(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2009-0051168
(43) 공개일자 2009년05월21일

(51) Int. Cl.
C01B 3/56 (2006.01) *C01B 3/50* (2006.01)
B01D 53/047 (2006.01) *B01D 53/22* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2009-7002498
(22) 출원일자 2009년02월06일
심사청구일자 없음
번역문제출일자 2009년02월06일
(86) 국제출원번호 PCT/FR2007/051775
국제출원일자 2007년08월03일
(87) 국제공개번호 WO 2008/017781
국제공개일자 2008년02월14일
(30) 우선권주장
0653329 2006년08월09일 프랑스(FR)

(71) 출원인
레르 리키드 쏘시에떼 아노님 뿌르 레뀌드 에렉스 뿔라따시옹 데 프로세데 조르즈 클로드
프랑스 파리 (우편번호 75007) 께 도르세 75번지
(72) 발명자
드 수자, 기욤
프랑스 에프-92130 이시 르 물리노 뤼 드 캡틴 페르베 1
(74) 대리인
김영, 양영준

전체 청구항 수 : 총 18 항

(54) 수소 정제 방법

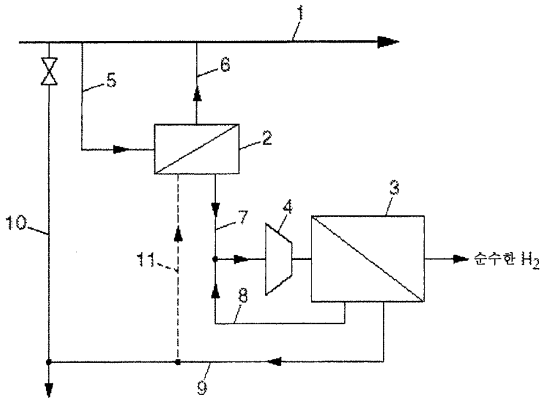
(57) 요 약

본 발명은

(c) 각각의 흡착기가 본질적으로 P3와 동일한 사이클 고압하에 흡착 단계, 및 재순환되는 제1 재생 흐름 및 재순환되지 않는 제2 재생 흐름의 2개의 재생 흐름을 생성하는 재생 단계를 간격을 두고 포함하는 사이클을 수행하는 하나 이상의 흡착기를 사용하는 압력 조절을 이용한 흡착 (PSA) 방법에 의해 압축된 수소-농축 가스 투과물로부터 수소를 정제하는 단계

를 포함하며, 상기 재생 단계에서 흡착기(들)를 나오는 상기 재순환되는 재생 흐름은, 압축기 C가 단독으로 단계 (a)로부터의 수소-농축 투과물의 압축과 압력 조절에 의한 흡착 (PSA)에 의한 수소 정제 단계 (c)를 나오는 재순환되는 재생 가스의 압축을 모두 수행하도록 중간 압축없이, 단계 (b)의 압축기 C로 직접 또는 간접적으로 복귀되는 것을 특징으로 하는, 가스 혼합물로부터 가스 수소의 정제 방법을 제공한다.

대 표 도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

(a) 고압 P1의 가스 혼합물을 선택적인 투과막을 통해 통과시켜 저압 P2의 수소-농축 가스 투과물 및 상기 P1과 본질적으로 동일한 압력의 수소-희박(lean) 잔존물(retentate)을 생성하는 것을 포함하는 가스 혼합물 수소-농축 단계;

(b) 압축기 C를 사용하여 상기 단계 (a)로부터의 수소-농축 가스 투과물을 고압 P3로 압축하는 단계; 및

(c) 각각이 상전이와 함께, 본질적으로 P3와 동일한 사이클 고압하에 흡착 단계, 및 재순환되는 제1 재생 스트림 및 재순환되지 않는 제2 재생 스트림의 2개의 재생 스트림을 생성하는 재생 단계를 연속적으로 포함하는 사이클을 수행하는 하나 이상의 흡착기를 사용하는 압력 스윙 흡착 (PSA) 방법을 이용하여 압축된 수소-농축 가스 투과물로부터 수소를 정제하는 수소-정제 단계

를 포함하며, 상기 재생 단계에서 흡착기(들)를 나오는 재순환되는 재생 스트림은 단계 (b)의 압축기 C로 직접 또는 간접적으로 복귀되고, 압력 P3로 압축된 후, 흡착기(들)로 재순환되고, 재순환되는 재생 스트림은 중간 압축을 사용하지 않고 단계 (b)의 압축기 C로 복귀되어 단지 하나의 압축기 C가 단계 (a)로부터의 수소-농축 투과물과 압력 스윙 흡착 (PSA) 수소 정제 단계 (c)를 나오는 재순환되는 재생 가스를 모두 압축하는 것을 특징으로 하는, 가스 혼합물로부터 가스 수소의 정제 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 재순환되는 재생 스트림을 단계 (b)의 압축기 C로 복귀되기 전에 사용하여 투과물 측 상 막의 표면을 접촉 스위핑(sweeping)하는 스위프(sweep) 가스를 형성하는 것을 특징으로 하는 수소의 정제 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 비-재순환되는 재생 스트림의 일부분을 꺼내고, 여과 모듈로 보내어, 여기서 상기 비-재순환되는 재생 스트림의 일부분을 사용하여 선택적인 투과막의 투과물 측의 표면을 접촉 스위핑하는 스위프 가스를 형성하는 것을 특징으로 하는 수소의 정제 방법.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 재순환되는 재생 가스의 제1 부분 스트림이, 상대적인 표현으로, 비-재순환되는 재생 가스 (또는 잔류 가스)의 제2 부분 스트림보다 수소가 풍부한 것을 특징으로 하는 수소의 정제 방법.

