

(43) 공개일자 2023년05월10일

- (71) 출원인

서강대학교산학협력단

서울특별시 마포구 백범로 35 (신수동, 서강대학교)

서울대학교산학협력단

서울특별시 관악구 관악로 1 (신림동)

- (72) 발명자

이진원

서울특별시 송파구 양재대로 1218, 201동 1601호
(반이동, 올림픽선수기자촌아파트)

- 정원호

- 서울특별시 강북구 삼양로 658, 102동 504호(우이동, 성원아파트)

(뒷면에 계속)

- (74) 대리인

위정호

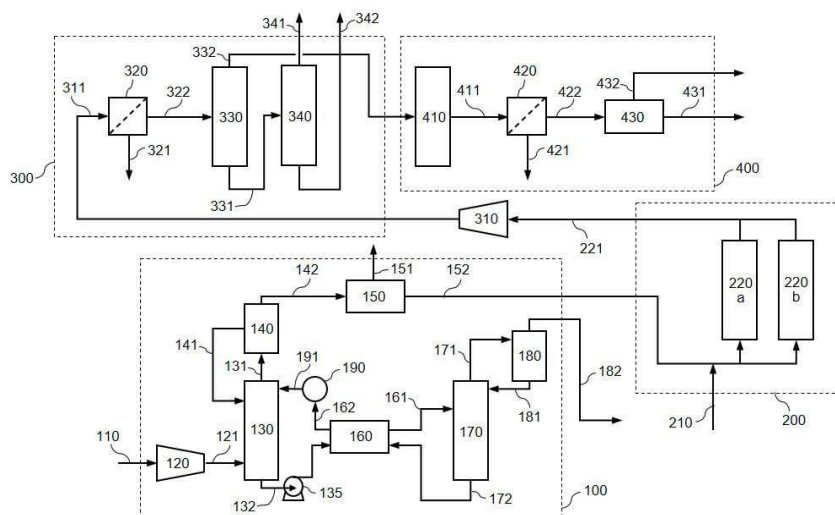
전체 청구항 수 : 총 18 항

- (54) 발명의 명칭 이산화탄소 공급하에서 셰일 가스로부터 BTX와 수소를 생산하는 통합 공정

(57) 요약

본 발명은 세일 가스로부터 벤젠, 톨루엔 및/또는 자일렌과 수소를 생산하는 통합 공정에 관한 것이다. 본 발명의 구현예에 따른 방향족 화합물 및 수소의 통합 생산 공정은, 극저온 증류를 통해 세일 가스로부터 메탄을 분리할 필요 없이, 고 부가가치의 방향족 화합물과 수소를 효율적으로 연속 생산할 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C01B 3/12 (2013.01)
C07C 15/04 (2013.01)
C07C 15/06 (2013.01)
C07C 15/08 (2013.01)
C07C 2529/48 (2013.01)

(72) 발명자

김도희

서울시 서초구 효령로 84, 106동 604호(방배동, 대우효령아파트)

하경수

서울특별시 송파구 오금로32길 5, 207동605호(송파동, 가락삼익맨션)

김우재

서울특별시 강남구 도곡로 320, 105동 602호(도곡동, 래미안도곡카운티)

이슬아

서울특별시 마포구 독막로32길 46(신수동)

김현아

서울특별시 서대문구 증가로28안길 9, 301호(북가좌동, 미소지움빌)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711129486
과제번호	2015M3D3A1A01064929
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	기후변화대응기술개발
연구과제명	C1 가스 전환 기술 공통시험 연구
기 여 율	1/1
과제수행기관명	서강대학교
연구기간	2021.01.01 ~ 2021.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

(1) 메탄, 에탄 및 프로판 중 적어도 하나를 포함하는 탄화수소 공급물을 이산화탄소의 공급하에서 촉매의 존재 하에 공방향족화(coaromatization)시켜 벤젠, 톨루엔 및 자일렌 중 적어도 하나의 방향족 화합물, 메탄, 수소 및 일산화탄소를 포함하는 방향족-함유 생성물을 제조하는 단계; (2) 방향족-함유 생성물로부터 (a) 수소, (b) 방향족 화합물 및 (c) 메탄과 일산화탄소를 포함하는 제1 메탄-함유 혼합물을 각각 분리하는 단계; (3) 제1 메탄-함유 혼합물을 수성가스 전환(water-gas shift)시켜 메탄, 수소 및 이산화탄소를 포함하는 제2 메탄-함유 혼합물을 제조하는 단계를 포함하는, 방향족 화합물 및 수소의 통합 생산 공정.

청구항 2

제1항에 있어서, 탄화수소 공급물이 셰일 가스인, 방향족 화합물 및 수소의 통합 생산 공정.

청구항 3

제1항에 있어서, 탄화수소 공급물 중의 메탄의 함량이 56-98 몰%인, 방향족 화합물 및 수소의 통합 생산 공정.

청구항 4

제1항에 있어서, 단계 (1) 전에 탄화수소 공급물로부터 산성 가스를 제거하는 단계를 더 포함하는 방향족 화합물 및 수소의 통합 생산 공정.

청구항 5

제1항에 있어서, 단계 (1)의 촉매가 Ga, Zn 및 Mo로부터 선택되는 금속 성분을 10 중량%의 함량으로 포함하는, 방향족 화합물 및 수소의 통합 생산 공정.

청구항 6

제5항에 있어서, 단계 (1)의 촉매가 Mo을 포함하는, 방향족 화합물 및 수소의 통합 생산 공정.

청구항 7

제1항에 있어서, 단계 (1)의 촉매가 HZSM-5, ZSM-5, ZSM-11, ZSM-12, ZSM-23 및 MCM-22로부터 선택되는 지지체를 포함하는, 방향족 화합물 및 수소의 통합 생산 공정.

청구항 8

제7항에 있어서, 단계 (1)의 촉매가 HZSM-5 지지체를 포함하는, 방향족 화합물 및 수소의 통합 생산 공정.

청구항 9

제1항에 있어서, 단계 (1)의 촉매가 HZSM-5 지지체에 Mo이 10 중량%의 함량으로 함침된 촉매인, 방향족 화합물 및 수소의 통합 생산 공정.

청구항 10

제1항에 있어서, 단계 (1)에서 탄화수소 공급물의 공방향족화 반응이 병렬로 배치된 적어도 2개의 반응기를 구비한 멀티-베드 반응기에서 수행되는, 방향족 화합물 및 수소의 통합 생산 공정.

청구항 11

제10항에 있어서, 각각의 반응기가 촉매가 구비된 고정 베드를 포함하는, 방향족 화합물 및 수소의 통합 생산 공정.

청구항 12

제1항에 있어서, 단계 (1)에서 탄화수소 공급물의 공방향족화 반응이 700~800℃의 온도 및 1~15 bar의 압력에서 수행되고, 촉매 재생 전까지 반응기가 3~20시간 동안 운전되며, 촉매의 재생이 500~550℃의 온도 및 1 bar의 압력에서 3~18시간 동안 수행되는, 방향족 화합물 및 수소의 통합 생산 공정.

청구항 13

제1항에 있어서, 방향족-함유 생성물 중의 수소의 함량이 17.3~36.0 부피%인, 방향족 화합물 및 수소의 통합 생산 공정.

청구항 14

제1항에 있어서, 단계 (2)에서 방향족-함유 생성물로부터 수소를 분리하는 단계를 추가로 포함하고, 방향족-함유 생성물로부터 수소의 분리가 분리막을 이용하여 수행되는, 방향족 화합물 및 수소의 통합 생산 공정.

청구항 15

제14항에 있어서, 단계 (2)에서 수소가 제거된 방향족-함유 생성물로부터 방향족 화합물 및 메탄과 일산화탄소를 포함하는 제1 메탄-함유 혼합물을 분리하는 단계를 추가로 포함하고, 수소가 제거된 방향족-함유 생성물로부터 방향족 화합물 및 메탄과 일산화탄소를 포함하는 제1 메탄-함유 혼합물의 분리가 적어도 2개의 컬럼을 이용한 증류를 통하여 수행되는, 방향족 화합물 및 수소의 통합 생산 공정.

