



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0072911
(43) 공개일자 2017년06월27일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 B01D 53/48 (2006.01) B01D 53/14 (2006.01)
 B01D 53/62 (2006.01) B01D 53/96 (2006.01)
 B01J 19/00 (2006.01) B01J 7/02 (2006.01)
 C01B 3/16 (2006.01) C01B 3/56 (2006.01)
 C10K 1/00 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
 B01D 53/48 (2013.01)
 B01D 53/1425 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2017-7012786
- (22) 출원일자(국제) 2015년10월20일
 심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2017년05월11일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2015/056391
- (87) 국제공개번호 WO 2016/064825
 국제공개일자 2016년04월28일
- (30) 우선권주장
 62/068,333 2014년10월24일 미국(US)

- (71) 출원인
리써치 트라이앵글 인스티튜트
 미국 27709 노쓰 캐롤라이나주 리써치 트라이앵글
 파크 콘왈리스 로드 3040 피. 오. 박스 12194
- (72) 발명자
덴턴, 데이비드, 엘.
 미국 27709 노쓰 캐롤라이나주 리써치 트라이앵글
 파크 콘왈리스 로드 3040 리써치 트라이앵글 인스
 티튜트 (내)
굽타, 라구비르, 피.
 미국 27709 노쓰 캐롤라이나주 리써치 트라이앵글
 파크 콘왈리스 로드 3040 리써치 트라이앵글 인스
 티튜트 (내)
 (뒷면에 계속)
- (74) 대리인
특허법인 남앤드남

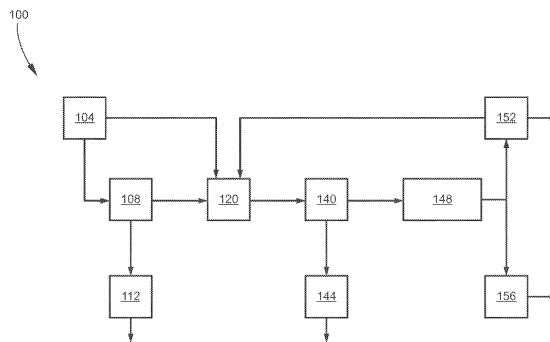
전체 청구항 수 : 총 51 항

(54) 발명의 명칭 **가스 스트림으로부터 산 가스를 제거하기 위한 통합 시스템 및 방법**

(57) 요약

공급 가스를 탈황 유닛 내로 유동시켜 실질적인 분획의 황 화합물을 공급 가스로부터 제거하고, 생성된 탈황된 가스를 CO₂ 제거 유닛 내로 유동시켜 실질적인 분획의 CO₂를 탈황된 가스로부터 제거함에 의해, 예를 들어, 신가스 또는 천연 가스와 같은 공정 가스로부터 산 가스 화합물이 제거된다.

대표도



(52) CPC특허분류

B01D 53/1462 (2013.01)
B01D 53/62 (2013.01)
B01D 53/96 (2013.01)
B01J 19/0046 (2013.01)
B01J 7/02 (2013.01)
C01B 3/16 (2013.01)
C01B 3/56 (2013.01)
C10K 1/004 (2013.01)
C10K 1/005 (2013.01)

(72) 발명자

터크, 브라이언, 에스.

미국 27709 노스 캐롤라이나주 리써치 트라이앵글
파크 콘월리스 로드 3040 리써치 트라이앵글 인스
티튜트 (내)

굽타, 비제이

미국 27709 노스 캐롤라이나주 리써치 트라이앵글
파크 콘월리스 로드 3040 리써치 트라이앵글 인스
티튜트 (내)

팔리왈, 히만슈

미국 27709 노스 캐롤라이나주 리써치 트라이앵글
파크 콘월리스 로드 3040 리써치 트라이앵글 인스
티튜트 (내)

명세서

청구범위

청구항 1

가스 스트림으로부터 산 가스를 제거하는 방법으로서,

공급 가스를 탈황 유닛 내로 유동시켜 실질적인 분획의 황 화합물을 공급 가스로부터 제거하는 단계로서, 탈황 유닛이 탈황된 가스를 생산하는, 단계; 및

탈황된 가스를 CO₂ 제거 유닛 내로 유동시켜 실질적인 분획의 CO₂를 탈황된 가스로부터 제거하는 단계를 포함하는, 방법.

