



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0144892
(43) 공개일자 2024년10월04일

- | | |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 3/38 (2006.01) C01B 3/48 (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
C01B 3/38 (2013.01)
C01B 3/48 (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2024-7019299</p> <p>(22) 출원일자(국제) 2023년01월11일
심사청구일자 없음</p> <p>(85) 번역문제출일자 2024년06월10일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/GB2023/050040</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2023/148469
국제공개일자 2023년08월10일</p> <p>(30) 우선권주장
2201332.0 2022년02월02일 영국(GB)</p> | <p>(71) 출원인
존슨 맛셰이 퍼블릭 리미티드 컴파니
영국 이씨4에이 4에이비 런던 패링턴 스트리트 25
5티에이치 플로어</p> <p>(72) 발명자
데이비스, 데이비드
영국 티에스23 1엘비 클리브랜드 빌링햄 벨라시스
에비뉴 존슨 맛셰이 내
저마니, 가브리엘
영국 티에스23 1엘비 클리브랜드 빌링햄 벨라시스
에비뉴 존슨 맛셰이 내</p> <p>(74) 대리인
양영준, 류현경</p> |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|

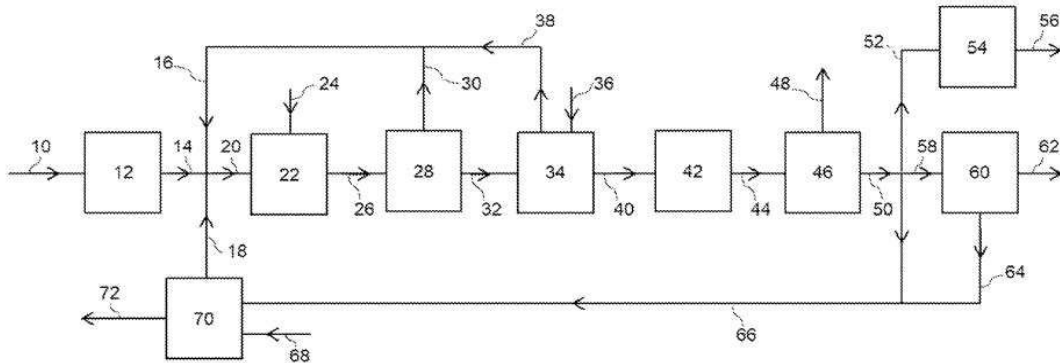
전체 청구항 수 : 총 18 항

(54) 발명의 명칭 저탄소 수소 공정

(57) 요약

다음의 단계를 포함하는 수소 생성 방법이 기재된다: (i) 탄화수소 및 스팀을 포함하는 가스 혼합물을 가스-가열식 개질기 또는 단열 예비-개질기에서 스팀 개질하고, 이어서 자열 개질기(autothermal reformer)에서 산소-풍부 가스를 사용하여 자열 개질하여, 개질된 가스 혼합물을 생성하는 단계, (ii) 개질된 가스 혼합물을 수성 가스 전(뒷면에 계속)

대표도 - 도1



이 유닛에서 하나 이상의 수성 가스 전이 스테이지를 거치게 함으로써 개질된 가스 혼합물의 수소 함량을 증가시켜 수소-풍부화된 개질된 가스를 제공하는 단계, (iii) 수소-풍부화된 개질된 가스 및 산소-풍부 가스를, 수소-풍부화된 개질된 가스에 존재하는 일산화탄소를 이산화탄소로 전환시키는 산화 촉매를 함유하는 산화 유닛에 전달하여, 이산화탄소 풍부화된 가스 혼합물을 형성하는 단계, (iv) 이산화탄소-풍부화된 가스 혼합물을 냉각하고, 이로부터 응축수를 분리하는 단계, 및 (v) 이산화탄소 풍부화된 가스 혼합물을 이산화탄소 분리 유닛으로 전달하여 이산화탄소 가스 스트림 및 수소 생성물 가스 스트림을 제공하는 단계.

(52) CPC특허분류

C01B 2203/0244 (2013.01)
 C01B 2203/0288 (2013.01)
 C01B 2203/0415 (2013.01)
 C01B 2203/0475 (2013.01)
 C01B 2203/0495 (2013.01)
 C01B 2203/062 (2013.01)
 C01B 2203/127 (2013.01)
 C01B 2203/146 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

수소 생성 방법으로서,

(i) 탄화수소 및 스팀을 포함하는 가스 혼합물을 가스-가열식 개질기 또는 단열 예비-개질기에서 스팀 개질하고, 이어서 자열 개질기(autothermal reformer)에서 산소-풍부 가스를 사용하여 자열 개질하여, 개질된 가스 혼합물을 생성하는 단계,

(ii) 개질된 가스 혼합물을 수성 가스 전이(water-gas shift) 유닛에서 하나 이상의 수성 가스 전이 스테이지(stage)를 거치게 함으로써 개질된 가스 혼합물의 수소 함량을 증가시켜 수소-풍부화된 개질된 가스를 제공하는 단계,

(iii) 수소-풍부화된 개질된 가스 및 산소-풍부 가스를, 수소-풍부화된 개질된 가스에 존재하는 일산화탄소를 이산화탄소로 전환시키는 산화 촉매를 함유하는 산화 유닛에 전달하여, 이산화탄소 풍부화된 가스 혼합물을 형성하는 단계,

(iv) 이산화탄소-풍부화된 가스 혼합물을 냉각하고, 이로부터 응축수를 분리하는 단계, 및

(v) 이산화탄소 풍부화된 가스 혼합물을 이산화탄소 분리 유닛으로 전달하여 이산화탄소 가스 스트림 및 수소 생성물 가스 스트림을 제공하는 단계

를 포함하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 탄화수소는 메탄-함유 가스 스트림이고, 바람직하게는 50 부피% 초과 메탄을 함유하고, 더 바람직하게는 천연 가스인, 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 탄화수소는 탈황되는, 방법.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 가스 혼합물에서 스팀 대 탄소 비는 0.9:1 내지 5:1의 범위인, 방법.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 탄화수소 및 스팀을 포함하는 가스 혼합물은 탄화수소를 포화기에서 물과 접촉시켜 포화된 가스 혼합물을 형성하고, 선택적으로 포화된 가스 혼합물에 스팀을 직접 첨가함으로써 형성되는, 방법.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 산소-풍부 가스는 적어도 90 부피%의 O_2 , 바람직하게는 적어도 95 부피%의 O_2 , 더 바람직하게는 적어도 98 부피%의 O_2 를 포함하는, 방법.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 수성 가스 전이 스테이지는 등온 전이 스테이지 및 선택적으로 하류 저온 전이 스테이지를 포함하는, 방법.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 산화 촉매는 Pt, Pd, Rh, Ir 또는 Ru 중 하나 이상을 포함하고, 바람직하게는 알루미늄 지지체 상의 백금으로 이루어지고 망간, 철, 코발트, 구리, 니켈 및 이들의 혼합물로 이루어진 균으로부터 선택되는 금속의 산화물로 촉진되고, 더 바람직하게는 알루미늄 지지체 상의 백금으로 이루어지고 산화철 및/또는 산화구리로 촉진되는, 방법.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 이산화탄소 제거 스테이지 이전에 이산화탄소 풍부화된 가스 혼합물로부터 공정 응축물을 냉각 및 분리하는 1개, 2개 또는 3개의 스테이지가 존재하는, 방법.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 이산화탄소 제거 스테이지는 물리적 세척 시스템 또는 반응성 세척 시스템, 바람직하게는 반응성 세척 시스템, 특히 아민 세척 시스템을 사용하여 수행되는, 방법.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 이산화탄소 스트림은 전기 구동식 압축기를 사용하여 압축되고, 선택적으로 정제되어, 저장을 위해 보내지거나 화학 물질의 합성을 위해 사용되는, 방법.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 선택적으로 정제 유닛에서의 정제 이후 수소 생성물은 하류의 전력 공정, 가열 공정, 하류의 화학 합성 공정에서 사용되거나 탄화수소를 업그레이드(upgrade)하는 데 사용되는, 방법.

청구항 13

제12항에 있어서, 수소 생성물은 정제 유닛에서 정제되어 정제된 수소 생성물 및 테일(tail) 가스를 제공하는, 방법.

청구항 14

제13항에 있어서, 정제 유닛에서의 정제 이전 또는 이후의 테일 가스의 일부 및 수소 생성물의 일부는, 공급 스팀을 가열하거나 공정을 위한 스팀을 제공하는 데 사용되는 하나 이상의 연소식 가열기에 공급되는, 방법.

청구항 15

제12항에 있어서, 수소 생성물의 적어도 일부는 가스 터빈에서 공기와 연소되어 전기를 생성하고 뜨거운 배기 가스를 형성하는, 방법.

청구항 16

제15항에 있어서, 뜨거운 배기 가스는 탄화수소 공급원료를 가열하고/하거나 스팀 개질 단계를 위한 스팀을 생성하는 데 사용되는, 방법.

청구항 17

제15항 또는 제16항에 있어서, 뜨거운 배기 가스는 스팀 터빈에 공급되는 스팀을 가열하는 데 사용되어 추가 전기를 생성하고 스팀 개질 단계를 위한 스팀을 생성하는, 방법.

청구항 18

제17항에 있어서, 스팀 터빈으로부터의 배기 스트림, 수소-풍부화된 개질된 가스 혼합물 및 이산화탄소-풍부화된 가스 중 하나 이상은 저온 열 회수 공정에 사용되어 지역 난방을 위한 열을 제공하는, 방법.