청구항 16

제1항에 있어서, 제2 메탄-함유 혼합물 중의 수소의 함량이 24~55 부피%인, 방향족 화합물 및 수소의 통합 생산 공정.

청구항 17

제1항에 있어서, 단계 (3)에서 제2 메탄-함유 혼합물로부터 수소를 분리하는 단계를 추가로 포함하고, 제2 메탄-함유 혼합물로부터 수소의 분리가 분리막을 이용하여 수행되는, 방향족 화합물 및 수소의 통합 생산 공정.

청구항 18

제17항에 있어서, 단계 (3)에서 수소가 제거된 제2 메탄-함유 혼합물로부터 메탄, 에탄 및 에틸렌을 포함하는 탄화수소 혼합물과 이산화탄소, 일산화탄소 및 물을 포함하는 잔여 성분을 분리하는 단계를 추가로 포함하고, 수소가 제거된 제2 메탄-함유 혼합물로부터 탄화수소 혼합물과 잔여 성분의 분리가 탄소 포획 및 저장(carbon capture and storage) 공정을 이용하여 수행되는, 방향족 화합물 및 수소의 통합 생산 공정.

발명의 설명**기술 분야**

[0001] 본 발명은 이산화탄소 공급하에서 셰일 가스(shale gas)로부터 벤젠, 톨루엔 및/또는 자일렌(BTX)과 수소를 생산하는 통합 공정에 관한 것이다. 상세하게는, 본 발명은 이산화탄소 공급하에서 셰일 가스로부터 BTX를 생산하는 공정과 그 과정에서 부산물로 생성되는 일산화탄소를 물과 반응시켜 수소를 생산하는 수성가스 전환(water-gas shift) 공정이 통합된 BTX 및 수소를 연속 생산하는 공정에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 지속 가능한 에너지원의 대안으로서 셰일 가스를 활용하고자 하는 연구가 지속적으로 진행되어 왔다. 미국에서는 2007년부터 2015년까지 연간 셰일 가스의 생산이 약 365억 입방 미터에서 4.3조 입방 미터로 증가하였고, 2030년까지 약 13.5%씩 그 생산량이 증가할 것으로 예상되고 있다.

[0003] 셰일 가스를 활용하는 한 방법으로, 극저온 증류(cryogenic distillation)를 통해 셰일 가스로부터 주성분인 메탄을 추출하고, 이를 다양한 화합물로 전환하는 기술이 제안되었다. 예를 들어, 문헌(W. Li, et al., Chem. Eng. Trans., 76, 655(2019); "Shale Gas as an Option for the Production of Chemicals and Challenges for

Process Intensification," Process Intensification and Integration for Sustainable Design, 1st ed., WILEY-VCH GmbH, 2021 등)에는 극저온 증류를 통해 셰일 가스로부터 메탄과 중질 탄화수소를 분리하고, 메탄으로부터 합성 가스를 거쳐 메탄올을 제조하는 공정이 제안되었다. 그런데, 극저온 증류는 메탄과 에탄의 높은 잠열, 낮은 운전 온도를 위한 냉매의 사용 및 높은 운전 압력 등의 단점을 가지고 있다.

[0004] 문헌(S.I. Perez-Uresti, et al., Processes, 5, 33(2017))에는 극저온 증류를 통해 셰일 가스로부터 메탄과 중질 탄화수소를 분리하고, 메탄으로부터 벤젠을 제조하는 공정이 제안되었다. 그러나, 이 공정은 여전히 극저온 증류의 단점을 가지고 있다. 또한, 이산화탄소와 같은 산화제의 존재하에 메탄으로부터 벤젠을 제조하는 공정이 제안되었으나(J.J. Spivey, et al., Chem. Soc. Rev., 43, 792(2014)), 이 공정 역시 여전히 극저온 증류의 단점을 가지고 있다.

[0005] 한편, 제올라이트 촉매의 존재하에 경질 알칸으로부터 방향족 화합물을 제조하는 경우, 열역학적으로 덜 안정한 알칸이 열분해될 때 생성되는 코크(coke)가 촉매를 급격히 불활성화시키는 것으로 알려져 있다(Q. Li, et al., Fuel, 219 331(2018) 참조). 또한, 고온과 저압에서 경질 알칸의 방향족화 반응과 코크 생성 반응이 모두 열역학적으로 우세하기 때문에, 이 촉매 반응 동안 코크 생성을 최소화하는 것이 매우 어렵다(Y. Xiang, et al., Catalysis Science & Technology, 8, 1500(2018) 참조).

[0006] 따라서, 위 종래 기술의 단점을 극복하면서 셰일 가스로부터 고 부가가치의 제품을 효율적으로 생산할 수 있는 공정의 개발이 요구되고 있다.

선행기술문헌

비특허문헌

- [0007] (비특허문헌 0001) W. Li, et al., Chem. Eng. Trans., 76, 655(2019)
- (비특허문헌 0002) "Shale Gas as an Option for the Production of Chemicals and Challenges for Process Intensification," Process Intensification and Integration for Sustainable Design, 1st ed., WILEY-VCH GmbH, 2021
- (비특허문헌 0003) S.I. Perez-Uresti, et al., Processes, 5, 33(2017)
- (비특허문헌 0004) J.J. Spivey, et al., Chem. Soc. Rev., 43, 792(2014)
- (비특허문헌 0005) Q. Li, et al., Fuel, 219 331(2018)
- (비특허문헌 0006) Y. Xiang, et al., Catalysis Science & Technology, 8, 1500(2018)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 따라서, 본 발명의 목적은 이산화탄소 공급하에서 셰일 가스로부터 BTX와 수소를 연속 생산하는 통합 공정을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명의 일 구현예에 따라서, (1) 메탄, 에탄 및 프로판 중 적어도 하나를 포함하는 탄화수소 공급물을 이산화탄소의 공급하에서 촉매의 존재하에 공방향족화(coaromatization)시켜 벤젠, 톨루엔 및 자일렌 중 적어도 하나의 방향족 화합물, 메탄, 수소 및 일산화탄소를 포함하는 방향족-함유 생성물을 제조하는 단계; (2) 방향족-함유 생성물로부터 (a) 수소, (b) 방향족 화합물 및 (c) 메탄과 일산화탄소를 포함하는 제1 메탄-함유 혼합물을 각각 분리하는 단계; (3) 제1 메탄-함유 혼합물을 수성가스 전환(water-gas shift)시켜 메탄, 수소 및 이산화탄소를 포함하는 제2 메탄-함유 혼합물을 제조하는 단계를 포함하는, 방향족 화합물 및 수소의 통합 생산 공정이 제공된다.

