



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년01월20일
 (11) 등록번호 10-1353476
 (24) 등록일자 2014년01월14일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 C01B 3/32 (2006.01) B01D 53/047 (2006.01)
 C01B 3/38 (2006.01) C01B 3/56 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2008-7028819
 (22) 출원일자(국제) 2007년05월07일
 심사청구일자 2012년02월29일
 (85) 번역문제출일자 2008년11월25일
 (65) 공개번호 10-2009-0009261
 (43) 공개일자 2009년01월22일
 (86) 국제출원번호 PCT/JP2007/059464
 (87) 국제공개번호 WO 2007/132692
 국제공개일자 2007년11월22일
 (30) 우선권주장
 JP-P-2006-00132720 2006년05월11일 일본(JP)
 (56) 선행기술조사문헌
 WO2006006479 A1
 WO2004076030 A1
 JP2004075485 A
 전체 청구항 수 : 총 9 항

(73) 특허권자
 스미토모 세이카 가부시카이가이샤
 일본 효고켄 가코군 하리마초 미야니시 346번지노
 1
 (72) 발명자
 스미다 토시히코
 일본국 효고켄 카코군 하리마초 미야니시 346-1,
 스미토모 세이카가부시카이가이샤 내
 미야케 마사노리
 일본국 효고켄 카코군 하리마초 미야니시 346-1,
 스미토모 세이카가부시카이가이샤 내
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
 특허법인아주양현

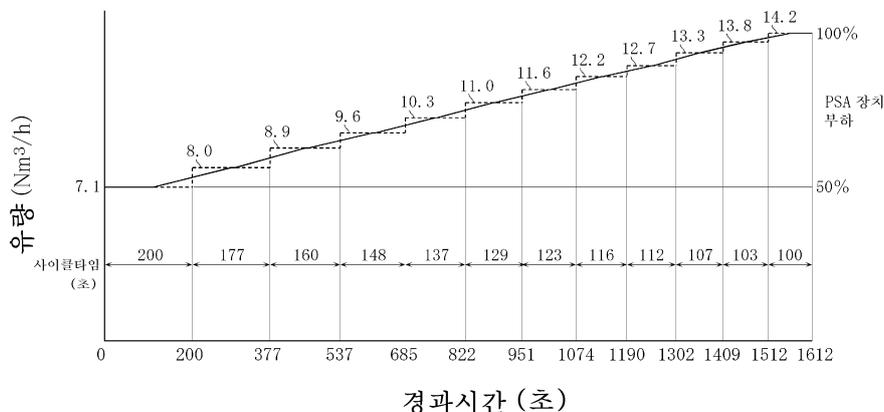
심사관 : 강민구

(54) 발명의 명칭 수소 제조 시스템 및 해당 시스템에 있어서의 오프가스의 유량 제어 방법

(57) 요약

오프가스의 유량 제어 방법을 행하기 위한 수소 제조 시스템은, 탄화수소계 원료를 함유하는 혼합 원료를 가열하는 기화기(1); 해당 원료의 개질 반응에 의해 수소를 함유하는 개질 가스를 생성시키는 개질 반응기(2); 흡착제가 충전된 흡착탑을 이용해서 행하는 PSA 분석법에 의해 개질 가스 중의 불필요 성분이 흡착체에 흡착되어서 수소 풍부화 가스가 탑 밖으로 도출되는 흡착공정 및 흡착체로부터 탈착된 불필요 성분과 탑내 잔존 수소를 함유하는 오프가스가 흡착탑으로부터 배출되는 탈착 공정을 포함하는 사이클을 반복하는 PSA 분리장치(5); 및 해당 오프가스를 기화기에 공급하기 전에 일단 수용하는 버퍼 탱크(6)를 구비한다. PSA 분리장치(5)의 부하 변동에 따라서 사이클 타임을 변경할 때에, 버퍼 탱크(6)로부터 기화기에 공급되는 오프가스의 유량을 경시적으로 연속해서 변화시킨다.

대표도 - 도2



(72) 발명자

미나미 히데노리

일본국 효고켄 히메지시 시카마쿠 이리후네쵸 1반
치 스미토모 세이카 가부시카가이샤 내

우에다 요시노리

일본국 효고켄 히메지시 시카마쿠 이리후네쵸 1반
치 스미토모 세이카 가부시카가이샤 내

특허청구의 범위

청구항 1

탄화수소계 원료를 함유하는 혼합 원료를 가열해서 기화시키기 위한 기화기;

상기 탄화수소계 원료의 개질 반응에 의해, 상기 기화된 혼합 원료로부터 수소를 함유하는 개질 가스를 생성시키기 위한 개질 반응기;

흡착제가 충전된 흡착탑을 이용해서 행하는 압력 변동 흡착식 가스분리법에 의해, 흡착탑에 상기 개질 가스를 도입해서 해당 개질 가스 중의 불필요 성분을 상기 흡착제에 흡착시켜서 해당 흡착탑으로부터 수소 풍부화 가스를 도출하기 위한 흡착 공정과, 상기 흡착제로부터 상기 불필요 성분을 탈착시켜서 흡착탑 내에 잔존하는 수소와 해당 불필요 성분을 포함하는 오프가스를 해당 흡착탑으로부터 배출하기 위한 탈착 공정을 적어도 포함하는 사이클을 상기 흡착탑에서 반복해서 행하도록 구성된 압력 변동 흡착식 가스분리장치;

상기 흡착탑으로부터 배출되는 오프가스를 상기 혼합 원료를 가열하기 위한 연료로서 상기 기화기에 공급하기 위한 오프가스 공급 배관;

상기 오프가스 공급 배관에 설치되어, 상기 흡착탑으로부터 배출되는 오프가스를 일단 수용하기 위한 버퍼 탱크; 및

상기 버퍼 탱크를 경유해서 상기 기화기에 공급되는 오프가스의 유량을 제어하기 위한 유량 제어 유닛을 구비한 수소 제조 시스템에 있어서의 오프가스의 유량 제어 방법에 있어서,

상기 압력 변동 흡착식 가스분리장치의 부하 변동에 따라서 선행 사이클로부터 후행 사이클에 걸쳐서 사이클 타입을 변경할 때에, 상기 버퍼 탱크로부터 상기 기화기에 공급되는 오프가스의 유량을, 변경된 사이클 타입의 적어도 일부의 구간에 있어서 상기 유량 제어 유닛에 의해서 경시적으로 연속해서 변화시키는, 오프가스의 유량 제어 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 선행 사이클은 상기 버퍼 탱크로부터의 오프가스의 유량을 일정하게 유지하는 유지 기간과 해당 오프가스의 유량을 직선적으로 변화시키는 후행 변화 기간을 포함하고 있고,

상기 후행 사이클은 상기 버퍼 탱크로부터의 오프가스의 유량을 직선적으로 변화시키는 선행 변화 기간과 해당 오프가스의 유량을 일정하게 유지하는 유지 기간을 포함해서 구성되어 있으며,

상기 선행 사이클의 상기 후행 변화 기간의 길이와 상기 후행 사이클의 상기 선행 변화 기간의 길이가 동일하게 되고, 또, 이들 2개의 변화 기간에 있어서의 상기 버퍼 탱크로부터의 오프가스의 유량의 변화율이 일정해지는 동시에,

상기 후행 사이클의 선행 변화 기간 종료 시에 있어서의 상기 버퍼 탱크로부터의 오프가스의 유량과, 상기 후행 사이클에 있어서 상기 흡착탑으로부터 배출되는 오프가스의 평균 유량이 동일하게 되어 있는 것인, 오프가스의 유량 제어 방법.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 후행 사이클의 사이클 타입이 상기 선행 사이클의 사이클 타입에 대해서 단축될 경우에는, 상기 선행 사이클의 상기 후행 변화 기간의 길이는 상기 후행 사이클의 사이클 타입의 절반으로 되어 있는 것인, 오프가스의 유량 제어 방법.

청구항 4

제2항에 있어서, 상기 후행 사이클의 사이클 타입이 상기 선행 사이클의 사이클 타입에 대해서 연장될 경우에는, 상기 후행 사이클의 상기 선행 변화 기간의 길이는 상기 선행 사이클의 사이클 타입의 절반으로 되어 있는 것인, 오프가스의 유량 제어 방법.

청구항 5

압력 변동 흡착식 가스분리법에 의해, 흡착곤란 성분인 제1성분과 흡착용이 성분인 제2성분을 포함하는 원료 가

스로부터, 상기 제1성분 가스를 목적 가스로서 취출(取出)하기 위한 흡착 공정과, 상기 제2성분 가스와 상기 제1성분 가스를 포함하는 오프가스를 취출하기 위한 탈착 공정을 포함하는 사이클을 반복해서 행하도록 구성된 압력 변동 흡착식 가스분리장치;

오프가스를 소비하기 위한 오프가스 소비 유닛;

상기 압력 변동 흡착식 가스분리장치로부터 취출된 오프가스를 상기 오프가스 소비 유닛에 공급하기 위한 오프가스 공급 배관;

상기 오프가스 공급 배관에 설치되어, 상기 압력 변동 흡착식 가스분리장치로부터 취출된 오프가스를 일단 수용하기 위한 버퍼 탱크; 및

상기 버퍼 탱크를 경유해서 상기 오프가스 소비 유닛에 공급되는 오프가스의 유량을 제어하기 위한 유량 제어 유닛을 구비한 시스템에 있어서의 오프가스의 유량 제어 방법에 있어서,

상기 압력 변동 흡착식 가스분리장치의 부하 변동에 따라서 선행 사이클로부터 후행 사이클에 걸쳐서 사이클 타임을 변경할 때에, 상기 버퍼 탱크로부터 상기 오프가스 소비 유닛에 공급되는 오프가스의 유량을, 변경된 사이클 타임의 적어도 일부의 구간에 있어서 상기 유량 제어 유닛에 의해서 경시적으로 연속해서 변화시키는, 오프가스의 유량 제어 방법.

청구항 6

탄화수소계 원료를 함유하는 혼합 원료를 가열해서 기화시키기 위한 기화기;

상기 탄화수소계 원료의 개질 반응에 의해, 상기 기화된 혼합 원료로부터, 수소를 함유하는 개질 가스를 생성시키기 위한 개질 반응기;

흡착제가 충전된 흡착탑을 이용해서 행하는 압력 변동 흡착식 가스분리법에 의해, 흡착탑에 상기 개질 가스를 도입해서 해당 개질 가스 중의 불필요 성분을 상기 흡착제에 흡착시켜서 해당 흡착탑으로부터 수소 풍부화 가스를 도출하기 위한 흡착 공정과, 상기 흡착제로부터 상기 불필요 성분을 탈착시켜서 흡착탑 내에 잔존하는 수소와 해당 불필요 성분을 포함하는 오프가스를 해당 흡착탑으로부터 배출하기 위한 탈착 공정을 적어도 포함하는 사이클을 상기 흡착탑에서 반복해서 행하도록 구성된 압력 변동 흡착식 가스분리장치;

상기 흡착탑으로부터 배출되는 오프가스를 상기 혼합 원료를 가열하기 위한 연료로서 상기 기화기에 공급하기 위한 오프가스 공급 배관;

상기 오프가스 공급 배관에 설치되어, 상기 흡착탑으로부터 배출되는 오프가스를 일단 수용하기 위한 버퍼 탱크; 및

상기 버퍼 탱크를 경유해서 상기 기화기에 공급되는 오프가스의 유량을 제어하기 위한 유량 제어 유닛을 구비한 수소 제조 시스템에 있어서,

상기 유량 제어 유닛은, 상기 압력 변동 흡착식 가스분리장치의 부하 변동에 따라서 선행 사이클로부터 후행 사이클에 걸쳐서 사이클 타임을 변경할 때에, 상기 버퍼 탱크로부터 상기 기화기에 공급되는 오프가스의 유량을, 변경된 사이클 타임의 적어도 일부의 구간에 있어서 경시적으로 연속해서 변화시키도록 구성되어 있는 것인 수소 제조 시스템.