발명의 설명

기술 분야

- [0001] 본 발명은 이산화탄소 생성 및 배출을 최소화하면서 탄화수소를 수소로 전환하는 방법에 관한 것이다.
- [0002] 수소 생성 방법은 잘 알려져 있으며 일반적으로 수성-가스 전이(water-gas shift) 및 이산화탄소(CO₂) 제거와 조합된 연소식 스팀 메탄 개질기(fired steam methane reformer)를 포함한다. 이러한 방법은 효율적인 CO₂ 포집에 부적합한 압력으로 연도 가스 내에 상당한 부피의 이산화탄소를 생성한다. 공통 목표는 넷 제로 목표를 향한 진행 속도를 증가시키는 것이다. 현재로서는, 더 낮은 수준의 이산화탄소 유출물을 생성하고 더 효율적인 CO₂ 포집을 가능하게 하는 수소 생성 방법이 필요하다.
- [0003] 이를 뒷받침하기 위해 블루 수소 또는 저탄소 수소 공정이 개발되고 있다. 저탄소 수소를 위한 공정은 문헌 [The Chemical Engineer, (15th March 2019) entitled "Clean Hydrogen. Part 1: Hydrogen from Natural Gas through Cost Effective CO₂ Capture"]에 공개된 논문에 개시되어 있다. 논문에 개시된 공정은 탈황, 포화, 가스 가열식 개질기 및 산소 공급식 자열 개질기에서의 개질, 등은 온도 이동, 냉각, 응축물 제거 및 압력 스윙 흡착(PSA)의 단계를 포함하였다. 포집되는 CO₂의 백분율은 LCH 공정의 경우 95.4%였다.
- [0004] 본 발명자들은 이산화탄소 배출을 감소시키는 개선된 공정을 개발하였다.
- [0005] 따라서, 본 발명은 수소 생성 방법을 제공하며, 이 방법은
- [0006] (i) 탄화수소 및 스팀을 포함하는 가스 혼합물을 가스-가열식 개질기 또는 단열 예비-개질기에서 스팀 개질하고, 이어서 자열 개질기(autothermal reformer)에서 산소-풍부 가스를 사용하여 자열 개질하여, 개질된 가스 혼합물을 생성하는 단계,
- [0007] (ii) 개질된 가스 혼합물을 수성 가스 전이(water-gas shift) 유닛에서 하나 이상의 수성 가스 전이 스테이지(stage)를 거치게 함으로써 개질된 가스 혼합물의 수소 함량을 증가시켜 수소-풍부화된 개질된 가스를 제공하는 단계,
- [0008] (iii) 수소-풍부화된 개질된 가스 및 산소-풍부 가스를, 수소-풍부화된 개질된 가스에 존재하는 일산화탄소를 이산화탄소로 전환시키는 산화 촉매를 함유하는 산화 유닛에 전달하여, 이산화탄소 풍부화된 가스 혼합물을 형성하는 단계,
- [0009] (iv) 이산화탄소-풍부화된 가스 혼합물을 냉각하고, 이로부터 응축수를 분리하는 단계, 및
- [0010] (v) 이산화탄소 풍부화된 가스 혼합물을 이산화탄소 분리 유닛으로 전달하여 이산화탄소 가스 스트림 및 수소 생성물 가스 스트림을 제공하는 단계를 포함한다.
- [0011] 산화 유닛에서 산화 촉매를 사용하여 일산화탄소를 이산화탄소로 변환한 후 이산화탄소 분리 유닛에서 제거함으로써 낮은 CO₂ 배출을 달성할 수 있다. 더욱이, 고가의 PSA 유닛을 사용하지 않고도 연료 등급의 수소 생성물 가스 스트림을 달성할 수 있다. 더욱이, 생성물 수소의 조정 가능한 일부는 연소되어 공정의 가열 및 전력 공급을 수행할 수 있고 따라서 플랜트 운영 유연성을 크게 증가시킨다.
- [0012] 본 발명은 모든 생성물 수소를 고압에서 제공할 수 있으며, 이는 연료로서 또는 하류 공정을 위한 공급원료로서 수소를 활용하는 보다 엑서지-효율적인(exergy-efficient) 방법을 위한 길을 열어준다.
- [0013] 본 발명은 탄화수소를 포함하는 가스 혼합물을 사용한다.
- [0014] 가스 혼합물은 임의의 가스상 또는 저비점 탄화수소, 예컨대 천연 가스, 수반 가스(associated gas), LPG, 석유 증류물, 디젤, 나프타 또는 이들의 혼합물, 또는 화학 공정으로부터의 탄화수소-함유 오프-가스(off-gas), 예컨대 정제기(refinery) 오프-가스를 포함할 수 있다. 가스 혼합물은 바람직하게는 메탄, 수반 가스, 또는 상당한 비율, 예를 들어 50% v/v 초과인 메탄을 함유하는 천연 가스를 포함한다. 천연 가스가 특히 바람직하다. 탄화수소는 절대압 10 내지 100 bar 범위의 압력으로 압축될 수 있다. 탄화수소의 압력은 공정 전반에 걸쳐 압력을 유용하게 제어할 수 있다. 작동 압력은 바람직하게는 절대압 15 내지 50 bar, 더 바람직하게는 절대압 25 내지 50 bar의 범위이며, 이것에 의해 공정의 성능이 향상된다.
- [0015] 탄화수소가 황 화합물을 함유하는 경우, 압축 전에 또는 바람직하게는 압축 후에 탄화수소는 CoMo 또는 NiMo 촉매를 사용한 수소화탈황(hydrodesulphurisation)을 포함하는 탈황, 및 적합한 황화수소 흡착제, 예를 들어 산화아연 흡착제를 사용한 황화수소의 흡수를 거칠 수 있다. 스팀 개질 촉매를 추가로 보호하기 위해 초정제(ultra-purification) 흡착제가 황화수소 흡착제의 하류에서 유용하게 사용될 수 있다. 적합한 초정제 흡착제

는 구리-아연 산화물/알루미늄 재료 및 구리-니켈-아연 산화물/알루미늄 재료를 포함할 수 있다. 수소화탈황을 용이하게 하고/하거나 개질 공정에서 탄소 레이다운(laydown)의 위험을 감소시키기 위해, 압축된 탄화수소에 바람직하게는 수소가 첨가된다. 생성된 혼합 가스 스트림에서 수소의 양은 건조 가스 기준으로 1 내지 20 부피%의 범위일 수 있지만, 바람직하게는 1 내지 10 부피%의 범위, 더 바람직하게는 1 내지 5 부피%의 범위이다. 바람직한 실시형태에서, 수소 생성물 스트림의 일부는 압축된 탄화수소와 혼합될 수 있다. 수소는 임의의 수소화탈황 스테이지의 상류 및/또는 하류에서 탄화수소와 조합될 수 있다.

- [0016] 탄화수소가 클로라이드 또는 중금속 오염물과 같은 다른 오염물을 함유하는 경우, 이는 개질 전에, 통상적인 흡착제를 사용하여, 임의의 탈황의 상류 또는 하류에서 제거될 수 있다. 클로라이드 제거에 적합한 흡착제가 알려져 있으며 알칼리화된 알루미늄 재료를 포함한다. 유사하게, 수은 또는 비소와 같은 중금속을 위한 흡착제가 알려져 있으며 황화구리 재료를 포함한다.
- [0017] 탄화수소는 예열될 수 있다. 이는 편리하게는 압축 후 및 탈황 전에 예열될 수 있다. 이러한 용도에 사용될 수 있는 다양한 고온 가스 공급원이 본 방법에서 제공된다. 그러나, 바람직한 실시형태에서, 탄화수소는 이를 수소 생성물 스트림의 일부에 의해 연료 공급되는 연소식 가열기에 통과시킴으로써 가열된다.
- [0018] 탄화수소는 스팀과 혼합된다. 스팀 도입은 스팀을 직접 주입함으로써 그리고/또는 가열수의 스트림과의 접촉에 의해 탄화수소를 포화시킴으로써 수행될 수 있다. 일부 배열에서, 탄화수소 및 스팀을 포함하는 가스 혼합물은 스팀, 예를 들어 하나 이상의 연소식 가열기에서 생성된 스팀과 탄화수소를 직접 혼합함으로써 그리고/또는 개질된 가스 혼합물을 물로 냉각시키는 것으로부터 형성될 수 있다. 일부 배열에서, 탄화수소는 열수가 공급되는 포화기에서 포화되어 포화된 가스 혼합물을 형성할 수 있다. 물은 공정에서 생성된 응축물 스트림 중 하나 이상을 포함할 수 있다. 포화된 가스 혼합물의 스팀 함량은, 원하는 경우, 스팀의 직접 첨가에 의해 증가될 수 있다.
- [0019] 가스-가열식 개질기 및 자열 개질기를 사용하는 배열에서, 도입되는 스팀의 양은 바람직하게는 적어도 2.5:1의 개질 유닛 작업으로의 입구의 스팀 대 탄소 비, 즉 가스 혼합물에서 탄화수소 탄소의 그램 원자당 적어도 2.5 몰의 스팀을 제공하기에 충분하다. 공정에서 에너지를 효율적으로 활용하기 때문에, 스팀 대 탄소 비가 높을 수 있으며, 이는 수소 생성을 최대화한다. 스팀 대 탄소 비는 유용하게는 최대 약 5:1이다.
- [0020] 단열 예비개질기 및 자열 개질기를 사용하는 배열에서, 도입되는 스팀의 양은 바람직하게는 적어도 0.9:1의 스팀 대 탄소 비(개질 유닛 작업의 입구에서의 스팀 대 탄화수소 탄소 비로 정의됨), 즉, 가스 혼합물에서 탄화수소 탄소의 그램 원자당 적어도 0.9 몰의 스팀을 제공하기에 충분하며, 바람직한 범위의 0.9:1 내지 5:1의 범위이다. 개질 유닛 작업의 입구에서의 스팀 대 탄소 비가 0.9:1 내지 2.4:1 미만인 경우, 추가 스팀을 수성 가스 전이 스테이지의 상류에서 개질된 가스에 첨가하는 것이 바람직하다. 0.9:1 내지 2.4:1 미만의 범위의 스팀 대 탄소 비에서 개질 섹션을 작동시키는 것은, 개질 스테이지에 대한 가열 요건 및 산소 요구가 감소된다는 이점을 갖는다. 스팀 대 탄소 비가 2.4:1 내지 5:1의 범위인 경우, 수성 가스 전이 유닛의 상류에서 추가 스팀 첨가가 필요하지 않으며, 이는 개질된 가스에 대한 스팀 첨가가 비실용적인 상황에서 유용할 수 있다.
- [0021] 이어서, 탄화수소 및 스팀을 포함하는 가스 혼합물은 바람직하게는 개질 전에 예열된다. 바람직한 실시형태에서, 가스 혼합물은 이를 수소 생성물 스트림의 일부에 의해 연료 공급되는 연소식 가열기에, 특히 탄화수소를 예열하는 데 사용되는 동일한 연소식 가열기에 통과시킴으로써 가열된다. 바람직하게는, 혼합된 스트림은 400 내지 500°C, 바람직하게는 420 내지 460°C로 가열된다.
- [0022] 일부 배열에서, 본 발명은 자열 개질기의 상류에 단열 예비-개질의 스테이지를 포함한다. 이들 배열에서, 탄화수소와 스팀을 포함하는 가스 혼합물은 예비-개질 촉매의 고정층을 함유하는 사전 개질기 용기에서 단열 스팀 개질 단계를 거친다. 이러한 공정에서, 탄화수소와 스팀을 포함하는 가스 혼합물은, 전형적으로 400 내지 650°C 범위의 입구 온도에서, 단열적으로 스팀 개질 촉매, 일반적으로 높은 니켈 함량, 예를 들어 40 중량% 초과를 갖는 스팀 개질 촉매의 층을 통해 통과된다. 이러한 단열 예비-개질 단계 동안, 메탄보다 고압인 임의의 탄화수소가 스팀과 반응하여, 메탄과 탄소 산화물과 수소의 혼합물을 제공한다. 일반적으로 예비-개질로 지칭되는 이러한 단열 스팀 개질 단계의 사용은 가스 자열 개질기로의 공급물이 메탄보다 고압인 탄화수소를 함유하지 않고 또한 약간의 수소를 함유하도록 보장하는 데 바람직할 수 있다.
- [0023] 다른 배열에서, 탄화수소와 스팀을 포함하는 가스 혼합물은 가스 가열식 개질기에서의 스팀 개질을 거친다.
- [0024] 일 유형의 가스-가열식 개질기에서, 촉매는 열 교환 구역을 통해 한 쌍의 튜브 시트 사이에서 연장되는 튜브에 배치된다. 반응물은 상부 튜브 시트 위의 구역으로 공급되고 튜브를 통해 하부 튜브 시트 아래의 구역 내로 통

과한다. 가열 매질은 2개의 튜브 시트 사이의 구역을 통과한다. 가열 매질은 전형적으로 자열 개질기로부터 회수된 뜨거운 개질된 가스이다. 이 유형의 가스-가열식 개질기는 영국 특허 GB1578 270호 및 국제공개 WO97/05 947호에 기재되어 있다. 사용될 수 있는 다른 유형의 가스-가열식 개질기는 미국 특허 제4910228호에 기재된 바와 같은 이중-튜브 가스-가열식 개질기이며, 여기서 개질기 튜브는 각각 폐쇄 단부를 갖는 외부 튜브 및 외부 튜브 내에 동심으로 배치된 내부 튜브를 포함하고, 내부 튜브는 외부 튜브의 폐쇄 단부에서 외부 튜브와 내부 튜브 사이의 환형 공간과 연통하며, 이때 스팀 개질 촉매가 상기 환형 공간 내에 배치된다. 외부 튜브의 외부 표면은 가열 매질에 의해 가열된다. 반응물 혼합물이 상기 폐쇄 단부로부터 멀리 떨어진 외부 튜브의 단부에 공급되어 혼합물이 상기 환형 공간을 통과하고 스팀 개질을 거친 다음 내부 튜브를 통과한다.

