



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0036896
(43) 공개일자 2020년04월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01D 53/047 (2006.01) B01D 53/04 (2006.01)
C01B 3/56 (2006.01)
(52) CPC특허분류
B01D 53/047 (2013.01)
B01D 53/0462 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-7005606
(22) 출원일자(국제) 2018년07월13일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2020년02월26일
(86) 국제출원번호 PCT/FR2018/051786
(87) 국제공개번호 WO 2019/025690
국제공개일자 2019년02월07일
(30) 우선권주장
1757491 2017년08월03일 프랑스(FR)

(71) 출원인
레르 리키드 쏘시에떼 아노님 뿌르 레뒤드 에렉
스펠라파시옹 데 프로세데 조르즈 클로드
프랑스 파리 (우편번호 75007) 게 도르세 75번지
(72) 발명자
개리, 대니얼
프랑스 르 브르투뉴 몽티그니 78180 알리 당주 2
알리디에르스, 로랑
프랑스 유리아주 세인트 마틴 38410 루드 데스 앙
게레스 94
(74) 대리인
양영준, 류현경

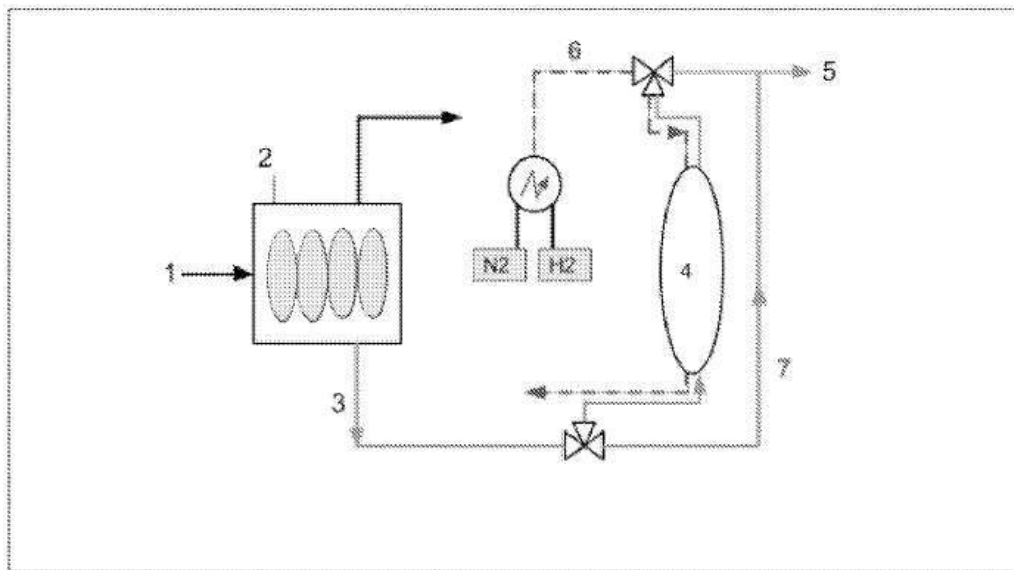
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 기체 수소 스트림의 연속 제조 방법

(57) 요약

2-단계 제조 사이클을 포함하는, 합성 가스(1)로부터 1 ppm 미만의 CO 함량을 갖는 기체 수소 스트림(5)을 제조하는 방법: - 하기 연속 단계를 포함하는 제1 단계: a) PSA 타입 유닛(2)을 이용하여 흡착에 의해 합성 가스(1)를 정제하는 단계, b) PSA 유닛(2)의 출구에서 1 ppm 초과 CO 함량을 갖는 기체 수소 스트림을 회수하는 단계, c) 화학흡착기 TSA 유형 유닛(4)을 이용한 흡착에 의해 단계 b)에서 회수된 가스 스트림을 정제하는 단계, 및 d) TSA 유닛의 출구에서 1 ppm 미만의 함량을 갖는 기체 수소 스트림(5)을 회수하는 단계; - 하기 연속 단계를 포함하는 제2 단계: e) PSA 타입 유닛(2)을 이용한 흡착에 의해 합성 가스(1)를 정제하는 단계, f) PSA 유닛의 출구에서 1 ppm 미만의 함량을 갖는 기체 수소 스트림(5)을 회수하는 단계로서, 단계 e) 및 f) 전체에 걸쳐서, TSA 유닛은 기체 수소 스트림에 의해 우회되고(7) 재생된다(6).