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 선행 사이클은, 상기 버퍼 탱크로부터의 오프가스의 유량을 일정하게 유지하는 유지 기간과 해당 오프가스의 유량을 직선적으로 변화시키는 후행 변화 기간을 포함하고 있고,

상기 후행 사이클은, 상기 버퍼 탱크로부터의 오프가스의 유량을 직선적으로 변화시키는 선행 변화 기간과 해당 오프가스의 유량을 일정하게 유지하는 유지 기간을 포함해서 구성되어 있으며,

상기 선행 사이클의 상기 후행 변화 기간의 길이와 상기 후행 사이클의 상기 선행 변화 기간의 길이가 동일하게 되고, 또, 이들 2개의 변화 기간에 있어서의 상기 버퍼 탱크로부터의 오프가스의 유량의 변화율이 일정해지는 동시에, 상기 후행 사이클의 선행 변화 기간 종료 시에 있어서의 상기 버퍼 탱크로부터의 오프가스의 유량과, 상기 후행 사이클에 있어서 상기 흡착탑으로부터 배출되는 오프가스의 평균 유량이 동일하게 되게끔 상기 유량 제어 유닛이 동작되도록 구성되어 있는 것인 수소 제조 시스템.

청구항 8

제7항에 있어서, 상기 후행 사이클의 사이클 타임이 상기 선행 사이클의 사이클 타임에 대해서 단축될 경우에는, 상기 선행 사이클의 상기 후행 변화 기간의 길이가 상기 후행 사이클의 사이클 타임의 절반으로 되도록 상기 유량 제어 유닛이 동작하는 것인 수소 제조 시스템.

청구항 9

제7항에 있어서, 상기 후행 사이클의 사이클 타임이 상기 선행 사이클의 사이클 타임에 대해서 연장될 경우에는, 상기 후행 사이클의 상기 선행 변화 기간의 길이가 상기 선행 사이클의 사이클 타임의 절반으로 되도록 상기 유량 제어 유닛이 동작하는 것인 수소 제조 시스템.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 탄화수소계 원료로부터 수소를 공업적으로 제조하기 위한 수소 제조 시스템에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 이러한 수소 제조 시스템에 있어서의 오프가스(offgas)의 유량 제어 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 수소(고순도 수소)는 금속 열처리, 유리 용융, 반도체 제조, 광파이버 제조 등 많은 산업 분야에서 이용되고 있다. 또, 수소는 연료전지의 연료로서도 사용된다.

[0003] 수소를 공업적으로 제조하기 위한 수소 제조 시스템으로서, 예를 들어, 하기의 특허문헌 1에 기재된 것이 있다. 특허문헌 1에 기재되어 있는 수소 제조 시스템은 기화기와, 개질 반응기와, 압력 변동 흡착식 가스분리장치를 구비한다. 기화기는 메탄올이나 천연 가스 등의 탄화수소계 원료, 물 및 산소를 함유하는 혼합 원료를 개질 반응기에 공급하기 전에 가열해서 기화한다. 기화기에 있어서는, 연료의 연소에 의해 생기는 고온의 연소 가스를 열원으로 해서, 기화기 내를 통류(通流)하는 혼합 원료가 소정의 온도로 가열된다. 개질 반응기는 기화된 혼합 원료를 개질 반응시켜서 개질 가스(수소를 함유함)를 생성시킨다. 개질 반응기에 있어서는, 개질 촉매의 작용에 의해, 흡열 반응인 수증기 개질 반응(탄화수소계 원료와 물로부터 주생성물로서 수소가 발생)과 발열 반응인 부분 산화 개질 반응(탄화수소계 원료와 산소로부터 주생성물로서 수소가 발생)이 병발(併發)한다. 혼합 원료의 조성을 조정해서 수증기 개질 반응에 의한 흡열량과 부분 산화 개질 반응에 의한 발열량이 균형을 이루게 함으로써, 개질 반응기 내의 반응온도가 대략 일정하게 유지되는 오토써멀(autothermal) 개질 반응이 진행된다.

[0004] 특허문헌 1: 국제공개 W02006/006479호 팜플렛.

[0005] 압력 변동 흡착식 가스분리장치는, 개질 가스 중에 포함되는 수소 이외의 불필요 성분을 흡착 제거해서 제품 가스로서의 수소 풍부화 가스를 도출하는 것이며, 개질 가스 중의 불필요 성분을 우선적으로 흡착하기 위한 흡착제가 충전된 흡착탑을 구비한다. 압력 변동 흡착식 가스분리장치에 있어서는, 압력 변동 흡착식 가스분리법(PSA 분리법)에 의한 가스분리가 실행된다. PSA 분리법에 의한 가스분리에서는, 흡착탑에 있어서, 예를 들어, 흡착 공정, 탈착 공정 및 재생 공정을 포함하는 사이클이 반복해서 실행된다. 흡착 공정에서는 흡착탑에 개질 가스를 도입해서 해당 개질 가스 중의 불필요 성분을 가압 조건하에서 흡착시켜, 해당 흡착탑으로부터 수소 풍부화 가스를 도출한다. 탈착공정에서는, 흡착탑 내를 감압해서 흡착제로부터 불필요 성분을 탈착시켜, 탑 내에 잔존하는 수소와 해당 불필요 성분을 포함하는 가스(오프가스)를 흡착탑으로부터 배출한다. 재생 공정에서는 예를 들어 세정 가스가 흡착탑 내에 통류됨으로써, 불필요 성분에 대한 흡착제의 흡착 성능이 회복된다. 개질 반응기 및 압력 변동 흡착식 가스분리장치의 부하가 일정한 정상 가동 시에 있어서는, 일반적으로 1 사이클이 실행되는 시간(사이클 타임)은 일정하게 되어 있다.

[0006] 상기 흡착탑으로부터 배출된 오프가스는, 배관을 거쳐서 기화기에 공급되고, 해당 오프가스에 함유되는 수소가 혼합 원료의 기화용 연료로서 소비된다. PSA 분리법의 특성상, 흡착탑으로부터 배출되는 오프가스는 가스량이나 가스 농도의 경시 변화가 크다. 전술한 바와 같이, 흡착탑에서 수소 이외의 불필요 성분을 흡착 제거할 경우에는, 탈착 공정 초기에 있어서는, 흡착탑으로부터 배출되는 오프가스의 양(유량)이 비교적 많고, 해당 오프가스 중의 수소 농도도 비교적 높다. 한편, 탈착 공정에 있어서의 시간의 경과와 함께, 흡착탑으로부터 배출되는 오프가스의 양은 감소하고, 해당 오프가스 중의 수소 농도도 저하한다. 또한, PSA 분리법에서는, 흡착탑

에 있어서의 운전 사이클의 관계상, 오프가스를 연속적으로 배출시킬 수 없는 경우도 있다. 따라서, 흡착탑으로부터 배출되는 오프가스가 배관을 통해서 그대로 기화기에 계속 공급되면, 기화기에 공급되는 오프가스 중의 수소 가스의 양은 경시적으로 비교적 크게 변동하고, 그 결과, 기화기에서의 연소 상태가 불안정하게 되어버린다.

[0007] 그래서, 이러한 기화기에 공급되는 오프가스 또는 수소 가스의 양의 변동을 억제해서 기화기에서의 연소 상태의 안정화를 도모하기 위해서, 압력 변동 흡착식 가스분리장치와 기화기를 연결시키는 배관의 도중에 비교적 큰 용량을 가지는 버퍼 탱크가 설치될 경우가 있다. 버퍼 탱크가 설치될 경우, 흡착탑으로부터 배출되는 오프가스가 버퍼 탱크 내에 일단 수용된다. 버퍼 탱크 내에서는, 오프가스 중의 수소 농도가 평균화되어, 대략 일정한 수소 농도의 오프가스가 버퍼 탱크로부터 도출된다. 버퍼 탱크의 하류 쪽에는, 기화기에 공급되는 오프가스의 유량을 조정하기 위한 유량 제어밸브가 설치된다.

[0008] 이러한 수소 제조 시스템에서는, 개질 반응기 및 압력 변동 흡착식 가스분리장치의 부하가 일정한 정상 가동 시에 있어서, 기화기 또는 개질 반응기에는 혼합 원료가 일정한 공급량(단위 시간당의 공급량)으로 공급된다. 한편, 기화기에 공급되는 오프가스의 제어로서는, 버퍼 탱크에 유입하는 오프가스의 평균 유량과, 버퍼 탱크로부터 도출되는 오프가스의 유량이 대략 동일하게 되도록, 유량 제어밸브가 소정의 개구도로 고정 설정된다. 이것에 의해, 기화기에서는, 대략 일정 유량의 기화용 연료가 오프가스에 의해 조달되어, 안정한 연소 상태가 유지된다. 또, 개질 반응기에서는, 전술한 바와 같이 해당 반응기 내에서 진행되는 수증기 개질 반응 및 부분 산화 개질 반응의 비율을 조정함으로써, 개질 반응기 내가 소정 온도로 조정되어 있다. 이와 같이, 상기의 수소 제조 시스템은, 그 정상 가동 시에 있어서, 시스템 가동에 수반되는 자기(自己) 공급열에 의해서만, 혼합 원료를 계속 가열 기화하는 동시에 개질 반응기 내가 소정 온도로 유지된다.

[0009] 그런데, 상기의 수소 제조 시스템의 정상 가동 시에 있어서, 제품 가스로서의 수소 풍부화 가스의 생산량을 변경할 경우에는, 개질 반응기 및 압력 변동 흡착식 가스분리장치의 부하를 변경할 필요가 있다. 예를 들어, 수소 풍부화 가스의 생산량을 증가시킬 경우에는, 개질 반응기 및 압력 변동 흡착식 가스분리장치의 부하를 부하 변경 후의 정상 가동 상태에 이르기까지 서서히 증대시킬 필요가 있고, 기화기 또는 개질 반응기에 공급되는 혼합 원료의 공급량은 연속적으로 증가되게 된다. 이것에 의해, 개질 반응기를 경유해서 압력 변동 흡착식 가스분리장치에 공급되는 개질 가스의 양(유량)도 연속적으로 증가하므로, 압력 변동 흡착식 가스분리장치의 가동 조건을 변경할 필요가 있다. 압력 변동 흡착식 가스분리장치는, 전술한 바와 같이 흡착 공정, 탈착 공정 및 재생 공정을 포함하는 사이클이 반복되도록 구성되어 있다. 따라서, 1개의 사이클에 대해서는 각 공정이 소정의 타임 차트에 따라서 실행되고, 해당 사이클은 소정의 사이클 타임으로 실행된다. 부하 변경 후의 다음 사이클에서는, 압력 변동 흡착식 가스분리장치에 공급되는 개질 가스의 유량이 증가하고 있지만, 흡착탑에서의 흡착제에 의한 불필요 성분의 보유 능력(용량)이 대략 일정하므로, 해당 개질 가스의 유량의 증가분에 걸맞는 것만큼 사이클 타임을 단축시킬 필요가 있다. 이것을 반복함으로써, 압력 변동 흡착식 가스분리장치에 있어서의 사이클 타임은, 부하 변경 후의 정상 가동 상태에 도달할 때까지 각 사이클마다 순차 단축된다.

[0010] 부하 증가가 있었을 경우, 기화기에 공급되는 오프가스의 종래의 제어에서는, 압력 변동 흡착식 가스분리장치의 운전 사이클에 동기해서, 기화기에 공급되는 오프가스의 유량을 단계적으로 증가시키고 있었다. 구체적으로는, 1 사이클 사이에 버퍼 탱크에 유입하는 오프가스량(달리 말하면, 해당 1 사이클에 있어서의 버퍼 탱크에 유입하는 오프가스의 평균 유량)과, 해당 1 사이클 사이에 버퍼 탱크로부터 유출하는 오프가스량(달리 말하면, 해당 1 사이클에 있어서의 버퍼 탱크로부터 유출하는 오프가스의 유량)이 동등해지도록, 압력 변동 흡착식 가스분리장치에서의 사이클의 전환과 동기해서 버퍼 탱크의 하류 쪽의 유량 제어밸브의 개구도를 단계적으로 증가시킨다. 이러한 제어에 의하면, 제품 가스(수소 풍부화 가스)의 생산량을 늘릴 경우에 있어서도, 버퍼 탱크에 유입하는 오프가스량 및 버퍼 탱크로부터 유출하는 오프가스량의 재료 밸런스를 일치시킬 수 있어, 버퍼 탱크 내의 압력이 극단적으로 저하하거나 혹은 상승한다고 하는 문제는 발생하지 않는다.

