



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0023367  
(43) 공개일자 2020년03월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C01B 3/34 (2006.01) C01B 3/48 (2006.01)  
C01B 3/50 (2006.01) C01B 3/56 (2006.01)  
(52) CPC특허분류  
C01B 3/34 (2013.01)  
C01B 3/48 (2013.01)  
(21) 출원번호 10-2020-7001018  
(22) 출원일자(국제) 2017년06월27일  
심사청구일자 없음  
(85) 번역문제출일자 2020년01월13일  
(86) 국제출원번호 PCT/FR2017/051720  
(87) 국제공개번호 WO 2019/002700  
국제공개일자 2019년01월03일

(71) 출원인  
레르 리키드 쏘시에떼 아노님 뷔르 레뤼드 에렉  
스뿔라파시옹 데 프로세데 조르즈 클로드  
프랑스 파리 (우편번호 75007) 까 도르세 75번지  
(72) 발명자  
알리디어레스, 로렌트  
프랑스 생 마틴 드유리아주 38410 루트 데스 앙게  
레스 94  
(74) 대리인  
남호현

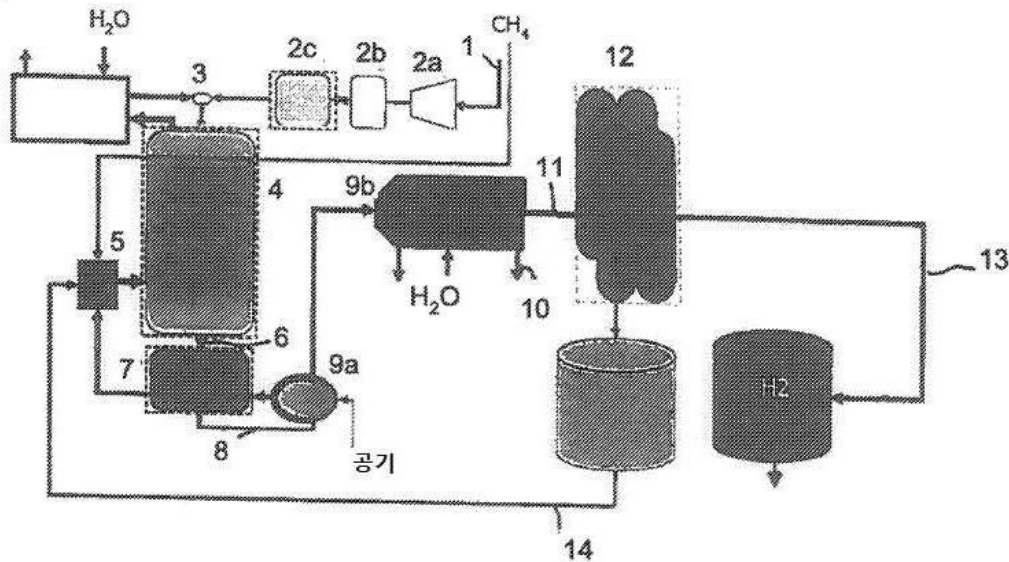
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 **합성 가스로부터의 수소의 고수율 생산을 위한 프로세스, 및 기존 유닛의 디보틀네킹**

(57) 요약

수소를 생산하는 플랜트를 디보틀네킹화하기 위한 프로세스로서, 적어도, 탄화수소의 개질, 이어서 CO의 변환, 2개의 주성분이 이산화탄소 및 수소인 저압 잔류물(PSA 잔류물)의 생산과 연관된, 초고순도 수소의 고압 기체 스트림의 생성을 위한 PSA-H<sub>2</sub>에 의한 수소의 정제를 포함하고, 플랜트의 디보틀네킹화는, PSA 잔류물을 갖는 레벨에, PSA 잔류물로부터 수소 및 수소-고갈된 잔류물(EHS 셀 잔류물)을 공급하기 위한 EHS 전기화학적 셀을 설치하는 것에 의해서 실행되고, EHS 셀에서 회수된 부가적인 수소 스트림이 압축되고 PSA 유닛의 유입구에 전달되고, 그에 따라 PSA에 의해서 생산되는 수소의 순도를 변화 없이 유지하면서, 플랜트의 수소 생산을 증가시킨다. 본 발명은 또한 최적화된 수소 수율을 가지는 수소 생산을 위한 프로세스 및 플랜트에 관한 것이다.

대표도



(52) CPC특허분류

**C01B 3/50** (2013.01)

**C01B 3/56** (2013.01)

*C01B 2203/0233* (2013.01)

*C01B 2203/0283* (2013.01)

*C01B 2203/04* (2013.01)

*C01B 2203/043* (2013.01)

*C01B 2203/047* (2013.01)

*C01B 2203/0475* (2013.01)

*C01B 2203/127* (2013.01)

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

경질 탄화수소로부터 개질에 의해서 합성 가스를 생성하기 위한 모듈, 선택적으로 수증기를 이용한 합성 가스 내에 포함된 일산화탄소의 변환에 의해서 수소 및 이산화탄소를 부화하기 위한 시프트 모듈, 그리고 2개의 주성분이 이산화탄소 및 수소인 저압 기체 폐기물(PSA 폐기물)의 생산과 연관된 수소의 정제 및 초고순도 수소의 고압 가스 스트림의 생성을 위한 PSA-H<sub>2</sub> 유닛을 포함하는 수소 생산 플랜트를 디보틀네깅화하는 방법으로서,

전기화학적 수소 정제 셀이 상기 PSA 저압 기체 폐기부에 설치되어 수소 및 수소-고갈 폐기물(EHS 셀 폐기물)을 상기 PSA 폐기물로부터 분리하고, 상기 수소가 회수되어 부가적인 수소 스트림을 형성하고, 상기 부가적인 수소 스트림은 8 내지 25 bar의 압력까지 압축되고 전체적으로 또는 부분적으로 상기 PSA 유닛의 유입구로 전달되어, 상기 PSA에 의해서 생산되는 수소의 순도를 변화 없이 유지하면서, 상기 플랜트의 수소 생산을 증가시키는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 2

제1항에 있어서,

수소의 과다 생산의 경우에, 상기 플랜트의 전력 소비를 최적화하기 위해서 상기 전기화학적 셀의 동작이 중단되는, 방법.