청구항 2

제 1항에 있어서, 공급 가스가 일산화탄소(CO), 이산화탄소(CO₂), 수소 가스(H₂), 신가스, 전환된 신가스, 탄화수소(HC), 및 천연 가스 중 하나 이상을 포함하는 방법.

청구항 3

제 1항에 있어서, 공급 가스의 황 화합물이 황화수소(H₂S), 카르보닐 설파이드(COS), 디설파이드, 이황화탄소(CS₂), 메르캡탄, 및 상기 중 2개 이상의 조합물로 구성된 군으로부터 선택되는 방법.

청구항 4

제 1항에 있어서, 공급 가스를 탈황 유닛 내로 유동시키는 단계가 약 400°F 또는 그 초과; 약 400°F 내지 약 1100°F; 및 약 100°C 내지 약 900°C로 구성된 군으로부터 선택된 온도 범위에서 수행되는 방법.

청구항 5

제 1항에 있어서, 공급 가스를 탈황 유닛 내로 유동시키는 단계가 약 1 atm 내지 100 atm 범위의 압력에서 수행되는 방법.

청구항 6

제 1항에 있어서, 탈황된 가스를 CO₂ 제거 유닛 내로 유동시키는 단계가 약 -80°F 내지 약 30°F; 약 30°F 내지 약 130°F; 및 약 200°F 내지 약 900°F로 구성된 군으로부터 선택된 범위에서 수행되는 방법.

청구항 7

제 1항에 있어서, 탈황된 가스를 CO₂ 제거 유닛 내로 유동시키는 단계가 약 1 atm 내지 약 100 atm 범위의 압력에서 수행되는 방법.

청구항 8

제 1항에 있어서, 탈황 유닛 및 CO₂ 제거 유닛 중 적어도 하나가 고정층 반응기, 이동층 반응기, 유동층 반응기, 수송 반응기, 단일체, 마이크로-채널 반응기, 흡수장치 유닛, 및 재생기 유닛과 유체 연통하는 흡수장치 유닛으로 구성된 군으로부터 선택된 구성요소를 포함하는 방법.

청구항 9

제 1항에 있어서, 공급 가스를 탈황 유닛 내로 유동시키는 단계가 공급 가스를 흡수제와 접촉하여 유동시키는 것을 포함하는 방법.

청구항 10

제 9항에 있어서, 흡수제가 금속 산화물, 아연 산화물, 구리 산화물, 철 산화물, 바나듐 산화물, 망간 산화물, 주석 산화물, 니켈 산화물, 금속 티타네이트, 아연 티타네이트, 금속 페라이트, 아연 페라이트, 구리 페라이트, 및 상기 중 2개 이상의 조합물로 구성된 군으로부터 선택되는 방법.

청구항 11

제 9항에 있어서, 흡수제가 알루미나(Al_2O_3), 이산화규소(SiO_2), 이산화티탄(TiO_2), 제올라이트, 및 상기 중 2개 이상의 조합물로 구성된 군으로부터 선택된 지지체를 포함하는 방법.

청구항 12

제 9항에 있어서, 흡수제가 재생가능하거나 재생불가능한 것인 방법.

청구항 13

제 9항에 있어서, 흡수제가 약 35 μm 내지 약 175 μm 범위의 평균 입자 크기를 갖는 방법.

청구항 14

제 9항에 있어서, 공급 가스를 흡수제와 접촉하여 유동시키는 단계가 공급 가스를 흡수제 및 담체 가스를 포함하는 흡수제 스트림과 접촉하여 유동시키는 것을 포함하는 방법.

청구항 15

제 14항에 있어서, 공급 가스를 흡수제 스트림과 접촉하여 유동시키는 단계가 흡수장치 유닛에서 수행되고, 탈황된 가스 및 황화 흡수제를 흡수장치 유닛으로부터 배출시키는 것을 추가로 포함하는 방법.

청구항 16

제 15항에 있어서, 탈황된 가스를 황화 흡수제로부터 분리시키는 단계를 포함하는 방법.

청구항 17

제 16항에 있어서, 탈황된 가스를 황화 흡수제로부터 분리시키는 단계가 탈황된 가스 및 황화 흡수제를 고형물 분리기 내로 유동시키는 것을 포함하는 방법.

청구항 18

제 17항에 있어서, 고형물 분리가 사이클론 분리기, 전기 집진기, 필터 및 중력 침강 챔버로 구성된 군으로부터 선택되는 방법.

