2 또는 이들의 혼합물로 이루어지는 기체로 유동화된다. 이송 라인 반응기(14)(FeO 산화 반응기)

는 유입구(20)를 통해 들어오는 압축 공기로 유동화된다. 이들 3개의 반응기 사이에서 순환하는 고형분은, 일부가 소성되지 않은 상태일 때 높은 $CaCO_3$ 함량을 갖고(예: 석회석 및 돌로마이트) 다른 일부가 높은 철 함량을 갖는(예: 철 광석, 정제된 산화철, 적니(red mud) 및 분말화된 조각 철) 고형분의 혼합물을 포함한다.

도 1에 도시된 3개의 반응기중 가장 왼쪽의 반응기에서는, 석탄(22)이 지점(24)에서 유동상으로 들어가고, 전술한 CO_2 수용체 방법에 의해 CaO의 존재하에 증기에 의해 기화되어 $CaCO_3$ 및 비교적 순수한 수소를 생성시킨다. 수소는 수소 연료 전지에 사용되기 위해 스트림(26)을 통해 제 1 유동상 반응기에서 나온다.

중요하게, CO_2 수용체 방법에서는, 기화 반응기(10)로 들어가는 석탄과 공급물중 일부만이 기화되어 수소를 생성시킨다. 나머지는 연소되어 $CaCO_3$를 다시 CaO로 재생시키는데 필요한 열 에너지를 공급한다. 즉, 연소된 일부 석탄으로부터 발생한 열을 사용하여 $CaCO_3$를 다시 CaO로 분해시키지만, 이 연소는 간접적으로 이루어진다. 고형분은 기화 반응기(10)와 중간 유동상 $CaCO_3$ 분해 반응기(12) 사이에서 순환되고, 중간 유동상 반응기에서 이송 라인 반응기(14)로부터의 고형분과 혼합된다. 기화 반응기의 탄소는 중간 유동상 반응기의 Fe_2O_3와 반응한다. 중간 또는 제 2 유동상 반응기(12)의 온도는 $CaCO_3$가 다시 CaO로 분해되도록 하기에 충분히 높게 유지된다. 따라서, 중간 유동상 반응기로부터 나와 재순환하는 고형분은 주로 CaO와 FeO로 이루어지는 한편, "즉시 격리가능한" CO_2(및 존재하는 임의의 잔류 SO_2)는 스트림(28)을 통해 중간 유동상 반응기에서 나온다.

고형분 혼합물의 일부는 기화 반응기(10)로 돌아가고, 나머지는 이송 라인 반응기(14)로 들어간다. 이송 라인 반응기(14)에서는, FeO가 공기와 반응하여 열을 유리시킨다. 산소가 고갈된 고온 공기는 스트림(30)을 통해 라인 반응기(14)로부터 나와 기체 터빈에 공급될 수 있고, 고온 고형분은 중간 유동상 반응기(12)로 되돌아간다.

실시예 1

HSC 프로그램을 사용하여 컴퓨터화된 실험을 실시하였다. 컴퓨터 계산 절차는 폭기 상 반응기 및 이송 라인 반응기 둘 다에 대해 초기 온도를 추정하는 반복 절차이다. 그러한 추정 온도에서 평형상태 생성물 조성을 계산한다. 이어, 열 평형 및 물질 평형을 계산하여 새로운 작동 온도 세트를 만들어내고, 방법을 반복하여 적절한 오차 범위 내에서 상호 일치되는 결과를 얻는다.

이러한 유형의 컴퓨터 실험은 3가지 상이한 유형의 결과를 만들어낸다. 계산 절차가 수렴되지 못해, 연구되는 방법이 단열 작동이 가능하지 않음을 보여준다. 다르게는, 계산치가 수렴되어, 그 방법이 단열 작동이 가능하지만 그 조건에서 화학적 평형상태가 실제로 유용한 방법을 구성하지 못함을 보여준다. 셋째로, 연구되는 방법이 단열 작동이 가능하고 그 조건에서 화학적 평형상태가 실제로 유용한 방법을 구성함을 보여주는 결과로 계산치가 수렴된다.

상기와 같이 계산하는데 있어서, 컴퓨터 프로그램은 $CaO/CaCO_3$ 및 FeO/Fe_2O_3 가 완전한 촉매로서 작용하는(즉, 존재하는 $CaO/CaCO_3$ 및 FeO/Fe_2O_3가 모두 반응하여 평형상태로 되는) 것으로 가정한다. 그러나, 일반적으로 촉매는 유한한 수명을 가짐(즉, 촉매는 서서히 불활성으로 되어가는 경향이 있음)이 널리 알려져 있다. 허용가능한 촉매 활성 수준을 유지하기 위하여, 일반적인 실시에서는 소량의 촉매를 계속적으로 제거하고 교체한다. 석탄을 포함하는 촉매적 방법의 경우, 석탄이 재를 함유하여 더욱 복잡해진다. 이러한 재의 대부분이 플라이 애쉬로서 반응기에서 나가도록 조건을 조정할 수 있으나, 일부는 불가피하게 남는다. 이로 인해, 소량의 촉매를 지속적으로 제거 및 교체할 필요가 있다.