#### 청구항 3

수소 생산 방법으로서, 적어도:

- a) 개질에 의해서, 경질 탄화수소 공급원료로부터 합성 가스를 생성하는 단계,
- b) 선택적으로, 이산화탄소를 제공하기 위한 일산화탄소의 증기 변환에 의해서, 상기 합성 가스를 수소 및 이산화탄소로 부화시키는 단계,
- c) 2개의 주성분이 이산화탄소 및 수소인, 저압 기체 PSA 폐기물의 생산과 연관된 압력 스윙 흡착(PSA-H<sub>2</sub>)에 의한 초고순도 수소의 고압 가스 스트림의 생성을 위해서, 상기 부화된 합성 가스를 정제하는 단계,
- d) PSA 폐기물로부터 부가적인 수소, 및 수소-고갈 폐기물(셀 폐기물)을 회수하기 위해서 상기 저압 PSA 폐기물의 전부 또는 일부를 전기화학적 셀(EHS 셀)에 공급하는 단계,
- e) 상기 회수된 부가적인 수소를 8 bar 내지 25 bar barg의 압력까지 압축하는 단계,
- f) 상기 플랜트의 매우 높은 순도의 수소의 생산 수율을 높이기 위해서, 상기 회수되고 압축된 부가적인 수소의 전부 또는 일부를 상기 PSA에 공급하기 위해서 상기 PSA 유닛 상류의 프로세스에서 재활용하는 단계를 포함하는, 방법.

#### 청구항 4

제3항에 있어서,

상기 회수된 부가적인 수소를 압축하는 단계 e)가 적어도 부분적으로 상기 전기화학적 셀에 의해서 실행되는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 5

제3항 또는 제4항에 있어서,

상기 전기화학적 셀의 배출구에서 회수된 상기 부가적인 수소의 적어도 일부가 상기 단계 a)에 앞서서 상기 경질 탄화수소 공급원료를 탈황하기 위해서 이용되는, 방법.

**청구항 6**

제3항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 전기화학적 셀을 빠져나가는 수소-고갈 폐기물(EHS 셀 폐기물)의 전부 또는 일부가 이산화탄소 생산을 위해서 회수되는, 방법.

**청구항 7**

제3항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 전기화학적 셀을 빠져나가는 수소-고갈 폐기물(EHS 셀 폐기물)의 적어도 일부가 개질 연료로서 사용되는, 방법.

**청구항 8**

최적화된 수율을 갖는, 경질 탄화수소 공급 스트림으로부터 수소를 생산하기 위한 플랜트로서, 적어도:

- 개질에 의해서, 상기 경질 탄화수소 공급 스트림으로부터 합성 가스를 생성하기 위한 모듈;
- 상기 합성 가스를 수소 및 이산화탄소로 부화시키기 위한, 이산화탄소를 제공하는 일산화탄소의 증기 변환을 위한 선택적 모듈;
- 상기 합성 가스 내에 포함된 수소를 정제하여 초고순도 수소의 배출 고압 가스 스트림을 생성하기 위한 그리고 2개의 주 성분이 이산화탄소 및 수소인 저압 배출 기체 PSA 폐기물의 생산과 연관된, PSA-H<sub>2</sub> 유닛;
- 상기 저압 기체 PSA 폐기물이 공급될 수 있고, 수소 스트림 및 수소-고갈 폐기물(EHS 셀 폐기물)을 생산하기 위해서 PSA 폐기물 내에 존재하는 수소를 다른 성분으로부터 분리할 수 있는 전기화학적 셀(EHS 셀);
- 상기 EHS 셀에 의해서 분리된 상기 수소 스트림을 압축하기 위한 수단;
- 상기 EHS 셀 폐기물을 처리하기 위한 수단 및/또는 이용하기 위한 수단; 및
- 또한, 사용되는 다양한 스트림을 방출, 이송, 및 공급하기 위한 수단을 포함하는, 플랜트.

**청구항 9**

제8항에 있어서,

상기 전기화학적 셀이, 적어도 부분적으로, 상기 회수된 부가적인 수소의 압축을 실행할 수 있는, 플랜트.

**청구항 10**

제8항 또는 제9항에 있어서,

상기 전기화학적 셀의 배출구에서 회수된 상기 부가적인 수소의 적어도 일부를 압축하기 위한 그리고 이를 상기 경질 탄화수소 공급원료의 탈황을 위한 모듈에 전달하기 위한 수단을 더 포함하는, 플랜트.

**청구항 11**

제8항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 전기화학적 셀을 빠져 나오는 수소-고갈 폐기물(EHS 셀 폐기물)을, 개질을 위한 및/또는 이산화탄소를 생산하기 위한 연료로서 이용하기 위한 수단을 더 포함하는, 플랜트.

**발명의 설명**

**기술 분야**

본 발명은 탄화수소 개질에 의해서 수소를 생산하기 위한 프로세스에 관한 것이고, 본 발명은 또한 기존 수소 생산 플랜트의 디보틀네킹(debottlenecking)을 위한 방법에 관한 것이고, 또한 수소 생산 플랜트에 관한 것이다.

[0001]

**배경 기술**

- [0002] 수소 생산 시스템은 일반적으로 경질 탄화수소(light hydrocarbon)(경질 탄화수소는, 일반적으로 천연 가스 또는 바이오메탄 형태인, 메탄을 의미하는 것으로 이해되나, 또한 나프타 및 메탄올, 등을 의미하는 것으로도 이해됨)의 개질을 기초로 하고, 이들은 또한 부분적인 산화 또는 자체가열성 개질 프로세스를 이용하고; 이러한 생산 시스템은 수소 및 일산화탄소가 거의 대부분을 차지하지만 이산화탄소, 물 그리고 또한 미량의 화합물도 포함하는 가스 혼합물을 생성하고, 이러한 혼합물은 합성 가스 또는 신가스라는 명칭으로 알려져 있다. 이러한 시스템들 중에서 증기 개질이 가장 일반적으로 이용되고, 이를 통해 현재 세계적으로 소비되는 수소의 약 90%가 생산 가능하며, 이는 이동 수단과 관련된 산업적 수요를 충족시키는 수준이다.
- [0003] 대부분의 경우, 플랜트는 장기간의 가스 공급 계약과 관련하여 이루어진 투자에 상응하고, 수요의 변화(새로운 고객 및/또는 기존 고객의 요구의 증가)가 어떠한 것인지 초기에 예측하는 것은 매우 어려우며, 그에 따라 플랜트의 수소 생산 능력을 증대시키는 한편 이를 달성하기 위해 필요한 투자는 최소화하는 것과 관련된 문제가 빈번하게 발생된다.