청구항 19

제 15항에 있어서, 재생된 흡수제 및 황 화합물을 생산하기 위해 황화 흡수제를 재생 유닛 내로 유동시키는 단계, 및 재생된 흡수제를 흡수장치 유닛 내로 유동시키는 단계를 포함하는 방법.

청구항 20

제 19항에 있어서, 황화 흡수제를 재생 유닛 내로 유동시키는 단계가 약 900°F 또는 그 초과 온도에서 수행되는 방법.

청구항 21

제 19항에 있어서, 황화 흡수제를 재생 유닛 내로 유동시키는 단계가 약 900°F 내지 약 1400°F 범위의 온도에서 수행되는 방법.

청구항 22

제 19항에 있어서, 황화 흡수제를 재생 유닛 내로 유동시키는 단계가 황화 흡수제를 재생제와 접촉하여 유동시키는 것을 포함하는 방법.

청구항 23

제 22항에 있어서, 재생제가 공기 또는 산소 가스 또는 산소 화합물을 포함하고, 재생 유닛에서 생산된 황 화합물이 이산화황을 포함하는 방법.

청구항 24

제 19항에 있어서, 재생된 흡수제를 재생 유닛에서 생산된 황 화합물로부터 분리시키는 단계를 포함하는 방법.

청구항 25

제 24항에 있어서, 재생된 흡수제 화합물을 황 화합물로부터 분리시킨 후에, 황산, 원소 황, 또는 황산 및 원소 황 둘 모두를 황 화합물로부터 생산하는 단계를 포함하는 방법.

청구항 26

제 1항에 있어서, 탈황된 가스를 CO₂ 제거 유닛 내로 유동시키는 단계가 탈황된 가스를 CO₂ 제거제와 접촉하여 유동시키는 것을 포함하는 방법.

청구항 27

제 26항에 있어서, CO₂ 제거제가 가스 흡수 및 후속 재생에 의해 CO₂를 제거하는 용매-기반 작용제인 방법.

청구항 28

제 26항에 있어서, CO₂ 제거제가 메탄올, 폴리에틸렌의 디메틸 에테르(DEPG), N-메틸-2-피롤리돈(NMP), 설포란(2,3,4,5-테트라하이드로티오펜-1,1-디옥사이드), 프로필렌 카르보네이트, 및 상기 중 2개 이상의 조합물로 구성된 군으로부터 선택되는 방법.

청구항 29

제 26항에 있어서, CO₂ 제거제가 메틸디에탄올아민(MDEA), 활성화된 MDEA (aMDEA), 모노에탄올아민(MEA), 디에탄올아민(DEA), 트리에탄올아민(TEA), 디이소프로판올아민(DIPA), 디글리콜아민(DGA), 포타슘 카르보네이트, 및 상기 중 2개 이상의 조합물로 구성된 군으로부터 선택되는 방법.

청구항 30

제 26항에 있어서, CO₂ 제거제가 설포란(2,3,4,5-테트라하이드로티오펜-1,1-디옥사이드), 물, 및 메틸디에탄올아민(MDEA), 피페라진, 및 디이소프로판올아민(DIPA) 중 하나 이상의 혼합물을 포함하는 방법.

청구항 31

제 26항에 있어서, CO₂ 제거제가 FLEXSORB® PS 포몰레이션 또는 UCARSOL® LE 포몰레이션을 포함하는 방법.

청구항 32

제 26항에 있어서, CO₂ 제거제가 알칼리 금속 산화물, 알칼리 금속 카르보네이트, 리튬 실리케이트, 아민-작용기화된 고흡수 흡수제, 아민-작용기화된 실리카, 아민-작용기화된 제올라이트, 아민-작용기화된 하이드로탈사이트, 아민-작용기화된 금속-유기 프레임워크, 및 상기 중 2개 이상의 조합물로 구성된 군으로부터 선택된 미립자 흡수제를 포함하는 방법.

청구항 33

제 26항에 있어서, CO₂ 제거제가 재생가능하거나 재생불가능한 것인 방법.

청구항 34

제 26항에 있어서, CO₂ 제거제가 CO₂의 용해 및 확산에 효과적인 막을 포함하는 방법.

청구항 35

제 26항에 있어서, CO₂ 제거제가 액체-상 작용제를 포함하고, 액체-상 작용제를 CO₂ 제거 유닛 내로 유동시키는 것을 추가로 포함하는 방법.