따라서, 실제 작동에서는, 본 발명에 따른 반응기가 활성 촉매와 불활성 고형분의 혼합물을 함유할 것이다. 이러한 인자를 감안하여, 촉매가 $CaO/CaCO_3$, FeO/Fe_2O_3 및 Al_2O_3(이는 잘 알려진 열 특성을 갖는 불활성 고형분임)의 혼합물인 것으로 가정하였다. 또한 $CaCO_3$중 소량을 불활성인 것으로 처리한다.

하기 표 1 내지 5는 컴퓨터 실험의 결과를 나타낸다.

[표 1]

석탄, 증기 및 공기를 비혼합 HS, CO_2 및 O_2가 고갈된 공기로 전환시키기 위한 물질 평형
석탄 기화 반응기, 800℃, 7기압
유입 반응물: 500℃의 3.2몰 H_2O 및 25℃의 1.79몰 C $CaCO_3$ 분해 반응기로부터의 유입 고형분: 2.0몰 FeO, 1.5몰 Al_2O_3, 0.8몰 CaO $CaCO_3$ 분해 반응기로 들어가는 유출 고형분: 2.0몰 FeO, 1.5몰 Al_2O_3, 0.01몰 CaO, 0.79몰 $CaCO_3$, 1.0몰 C 유출 반응 생성물: 1.58몰 H_2, 1.62몰 H_2O, 미량의 CO_2, CO 및 CH_4
$CaCO_3$ 분해 반응기, 1042℃, 7기압
유입 반응물: 없음 석탄 기화 반응기로부터의 유입 고형분: 2.0몰 FeO, 1.5몰 Al_2O_3, 0.01몰 CaO, 0.79몰 $CaCO_3$, 1.0몰 C FeO 산화 반응기로부터의 유입 고형분: 4.0몰 FeO, 3.0몰 Al_2O_3, 1.6몰 CaO 석탄 기화 반응기로 들어가는 유출 고형분: 2.0몰 FeO, 1.5몰 Al_2O_3, 0.8몰 CaO
FeO 산화 반응기, 1526℃, 7기압
유입 반응물: 1.0몰 O_2, 4.0몰 N_2 $CaCO_3$ 분해 반응기로부터의 유입 고형분: 4.0몰 FeO, 3.0몰 Al_2O_3, 1.6몰 CaO $CaCO_3$ 분해 반응기로 들어가는 유출 고형분: 2.0몰 Fe_2O_3, 3.0몰 Al_2O_3, 1.6몰 CaO 유출 반응 생성물: 4.0몰 N_2

[표 2]

석탄, 공기 및 증기를 H_2, CO_2 및 산소가 고갈된 공기의 별도의 스트림으로 전환시키기 위한 에너지 평형		
유입물	감지가능한 열(kcal)	연소시 -H(kcal)
C, 1.79몰, 25℃	0	-168.339
H_2O, 3.2몰, 500℃	12.966	0
O_2, 1몰, 500℃	3.628	0
N_2, 4몰, 500℃	13.581	0
총계	30.175	-168.339
유출물		
H_2, 1.58몰, 800℃	8.652	-91.232
H_2O, 1.62몰, 800℃	11.243	0
CO_2, 1.79몰, 1042℃	21.824	0
N_2, 4몰, 1526.3℃	46.819	0
총계	88.538	-91.232
석탄 기화 동안 방출되어 증기를 상승시키는데 사용되는 열		-18.281
$CaCO_3$ 분해 동안 방출되어 사용되지 않은 열		+0.021
FeO 산화 동안 방출되어 사용되지 않은 열		-0.406
총 투입 에너지 = 198.514kcal, 총 방출 에너지 = 198.436kcal (이 작은 차이는 누적 컴퓨터 에러를 나타냄)		
수소 에너지 = 탄소 연소 엔탈피의 54.2% 가스 터빈으로의 에너지 = 탄소 연소 엔탈피의 27.8% 증기 상승 = 탄소 연소 엔탈피의 10.9% 유출 생성물의 감지가능한 열과 유입 반응물의 감지가능한 열의 차이 = 유입물의 연소 엔탈피		

[표 3]

800℃, 7기압에서 CaO의 존재하에 C의 기화를 위한 평형상태
평형상태 기상 조성 H_2, 몰% = 41.10 H_2O, 몰% = 49.98 CO_2, 몰% = 3.238 CO, 몰% = 2.553 CH_4, 몰% = 0.1288