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

**과제의 해결 수단**

- [0004] 이하에 제공된 본 발명은, 통상적인 수소 생산 플랜트에 의해서 생산되는 수소의 회수 수율을, 플랜트의 규모 및 작동 매개변수에 따라 달라지는 약 75% 내지 90%의 값으로부터 플랜트의 규모에 상관없이 99%에 근접한 값까지 증가시킬 수 있게 한다.
- [0005] 사실상, 이러한 플랜트는 전형적으로, 보다 일반적으로 PSA 수소 또는 PSA H<sub>2</sub> 유닛으로 식별되는, 압력 스윙 흡착에 의해서 수소를 정제하기 위한 유닛을 포함한다.
- [0006] 증기 메탄 개질(SMR)에 의해서 수소를 생산하기 위한 플랜트의 통상적인 도면이 도 1에서 재현되어 있고 다음과 같이 요약될 수 있다.
- [0007] 가압된 공급원료(천연 가스, 경질 탄화수소의 혼합물, 또는 동일한 유형의 다른 공급원료)가, 그 조성에 따라, 탈황되고, 선택적으로 예비-개질되고, 이어서 개질되어 본질적으로 H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CO, 그리고 적은 양의 CH<sub>4</sub> 및 N<sub>2</sub> 그리고 또한 수증기를 포함하는 합성 가스를 생산한다. 수소의 최종 생산의 관점으로부터 합성 가스가 생산될 때, 이어서 합성 가스는 일반적으로 "시프트(shift)" 반응기로서 지칭되는 하나 이상의 반응기 내로 전달되고, 그러한 반응기에서 일산화탄소는 증기와의 반응에 의해서 이산화탄소로 변환되고, 그에 의해서 부가적인 수소를 생산한다.
- [0008] 시프트 반응기를 빠져 나가는, 그리고 상온으로 냉각되고 프로세스 응축물이 제거된 합성 가스는 약 75% 내지 82%의 수소, 2% 내지 3% 일산화탄소, 10% 내지 20% 이산화탄소, 0.3% 내지 4% 메탄, 그리고 또한, 경우에 따라 질소를 포함하는, 미량의 화합물을 포함한다.
- [0009] 순수 수소를 생산하기 위해서, 초고순도 수소의 기체 스트림을 생성할 수 있게 하는 PSA 기술을 이용하는 추가적인 정제가 이어서 실행된다.
- [0010] 그러나, 비록 PSA 정제 프로세스가 매우 높은 품질의 제품을 제공하지만, 이는, 다른 한편으로, PSA 사이클(특히 평형 및 흡착제의 수)의 복잡도에 따라, 또한 유량에 따라 PSA에 진입하는 수소의 약 75 내지 90% 만이 회수될 수 있게 한다. PSA 내의 수소의 손실을 보상하기 위해서, 희망 생산을 달성하기 위해서 개질기의 크기를 증가시킬 필요가 있다. 개질기는 또한, 하류 처리를 위한 충분한 압력의 신가스를 생산하기 위해서 그리고 특히 PSA의 동작을 최적화하기 위해서, 약 25 bar의 고압에서 동작될 수 있어야 하고, 이는 개질기의 비용을 더 증가시킨다.
- [0011] 이러한 유형의 플랜트의 통상적인 작동 도면에 따라, PSA로부터의 퍼지 가스가 개질기를 위한 연료 가스로서 이용된다.

- [0012] 수소 생산 플랜트의 "디보틀네킹"을 목표로 하는 다양한 알려진 해결책이 이하에서 제공된다:
- [0013] ● PSA의 조정에 의해서 생산되는 수소의 순도를 낮추는 것; 2 내지 3의 부가적인 PSA 수율점(즉, 4개의 흡착제 및 1번의 평형을 갖춘 시스템에서 78%로부터 81%로의 수율 증가)이 예를 들어 1 ppm CO로부터 10 ppm CO로의 이동에서 얻어질 수 있고, 즉 5% 이하의 부가적인 생산( $81/78 = 3.8\%$ )이 얻어질 수 있다
- [0014] ○ 장점: 플랜트의 가동 중단이 없음;
- [0015] ○ 단점: 새로운 낮은 순도가 고객의 제원과 일치되지 않을 수 있고, 생산성의 증가가 작음;
- [0016] ● 개질기 촉매 변경(가능하게는, 5 내지 8%의 생산 증가);
- [0017] ○ 장점: (4 또는 5년마다) 계획된 변경 시에 실시될 수 있음;
- [0018] ○ 단점: 플랜트의 가동 중단이 요구되므로 매우 고비용의 작업이고, 생산성의 이득이 항상 명확한 것이 아니고 종종 시간이 지남에 따라 불안정하며, PSA가 제한 요소로서 유지될 수 있음;
- [0019] ● PSA 흡착제의 변경(가능하게는, 흡착제에 따라 2 내지 5%의 생산 증가);
- [0020] ○ 장점: 생산성 증가;
- [0021] ○ 단점: 매우 고비용의 작업, 플랜트가 가동 중단되어야 하고, 흡착제는 일반적으로 변경될 필요가 없음;
- [0022] ● HTS(고온 시프트) 및/또는 LTS(저온 시프트)의 부가(가능하게는, 5%의 생산 증가);
- [0023] ○ 장점: 생산성 획득;
- [0024] ○ 단점: 작업이 매우 고비용이고, 플랜트가 가동 중단되어야 하며, 플랜트의 작동 조건(증기/탄소 비율)이 수정되어야 하고, PSA는 제한 요소일 수 있으며; 또한 수소를 생산하도록 설계된 플랜트는 대부분 시프트 반응기(HTS 및 종종 LTS)를 이미 가지고 있음;
- [0025] ● 더 높은 수율의 PSA(가능하게는, 5%의 생산성 이득)를 위한 PSA 변경;
- [0026] ○ 장점: 생산성 증가;
- [0027] ○ 단점: 작업이 매우 고비용이고, 플랜트가 가동 중단되어야 하며 투자비용이 매우 높음.
- [0028] 도 1의 개질 플랜트의 유형과 같은 통상적인 개질 플랜트가 고려되는 경우에, 그 규모가 클수록, 그 수율이 커지는데, 이는, 퍼니스(furnace)의 수율을 실질적으로 동일하게 유지하면서, PSA 사이클의 수율이 더 커지기(사이클의 평형의 수가 더 커지기) 때문이다. 사실상, 통상적인 개질기로부터 기원하는 가스에서, 이하의 표 1에 도시된 바와 같이 상이한 전형적인 수율들을 갖는 유량에 따라, (상이한 수의 흡착제들을 가지는) 상이한 PSA 사이클들이 이용된다.
- [0029] [표 1]

| PSA(흡착제의 수)                           | 4        | 5          | 6           | 8           | 10      |
|---------------------------------------|----------|------------|-------------|-------------|---------|
| H <sub>2</sub> 유량(Nm <sup>3</sup> /h) | 100~2000 | 2000~10000 | 10000~25000 | 20000~50000 | 50000 + |
| PSA H <sub>2</sub> 수율                 | 78~80%   | 82~84%     | 84~86%      | 85~87%      | 87~89%  |