[0011] 그러나, 이러한 제어에서는, 기화기에 공급되는 혼합 원료의 공급량 및 오프가스의 유량에 대해서 착안하면, 혼합 원료의 공급량은 연속적으로 증가하는 것에 대해서, 오프가스의 유량은 단계적(즉, 불연속적)으로 증가한다. 이러한 오프가스 유량의 단계적인 변화는, 기화기에 있어서의 연소 상태의 단계적인 변화를 초래하고, 그 결과, 기화되는 혼합 원료의 양이 불연속적으로 증가할 가능성이 있다. 이 경우, 개질 반응기에서는 개질 반응이 원활하게 진행되지 않아, 수소 제조 시스템 전체의 가동에 영향을 미칠 우려가 있다. 즉, 제품 가스의 생산량을 늘릴 때에, 수소 제조 시스템이 원활하게 가동하지 않는다고 하는 문제를 일으킬 우려가 있다. 이러한 문제는, 제품 가스의 생산량을 줄일 경우에 있어서도 생기는 것이며, 또한, 수소 제조 시스템의 가동 개시 시나 가동 정

지 시에 있어서도 생길 수 있는 것이다.

발명의 상세한 설명

- [0012] 본 발명은, 이러한 사정 하에서 안출해낸 것으로, 개질 가스를 정제해서 수소 풍부화 가스를 얻기 위한 압력 변동 흡착식 가스분리장치로부터 배출되는 오프가스를, 기화기에 있어서, 개질 반응기에의 공급 전의 혼합 원료를 가열하기 위한 연료로서 사용하도록 구성된 수소 제조 시스템에 있어서, 압력 변동 흡착식 가스분리장치의 부하를 변경할 때에, 기화기에 공급되는 오프가스의 유량의 급격한 변동을 회피할 수 있는 오프가스의 유량 제어 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [0013] 본 발명의 다른 목적은, 오프가스의 유량 제어 방법이 실시되는 수소 제조 시스템을 제공하는 것에 있다.
- [0014] 본 발명의 제1측면에 의하면, 탄화수소계 원료를 함유하는 혼합 원료를 가열해서 기화시키기 위한 기화기; 상기 탄화수소계 원료의 개질 반응에 의해, 상기 기화된 혼합 원료로부터 수소를 함유하는 개질 가스를 생성시키기 위한 개질 반응기; 흡착제가 충전된 흡착탑을 이용해서 행하는 압력 변동 흡착식 가스분리법에 의해, 흡착탑에 상기 개질 가스를 도입해서 해당 개질 가스 중의 불필요 성분을 상기 흡착제에 흡착시켜서 해당 흡착탑으로부터 수소 풍부화 가스를 도출하기 위한 흡착 공정과, 상기 흡착제로부터 상기 불필요 성분을 탈착시켜서 흡착탑 내에 잔존하는 수소와 해당 불필요 성분을 포함하는 오프가스를 해당 흡착탑으로부터 배출하기 위한 탈착 공정을 적어도 포함하는 사이클을 상기 흡착탑에서 반복해서 행하도록 구성된 압력 변동 흡착식 가스분리장치; 상기 흡착탑으로부터 배출되는 오프가스를 상기 혼합 원료를 가열하기 위한 연료로서 상기 기화기에 공급하기 위한 오프가스 공급 배관; 상기 오프가스 공급 배관에 설치되어, 상기 흡착탑으로부터 배출되는 오프가스를 일단 수용하기 위한 버퍼 탱크; 및 상기 버퍼 탱크를 경유해서 상기 기화기에 공급되는 오프가스의 유량을 제어하기 위한 유량 제어 유닛을 구비한 수소 제조 시스템에 있어서의 오프가스의 유량 제어 방법에 있어서, 상기 압력 변동 흡착식 가스분리장치의 부하 변동에 따라서 선행 사이클로부터 후행 사이클에 걸쳐서 사이클 타임을 변경할 때에, 상기 버퍼 탱크로부터 상기 기화기에 공급되는 오프가스의 유량을, 변경된 사이클 타임을 적어도 일부의 구간에 있어서 상기 유량 제어 유닛에 의해서 경시적으로 연속해서 변화시키는, 오프가스의 유량 제어 방법이 제공된다.
- [0015] 이러한 오프가스의 유량 제어 방법에서는, PSA 분리장치의 부하를 변동할 때에, 버퍼 탱크로부터 기화기에 공급하는 오프가스의 유량을 경시적으로 연속해서 변화시키므로, 버퍼 탱크로부터의 오프가스의 유량을 단계적으로 변화시킬 경우에 비해서, 기화기에 공급되는 오프가스의 유량의 급격한 변동을 억제할 수 있다. 따라서, 본 유량 제어 방법에 의하면, 압력 변동 흡착식 가스분리장치의 부하를 변동시킬 경우에도, 기화기에서의 연소 상태가 급격하게 변화되는 일은 없고, 그 결과, 수소 제조 시스템의 가동에의 영향을 저감할 수 있다.
- [0016] 바람직하게는, 상기 선행 사이클은 상기 버퍼 탱크로부터의 오프가스의 유량을 일정하게 유지하는 유지 기간과 해당 오프가스의 유량을 직선적으로 변화시키는 후행 변화 기간을 포함하고 있고, 상기 후행 사이클은 상기 버퍼 탱크로부터의 오프가스의 유량을 직선적으로 변화시키는 선행 변화 기간과 해당 오프가스의 유량을 일정하게 유지하는 유지 기간을 포함해서 구성되어 있으며, 상기 선행 사이클의 상기 후행 변화 기간의 길이와 상기 후행 사이클의 상기 선행 변화 기간의 길이가 동일하게 되고, 또, 이들 2개의 변화 기간에 있어서의 상기 버퍼 탱크로부터의 오프가스의 유량의 변화율이 일정해지는 동시에, 상기 후행 사이클의 선행 변화 기간 종료 시에 있어서의 상기 버퍼 탱크로부터의 오프가스의 유량과 상기 후행 사이클에 있어서 상기 흡착탑으로부터 배출되는 오프가스의 평균 유량이 동일하게 되고 있다.
- [0017] 이러한 유량 제어 방법에 의하면, 버퍼 탱크로부터의 오프가스의 유량이 경시적으로 연속해서 변화되는 기간인 상기 후행 변화 기간 및 상기 선행 변화 기간에 있어서는, 흡착탑으로부터 배출되어서 버퍼 탱크 쪽에 공급되는 오프가스량과 버퍼 탱크로부터 기화기 쪽에 공급되는 오프가스량은 동일하게 된다. 따라서, PSA 분리장치의 부하 변동의 전후를 통해서, 버퍼 탱크에 유입하는 오프가스량 및 버퍼 탱크로부터 유출하는 오프가스량의 재료 밸런스를 일치시키면서, 버퍼 탱크로부터 기화기에 공급되는 오프가스의 유량의 급격한 변동을 회피할 수 있다.
- [0018] 본 발명의 하나의 실시형태에 의하면, 상기 후행 사이클의 사이클 타임이 상기 선행 사이클의 사이클 타임에 대해서 단축될 경우에는, 상기 선행 사이클의 상기 후행 변화 기간의 길이는 상기 후행 사이클의 사이클 타임의 절반으로 되고 있다.
- [0019] 본 발명의 다른 실시형태에 의하면, 상기 후행 사이클의 사이클 타임이 상기 선행 사이클의 사이클 타임에 대해서 연장될 경우에는, 상기 후행 사이클의 상기 선행 변화 기간의 길이는 상기 선행 사이클의 사이클 타임의 절

반으로 되고 있다.

[0020] 본 발명의 제2측면에 의하면, 압력 변동 흡착식 가스분리법에 의해, 흡착공란 성분인 제1성분과 흡착용이 성분인 제2성분을 포함하는 원료 가스로부터, 상기 제1성분 가스를 목적 가스로서 취출(取出)하기 위한 흡착 공정과, 상기 제2성분 가스와 상기 제1성분 가스를 포함하는 오프가스를 취출하기 위한 탈착 공정을 포함하는 사이클을 반복해서 행하도록 구성된 압력 변동 흡착식 가스분리장치; 오프가스를 소비하기 위한 오프가스 소비 유닛; 상기 압력 변동 흡착식 가스분리장치로부터 취출된 오프가스를 상기 오프가스 소비 유닛에 공급하기 위한 오프가스 공급 배관; 상기 오프가스 공급 배관에 설치되어, 상기 압력 변동 흡착식 가스분리장치로부터 취출된 오프가스를 일단 수용하기 위한 버퍼 탱크; 및 상기 버퍼 탱크를 경유해서 상기 오프가스 소비 유닛에 공급되는 오프가스의 유량을 제어하기 위한 유량 제어 유닛을 구비한 시스템에 있어서의 오프가스의 유량 제어 방법에 있어서, 상기 압력 변동 흡착식 가스분리장치의 부하 변동에 따라서 선행 사이클로부터 후행 사이클에 걸쳐서 사이클 타임을 변경할 때에, 상기 버퍼 탱크로부터 상기 오프가스 소비 유닛에 공급되는 오프가스의 유량을, 변경된 사이클 타임의 적어도 일부의 구간에 있어서 상기 유량 제어 유닛에 의해서 경시적으로 연속해서 변화시키는, 오프가스의 유량 제어 방법이 제공된다.

[0021] 본 발명의 제3측면에 의하면, 탄화수소계 원료를 함유하는 혼합 원료를 가열해서 기화시키기 위한 기화기; 상기 탄화수소계 원료의 개질 반응에 의해, 상기 기화된 혼합 원료로부터, 수소를 함유하는 개질 가스를 생성시키기 위한 개질 반응기; 흡착제가 충전된 흡착탑을 이용해서 행하는 압력 변동 흡착식 가스분리법에 의해, 흡착탑에 상기 개질 가스를 도입해서 해당 개질 가스 중의 불필요 성분을 상기 흡착제에 흡착시켜서 해당 흡착탑으로부터 수소 풍부화 가스를 도출하기 위한 흡착 공정과, 상기 흡착제로부터 상기 불필요 성분을 탈착시켜서 흡착탑 내에 잔존하는 수소와 해당 불필요 성분을 포함하는 오프가스를 해당 흡착탑으로부터 배출하기 위한 탈착 공정을 적어도 포함하는 사이클을 상기 흡착탑에서 반복해서 행하도록 구성된 압력 변동 흡착식 가스분리장치; 상기 흡착탑으로부터 배출되는 오프가스를 상기 혼합 원료를 가열하기 위한 연료로서 상기 기화기에 공급하기 위한 오프가스 공급 배관; 상기 오프가스 공급 배관에 설치되어, 상기 흡착탑으로부터 배출되는 오프가스를 일단 수용하기 위한 버퍼 탱크; 및 상기 버퍼 탱크를 경유해서 상기 기화기에 공급되는 오프가스의 유량을 제어하기 위한 유량 제어 유닛을 구비한 수소 제조 시스템에 있어서, 상기 유량 제어 유닛은, 상기 압력 변동 흡착식 가스분리장치의 부하 변동에 따라서 상기 사이클의 사이클 타임을 변경할 때에, 상기 버퍼 탱크로부터 상기 기화기에 공급되는 오프가스의 유량을, 변경된 사이클 타임의 적어도 일부의 구간에 있어서 경시적으로 연속해서 변화시키도록 구성되어 있는 것인 수소 제조 시스템이 제공된다.

[0022] 본 발명의 그 밖의 특징 및 이점은 첨부 도면을 참조해서 이하에 행하는 상세한 설명에 의해 보다 명확해질 것이다.

실시 예

[0030] 도 1은 본 발명의 실시형태에 따른 오프가스의 유량 제어 방법을 실행하는 데 사용가능한 수소 제조 시스템(X1)의 개략 구성도이다. 수소 제조 시스템(X1)은 기화기(1), 개질 반응기(2), 열교환기(3), 기액 분리기(4), 압력 변동 흡착식 가스분리장치(PSA 분리장치)(5), 버퍼 탱크(6) 및 오프가스 유량 제어 유닛(7)을 구비하고, 탄화수소계 원료인 메탄올을 주원료로 해서 수소를 제조하도록 구성되어 있다.