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C01B 3/56 (2013.01)

B01D 2253/1122 (2013.01)

B01D 2256/16 (2013.01)

B01D 2257/502 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

합성 가스(1)로부터 출발하여 1 ppm 미만의 CO 함량을 나타내는 수소 가스 스트림(5)을 제조하는 방법으로서, 하기 2개의 단계를 나타내는 제조 사이클을 포함하고,

- 하기 연속 단계를 포함하는 제1 단계:

- a) PSA 타입(2)의 유닛에 의한 흡착에 의한 합성 가스(1)의 정제 단계,
- b) PSA 유닛(2)의 출구에서 1 ppm 초과인 CO 함량을 나타내는 수소 가스 스트림의 회수 단계,
- c) 화학흡착기 유형의 TSA 유형의 유닛(4)에 의한 흡착에 의해 단계 b)에서 회수된 가스 스트림의 정제 단계, 및
- d) TSA 유닛의 출구에서 1 ppm 미만의 함량을 나타내는 수소 가스 스트림(5)의 회수 단계,

- 하기 연속 단계를 포함하는 제2 단계:

- e) PSA 타입(2)의 유닛에 의한 흡착에 의한 합성 가스(1)의 정제 단계,
 - f) PSA 유닛의 출구에서 1 ppm 미만의 CO 함량을 나타내는 수소 가스 스트림(5)의 회수 단계,
- 단계 e) 및 f)에 걸쳐, TSA 유닛은 수소 가스 스트림에 의해 우회되고(7) 재생되는(6) 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 제2 단계 동안에, 상기 TSA 유닛은 바이패스 라인(7)에 의해 우회되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 TSA 유닛은 하나의 흡착기(4)만 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 흡착기는 CO의 적어도 일부를 화학흡착할 활성 물질을 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 활성 물질은 니켈 및/또는 구리를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 PSA 유닛(2)은 흡착, 감압 및 재가압 단계를 포함하는 압력 사이클을 엇갈린(staggered) 방식으로 각각 따르는 적어도 2개의 흡착기를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 제2 단계 동안 수행된 압력 사이클은 상기 제1 단계 동안 수행된 압력 사이클의 지속 시간보다 짧은 지속

시간을 나타내는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 8

제6항에 있어서,

- 상기 제1 단계 동안의 압력 사이클과 상기 제2 단계 동안의 압력 사이클은 동일한 지속 시간을 나타내며,
- 상기 제2 단계 동안 수행된 압력 사이클의 감압은 상기 제1 단계 동안 수행된 감압의 압력보다 더 낮은 압력에서 수행되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 PSA 유닛(2)은 알루미늄 층, 활성탄 층 및 분자체 층을 포함하는 적어도 하나의 흡착기를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 제1 단계의 지속 시간은 상기 제2 단계의 지속 시간의 10배 초과인 것을 특징으로 하는 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 합성 가스로부터 1 ppm 미만의 CO 함량을 나타내는 수소 가스 스트림을 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 수소의 대량 생산은 통상적으로 메탄이 풍부한 천연 가스와 같은 탄소계 공급원의 증기 개질("SMR 공정")에 의해 수행된다. 이 공정은 주로 H₂와 CO가 풍부한 합성 가스를 형성하게 된다. 수소를 수득하기 위해, 합성 가스는 예를 들어 정제 공정, 실제로는 증류 공정에 의해서도 후 처리될 것이다.

[0003] 필요한 순도 및 목표로 하는 생산 비용에 따라 몇 가지 해법이 제공된다.

[0004] 초순수 H₂의 생성은 H₂/CO가 풍부한 혼합물의 극저온 증류에 의해 얻을 수 있다. 증류 단계 전에, 생성된 합성 가스는 탈탄산화 및 탈수되어야 한다. 이 기술은 두 분자 H₂와 CO를 동시에 생성하는 것이 바람직한 경우에 유리하다. CO의 극저온 분리를 위한 콜드 박스에서 나오는 H₂가 풍부한 잔류 가스는 대략 97%를 함유한다.