발명의 효과

- [0010] 본 발명의 구현예에 따른 방향족 화합물 및 수소의 통합 생산 공정은, 극저온 증류를 통해 세일 가스로부터 메탄을 분리할 필요 없이, 고 부가가치의 방향족 화합물과 수소를 효율적으로 연속 생산할 수 있다.
- [0011] 또한, 위 공정은 세일 가스로부터 방향족 화합물을 생산하는 반응기의 운전 시간을 연장함과 동시에 재생 효율을 높이고 재생 비용을 줄일 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0012] 도 1은 본 발명의 구현예에 따른 방향족 화합물 및 수소의 통합 생산 공정의 흐름도이다.
- 도 2는 이산화탄소 공급 비율에 따른 시간에 대한 BTX 수율을 나타낸 그래프이다.
- 도 3은 이산화탄소 공급 비율에 따른 시간에 대한 에탄과 프로판의 전환율을 나타낸 그래프이다.
- 도 4는 이산화탄소 공급 비율에 따른 시간에 대한 메탄의 전환율을 나타낸 그래프이다.
- 도 5는 이산화탄소 공급 비율에 따른 시간에 대한 수소의 생산율을 나타낸 그래프이다.
- 도 6은 이산화탄소 공급 비율에 따른 시간에 대한 BTX와 코크의 생성률을 나타낸 그래프이다.
- 도 7은 Mo 담지량에 따른 이산화탄소 공급 비율에 대한 BTX의 평균 수율을 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

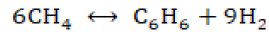
- [0013] 이하, 본 발명을 보다 자세히 설명한다.
- [0014] 본 발명의 일 구현예에 따른 방향족 화합물 및 수소의 통합 생산 공정은 (1) 메탄, 에탄 및 프로판 중 적어도 하나를 포함하는 탄화수소 공급물을 이산화탄소의 공급하에서 촉매의 존재하에 공방향족화(coaromatization)시켜 벤젠, 톨루엔 및 자일렌 중 적어도 하나의 방향족 화합물, 메탄, 수소 및 일산화탄소를 포함하는 방향족-함유 생성물을 제조하는 단계; (2) 방향족-함유 생성물로부터 (a) 수소, (b) 방향족 화합물 및 (c) 메탄과 일산화탄소를 포함하는 제1 메탄-함유 혼합물을 각각 분리하는 단계; (3) 제1 메탄-함유 혼합물을 수성가스 전환(water-gas shift)시켜 메탄, 수소 및 이산화탄소를 포함하는 제2 메탄-함유 혼합물을 제조하는 단계를 포함한다.
- [0015] 단계 (1)
- [0016] 위 단계 (1)에서, 메탄, 에탄 및 프로판 중 적어도 하나를 포함하는 탄화수소 공급물을 이산화탄소의 공급하에서 촉매의 존재하에 공방향족화시켜 벤젠, 톨루엔 및 자일렌 중 적어도 하나의 방향족 화합물, 메탄, 수소 및 일산화탄소를 포함하는 방향족-함유 생성물을 제조한다.
- [0017] 본 발명의 구체예에서, 메탄, 에탄 및 프로판 중 적어도 하나를 포함하는 탄화수소 공급물은 세일 가스일 수 있으나, 이것으로 특별히 제한되는 것은 아니다.
- [0018] 탄화수소 공급물은 메탄, 에탄 및 프로판 중 적어도 하나를 포함하고, 다른 알칸 또는 알켄 성분도 추가로 포함할 수 있다. 탄화수소 공급물 중의 메탄, 에탄 및 프로판의 함량은 특별히 제한되지 않지만, 탄화수소 공급물 총 몰 수를 기준으로 메탄이 56~98 몰%, 에탄이 22 몰% 이하, 프로판이 13 몰% 이하일 수 있다.
- [0019] 탄화수소 공급물은 소량의 이산화탄소(CO_2) 및 황화수소(H_2S)를 추가로 포함할 수 있다. 탄화수소 공급물 중의 이산화탄소 및 황화수소의 함량은 특별히 제한되지 않지만, 탄화수소 공급물 총 몰 수를 기준으로 이산화탄소가 9.8 몰% 이하, 황화수소가 0.4 몰% 이하일 수 있다.
- [0020] 탄화수소 공급물에 포함되어 있는 황화수소와 같은 산성 가스는 공정의 후단에서 사용되는 촉매를 불활성화시킬 수 있기 때문에, 탄화수소 공급물을 공방향족화시키기 전에 이를 제거하는 것이 바람직하다. 따라서, 본 발명의 구체예에서, 방향족 화합물 및 수소의 통합 생산 공정은 탄화수소 공급물로부터 산성 가스를 제거하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0021] 탄화수소 공급물로부터 산성 가스를 제거하는 방법에 특별한 제한은 없으나, 예를 들어, 탄화수소 공급물을 아민계 수용액과 접촉시켜 산성 가스를 제거할 수 있다. 구체적으로, 흡수탑에서 탄화수소 공급물을 약 30 중량% 모노에탄올아민(monoethanolamine; MEA) 수용액과 접촉시켜 산성 가스를 제거한다. 흡수탑으로부터 배출되는 산성 가스를 포함하는 MEA 수용액은 예컨대 증류를 통해 이로부터 산성 가스를 제거한 후, 흡수탑으로 순환시켜

재사용할 수 있다.

[0022] 이외에, 탄화수소 공급물은 n-부탄, i-부탄, n-펜탄 및 i-펜탄과 같은 중질 알칸, 질소 및 물을 소량 포함할 수도 있다.

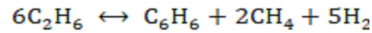
[0023] 한편, 탄화수소 공급물 중의 메탄, 에탄 및 프로판과 같은 경질 알칸의 공방향족화 반응은 아래 반응식으로 표현될 수 있다.

[0024] [반응식 1]



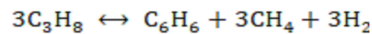
[0025]

[0026] [반응식 2]



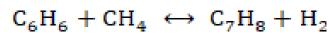
[0027]

[0028] [반응식 3]



[0029]

[0030] [반응식 4]



[0031]

[0032] 위 반응식으로부터 알 수 있듯이, 탄화수소 공급물 중의 경질 알칸의 공방향족화를 통해 메탄, 에탄 및 프로판이 각각 소모되지만, 소모된 것보다 더 많은 몰 수의 메탄이 에탄과 프로판의 분해를 통해 생성된다.

[0033] 경질 알칸의 공방향족화 반응은 촉매의 존재하에 수행될 수 있다. 본 발명의 구체예에서, 경질 알칸의 공방향족화 촉매는 Ga, Zn 및 Mo로부터 선택되는 금속 성분을 3~20 중량%의 함량으로 포함할 수 있으나, 이들로 특별히 제한되는 것은 아니다. 본 발명의 바람직한 구체예에서, 경질 알칸의 공방향족화 촉매가 Mo를 약 10 중량%의 함량으로 포함할 수 있다.

[0034] 또한, 본 발명의 구체예에서, 경질 알칸의 공방향족화 촉매는 HZSM-5, ZSM-5, ZSM-11, ZSM-12, ZSM-23 및 MCM-22로부터 선택되는 지지체를 포함할 수 있으나, 이들로 특별히 제한되는 것은 아니다. 바람직하게는, 경질 알칸의 공방향족화 촉매가 HZSM-5 지지체를 포함할 수 있다.

[0035] 본 발명의 바람직한 구체예에서, 경질 알칸의 공방향족화 촉매는 HZSM-5 지지체에 Mo이 10 중량%의 함량으로 함침된 것일 수 있다.

[0036] 위 촉매의 존재하에서 경질 알칸을 공방향족화시킬 경우, 열역학적으로 덜 안정한 알칸이 열분해될 때 생성되는 코크가 촉매를 급격히 불활성화시킨다. 따라서, 경질 알칸의 공방향족화 반응을 계속 수행하기 위해서는 불활성화된 촉매를 재생하는 과정이 필요하다. 통상적으로, 이 촉매의 재생은 반응 후 반응기의 온도를 내리고, 공기 중의 산소를 이용하여 촉매를 재생한 후, 다시 반응 온도까지 가열하여 카버러제이션(carburization; 전처리)하는 일련의 과정으로 수행될 수 있다.

[0037] 경질 알칸의 공방향족화 반응은 이산화탄소의 공급하에 수행된다. 경질 알칸의 공방향족화 시에 이산화탄소를 공급하면, 이산화탄소가 메탄과 반응하여 건식 개질(dry reforming)이 일어나고, 2배 몰수의 일산화탄소와 수소가 생성된다. 또한, 이산화탄소가 촉매의 Mo-사이트에 흡착되어, O*와 C* 또는 CO*(여기서 *는 빈자리(vacancy)를 나타냄)를 생성하고, 코크가 Mo 및 HZSM-5 지지체를 막는 것을 방지할 수 있다. 따라서, 경질 알칸의 공방향족화 시에 이산화탄소를 공급하면, 촉매의 안정성이 증가하여 반응기의 운전 시간을 연장할 수 있고, 코크의 생성을 억제함으로써 촉매의 재생 비용을 줄일 수 있다.