청구항 5

제4항에 있어서, 단계 (c)의 재생 단계가 제1 병류 감압 하위단계를 포함하는, 사이클의 저압 P4로 감압하는 감압 단계, 사이클 저압 P4하에 용리 단계, 및 P3와 본질적으로 동일한 사이클 고압으로 재가압하는 재가압 단계를 포함하며, 상기 사이클 저압 P4로의 감압 단계는 제1 병류 감압 하위단계 후, 상대적인 표현으로, 후속 용리 단계보다 수소가 더 희박한 재생 가스를 생성하는 제2 역류 감압 하위단계를 포함하고, 압축기 C로 재순환되는 재생 스트림은 비교적 수소가 풍부하며, 용리 단계에서 하나 이상의 흡착기로부터 우세하게 생성되는 것을 특징으로 하는 수소의 정제 방법.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 (c)의 재생 단계가 병류 감압 하위단계를 포함하는 사이클 저압 P4로 감압시키는 감압 단계, 사이클 저압 P4하에 용리 단계, 및 본질적으로 P3와 동일한 사이클 고압으로 재가압하는 재가압 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 수소의 정제 방법.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 농축 단계 (a)로 도입되는 가스 혼합물의 압력 P1이 15 내지 120 bar, 바람직하게는 30 내지 80 bar 범위인 것을 특징으로 하는 수소의 정제 방법.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 막을 나올 때 수집된 수소 투과물의 압력 P2가 1.5 내지 6 bar, 바람직하게는 2 내지 4 bar 범위인 것을 특징으로 하는 수소의 정제 방법.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 농축 단계 (a)로 도입되는 가스 혼합물이 30 부피% 이하, 바람직하게는 20 부피% 이하, 특히 10 부피% 이하의 수소 함량을 갖는, 이미 수소 농축된 천연 가스인 것을 특징으로 하는 수소의 정제 방법.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 본질적으로 P3와 동일한 PSA 사이클 고압이 20 내지 60 bar 범위인 것을 특징으로 하는 수소의 정제 방법.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, PSA 사이클 저압 P4가 1.5 내지 6 bar, 바람직하게는 3 내지 6 bar 범위인 것을 특징으로 하는 수소의 정제 방법.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 정제될 가스 혼합물을 압력 P1하에 천연 가스 파이프라인으로부터 꺼내고, 본질적으로 P1과 동일한 압력의 단계 (a)를 나오는 수소-희박 잔존물을 상기 천연 가스 파이프라인으로 복귀시키는 것을 특징으로 하는 수소의 정제 방법.

청구항 13

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서, 재생 단계에서 흡착기(들)를 나오는 비-재순환되는 재생 스트림을 2.5 내지 9 bar, 바람직하게는 3 내지 6 bar 범위의 압력하에 천연 가스 본관으로 보내는 것을 특징으로 하는 수소의 정제 방법.

청구항 14

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 (b)의 압축기 C 이외에 다른 압축기를 사용하지 않는 것을 특징으로 하는 수소의 정제 방법.

청구항 15

- 수소를 함유하는 천연 가스의 혼합물이 공급된 선택적인 투과막 여과 모듈 (2),

- 여과 모듈 (2)의 하류에 위치하고, 순수한 수소의 스트림 및 2개의 재생 스트림을 생성하는 PSA 유형의 수소 정제 장치 (3), 및

- 여과 모듈 (2)과 PSA 장치 사이에 위치하는 압축기 C (4)

를 포함하며, 상기 압축기 C는 (i) 여과 모듈 (2)을 나오는 투과물을 압축하고, (ii) PSA 유형 수소 정제 장치 (3)를 나오는 2개의 재생 스트림 중 하나 (8)를 압축하기 위해 사용되고,

상기 PSA 유형 정제 장치 (3)를 나오는 2개의 재생 스트림 중 하나 (8)는 압축기-무함유 라인 (8, 11)을 통해 재순환되어 PSA 유형 정제 장치 (3)를 나오는 2개의 재생 스트림 중 하나 (8)가 단지 여과 모듈 (2)과 PSA 장치 사이에 위치한 상기 압축기 C (4)에 의해서만 압축되는 것을 특징으로 하는 수소 정제 플랜트.

청구항 16

제15항에 있어서, 수소를 함유하는 천연 가스의 혼합물이 나오는 천연 가스 파이프라인 (1) 및 PSA 유형 수소 정제 장치 (3)를 나오는 2개의 재생 스트림 중 하나 (9)가 배출되는 천연 가스 본관 (10)과 연결된 것을 특징으로 하는 수소 정제 플랜트.

청구항 17

제15항 또는 제16항에 있어서, 압축기 C (4) 이외에 다른 압축기를 포함하지 않는 것을 특징으로 하는 수소 정제 플랜트.

청구항 18

제15항 내지 제17항 중 어느 한 항에 있어서, 압축기 C에 의한 압축으로 또는 상기 압축없이 외부 충전물을 PSA 주입구로 보내 투과물 및 재순환되는 가스를 보충하여 추가로 수소를 생성할 수 있는 것을 특징으로 하는 수소 정제 플랜트.

명 세 서

기 술 분 야

<1> 본 발명은 비교적 낮은 수소 분율을 함유하는 가스 혼합물로부터 수소를 정제하는 신규 방법 및 이러한 방법을 수행하기 위한 플랜트(plant)에 관한 것이다.

배 경 기 술

<2> 수소의 연소가 단지 물만을 생성하므로 온실 효과에 기여하지 않기 때문에,화석 연료의 매장량 감소를 고려하여 환경 친화적 개발을 목적으로, 수소가 앞으로 수십년간 "깨끗한" 연료로서 점차 중요한 역할을 하게 될 것이라는 것은 의심할 바가 없다.