[0005] 증기 개질로에서 직접 나오거나 물과의 반응(물-가스 전환 반응)의 하나 이상의 단계를 거친 이 동일한 H₂/CO 혼합물(합성 가스)은 PSA(압력 순환 흡착)를 거쳐 후 처리될 수도 있지만, 이 경우, PSA의 한계로 인해 그리고 이의 산출량에 과도하게 불이익을 주지 않기 위해 최종 제품은 수 ppm에서 수십 또는 수백 ppm의 수준으로 N₂ 또는 CO 유형의 불순물을 함유할 수 있다.

[0006] 특정 산업 응용 분야(예를 들어, 연료 전지에의 공급)에서 임계 분자는 CO인 것으로 증명되는데, CO의 농도가 200 ppb 초과인 경우 연료 전지에 독이 된다. 고가의 (백금형) 촉매의 함유량이 더 적은 연료 전지 기술을 가능하게 하기 위해 미래에 이 수치가 100 ppb로 떨어질 위험이 있다.

[0007] 0.5 내지 100 ppm의 CO를 포함하는 수소를 100 ppb 이하로 정제하는 한 가지 기술은 가스 스트림을 매우 낮은 온도, 통상적으로 액체 질소의 온도에서 흡착제(활성 탄소 또는 분자체) 내로 통과시키는 것으로 구성된다. 이 기술의 단점은 주로 장비(가압 극저온 탱크, 열교환기, LN₂ 저온 유지 장치)의 비용 및 운영 비용(LN₂)에 있다.

[0008] 다른 정제 기술은 수소를 팔라듐으로 덮인 금속막을 통과시키는 것으로 구성된다. 팔라듐 비용으로 인해, 이 기술 또한 비용이 많이 든다. 또한, 막의 헤드 손실로 인해 저압에서 수소가 회수된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 이로부터 시작하여, 제기된 과제는 극저온 흡착 또는 금속막에 의지하지 않고 일산화탄소가 없는 수소 스트림의 생산을 위한 개선된 공정을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0010] 본 발명의 해법은 합성 가스(1)로부터 출발하여 1 ppm 미만의 CO 함량을 나타내는 수소 가스 스트림(5)을 제조하는 방법으로서, 하기 2개의 단계를 나타내는 제조 사이클을 포함하고,

[0011] - 하기 연속 단계를 포함하는 제1 단계:

[0012] a) PSA 타입(2)의 유닛에 의한 흡착에 의한 합성 가스(1)의 정제 단계,

[0013] b) PSA 유닛의 출구에서 1 ppm 초과 CO 함량을 나타내는 수소 가스 스트림(3)의 회수 단계,

[0014] c) 화학흡착기 유형의 TSA 유형의 유닛(4)에 의한 흡착에 의해 단계 b)에서 회수된 가스 스트림의 정제 단계, 및

[0015] d) TSA 유닛의 출구에서 1 ppm 미만의 함량을 나타내는 수소 가스 스트림(5)의 회수 단계,

[0016] - 하기 연속 단계를 포함하는 제2 단계:

[0017] e) PSA 타입(2)의 유닛에 의한 흡착에 의한 합성 가스(1)의 정제 단계,

[0018] f) PSA 유닛의 출구에서 1 ppm 미만의 CO 함량을 나타내는 수소 가스 스트림(5)의 회수 단계,

[0019] 단계 e) 및 f)에 걸쳐, TSA 유닛은 수소 가스 스트림에 의해 우회되고(7) 재생된다(6).

[0020] TSA는 온도 순환 흡착 공정을 의미하는 것으로 이해된다.

[0021] TSA 공정에서, 흡착제는 사용 말미에 제자리(*in situ*)에서 재생된다, 즉, 상기 흡착제가 흡착 능력의 대부분을 회복하고 정제 사이클을 재개할 수 있도록 포획된 불순물이 배출된다는 것으로서, 필수적인 재생 효과는 온도 상승으로 인한 것이다.

[0022] PSA 유형의 공정에서, 흡착제는 제조 단계 말미에 불순물의 탈착에 의해 재생되는데, 탈착은 불순물의 부분 압력의 감소에 의해 일어난다. 이러한 압력 감소는 전체 압력의 감소 및/또는 불순물이 없거나 거의 함유되지 않은 기체로의 플러싱에 의해 이루어질 수 있다.