[0031] 기화기(1)는 본체 용기(11), 공급관(12), 촉매 연소부(13) 및 유통관(14)을 구비하고 있고, 메탄올과 물과 산소를 포함하는 혼합재료를 가열해서 기화 상태로 한다. 도 1에 있어서는, 기화기(1)의 내부 구조를 개략적으로 나타내고 있다.

[0032] 본체 용기(11)는, 단부가 폐쇄된 관형상 구조를 지니고, 그 상단부에는 연소 가스 배출구(111)가 형성되어 있다. 공급관(12)은 외관(121) 및 내관(122)으로 이루어진 이중관 구조를 지닌다. 외관(121)은, 상단부가 본체 용기(11) 밖에서 배관(81)에 연결되어 있고, 하단부가 본체 용기(11) 속에서 개방되어 있다. 내관(122)은, 상단부가 본체 용기(11) 밖에서 배관(83)과 오프가스 공급 배관(92)에 연결되어 있고, 하단부가 외관(121) 속에서 개방되어 있다. 외관(121)과 연결되어 있는 배관(81)은 공기 송풍기(82)에 연결되어 있다. 내관(122)과 연결되어 있는 배관(83)은, 가동 개시시용의 기화용 연료(예를 들어, LPG(liquefied petroleum gas))의 공급원(도시 생략)에 연결되어 있고, 이 배관(83)에는 자동 밸브(83a)가 설치되어 있다. 촉매 연소부(13)는 외관(121) 내의 하단부에 설치되어 있고, 수소나 전술한 가동 개시시용 연료를 촉매 연소시켜서 고온의 연소 가스를 생성시킨다. 촉매 연소부(13)에는 연소용 촉매가 충전되어 있다. 연소용 촉매로서는, 예를 들어, 백금이나 팔라듐 등의 백금계 촉매를 들 수 있다. 유통관(14)은 원료 도입단부(141) 및 원료 도출단부(142)를 지니고, 공급관(12)을 둘러싸는 나선형 부분을 일부에 지닌다. 원료 도입단부(141)는 본체 용기(11)의 하단부로부터 본체

용기(11) 밖으로 나와 있다. 원료 도출단부(142)는 본체 용기(11)의 상단부로부터 본체 용기(11) 밖으로 나와 있다. 내관(122)을 통해서 공급된 기화용 연료가 촉매 연소부(13)에서 연소하면, 해당 연소 가스는, 외관(121)의 개방 단부(도면 중 하단)로부터 방출되어, 본체 용기(11) 내에서 유통관(14)의 주위를 통과해서 연소 가스 배출구(111)로부터 기화기(1) 외부로 배출된다. 본체 용기(11) 내에 있어서의 공급관(12) 및 유통관(14)의 주위에는, 필요에 따라서 촉열재(도시 생략)가 충전된다.

[0033] 개질 반응기(2)는, 도 1에 나타난 바와 같이, 본체 용기(21)와 개질 반응부(22)를 지닌다. 이 개질 반응기(2)는, 메탄올의 수증기 개질 반응 및 부분 산화 개질 반응을 병발시킴으로써, 기화기(1)에 있어서 기화 상태로 된 혼합 원료 중의 메탄올을 개질하여, 수소를 함유하는 개질 가스를 생기게 한다.

[0034] 본체 용기(21)는 단부가 폐쇄된 관형상 구조를 지니고, 그 하단부에는 원료 도입구(211)가 형성되고, 상단부에는 개질 가스 도출구(212)가 형성되어 있다. 원료 도입구(211)는 기화기(1)의 원료 도출단부(142)에 연결되어 있다. 개질 반응부(22)는 본체 용기(21)의 내부에 설치되어 있고, 개질 촉매(도시 생략)가 충전되어 있다. 이 개질 촉매는 기화 상태로 된 혼합 원료 중의 메탄올에 대해서 수증기 개질 반응 및 부분 산화 개질 반응을 병발시킨다. 개질 촉매로서는, 예를 들어, 산화알루미늄, 산화구리 및 산화아연을 포함하는 혼합물을 채용할 수 있다. 개질 촉매에 있어서의 상기 성분의 함유 비율은, 예를 들어, CuO가 42중량%, ZnO가 47중량%, Al₂O₃가 10중량%이다.

[0035] 열교환기(3)는 메탄올수 도입구(31), 메탄올수 도출구(32), 개질 가스 도입구(33) 및 개질 가스 도출구(34)를 지니고 있고, 기화기(1)에 공급되기 전의 메탄올수와 개질 반응기(2)에 있어서 생긴 개질 가스와의 열교환에 의해 메탄올수를 예열하고 또한 개질 가스를 냉각한다. 열교환기(3) 내에는, 메탄올수 도입구(31)로부터 메탄올수 도출구(32)에 메탄올수가 흐르기 위한 경로 및 개질 가스 도입구(33)로부터 개질 가스 도출구(34)에 개질 가스가 흐르기 위한 경로가 설치되어, 이들 2종류의 경로 사이에서 열교환이 행해진다. 이 열교환기(3)는 기화기(1)에 있어서 혼합 원료를 가열해서 기화시킬 때에 요하는 열에너지를 저장한다.

[0036] 메탄올수 도입구(31)는 메탄올수의 공급원(도시 생략)에 배관(84) 및 펌프(85)를 거쳐서 연결되어 있다. 펌프(85)는 메탄올수를 소정의 압력으로 송출한다. 메탄올수 도출구(32)는 배관(86)을 거쳐서 기화기(1)의 원료 도입단부(141)에 연결되어 있다. 배관(86)에는 배관(87)이 그 일단부를 거쳐서 연결되어 있다. 배관(87)의 타단부는 산소 함유 가스(예를 들어, 산소 풍부화 가스나 공기)의 공급원(도시 생략)에 연결되어 있다. 또, 배관(87)에는 산소 함유 가스의 유량을 조정하기 위한 유량 제어밸브(87a)가 설치되어 있다. 개질 가스 도입구(33)는 배관(88)을 거쳐서 개질 반응기(2)의 개질 가스 도출구(212)에 연결되어 있다. 개질 가스 도출구(34)는 배관(89)을 거쳐서 기액 분리기(4)에 연결되어 있다.

[0037] 기액 분리기(4)는 액배출구(41)를 지니고 있고, 개질 가스 중에 혼재하는 액성분(예를 들어, 물)(42)을 해당 가스와 기액 분리한다. 배액 출구(41)는 기액 분리기(4)에서 회수된 액성분(42)을 해당 기액 분리기(4)의 외부로 배출한다.

[0038] PSA 분리장치(5)는 흡착제가 충전된 적어도 하나의 흡착탑을 구비하고, 해당 흡착탑을 이용해서 행하는 압력 변동 흡착식 가스분리법(PSA 분리법)에 의해서 개질 가스로부터 수소 풍부화 가스를 취출하는 것이 가능한 것이다. 흡착탑에 충전되는 흡착제로서는, 예를 들어, 제올라이트계 흡착제, 카본계 흡착제 또는 알루미늄 흡착제를 채용할 수 있고, 바람직하게는, 제올라이트계 흡착제가 채용된다. 흡착탑에는 1종류의 흡착제를 충전해도 되고, 복수 종류의 흡착제를 충전해도 된다. PSA 분리장치(5)에서 실행되는 PSA 분리법에 의한 가스 분리에서는, 흡착 공정, 탈착 공정 및 재생 공정을 포함하는 사이클이 반복된다. 흡착 공정에서는 흡착탑 내가 소정의 고압 상태에 있는 흡착탑에 개질 가스를 도입해서 해당 개질 가스 중의 불필요 성분(일산화탄소, 이산화탄소, 질소 등)을 흡착제에 흡착시켜, 해당 흡착탑으로부터 수소 풍부화 가스를 도출한다. 탈착공정에서는 흡착탑 내를 감압해서 흡착제로부터 불필요 성분을 탈착시켜, 흡착탑 내에 잔존하는 수소와 해당 불필요 성분을 포함하는 오프가스를 외부로 배출한다. 재생 공정에서는 흡착탑을 다시 흡착 공정에 구비시키기 위해, 예를 들어, 세정 가스를 흡착탑 내에 통류시킴으로써, 불필요 성분에 대한 흡착제의 흡착 성능을 회복시킨다. 이러한 PSA 분리장치(5)로서는 공지의 PSA 수소 분리 장치를 이용할 수 있다.

[0039] 버퍼 탱크(6)는 PSA 분리장치(5)와 기화기(1)를 연결시키는 오프가스 공급 배관(92)에 설치되어 있고, PSA 분리장치(5)의 흡착탑으로부터 배출되어서 기화기(1)에 공급되는 오프가스를 일단 수용해서 오프가스의 유량의 변동을 억제한다.

[0040] 오프가스 유량 제어 유닛(7)은, 버퍼 탱크(6)의 하류 쪽의 오프가스 공급 배관(92)에 설치된 유량 제어밸브(7

1)와, 이 유량 제어밸브(71)의 작동을 제어하는 컨트롤러(72)를 포함하고, 버퍼 탱크(6)로부터 기화기(1)에 공급되는 오프가스의 유량을 조정한다. 오프가스 유량 제어 유닛(7)에 있어서는, 버퍼 탱크(6)에 유입하는 오프가스의 유량(평균 유량)에 따라서, 컨트롤러(72)에 의해 유량 제어밸브(71)의 개구도가 조절된다.

[0041] 다음에, 이상의 구성을 가지는 수소 제조 시스템(X1)의 구체적인 동작을 설명한다. 수소 제조 시스템(X1)의 가동 시에는, 펌프(85)가 작동함으로써, 소정 농도의 메탄올수가 배관(84)을 거쳐서 메탄올수 도입구(31)로부터 열교환기(3) 내에 도입된다. 열교환기(3) 내에서는, 상대적으로 저온(예를 들어 10~25℃)의 메탄올수는 열교환기(3) 내에 도입되는 상대적으로 고온(예를 들어 230~270℃)의 개질 가스와의 열교환에 의해, 예를 들어, 137℃로 가열(예열)된다. 열교환기(3)에 있어서 예열된 메탄올수는, 메탄올수 도출구(32)로부터 열교환기(3) 밖으로 도출되어, 배관(86)을 통과할 때에, 배관(87)을 거쳐서 배관(86)에 도입되는 산소 함유 가스(예를 들면 산소 풍부화 가스나 공기)와 혼합된다. 산소 함유 가스의 공급량은 유량 제어밸브(87a)에 의해 조절할 수 있다.

[0042] 이와 같이 해서 얻어진 혼합 원료(메탄올, 물, 산소를 포함함)는 기화기(1)의 유통관(14)에 그 원료 도입단부(141)로부터 도입된다. 정상 가동 시에는, 기화기(1)에 공급되는 혼합 원료의 공급량(단위 시간당의 공급량)은 일정하게 되도록 조정되어 있다. 유통관(14)에 도입된 혼합 원료는, 유통관(14)을 통과하는 과정에서, 촉매 연소부(13)에서 생기는 연소 가스를 열원으로 해서, 후속의 개질 반응기(2)에서의 개질 반응에 있어서 필요로 되는 반응 온도(예를 들면 230~270℃)까지 가열되어서 기화된다. 기화된 혼합 원료는, 유통관(14)의 원료 도출단부(142)로부터 기화기(1) 밖으로 도출되어, 원료 도입단부(211)를 거쳐서 개질 반응기(2)에 공급된다.

[0043] 개질 반응기(2)에 공급된 혼합 원료는 개질 반응부(22)에 도입된다. 개질 반응부(22)에 있어서는, 개질 촉매의 작용에 의해, 흡열 반응인 메탄올의 수증기 개질 반응 및 발열 반응인 메탄올의 부분 산화 개질 반응이 병발하여, 혼합 원료로부터 수소를 포함하는 개질 가스가 발생한다. 본 실시예에서는 개질 반응부(22) 내의 반응 온도(예를 들면 230~270℃)가 대략 일정하게 유지되도록, 각 반응에 소비되는 메탄올의 비율(즉, 수증기 개질 반응과 부분 산화 개질 반응의 각 반응의 비율)이 설정되어 있다. 이것에 의해, 개질 반응부(22)에 있어서는, 메탄올의 오토 썬열 개질 반응이 진행된다.