청구항 36

제 1항에 있어서, 탈황된 가스를 CO₂ 제거제와 접촉하여 유동시키는 단계가 흡수장치 유닛에서 수행되고, 흡수장치 유닛으로부터 실질적으로 감소된 분획의 황 및 CO₂를 포함하는 처리 가스를 배출시키는 것을 추가로 포함하는 방법.

청구항 37

제 36항에 있어서, 탈황된 가스를 CO₂ 제거제와 접촉하여 유동시키는 단계가 흡수장치 유닛에서 CO₂ 제거제 및 CO₂를 포함하는 CO₂-풍부한 유체를 생산하고,

CO₂-풍부한 유체를 흡수장치 유닛으로부터 재생기 유닛으로 유동시키고;

재생기 유닛에서 CO₂를 CO₂-풍부한 유체 스트림으로부터 제거하여 CO₂-희박 유체 스트림을 생산하고;

CO₂-희박 유체 스트림을 흡수장치 유닛 내로 유동시키는 것을 추가로 포함하는 방법.

청구항 38

제 1항에 있어서, CO₂ 제거 유닛이 CO₂ 배출 스트림을 생산하고, CO₂ 배출 스트림을 CO₂ 제거 유닛으로부터 배출시키고 CO₂를 CO₂ 배출 스트림으로부터 회수하는 것을 추가로 포함하는 방법.

청구항 39

제 1항에 있어서, CO₂ 제거 유닛이 황을 탈황된 가스로부터 능동적으로 제거하지 않고 CO₂를 제거하는데 효과적인 방법.

청구항 40

제 1항에 있어서, CO₂ 제거 유닛이 실질적인 양의 황을 탈황된 가스로부터 제거하지 않고 CO₂를 제거하는데 효과적인 방법.

청구항 41

제 1항에 있어서, 탈황된 가스가 부피 기준으로 약 25 백만분율(ppm) 또는 그 미만의 황 농도를 갖는 방법.

청구항 42

제 1항에 있어서, 탈황된 가스가 부피 기준으로 약 100 십억분율(ppb) 또는 그 미만의 황 농도를 갖는 방법.

청구항 43

제 1항에 있어서, 탈황된 가스를 외부 냉각을 통해 극저온으로 냉각하지 않고 탈황된 가스를 CO₂ 제거 유닛 내로 유동시키는 단계를 포함하는 방법.

청구항 44

제 1항에 있어서, 탈황된 가스를 전환 촉매의 존재 하에 물-가스 전환 유닛에서 스팀과 접촉하여 유동시킴으로써 이산화탄소(CO₂) 및 수소 가스(H₂)를 생산하는 단계를 포함하는 방법.

청구항 45

제 44항에 있어서, 탈황된 가스를 CO₂ 제거 유닛 내로 유동시키기 전에 탈황된 가스를 스트림과 접촉하여 유동시키는 단계를 포함하는 방법.

청구항 46

제 1항에 있어서, 탈황된 가스를 CO₂ 제거 유닛 내로 유동시키는 단계가 약 5 부피% 또는 그 미만의 CO₂ 농도를 갖는 처리 가스를 생산하는 방법.

청구항 47

가스 스트림으로부터 산 가스를 제거하는 방법으로서,

일산화탄소(CO), 이산화탄소(CO₂), 및 황 화합물을 포함하는 공급 가스 스트림을 흡수장치 유닛에서 흡수제 스트림과 접촉하여 유동시켜 제 1 배출 가스 스트림을 생산하는 단계로서, 흡수제 스트림이 황 화합물을 공급 가스 스트림으로부터 제거하기에 효과적인 미립자 흡수제 화합물을 포함하고, 제 1 배출 가스 스트림이 CO 및 CO₂를 포함하는 탈황된 가스, 및 황화 흡수제를 포함하는, 단계;

탈황된 가스를 황화 흡수제로부터 분리시키는 단계;

황화 흡수제를 재생기 유닛에서 재생제와 접촉하여 유동시켜 제 2 배출 가스 스트림을 생산하는 단계로서, 재생제가 황을 황화 흡수제로부터 제거하기에 효과적인 조성을 갖고, 제 2 배출 가스 스트림이 재생된 흡수제 화합물 및 황 화합물을 포함하는, 단계

재생된 흡수제 화합물을 황 화합물로부터 분리시키는 단계;

재생된 흡수제 화합물을 흡수장치 유닛 내로 유동시키는 단계;

탈황된 가스를 CO₂ 제거 유닛에서 CO₂ 제거제와 접촉하여 유동시켜 CO 및 실질적으로 감소된 분획의 황 및 CO₂를 포함하는 처리 가스를 생산하는 단계를 포함하는, 방법.