<3> 그러나, 순수한 수소를 압축되거나 냉각을 통해 액화된 형태로 저장 및 운송하는 것은 상당한 안전성 및 비용 문제가 존재한다. 따라서, 천연 가스 파이프라인 및 본관(main)과 같은 현재의 가스 운반 네트워크를 사용하여 낮은 비용 및 낮은 안정성 위험을 갖고 연료 셀, 수소 터빈 또는 수소를 연소시키도록 설계된 열 엔진 상에서 작용하는 자동차용 고정 연료 셀 또는 충전 스테이션과 같은 수소 소비 장치로 수소를 운반하고자 하는 생각이 존재하였다. 천연 가스와 특정 비율의 수소를 혼합하고, 천연 가스 파이프라인계를 통해 수소-농축 가스 혼합물을 운반하고, 사용되는 실제 장소에서 혼합물로부터 수소를 추출해내는 생각이 계획되었다.

<4> 그러나, 대부분의 국가에서, 이러한 방식으로 이미 현존하는 천연 가스 파이프라인계를 사용하여 운반될 수 있는 상상가능한 수소 함량은 10 내지 20%를 초과하지 않는다. 이것은, 수소가 천연 가스의 열용량보다 상당히 낮은 열용량을 갖기 때문에, 그의 존재가 연료 혼합물 (천연 가스 + 수소) (수소 함량이 특정 수준을 초과할 경우, 천연 가스로 작동하도록 설계된 대부분의 연소 장치 (버너)에서 사용할 수 없게 됨)의 전체 열용량을 감소시키기 때문이다. 그 후, 이것은 수소가 일반적으로 10 내지 20%를 초과하지 않는 비교적 낮은 함량으로 존재하는 가스 혼합물로부터 수소를 효과적으로 추출할 수 있는 계를 발견하고자 하는 과제를 야기시켰다.

<5> 현재 공지되어 있고 사용되고 있는 다양한 수소 정제계 중에서 어느 것도 단일 정제 단계로 20% 미만의 수소를 함유하는 가스 혼합물로부터 순수한 수소를 만족스러운 수율로 생성할 수 없다.

<6> 선택적인 투과막은 다른 것과 비교하여 수소 가스의 우세한 투과를 통해 가스 혼합물로부터 수소를 분리할 수 있다. 이러한 선택 투과를 위한 구동력은 막을 가로지르는 분압차이다. 수득된 수소의 순도는 정제될 가스의 단위 부피 당 필터 물질 및 사용된 막 표면의 선택성에 따라 달라진다. 현재 이용가능한 물질의 높은 선택성 (폴리아라미드 메달(MEDAL; 등록상표)로 제조된 막의 경우 약 225 (H_2/CH_4)임)에도 불구하고, 약 10 내지 20%의 수소를 함유하는 가스 혼합물로 출발하여, 허용가능한 비용 및 단지 하나의 여과 단계로 99% 초과의 목적하는 순도 수준을 달성하는 것은 현재 불가능하다.

<7> 단일 단계 막계가 충분히 순수한 가스 생성물을 생성할 수 없는 가스 분리 공정을 위하여, 다단계 막계가 제안되었다. 예를 들어, 특허 US 4 264 338호에는, 제1 막을 통해 통과함으로써 농축된 투과물을 압축 후에 제2 막으로 보내는 2 단계 막 여과를 사용하는 수소 정제계가 개시되어 있다. 그러나, 상기 문헌은 이와 같은 2 단계계가 충분히 순수한 생성물을 생성할 수 없다고 언급하고 있다. 또한, 상기 문헌은 추가의 막 여과 단계의 사용이 계의 투자 및 작동 비용 증가를 수반하고, 이것은 특히 추가의 압축기에 대한 필요성과 관련이 있으므로 경제적으로 실행 불가능하다고 강조하고 있다.

<8> 일반적으로 사용되는 또다른 수소 정제 기술은 압력 스윙 흡착 (PSA)이다. 이 기술은 비교적 높은 수소 함량, 일반적으로 약 50% 초과를 갖는 가스 혼합물로부터 압력하에 실질상 순수한 수소 (99.9% 초과의 순도)를 생성

할 수 있다.

<9> 막 여과와 압력 스윙 흡착 (PSA)을 조합하는 것은 이미 특허 US 4 690 695호에서 제안되었다. 상기 문헌에 개시된 가스 분리 방법에서, 상대적인 표현으로 수소가 희박한 제1 가스 혼합물이 맨 먼저 제1 선택적 막 여과 단계에 의해 수소-농축된다. 그 후, 저압의 수득된 투과물을 제1 압축기를 사용하여 압축하고, PSA 장치로 보내어, 그의 배출구에서 99.9%보다 더 우수한 순도의 수소를 생성한다. PSA 장치를 나오는 재생 가스의 일부는, 제2 압축기를 사용하는 제2 압축 단계 후, 초기 막 여과 단계로 재순환된다. 따라서, 상기 문헌에 기재된 계는 적어도 2개의 압축기를 필요로 하며, 제1 압축기로 PSA 장치로 도입되기 전에 막 여과 단계를 나오는 투과물을 압축하고, 제2 압축기를 사용하여 막 여과 단계로 재순환되기 전에 재생 가스를 압축한다. 상기 문헌의 저자는 명백하게 제1 압축기가 부재하고, 상대적인 표현으로 2-압축기 방법보다 높은 압력에서 수득된 투과물을 중간 압축없이 직접적으로 PSA 장치로 보내는 상기 방법의 대안적인 형태를 계획하고 있다. 그러나, 상기 문헌은 중간 압축을 갖지 않는 이와 같은 조합된 계에서, 막 여과 단계의 효율이 정제될 가스의 분압 차의 감소 결과로서 상당히 감소된다고 강조하고 있다.