H<sub>2</sub> 생산에 따른 PSA 통상적 수율

- [0030] .
- [0031] 그에 따라, PSA의 제한된 수율로 인해서, (이하에 제공된 표 2에서 보고된 예에 의해서 설명되는 바와 같이) PSA 폐기물은 많은 함량의 수소를 가지며, 이는 플랜트의 규모가 작을 때 더욱 그러하다. 이러한 수소가 제품으로서 회수될 수 있는 경우에, 이는 일반적으로, 연료로서 가질 수 있는 것보다 큰 가치를 갖는다.
- [0032] 따라서, PSA의 기체 폐기물로부터 수소(의 일부)를 회수하는 것은, 개질기에 의해서 생산되는 합성 가스를 더 업그레이드시킬 수 있게 하고, 그에 따라, 이러한 부가적인 수소가 만족스러운 순도 및 비용 조건 하에서 생산될 수만 있다면, 앞서 나열한 바와 같은 제한된 효율의 고비용의 해결책에 의존하지 않고, 새로운 수소 요구를 만족시킬 수 있게 한다.
- [0033] 양성자 교환 멤브레인(또는 PEM 멤브레인)을 이용한 수소의 전기화학적 정제가 알려져 있고, 이는 특히 문헌 US2015/0001091 A1에서 설명된다.
- [0034] 저압 기체 폐기물 내에 존재하는 부가적인 수소를 PSAH<sub>2</sub> 정제 유닛으로부터 회수하는 것에 의해서, 수소 생산 플

플랜트의 수율을 높이는 것이 US2014/0332405 A1에 공지되어 있다. 그러한 해결책은, 부가적인 수소를 저압 기체 폐기물로부터 분리하기 위해서, 저압 기체 폐기물로부터 전기화학적 셀에 공급하는 것으로 구성되고, PEM 멤브레인에 의해서 생산된 부가적인 수소 스트림이 회수되고 PSA 유닛에 의해서 생산된 고압 수소와 조합되어, 플랜트에 의해서 생산된 수소의 양의 증가를 초래한다.

- [0035] 개질기를 빠져 나오는 합성 가스에 수소의 전기화학적 정제를 직접 적용하는 것이 또한 US2014/0311917 A1에 공지되어 있다.
- [0036] 그러나, 전술한 방법은 높은 수소 순도, 그리고 특히 연료 전지를 위해서 의도된 수소의 순도와 관련된 ISO 표준(ISO 14687), 구체적으로는 0.2 ppm의 CO 제원 및 5 ppm의 H<sub>2</sub>O 제원과 양립될 수 있는 수소 순도를 이하의 이유로 달성할 수 없다:
  - [0037] ● CO-저항성 멤브레인은 고온(100 내지 120°C 초과)에서 동작되고, 음극을 통한 CO의 기체 확산이 자연스럽게 발생되고(Fick의 법칙) 그에 따라 음극에서 약 0.05% CO가 남고;
  - [0038] ● 이러한 전기화학적 멤브레인 분리 시스템은 습식 조건에서 동작되고, 그에 따라 생산된 수소는, ISO 14687 표준에 의해서 설정된 한계인 5 ppm의 H<sub>2</sub>O 보다 많은 함량의 물을 포함한다.
  - [0039] 그에 따라, 이하의 단순한 프로세스가 요구된다:
    - [0040] ● 단순한 PSA H<sub>2</sub> 유닛을 통한 정제 비용과 비교하여 너무 많은 부가적인 비용이 들지 않는, 합성 가스 내에 존재하는 거의 모든 수소를 가능한 한 최적으로 업그레이드시킬 수 있는 프로세스;
    - [0041] ● 생산된 수소의 매우 높은 순도를 보존하는 프로세스;
    - [0042] ● 플랜트의 규모와 관계없이, PSA H<sub>2</sub> 정제를 이용하는 임의의 새로운 수소 생산 플랜트에 적용될 수 있는 프로세스;
    - [0043] ● 기존 플랜트에서 이용될 수 있고, 그에 따라 플랜트를 디보틀네킹시킬 수 있고 부가적인 수소 요구를 만족시킬 수 있는 프로세스.
  - [0044] 그에 따라, 본 발명은, (천연 가스(또는 유사한 공급원료)의 개질 및 PSA에 의한 수소의 정제에 의해서) 제품의 순도 및 저비용을 유지하면서, 수소 생산 플랜트의 수소 수율을 증가시키는 것을 목적으로 한다.
  - [0045] 본 발명에 따른 해결책은, 생산되는 수소의 품질을 유지하면서, 기존 플랜트의 전체적인 수율을 높이기 위해서 PSA의 유입구에서 PSA 폐기물 가스(도면의 유체 14)에 설치되고 정제되고 압축된 수소(동일한 전기화학적 셀에서의 분리 단계와 조합된 기계적 또는 전기화학적 압축)의 재순환과 조합된 (EHS(전기화학적 수소 분리) 시스템으로 지칭되는) 양성자 교환 멤브레인을 이용하여 기능하는 전기화학적 수소 정제 시스템/셀을 설치하는 것으로 이루어진다.
  - [0046] 이를 위해서, 본 발명은 수소 생산 플랜트를 디보틀네킹화하는 방법에 관한 것이고, 이러한 수소 생산 플랜트는 경질 탄화수소로부터 개질에 의해서 합성 가스를 생성하기 위한 모듈, 선택적으로 수증기를 이용한 합성 가스 내에 포함된 일산화탄소의 변환에 의해서 수소 및 이산화탄소를 부화(enrichment)하기 위한 시프트 모듈, 2개의 주성분이 이산화탄소 및 수소인 저압 기체 폐기물(PSA 폐기물)의 생산과 연관된, 특히 ISO14687 표준에 따른, 수소의 정제 및 초고순도 수소의 고압 가스 스트림의 생성을 위한 PSA-H<sub>2</sub> 유닛을 포함하고, 그러한 방법에 따라, 전기화학적 수소 정제 셀이 PSA 저압 기체 폐기부에 설치되어 수소 및 수소-고갈 폐기물(EHS 셀 폐기물)을 PSA 폐기물로부터 분리하고, 수소가 회수되어 부가적인 수소 스트림을 형성하고, 부가적인 수소 스트림은 8 내지 25 bar의 압력까지 압축되고 전체적으로 또는 부분적으로 PSA 유닛의 유입구로 전달되어, PSA에 의해서 생산되는 수소의 순도를 변화 없이 유지하면서, 플랜트의 수소 생산을 증가시킨다.
  - [0047] 이러한 방식으로, 본 발명의 해결책으로 인해서, PSA 유닛에 의해서 생산되는 수소의 순도를 변화 없이 유지하면서, 플랜트의 수소 생산이 증가된다. 이어서, (PSA 및 PSA의 유입구에서 재순환을 갖춘 폐기부에 설치된 전기화학적 수소 분리 셀(EHS 시스템)을 조합시키는) 플랜트의 정제 모듈은, 셀로부터 기원하는 모든 부가적인 수소 스트림이 PSA에 공급되도록 전달될 때, 99%에 가까운 플랜트의 전체 수소 수율을 보장한다. PSA의 배출구에서 생산된 수소 순도 자체는 변화되지 않고 유지된다.
  - [0048] 본 발명의 다른 양태에 따라, 본 발명은, 전체 수율이 설계 단계부터 최적화되는 수소 생산 프로세스에 관한 것이다. 사실상, EHS 셀을 PSA 폐기부에 설치하는 것은 또한 새로운 플랜트의 설치 중에 실행될 수 있고, 이는,

이러한 경우에, PSA의 상류에 위치한 유닛을 과다하게 크게 할 필요가 없이, 매우 순수한 수소의 최적화된 수율을 바로 얻을 수 있게 한다.