[0025] 탄화수소 및 스팀을 포함하는 압축된 예열된 가스 혼합물은 가스-가열식 개질기에서 촉매-충전된 튜브를 통과한다. 개질 촉매를 통과하는 동안, 흡열 스팀 개질 반응이 일어나며 반응에 필요한 열은 튜브의 외부 표면을 지나 유동하는 자열 개질기로부터 회수된 뜨거운 개질된 가스에 의해 공급된다. 가스 가열식 개질기에 사용되는 스팀 개질 촉매는 칼슘 알루미늄이데이트, 마그네슘 알루미늄이데이트, 알루미늄, 티타니아, 지르코니아 등의 링 또는 다공 펠릿과 같은 미립자 내화성 지지체 상에 지지된 니켈을 포함할 수 있다. 대안적으로, 니켈과, 루테튬같은 귀금속의 조합이 사용될 수 있다. 미립자 스팀 개질 촉매 대신에 또는 이에 더하여, 스팀 개질 촉매는 니켈 및 /또는 귀금속 스팀 개질 촉매의 층이 침착된 금속 또는 세라믹 모노리스 또는 폴디드 금속 구조체의 형태일 수 있는 하나 이상의 구조화된 촉매 유닛을 포함할 수 있다. 이러한 구조화된 촉매는 예를 들어 국제특허 공개 WO2012/103432 A1호 및 국제특허 공개 WO2013151885 (A1)호에 기재되어 있다. 가스 가열식 개질기를 가열하는 데 사용되는 자열 개질된 가스의 온도는 바람직하게는 스팀 개질을 거친 가스가 600 내지 850°C, 바람직하게는 650 내지 750°C, 더 바람직하게는 680 내지 720°C 범위의 온도에서 촉매 튜브로부터 배출되에 충분하다.

[0026] 본 발명에서, 메탄, 수소, 스팀 및 탄소 산화물을 포함하는 예비-개질된 가스 또는 스팀 개질된 가스는 바람직하게는 임의의 희석 또는 열 교환 없이 자열 개질기에 직접 공급되며, 여기서 자열 개질을 거친다. 예비-개질기 또는 가스 가열식 개질기 및 자열 개질기는 직렬로 작동된다.

[0027] 자열 개질기는, 예비-개질된 또는 스팀 개질된 가스 및 산소-풍부 가스가 공급되는 개질기 상부에 배치된 버너, 화염이 통과하여 연장되는 버너 아래의 연소 구역, 및 연소 구역 아래에 배치된 미립자 스팀 개질 촉매의 고정층을 갖는 수직으로 배열된 긴 용기를 포함할 수 있다. 따라서, 자열 개질에서 흡열 스팀 개질 반응을 위한 열은 공급 가스에서 탄화수소의 일부의 연소에 의해 제공된다. 예비-개질된 또는 스팀 개질된 가스는 전형적으로 개질기의 상부에 공급되고 산소-풍부 가스는 버너에 공급되고, 혼합 및 연소는 버너의 하류에서 발생하여 가열된 가스 혼합물을 생성하고, 이의 조성은 스팀 개질 촉매를 통과할 때 평형 상태가 된다. 자열 스팀 개질 촉매는 칼슘 알루미늄이데이트, 마그네슘 알루미늄이데이트, 알루미늄, 티타니아, 지르코니아 등의 링 또는 펠릿과 같은 내화성 지지체 상에 지지된 니켈을 포함할 수 있다. 바람직한 실시형태에서, 자열 스팀 개질 촉매는, 자열 개질기의 성능의 저하를 초래할 수 있는 촉매 지지체 휘발을 감소시키기 위해 알루미늄 상의 Ni 촉매의 층 위에 지르코니아 상의 Ni 및/또는 Ru를 포함하는 촉매의 층을 포함한다.

[0028] 산소-풍부 가스는 적어도 50 부피%의 O₂를 포함할 수 있고 산소-풍부화된 공기 혼합물일 수 있다. 그러나, 본 발명에서 산소-풍부 가스는 바람직하게는 적어도 90 부피%의 O₂, 더 바람직하게는 적어도 95 부피%의 O₂, 가장 바람직하게는 적어도 98 부피%의 O₂ 또는 적어도 99 부피%의 O₂를 포함하며, 예를 들어, 진공 압력 스윙 흡착(VPSA) 유닛 또는 공기 분리 유닛(ASU)을 사용하여 얻어질 수 있는 순수한 산소 가스 스트림을 포함한다. ASU는 전기 구동식일 수 있고, 바람직하게는 재생 가능한 전기를 사용하여 구동되어 공정의 효율을 추가로 개선하고 CO₂ 배출을 최소화할 수 있다.

[0029] 첨가되는 산소-풍부 가스의 양은 바람직하게는 공정에 공급된 탄화수소에서 탄소 100 몰당 40 내지 60 몰의 산소가 첨가되도록 하는 양이다. 바람직하게는 첨가되는 산소의 양은 개질된 가스가 800 내지 1100°C, 더 바람직하게는 900 내지 1100°C, 가장 바람직하게는 970 내지 1070°C 범위의 온도에서 자열 개질기 내의 촉매로부터 배출되도록 하는 양이다. 바람직한 실시형태에서, 플랜트가 작동하는 경우 역류로부터 보호하기 위해 스팀의 소량의 퍼지가 산소-풍부 가스에 추가될 수 있다.

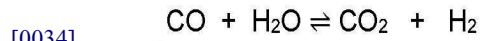
[0030] 예비 개질기 및 자열 개질기를 포함하는 배열에서, 자열 개질된 가스는 예를 들어 폐열 보일러에서 물과의 열 교환으로 냉각되어 스팀을 생성한다. 이 스팀은 스팀 터빈의 가열 및/또는 발전을 위해 사용될 수 있다.

[0031] 가스-가열식 개질기 및 자열 개질기를 포함하는 배열에서, 자열 개질기에 의해 생성된 개질된 가스는 가스-가열식 개질기에서 튜브를 지나 유동하는 고온 가스로서 이를 사용함으로써 스팀 개질 단계에 필요한 열을 제공하는

데 사용된다. 이러한 열 교환 동안, 개질된 가스는 스팀 개질을 겪는 가스로 열을 전달함으로써 냉각된다. 바람직하게는, 개질된 가스는 섭씨 수 백도만큼 냉각되지만, 탄화수소와 스팀 혼합물을 포함하는 가스 혼합물이 가스-가열식 개질기에 공급되는 온도보다 다소 더 높은 온도에서 가스-가열식 개질기로부터 배출될 것이다. 바람직하게는, 개질된 가스는 450 내지 650℃, 더 바람직하게는 450 내지 580℃ 범위의 온도에서 가스 가열식 개질기로부터 배출된다. 가스 가열식 개질기로부터 배출된 후, 개질된 가스는 바람직하게는 하나 이상의 열 교환 단계에서 추가로 냉각된다. 이러한 냉각 동안 회수된 열은 반응물을 예열하고/하거나 스팀 개질 단계에 이용되는 스팀을 제공하는 데 사용되는 물을 가열하기 위해 이용될 수 있다. 일부 배열에서, 가스 가열식 개질기의 셀 측에서 빠져나가는 개질된 가스 혼합물은 포화기로 공급되는 물을 가열하는 데 사용될 수 있다.

[0032] 자열 개질된 가스로부터 회수된 열은 추가적으로 또는 대안적으로 이산화탄소 분리 단계에서 사용될 수 있다.

[0033] 개질된 가스는 수소, 일산화탄소, 이산화탄소, 스팀 및 소량의 미반응 메탄을 포함하고, 소량의 불활성 가스, 예컨대 질소 및 아르곤을 또한 함유할 수 있다. 바람직하게는, 개질된 가스의 수소 함량은 습윤 가스 기준으로 30 내지 45 부피% 범위이고, 일산화탄소 함량은 습윤 가스 기준으로 5 내지 15 부피% 범위이다. 본 발명에서, 개질된 가스 혼합물의 수소 함량은 하나 이상의 수성-가스 전이 스테이지를 거치게 하여 수소-풍부화된 개질된 가스를 생성하고, 동시에 개질된 가스 중의 일산화탄소를 이산화탄소로 전환시킴으로써 증가된다. 반응은 다음과 같이 도시될 수 있다:



[0035] 스팀이 개질된 가스에 존재하는 반면, 보충 스팀은 하나 이상의 수성 가스 전이 스테이지 이전에, 예를 들어 원하는 경우 개질된 가스에 직접 첨가하여 첨가될 수 있다.

[0036] 개질된 가스는 수성 가스-전이 유닛에서 하나 이상의 수성-가스 전이 스테이지를 거쳐 수소-풍부화된 개질된 가스 스트림, 또는 "전이된" 가스 스트림을 형성할 수 있다. 하나 이상의 수성-가스 전이 스테이지는 고온 전이, 중온 전이, 등온 전이 및 저온 전이의 스테이지를 포함할 수 있다.

[0037] 고온 전이는 크로미아-촉진된 마그네타이트와 같은, 환원된 철 촉매의 층 위에서, 300 내지 400℃, 바람직하게는 320 내지 360℃ 범위의 입구 온도를 갖는 전이 용기 내에서 단열적으로 작동된다. 대안적으로, 촉진된 아연-알루미늄산화물 촉매가 사용될 수 있다.

[0038] 중온 전이 및 저온 전이 스테이지는 지지된 구리-촉매, 특히 구리/산화아연/알루미나 조성물을 함유하는 전이 용기를 사용하여 수행될 수 있다. 저온 전이에서, 일산화탄소(바람직하게는 건조 기준으로 6 부피% 이하의 CO) 및 스팀(0.3 내지 1.5의 스팀 대 총 건조 가스 몰 비)을 함유하는 가스는 200 내지 300℃ 범위의 출구 온도를 갖는 단열 고정층에서 촉매 위로 통과될 수 있다. 출구 일산화탄소 함량은 0.1 내지 1.5%의 범위, 특히 추가 스팀이 첨가되는 경우 건조 기준으로 0.5 부피% 미만일 수 있다. 대안적으로, 중온 전이에서, 일산화탄소 및 스팀을 함유하는 가스는, 입구 온도가 280℃만큼 높을 수 있지만, 200 내지 240℃ 범위의 입구 온도에서 촉매에 공급될 수 있다. 출구 온도는 최대 300℃일 수 있지만 360℃만큼 높을 수 있다.

[0039] 고온 전이 스테이지 후 선택적으로 저온 전이 스테이지와 같이, 하나 이상의 단열 수성 가스 전이 스테이지가 이용될 수 있는 반면, 개질된 가스는 바람직하게는 냉각된 전이 용기에서의 등온 수성 가스 전이의 스테이지를 거치고, 이어서 선택적으로 전술한 바와 같이 냉각되지 않은 용기에서 하나 이상의 단열 중온 또는 저온 수성-가스 전이 스테이지를 거친다. 등온 전이 스테이지를 사용하는 것, 즉, 열을 제거하는 열 교환 표면과 접촉하여 촉매층에서의 발열 반응이 발생하도록 전이 전환기에서의 열 교환과 함께 사용하는 것은 개질된 가스 스트림을 매우 효율적인 방식으로 사용할 수 있는 가능성을 제공한다. "등온"이라는 용어는 냉각된 전이 전환기를 설명하는 데 사용되지만, 입구와 출구 사이에 가스 온도의 작은 증가가 존재할 수 있어서, 등온 전이 전환기의 출구에서의 수소-풍부화된 개질된 가스 스트림의 온도는 입구 온도보다 섭씨 1 내지 25도 더 높을 수 있다. 냉각제는 편리하게는 부분적인 또는 완전한 비등이 일어나도록 압력 하의 물일 수 있다. 물은 촉매에 의해 둘러싸인 튜브 내에 있을 수 있거나 또는 그 반대일 수 있다. 생성되는 스팀은, 예를 들어, 전력을 위해, 예를 들어 터빈을 구동하거나 또는 공정에 공급하기 위한 공정 스팀을 제공하는 데 사용될 수 있다. 바람직한 실시형태에서, 등온 전이 스테이지에 의해 생성된 스팀은 예비-개질기 또는 가스-가열식 개질기의 상류에서 탄화수소와 스팀을 포함하는 가스 혼합물에 스팀 첨가를 보충하기 위해 사용된다.