<10> 본 발명의 목적은 막 여과 단계 및 PSA 단계의 조합을 사용하고, PSA 장치에 의해 배출된 2개의 재생 스트림 중 적어도 하나를 재순환시키는 것을 계획하는 US 4 690 695호에 기재된 것과 같은 조합된 수소 정제계를 개선시키는 것이다.

<11> 한가지 옵션에 따라, PSA 단계는 높은 재생 압력하에 상이한 함유물을 갖는 2개의 재생 스트림을 생성하며, 여기서 상기 2개의 재생 스트림 중 적어도 하나는 정제계로 재순환되는 PSA를 사용하는 것을 포함한다.

<12> 계획된 개선점은, 막 여과 단계의 효율 감소없이 또는 다시 말해서 막을 가로지르는 수소 분압차의 감소없이, 2개 이상의 압축기에 대한 필요성을 제거하고, 이어서 단지 하나의 압축기를 사용하여 이와 같은 조합된 계를 작동시키는 것으로 이루어진다.

<13> 이러한 목적은 단지 하나의 압축기가 막 여과 단계와 PSA 단계 사이의 수소-농축 투과물을 압축하고 PSA 장치를 나온 재생 가스를 재순환 전에 압축하는 수소 정제 방법에 의해 이루어진다. 단일 압축기가 수소-농축 투과물을 압축하고 PSA 장치를 나온 2개의 재생 스트림 중 하나를 재순환 전에 압축한다. 본 발명의 방법에서, 재생 가스는 US 4 690 695호에서와 같이 여과 단계의 초기 가스 충전물의 상류와 혼합하지 않고, 상기 재생 가스를 PSA 장치에 직접 재도입하거나 별법으로 막 여과 단계에서 접촉 스위프(sweep) 가스로서 2개의 재생 스트림 중 하나를 사용함으로써 재순환된다.

발명의 상세한 설명

<14> 따라서, 본 발명의 목적은 가스 혼합물로부터 가스 수소를 정제하는 방법이며, 상기 방법은

<15> (a) 고압 P1의 가스 혼합물을 선택적인 투과막을 통해 통과시켜 저압 P2의 수소-농축 가스 투과물 및 본질적으로 P1과 동일한 압력의 수소-희박(lean) 잔존물을 생성하는 것을 포함하는 가스 혼합물 수소-농축 단계;

<16> (b) 압축기 C를 사용하여 상기 단계 (a)로부터의 수소-농축 가스 투과물을 고압 P3로 압축시키는 단계; 및

<17> (c) 각각이 상전이와 함께, (i) 본질적으로 P3와 동일한 사이클 고압하에 흡착 단계, 및 (ii) 재순환되는 제1 재생 스트림 및 재순환되지 않는 제2 재생 스트림의 2개의 재생 스트림을 생성하는 재생 단계를 연속적으로 포함하는 사이클을 수행하는 하나 이상의 흡착기를 사용하는 압력 스윙 흡착 (PSA) 방법을 사용하여 단계 (b)로부터의 압축된 수소-농축 가스 투과물로부터 수소를 정제하는 수소-정제 단계

<18> 를 포함하며, 상기 재생 단계에서 흡착기(들)를 나오는 2개의 재생 스트림 중 하나는 단계 (b)의 압축기 C로 직접 또는 간접적으로 복귀되고, 압력 P3로 압축된 후, 흡착기(들)로 재순환되고, 재순환되는 재생 스트림은 중간 압축을 사용하지 않고 단계 (b)의 압축기 C로 복귀되어 단지 하나의 압축기 C가 단계 (a)로부터의 수소-농축 투과물과 압력 스윙 흡착 (PSA) 수소 정제 단계 (c)를 나오는 재순환되는 재생 가스를 모두 압축하는 것을 특징으로 한다.

<19> 또한, 한 가능한 특정 특징에 따라, 정제 단계 (c) 동안 압력 스윙 흡착 (PSA) 방법을 사용하여 외부의 제2 충전물을 정제시킬 수 있다.

<20> 이론적으로 본 발명의 방법을 사용하여 임의의 수소 함량을 갖는 가스 혼합물로부터 수소를 정제할 수 있지만, 특히 30 부피% 미만, 바람직하게는 20 부피% 미만의 수소, 특히 10 부피% 미만의 수소를 함유하는 가스 혼합물을 사용한다. 30 부피% 이하, 바람직하게는 20 부피% 이하, 특히 10 부피% 이하의 수소 함량을 갖는 이미

수소-농축된 천연 가스가 특히 유리하다.

<21> 이론적으로 가스 혼합물의 수소-농축 단계 (a)를 가스 혼합물의 다른 성분과 비교하여 수소에 대해 충분한 선택성을 나타내는 임의의 유형의 가스 분리 막을 사용하여 수행할 수 있다. 예를 들어, 상표명 메달(MEDAL; 등록상표)하에 본 출원인의 회사에 의해 시판되는 폴리아라미드 또는 폴리이미드 막을 언급할 수 있다. 이러한 막은 일반적으로 수백개의 섬유를 함유하는 모듈로 평행하게 다발화된 중공 섬유 형태를 갖는다. 그러나, 또한 편평한 시트 막 및 다양한 분할기 및 중간 배수가 중심 수집 관 둘레로 나선형으로 권취된 나선형-권취 디자인의 막의 사용을 고려할 수 있다. 이러한 나선형-권취 막은 일반적으로 중공 섬유 유형의 막과 같은 양호한 성능을 나타내지 않는다.

<22> 또한, 특허 출원 US 2005/0252853호에 기재된 바와 같은 세라믹 수소 정제 막을 폴리아라미드 또는 폴리이미드 중합체 막에 대한 대체물로 사용할 수 있다.