[0023] 경우에 따라, 본 발명에 따른 방법은 하기 특성 중 하나 이상을 나타낼 수 있다:

[0024] - 제2 단계 동안에, TSA 유닛은 바이패스 라인(7)에 의해 우회된다,

[0025] - TSA 유닛은 하나의 흡착기(4)만 포함한다,

[0026] - 흡착기는 CO의 적어도 일부를 화학흡착할 활성 물질을 포함한다,

[0027] - 활성 물질은 니켈 및/또는 구리를 포함한다,

[0028] - PSA 유닛(2)은 흡착, 감압 및 재가압 단계를 포함하는 압력 사이클을 엇갈린(staggered) 방식으로 각각 따르는 적어도 2개의 흡착기를 포함한다,

[0029] - 제2 단계 동안 수행된 압력 사이클은 제1 단계 동안 수행된 압력 사이클의 지속 시간보다 짧은 지속 시간을 나타낸다,

[0030] - 제1 단계 동안의 압력 사이클과 제2 단계 동안의 압력 사이클은 동일한 지속 시간을 나타내며 제2 단계 동안 수행된 압력 사이클의 감압은 제1 단계 동안 수행된 감압의 압력보다 더 낮은 압력에서 수행된다. 구체적으로, 이 경우, 압력은 적어도 50 mbar 정도 낮아질 것이다,

[0031] - PSA 유닛은 알루미나 층, 활성탄 층 및 분자체 층을 포함하는 적어도 하나의 흡착기를 포함한다,

[0032] - 제1 단계의 지속 시간은 제2 단계의 지속 시간의 적어도 10배 더 길다.

- [0033] 본 발명은 합성 가스 유형 또는 H_2 가 매우 풍부한 가스의 공급원로부터 생성된 초순수 H_2 의 제공에 관한 것이다. H_2 가 풍부한 이 혼합물은 대부분의 시간 동안 2개의 단계로 정제될 것이다. 제공된 방법론은 하기 두 가지 결합된 하위공정들을 결합한다:
- [0034] - 제1 하위공정: 공급 수소 가스 스트림은 층으로 분포되고 물리적 흡착에 의한 불순물의 포획을 위해 의도된 상이한 흡착제로 충전된 적어도 2개의 흡착기를 포함하는 PSA 유형의 유닛으로 도입된다. PSA는 짧은 사이클(수분)로 작동할 것이다. PSA 유닛의 흡착기들은 엇갈린 방식으로 하기 연속 단계들: 사이클의 고압에서 흡착, 병행 감압, 역류 감압, 용리, 역류 재가압, 병행 재가압을 따를 것이다. 통상적으로, PSA 유닛의 흡착기는 수증기를 제거하기 위한 알루미늄 산화물, CO_2 , CH_4 및 대부분 CO 및 질소와 같은 특정 분자들을 제거하기 위한 활성탄의 하나 이상의 층, 및 미량 CO 및 질소의 제거를 강제하기 위한 분자체의 하나 이상의 층을 포함할 수 있다. 이와 같이 생성된 수소는 99.999% 초과와 순도를 가질 것이다; 잔류 불순물은 최소일 것이다(ppm 내지 수십 ppm). 그러나, 이 수소 순도는 CO 가 존재(함량 > ppm)함에 따라 연료 전지에 사용하기에 충분하지 않다.
- [0035] - 제2 하위공정: PSA로부터 배출되는 불순한 수소는 바람직하게는 잔류 CO 불순물을 화학흡착할 활성 물질로 충전된 단일 흡착기를 포함하는 TSA 유닛을 통과함으로써 정제된다. TSA는 긴 사이클: 며칠, 실제로 심지어 일주일, 실제로 심지어 한 달까지 작동할 것이다. TSA의 재생은 바람직하게는 $150^\circ C$ 초과와 온도에서 수행될 것이다. 재생 스트림(질소, 수소 또는 혼합물)의 온도는 가열 시스템(재가열기)에 의해 상승될 것이다. 재생 스트림의 가열 지속 시간은 재생 사이클의 말미까지 유지될 것이다; 말미에, 재가열기는 정지될 것이고, 반응기는 순수한 수소로 플러싱되고 행거진 후에, H_2 분위기 하에서 단리될 것이다. TSA의 온도는 환경과의 대류 교환, 또는 주위 온도에서 수소의 순환, 또는 반응기 내의 액체 냉각제의 순환에 의해 주위 온도로 돌아올 것이다. 주위 온도에 도달하면 TSA를 다시 사용할 수 있고 새로운 정제 사이클 동안 작동한다.
- [0036] 1 ppm 미만의 CO 함량을 나타내는 수소 가스 스트림이 TSA 유닛의 출구에서 회수된다.
- [0037] TSA 재생의 지속 기간 동안, PSA는 "고순도"로 조절된다; 즉, PSA의 출력이 낮아지고 전체 사이클 시간을 감소시키거나 바람직하게는 감압 압력을 감소시킴으로써 1 ppm 미만의 CO 함량을 나타내는 수소의 생성이 가능하게 된다.
- [0038] 또한, TSA 재생의 지속 기간 동안, 수소 가스 스트림은 더 이상 2개의 단계로 정제되지 않지만, 단일 단계에서 그리고 PSA 유닛에 의해 정제된다. 이 작동 모드 동안, TSA는 바이패스 라인에 의해 우회된다.
- [0039] 따라서, 본 발명에 따른 방법은 TSA 유닛의 흡착제의 양을 제한하면서 그리고 상류 PSA의 출력을 최적화하면서 1 ppm 미만의 CO 함량을 나타내는 수소 가스 스트림을 연속적으로 생성하는 것을 가능하게 하는데, 이는 "고순도" 모드에서 하루에 몇 시간, 몇 주, 실제로 심지어 몇 달 동안 출력의 감소만 겪게 된다.