[0040] 등온 전이 스테이지의 하류에서 단열 중온 또는 저온 전이 스테이지의 첨가는 공정으로부터의 CO₂ 포집 효율을 98% 이상까지의 증가시킬 수 있는 가능성을 제공한다. 그러나, 본 발명자들은 단일 등온 전이 전환기에 의해

우수한 효율이 제공될 수 있음을 알아냈다.

- [0041] 수소-풍부화된 개질된 가스는 스팀을 함유한다. 일부 실시형태에서, 하나 이상의 수성-가스 전이 스테이지 후에, 수소-풍부화된 개질된 가스는 스팀의 적어도 일부가 응축되도록 이슬점 미만의 온도로 냉각되는 것이 바람직할 수 있다. 이어서, 액체 물 응축물은 하나 이상의 기체-액체 분리기(그들 사이에 하나 이상의 추가 냉각 스테이지를 가질 수 있음)를 사용하여 분리되어, 탈수된 수소-풍부화된 개질된 가스를 형성할 수 있다. 임의의 냉각제가 사용될 수 있다. 바람직하게는, 수소-풍부화된 개질된 가스의 냉각이 공정 응축물과의 열 교환에서 수행된다. 그 결과, 개질에 필요한 스팀의 일부 또는 전부를 공급하기 위해 사용될 수 있는 가열수의 스트림이 형성된다. 따라서, 일부 구성에서, 수소-풍부화된 개질된 가스로부터 회수된 응축물은 스팀 개질 단계에 공급되는 가스 혼합물을 위한 스팀의 적어도 일부를 제공하는 데 사용된다. 응축물은 암모니아, 메탄올, 시안화수소 및 CO₂를 함유할 수 있기 때문에, 응축물을 복귀시켜 스팀을 형성하는 것은 수소 및 탄소를 공정으로 복귀시키는 유용한 방법을 제공한다. 냉각 및 응축물 회수의 하나 이상의 스테이지가 산화 유닛의 상류에 포함될 수 있지만, 바람직한 구성에서는 산화 유닛이 제1 기체-액체 분리기 뒤에 설치되도록 냉각 및 응축물 회수의 단일 스테이지가 존재한다.
- [0042] 다른 실시형태에서, 산화 유닛은 사이에 냉각 및 응축물 분리 없이 수성-가스 전이 유닛의 하류에 설치될 수 있다. 이 경우, 산화 유닛에는 스팀을 함유한 수소-풍부화된 개질된 가스가 직접 공급된다.
- [0043] 본 발명에서, 수소-풍부화된 개질된 가스는 선택적으로 냉각 및 응축물의 분리 후 산화 유닛으로 공급된다. 산화 유닛에서는 수소-풍부화된 개질된 가스에 존재하는 일산화탄소가 이산화탄소로 산화된다. 수소-풍부화된 개질된 가스에 산소-풍부 가스를 첨가한다. 일부 수소는 또한 산화되어 물을 형성한다. 따라서, 산화 촉매는 수소 손실을 최소화하기 위해 CO-선택적 산화 촉매인 것이 바람직하다.
- [0044] 산화 반응은 다음과 같이 도시될 수 있다:
- [0045] $2 \text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$
- [0046] $2 \text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{CO}_2$
- [0047] 산화 촉매는 바람직하게는 지지된 귀금속 촉매이다. 예를 들어, 촉매는 바람직하게는 알루미늄, 티타니아, 지르코니아 또는 실리카와 같은 산화 지지체 상에 Pt, Pd, Rh, Ir 또는 Ru 중 하나 이상을 포함할 수 있다. 귀금속의 함량은 0.1 내지 5 중량% 범위일 수 있다. 산화 촉매는 펠릿 또는 압출물, 발포체, 단일체 또는 불활성 지지체 상의 코팅 형태일 수 있다. CO-산화에 적합한 귀금속 산화 촉매는 바람직하게는 망간, 철, 코발트, 구리, 니켈 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 금속의 산화물로 촉진된 알루미늄-지지 백금으로 구성된다. 특히 적합한 촉매는 산화철 및/또는 산화구리로 촉진된 알루미늄-지지 백금 촉매이다. 미립자 지지체 물질 상의 백금 로딩은 약 1 내지 5 중량%, 바람직하게는 약 1 내지 3 중량% 범위여야 한다. 구리 로딩은 존재하는 경우 약 2 내지 12 중량%, 바람직하게는 4 내지 8 중량%여야 한다. 철 로딩은 존재하는 경우 바람직하게는 약 0.1 내지 2 중량%, 및 바람직하게는 약 0.2 내지 1 중량%이다. 이러한 촉매는 미국 특허 US2006276332 A1호, US6559094호 및 US3088919호에 기재되어 있다. 대안적으로, 산화 촉매는 지지된 산화구리로 구성될 수 있다. 예를 들어, 중국 특허공보 CN102407123A호는 우선적인 CO 산화 촉매로서 세리아에 지지된 CuO를 개시한다. CO 산화에 대한 산화 촉매의 선택도는 바람직하게는 적어도 50%이다.
- [0048] 산화 반응은 발열 반응이며, 반응은 고정층 산화 용기에서 단열적으로 수행될 수 있다. 층을 통한 유동은 촉방향 및/또는 방사상 유동일 수 있다. 이러한 배열에서 입구 온도는 20 내지 200°C 범위일 수 있으며, 층에서 발열은 섭씨 75도 미만으로 유지되는 것이 바람직하다. 촉매층의 온도가 낮을수록 일반적으로 CO-산화에 대한 선택성이 높아지므로 바람직하다. 따라서, 냉각 및 응축물 회수의 하나 이상의 스테이지 하류에 단열 산화 용기를 위치시키는 것이 바람직하다. 이러한 방식으로 더 높은 선택성을 얻을 수 있으며, 이는 단열 촉매층에 걸친 온도 상승을 제한하고 더 긴 촉매 수명을 제공한다.
- [0049] 일부 실시형태에서, 스테이지화된 산소 첨가로 산화 유닛을 작동시키는 것이 바람직하다. 그러한 실시형태에서, 산화 유닛은 2개 이상의 단열 산화 반응기를 직렬로 포함할 수 있다. 제1 산소-함유 가스 스트림은 제1 산화 반응기로 공급되어 선택적 CO 산화의 제1 스테이지를 수행할 수 있다. 제1 산화 반응기로부터의 유출물은 예를 들어 냉각수 또는 공정 스트림과의 간접 열 교환으로 냉각되어 제1 냉각된 유출물 스트림을 형성할 수 있다. 제2 산소-함유 가스 스트림은 제1 냉각된 유출물 스트림에 첨가될 수 있고 생성된 혼합물은 제2 산화 반응기에 공급되어 선택적 CO 산화의 제2 스테이지를 수행할 수 있다. 이 순서는, 추가적인 반응, 냉각

및 산소 첨가 스테이지를 통해 반복될 수 있다.

- [0050] 산화 단계는 대안적으로 촉매층 내에 배치된 하나 이상의 튜브를 통해 적합한 공정 스트림, 바람직하게는 스팀 또는 비등수-스팀 혼합물과 같은 가스 또는 액체 냉각제를 통과시켜 촉매층을 냉각시키면서 수행될 수 있다. 대안적으로, 촉매는 비등수로 둘러싸인 튜브에 있을 수 있다. 냉각된 산화 반응기가 사용되는 경우, 특히 수성 가스 전이 유닛이 등은 전이 용기를 포함하고 사이에 냉각 스테이지가 없는 경우, 산화 유닛을 수성-가스 전이 유닛 바로 하류에 위치시키는 것이 가능하다. 이 배열에서, 산화 유닛에 공급되는 가스 혼합물은 스팀을 함유한 수소-풍부화된 개질된 가스이고, 산화 유닛의 입구 온도는 수성-가스 전이 유닛의 출구 온도에 가까울 것이고 200 내지 320°C 범위일 수 있다. 냉각제가 부분적으로 또는 완전히 비등하는 압력을 받는 물인 경우, 수압은 등은 전이 전환기에서와 동일한 것이 바람직하므로, 단일 스팀 드럼이 등은 수성-가스 전이 및 산화 유닛에 의해 공유될 수 있다. 대안적으로, 냉각된 산화 유닛의 수압은 등은 수성-가스 전이 유닛에서의 수압과 다를 수 있으며, 바람직하게는 더 낮을 수 있다.
- [0051] 냉각된 산화 유닛은 또한 등은 수성-가스 전이 전환기가 사용되지 않는 실시형태에서 사용될 수 있다. 그러한 실시형태에서, 수성 가스 전이 유닛은 하나 이상의 단일 반응기를 포함할 수 있다. 냉각된 산화 유닛의 수압은 대기압에서 50 bar까지 다양할 수 있다.
- [0052] 추가로, 냉각된 산화 유닛의 피크 온도를 제한하기 위해, 산화 유닛은 2개 이상의 냉각된 촉매층을 직렬로 포함할 수 있고, 산소-풍부 가스의 일부가 연속적인 촉매층 사이의 스테이지에서 첨가될 수 있다. 2개 이상의 냉각된 촉매층은 동일한 압력 용기 내에 또는 상이한 압력 용기 내에 함유될 수 있다.
- [0053] 본 발명에서 산화 유닛에는 산소-풍부 가스, 바람직하게는 자연 개질기에 공급되는 동일한 산소-풍부 가스의 일부가 공급된다. 따라서, 산화 유닛에 공급되는 산소-풍부 가스는 바람직하게는 적어도 90 부피%의 O₂, 더 바람직하게는 적어도 95 부피%의 O₂, 가장 바람직하게는 적어도 98 부피%의 O₂, 또는 적어도 99 부피%의 O₂, 예를 들어 순수한 산소 가스 스트림을 포함한다. 일부 배열에서 산소는 재생 가능한 전기 공급원, 또는 공정, 예를 들어 수소 생성물의 일부 연소 또는 수소 생성물의 일부의 연소에 의해 제공되는 스팀으로부터 전력을 공급받는 터빈에 의해 생성된 전기를 사용하여 전기 분해에 의해 제공될 수 있다. 잔류 일산화탄소의 높은 전환율을 보장하기 위해, 산소를 화학양론적으로 과량으로 첨가할 수 있지만, 너무 과량을 첨가하면 원치 않는 부반응이 발생할 수 있다. 결과적으로, 가스 혼합물의 산소는 바람직하게는 화학양론적 양을 초과하여 100% 미만이다.
- [0054] 산화 유닛은 이산화탄소-풍부화된 가스 혼합물을 생성한다. 산화 단계 후에, 이산화탄소-풍부화된 가스 혼합물은 이슬점 아래로 냉각되어 가스 혼합물에 존재하는 스팀의 응축을 유발한다.
- [0055] 냉각은 물, 공기 또는 이들의 조합을 사용하여 하나 이상의 스테이지에서 열 교환에서 수행될 수 있다. 바람직한 실시형태에서, 냉각은 또한 CO₂ 분리 유닛에서 하나 이상의 액체와의 열 교환으로 수행되어 공정 효율성을 개선할 수 있다.
- [0056] 이어서 냉각된 가스 혼합물은 제1 기체-액체 분리기에 공급되어 응축물로부터 가스 혼합물을 분리하고 탈수된 이산화탄소-풍부화된 가스 스트림을 형성할 수 있다. 원하는 경우, 분리된 가스는 선택적으로 물 및/또는 공기로 추가로 냉각되어 제3 분리기로 공급되기 전에, 물 및/또는 공기로 추가로 냉각되어 제2 분리기로 공급될 수 있다. 응축물의 일부 또는 전부는, 스팀 개질 및/또는 수성-가스 전이 스테이지를 위한 스팀을 생성하는 데 사용될 수 있다.
- [0057] 이산화탄소는 생성된 탈수된 이산화탄소-풍부화된 가스 스트림으로부터 분리되어 수소 생성물 스트림을 생성한다.
- [0058] 이산화탄소 제거 스테이지는 물리적 세척 시스템 또는 반응성 세척 시스템, 바람직하게는 반응성 세척 시스템, 특히 아민 세척 시스템을 사용하여 수행될 수 있다. 이산화탄소는 산 가스 회수(AGR) 공정에 의해 분리될 수 있다. AGR 공정에서, 이산화탄소-풍부화된 가스 스트림은 아민, 특히 메틸 디에탄올아민(MDEA) 용액과 같은 적합한 흡수제 액체의 스트림과 접촉되어서 이산화탄소가 액체에 의해 흡수되어 적재된 흡수제 액체 및 감소된 이산화탄소 함량을 갖는 가스 스트림을 제공한다. 적재된 흡수성 액체는 이어서 가열 및/또는 압력 감소에 의해 재생되어, 이산화탄소를 탈착시키고 재생된 흡수성 액체를 제공하며, 이는 이어서 이산화탄소 흡수 스테이지로 재순환된다. 대안적으로, 메탄올 또는 글리콜은 아민과 유사한 방식으로 이산화탄소를 포집하는 데 사용될 수 있다. 일 배열에서, 이러한 가열의 적어도 일부는 수성-가스 전이 유닛으로부터 회수된 수소-풍부화된 개질된 가스 스트림과의 열 교환에서 이루어진다. 다른 배열에서, 이러한 가열의 적어도 일부는 산화 유닛으로부터 회