<23> 도입부에서 설명한 바와 같이, 가스 혼합물의 수소 농축의 제1 단계의 효율은 무엇보다도 먼저 막을 가로지르는 수소 분압차에 따라 달라진다. 따라서, 가스 혼합물이 막 여과 장치로 도입되는 주입구 압력은 가능한 한 높을수록 유리하며, 단지 사용된 막의 기계적 강도에 의해서만 크기에 제한을 받는다. 바람직한 것으로, 농축 단계 (a)로 도입되는 가스 혼합물의 압력 P1은 15 내지 120 bar, 바람직하게는 30 내지 80 bar 범위이다.

<24> 동일한 이유로, 막을 나올 때 수집된 수소-농축 투과물의 압력은 가능한 한 낮을수록 바람직하며, 일반적으로 1.5 내지 6 bar, 바람직하게는 2 내지 4 bar 범위이다.

<25> 막을 가로지르는 수소 분압차를 증가시키는 또다른 방법은 막 표면의 투과물 측을 투과물보다 수소가 더 희박한 스위프 가스와 접촉 스위핑(sweeping)시키는 것이다. 이와 같은 수소-희박 가스는 재생 스트림의 재순환되는 부분의 형태로 이용가능하다. 그 결과, 본 발명의 하나의 특히 유리한 실시양태에서, 흡착기(들)를 나오는 재생 스트림은 PSA 및 압축 단계로 직접적으로 재순환되지 않고, 단계 (b)의 압축기 C로 복귀되기 전에 사용되어 투과물 측 상 막의 표면을 접촉 스위핑하는 스위프 가스를 형성한다.

<26> 이러한 실시양태는 도 2를 참조로 이후에 보다 상세하게 기재될 것이다.

<27> PSA 흡착기(들)를 나오는 재생 스트림이 막 단계를 위한 스위프 가스로 사용되지 않고 바로 PSA 단계로 재순환될 경우, 그것은 여과 단계를 나오는 투과물과 혼합된 후, 혼합물은 압축기 C에 의해 압축된다.

<28> 본 발명의 방법에서 사용되는 압축기 C는 적어도, 스위프 가스 또는 PSA 장치로부터 재순환되는 재생 가스와 혼합된 여과 단계를 나오는 투과물을 PSA 사이클 고압 (P3)으로 압축시킨다. 이러한 PSA 사이클 고압은 바람직하게는 20 내지 60 bar 범위이다. PSA 사이클 저압 (P4)은 유리하게는 1.5 내지 6 bar, 바람직하게는 3 내지 6 bar 범위이다. PSA 사이클 저압이 후자의 수치 범위에 존재할 경우, 재순환되지 않는 재생 스트림의 압력은 약 2.5 내지 9 bar이고, 이후에 이러한 비-재순환되는 부분은 예비 압축없이 통상적으로 상기 범위내의 압력에서 작동하는 천연 가스 본관으로 바로 보내질 수 있다.

<29> 따라서, 본 발명의 수소 정제 방법은 천연 가스 파이프라인으로 운반되는 가스 혼합물로부터 수소를 추출하기에 특히 적합하다.

<30> 예를 들어 큰 도시를 위한 집중 수소 정제 플랜트의 경우, 정제될 가스 혼합물을, 예를 들어 50 bar의 압력 P1하에 도시의 천연 가스 파이프라인으로부터 직접 꺼낼 수 있다. 어떠한 예비 압축도 필요하지 않다. 꺼내진 가스 혼합물을 수소-농축 제1 단계 (a)로 공급하고, 본질적으로 P1과 동일한 압력의 단계 (a)를 나오는 수소-희박 잔존물을 압축할 필요없이 상기 천연 가스 본관으로 복귀시킬 수 있다. 상기 사항은, 예를 들어 20 bar의 저압의 천연 가스를 받는 도시를 위한 개별 수소 정제소에도 적용된다.

<31> 두 경우에, 본 발명의 방법으로부터의 유일한 가스 배출물은, 예를 들어 3 내지 6 bar의 충분히 높은 압력에서 회수될 때 도시의 천연 가스 본관으로 직접 재주입될 수 있는 비-재순환되는 재생 가스이다. 따라서, 본 발명의 방법은, 단계 (a) 투과물을 압축하고, PSA 단계로부터의 재생 가스 재순환 스트림을 압축시키는데 모두 사용되는 단계 (b)의 압축기 C 이외에는 압축기를 사용하지 않고 작동할 수 있다.

<32> 비-재순환되는 재생 스트림이 복귀될 수 있는 천연 가스 본관이 존재하지 않을 경우, 상기 스트림은, 예를 들어 연료로 사용될 수 있거나, 별법으로 그것을 본 발명의 정제 방법을 보충하는 천연 가스 파이프라인으로 재도입하는 것을 고려할 수 있다. 후자의 경우, 물론 비-재순환되는 재생 스트림을 천연 가스 파이프라인의 압력 P1으로 압축시키기 위해 제2 압축기를 제공할 필요가 있다. 이러한 추가의 압축기는 높은 흡입 압력 및 낮은 압

축 비율을 가져서 설치 출력을 감소시키기 때문에, 선행 기술의 계에서보다 비용이 덜 들 것이다.

<33> 2개의 재생 스트림 중 적어도 하나는 재순환되는, 압력 스윙 흡착에 의해 수소를 정제시키는 단계 (c)는 그 자체로 공지되어 있으며, 본 출원인의 회사 명의로 출원된 국제 출원 WO 03/070358호에 상세하게 기재되어 있다. 상기 문헌에 기재된 방법의 모든 변형된 형태 및 바람직한 실시양태는 이론적으로 본 발명의 방법에 적용될 수 있다.