- [0049] 이를 위해서, 본 발명은 적어도 이하의 단계를 포함하는 수소 생산 프로세스에 관한 것이다:
- [0050] a) 개질에 의해서, 경질 탄화수소 공급원료로부터 합성 가스를 생성하는 단계,
- [0051] b) 선택적으로, 이산화탄소를 제공하기 위한 일산화탄소의 증기 변환에 의해서, 합성 가스를 수소 및 이산화탄소로 부화시키는 단계,
- [0052] c) 2개의 주성분이 이산화탄소 및 수소인, 저압 기체 PSA 폐기물의 생산과 연관된 압력 스윙 흡착(PSA-H<sub>2</sub>)에 의한 초고순도 수소의 고압 가스 스트림의 생성을 위해서, 부화된 합성 가스를 정제하는 단계,
- [0053] d) PSA 폐기물로부터 부가적인 수소, 및 수소-고갈 폐기물(셀 폐기물)을 회수하기 위해서 저압 PSA 폐기물의 전부 또는 일부를 전기화학적 셀(EHS 셀)에 공급하는 단계,
- [0054] e) 회수된 부가적인 수소를 8 bar 내지 25 barg의 압력까지 압축하는 단계,
- [0055] f) 플랜트의 매우 높은 순도의 수소의 생산 수율을 높이기 위해서, 회수되고 압축된 부가적인 수소의 전부 또는 일부를 PSA에 공급하기 위해서 PSA 유닛 상류의 프로세스에서 재활용하는 단계.
- [0056] 본 발명에 따른, PSA 이외에, 수소를 폐기물로부터 분리하기 위한 전기화학적 멤브레인의 이용은, 디보틀네킹을 위한 것이든 또는 애초의 목적을 위해서든, 몇 가지 장점을 갖는다:
- [0057] ● EHS 전기화학적 셀에 저압 가스가 공급되고, 그에 따라 PSA 폐기물은, 사전 압축이 없이, PSA에 의해서 생산된 그대로 이용될 수 있고;
- [0058] ● EHS 셀로부터 기원하는 수소가 매우 부화된(예를 들어, 98%) 기체 "보충물"로 PSA 공급물을 보충하는 것에 의해서, PSA 공급물 가스의 수소 함량이 상당히 증가되고, (상세한 설명에서 후술되는 예에 의해서 제시된 바와 같이) PSA의 수율 및 생산성 자체가 또한 상당히 개선된다.
- [0059] 유리하게, 본 발명은 이하의 변형예 중 하나 이상을 갖는다:
- [0060] ● 회수된 부가적인 수소를 압축하는 단계 e)는 적어도 부분적으로 전기화학적 셀에 의해서 실행되고; 사실상 전기화학적 셀에 인가된 전위가 증가되는 경우에, 이러한 셀은 또한 셀이 생산하는 수소를 압축할 수 있고; 이는, 멤브레인에 의해서 생산된 수소의 유동을 압축하기 위한 다른 수단에 대한, 예를 들어 PSA 공급 전에 필요한 압축을 위한 기계적 압축기에 대한 대안(또는 보충)이고;
- [0061] ● EHS 셀로부터 회수된 수소의 일부를 이용하여, 개질되는 경질 탄화수소 공급원료를 탈황시킬 수 있고;
- [0062] ● EHS 셀을 빠져 나오는 회수 수소의 일부를 이용하여 저순도 요건을 갖는 고객에게 직접 공급하고; 초고순도 수소의 필요가 감소될 때, 셀을 빠져 나오는 수소가, PSA로 재활용되지 않고, 다른 목적을 위해서 일시적으로 사용될 수 있게 하며;
- [0063] ● 수소의 과다 생산의 경우에, 플랜트의 전력 소비를 최적화하기 위해서 전기화학적 셀의 동작이 중단되며;
- [0064] ● 셀 폐기물(멤브레인을 빠져나가는 H<sub>2</sub>-고갈 폐기물)의 전부 또는 일부가 이산화탄소 생산을 위해서 회수된다.
- [0065] 본 발명의 다른 양태에 따라, 본 발명은 최적화된 수율을 갖는 경질 탄화수소 공급 스트림으로부터 수소를 생산하기 위한 플랜트에 관한 것이고, 그러한 플랜트는 적어도:
- [0066] ● 개질에 의해서, 경질 탄화수소 공급 스트림으로부터 합성 가스를 생성하기 위한 모듈;
- [0067] ● 합성 가스를 수소 및 이산화탄소로 부화시키기 위한, 이산화탄소를 제공하는 일산화탄소의 증기 변환을 위한 선택적 모듈;
- [0068] ● 합성 가스 내에 포함된 수소를 정제하여 초고순도 수소의 배출 고압 가스 스트림을 생성하기 위한 그리고 2개의 주성분이 이산화탄소 및 수소인 저압 배출 기체 PSA 폐기물의 생산과 연관된, PSA-H<sub>2</sub> 유닛;
- [0069] ● 저압 기체 PSA 폐기물이 공급될 수 있고, 수소 스트림 및 수소-고갈 폐기물(EHS 셀 폐기물)을 생산하기 위해서 PSA 폐기물 내에 존재하는 수소를 다른 성분으로부터 분리할 수 있는 전기화학적 셀(EHS 셀);
- [0070] ● EHS 셀에 의해서 분리된 수소 스트림을 압축하기 위한 수단;

- [0071] ● EHS 셀 폐기물을 처리하기 위한 수단 및/또는 이용하기 위한 수단;
- [0072] ● 그리고 또한 사용되는 다양한 스트림을 방출, 이송, 및 공급하기 위한 수단을 포함한다.
- [0073] 유리하게, 본 발명에 따른 플랜트는 이하의 변형예 중 하나 이상을 갖는다:
- [0074] ● 전기화학적 셀은, 적어도 부분적으로, 회수된 부가적인 수소의 압축을 실행할 수 있고;
- [0075] ● 플랜트는 전기화학적 셀의 배출구에서 회수된 부가적인 수소의 적어도 일부를 압축하기 위한 그리고 이를 경질 탄화수소 공급원료의 탈황을 위한 모듈에 전달하기 위한 수단을 포함하고;
- [0076] ● 플랜트는, 전기화학적 셀을 빠져 나오는 수소-고갈 폐기물(EHS 셀 폐기물)을 개질을 위한 및/또는 이산화탄소를 생산하기 위한 연료로서 이용하기 위한 수단을 포함한다.
- [0077] 첨부된 도면을 참조한 이하의 설명에 의해서 본 발명이 보다 잘 이해될 것이다.