[0044] 개질 반응부(22)에 있어서 생긴 개질 가스는, 개질 가스 도출구(212)로부터 개질 반응기(2) 밖으로 도출되어, 배관(88) 및 개질 가스 도입구(33)를 거쳐서 열교환기(3) 내에 도입된다. 열교환기(3) 내에서는, 상대적으로 고온(예를 들어 230~270℃)의 개질 가스는, 전술한 바와 같이, 열교환기(3) 내에 도입되는 상대적으로 저온(예를 들어 10~25℃)의 메탄올수와 열교환에 의해, 예를 들어, 40℃로 냉각된다. 열교환기(3)에 있어서 냉각된 개질 가스는 개질 가스 도출구(34)로부터 열교환기(3) 밖으로 도출되어, 배관(89)을 거쳐서 기액 분리기(4)에 도입된다.

[0045] 기액 분리기(4)에 도입된 개질 가스는, 해당 개질 가스 중에 혼재하는 액성분(42)이 해당 개질 가스로부터 기액 분리된다. 이 결과, 기액 분리기(4)의 하류에 위치하는 PSA 분리장치(5)의 흡착탑에 액성분(42)이 도입되는 것을 억제할 수 있고, 액성분(42)이 흡착탑에 충전되어 있는 흡착제와 접촉함으로써 기인하는 해당 흡착제의 열화를 억제할 수 있다. 이 기액 분리에 의해 회수된 액성분(42)은 액배출구(41)를 거쳐서 기액 분리기(4)로부터 외부로 배출된다. 한편, 기액 분리기(4)를 경유한 개질 가스는 배관(90)을 거쳐서 PSA 분리장치(5)에 공급된다. 정상 가동 시에는, 기화기(1)에 공급되는 혼합 원료의 공급량이 일정하므로, 개질 반응기(2)를 경유해서 PSA 분리장치(5)에 공급되는 개질 가스의 유량은 대략 일정하게 된다.

[0046] PSA 분리장치(5)에 있어서는, PSA 분리법에 의해, 흡착 공정, 탈착 공정 및 재생 공정을 포함하는 사이클이 반복된다. 흡착 공정에서는 흡착탑 내가 소정의 고압상태에 있는 흡착탑에 수소를 함유하는 개질 가스가 도입된다. 해당 흡착탑에서는, 개질 가스에 포함되는 불필요 성분(일산화탄소, 이산화탄소, 미반응의 메탄올, 질소 등)이 흡착제에 의해 흡착 제거되어, 수소 풍부화 가스(수소 농도가 높은 가스)가 제품 가스로서 탑 밖으로 도출된다. 얻어진 수소 풍부화 가스는, 배관(91)을 거쳐서 수소 제조 시스템(X1) 밖으로 취출된다. 탈착공정에서는 흡착탑 내의 감압에 의해 흡착제로부터 불필요 성분이 탈착되어, 흡착탑 내에 잔존하는 수소와 해당 불필요 성분을 포함하는 오프가스가 흡착탑 밖으로 배출된다. 재생 공정에서는 예를 들면 세정 가스(일반적으로는 수소 풍부화 가스의 일부)가 흡착탑 내에 통류됨으로써, 불필요 성분에 대한 흡착제의 흡착 성능이 회복된다. PSA 분리장치(5)로부터는, 이상과 같이 해서, 수소 풍부화 가스(제품 가스)가 취출되는 동시에, 오프가스가 취출된다. 수소 풍부화 가스는, 예를 들어, 소정의 용도에 연속적으로 사용되거나, 혹은, 소정의 탱크에 저장된다. 오프가스는 오프가스 공급 배관(92)을 거쳐서 버퍼 탱크(6)에 유입되어, 버퍼 탱크(6) 내에 일단 저장된다.

- [0047] 정상 가동 시에 있어서는, PSA 분리장치(5)의 흡착탑에 공급되는 개질 가스의 유량이 대략 일정하기 때문에, 해당 PSA 분리장치(5)에서 반복해서 실행되는 사이클의 시간(사이클 타임)은 일정하게 되어 있다. PSA 분리장치(5)의 사이클 타임 및 PSA 분리장치(5)로부터 배출되는 오프가스량의 일례를 들면, PSA 분리장치(5)의 부하가 50%의 정상 가동 시에 있어서는, 사이클 타임이 200초이며, 배출되는 오프가스량이 평균 유량으로 해서 7.1 Nm³/h이다.
- [0048] 버퍼 탱크(6) 내의 오프가스는, 유량 제어밸브(71)에 의해서 그 유량이 조정된 다음, 오프가스 공급 배관(92)을 거쳐서 기화기(1)에 기화 연료로서 공급된다. 정상 가동 시에 있어서는, PSA 분리장치(5)로부터 배출되는 오프가스의 평균 유량과 버퍼 탱크(6)로부터 배출되는 오프가스의 유량이 동일하게 되도록 유량 제어밸브(71)의 개구도가 설정된다. 전술한 예와 같이, PSA 분리 장치(5)로부터 배출되는 오프가스의 평균 유량이 7.1 Nm³/h일 경우에는, 유량 제어밸브(71)를 통과한 오프가스의 유량이 7.1 Nm³/h로 되도록 유량 제어밸브(71)의 개구도가 고정 설정되어 있다. 이것에 의해, 버퍼 탱크(6)에 유입하는 오프가스량 및 버퍼 탱크(6)로부터 유출하는 오프가스량의 재료 밸런스를 일치시킬 수 있다.
- [0049] 기화용 연료로서 기화기(1)에 공급된 오프가스는 내관(122) 및 외관(121)을 통해서 촉매 연소부(13)에 도입된다. 이것과 함께, 촉매 연소부(13)에는 배관(81) 및 외관(121)을 통해서 공기가 계속 공급된다. 이 촉매 연소부(13)에 있어서, 그 연소용 촉매의 작용에 의해, 오프가스 중의 수소는 촉매 연소되어, 고온(예를 들어 500~600℃)의 연소 가스가 생성된다. 촉매 연소부(13)에 있어서 생긴 고온의 연소 가스는, 공급관(12)의 외관(121)의 개방 단부(도면 중 하단)로부터 방출되어, 본체 용기(11) 내에서 유통관(14)의 주위를 통과해서 연소 가스 배출구(111)로부터 기화기(1) 밖으로 배출된다. 연소 가스가 유통관(14)의 주위를 통과할 때, 열원으로서의 연소 가스로부터 유통관(14)에 열에너지가 전달되어, 유통관(14)을 유통하는 혼합 원료는 소정 온도(예를 들면 230~270℃)까지 가열되어서 기화된다. 유통관(14)은 나선형 부분을 지니고 있기 때문에, 유통관(14)의 표면적(수열(受熱) 면적)을 크게 확보할 수 있다. 따라서, 이러한 나선형 부분을 지니는 유통관(14)은, 유통관(14) 내를 유통하는 혼합 원료에 대한 전열 효율을 높여, 해당 혼합 원료의 가열을 효율적으로 행할 수 있다. 또, 촉매 연소에 있어서는 불완전 연소 가스를 대부분 발생하지 않으므로, 연소 가스를 최종적으로 대기 중에 방출하는 것에 의한 환경부하는 적다.
- [0050] 이상과 같이, 수소 제조 시스템(X1)에서는, 그 정상 가동 시에 있어서, 원료가 열교환기(3), 기화기(1), 개질 반응기(2), 열교환기(3), 기액 분리기(4) 및 PSA 분리장치(5)를 순차 경유함으로써, 해당 PSA 분리장치(5)로부터 수소 풍부화 가스가 취출되고, 또한, PSA 분리장치(5)로부터 배출되는 오프가스가 버퍼 탱크(6)를 거쳐서 기화기(1)에 공급된다.
- [0051] 수소 제조 시스템(X1)에서는, PSA 분리장치(5)로부터 배출되어서 기화기(1)에 공급되는 오프가스의 유량을 버퍼 탱크(6) 또는 오프가스 유량 제어 유닛(7)을 통해서 조절함으로써, 정상 가동 시에 있어서, 기화기(1)에서 혼합 원료를 가열해서 소정 온도의 기화 상태로 하는 데 필요한 연료가 PSA 분리장치(5)로부터의 오프가스만으로 조달된다. 또한, 수소 제조 시스템(X1)에서는, 개질 반응기(2)의 개질 반응부(22)에서 진행되는 탄화수소계 원료의 수증기 개질 반응 및 부분 산화 개질 반응의 비율을 조절함으로써, 개질 반응기(2) 내가 소정의 반응 온도로 유지되어 있다. 이와 같이, 수소 제조 시스템(X1)은, 그 정상 가동 시에 있어서, 시스템 가동에 따르는 자기 공급 열에 의해서만, 혼합 원료를 계속 가열해서 기화하는 동시에 개질 반응기(2)의 개질 반응부(22)가 소정 온도로 유지된다.
- [0052] 전술한 수소 제조 시스템(X1)의 동작은, 기화기(1)의 촉매 연소부(13)에 오프가스가 충분히 공급되어 있는 정상 가동 시에 있어서의 것이다. 그러나, 예를 들어, 기동 시에는, 촉매 연소부(13)에 오프가스가 충분히 공급되지 않는다. 그러한 경우, 예를 들어, 촉매 연소부(13)에 대해서 오프가스를 충분히 공급할 수 있을 때까지의 사이에는 자동 밸브(83a)를 개방 상태로 해둠으로써, 촉매 연소부(13)에 있어서 필요한 기화용 연료(예를 들어 LP G)가 기화기(1) 또는 그 촉매 연소부(13)에 보조적으로 공급된다.
- [0053] 다음에, 정상 가동 상태에서부터 제품 가스로서의 수소 풍부화 가스의 생산량을 변경할 경우에 있어서의 수소 제조 시스템(X1)의 동작에 대해서 설명한다. 예를 들어, 수소 풍부화 가스의 생산량을 증가시킬 경우에는, 개질 반응기(2) 및 PSA 가스분리장치(5)의 부하를 증대시킬 필요가 있다. 이 경우, 개질 반응기(2)의 부하에 대해서는 급격한 변동을 피하는 것이 바람직하고, 따라서, 기화기(1) 또는 개질 반응기(2)에 공급되는 혼합 원료의 공급량으로서는, 경시적으로 연속해서 증가시킨다. 개질 반응기(2)에 공급되는 혼합 원료의 공급량이 연속적으로 증가하면, 개질 반응기(2)에서의 개질 가스의 발생량도 증가한다. 그 결과, PSA 분리장치(5)에 공급되는 개질 가스의 유량도 연속적으로 증가하므로, PSA 분리장치(5)의 가동 조건을 변경할 필요가 있다. PSA 분리장치(5)

에 대해서는, 흡착탑에서의 흡착제에 의한 불필요 성분의 보유 능력이 대략 일정하므로, 흡착탑에 도입되는 개질 가스의 유량이 연속적으로 증가할 경우에는, 해당 개질 가스의 유량의 증가분에 걸맞는 것만큼 사이클 타임을 순차 단축시키지 않으면 안된다. 이와 같이 사이클 타임이 순차 단축되면, PSA 분리장치(5)로부터 배출되는 오프가스의 양(유량)은 증가한다.