수된 이산화탄소-풍부화된 개질된 가스 혼합물과의 열 교환에서 이루어진다. 이산화탄소 분리 단계가 단일 압력 공정으로 작동되는 경우, 즉 흡수 단계와 재생 단계에서 본질적으로 동일한 압력이 사용되는 경우, 재순환된 이산화탄소의 약간의 재압축만이 필요할 것이다.

- [0059] 예를 들어 AGR로부터 회수된 이산화탄소는 압축되고 화학물질, 예컨대 메탄올의 제조에 사용될 수 있거나, 저장 또는 격리로 보내질 수 있거나, 석유 회수 증진(EOR: enhanced oil recovery) 공정에서 사용될 수 있다. 압축은 재생 가능한 전기에 의해 전력을 공급 받는 전기 구동식 압축기를 사용하여 달성될 수 있다. 저장, 운송, EOR 공정에서의 사용 또는 다른 화학 제품으로의 전환을 위해 CO₂를 압축해야 하는 경우, 미량으로 존재하는 액체 물이 응축되는 것을 방지하기 위해 CO₂를 건조시킬 수 있다. 예를 들어, CO₂를 제올라이트와 같은 적합한 건조제의 층에 통과시키거나 글리콜 건조 유닛에서 글리콜과 접촉시킴으로써 -10°C 이하의 이슬점으로 건조시킬 수 있다.
- [0060] 이산화탄소의 분리 시, 공정은 조 수소 생성물 가스 스트림을 제공한다. 조 수소 스트림은 95 내지 99 부피% 수소를 포함할 수 있으며, 잔부는 메탄, 일산화탄소, 이산화탄소 및 불활성 가스를 포함한다. 메탄 함량은 0.25 내지 1.5 부피%, 바람직하게는 0.25 내지 0.5 부피% 범위일 수 있다. 일산화탄소 함량은 100 ppmv 또는 50 ppmv 미만, 바람직하게는 20 ppmv 미만, 더욱 바람직하게는 10 ppmv 미만일 수 있다. 이산화탄소 함량은 0.01 내지 0.5 부피%, 바람직하게는 0.01 내지 0.1 부피% 범위일 수 있다. 잔부는 질소 및 잔류 수증기로 구성될 수 있다.
- [0061] 예를 들어, 수소 생성물이 파이프라인을 통해 운반되는 경우, 사전-건조되는 것이 바람직하다. 건조 단계는 CO₂ 건조와 유사한 방식으로 기존의 글리콜 건조기 또는 분자체를 사용하여 수행할 수 있다.
- [0062] 수소 가스 스트림은 많은 임무를 위해 충분히 순수한 반면, 원하는 경우 수소 생성물 가스 스트림은 정제 유닛으로 전달되어 정제된 수소 가스 및 연료 가스를 제공할 수 있다. 사용되는 경우, 연료 가스의 적어도 일부는 공정으로부터의 CO₂ 배출을 최소화하기 위해 외부 연료원의 대안으로 공정에 사용될 수 있다. 정제 유닛은 막 시스템, 온도 스윙 흡착 시스템, 또는 압력 스윙 흡착(PSA) 시스템을 적합하게 포함할 수 있다. 이러한 시스템은 상업적으로 이용가능하다. 정제 유닛은 바람직하게는 99.5 부피% 초과, 더 바람직하게는 99.9 부피% 초과 순도를 갖는 순수한 수소 스트림을 생성할 수 있다.
- [0063] 그러나, 본 발명에서는 고순도 수소를 필요로 하는 종래 공정과 달리 PSA 유닛과 같은 정제 유닛이 필요하지 않다. 따라서, 공정은 압력 스윙 흡수 유닛 같은 정제 유닛 없이 작동될 수 있다.
- [0064] 정제 유닛에서 정제되거나 정제되지 않은 수소 생성물 가스는 압축되고, 예를 들어, 가스 터빈(GT)에서 연료로서 이를 사용함으로써 또는 가정용 또는 산업용 네트워크화된 가스 배관 시스템에 주입함으로써 하류의 전력 또는 가열 공정에 사용될 수 있다. 선택적으로 추가 정제 후 수소 생성물은 또한 하류 화학 합성 공정에 사용될 수 있다. 따라서, 수소 생성물은 정제되고 암모니아 합성 유닛에서 질소와의 반응에 의해 암모니아를 생성하기 위해 사용될 수 있다. 대안적으로, 수소 생성물은 선택적으로 정제되고, 메탄올 생산 유닛에서 메탄올을 제조하기 위해 이산화탄소 함유 가스와 함께 사용될 수 있다. 대안적으로, 수소 생성물은 정제되고 이산화탄소-함유 가스와 함께 사용되어 피셔-트로프쉬(Fischer-Tropsch) 생성 유닛에서 탄화수소를 합성할 수 있다. 임의의 공지된 암모니아, 메탄올 또는 피셔-트로프쉬 생성 기술이 사용될 수 있다. 대안적으로, 수소는 탄화수소 정제기에서 탄화수소를 예를 들어 수소화처리하거나 수소화분해하는 것에 의해, 또는 순수한 수소가 사용될 수 있는 임의의 다른 공정에서 탄화수소를 업그레이드(upgrade)하는 데 사용될 수 있다. 압축은 재생 가능한 전기에 의해 전력을 공급 받는 전기 구동식 압축기를 사용하여 또 달성될 수 있다.
- [0065] 정제되거나 정제되지 않은 수소 생성물의 일부는 필요한 경우 압축될 수 있으며, 원하는 경우 탈황을 위해 그리고 예비-개질기 또는 가스-가열식 개질기에서 탄소 형성 가능성을 줄이기 위해 탄화수소 공급물로 재활용될 수 있다.
- [0066] 일부 배열에서, 수소는 재압축할 필요 없이 가스 터빈에서 직접 연소될 수 있다. 터빈 배기 가스는 공정 스팀을 높이고 공정의 가열 필요를 충족하는 데 사용될 수 있다.
- [0067] 수소의 응용이 전기 생산인 경우, 생성물 수소의 대부분은 가스 터빈으로 보내질 수 있으며, 잉여 열은 예를 들어 기존 복합 사이클 파워 플랜트에서 실행되는 바와 같이 고압 스팀을 발생시키고 스팀 터빈을 통해 팽창시켜 추가 전기를 생성하는 데 사용된다. 중압 스팀은 스팀 터빈의 적절한 스테이지에서 추출되어 공정으로 보내질 수 있으며, 이를 통해 수소 플랜트 및 파워 플랜트의 열 통합을 향상시켜 에너지 활용도를 높일 수 있다. 열

회수 운동은, 지역 난방에 의해 수소 플랜트와 파워 플랜트 모두 저온에서도 완료될 수 있다.

[0068] 이러한 방식으로, 종래 기술 공정에 비해 공정 에너지의 우수한 사용이 실현될 수 있다. 단순히 산화 유닛을 추가하는 것은 CO₂ 배출의 최대 60% 감소를 제공한다. 100,000 Nm³/h 수소 플랜트의 경우, 이는 하루 약 30톤, 또는 연간 10,000톤의 CO₂에 해당한다. PSA 유닛의 생략에 의해 자본 지출이 낮아지고 운영의 유연성이 높아질 것이다. 이 과정에서 수소-연소 가스 터빈의 사용은 더 높은 엑서지 효율 및 더 낮은 전기 수입(또는 순 전기 수출)을 제공한다. 수소 플랜트 및 파워 플랜트 사이의 열 통합 제공은 또한 플랜트가 별도로 운영되는 경우보다 더 높은 엑서지 효율을 제공하는데, 이는 스팀 터빈으로부터 수소 플랜트로 추출된 중압 스팀이 터빈의 고압 스테이지에서 일부 작업을 수행하여 전기를 생산하기 때문이다. 더욱이, 수소 및/또는 파워 플랜트로부터 열 네트워크로의 저온 열 회수 또한 포함되면 전체 시스템의 에너지 효율이 더욱 증가될 것이다.

[0069] 본 발명은 첨부된 도면을 참조하여 예시된다:

[0070] 도 1은 본 발명의 일 실시형태의 흐름도를 도시하고,

[0071] 도 2는 본 발명의 다른 실시형태의 흐름도를 도시하고,

[0072] 도 3은 본 발명의 또 다른 실시형태의 흐름도를 도시하고,

[0073] 도 4는 본 발명의 또 다른 실시형태의 흐름도를 도시한다.

[0074] 도면은 도식적이며 환류 드럼, 펌프, 진공 펌프, 온도 센서, 압력 센서, 압력 릴리프 밸브, 제어 밸브, 유동 제어기, 레벨 제어기, 보유 탱크, 저장 탱크 등과 같은 추가 장비 항목이 상업용 플랜트에서 필요할 수 있음이 당업자에 의해 이해될 것이다. 그러한 보조 장비 항목의 제공은 본 발명의 어떠한 부분도 형성하지 않으며 통상적인 화학 공학 관행에 따른다.