청구항 48

제 1항 내지 제 47항 중 어느 한 항의 방법을 수행하도록 구성된 가스 처리 시스템.

청구항 49

탈황된 가스를 생산하기 위해 공정 가스로부터 실질적인 분획의 황 화합물을 제거하도록 구성된 탈황 유닛; 및 탈황 유닛으로부터 다운스트림에 위치하고, 탈황된 가스로부터 실질적인 분획의 CO₂를 제거하도록 구성된 CO₂ 제거 유닛을 포함하는 가스 처리 시스템.

청구항 50

제 49항에 있어서, 탈황 유닛 및 CO₂ 제거 유닛 중 적어도 하나가 고정층 반응기, 이동층 반응기, 유동층 반응기, 수송 반응기, 단일체, 마이크로-채널 반응기, 흡수장치 유닛, 및 재생기 유닛과 유체 연통하는 흡수장치 유닛으로 구성된 군으로부터 선택된 구성요소를 포함하는 가스 처리 시스템.

청구항 51

제 49항에 있어서, 탈황 유닛으로부터 업스트림 또는 다운스트림에 위치하고, 이산화탄소(CO₂) 및 수소 가스(H₂)를 생산하기 위해 공정 가스를 전환하도록 구성된 물-가스 전환 유닛을 포함하는 가스 처리 시스템.

발명의 설명

기술 분야

관련 출원

[0001]

[0002]

본 출원은 2014년 10월 24일 출원된 미국 가특허 출원 제62/068,333호 (명칭"INTEGRATED SYSTEM AND AND

METHOD FOR REMOVING ACID GAS FROM A GAS STREAM")의 이익을 주장하며, 이의 내용은 그 전문이 본원에 참조로서 포함된다.

[0003] **기술 분야**

[0004] 본 발명은 일반적으로 가스 스트림의 처리 또는 정제, 특히 가스 스트림으로부터 황 화합물 및 이산화탄소와 같은 산 가스의 제거에 관한 것이다.

배경 기술

[0005] **배경**

[0006] 가스 처리 및 정화는 화학 산업에서 중요한 작업이다. 여러 산업 공정은 정화되어야 하는 가스를 이용하고 다양한 오염물(예컨대, H₂S, SO₂, COS, HCl, NH₃ 등)은 그 사용 전에 제거되어야 한다. 오염물을 제거하는 것 외에, H₂, CO 및/또는 CO₂ 함량에 대한 공정 요건을 충족시키기 위해 가스 조성이 조정되어야 할 수도 있다.

[0007] 화학물질 및 전력의 생산을 위해 많이 사용되는 공정 가스 중 하나는 합성 가스 또는 "신가스(syngas)"이다. 신가스는 유기 원료(석탄, 석유, 바이오 매스, 오일)의 부분 연소로 생산되며 주로 CO 및 H₂로 구성된다. 신가스는 종종 출발 원료에 따라 오염물(H₂S, COS 포함)을 포함한다. 신가스의 H₂S 및 COS는 다운스트림 공정에서 사용되는 촉매를 비활성화시킬 수 있고 매우 낮은 수준으로 제거되어야 한다. 전력 생산의 경우, 황 중독은 산성비를 줄이기 위해 산화되어 EPA(Environmental Protection Agency)에 의해 규제되는 SO₂를 연소 중에 생산할 수 있다. 당업자에 의해 인지되는 바와 같이, 다른 공정 가스가 종종 정화를 필요로 할 것이며, 추가의 한 예는 천연 가스이다.