[0054] 버퍼 탱크(6)로부터 기화기(1)에 공급되는 오프가스의 제어는, 그 유량이 경시적으로 연속해서 증가하는 부분을 포함하도록 행해진다. 이와 같은 제어에 의한 버퍼 탱크(6)로부터 기화기(1)에의 오프가스의 유량의 시간 변화의 일례를 표시한 그래프를 도 2에 나타낸다. 도 2는 PSA 분리장치(5)의 부하를 50%로부터 100%까지 변동시키는 과정에 있어서의 유량의 변화를 나타낸다. 도 2의 그래프에 있어서, 가로축은 PSA 분리장치(5)의 부하 변동시의 경과 시간을 나타내고, 세로축(좌측)은 오프가스의 유량을 나타낸다. 도 2의 그래프 중에 있어서, 파선은 PSA 분리장치(5)의 각 사이클에서의 흡착탑으로부터 배출되는 오프가스의 평균 유량을 나타내고, 실선은 버퍼 탱크(6)로부터 기화기(1)에 공급되는 오프가스의 유량을 나타낸다. 또한, 도 2에 표시된 파선(상기 평균 유량을 나타내는 파선과 같음)은, 종래의 유량 제어 방법에 있어서의 버퍼 탱크로부터 기화기에 공급되는 오프가스의 유량변화에 상당한다. 도 3은 도 2의 일부를 확대한 것으로, 인접하는 2개의 사이클(C1), (C2)에 있어서의 유량변화를 표시한다.

[0055] 도 3에 있어서, 사이클(C1)로부터 사이클(C2)로 전환되면, 해당 사이클에 있어서의 사이클 타임은 (CT1)로부터 (CT2)로 단축된다. 동 도면에 표시되어 있는 바와 같이, 버퍼 탱크(6)로부터의 오프가스의 유량(실선 부분)의 유량 변화는, 사이클(C1)에 있어서의 변화 부분과 사이클(C2)에 있어서의 변화 부분을 포함하고 있다. 이 중, 사이클(C1)에 있어서의 변화 부분은, 직선적으로 연속해서 증가하는 선행 변화 기간(C1a)과 일정하게 유지하는 유지 기간(C1b)과 직선적으로 연속해서 증가하는 후행 변화 기간(C1c)으로 구성되어 있다. 또, 사이클(C2)에 있어서의 변화 부분은, 직선적으로 연속해서 증가하는 선행 변화 기간(C2a)과 일정하게 유지하는 유지 기간(C2b)과 직선적으로 연속해서 증가하는 후행 변화 기간(C2c)으로 구성되어 있다. 이와 같이, 사이클(C1)로부터 사이클(C2)로의 전환 시보다도 선행해서, 사이클(C1)의 후행 변화 기간(C1c)의 개시와 동시에 유량 제어밸브(71)의 개구도를 크게 하기 시작하고, 다음의 사이클(C2)의 선행 변화 기간(C2a)이 종료할 때까지 해당 개구도를 연속적으로 서서히 크게 한다. 이상과 같은 사이클 타임의 변경에 따라서 오프가스의 유량을 경시적으로 연속해서 변화시키는 제어는, 종래 채용되고 있던 오프가스의 유량을 단계적으로 변화시킬 경우와 달리, 기화기(1)에 공급되는 오프가스의 유량의 급격한 변동을 회피할 수 있다. 따라서, 이러한 오프가스의 유량 제어 방법에 의하면, 수소 제조 시스템(X1)에 의한 수소 풍부화 가스의 생산량의 증가에 따라서 PSA 분리장치(5)의 부하를 변동시키는 경우에도, 기화기(1)에서의 연소 상태가 급격하게 변화되는 일은 없고, 그 결과, 수소 제조 시스템(X1)의 가동에의 영향도 저감된다.

[0056] 도 3에 나타낸 유량 변화예에서는, 사이클(C1)의 후행 변화 기간(C1c)의 길이는 사이클(C2)의 사이클 타임(CT2)(160초)의 절반의 길이(CT2/2:80초)로 되어 있다. 또, 사이클(C1)의 후행 변화 기간(C1c)의 길이(CT2/2)(80초)와 사이클(C2)의 선행 변화 기간(C2a)의 길이는 동일하게 된다. 또한, 이들 2개의 연속하는 기간(C1c), (C2a)에 있어서의 버퍼 탱크(6)로부터의 오프가스 유량의 변화율이 일정하게 되어 있다. 이에 더해, 사이클(C2)의 선행 변화 기간(C2a) 종료 시에 있어서의 버퍼 탱크(6)로부터 기화기(1)에의 오프가스의 유량과, 사이클(C2)에 있어서 흡착탑으로부터 배출되는 오프가스의 평균 유량(파선 부분)과, 버퍼 탱크(6)로부터의 오프가스의 유량(실선 부분)은 동일하게 된다. 이와 같은 사이클(C1) 및 (C2)의 관계는, PSA 분리 장치(5)의 부하 변동에 따라서 사이클 타임을 순차 단축해가는 과정에 있어서의 도 2에 표시되어 있는 모든 인접하는 사이클 사이에서 성립하고 있다.

[0057] 도 3으로부터 이해될 수 있는 바와 같이, 사이클(C1)의 후행 변화 기간(C1c)에서는, 버퍼 탱크(6)로부터 공급되는 오프가스량(실선 부분)은 PSA 분리장치(5)로부터 배출되는 오프가스량(파선 부분)에 비해서 파선 부분과 실선 부분으로 포위되는 삼각형(T1)의 면적분만큼 많아지지만, 사이클(C2)의 선행 변화 기간(C2a)에서는, 버퍼 탱크(6)로부터 공급되는 오프가스량(실선 부분)은 PSA 분리장치(5)로부터 배출되는 오프가스량(파선 부분)에 비해서 파선 부분과 실선 부분으로 포위되는 삼각형(T2)의 면적분만큼 적어진다. 한편, 전술한 바와 같이, 사이클(C1)의 후행 변화 기간(C1c)의 길이와 사이클(C2)의 선행 변화 기간(C2a)의 길이가 동일하게 되고, 또, 이들 연속하는 기간(C1c), (C2a)의 유량 변화율이 일정하게 되어 있기 때문에, 삼각형(T1)과 삼각형(T2)은 합동의 관계에 있어, 그 면적이 동일하다. 따라서, 사이클(C1)의 후행 변화 기간(C1c) 및 사이클(C2)의 선행 변화 기간(C2a)에 있어서는, 삼각형(T1)과 삼각형(T2)과의 사이에서 오프가스량의 불균형 부분이 상쇄되어, PSA 분리장치(5)의 흡착탑으로부터 배출되는 오프가스량과 기화기(1) 쪽에 공급되는 오프가스량은 동일하게 된다. 또한, 전

술한 바와 같이, 유지 기간(C2b)에 있어서는, 흡착탑으로부터의 오프가스의 평균 유량과 버퍼 탱크(6)로부터의 오프가스의 유량이 동일하므로, 해당 기간에서의 흡착탑으로부터 배출되는 오프가스량과 기화기(1) 쪽에 공급되는 오프가스량은 동일하게 된다. 이상으로부터 이해될 수 있는 바와 같이, PSA 분리장치(5)의 부하 변동의 전후를 통해서, 버퍼 탱크(6)에 유입하는 오프가스량 및 버퍼 탱크(6)로부터 유출하는 오프가스량에 대해서 재료 밸런스는 일치한다.

[0058] 또, 전술한 바와 같이, 사이클(C1)의 후행 변화 기간(C1c)의 길이는 사이클(C2)의 사이클 타임(CT2)의 절반의 길이(CT2/2)로 되어 있다. 이 점에 대해서, 주로 오프가스의 유량이 변화되는 기간(사이클(C1)의 후행 변화 기간(C1c) 및 사이클(C2)의 선행 변화 기간(C2a))에 관하여 구체적으로 검토한다. 우선, 오프가스의 유량의 급격한 변동을 회피하는 관점에서, 오프가스 유량의 변화율은 가능한 한 작은 것이 바람직하고, 따라서, 오프가스의 유량이 연속해서 변화되는 기간은 가능한 한 긴 것이 바람직하다. 사이클(C1), (C2)에만 착안하면서 사이클(C2)의 사이클 타임(CT2)이 사이클(C1)의 사이클 타임(CT1)보다도 짧은 것을 고려하여, 전술한 바와 같은 후행 변화 기간(C1c)의 길이와 선행 변화 기간(C2a)의 길이가 동일하며, 또한, 이들 연속하는 기간(C1c), (C2a)의 유량 변화율이 일정하다고 하는 기하적인 관계가 사이클(C1), (C2) 사이에서만 성립하면 되는 것으로 가정하면, 사이클(C2)의 선행 변화 기간(C2a)으로서 확보할 수 있는 길이의 최대값은 사이클 타임(CT2)이다(도 4 참조). 이 경우, 사이클(C1)의 후행 변화 기간(C1c)의 길이는 사이클(C2)의 선행 변화 기간(C2a)의 길이와 동일하므로, 사이클(C2)의 사이클 타임(CT2)과 동일해진다. 그런데, 도 3에 나타난 유량 변화예에서는, PSA 분리장치(5)의 부하 변동의 과정은 전술한 사이클(C1), (C2)과 그 밖의 사이클을 포함해서 구성되어 있어, 사이클 타임이 순차 단축되도록 실행된다. 이 때문에, 사이클(C1), (C2) 사이 이외의 모든 인접하는 사이클 사이에 있어서도 상기의 기하적인 관계가 성립하기 위해서는, 사이클(C2)의 선행 변화 기간(C2a) 및 사이클(C1)의 후행 변화 기간(C1c)으로서 확보할 수 있는 길이의 최대값은 사이클 타임(CT2)의 절반으로 된다. 따라서, 이러한 제어는, PSA 분리장치(5)의 부하 변동에 따라 사이클 타임을 순차 단축할 경우, 부하 변동 과정에 있어서, 버퍼 탱크(6)에 대해서 출입하는 오프가스량의 재료 밸런스를 일치시키면서 버퍼 탱크(6)로부터의 오프가스의 유량의 변화가 가능한 한 억제되어 있는 것을 의미하고 있어, 수소 제조 시스템(X1)을 원활하게 가동시키기 위해서 적합하다.

[0059] 이러한 유량 제어에서는, PSA 분리 장치(5)의 부하 변동(본 실시예에서는 50%로부터 100%로 변경)을 결정하면, 부하 변동의 개시로부터 종료에 이르기까지의 PSA 분리장치(5)의 각 사이클의 사이클 타임 및 해당 각 사이클에 있어서 흡착탑으로부터 배출되는 오프가스의 평균 유량(도 2에 표시된 파선 부분)에 대해서는, 컴퓨터 프로그램에 의한 연산 처리를 실행함으로써 산출할 수 있다. 그리고, 각 사이클마다의 흡착탑으로부터 배출되는 오프가스의 평균 유량이 산출되면, 버퍼 탱크(6)로부터 기화기(1)에 공급되는 오프가스의 유량의 변화(도 2에 표시된 실선 부분)에 대해서는, 컴퓨터 프로그램에 의한 연산 처리를 실행함으로써 산출할 수 있다. 버퍼 탱크(6)로부터의 오프가스의 유량의 변화가 결정되면, 해당 유량에 관한 제어신호가 오프가스 유량 제어 유닛(7)에 전송되어, 해당 오프가스 유량 제어 유닛(7)(컨트롤러(72) 및 유량 제어밸브(71))의 작동에 의해, 버퍼 탱크(6)로부터의 오프가스 유량이 도 2에 나타난 바와 같이 경시적으로 변화되도록 오프가스 유량이 조정된다.

[0060] 다음에, 수소 제조 시스템(X1)의 정상 가동 상태에서부터 제품 가스로서의 수소 풍부화 가스의 생산량을 줄일 경우의 제어에 대해서 설명한다. 수소 풍부화 가스의 생산량을 줄일 경우에는, 개질 반응기(2) 및 PSA 분리장치(5)의 부하를 감소시킬 필요가 있다. 이 경우, 개질 반응기(2)의 부하에 대해서는 급격한 변동을 피하는 것이 바람직하고, 따라서, 기화기(1) 또는 개질 반응기(2)에 공급되는 혼합 원료의 공급량으로서는 경시적으로 연속적으로 감소시킨다. 개질 반응기(2)에 공급되는 혼합 원료의 공급량이 연속적으로 감소하면, 개질 반응기(2)에서의 개질 가스의 발생량도 감소하고, 그 결과, PSA 분리장치(5)에 공급되는 개질 가스의 유량도 연속적으로 감소하므로, PSA 분리장치(5)의 가동 조건을 변경할 필요가 있다. PSA 분리장치(5)에 대해서는, 흡착탑에서의 흡착제에 의한 불필요 성분의 보유 능력이 대략 일정하므로, 흡착탑에 도입되는 개질 가스의 유량이 연속적으로 감소할 경우에는, 해당 개질 가스의 유량의 감소분량에 걸맞는 것만큼 사이클 타임을 순차 연장한다. 사이클 타임이 순차 연장되면, PSA 분리장치(5)로부터 배출되는 오프가스의 양(유량)은 감소한다.