[0075] 도 1에서, 천연 가스 스트림(10)은 정제 및 포화 유닛(12)에서 탈황 처리되며 이는 수소화탈황 촉매를 통한 수소화탈황 및 황화수소 흡착제에 대한 황화수소의 흡착, 이어서 포화기를 사용한 스팀으로의 포화로 포화된 천연 가스 혼합물(14)을 형성하는 것을 포함한다. 포화된 천연 가스 혼합물(14)의 스팀 비율은 라인(16)을 통한 포화된 중압 스팀과 라인(18)을 통한 과열된 중압 스팀의 첨가에 의해 증가된다. 생성된 스팀과 천연 가스의 가스 혼합물(20)은 가스-가열식 개질기(GHR)와 자열 개질기(ATR)를 직렬로 포함하는 합성 가스 생성 유닛(22)으로 전달된다. 가스 혼합물(20)은 복수의 외부 가열된 튜브에 배치된 미립자 니켈 스팀 개질 촉매에 걸쳐 가스-가열식 개질기에서의 스팀 개질의 제1 단계를 거치고, 이어서 니켈 스팀 개질 촉매의 층을 함유하는 자열 개질기 내에서 산소 가스 스트림(24)을 사용하여 자열 개질된다. 자열 개질기로부터 회수된 개질된 가스는 가스-가열식 개질기의 튜브를 가열하는 데 사용되어 부분적으로 냉각된 개질된 가스(26)를 생성하고, 이는 압력 하의 비등수에 의해 냉각된 수성-가스 전이 촉매의 층을 함유하는 등온 수성-가스 전이 용기를 포함하는 수성-가스 전이 유닛(28)에 공급된다. 발열 수성-가스 전이 반응은 스팀을 생성하며, 이는 라인(30)을 통해 수성-가스 전이 유닛(28)으로부터 회수된다. 수소-풍부화된 가스 혼합물은 수성-가스 전이 유닛(28)으로부터 회수되고 라인(32)을 통해 귀금속 CO-산화 촉매의 고정층을 함유하는 산화 용기를 포함하는 산화 유닛(34)으로 공급된다. 추가 산소-풍부 가스 스트림은 라인(36)을 통해 산화 용기에 첨가된다. 일산화탄소는 산화되어 이산화탄소-풍부화된 가스 혼합물을 형성한다. 이 실시형태에서, 산화 용기 내의 CO-산화 촉매는 발열 산화 반응에 의해 스팀으로 변환되는 압력 하의 비등수에 의해 냉각된다. 스팀은 산화 유닛(34)으로부터 라인(38)을 통해 회수된다. 이 실시형태에서, 스팀(38)의 압력은 라인(30)을 통해 회수된 스팀과 동일하여, 스트림(38 및 30)이 결합되어, 라인(16)을 통해 포화된 천연 가스(14)에 첨가되는 보충 스팀을 형성한다. 라인(40)을 통해 산화 유닛(34)으로부터 회수된 이산화탄소-풍부화된 가스는 냉수와의 열 교환에서 최종 단계에서 이산화탄소-풍부화된 가스(40)를 이슬점 미만으로 냉각시키는 열 회수 유닛(42)에서 열 회수를 거쳐 스팀을 응축시킨다. 액체 응축물은 하나 이상의 기체-액체 분리기(도시되지 않음)에서 가스로부터 분리되어 유닛(12)의 포화기로 공급된다. 하나 이상의 기체-액체 분리기로부터 회수된 탈수된 이산화탄소 풍부화된 가스는 라인(44)을 통해 반응성 흡수에 의해 작동하는 이산화탄소 제거 유닛(46)으로 공급되며, 이는 가스 혼합물로부터 이산화탄소를 제거하고 이에 따라 압축되어 저장 또는 화학 물질로 변환되는 이산화탄소 스트림(48)을 생성한다. 공급 가스(44)로부터 이산화탄소를 제거함으로써, 이산화탄소 제거 유닛은 라인(50)을 통해 이산화탄소 제거 유닛으로부터 회수되는 수소 생성물 가스 스트림을 생성한다. 이 실시형태에서, 수소 생성물 스트림(50)은 세 부분으로 나뉘어진다. 수소 생성물 스트림의 제1 부분은 라인(52)을 통해 생성물 수소 스트림을 건조시키는 글리콜 탈수에 의해 작동되는 탈수 유닛(54)으로 전달되어 연료 등급 생성물 수소 스트림(56)을 생성한다. 수소 생성물 스트림의 제2 부분은 라인(58)을 통해 미량의 메탄 및 탄소 산화물을 제거하여 수소 생성물을 정제하는 압력-스윙 흡수 유닛(60)으로 전

달되어 고순도 수소 생성물 스트림(62)을 제공한다. 압력 스윙 흡수 유닛(60)은 메탄 및 탄소 산화물뿐만 아니라 일부 수소를 함유하는 테일 가스 스트림(64)을 생성한다. 수소 생성물 스트림(50)의 나머지 제3 부분은 테일 가스 스트림(64)과 결합되어 연료 가스 스트림(66)을 형성하며 이는 합성 가스 생성 유닛(22) 상류에서 천연 가스 스트림(10) 및 천연 가스와 스팀 혼합물(20)을 예열하는 데 사용되는 공급물 예열기 및 스팀 보일러 유닛(70)에서 연소 공기 스트림(68)과 함께 연소된다. 유닛(70)은 라인(18)을 통해 과열된 중압 스팀을 추가로 제공하고 연도 가스 스트림(72)을 생성한다.

[0076]

도 2에서, 수소 생성물 가스 스트림(50)은 도 1에 기술된 것과 동일한 방식으로 생성된다. 이 실시형태에서, 수소 생성물 스트림(50)은 두 부분으로 나누어진다. 수소 생성물 스트림의 제1 부분은 라인(52)을 통해 생성물 수소 스트림을 건조시키는 글리콜 탈수에 의해 작동되는 탈수 유닛(54)으로 전달되어 연료 등급 생성물 수소 스트림(56)을 생성한다. 수소 생성물 스트림(50)의 나머지 일부는 가스 터빈 유닛(80)에 공급되어 라인(82)을 통해 공급되는 공기와 함께 연소되어 전기(84)를 생성하며, 이는 공정에서 사용되어, 예를 들어 공기 분리 유닛을 구동하여 자열 개질 및 산화 용기에 사용되는 산소 가스 스트림을 제공한다. 전기는 또한 수출될 수 있다. 라인(86)을 통해 가스 터빈으로부터 회수된 배기 가스는 열 회수 스팀 발생기 유닛(88)에서 과열된 중압 스팀(18)을 생성하는 데 사용된다. 사용된 배기 가스는 라인(90)을 통해 열 회수 유닛(88)으로부터 회수된다. 이 실시형태에서, 탈황 전 천연 가스 스트림(10)의 가열은 유닛(88)에서 생성된 중압 스팀과의 열 교환에 의해 제공된다. 스팀 개질을 위한 중압 스팀(18)은 동일한 유닛(88)에 의해 제공된다. 그러나, 천연 가스와 스팀 혼합물(20)의 가열은 가스-가열식 개질기의 튜브 측 공급물과 쉘 측 배출물 사이의 공급물-배출물 열 교환기(도시되지 않음)에서의 열 교환을 통해 제공된다.

[0077]

도 3에서, 천연 가스 스트림(110)은 정제 및 포화 유닛(112)에서 탈황 처리되며 이는 수소화탈황 촉매를 통한 수소화탈황 및 황화수소 흡착제에 대한 황화수소의 흡착, 이어서 포화기를 사용한 스팀으로의 포화로 포화된 천연 가스 혼합물(114)을 형성하는 것을 포함한다. 포화된 천연 가스 혼합물(114)의 스팀 비율은 라인(130)을 통한 포화된 중압 스팀과 라인(176)을 통한 과열된 중압 스팀의 첨가에 의해 증가될 수 있다. 생성된 스팀과 천연 가스의 가스 혼합물(120)은 가스-가열식 개질기(GHR)와 자열 개질기(ATR)를 직렬로 포함하는 합성 가스 생성 유닛(122)으로 전달된다. 가스 혼합물(120)은 복수의 외부 가열된 튜브에 배치된 미립자 니켈 스팀 개질 촉매에 걸쳐 가스-가열식 개질기에서의 스팀 개질의 제1 단계를 거치고, 이어서 니켈 스팀 개질 촉매의 층을 함유하는 자열 개질기 내에서 산소 가스 스트림(124)을 사용하여 자열 개질된다. 자열 개질기로부터 회수된 개질된 가스는 가스-가열식 개질기의 튜브를 가열하는 데 사용되어 부분적으로 냉각된 개질된 가스(126)를 생성하고, 이는 압력 하의 비등수에 의해 냉각된 수성-가스 전이 촉매의 층을 함유하는 등온 수성-가스 전이 용기를 포함하는 수성-가스 전이 유닛(128)에 공급된다. 발열 수성-가스 전이 반응은 스팀을 생성하며, 이는 라인(130)을 통해 수성-가스 전이 유닛(128)으로부터 회수되고 포화된 천연 가스 스트림(114)으로 공급된다. 수소-풍부화된 가스 혼합물은 라인(132)을 통해 수성-가스 전이 유닛(128)으로부터 회수되어 열 회수 유닛(134)으로 공급되며, 여기서 냉수와의 열 교환을 통해 이슬점 아래로 냉각되어 그로부터 물을 응축시킨다. 응축물은 하나 이상의 기체-액체 분리기(도시되지 않음)를 사용하여 냉각된 혼합물로부터 회수되어 유닛(112)의 포화기로 공급된다. 열 회수 유닛(134)으로부터 회수된 탈수된 수소-풍부화된 가스는 가열되고 라인(136)을 통해 축진된 백금 CO-산화 촉매의 고정층을 함유하는 산화 용기를 포함하는 산화 유닛(138)으로 공급된다. 추가 산소-풍부 가스 스트림은 라인(140)을 통해 산화 용기에 첨가된다. 일산화탄소는 산화되어 이산화탄소-풍부화된 가스 혼합물을 형성한다. 이 실시형태에서, CO-산화 촉매는 단열적으로 작동된다. 라인(142)을 통해 산화 유닛(138)으로부터 회수된 이산화탄소-풍부화된 가스는 냉수와의 열 교환에서 이산화탄소-풍부화된 가스(142)를 이슬점 미만으로 냉각시키는 저온 열 회수 유닛(144)에서 열 회수를 거쳐 스팀을 응축시킨다. 유닛(144)으로부터 회수된 가열수는 라인(146)을 통해 지역 난방 시설(148)로 보내질 수 있고 냉각수는 라인(147)을 통해 열 회수 유닛(144)으로 복귀될 수 있다. 액체 응축물은 하나 이상의 기체-액체 분리기(도시되지 않음)에서 이산화탄소-풍부화된 가스로부터 분리되어 유닛(112)의 포화기로 공급된다. 하나 이상의 기체-액체 분리기로부터 회수된 탈수된 이산화탄소-풍부화된 가스는 라인(150)을 통해 반응성 흡수에 의해 작동하는 이산화탄소 제거 유닛(152)으로 공급되며, 이는 가스 혼합물로부터 이산화탄소를 제거하고 이에 따라 압축되어 저장 또는 화학 물질로 변환되는 이산화탄소 스트림(154)을 생성한다. 공급 가스(150)로부터 이산화탄소를 제거함으로써, 이산화탄소 제거 유닛은 라인(156)을 통해 이산화탄소 제거 유닛으로부터 회수되는 수소 생성물 가스 스트림을 생성한다. 이 실시형태에서, 모든 수소 생성물 스트림(156)은 가스 터빈 유닛(158)에 공급되어 라인(160)을 통해 공급되는 공기와 함께 연소되어 전기(162)를 생성하며, 이는 공정에서 사용되어, 예를 들어 공기 분리 유닛을 구동하여 자열 개질 및 산화 용기에 사용되는 산소 가스 스트림을 제공한다. 전기는 또한 수출될 수 있다. 라인(164)을 통해 가스 터빈으로부터 회수된 배기 가스는 열 회수 스팀 발생기 유닛(166)에서 스팀을 생성 및 과열하는 데 사용된다.