**도면의 간단한 설명**

- [0078] 도 1은 통상적인 수소 생산 플랜트의 블록도이다.
- 도 2는 본 발명에 따른, 동일 유형의, 그러나 디보틀네킹화된 수소 생산 플랜트의 블록도이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0079] 도 1의 통상 도면에 따라, 수소를 생산하기 위한 탄화수소 공급원료(1)가, (예열(미도시) 후에) 혼합 지점(3)에서 수증기와 혼합되고 이어서 증기 개질 반응기(4) 내로 도입되기 전에, (n개의) (선택적) 압축 단계(2a), 이어서 탈황 단계(2b), 및 (n개의) (선택적) 예비개질(preforming) 단계(2c)를 거치고, 증기 개질 반응기에서, 반응기(4)의 벽 내에 설치된 버너(5)(제조사에 따라서, 버너가 측벽 내에 설치될 수 있고, 테라스형 방식으로 설치될 수 있고, 크라운 또는 바닥 내에 설치될 수 있다)에 의해서 공급되는 외부 열에 의해서 고온에서 탄화수소 공급원료가 개질되어, 대부분의 수소 및 탄소산화물(주로 CO)을 포함하는 혼합물인, 합성 가스(6)를 생산한다.
- [0080] 신가스로도 알려진 합성 가스(6)가 고온(약 600°C 내지 800°C) 및 고압에서 생산되고, 이어서 신가스는, 신가스 내에 존재하는 과다 수증기에 의한 CO 변환에 의해서 시프트 반응기(7) 내에서 H<sub>2</sub> 및 CO<sub>2</sub> 부화되어, 수소-부화된 신가스(8)를 생산한다.
- [0081] 9a 및 9b에서의 상온으로의 냉각 및 응축물(10)의 분리 후에, H<sub>2</sub> 및 CO<sub>2</sub> 부화되고 냉각된 신가스(11)가 PSA 유닛(12)에 공급된다.
- [0082] 소량 생산과 관련하여, 예를 들어 2000 Nm<sup>3</sup> 미만의 H<sub>2</sub>의 수소 유량에서, PSA의 H<sub>2</sub> 수율은 4개의 흡착제에서 약 78 내지 80%이고; 표 1에서 보고된 바와 같이, 이는 대형 플랜트의 경우에 증가되어, 50 000 Nm<sup>3</sup>/h 이상을 생산하는 플랜트의 10개의 흡착제에 대해서 88 내지 89%에 도달한다.
- [0083] PSA 유닛(12)은 압축된 초고순도 수소(13)를 생산하고, 또한 PSA에 공급되는 신가스(11) 내의 수소 이외에 존재하는 모든 성분, 즉 대부분의 CO<sub>2</sub>, 그러나 또한 CO, 잔류 CH<sub>4</sub>, 수증기, 질소, 그러나 또한 이러한 가스와 함께, 플랜트가 작을수록 더 큰 비율의 수소 모두를 조합한 저압 기체 폐기물(14)을 생산한다.
- [0084] PSA 사이클과 관련된 압력 및 유량 변동을 평활화하기 위해서, 생산된 수소(13)가 (선택적으로) 생산 버퍼 탱크(인용되지 않음) 내로 전달된다. 버퍼 용량체(14)가 PSA 폐기물 가스에 설치되어, 개질 퍼니스 버너의 정확한 동작에 영향을 미칠 수 있는 폐기물 가스의 압력, 유동 및 조성의 변동을 평활화한다.
- [0085] 폐기물 가스가 특히 개질기를 가열하기 위한 연료 가스로서 이용되는데, 이는 그 수소 및 메탄 함량 때문이다.
- [0086] 본원의 도면은 플랜트의 복잡성을 재현하지 않았다; (본 발명의 이해를 위해서 필요하지 않은) 전체적인 프로세스의 요소들 중에서, 일부만을 제시한다(인용되거나 인용되지 않음): PSA 상류에서 응축물(10)이 회수되고, 연소 공기가 공급 및 예열되며, 연도 가스에 반하는 개질기의 대류 챔버 내의 그리고 신가스에 반하는 교환기(9b) 내의 가열과 함께 물을 플랜트에 공급하는, 신가스(8)와 물 사이의 열 교환기(9b) 등.
- [0087] 4개의 흡착제를 갖는 PSA 기반의 도 1의 플랜트와 같은 통상적인 유형의 플랜트에 대한 수소 회수에 관한 재료 균형이 이하의 표 2a, 표 2b 및 표 2c에 제시되어 있다.

[0088] [표 2a]

|                       |       |       |           |
|-----------------------|-------|-------|-----------|
| 유체 참조번호               | 11    | 14    | 13        |
| 성분                    | %     | %     | %         |
| 수소 H <sub>2</sub>     | 76.4  | 39.2  | > 99.99   |
| 질소 N                  | 00.2  | 00.6  | < 100 ppm |
| 메탄 CH <sub>4</sub>    | 03.5  | 08.9  | < 10 ppm  |
| 일산화탄소 CO              | 02.0  | 05.1  | < 10 ppm  |
| 이산화탄소 CO <sub>2</sub> | 17.7  | 45.5  | < 10 ppm  |
| 물 H <sub>2</sub> O    | 00.3  | 00.7  | < 10 ppm  |
| 총                     | 100.0 | 100.0 | 100.0     |

조성 mol%

[0089]

[0090] [표 2b]

|                       |      |        |        |
|-----------------------|------|--------|--------|
| 온도 °C                 | 35   | 35     | 35     |
| 압력 (barg)             | 21   | 0.01   | 20     |
| 유량 Nm <sup>3</sup> /h | 1000 | 389.12 | 610.88 |

매개변수(온도, 압력, 유량)

[0091]

[0092] [표 2c]

|                       |        |        |        |
|-----------------------|--------|--------|--------|
| 수소 H <sub>2</sub>     | 763.60 | 152.72 | 610.88 |
| 질소 N                  | 002.40 | 002.40 | -      |
| 메탄 CH <sub>4</sub>    | 034.70 | 034.70 | -      |
| 일산화탄소 CO              | 019.70 | 019.70 | -      |
| 이산화탄소 CO <sub>2</sub> | 176.90 | 176.90 | -      |
| 물 H <sub>2</sub> O    | 002.70 | 002.70 | -      |

유량(Nm<sup>3</sup>/h)

[0093]

[0094] 전체적으로, 이러한 통상적인 플랜트의 수소 효율은 PSA의 효율이고, 그에 따라 이는 80%(= 스트림(13)의 H<sub>2</sub> 유량/스트림(11)의 H<sub>2</sub> 유량)이다. 도 2의 도면은 도 1의 플랜트로부터 유래된, 그러나 본 발명에 따라 디보틀네킹화된 플랜트를 도시한다. 도 2에 있는 도 1의 요소, 특히 수소 정제 상류의 합성 가스의 생성에 관여하는 모든 유체 및 수단은 동일한 도면부호를 갖는다.