[0061] 버퍼 탱크(6)로부터 기화기(1)에 공급되는 오프가스의 제어는, 그 유량이 경시적으로 연속해서 감소하는 부분을 포함하도록 행해진다. 해당 제어에 의한 버퍼 탱크(6)로부터 기화기(1)에의 오프가스의 유량의 시간 변화의 일례를 나타낸 그래프를 도 5에 나타낸다. 도 5는 PSA 분리장치(5)의 부하를 100%로부터 50%까지 변동시키는 과정에 있어서의 유량의 변화를 나타낸다. 도 5의 그래프에 있어서, 가로축은 PSA 분리장치(5)의 부하 변동 시의 경과 시간을 나타내고, 세로축(좌측)은 오프가스의 유량을 나타낸다. 도 5의 그래프 중에 있어서, 파선은 PSA 분리장치(5)의 각 사이클에서의 흡착탑으로부터 배출되는 오프가스의 평균 유량을 나타내고, 실선은 버퍼 탱크(6)로부터 기화기(1)에 공급되는 오프가스의 유량을 나타낸다. 또한, 도 5에 표시된 파선(상기 평균 유량을 나

타넨 파선과 동일함)은, 종래의 유량 제어 방법에 있어서의 버퍼 탱크로부터 기화기에 공급되는 오프가스의 유량변화에 대응한다. 도 6은 도 5의 일부를 확대한 것으로, 인접하는 2개의 사이클(C1'), (C2')에 있어서의 유량변화를 표시한다.

[0062] 도 6에 있어서, 사이클(C1')로부터 사이클(C2')로 전환되면, 해당 사이클에 있어서의 사이클 타임은 (CT1')로부터 (CT2')로 연장된다. 동 도면에 표시되어 있는 바와 같이, 버퍼 탱크(6)로부터의 오프가스의 유량 변화(실선 부분)는 사이클(C1')에 있어서의 변화 부분과 사이클(C2')에 있어서의 변화 부분을 포함하고 있다. 이 중, 사이클(C1')에 있어서의 변화 부분은, 직선적으로 연속해서 감소하는 선행 변화 기간(C1a')과 일정하게 유지하는 유지 기간(C1b')과 직선적으로 연속해서 감소하는 후행 변화 기간(C1c')으로 구성되어 있다. 또, 사이클(C2')에 있어서의 변화 부분은, 직선적으로 연속해서 감소하는 선행 변화 기간(C2a')과 일정하게 유지하는 유지 기간(C2b')과 직선적으로 연속해서 감소하는 후행 변화 기간(C2c')으로 구성되어 있다. 이와 같이, 사이클(C1')로부터 사이클(C2')로의 전환 시보다도 선행해서, 사이클(C1')의 후행 변화 기간(C1c')의 개시와 동시에 유량 제어밸브(71)의 개구도를 작게 하기 시작하고, 다음의 사이클(C2')의 선행 변화 기간(C2a')이 종료할 때까지 해당 개구도를 연속적으로 서서히 작게 한다. 이상과 같은 사이클 타임의 변경에 따라서 오프가스의 유량을 경시적으로 연속해서 변화시키는 제어는, 종래 채용되고 있던 오프가스의 유량을 단계적으로 변화시킬 경우와 달리, 기화기(1)에 공급되는 오프가스의 유량의 급격한 변동을 회피할 수 있다. 따라서, 이러한 오프가스의 유량 제어 방법에 의하면, 수소 제조 시스템(X1)에 의한 수소 풍부화 가스의 생산량의 감소에 따라서 PSA 분리장치(5)의 부하를 변동시키는 경우에도, 기화기(1)에서의 연소 상태가 급격하게 변화되는 일은 없고, 그 결과, 수소 제조 시스템(X1)의 가동에의 영향도 저감된다.

[0063] 도 6에 있어서, 사이클(C2')의 선행 변화 기간(C2a')의 길이는 사이클(C1')의 사이클 타임(CT1')(169초)의 절반의 길이(CT1'/2:84.5초)로 되어 있다. 또, 사이클(C1')의 후행 변화 기간(C1c')의 길이는 사이클(C2')의 선행 변화 기간(C2a')의 길이(CT1'/2)와 동일하게 되어 있다. 또한, 이들 연속하는 2개의 기간(C1c'), (C2a')에 있어서의 버퍼 탱크(6)로부터의 오프가스 유량의 변화율이 일정하게 되어 있다. 이에 더해서, 사이클(C2')의 선행 변화 기간(C2a')의 종료 시에 있어서의 버퍼 탱크(6)로부터 기화기(1)로의 오프가스의 유량과, 사이클(C2')에 있어서 흡착탑으로부터 배출되는 오프가스의 평균 유량이 동일하게 되어 있다. 즉, 유지 기간(C2b')에 있어서, 흡착탑으로부터의 오프가스의 평균 유량(파선 부분)과, 버퍼 탱크(6)로부터의 오프가스의 유량(실선 부분)은 동일하게 된다. 이러한 사이클(C1') 및 사이클(C2')의 관계는, PSA 분리장치(5)의 부하 변동에 따라서 사이클 타임을 순차 연장해가는 과정에 있어서의, 도 5에 표시되어 있는 모든 인접하는 사이클 사이에서 성립하고 있다.

[0064] 도 6으로부터 이해될 수 있는 바와 같이, 사이클(C1')의 후행 변화 기간(C1c')에서는, 버퍼 탱크(6)로부터 공급되는 오프가스량(실선 부분)은 PSA 분리장치(5)로부터 배출되는 오프가스량(파선 부분)에 비해서 파선 부분과 실선 부분으로 포위되는 삼각형(T1')의 면적분만큼 적어지지만, 사이클(C2')의 선행 변화 기간(C2a')에서는, 버퍼 탱크(6)로부터 공급되는 오프가스량(실선 부분)은 PSA 분리장치(5)로부터 배출되는 오프가스량(파선 부분)에 비해서 파선 부분과 실선 부분으로 포위되는 삼각형(T2')의 면적분만큼 많아진다. 한편, 전술한 바와 같이, 사이클(C1')의 후행 변화 기간(C1c')의 길이와 사이클(C2')의 선행 변화 기간(C2a')의 길이가 동일하게 되고, 또한, 이들 연속하는 기간(C1c'), (C2a')의 유량변화율이 일정하게 되어 있기 때문에, 삼각형(T1')과 삼각형(T2')은 합동 관계에 있어, 그 면적이 동일하다. 따라서, 사이클(C1')의 후행 변화 기간(C1c') 및 사이클(C2')의 선행 변화 기간(C2a')에 있어서는, 삼각형(T1')과 삼각형(T2') 사이에서 오프가스량의 불균형 부분이 상쇄되어, PSA 분리장치(5)의 흡착탑으로부터 배출되는 오프가스량과 기화기(1) 쪽에 공급되는 오프가스량은 동일하게 된다. 한편, 전술한 바와 같이, 유지 기간(C2b')에 있어서는, 흡착탑으로부터의 오프가스의 평균 유량과 버퍼 탱크(6)로부터의 오프가스의 유량이 동일하므로, 해당 기간에서의 흡착탑으로부터 배출되는 오프가스량과 기화기(1) 쪽에 공급되는 오프가스량은 동일하게 된다. 이와 같은 것으로부터 이해될 수 있는 바와 같이, 본 유량 변화에 있어서는, PSA 분리장치(5)의 부하 변동의 전후를 통해서, 버퍼 탱크(6)에 유입하는 오프가스량 및 버퍼 탱크(6)로부터 유출하는 오프가스량에 대해서 재료 밸런스는 일치한다.

[0065] 또, 전술한 바와 같이, 사이클(C2')의 선행 변화 기간(C2a')의 길이는 사이클(C1')의 사이클 타임(CT1')의 절반의 길이(CT1'/2)로 되어 있다. 이 점에 대해서, 주로 오프가스의 유량이 변화되는 기간(사이클(C1')의 후행 변화 기간(C1c') 및 사이클(C2')의 선행 변화 기간(C2a'))에 관하여 구체적으로 검토한다. 우선, 오프가스의 유량의 급격한 변동을 회피하는 관점에서, 오프가스 유량의 변화율은 가능한 한 작은 것이 바람직하고, 따라서, 오프가스의 유량이 연속해서 변화되는 기간은 가능한 한 긴 것이 바람직하다. 이 점, 사이클(C1'), (C2')에만 착안하면서 사이클(C2')의 사이클 타임(CT2')이 사이클(C1')의 사이클 타임(CT1')보다도 긴 것을 고려하여, 전

술한 바와 같은 후행 변화 기간(C1c')의 길이는 선행 변화 기간(C2a')의 길이와 동일하며, 또, 이들 연속하는 기간(C1c'), (C2a')의 유량변화율이 일정하다고 하는 기하학적인 관계가 사이클(C1'), (C2') 사이에서만 성립하면 되는 것으로 가정하면, 사이클(C1')의 후행 변화 기간(C1c')으로서 확보할 수 있는 길이의 최대값은 사이클 타임(CT1')이다(도 7 참조). 이 경우, 사이클(C2')의 선행 변화 기간(C2a')의 길이는, 사이클(C1')의 후행 변화 기간(C1c')의 길이와 동일하므로, 사이클(C1')의 사이클 타임(CT1')과 동일해진다. 그러나, 도 6에 나타난 유량 변화예에서는, PSA 분리장치(5)의 부하 변동의 과정은 전술한 사이클(C1'), (C2')과 그 밖의 사이클을 포함해서 구성되어 있고, 사이클 타임이 순차 연장하도록 실행된다. 이 때문에, 사이클(C1'), (C2') 사이 이외의 모든 인접하는 사이클 사이에 있어서도 상기의 기하적인 관계가 성립하기 위해서는, 사이클(C1')의 후행 변화 기간(C1c') 및 사이클(C2')의 선행 변화 기간(C2a')으로서 확보할 수 있는 길이의 최대값은 사이클 타임(CT1')의 절반으로 된다. 따라서, 이러한 제어는, PSA 분리장치(5)의 부하 변동에 따라 사이클 타임을 순차 연장할 경우, 부하 변동의 과정에 있어서, 버퍼 탱크(6)에 대해서 출입하는 오프가스량의 재료 밸런스를 일치시키면서 버퍼 탱크(6)로부터의 오프가스의 유량의 변화가 가능한 한 억제되어 있는 것을 의미하고 있어, 수소 제조 시스템(X1)을 원활하게 가동시키기 위해서 적합하다.

[0066] 이상, 본 발명의 실시예를 설명했지만, 본 발명의 범위는 전술한 실시예로 한정되는 것은 아니다. 상기 실시예에 있어서는, PSA 분리장치의 부하 변동에 따른 오프가스의 유량 제어 방법으로서, 정상 가동 상태에서부터 수소 풍부화 가스의 생산량을 증가시키거나, 혹은, 감소시킬 경우를 예로 들어서 설명하였다. 그러나, 본 발명에 따른 오프가스의 유량 제어 방법은, 예를 들어, 수소 제조 시스템의 가동 개시 시(가동 개시 후로부터 소정 시간 경과해서 정상 가동 상태에 이르기까지), 혹은, 가동 정지 시(정상 가동 상태에서부터 가동 정지에 이르기까지)에 PSA 분리장치의 부하 변동을 수반할 경우에 있어서도 적용하는 것이 가능하다.