발명의 효과

- [0040] 테스트는 미량 (20 내지 100 ppm)의 형태로 존재하는 CO 에 의해 오염된 수소 스트림을 0.1 ppm 미만의 CO 함량으로 정제할 수 있는 가능성을 보여주었다. TSA에 의한 이러한 정제는 주위 온도 및 상류 PSA에 의해 전달되는 압력 (통상적으로 15 내지 35 기압 범위)에서 수행된다. TSA 정제의 모니터링 및 효과는 CO 에 대한 검출 수준이 < 100 ppb 미만인 FTIR (푸리에 변환 적외선 분광기) 유형의 상용 분석기를 사용하여 이루어진다. TSA 정제는 적어도 흡착기 출구에서 미량의 CO 의 출현(파과)까지 계속된다. 정제 시간의 함수로서 CO 의 파과 곡선을 얻기 위해 정제가 계속될 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0041] 도 2는 (95 ppm의 CO 로 오염된) 불순한 수소를 공급한 TSA 테스트 결과를 도시한다. 한외정제(< 0.1 ppm)는 30 시간 이상 동안 유지되고; 그 이상으로, CO 는 파과한다. 원하는 화학흡착 물질의 흡착 능력은 따라서 이러한 유형의 시험에 의해 계산될 수 있다.
- 도 3은 또한 파라메트릭 조건이 다른 TSA를 통한 CO 의 파과의 결과를 제시하여, 작동 온도의 영향을 보여준다. $10^\circ C$ 의 온도 구배는 화학흡착제의 포집 용량을 크게 변화시킨다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0042] 이 관찰은 TSA의 스케일링에 중요하다; 저온에서 취한 데이터는 주변 온도 (따라서 작동 온도)가 증가할 것이라

는 점을 고려하여, 위험 없이 보수적인 TSA 설계를 가능하게 한다.