[0038] 탄화수소 공급물에 공급되는 이산화탄소의 양은 시간당 탄화수소 공급물과 이산화탄소의 총 부피를 기준으로 4.8~13.0 부피%일 수 있다. 바람직하게는, 탄화수소 공급물에 공급되는 이산화탄소의 양이 시간당 탄화수소 공급물과 이산화탄소의 총 부피를 기준으로 7.4~10.7 부피%일 수 있다. 이산화탄소의 공급량이 이 범위 내일 때, 방향족 화합물의 수율이 높은 상태에서 촉매의 활성을 장시간 유지할 수 있다.

[0039] 본 발명의 구체예에서, 경질 알칸의 공방향족화 반응은 병렬로 배치된 적어도 2개의 반응기를 구비한 멀티-베드 반응기에서 수행될 수 있다. 본 발명의 바람직한 구체예에서, 경질 알칸의 공방향족화 반응은 병렬로 배치된 2

개의 반응기를 구비한 멀티-베드 반응기에서 수행될 수 있다. 멀티-베드 반응기가 2개의 반응기를 포함하는 경우, 하나의 반응기에서는 경질 알칸의 공방향족화 반응이 수행되고, 다른 하나의 반응기에서는 촉매의 재생이 수행될 수 있다. 각각의 반응기에서 반응 및 촉매 재생이 완료되면, 두 반응기의 역할이 서로 바뀌게 된다.

[0040] 위 각각의 반응기는 위 촉매가 구비된 고정 베드 또는 유동 베드일 수 있다. 본 발명의 구체예에서, 각각의 반응기가 위 촉매가 구비된 고정 베드를 포함할 수 있다.

[0041] 본 발명의 구체예에서, 경질 알칸의 공방향족화 반응은 700~800℃의 온도 및 1~15 bar의 압력에서 수행될 수 있고, 촉매 재생 전까지 반응기는 3~20시간 동안 운전될 수 있다. 본 발명의 바람직한 구체예에서, 경질 알칸의 공방향족화 반응은 약 750℃의 온도 및 1 bar의 압력에서 수행될 수 있고, 촉매 재생 전까지 반응기는 3~18시간 동안 운전될 수 있다.

[0042] 또한, 촉매의 재생은 500~550℃의 온도 및 1 bar의 압력에서 3~18시간 동안 수행될 수 있다. 본 발명의 바람직한 구체예에서, 촉매의 재생은 약 500℃의 온도 및 1 bar의 압력에서 3~16시간 동안 수행될 수 있다. 여기서, 이 촉매의 재생 시간은 반응 후 냉각, 공기 중의 산소를 이용한 촉매의 재생 및 승온을 통한 카버리제이션에 소요되는 총 시간을 의미할 수 있다.

[0043] 본 발명의 구현예에 있어서, 경질 알칸의 공방향족화 시에 이산화탄소를 공급함으로써 촉매의 안정성이 증가하여 반응기의 운전 시간을 연장할 수 있고, 따라서 촉매의 재생 시간이 충분히 확보됨으로써 촉매의 재생을 위해 공급하는 공기의 양을 줄여 촉매의 재생 효율을 향상시킬 수 있다.

[0044] 탄화수소 공급물 중의 경질 알칸의 공방향족화의 결과, 벤젠, 톨루엔 및 자일렌 중 적어도 하나의 방향족 화합물과 메탄, 수소 및 일산화탄소를 포함하는 방향족-함유 생성물이 제조된다. 본 발명의 구체예에서, 탄화수소 공급물 중의 경질 알칸의 공방향족화의 결과, 벤젠 및 톨루엔과 메탄, 수소 및 일산화탄소를 포함하는 방향족-함유 생성물이 제조될 수 있다.

[0045] 본 발명의 구체예에서, 탄화수소 공급물 중의 경질 알칸의 공방향족화의 생성물인 방향족-함유 생성물 중의 수소의 함량은 17.3~36.0 부피%일 수 있다. 본 발명의 바람직한 구체예에서, 탄화수소 공급물 중의 경질 알칸의 공방향족화의 생성물인 방향족-함유 생성물 중의 수소의 함량은 약 26.4 부피%일 수 있다.

[0046] 단계 (2)

[0047] 위 단계 (2)에서, 방향족-함유 생성물로부터 (a) 수소, (b) 방향족 화합물 및 (c) 메탄과 일산화탄소를 포함하는 제1 메탄-함유 혼합물을 각각 분리한다.

[0048] 위 단계 (2)에서 생성된 방향족-함유 생성물은 벤젠, 톨루엔 및 자일렌과 같은 방향족 화합물과 메탄, 수소 및 일산화탄소를 포함하므로, 이들을 각각 분리할 필요가 있다.

[0049] 먼저, 방향족-함유 생성물로부터 수소를 분리한다. 방향족-함유 생성물로부터 수소를 분리하는 방법에 특별한 제한은 없으나, 분리막을 이용하는 것이 바람직하다. 방향족-함유 생성물로부터 수소를 분리할 수 있는 한 분리막의 종류는 특별히 제한되지 않지만, Matrimid® 5218 분리막을 사용할 수 있다. Matrimid® 5218 분리막의 경우, 수소와 일산화탄소의 투과율이 각각 2,394과 43.89 GPU이고, 수소 대 일산화탄소의 선택도가 54.5이다. 또한, 수소 대 메탄의 선택도가 109.1 이다. 따라서, 이를 사용할 경우 방향족-함유 생성물로부터 고순도의 수소를 분리할 수 있다.

[0050] 이어서, 수소가 제거된 방향족-함유 생성물로부터 방향족 화합물 및 메탄과 일산화탄소를 포함하는 제1 메탄-함유 혼합물을 각각 분리한다.

[0051] 수소가 제거된 방향족-함유 생성물로부터 방향족 화합물과 제1 메탄-함유 혼합물을 각각 분리하는 방법은 특별히 제한되지 않지만, 증류(distillation)를 이용하는 것이 바람직하다.

[0052] 본 발명의 구체예에서, 수소가 제거된 방향족-함유 생성물의 분리는 적어도 2개의 컬럼을 이용한 증류를 통하여 수행될 수 있다.

[0053] 수소가 제거된 방향족-함유 생성물의 분리가 2개의 컬럼을 이용한 증류를 통하여 수행될 경우, 첫번째 컬럼에서는 벤젠, 톨루엔 및 자일렌과 같은 방향족 화합물과 제1 메탄-함유 혼합물이 분리된다. 그 결과, 주성분인 메탄과 일산화탄소 및 소량의 에탄, 에틸렌 등을 포함하는 제1 메탄-함유 혼합물이 오버헤드(overhead) 스트림으로 얻어지고, 벤젠과 톨루엔을 포함하는 혼합물이 바닥(bottom) 스트림으로 얻어진다. 오버헤드 스트림은 수소의 생산을 위해 수성가스 전환(water-gas shift; WGS) 반응에 이용될 수 있고, 바닥 스트림은 추가의 분리를 위해

두번째 컬럼으로 공급된다.