[0067] 본 발명에 따른 오프가스의 유량 제어 방법을 실행하는 데 사용하는 수소 제조 시스템의 구체적인 구성은 발명의 사상으로부터 이탈하지 않는 범위 내에서 여러 가지로 변경이 가능하다. 또, 본 발명에 따른 오프가스의 유량 제어 방법은, 상기 실시예와 같은 수소 제조 시스템에의 적용에 한정되지 않고, PSA 분리장치로부터 취출되는 오프가스를 어떠한 목적으로 소비하기 위한 오프가스 소비 유닛을 구비한 시스템에 적용해도 된다. 예를 들어, 메테인과 다른 성분 가스를 함유하는 원료 가스로부터, PSA 분리장치에 의해 해당 기타의 성분 가스를 목적 가스로서 채취하면서, 메테인을 포함하는 오프가스를, 버퍼 탱크를 경유해서 오프가스 소비 유닛에 연료가스로서 공급하도록 구성된 시스템에 있어서도, 본 발명의 방법을 유의하게 적용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0023] 도 1은 본 발명에 따른 오프가스의 유량 제어 방법을 실행하는 데 사용하는 것이 가능한 수소 제조 시스템의 개략 구성도;

[0024] 도 2는 본 발명에 따른 오프가스의 유량 제어 방법을 설명하기 위한 도면으로서, 압력 변동 흡착식 가스분리장치의 부하 증대에 따른, 버퍼 탱크로부터 기화기에 공급되는 오프가스의 유량의 시간변화의 일례를 나타낸 그래프;

[0025] 도 3은 도 2에 나타난 그래프의 일부를 확대한 도면;

[0026] 도 4는 도 3에 나타난 유량 변화예를 설명하기 위한 도면;

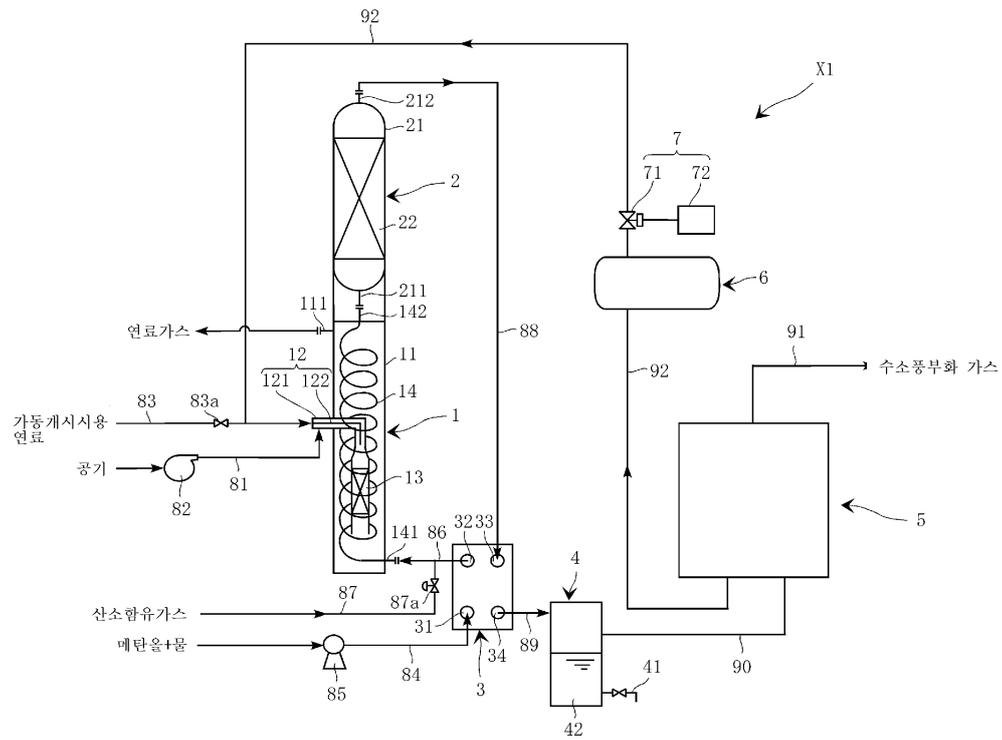
[0027] 도 5는 본 발명에 따른 오프가스의 유량 제어 방법을 설명하기 위한 도면으로서, 압력 변동 흡착식 가스분리장치의 부하 감소에 따른, 버퍼 탱크로부터 기화기에 공급되는 오프가스의 유량의 시간변화의 일례를 나타낸 그래프;

[0028] 도 6은 도 5에 나타난 그래프의 일부를 확대한 도면;

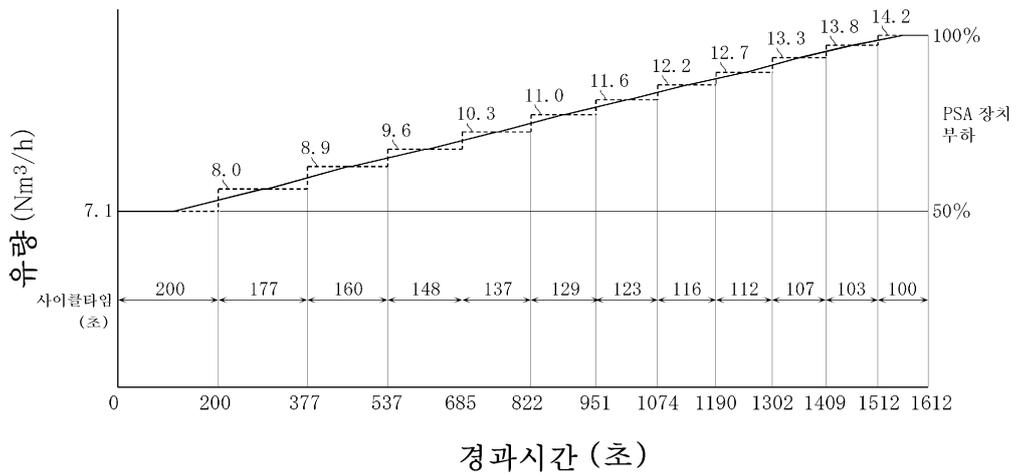
[0029] 도 7은 도 6에 나타난 유량 변화예를 설명하기 위한 도면.

도면

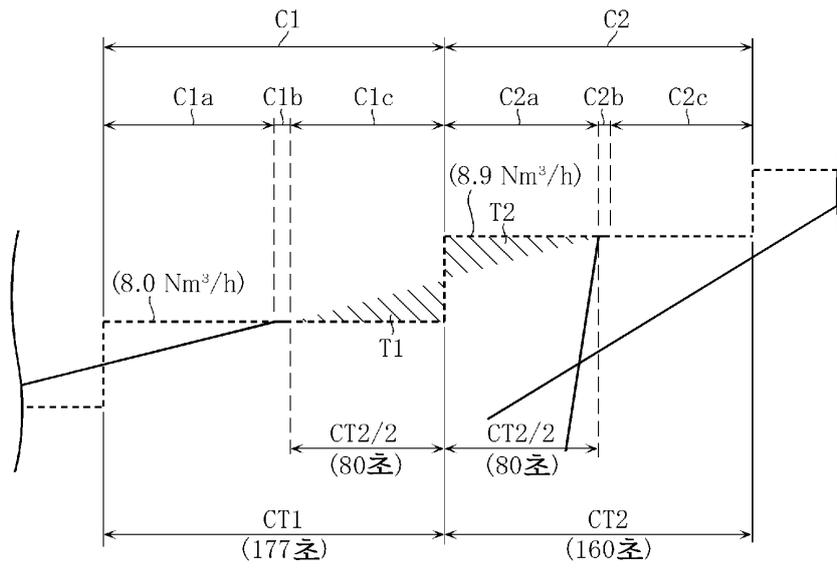
도면1



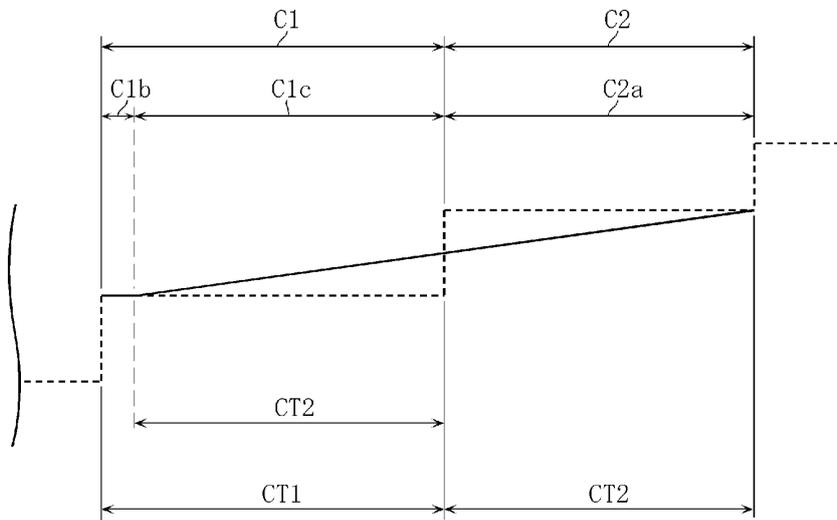
도면2



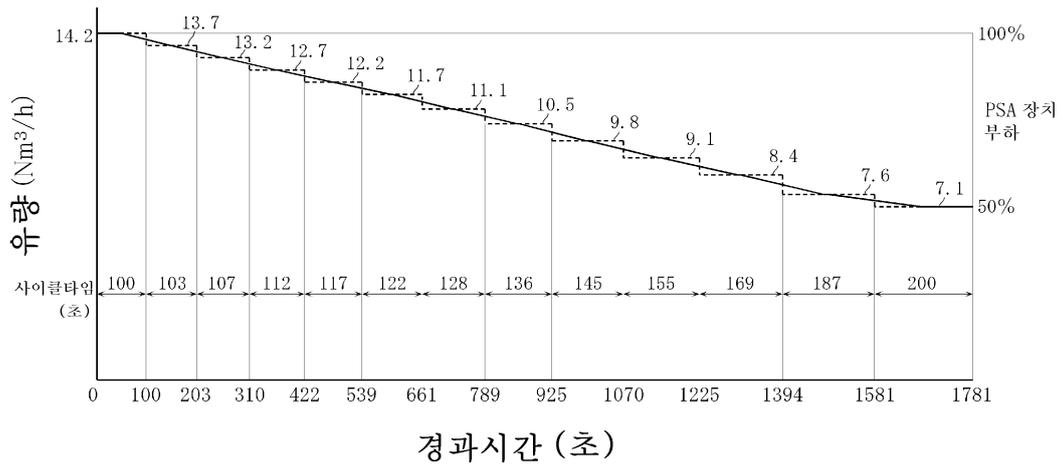
도면3



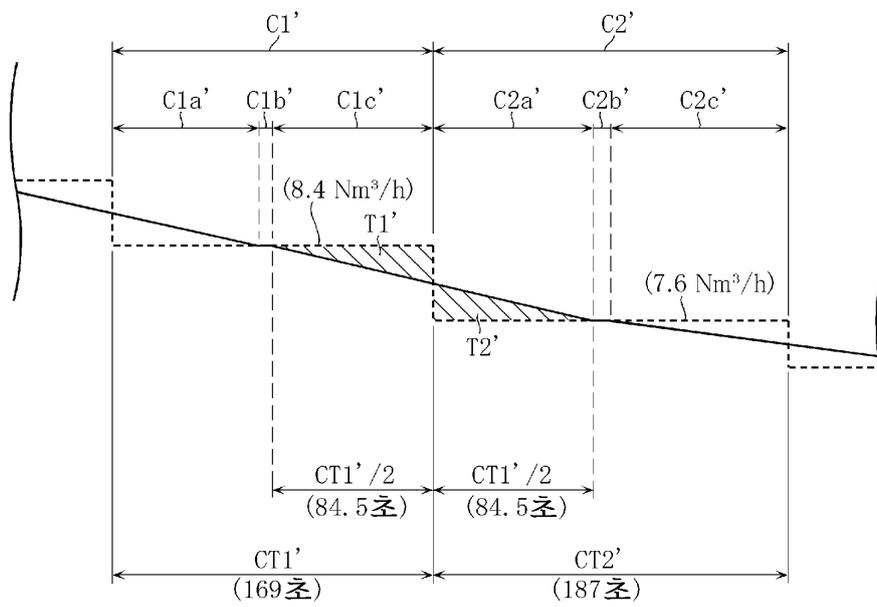
도면4



도면5



도면6



도면7