[0008] 이러한 요구를 충족시키기 위해 여러 기술이 개발되었다. 대부분의 기술은 제거되어야 하는 가스 종을 주위 온도 또는 주위-이하 온도에서 가압하에 용매에 흡수시키고, 이후 용매를 플래싱(flushing)(압력 감소)하거나 열 에너지를 사용하여(용매 가열) 용매를 재생시키는 용매-기반 접근법을 이용한다. 이러한 공정의 예는 폴리에틸렌 글리콜의 디메틸 에테르(DEPG)의 혼합물을 사용한 Dow Chemicals(UOP에 허가됨)에 의한 SELEXOL® 공정, 용매로서 메탄올, 아민(예컨대, MDEA, MEA, DEA 등) 뿐만 아니라 BASF Corporation, Shell Corporation, 및 UOP에 의한 활성화된 MDEA를 사용한 The Linde Group and Lurgi AG에 의한 RECTISOL®을 포함한다. 이러한 용매-기반 제거 공정은 전형적으로 산 가스 제거(AGR) 공정이라 불린다.

[0009] H₂S, COS, 및 CO₂는 상이한 용매에 다양한 정도로 용해되며, 용매-기반 공정은 매우 복잡하고 H₂S 및 COS를 분리된 스트림으로 분리하도록 설계된다. H₂S/COS 스트림은 황 회수 또는 황산의 생산을 위해 다운스트림에서 추가로 사용된다. CO₂ 스트림은, 다른 용도 중에서, 원유 회수 증진법(EOR)에 사용되거나 지질 대수층에 저장되거나 조류와 같은 부가-가치 제품을 생산하는데 이용될 수 있다.

[0010] 연료로의 메탄올 전환 또는 Fischer-Tropsch 전환과 같은 신가스의 화학적 응용은 전형적으로 신가스의 황 수준을 매우 낮게, 예컨대 100 ppbv 미만으로 낮출 것을 필요로 한다. 이러한 초저 황 요건은 대부분의 AGR 공정에서 달성되기 어렵다. 황 화합물 및 CO₂ 둘 모두의 제거를 최적화하는 방식으로 황 화합물을 제거하는 공정을 CO₂를 제거하는 공정으로부터 분리시켜, 황 화합물이 공정 가스에서 더 낮은 수준으로 감소될 수 있고, 통상적인 임의의 AGR 공정만을 수행하여 가능했던 것보다 높은 수준의 황 화합물 및 CO₂의 순도를 달성할 수 있는 것이 바람직할 것이다. 그러한 분리는 현재 이러한 AGR 기술이 사용될 수 없는 가스-대-화학물질 또는 연료 응용분야에서 다수의 이러한 AGR 기술이 효과적으로 사용될 수 있게 하고/하거나 자본 비용 및/또는 효용 비용을 절감할 수 있게 한다.

[0011] 신가스는 다양한 화학물질의 생산을 위한 출발 물질이다. 신가스는 가스 터빈의 전력 생산에도 이용될 수 있다. 신가스는 또한 물-가스 전환(WGS) 공정을 통해 CO를 H₂로 전환하고 가스 스트림에서 CO₂를 제거하고 압력 스윙 흡착(PSA) 또는 막 공정을 이용하여 처리된 가스를 정제함에 의해 H₂를 생산하는데 이용될 수 있다. 공정 가스의 H₂ 대 CO 비는 다운스트림 적용 수요를 충족시키기 위해 신중하게 조정되어야 한다.

[0012] WGS 반응은 일산화탄소(CO)를 촉매층 상에서 스팀과 반응시킴으로써 CO를 이산화탄소(CO₂) 및 이원자 수소 가스(H₂)로 전환시키는데 활용된다. WGS는 특정 적용의 다운스트림 공정 요건을 충족시키기 위해 H₂/CO 비를 증가시

키는데 이용되는 산업적으로 중요한 공정이다. 예를 들어, WGS는 연료가 부분적으로 산화되어 합성 가스(또는 "신가스", 주로 CO + H₂로 구성됨)를 생산하는 사전-연소 CO₂ 포집에서 용도가 발견된다. 이러한 신가스는 전환되어 H₂ 및 CO₂ 농도를 최대화하고, 전기를 발생시키는 터빈에서 H₂-풍부한 청정 가스의 연소에 앞서 CO₂를 제거한다. WGS는 또한 공정 요건에 따라 H₂/CO 비가 조정될 필요가 있는 화학물질 생산에 광범하게 사용된다. 예를 들어, 메탄올(CH₃OH)의 합성, CO + 2 H₂ → CH₃OH는 H₂/CO 비율이 2일 것을 요구한다.