- [0054] 두번째 컬럼에서는 벤젠과 톨루엔을 포함하는 혼합물이 분리되어, 벤젠을 주성분으로 포함하는 생성물이 오버헤드 스트림으로 얻어지고, 톨루엔을 주성분으로 포함하는 생성물이 바닥 스트림으로 얻어진다. 이와 같이 얻어진 벤젠과 톨루엔은 각각 저장될 수 있다.
- [0055] 위 각각의 증류 칼럼의 종류는 특별히 제한되지 않지만, 시브 트레이(sieve tray)형이 바람직하다.
- [0056] 위 각각의 증류 칼럼의 운전 조건은 제1 메탄-함유 혼합물과 방향족 화합물 및 각각의 방향족 화합물을 분리할 수 있는 한 특별히 제한되지 않지만, 첫번째 칼럼은 고압(예컨대 20~40 bar, 바람직하게는 약 30 bar)에서 운전되고, 두번째 칼럼은 저압(예컨대 1~5 bar, 바람직하게는 1 bar)에서 운전되는 것이 바람직하다.
- [0057] 단계 (3)
- [0058] 위 단계 (3)에서, 제1 메탄-함유 혼합물을 수성가스 전환(water-gas shift)시켜 메탄, 수소 및 이산화탄소를 포함하는 제2 메탄-함유 혼합물을 제조한다.
- [0059] 제1 메탄-함유 혼합물로부터 수소를 생산하기 위해, 본 발명의 구체예에서, 제1 메탄-함유 혼합물을 수성가스 전환시킬 수 있다.
- [0060] 위 수성가스 전환 반응은 아래 반응식 5로 표현될 수 있다.
- [0061] [반응식 5]
- $$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2, \Delta H_{298\text{K}}^\circ = -41 \text{ KJ/mol}$$
- [0062]
- [0063] 위 반응식 5로부터 알 수 있는 바와 같이, 메탄과 일산화탄소를 주성분으로 포함하는 제1 메탄-함유 혼합물 중의 일산화탄소가 물과 반응하여 이산화탄소와 수소로 전환되므로, 수성가스 전환 반응의 결과 메탄, 수소 및 이산화탄소를 포함하는 제2 메탄-함유 혼합물이 생성된다.
- [0064] 수성가스 전환 반응은 촉매의 존재하에서 수행될 수 있다. 수성가스 전환 반응에 사용되는 촉매의 예로는 Cu/Zn 및 Cu/Zn/Al, Fe/Cr 등의 금속 촉매를 들 수 있다. 본 발명의 구체예에서, 수성가스 전환 반응은 Pt/ZrO₂ 촉매의 존재하에 수행될 수 있으나, 이것으로 특별히 제한되는 것은 아니다.
- [0065] 본 발명의 구체예에서, 수성가스 전환 반응은 예컨대 300℃의 온도 및 30 bar의 압력에서 수행될 수 있다.
- [0066] 본 발명의 구체예에서, 수성가스 전환 반응의 생성물인 제2 메탄-함유 혼합물 중의 수소의 함량은 24~55 부피%일 수 있다. 본 발명의 바람직한 구체예에서, 수성가스 전환 반응의 생성물인 제2 메탄-함유 혼합물 중의 수소의 함량은 약 38.4 부피%일 수 있다.
- [0067] 본 발명의 구현예에 따른 방향족 화합물 및 수소의 통합 생산 공정은 제2 메탄-함유 혼합물로부터 수소를 분리하는 단계를 추가로 포함할 수 있다.
- [0068] 제2 메탄-함유 혼합물로부터 수소를 분리하는 방법에 특별한 제한은 없으나, 분리막을 이용하는 것이 바람직하다. 제2 메탄-함유 혼합물로부터 수소를 분리할 수 있는 한 분리막의 종류는 특별히 제한되지 않지만, Matrimid® 5218 분리막을 사용할 수 있다. Matrimid® 5218 분리막을 사용할 경우 제2 메탄-함유 혼합물로부터 고순도의 수소를 분리할 수 있다.
- [0069] 이어서, 본 발명의 구현예에 따른 방향족 화합물 및 수소의 통합 생산 공정은 수소가 제거된 제2 메탄-함유 혼합물을 메탄을 주성분으로 포함하고 추가로 에탄 및 에틸렌 등을 포함하는 탄화수소 혼합물과 이산화탄소, 일산화탄소 및 물을 포함하는 잔여 성분으로 각각 분리하는 단계를 추가로 포함할 수 있다.
- [0070] 수소가 제거된 제2 메탄-함유 혼합물로부터 잔여 성분을 제거하는 방법에 특별한 제한은 없으나, 예를 들어, 상업화된 탄소 포획 및 저장(carbon capture and storage) 공정을 이용할 수 있다. 이때, 탄소 포획 및 저장 공정은 단계 (1)에서 탄화수소 공급물로부터 산성 가스를 제거하는 공정과 실질적으로 동일할 수 있다.
- [0071] 구체적으로, 수소가 제거된 제2 메탄-함유 혼합물을 흡수탑에서 약 30 중량% 모노에탄올아민(monoethanolamine; MEA) 수용액과 접촉시켜 이산화탄소 및 일산화탄소와 같은 잔여 성분을 제거한다. 흡수탑으로부터 배출되는 잔여 성분을 포함하는 MEA 수용액은 예컨대 증류를 통해 이로부터 잔여 성분을 제거한 후, 흡수탑으로 순환시켜 재사용할 수 있다.

[0072] 잔여 성분이 제거된 탄화수소 혼합물은 메탄을 주성분으로 포함하고 추가로 에탄 및 에틸렌 등을 포함하므로, 합성 가스의 제조 등에 이용될 수 있다. 이산화탄소, 일산화탄소 및 물을 포함하는 잔여 성분은 물이 제거된 뒤 경질 알칸의 공방향족화 반응으로 순환될 수도 있고, 폐기될 수도 있다. 전자의 경우, 공정 내에 불순물이 축적되는 것을 방지하기 위해 순환되는 잔여 성분 중 일부는 배출(purge)되어야 한다.

[0073] 실시예

[0074] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 보다 상세히 설명한다. 다만, 이들 실시예는 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0075] 도 1을 참조하여, 본 발명의 구현예에 따른 방향족 화합물 및 수소의 통합 생산 공정은, 예를 들어, 셰일 가스 처리 유닛(100), BTX 생산 유닛(200), BTX 분리 유닛(300) 및 수성가스 전환 유닛(400)을 이용하여 수행된다.

[0076] 본 발명의 구현예에 따른 방향족 화합물 및 수소의 통합 생산 공정의 데이터는 기본적으로 아스펜 플러스(Aspen Plus)를 이용한 공정 모사를 통해 구하였다.

[0077] 셰일 가스 처리 유닛(100)

[0078] 셰일 가스 처리 유닛(100)은 원료인 셰일 가스(110)에 포함되어 있는 황화수소(H_2S)와 같은 산성 가스를 제거하기 위한 유닛이다. 셰일 가스(110) 공급물의 조성 및 공급 조건은 아래 표 1에 기재된 바와 같고, 공급량은 100 MT/hr로 설정하였다.

표 1

[0079]

조성(몰%)	CH_4	80
	C_2H_6	10
	C_3H_8	5
	CO_2	4.9
	H_2S	0.1
온도($^{\circ}C$)		40
압력(bar)		1

[0080] 셰일 가스(110) 공급물은 압축기(120)를 통해 가압되고, 가압된 셰일 가스(121)는 컬럼(130) 하부로 공급된다. 구체적으로, 컬럼(130)은 그 내부에 구조화 패키징을 구비한 흡수탑이다. 컬럼(130) 하부로 공급된 셰일 가스(110)는 컬럼(130) 상부로부터 내려오는 약 30 중량% 모노에탄올아민(MEA) 수용액과 향류-흐름(countercurrent)으로 접촉한다. 그 결과 산성 가스가 제거된 셰일 가스는 컬럼(130) 상부로 배출되고, 산성 가스를 포함하는 MEA 수용액은 컬럼(130) 하부로 배출된다.

[0081] 컬럼(130) 상부로 배출된 셰일 가스(131)는 플래시 드럼(140)으로 유입된다. 플래시 드럼(140)에서 물과 MEA 등이 셰일 가스로부터 분리되어 컬럼으로 재순환되고(141), 플래시 드럼(140)으로부터 배출된 셰일 가스(142)는 탈수기(150)로 유입된다. 탈수기(150)는 염화칼슘, 제올라이트 등을 이용하여 물을 제거하는 장치이다. 탈수기(150)에서 물(151)이 제거된 셰일 가스(152)는 BTX 생산 유닛(200)으로 공급된다.