[0095] 따라서, 탄화수소 공급원료(1)는 여기에서 또한, 혼합 지점(3)에서 수증기와 혼합되고 이어서 증기 개질 반응기(4) 내로 도입되기 전에, 2a, 2b, 2c에서 압축되고, 탈황되고, 예비-개질되며, 증기 개질 반응기에서 탄화수소 공급원료는 버너(5)에 의해서 공급되는 외부 열에 의해서 고온에서 개질되어 합성 가스(또는 신가스)(6)를 생산한다.

[0096] 고온 및 고압의 신가스가 신가스 내에 존재하는 CO와 수증기 사이의 반응에 의해서 시프트 반응기(7) 내에서 H<sub>2</sub> 및 CO<sub>2</sub> 부화된다.

[0097] 상온으로의 냉각 및 응축물의 분리 후에, H<sub>2</sub> 및 CO<sub>2</sub>로 부화된 신가스(11)가 PSA 유닛으로 전달된다.

[0098] PSA 유닛(12)은 압축된 매우 높은 순도의 수소(13) 및 저압 기체 PSA 폐기물(14)을 생산한다.

[0099] PSA 사이클과 관련된 압력 및 유량 변동을 평활화하기 위해서, 생산된 수소(13)가 (선택적으로) 생산 버퍼 탱크(도면부호 미부여) 내로 전달된다. 버퍼 용량체(14)가 PSA 폐기물 가스에 설치되어, PSA 폐기물 가스의 압력, 유량 및 조성의 변동을 평활화한다.

[0100] 본 발명에 따라, 폐기물 가스(14)는 전기화학적 정제 셀(15)에 공급되고, 전기화학적 정제 셀은 이하의 방식으로 동작된다: 전기화학적 셀은 폐기물(14)의 성분을 수소로부터 분리하고 그에 따라 수소(16), 및 단지 몇 퍼센트의 수소와 함께 PSA 폐기물(14) 내에 존재하는 본질적으로 모든 가스를 포함하는 제2 가스 스트림(20)을 생산한다. (EHS 셀 폐기물로서 식별되는) 이러한 제2 가스 스트림(20)은 (예에서는) 개질기를 가열하기 위한 연료 가스로서 이용된다. 상황 및 요건에 따라, 자체적으로 알려진 다른 용도도 가능하다. 수소(16)가 17에서 압축되

고, 그렇게 압축된 가스(18)가 신가스(11)와 조합되어 PSA(12)를 위한 새로운 공급물 가스(19)를 형성한다.

[0101] 도 1의 플랜트와 같은 통상적인 유형의 플랜트에 대한 수소 회수에 관한 재료 균형이, 디보틀네킹화된 유닛에 대해서 계산된 (새로운) 재료 균형을 보여주는 이하의 표 3a, 표 3b 및 표 3c에 기재되어 있다.

[0102] [표 3a]

|                  |       |       |       |       |        |       |           |
|------------------|-------|-------|-------|-------|--------|-------|-----------|
| 유체 참조번호          | 11    | 19    | 14    | 20    | 16     | 18    | 13        |
| 성분               | %     | %     | %     | %     | %      | %     | %         |
| H <sub>2</sub>   | 76.4  | 79.1  | 37.6  | 3.0   | 98.40  | 98.40 | > 99.99   |
| N                | 0.2   |       | 0.6   | 1.0   | 00.05  | 00.05 | < 100 ppm |
| CH <sub>4</sub>  | 3.5   |       | 9.1   | 14.2  | 00.05  | 00.05 | < 10 ppm  |
| CO               | 2.0   |       | 5.2   | 8.1   | 00.05  | 00.05 | < 10 ppm  |
| CO <sub>2</sub>  | 17.7  |       | 46.2  | 72.6  | 00.05  | 00.05 | < 10 ppm  |
| H <sub>2</sub> O | 0.3   |       | 1.2   | 1.1   | 01.40  | 00.30 | < 10 ppm  |
| 총                | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.00 | 98.90 | 100       |

조성 %

[0103]

[0104] [표 3b]

|                       |      |        |        |        |        |        |        |
|-----------------------|------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 온도 °C                 | 35   | 35     | 35     | 35     | 35     | 35     | 35     |
| 압력 (barg)             | 21   | 0.01   | 0.01   | 0.01   | 15     | 21     | 20     |
| 유량 Nm <sup>3</sup> /h | 1000 | 1139.1 | 382.70 | 243.60 | 139.10 | 139.10 | 756.40 |

매개변수(온도, 압력, 유량)

[0105]

[0106] [표 3c]

|                  |        |        |        |        |        |        |        |
|------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| H <sub>2</sub>   | 763.60 | 900.47 | 144.08 | 7.20   | 136.87 | 136.87 | 756.40 |
| N                | 2.40   | 2.47   | 2.47   | 2.40   | 0.07   | 0.07   |        |
| CH <sub>4</sub>  | 34.70  | 34.77  | 34.77  | 34.70  | 0.07   | 0.07   |        |
| CO               | 19.70  | 19.77  | 19.77  | 19.70  | 0.07   | 0.07   |        |
| CO <sub>2</sub>  | 176.90 | 176.97 | 176.97 | 176.90 | 0.07   | 0.07   |        |
| H <sub>2</sub> O | 2.70   | 4.65   | 4.65   | 2.70   | 1.95   | 1.95   |        |

(Nm<sup>3</sup>/h)

[0107]

[0108] 여기에서, 추정된 압축 전력은 51.64 kW이고, 추정된 EHS 전력은 23.24 kW이다.

[0109] 전체 수소 효율은 99%(표 3c: 유체 13 값/유체 11 값)이고, EHS 수소 효율은 95%(표 3c: 유체 16 값/유체 14 값)이고, 그리고 PSA 수소 효율은 84%(표 3c: 스트림 13 값/스트림 19 값)이다.