다. 사용된 배기 가스는 라인(168)을 통해 유닛(166)으로부터 회수된다. 이 실시형태에서, 유닛(166)에서 열 회수 스팀 발생기에 의해 생성된 과열된 고압 스팀은 라인(170)을 통해 스팀 터빈(172)으로 공급된다. 스팀 터빈(172)은 추가 전기(174)를 생성하는 데 사용되고 라인(176)을 통해 과열된 중압 스팀을 제공하여 포화된 천연 가스 스트림(114)에 첨가될 수 있다. 스팀 터빈 배기 스트림(178)은 열 회수 유닛(180)에서 별도의 저온 열 회수를 거치며, 가열수는 유닛(180)으로부터 라인(182)을 통해 지역 난방 시설(148)로 공급된다. 지역 난방 시설은 냉각수를 라인(184)을 통해 저온 열 회수 유닛(180)으로 복귀시킨다. 저온 열 회수 유닛(180)으로부터 회수된 보일러 공급수는 라인(186)을 통해 공급되어 열 회수 스팀 발생기 유닛(166)에 공급된다. 선택적으로, 보충 보일러 공급수는 스팀 터빈(172)으로부터 라인(176)을 통해 추출된 스팀의 균형을 맞추기 위해 라인(188)을 통해 제공될 수 있다. 이 실시형태에서, 천연 가스와 스팀 혼합물(120)의 가열은 가스-가열식 개질기의 튜브 측 공급물과 쉘 측 배출물 사이의 공급물-배출물 열 교환기(도시되지 않음)에서의 열 교환을 통해 제공된다.

[0078] 도 1의 실시형태는 생성물 수소의 적어도 일부가 예를 들어 하류 합성 공정에 사용되기 위해 고순도 사양을 충족해야 할 때 사용될 수 있다. 이 경우 CO 산화 유닛의 주요 이점은 연료 가스에 존재하는 CO의 양을 감소시켜 현장 탄소 배출을 줄이는 것이다. CO 산화 반응에 의해 생성된 열은 공정 스팀의 일부를 높이는 데 사용된다.

[0079] 도 2의 실시형태는 모든 생성물 수소가 연료로 수출되고 고순도 수소가 필요하지 않을 때 사용될 수 있다. 이 경우 CO 산화 유닛의 또 다른 이점은 PSA 정제 단계의 필요를 제거한다는 것이다. 이의 또 다른 이점은 저압 PSA 테일 가스 또한 제거되어 모든 생성물 수소가 압력에서 이용 가능하다는 것이다. 따라서 생성물 수소의 일부는 재압축할 필요 없이 가스 터빈에서 연소될 수 있다. 가스 터빈은 기계적인 일 또는 전기를 생산하기 때문에, 이 실시형태는 연료 연소에 의해 생성된 고온 열을 활용하는 보다 엑서지 효율적인 방법을 제공한다. 더욱이, 탈탄소화된 전기는 점점 증가하는 전기 자동차에 의해 생성되는 전력 수요를 충족하는 데 기여할 수 있는 환영받는 부산물이다.

[0080] 도 3의 실시형태는 열 및 전력(CHP)의 결합 생성을 위한 공정의 탈탄소화가 필요할 때 사용될 수 있다. 이 경우 복합 사이클 파워 플랜트는 저탄소 수소 플랜트와 열 통합될 수 있고, 두 플랜트의 저온 폐열은 열 네트워크(지역 난방)로 수출될 수 있다. 이 실시형태에서, CO 산화 유닛은 중온 스팀을 상승시키기 위해 등온적으로 작동되지 않는다. 이는 열 네트워크로 수출할 수 있는 저온 열의 양을 늘리기 위해 더 낮은 온도에서 단열적으로 작동된다.

[0081] 도 4는 수소 생성물 가스 스트림의 100%가 PSA 유닛에서 정제되는 도 1의 실시형태의 적용이다.

[0082] 도 4에서, 천연 가스 스트림(200)은 라인(202)을 통해 공급되는 수소의 작은 스트림과 결합되고 라인(204)을 통해 연소식 가열기(206)의 코일에 공급되며, 여기서 PSA 오프 가스의 일부를 연소시켜 가열되어 연도 가스(210)를 생성한다. 가열된 천연 가스는 라인(212)을 통해 가열기(206)로부터 정제 유닛(214)으로 공급되고, 여기서 수소화탈황 촉매를 통한 수소화탈황에 이어서 황화수소 흡착제 상의 황화수소의 흡착에 의해 탈황된다. 탈황된 천연 가스는 라인(216)을 통해 포화기(218)로 공급되고, 여기서 라인(220)을 통해 포화기로 공급되는 열수와 접촉하여 스팀으로 포화된다. 포화된 천연 가스 스트림은 라인(222)을 통해 포화기(218)로부터 회수된다. 중압 스팀은 라인(224)을 통해 포화된 천연 가스에 첨가되고, 과열된 스팀은 라인(226)을 통해 포화된 천연 가스에 첨가된다. 생성된 천연 가스와 스팀의 혼합물은 라인(228)을 통해 연소식 가열기(206) 내 코일로 공급되고, 여기서 가열된 후 라인(230)을 통해 가스-가열식 개질기(232)의 외부 가열된 촉매-함유 튜브로 전달된다. 가스 혼합물(230)은 가스-가열식 개질기(232)에서 스팀 개질의 제1 단계를 거친다. 부분적으로 개질된 가스는 가스-가열식 개질기(232)로부터 회수되어 라인(234)을 통해 자열식 개질기(236) 내 버너로 공급되고, 여기서 라인(238)을 통해 공급된 산소-함유 가스와 함께 부분 연소를 거쳐 버너의 하류에 배치된 스팀 개질 촉매의 고정층을 통과하여 가스 혼합물을 추가로 개질한다. 자열-개질된 가스 혼합물은 자열 개질기(236)로부터 회수되고 라인(240)을 통해 가스-가열식 개질기(232)의 쉘 측으로 전달되고, 여기서 촉매-함유 튜브 주위를 통과하여 제1 개질 단계를 위한 열을 제공한다. 부분적으로 냉각된 개질된 가스는 라인(242)을 통해 가스-연소식 개질기의 쉘 측으로부터 회수되고, 열 교환기(246)에서 냉각되고, 라인(254)을 통해 스팀 드럼(252)으로부터 용기(250)에 제공되는 압력 하의 비등수와 열 교환하면서 냉각되는 구리-기반 수성 가스 전이 촉매의 층을 함유하는 등온 수성-가스 전이 용기(250)로 라인(248)을 통해 공급된다. 발열 수성-가스 전이 반응은 라인(256)을 통해 스팀 드럼(252)으로 복귀되는 스팀을 생성하는 용기(250)에서 발생한다. 수소-풍부화된 가스 혼합물은 등온 수성-가스 전이 용기(250)로부터 회수되고, 냉각 없이, 라인(262)을 통해 스팀 드럼(252)으로부터 산화 용기(260)로 제공되는 압력 하의 비등수와 열 교환하면서 냉각되는 귀금속 산화 촉매의 고정층을 함유하는 산화 용기(260)의 입구로, 라인(258)을 통해 공급된다. 산화 용기(260)에는 라인(264)을 통해 산소 함유 가스가 공급된다. 발열 산화 반응이 발생하여 라인(266)을 통해 스팀 드럼(252)으로 복귀되는 스팀을 생성한다. 두 용기(250 및 260)

에 대한 냉각제의 압력은 동일하며, 이는 공통 스팀 드럼(252)의 사용을 허용한다. 스팀 드럼(252)으로부터 회수된 중압 스팀은 라인(224)을 통해 포화된 천연 가스(222)로 공급된다. 수소-풍부화된 가스 내의 일산화탄소는 산화 용기(260)에서 산화되어 이산화탄소를 형성하고, 이산화탄소-풍부화된 가스는 라인(268)을 통해 유닛(260)으로부터 열 회수 유닛(270)으로 전달된다. 이산화탄소-풍부화된 가스는 포화기(218)로부터 라인(272)을 통해 공급되는 물과 열 교환하면서 열 회수 유닛(270)에서 냉각된다. 열 회수 유닛(270)은 라인(273)을 통해 열 회수 유닛(270)로부터 회수되는 응축물 스트림을 생성한다. 열 회수 유닛(270)으로부터 냉각된 이산화탄소-풍부화된 가스(276)는 열 교환기(278)의 냉수를 사용하여 이슬점 아래로 추가로 냉각되고 생성된 혼합물은 기체-액체 분리기(280)로 공급되며, 여기서 추가 액체 응축물이 분리되어 탈수된 이산화탄소-풍부화된 가스를 형성한다. 라인(282)을 통해 기체-액체 분리기(280)로부터 회수된 응축물은 열 회수 유닛(270)으로부터의 응축물 스트림(273)과 결합되고, 결합된 스트림은 펌프(284)를 통해 열 회수 유닛(270)으로 순환되며, 여기서 이산화탄소-풍부화된 가스와 교환하여 가열된다. 이어서 생성된 가열된 응축물은 라인(288)을 통해 열 회수 유닛(270)에 공급되는 라인(272)의 포화기 물과 결합되어 추가로 가열된 후 라인(274), 열 교환기(246) 및 라인(220)을 통해 포화기(218)에 공급된다. 기체-액체 분리기(280)로부터 회수된 탈수된 이산화탄소-풍부화된 가스는 라인(290)을 통해 반응성 흡수에 의해 작동하는 이산화탄소 제거 유닛(292)으로 공급되며, 이는 가스 혼합물로부터 이산화탄소를 제거하고 이에 따라 압축되어 저장 또는 화학 물질로 변환되는 이산화탄소 스트림(294)을 생성한다. 공급 가스(290)로부터 이산화탄소를 제거함으로써, 이산화탄소 제거 유닛(292)은 라인(296)을 통해 회수되는 수소 생성물 가스 스트림을 생성한다. 이 실시형태에서, 모든 수소 생성물 스트림(296)은 압력 스윙 흡수 유닛(298)으로 공급된다. 압력 스윙 흡수 유닛은 수소 생성물로부터 미량의 메탄, 이산화탄소 및 질소를 분리하여, 라인(300)을 통해 압력 스윙 흡수 유닛(298)으로부터 회수되는 정제된 수소 생성물 스트림을 생성한다. 이어서 정제된 수소 생성물은 압축기(302)에서 압축되어 수출용 압축된 정제된 수소 스트림(304)을 제공한다. 압축된 정제된 수소의 작은 일부는 라인(304)으로부터 라인(202)을 거쳐 천연 가스 스팀(200)으로 공급되어 정제 유닛(214)에서 수소화탈황을 위한 수소를 제공한다. 압력 스윙 흡수 유닛은 수소와 소량의 메탄 및 질소를 포함하는 테일 가스 스트림(306)을 생성하며, 이는 공급물을 가열하고 공정을 위한 스팀을 생성하는 데 사용하기 위해 라인(306)을 통해 회수된다. 테일 가스 스트림(306)의 일부는 라인(208)을 통해 공급 연소식 가열기(206)로 공급되고, 여기서 연소되어 열을 발생시킨다. 테일 가스 스트림(306)의 나머지 일부는 라인(308)을 통해 공급되어 스팀 보일러 및 과열기(310)를 점화시키며, 이는 보일러 및 과열기(310)로부터 라인(226)을 통해 포화된 천연 가스 스트림(222)으로 공급되는 과열된 스팀을 생성한다. 보일러 및 과열기(310)는 연도 가스(312)를 생성한다.

[0083] 본 발명은 도 4에 도시된 흐름도에 따른 공정의 하기 계산된 예를 참조하여 추가로 예시된다.