[0082] 한편, 컬럼(130)으로부터 배출된 MEA 수용액(132)은 펌프(135)를 통해 열교환기(160)로 유입되고, 열교환기(160)로부터 나온 MEA 수용액(161)은 컬럼(170)으로 공급된다. 컬럼(170)은 그 내부에 랜덤 패키징을 구비한 증류탑이다. 컬럼(170)에서 MEA 수용액과 산성 가스(예컨대, CO_2 와 H_2S)가 분리된다.

[0083] MEA 수용액으로부터 분리된 산성 가스는 컬럼(170) 상부로 배출되고, 산성 가스가 제거된 MEA 수용액은 컬럼(170) 하부로 배출된다. 컬럼(170) 상부로 배출된 산성 가스(171)는 플래시 드럼(180)으로 유입된다. 플래시 드럼(180)에서 물과 MEA가 산성 가스로부터 분리되어 컬럼(170)으로 재순환되고(181), 플래시 드럼(180)으로부터 배출된 산성 가스(182)는 저장된다.

[0084] 컬럼(170) 하부로 배출된 MEA 수용액(172)은 열교환기(160)로 유입되고, 열교환기(160)로부터 나온 MEA 수용액(162)은 냉각기(190)로 유입된다. 냉각기(190)에서 냉각된 MEA 수용액(191)은 컬럼(130) 상부로 공급되어, 셰일 가스로부터 산성 가스를 제거하는 데 다시 사용된다.

[0085] 세일 가스 처리 유닛(100)의 각 장치의 운전 조건은 아래 표 2에 기재된 바와 같다. 또한, 세일 가스 처리 유닛(100)의 유입 및 유출 스트림의 물질 수지는 아래 표 3에 기재된 바와 같다(이하, 각 유닛의 각 스트림의 유량은 kg/hr 단위이다).

표 2

[0086]

도면 부호	120	130	135	140
장치	압축기	컬럼	펌프	플래시 드럼
타입	원심	구조화 패킹	-	-
온도(℃)	-	-	-	40
압력(bar)	1.12	1	3	1
도면 부호	160	170	180	190
장치	열교환기	컬럼	플래시 드럼	냉각기
타입	셸-튜브	랜덤 패킹	-	셸-튜브
온도(℃)	5 ^a	123 ^b	40	40
압력(bar)	3	2	2	1.5

a: 세일 가스(162)와 세일 가스(132)의 온도 차이를 의미한다. b: 리보일러(reboiler)의 온도를 의미한다.

표 3

[0087]

도면 부호	110	151	152	182
CH ₄	63,283.3	-	63,274.5	8.8
C ₂ H ₆	14,826.8	-	14,824.5	2.3
C ₃ H ₈	10,871.6	-	10,870.3	1.3
C ₂ H ₄	-	-	-	-
H ₂	-	-	-	-
CO	-	-	-	-
C ₆ H ₆	-	-	-	-
C ₇ H ₈	-	-	-	-
H ₂ O	-	6,408.48	-	170.8
CO ₂	10,850.2	130.0	-	10720.2
H ₂ S	168.0	-	-	168.0
O ₂	-	-	-	-

[0088] BTX 생산 유닛(200)

[0089] 세일 가스 처리 유닛(100)으로부터 배출된 세일 가스(152)는 이산화탄소(210)가 공급된 후 반응기(220a 또는 220b)로 유입된다. 이때, 이산화탄소는 반응기(220a 또는 220b)로 직접 공급될 수도 있다. 반응기(220a 또는 220b)에서 메탄, 에탄 및 프로판과 같은 경질 알칸 성분이 공방향족화되어 벤젠 및 톨루엔과 메탄, 수소 및 일산화탄소를 포함하는 방향족-함유 생성물(221)이 생성된다. 이 방향족-함유 생성물(221)은 압축기(310)로 유입된다.

[0090] BTX 생산 유닛(200)의 각 장치의 운전 조건은 아래 표 4에 기재된 바와 같다. 또한, BTX 생산 유닛(200)의 유입 및 유출 스트림의 물질 수지는 아래 표 5에 기재된 바와 같다.

표 4

[0091]

도면 부호	220a	220b	310
장치	반응기	반응기	압축기
타입	고정 베드	고정 베드	원심
온도(℃)	750	750	-

압력(bar)	1	1	30
---------	---	---	----

표 5

[0092]

도면 부호	152	210	221
CH ₄	63,274.5		73,733.0
C ₂ H ₆	14,824.5		111.0
C ₃ H ₈	10,870.3		-
C ₂ H ₄	-		247.6
H ₂	-		3,634.9
CO	-		25,737.6
C ₆ H ₆	-		6,939.8
C ₇ H ₈	-		262.3
H ₂ O	-		
CO ₂	-	21,697.0	
H ₂ S	-		
O ₂	-		

[0093]

한편, 세일 가스에 공급되는 이산화탄소의 효과를 정량화하기 위해, HZSM-5 지지체에 Mo이 10 중량%의 함량으로 함침된 촉매를 사용하여 실험을 수행하였다. 촉매는 상업적으로 구매 가능한 HZSM-5 지지체(Alfa Aesar사의 Zeolite ZSM-5, ammonium, Powder, S.A. 425 m²/g, SiO₂:Al₂O₃ 몰 비 23:1)에 암모늄 몰리브데이트 테트라하이드레이트((NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O)를 습식 함침법(wetness impregnation method)을 이용해 함침하여 제조하였다.

[0094]

실험실 규모의 고정 베드 반응기를 준비하고, 약 0.2 g의 촉매를 사용하였다. 반응기는 대기압에서 운전되었고, 반응 동안 총 가스 시간당 공간 속도(gas hourly space velocity; GHSV)는 3 L/g cat.-hr로 고정하였다. 세일 가스에 공급되는 이산화탄소의 양은 아래 표 6과 같이 변경하였다. 실험 결과를 도 2 내지 6에 나타내었다.

[0095]

또한, HZSM-5 지지체에 Mo이 20 중량%의 함량으로 함침된 촉매를 사용하여 추가 실험을 실시하고, 그 결과를 도 7에 나타내었다.

표 6

[0096]

실험예	1	2	3	4	5
가스 총 유량(L/g cat.-hr)	3.0				
세일 가스 유량(L/g cat.-hr)	1.5				
밸런스 가스 유량(L/g cat.-hr) ^a	1.5				
밸런스 가스 중의 N ₂ 농도(부피%)	100	95	90	85	80
밸런스 가스 중의 CO ₂ 농도(부피%)	0	5	10	15	20
온도(℃)	750				
a: 밸런스 가스는 질소와 이산화탄소의 혼합 가스이다.					

[0097]

도 2는 이산화탄소 공급 비율에 따른 시간에 대한 BTX 수율을 나타낸 그래프이다. 이산화탄소를 첨가하지 않았을 경우(실험예 1), 반응 10시간 이후 BTX 수율이 0%로 수렴하며, 이는 코크에 의한 촉매의 불활성화 때문인 것으로 보인다. 반면, 이산화탄소를 약 9.1 부피% 공급한 경우(실험예 3), 반응 18시간까지도 BTX 수율이 약 8%로 유지됨을 확인할 수 있었다.

[0098]

도 3은 이산화탄소 공급 비율에 따른 시간에 대한 에탄과 프로판의 전환율을 나타낸 그래프이다. 실험예 1의 경우, 반응 10시간 이후 촉매의 불활성화 때문에 에탄과 프로판의 전환율이 급격히 줄어든다. 반면, 실험예 3의

경우, 반응 18시간까지도 에탄과 프로판의 전환율이 약 95% 정도로 유지됨을 확인할 수 있었다.

[0099] 도 4는 이산화탄소 공급 비율에 따른 시간에 대한 메탄의 전환율을 나타낸 그래프이다. 실험에 1의 경우, 반응 7시간까지는 에탄과 프로판으로부터 생성되는 메탄의 양이 증가하여 메탄의 전환율이 감소되다가 그 이후에는 촉매의 불활성화 때문에 에탄과 프로판으로부터 생성되는 메탄의 양이 감소하여 메탄의 전환율이 증가하는 것으로 보인다. 반면, 실험에 3의 경우, 반응 18시간까지도 촉매의 활성이 유지되어 메탄의 전환율이 서서히 감소하는 추세를 나타낸다.