<34> 따라서, 단계 (a)로부터 생성되지 않고, 40 부피% 이상의 수소를 함유하며, 예를 들어 개질 방법, 부분적 산화 또는 기화 방법으로부터 생성될 수 있는, 외부 충전물로 공지된 추가의 충전물은 또한 단계 (c)의 PSA 방법을 사용하여 정제시킬 수 있다. 따라서, 고려되는 PSA는 2개의 별도의 공급 충전물 (외부 충전물 및 후속-압축 투과물/재순환 충전물)을 갖는 PSA, 또는 압축기 C 전에 또는 후에 외부 충전물이 투과물/재순환 충전물과 혼합된 단일 충전물일 수 있다.

<35> 따라서, 단계 (c)의 재생 단계는 바람직하게는, 병류 감압 하위단계를 포함하는 사이클 저압 P4로 감압시키는 감압 단계, 사이클 저압 P4하에 용리 단계, 및 본질적으로 P3와 동일한 사이클 고압으로 재가압시키는 재가압 단계를 포함한다.

<36> 본 발명의 방법의 일 실시양태에서, 사이클 저압 P4로 감압시키는 감압 단계는 병류 감압 하위단계 후에, 상대적인 표현으로 후속 용리 단계보다 수소가 더 희박한 재생 가스를 생성하는 또다른 병류 감압 하위단계를 포함한다. 압축기 C로 재순환되는 재생 스트림은 수소가 비교적 풍부하며, 용리 단계에서 하나 이상의 흡착기로부터 우세하게 생성될 것이다.

<37> 즉, 병류 감압 재생 단계는 또한 부분적으로 재순환되는 재생 스트림으로 공급될 수 있다.

<38> 본 발명의 또다른 목적은 상기한 정제 방법을 수행할 수 있는 수소 정제 플랜트이다. 상기 플랜트는

<39> - 수소를 함유하는 천연 가스의 혼합물이 공급된 선택적인 투과막 여과 모듈,

<40> - 여과 모듈의 하류에 위치하고, 순수한 수소의 스트림 및 어쩌면 상이한 함유물을 갖는 2개의 재생 스트림을 생성하는 PSA 유형의 수소 정제 장치, 및

<41> - 여과 모듈과 PSA 장치 사이에 위치하는 압축기 C

<42> 를 포함하며, 상기 압축기 C는 여과 모듈을 나오는 투과물을 압축하고, PSA 유형 수소 정제 장치를 나오는 2개의 재생 스트림 중 하나를 압축하기 위해 사용되고,

<43> 상기 PSA 유형 정제 장치 (3)를 나오는 2개의 재생 스트림 중 하나 (8)는 압축기-무함유 라인 (8, 11)을 통해 재순환되어 PSA 유형 정제 장치 (3)를 나오는 2개의 재생 스트림 중 하나 (8)가 단지 여과 모듈 (2)과 PSA 장치 사이에 위치한 상기 압축기 C (4)에 의해서만 압축되는 것을 특징으로 한다.

<44> 또한 상기 압축기는 아마도 외부 충전물을 PSA로 보내기 전에 P3보다 낮은 압력하에 압축할 수 있다.

<45> 상기 플랜트는 유리하게는 천연 가스 파이프라인과 연결되며, 그로부터 바람직하게는 15 내지 120 bar 범위의 압력의 정제될 수소를 함유하는 천연 가스 혼합물을 꺼낸다. 또한, 상기 플랜트는 바람직하게는 통상적으로 3 내지 6 bar 범위의 압력의 천연 가스를 운반하는 천연 가스 본관과 연결되어, 압축기 C의 주입구로 또는 여과 모듈로 재순환되지 않는 PSA 유형 수소 정제 장치를 나오는 재생 스트림을 상기 본관으로 배출한다.

<46> 투자 및 작동 비용 감소에 관한 명백한 이유로, 상기 플랜트는 바람직하게는 여과 모듈과 PSA 장치 사이에 위치한 압축기 C만을 이용하여 작동하며, 상기 압축기 C 이외에 다른 압축기는 포함하지 않는다.

<47> 본 발명은 이제 도 1 및 2에 개략적으로 도시된 2개의 실시양태의 기술을 보조로 보다 상세하게 기재된다.

<48> 도 1은 천연 가스 파이프라인을 통해 유동하는 가스 혼합물로부터 수소를 정제시키기 위한 플랜트를 도시하고 있다. 수소-농축 천연 가스를 예를 들어 50 bar의 압력 P1하에 라인 (5)을 사용하여 천연 가스 파이프라인 (1)으로부터 꺼낸다. 천연 가스를 다수의 선택적인 투과막을 함유하는 여과 모듈 (2)에서 여과한다. 본질적으로 P1과 동일한 압력하에 여과 모듈 (2)을 나오는 수소-희박 잔존물을 라인 (6)에 의해 천연 가스 파이프라인 (1)으로 직접 복귀시킨다. 수소-농축 투과물은 저압 P2하에 라인 (7)을 통해 여과 모듈 (2)을 나오고, 압축기 (4)에 의해 PSA 장치 (3)에서 수행되는 압력 스윙 흡착 (PSA) 단계에 충분한 높은 압력 P3로 압축된다. 상기 PSA 장치는 본질적으로 P3와 동일한 압력의 순수한 수소의 스트림, 및 라인 (8)에 의해 라인 (7) (여기서, 여과 모듈 (2)로부터의 투과물과 혼합된 후 PSA 장치 (3)로 복귀되기 전에 압축기 (4)에 의해 압축됨)으로 재순환되

는, 비교적 수소가 풍부한 제1 부분 재생 스트림, 및 마지막으로 상대적인 표현으로 제1 부분 재생 스트림보다 수소가 더 희박한 제2 부분 재생 스트림을 생성한다. 이러한 제2 재생 스트림은 약 3 내지 6 bar의 충분히 높은 압력하에 라인 (9)을 통해 PSA 장치 (3)를 나오고, 추가의 압축없이 도시의 천연 가스 본관 (10)으로 주입될 수 있다.