[0110] 여기에서 제시된 예에서, EHS가 없는 통상적인 버전에서와 동일한 유량에 대해서, (동일 순도를 갖는) 생산된 수소의 유량은 610 Nm<sup>3</sup>/h로부터 756 Nm<sup>3</sup>/h로 변화되고, 75 kW의 최대 부가 전기 요건에 대해서 24% 증가된다.

[0111] 이러한 부가적인 전기 요건은, 동일 전기화학적 셀 내의 전기화학적 정제 단계 및 압축 단계의 조합에 의해서, 유리하게 (약 40 kW까지) 감소될 수 있다.

[0112] PSA 기체 폐기물 내에 포함된 수소의 분리에 적용된 (EHS 셀 내에서 실행되는) 양성자 교환 멤브레인(PEM)에 의한 수소 분리는 이하와 같은 방식으로 가능하다: 대략적으로 상온인 온도 및 대기압보다 300 내지 500 mbar 더 높은 압력에서 이용 가능한 PSA 기체 폐기물은, 멤브레인의 양 측면에 촉매로 덮인 전극을 포함하는 전기화학적 셀에 공급된다. 전류가 전극 내로 전달될 때, EHS 셀 내에서 사용되는 PEM 멤브레인은 (H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> 형태의) 수소가 멤브레인을 선택적으로 통과할 수 있게 하고, 그에 따라 순수 수소가 다른 측면으로부터 회수된다.

[0113] 관련 반응은 다음과 같다:

[0114] 양극에서: 1/2 H<sub>2</sub> => H<sup>+</sup> + e<sup>-</sup>

[0115] 음극에서:  $H^+ + e^- \Rightarrow 1/2 H_2$

[0116] 최종적으로, 균형은:  $H_2 \Rightarrow H_2$ 이고, 수소는 양극 격실로부터 음극 격실로 전달된다.

[0117] 전기화학적 전위는 다음과 같다:

$$E^{음극} - E^{양극} = -\frac{R \cdot T}{2 \cdot F} \ln \left( \frac{P_{H_2}^{음극}}{P_{H_2}^{양극}} \right)$$

[0118]

[0119] 동시에, 그에 의해서, 멤브레인은 PSA 폐기물의 다른 화합물을 포함하는 제2 스트림을 생성하고, 제2 스트림은 제2 스트림을 거부하는 멤브레인을 통과할 수 없고; 제2 스트림은 "거부된" 스트림을 형성한다. 그에 따라, 이러한 거부된 스트림(도 2 및 예의 스트림(20))은 본 발명의 의미 내에서 EHS의 폐기물 가스이다. 제2 스트림은, 그 조성에 따라, 실제로 거부되거나, 다른 프로세스에서 처리 및/또는 재사용되거나, 제시된 예에서 도시된 바와 같이 개질 퍼니스에서 연료로서 사용될 수 있다.

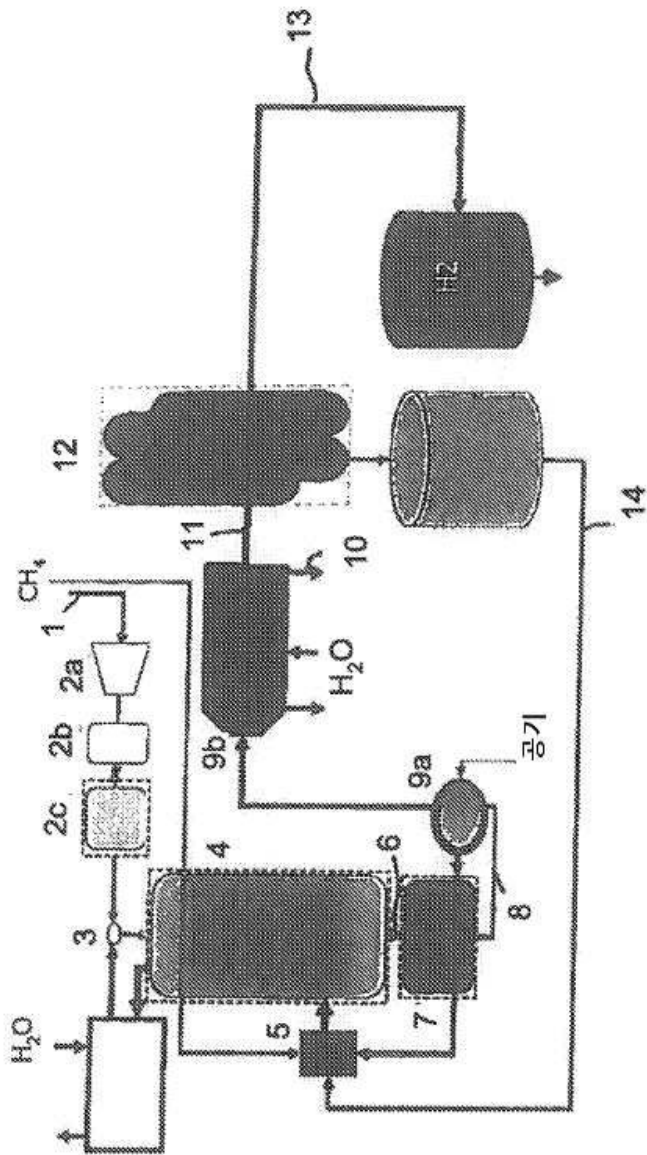
[0120] EHS 셀의 배출구에서 그렇게 회수된 수소는, PSA에 의해서 생산된 수소에 첨가되기에 충분한 순도를 갖지 못하며, 그 품질은 압축 후에 크게 저하될 것이다. 다른 한편으로, 이는 PSA에 공급하도록 재활용되기에 완벽하게 적합하다. 수소가 또한 동시에 압축될 수 있다는 것을 주목하여야 한다.

[0121] 본 발명의 장점 중에, 이하가 언급될 것이다:

- [0122] ● 통상적인 디보틀네킹 수단에 의해서 달성될 수 있는 것보다 훨씬 더 큰 비율의 기존 플랜트의 수소 생산의 증가;
- [0123] ● 고비용 작업을 필요로 하는 플랜트의 수정이 없음;
- [0124] ● 생산된 수소 가스의 순도 보존;
- [0125] ● 구축 중에 본 발명의 해결책을 채택하는 새로운 플랜트의 경우에, 최대 수소 수율을 갖는 매우 높은 순도의 수소의 생산, 그에 따른 다른 장비(특히 SMR)의 크기 과대화를 피할 수 있고;
- [0126] ● 업그레이드가 가능한 경우에 CO<sub>2</sub>를 생산하기 위한 또는 필요한 경우에 CO<sub>2</sub>를 포획하기 위한, H<sub>2</sub>가 희박하고 CO<sub>2</sub>가 부화된 EHS 셀에 의해서 생산된 제2 유체(도 2의 스트림(20))의 회수 가능성.

도면

도면1



도면2