스트림 번호		200	202	204	208	210	212	216	220	222
몰 유동	kNm ³ /h	36.1	0.8	36.9	7.4	24.0	36.9	36.9	489.4	112.8
질량 유동	t/h	29.0	0.1	29.1	1.2	27.0	29.1	29.1	393.5	90.3
온도	°C	40.0	123.8	40.6	45.2	140.0	230.0	225.6	245.8	229.2
압력	bara	46.2	50.5	46.0	1.4	1.0	44.4	43.3	43.0	42.7
몰 조성	단위									
메탄	몰%	89.00	0.00	87.07	3.23	0.00	87.07	87.07	0.24	28.46
에탄	몰%	7.00	0.00	6.85	0.00	0.00	6.85	6.85	0.00	2.24
프로판	몰%	1.00	0.00	0.98	0.00	0.00	0.98	0.98	0.00	0.32
부탄	몰%	0.10	0.00	0.10	0.00	0.00	0.10	0.10	0.00	0.03
펜탄	몰%	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00
수소	몰%	0.00	99.90	2.17	91.51	0.00	2.17	2.00	0.00	0.66
이산화탄소	몰%	2.00	0.00	1.96	0.07	1.05	1.96	1.79	0.04	0.70
일산화탄소	몰%	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.17	0.00	0.06
산소	몰%	0.00	0.00	0.00	0.00	1.37	0.00	0.00	0.00	0.00
질소	몰%	0.89	0.10	0.87	2.26	65.08	0.87	0.87	0.00	0.29
아르곤	몰%	0.00	0.00	0.00	0.00	0.79	0.00	0.00	0.00	0.00
물	몰%	0.00	0.00	0.00	2.88	31.70	0.00	0.17	99.70	67.22
메탄올	몰%	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.01	0.03
암모니아	몰%	0.00	0.00	0.00	0.04	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00

[0084]

스트립 번호		224	226	228	230	234	238	240	242
물 유동	kNm ³ /h	32.8	18.4	164.0	164.0	190.6	17.6	240.7	240.3
질량 유동	t/h	26.3	14.8	131.4	131.4	131.4	24.9	156.4	156.3
온도	°C	256.9	449.6	251.7	440.0	711.8	209.3	1020.0	521.5
압력	bara	43.0	42.9	42.5	41.0	35.5	38.0	34.0	33.4
물 조성	단위								
메탄	몰%	0.00	0.00	19.57	19.57	12.19	0.00	0.13	0.18
에탄	몰%	0.00	0.00	1.54	1.54	0.41	0.00	0.00	0.00
프로판	몰%	0.00	0.00	0.22	0.22	0.06	0.00	0.00	0.00
부탄	몰%	0.00	0.00	0.02	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00
펜탄	몰%	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
수소	몰%	0.00	0.00	0.45	0.45	25.25	0.00	38.19	38.73
이산화탄소	몰%	0.00	0.00	0.48	0.48	5.63	0.00	6.41	7.07
일산화탄소	몰%	0.00	0.00	0.04	0.04	1.78	0.00	9.79	9.09
산소	몰%	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	97.74	0.00	0.00
질소	몰%	0.00	0.00	0.20	0.20	0.17	0.49	0.17	0.17
아르곤	몰%	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
물	몰%	100.00	100.00	77.46	77.46	54.50	1.77	45.32	44.76
메탄올	몰%	0.00	0.00	0.02	0.02	0.01	0.00	0.00	0.00
암모니아	몰%	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

[0085]

스트립 번호		248	258	264	268	272	273	274	276	282
몰 유동	kNm ³ /h	240.3	240.1	0.7	240.1	411.7	75.1	489.4	165.0	10.8
질량 유동	t/h	156.3	156.3	1.0	157.3	330.8	60.5	393.5	96.7	8.7
온도	°C	240.0	257.3	30.0	257.0	178.6	120.6	192.2	120.6	65.0
압력	bara	32.7	31.9	40.0	31.2	42.9	29.5	46.5	29.4	29.2
몰 조성	단위									
메탄	몰%	0.18	0.18	0.00	0.18	0.29	0.00	0.24	0.27	0.00
에탄	몰%	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
프로판	몰%	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
부탄	몰%	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
펜탄	몰%	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
수소	몰%	38.73	47.46	0.00	47.17	0.00	0.00	0.00	68.64	0.00
이산화탄소	몰%	7.07	15.85	0.00	16.13	0.02	0.18	0.04	23.39	0.19
일산화탄소	몰%	9.09	0.28	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
산소	몰%	0.00	0.00	99.50	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
질소	몰%	0.17	0.17	0.50	0.17	0.00	0.00	0.00	0.25	0.00
아르곤	몰%	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
물	몰%	44.76	36.02	0.00	36.30	99.69	99.78	99.70	7.41	99.64
메탄올	몰%	0.00	0.04	0.00	0.04	0.00	0.04	0.01	0.04	0.15
암모니아	몰%	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.02

[0086]

스트림 번호		286	288	290	294	296	300	304	306	308	312
물 유동	kNm ³ /h	74.5	74.5	154.2	39.9	114.5	100.8	100.0	13.7	6.3	20.7
질량 유동	t/h	60.1	60.1	88.0	76.8	11.4	9.2	9.1	2.2	1.0	23.3
온도	°C	121.0	195.0	65.0	96.9	45.2	45.2	123.8	45.2	45.2	140.0
압력	bara	48.3	47.0	29.1	1.7	28.9	28.4	50.5	1.4	1.4	1.0
물 조성	단위										
메탄	몰%	0.00	0.00	0.29	0.00	0.39	0.00	0.00	3.23	3.23	0.00
에탄	몰%	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
프로판	몰%	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
부탄	몰%	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
펜탄	몰%	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
수소	몰%	0.00	0.00	73.44	0.04	98.90	99.90	99.90	91.51	91.51	0.00
이산화탄소	몰%	0.18	0.18	25.01	96.70	0.01	0.00	0.00	0.07	0.07	1.05
일산화탄소	몰%	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00
산소	몰%	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.37
질소	몰%	0.00	0.00	0.26	0.00	0.36	0.10	0.10	2.26	2.26	65.08
아트콘	몰%	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.79
물	몰%	99.78	99.78	0.96	3.15	0.34	0.00	0.00	2.88	2.88	31.70
메탄올	몰%	0.04	0.04	0.03	0.10	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00
암모니아	몰%	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.04	0.04	0.01

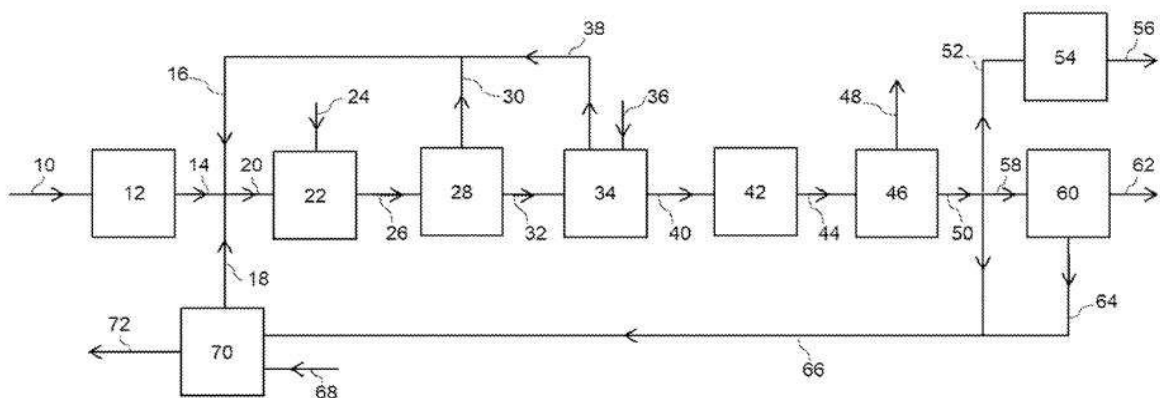
[0087]

[0088]

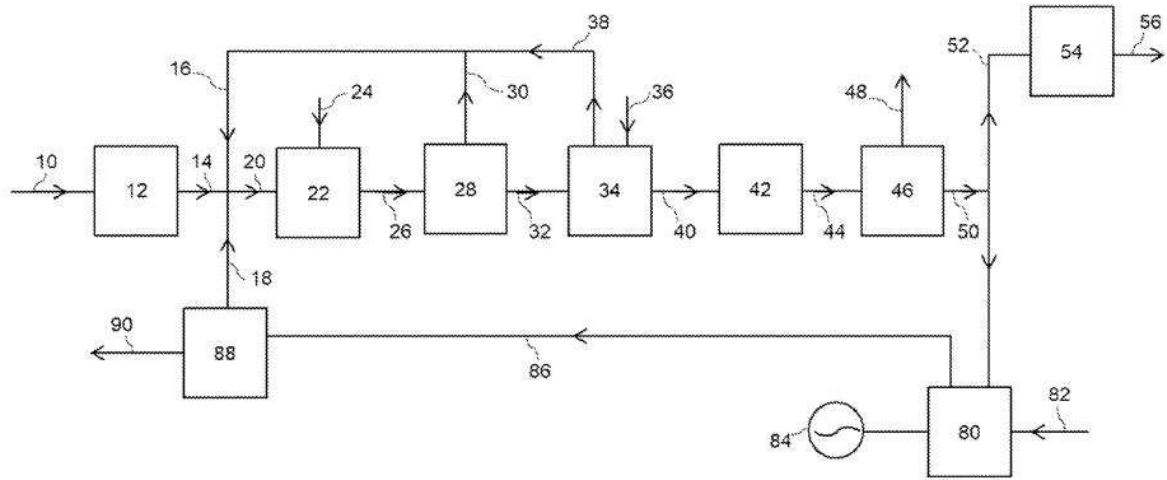
실시예는 공정으로부터 달성될 수 있는 낮은 CO₂ 배출을 보여준다.

도면

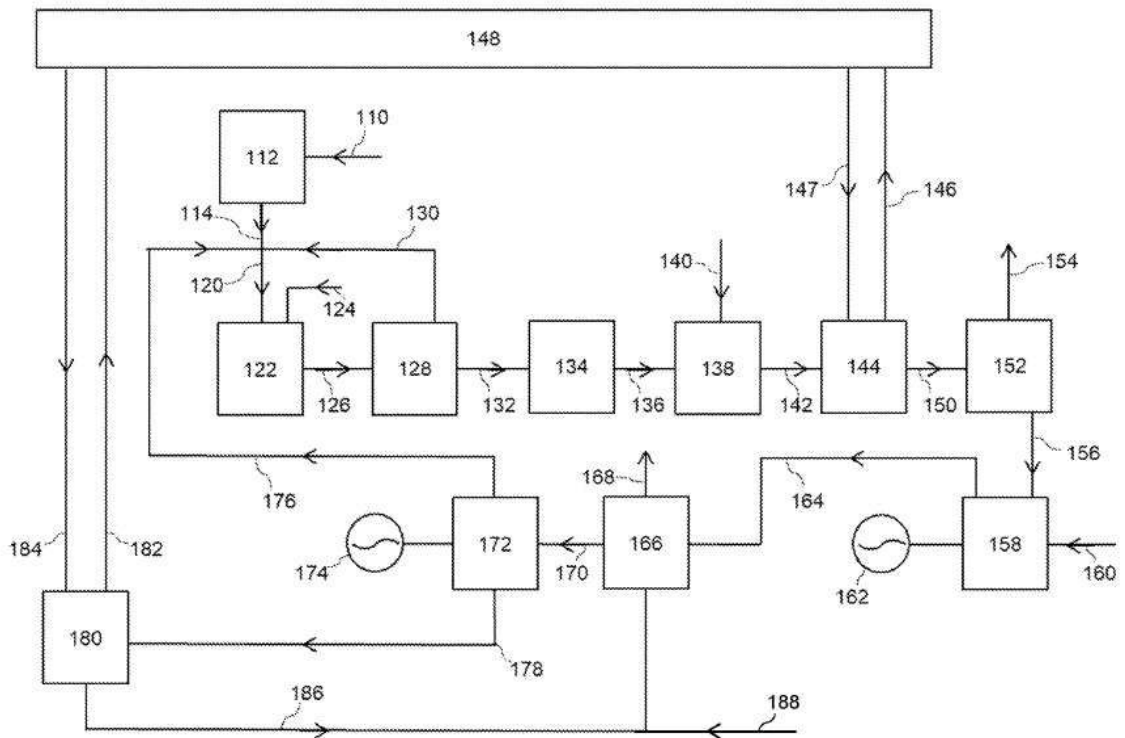
도면1



도면2



도면3



도면4