<49> 도 1에 도시된 플랜트의 실시양태의 또다른 형태에서, 라인 (11)은 라인 (9)을 통해 천연 가스 본관 (10)으로 보내지도록 의도된 비-재순환되는 재생 스트림의 일부를 꺼낸다. 이러한 꺼낸 부분을 여과 모듈 (2)로 보내고, 여기서 그것을 사용하여 선택적인 투과막의 투과물 측 표면을 가로질러 스위핑되는 접촉 스위프 가스를 생성한다. 이러한 실시양태가 정확하게 수행될 수 있기 위해서는, 재생 스트림 (9)이 재생 스트림 (8)의 PSA 배출구보다 높은 PSA 배출구 압력을 갖는 방식으로 PSA 장치가 작동되도록 권고한다. 이러한 압력차는 여과 모듈 (2)로의 주입구에서 라인 (11)의 압력과 재생 스트림 (8)의 압력과 동일한 여과 모듈 (2)로부터의 배출구에서 투과물 (7)의 압력 사이에 압력 강하를 보상하기 위해 필요하다. 라인 (8)과 라인 (9) 사이의 압력차는 바람직하게는 스위프 가스에 의한 여과 모듈을 통한 스트림 (11)의 통과에 의해 야기되는 압력 강하와 동일하다.

<50> 도 2는 라인 (8)을 통해 PSA 장치 (3)를 나오는 제1 재생 스트림이, 여과 모듈 (2)을 나오는, 압축되고 PSA 장치로 복귀되는 투과물과 직접 혼합되지 않고, 무엇보다도 먼저 여과 모듈 2로 재순환되며, 여기서 여과 모듈 (2)의 선택적인 투과막의 투과물 측 표면을 가로질러 접촉 스위핑하는 스위프 가스를 생성한다는 점을 제외하고는, 도 1에 도시된 것과 동일한 본 발명의 방법의 또다른 실시양태를 도시한다. 제1 부분 재생 스트림이 투과물보다 낮은 수소 함량을 갖는다는 점을 고려하면, 이러한 재순환의 또다른 형태는 선택적인 투과막을 가로지르는 수소 분압차를 증가시켜, 이러한 여과 단계의 효율을 개선시킨다.

<51> 본 발명은 이제 각각 도 1 및 2에 도시된 실시양태에 상응하는 2개의 용도 실시예를 사용하여 예시된다.

실 시 예

<52> 실시예 1

<53> 본 실시예는 PSA 장치로부터 재생 스트림의 일부분이 직접 재순환되는, 50 bar의 압력의 천연 가스와 수소 (10 부피%)의 혼합물을 운반하는 천연 가스 파이프라인으로부터 수소를 정제하는 방법을 예시하였다.

<54> 플랜트는 346 메달(등록상표) 폴리아라미드 중공-섬유 12-인치 모듈, 3.3 메가와트 압축기, 및 각각 약 28.4 m^3를 측정하는 6개의 흡착기를 포함하는 PSA 장치를 포함하였다.

<55> 하기 표 1은 정제될 H_2-농축 천연 가스, 여과 모듈로부터 배출구에서 수득된 H_2-희박 잔존물 및 H_2-농축 투과물의 물리화학적 특성을 나타낸다.

표 1

	정제될 H_2-농축 천연 기체	H_2-희박 잔존물	H_2-농축 투과물
T(°C)	70	70.01	70.01
P (bar 절대값)	50	49.77	4.00
Q (Sm^3/h)	912804	879429	33375
Q (kg/h)	677721	668210	9511
H_2	10.00%	7.4%	78.9%
CH_4	79.4%	81.8%	15.3%
C_2	4.0%	4.1%	0.5%
C_3	2.0%	2.1%	0.2%
C_4	0.4%	0.4%	0.0%
N_2	2.9%	3.0%	0.9%
CO_2	1.3%	1.2%	4.1%

<56>

<57> 따라서 막 여과 모듈의 배출구 측은 천연 가스 파이프라인으로부터 꺼낸 가스 혼합물과 본질적으로 동일한 압력의 수소-희박 (7.4%) 잔존물 및 저압 (4 bar)의 매우 수소-농축 (78.9%) 투과물을 생성하였다.

<58> 그 후, 상기 투과물을 PSA 장치로부터의 재생 스트림의 재순환되는 부분과 혼합하고, 혼합물을 압축기에 의해 21 bar의 압력으로 압축하고, PSA 장치로 보내 순수한 수소의 스트림을 수득하였다.

<59> 표 2는 본 발명의 방법의 제2 단계에 관련된 다양한 가스 스트림의 물리화학적 특성을 나타낸다:

<60> (a) 여과 장치를 나오는 투과물

<61> (b) PSA 장치로부터 재순환되는 재생 스트림

<62> (c) 압축 후 (a)와 (b)의 혼합물

<63> (d) 비-재순환되는 재생 스트림

<64> (e) 순수한 수소의 스트림

표 2

	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)
T(°C)	30	30	30	25	35
P (bar 절대값)	4	4	21	4	20
Q (Sm^3/h)	33375	11833	45207	10061	23314
Q (kg/h)	9511	4600	14111	7436	2075
H_2	78.9%	59.32%	73.8%	30.0%	100%
CH_4	15.3%	35.57%	20.6%	50.8%	0.0%
C_2	0.5%	0.36%	0.5%	1.8%	0.0%
C_3	0.2%	0.23%	0.2%	0.8%	0.0%
C_4	0.0%	0.06%	0.1%	0.2%	0.0%
N_2	0.9%	2.29%	1.2%	2.9%	0.0%
CO_2	4.1%	2.17%	3.6%	13.6%	0.0%

<65>

<66> 그 후, 이것은 20 bar의 압력하에 2075 kg/h로 순수한 수소의 스트림 (e)을 생성하였다. 비-재순환되는 재생 스트림 (d)은 천연 가스 본관으로 재주입되기에 충분히 높은 4 bar의 압력이었다. 상기 방법의 전체 수소 수율은 25.5%이었다. 에너지와 관련하여 분리 비용은, (50 bar에서) 초기 가스와 (20 bar에서) 생성된 가스 사이의 압력 감소를 무시할 경우, 정제된 수소의 열량의 4.6%와 동일하였다. 그러나, 이러한 압력 강하를 고려하더라도, 에너지와 관련하여 분리 비용은 수소의 열량의 7.8%를 초과하지 않으며, 이것은 매우 매력적인 값이었다.