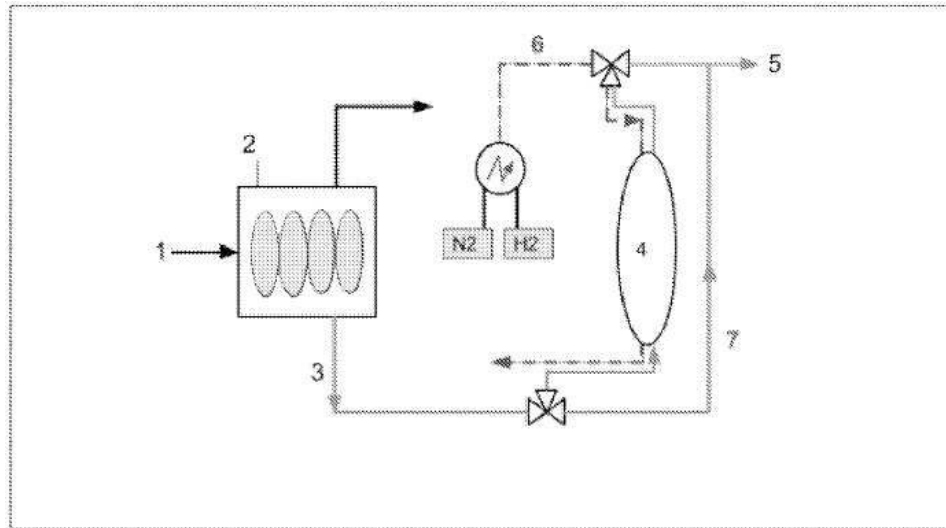
[0043] TSA에 의해 이루어진 한외정제는 예를 들어 Ni, 실제로는 심지어 Cu에 기초한 물질에 의해 가능하다.

[0044] CO에 대한 Ni 또는 Cu의 흡착 용량은 작동 조건에 크게 의존한다.

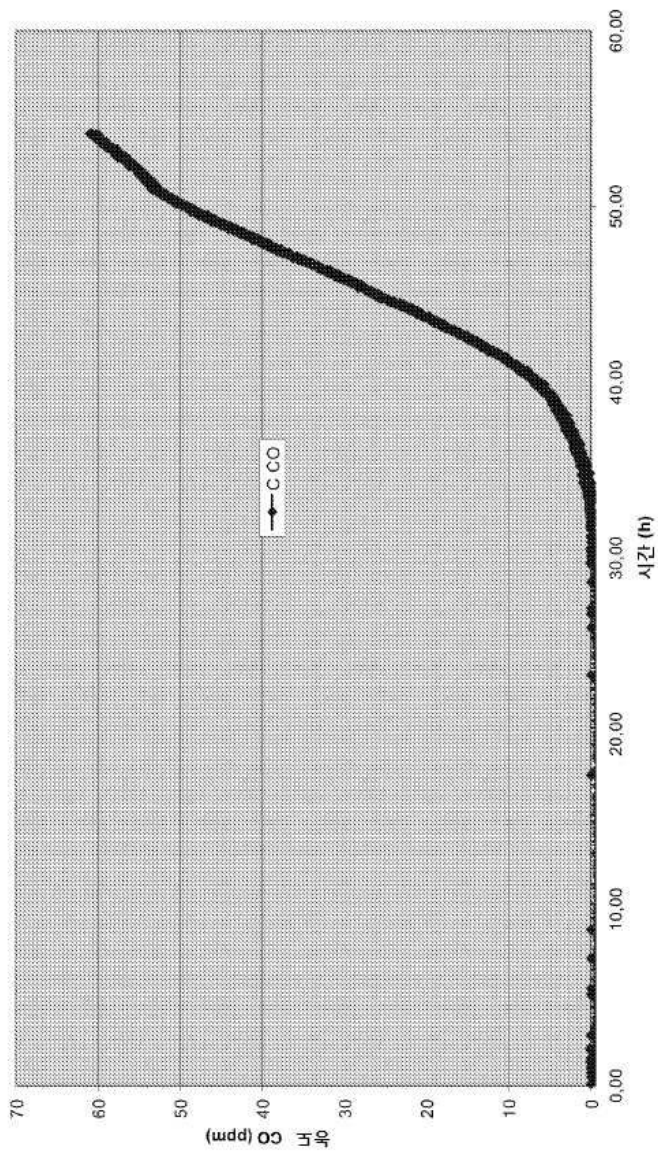
[0045] TSA에서 흡착제를 사용하기 위해 재생 조건(저압, 즉 대략 1.5 bar 미만, 및 150°C 초과 온도)이 정의되었고 반복성이 확인되었다. 작동 조건 및 설계에 따라 TSA는 예를 들어 한 달에 한 번만 재생성될 수 있다.

도면

도면1



도면2



도면3