[0100] 도 5는 이산화탄소 공급 비율에 따른 시간에 대한 수소의 생산율을 나타낸 그래프이다. 실험에 3의 경우, 실험에 1에 비해 수소의 생산율이 높게 유지됨을 알 수 있다.

[0101] 도 6은 이산화탄소 공급 비율에 따른 시간에 대한 BTX와 코크의 생성물을 나타낸 그래프이다. 실험에 1의 경우, 시간이 경과함에 따라 촉매가 불활성화되기 때문에, BTX와 코크의 생성물이 모두 저하된다. 반면, 실험에 3의 경우, 시간 경과에 따른 촉매의 불활성화가 적기 때문에, BTX와 코크의 생성물의 감소가 상대적으로 작다. 또한, 실험에 3의 코크 생성물이 실험에 1의 생성물보다 작다.

[0102] 도 7은 Mo 담지량에 따른 이산화탄소 공급 비율에 대한 BTX의 평균 수율을 나타낸 그래프이다. 세일 가스에 공급되는 이산화탄소의 양이 4.8~13.0 부피%의 범위일 때 BTX의 수율이 높게 유지되며, 이때 BTX의 수율은 촉매의 Mo 담지량에 의해 크게 영향을 받지 않는 것을 알 수 있다.

[0103] BTX 분리 유닛(300)

[0104] BTX 생산 유닛(200)으로부터 배출된 방향족-함유 생성물(221)은 압축기(310)를 통해 가압된다. 가압된 방향족-함유 생성물(311)은 분리막(320)을 통과하면서 수소(321)가 분리된다. 이어서, 수소가 제거된 방향족-함유 생성물(322)은 제1 컬럼(330)으로 공급된다. 제1 컬럼(330)은 그 내부에 시브 트레이를 구비한 증류탑이다. 제1 컬럼(330)에서는 벤젠과 톨루엔을 포함하는 혼합물이 바닥(bottom) 스트림(331)로 얻어지고, 주성분인 메탄과 일산화탄소 및 소량의 에탄, 에틸렌 등을 포함하는 제1 메탄-함유 혼합물이 오버헤드(overhead) 스트림(332)으로 얻어진다.

[0105] 제1 컬럼(330)의 바닥 스트림(331)은 제2 컬럼(340)으로 공급된다. 제2 컬럼(340)은 그 내부에 시브 트레이를 구비한 증류탑이다. 제2 컬럼(340)에서는 벤젠을 주성분으로 포함하는 생성물이 오버헤드 스트림(341)으로 얻어지고, 톨루엔을 주성분으로 포함하는 생성물이 바닥 스트림(342)으로 얻어진다. 얻어진 벤젠과 톨루엔은 각각 저장된다.

[0106] 한편, 제1 컬럼(330)의 오버헤드 스트림(332)인 제1 메탄-함유 혼합물은 수성가스 전환 유닛(400)으로 공급된다.

[0107] BTX 분리 유닛(300)의 각 장치의 운전 조건은 아래 표 7에 기재된 바와 같다. 또한, BTX 분리 유닛(300)의 유입 및 유출 스트림의 물질 수지는 아래 표 8에 기재된 바와 같다.

표 7

도면 부호	320	330	340
장치	분리막	컬럼	컬럼
타입	Matrimid [®] 5218 ^a	시브 트레이	시브 트레이
온도(℃)	40~300	-	-
압력(bar)	30	30	1
a: 모듈 공극률 0.36, 중공사 외경 0.3 mm, 중공사 내경 0.2 mm			

표 8

도면 부호	221	321	332	341	342
CH ₄	73,733.0	-	73,733.0	-	-
C ₂ H ₆	111.0	-	111.0	-	-
C ₃ H ₈	-	-	-	-	-
C ₂ H ₄	247.6	-	247.6	-	-

H ₂	3,634.9	3,634.9	-	-	-
CO	25,737.6	-	25,737.6	-	-
C ₆ H ₆	6,939.8	-		6,939.8	-
C ₇ H ₈	262.3	-		-	262.3
H ₂ O		-		-	-
CO ₂		-		-	-
H ₂ S		-		-	-
O ₂		-		-	-

[0110] 수성가스 전환 유닛(400)

[0111] BTX 분리 유닛(300)의 제1 컬럼(330)의 오버헤드 스트림(332)은 반응기(410)로 공급된다. 반응기(410)에서는 Pt/ZrO₂ 촉매의 존재하에 일산화탄소가 물과 반응하여 이산화탄소와 수소로 전환되는 수성가스 전환 반응이 수행된다.

[0112] 수소를 포함하는 제2 메탄-함유 혼합물(411)은 분리막(420)을 통과하면서 수소(421)가 분리된다. 이어서, 수소가 제거된 제2 메탄-함유 혼합물(422)은 탄소 포획 및 저장 장치(CCS)(430)로 유입된다. CCS(430)에서 분리된 탄화수소 혼합물(431)은 메탄을 주성분으로 포함하고 추가로 에탄 및 에틸렌 등을 포함하므로, 추가의 이용을 위해 배출된다. 한편, CCS(430)에서 분리된 잔여 성분(432)은 이산화탄소, 일산화탄소 및 물을 포함하는데, 물이 제거된 후 재활용 또는 폐기를 위해 배출된다.

[0113] 수성가스 전환 유닛(400)의 각 장치의 운전 조건은 아래 표 9에 기재된 바와 같다. 또한, 수성가스 전환 유닛(400)의 유입 및 유출 스트림의 물질 수지는 아래 표 10에 기재된 바와 같다.

표 9

[0114]

도면 부호	410	420	430
장치	반응기	분리막	CCS
타입	-	Matrimid [®] 5218 ^a	MEA 이용
온도(℃)	300	40~300	-
압력(bar)	1	1	-
a: 모듈 공극률 0.36, 중공사 외경 0.3 mm, 중공사 내경 0.2 mm			

표 10

[0115]

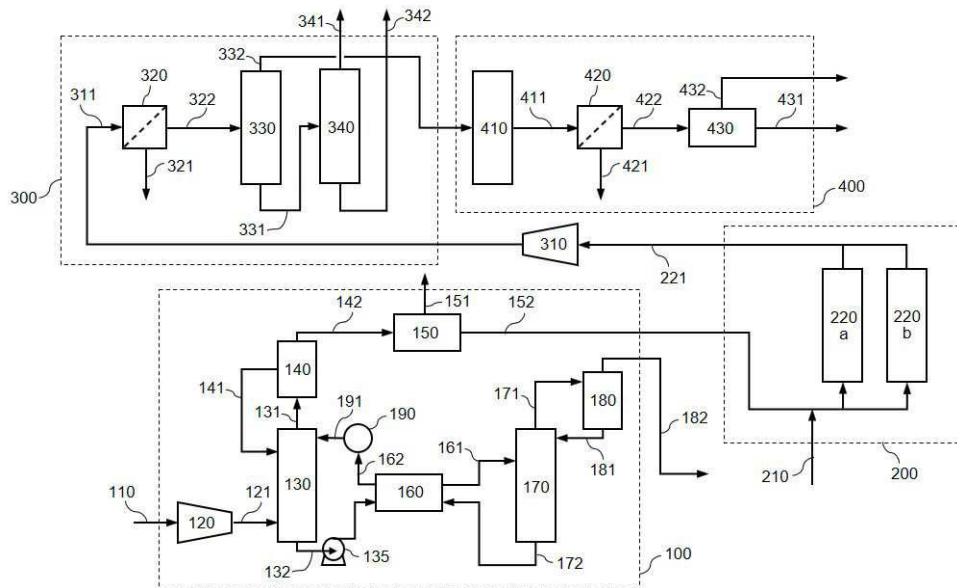
도면 부호	332	421	431	432
CH ₄	73,733.0	-	73,733.0	-
C ₂ H ₆	111.0	-	111.0	-
C ₃ H ₈	-	-	-	-
C ₂ H ₄	247.6	-	247.6	-
H ₂	-	1,828.6	-	-
CO	25,737.6	-	-	329.3
C ₆ H ₆		-	-	-
C ₇ H ₈		-	-	-
H ₂ O		-	-	5,616.4
CO ₂		-	-	39,921.4
H ₂ S		-	-	-
O ₂		-	-	-

[0116] 위 실시예로부터 확인되는 바와 같이, 본 발명의 구현예에 따른 방향족 화합물 및 수소의 통합 생산 공정은, 극저온 증류를 통해 세일 가스로부터 메탄을 분리할 필요 없이, 고 부가가치의 방향족 화합물과 수소를 효율적으로 연속 생산할 수 있다.