<67> 실시예 2

<68> 본 실시예는 재생 스트림의 일부분을 스위프 가스로 사용하여 분리막의 투과물 측을 스위핑하는, 50 bar의 압력의 천연 가스와 수소 (10 부피%)의 혼합물을 운반하는 천연 가스 파이프라인으로부터 수소를 정제하는 방법을 예시하였다.

<69> 플랜트는 200 메달(등록상표) 폴리아라미드 중공 섬유 12-인치 모듈, 4.1 메가와트 압축기, 및 각각 약 27.1 m^3를 측정하는 6개의 흡착기를 포함하는 PSA 장치를 포함하였다.

<70> 하기 표 3은 이러한 막 여과 단계에 관련된 다양한 가스 스트림의 물리화학적 특성을 나타낸다, 즉:

<71> (a) 정제될 천연 가스/H_2

<72> (b) H_2-희박 잔존물

<73> (c) 스위프 가스 (PSA 장치로부터의 재생 스트림)

<74> (d) 여과 모듈을 나오는 투과물 (확산 투과물 (79.9%의 H_2)과 스위프 가스의 혼합물)

표 3

	(a)	(b)	(c)	(d)
T(°C)	70	70	70	70
P(bar 절대값)	50	49.65	4.23	**2.45**
Q (Sm^3/h)	1198326	1132582	11128	44000
Q (kg/h)	889710	871862	4030	12954
H_2	10.00%	5.9%	62.88%	**75.59%**
CH_4	79.4%	83.14%	32.60%	19.39%
C_2	4.0%	4.2%	0.33%	0.48%
C_3	2.0%	2.1%	0.22%	0.24%
C_4	0.4%	0.42%	0.06%	0.05%
N_2	2.9%	3.02%	2.09%	1.16%
CO_2	1.3%	1.17%	1.83%	3.09%

<75>

<76> 여과 모듈을 나오는 투과물 (d)는 실시예 1의 투과물의 압력보다 낮은 2.45 bar의 압력이었으며, 실시예 1의 투과물보다 낮은 75.6%의 수소 함량을 가졌다. 수소 분압의 감소는 이러한 여과 단계의 우수한 효율을 초래하였다.

<77> 투과물 (d)를 압축한 후, PSA 장치로 보냈다. 하기 표 4는 이러한 PSA 단계와 관련된 다양한 스트림의 물리화학적 특성을 나타낸다, 즉:

<78> (a) PSA 장치로 도입하기 전의 압축된 투과물

<79> (b) 재순환되는 재생 스트림 (스위프 가스)

<80> (c) 비-재순환되는 재생 스트림

<81> (d) 순수한 수소의 스트림

표 4

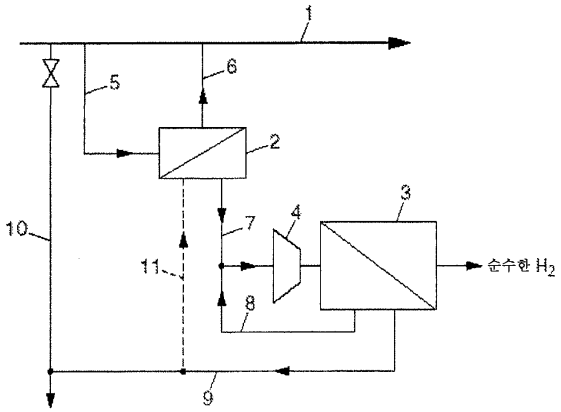
	(a)	(b)	(c)	(d)
T(°C)	30	30	25	35
P(bar 절대값)	21	2.45	4	20
Q (Sm^3/h)	44000	11127	9625	23248
Q (kg/h)	12954	4013	6873	2069
H_2	75.6%	62.90%	31.3%	100%
CH_4	19.4%	32.58%	51.0%	0%
C_2	0.5%	0.33%	1.8%	0%
C_3	0.2%	0.22%	0.8%	0%
C_4	0.0%	0.06%	0.2%	0%
N_2	1.2%	2.08%	2.9%	0%
CO_2	3.1%	1.84%	12.0%	0%

<82>

<83> 그 후, 이것은 20 bar의 압력하에 2069 kg/h로 순수한 수소의 스트림을 생성하였다. 비-재순환되는 재생 스트림 (c)는 천연 가스 본관으로 재주입되도록 하기에 충분히 높은 4 bar의 압력이었다. 상기 방법의 전체 수소 수율은 38.8%이었다. 에너지와 관련하여 분리 비용은 (50 bar에서) 초기 가스와 (20 bar에서) 생성된 가스 사이의 압력 감소를 무시할 경우, 정제된 수소의 열량의 5.9%와 동일하였다. 그러나, 이러한 압력 강하를 고려하더라도, 에너지와 관련하여 분리 비용은 수소의 열량의 약 9%를 초과하지 않았으며, 이것은 전적으로 허용가능하며 실시예 1과 유사한 값이었다. 그러나, 이러한 결과를 얻기 위하여, 실시예 1에서 사용된 346개의 모듈과 비교하여 단지 200개의 여과 모듈만이 필요하였다.

도면

도면1



도면2