[표 4]

1526.3℃, 7기압에서 FeO의 산화를 위한 평형상태
$2Fe_2O_3 = 4FeO + O_2$, 평형상태 $P_{O2} = 2.44 \times 10^{-3}$ 기압

[표 5]

1042℃, 7기압에서 $CaCO_3$의 분해를 위한 평형상태
$CaCO_3 = CaO + CO_2$, $P_{CO2} = 7.024$ 기압

표 1은 물질 평형을 나타내고, 표 2는 열/에너지 평형을 나타내며, 표 3 내지 5는 3개의 반응기에서 일어나는 평형상태를 나타낸다. 구체적으로, 표 3은 제 1 폭기 상 반응기에서의 기화 반응이 습윤되었지만 그 이외에는 거의 순수한 수소를 생성시킴을 보여준다. 표 5는 제 2 폭기 상 반응기에서 평형상태가 $CaCO_3$의 분해를 선호함을 보여주며, 표 4는 이송 라인 반응기에서 평형상태에 의해 FeO의 Fe_2O_3로의 산화가 선호됨을 나타낸다.

표 2에 나타낸 열/에너지 평형은 생성물과 반응물의 감지가능한 열 사이의 차이로서 나타나는 공정에서 나가는 석탄의 에너지 함량이 미량임(즉, 유입 에너지중의 미량만이 폐열로 됨)을 예증한다. 석탄의 에너지 함량의 절반보다 더 많은 양이 수소의 형태로, 즉 가스 터빈으로의 에너지로서 공정으로부터 나간다. 나머지 에너지 함량 중에서, 일부가 증기를 상승시키기 위해 사용되고(보다 낮은 값으로 사용됨) 소량만이 폐열로 된다.

가장 실용적이고 바람직하다고 여겨지는 실시태양과 관련하여 본 발명을 기재하였지만, 본 발명이 개시된 실시태양으로 한정되는 것이 아니라, 그 반대로 첨부된 특허청구범위의 기술사상 및 범위내에 포함되는 다양한 변형 및 동등의 구성을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

발명의 효과

본 발명에 따라, 연료 전지 품질의 수소 기체, 즉시 격리가능한 이산화탄소 및 산소가 고갈된 공기의 별도 스트림을 종래의 연소 시스템보다 열역학적으로 더욱 효율적인 방식으로 생성시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명에 따른 기본 구성요소 및 방법을 도시하는 개략적인 도식이다.

도면의 주요부분에 대한 부호의 설명

10, 12: 유동상 반응기

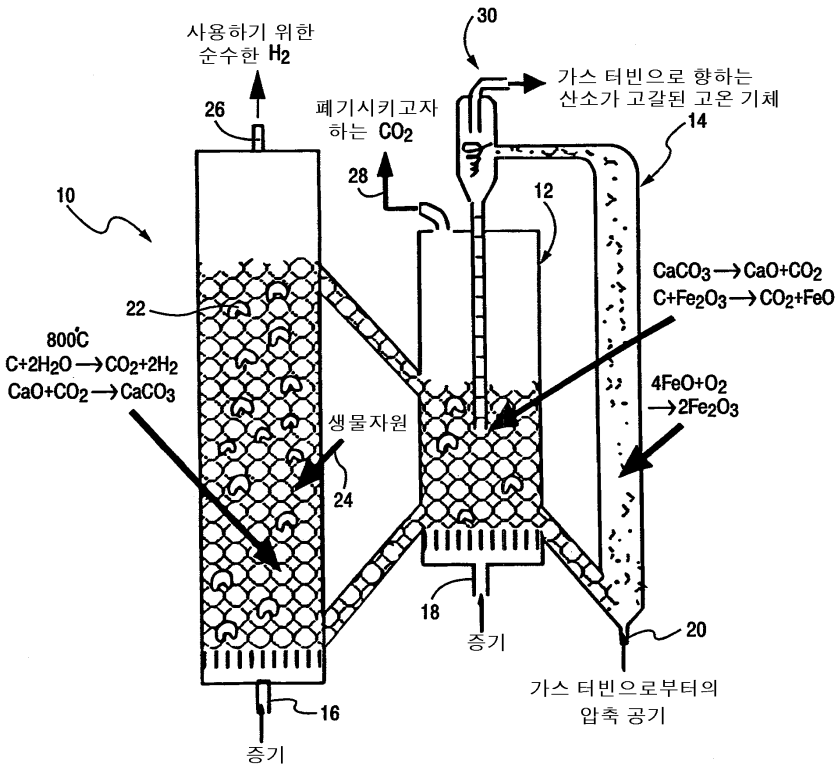
14: 이송 라인 반응기

16, 18, 20: 유입구

22: 석탄

24: 지점

26, 28, 30: 스트림

도면

도면1