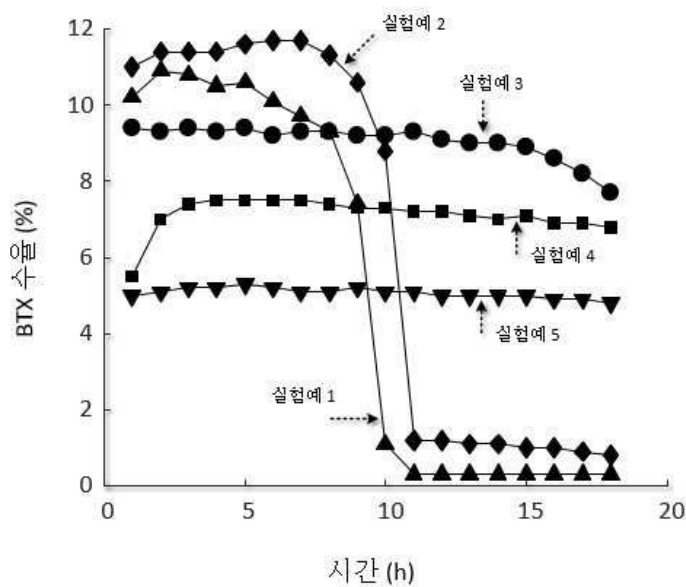
[0117] 또한, 본 발명의 구현예에 따른 방향족 화합물 및 수소의 통합 생산 공정은 세일 가스로부터 방향족 화합물을 생산하는 반응기의 운전 시간을 연장함과 동시에 재생 효율을 높이고 재생 비용을 줄일 수 있다.

도면

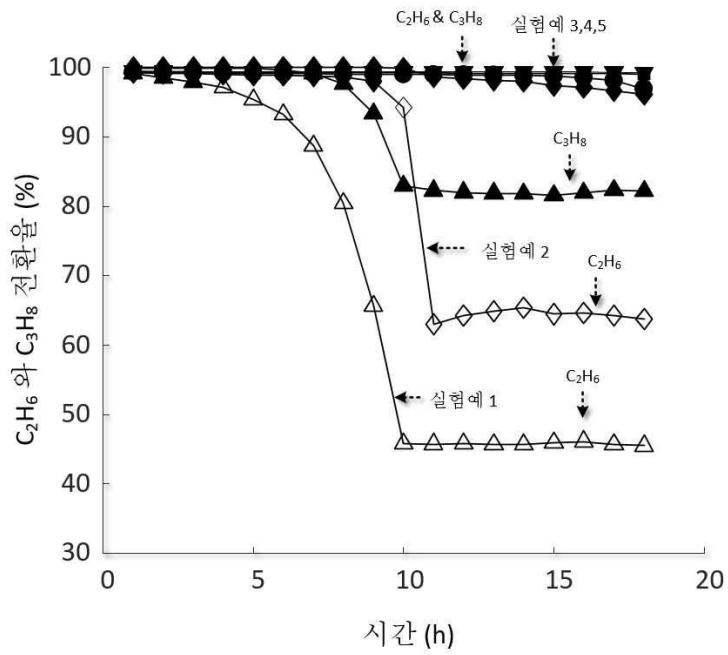
도면1



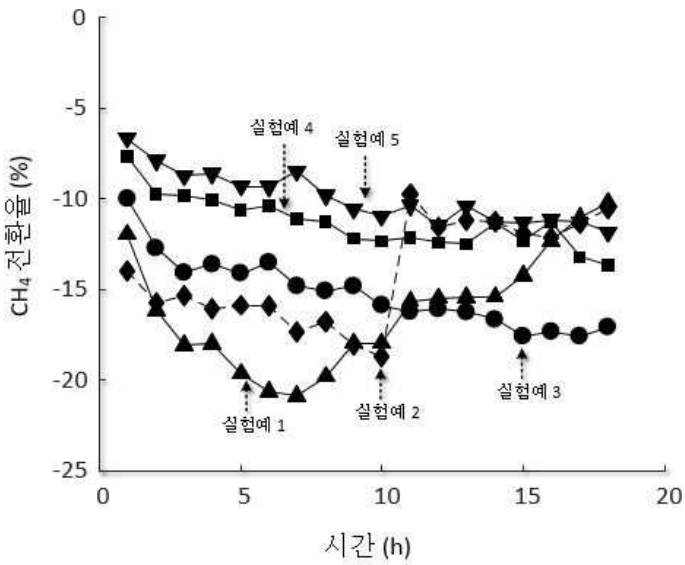
도면2



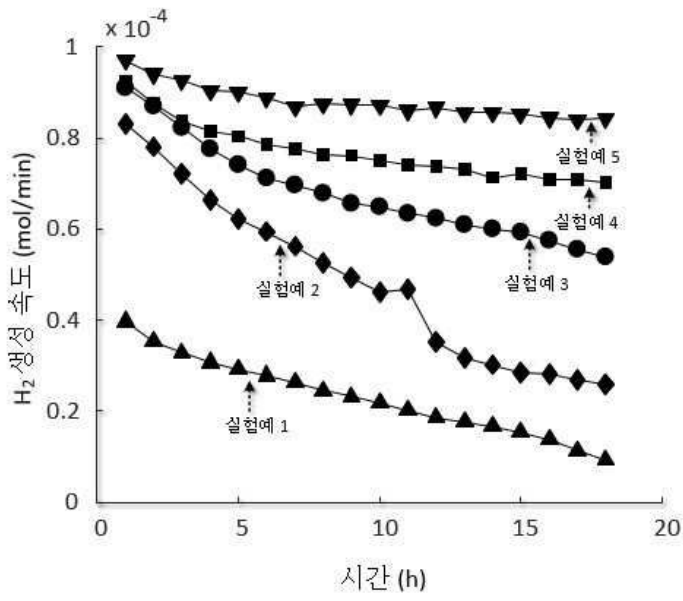
도면3



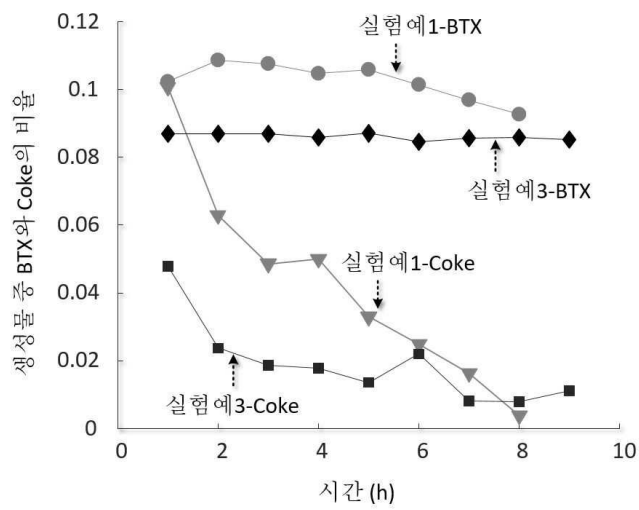
도면4



도면5



도면6



도면7