[0013] RECTISOL® 및 SELEXOL® 공정과 같은 전통적인 AGR 공정에서, WGS는 AGR 공정의 업스트림에서 수행되며 "사워 가스 전환(sour gas shift)"이라고 불린다. 전환되는 가스는 황(황화수소(H₂S) 및 카르보닐 설파이드(COS)로서)을 함유하고, 황 내성이고 H₂S 및 COS의 존재 하에 전환 반응을 촉진시키는 고가의 촉매를 필요로 한다. 황 내성인 전환 촉매의 예는 코발트-몰리브덴(Co-Mo) 및 니켈-몰리브덴(Ni-Mo)을 포함한다. 전환이 AGR의 다운스트림에서 수행될 때, 이는 "스위트 가스 전환(sweet gas shift)"이라고 불리며 황 내성 촉매를 필요로 하지 않는다. 스위트 전환 촉매는 황-내성 사워 가스 전환 촉매보다 저렴하다. 따라서, 황 제거 공정의 WGS 다운스트림의 실행을 용이하게 하기 위해 황 화합물을 제거하는 공정을 CO₂를 제거하는 공정으로부터 분리시킬 수 있는 것이 바람직할 것이다. 이는 H₂/CO 비에 대한 더 나은 제어 및/또는 CO₂의 제거, 뿐만 아니라 덜 비싼 스위트 전환 촉매의 이용을 가능하게 할 수 있다.

발명의 내용

[0014] 개요

[0015] 당업자에 의해 관찰될 수 있는 기술한 문제점의 전부 또는 일부, 및/또는 다른 문제점을 해결하기 위해, 본 발명은 하기 개시된 구현에서 예로서 기재된 바와 같은, 방법, 공정, 시스템, 장치, 기계, 및/또는 디바이스를 제공한다.

[0016] 한 구체예에 따르면, 가스 스트림으로부터 산 가스를 제거하는 방법은 공급 가스를 탈황 유닛 내로 유동시켜 실질적인 분획의 황 화합물을 공급 가스로부터 제거하는 단계로서, 탈황 유닛이 탈황된 가스를 생산하는, 단계; 및 탈황된 가스를 CO₂ 제거 유닛 내로 유동시켜 실질적인 분획의 CO₂를 탈황된 가스로부터 제거하는 단계를 포함한다.

[0017] 다른 구체예에 따르면, 가스 스트림으로부터 산 가스를 제거하는 방법은 일산화탄소(CO), 이산화탄소(CO₂), 및 황 화합물을 포함하는 공급 가스 스트림을 흡수장치 유닛에서 흡수제 스트림과 접촉하여 유동시켜 제 1 배출 가스 스트림을 생산하는 단계로서, 흡수제 스트림이 황 화합물을 공급 가스 스트림으로부터 제거하기에 효과적인 미립자 흡수제 화합물을 포함하고, 제 1 배출 가스 스트림이 CO 및 CO₂를 포함하는 탈황된 가스, 및 황화 흡수제를 포함하는, 단계; 탈황된 가스를 황화 흡수제로부터 분리시키는 단계; 황화 흡수제를 재생기 유닛에서 재생제와 접촉하여 유동시켜 제 2 배출 가스 스트림을 생산하는 단계로서, 재생제가 황을 황화 흡수제로부터 제거하기에 효과적인 조성을 갖고, 제 2 배출 가스 스트림이 재생된 흡수제 화합물 및 황 화합물을 포함하는, 단계; 재생된 흡수제 화합물을 황 화합물로부터 분리시키는 단계; 재생된 흡수제 화합물을 흡수장치 유닛 내로 유동시키는 단계; 탈황된 가스를 CO₂ 제거 유닛에서 CO₂ 제거제와 접촉하여 유동시켜 CO 및 실질적으로 감소된 분획의 황 및 CO₂를 포함하는 처리 가스를 생산하는 단계를 포함한다.

[0018] 일부 구체예에서, 공급 가스는 약 400°F(204°C) 또는 그 초과 온도에서 탈황 유닛 내로 유동된다.

[0019] 일부 구체예에서, 탈황된 가스는 약 -80°F(-62°C) 또는 그 초과 온도에서 CO₂ 제거 유닛 내로 유동된다.

[0020] 일부 구체예에서, 공급 가스 스트림은 일산화탄소(CO), 이산화탄소(CO₂), 수소(H₂), 신가스, 전환된 신가스, 탄화수소(HC), 또는 천연 가스를 포함한다.

[0021] 일부 구체예에서, 공급 가스 스트림의 황 화합물은 황화수소(H₂S), 카르보닐 설파이드(COS), 이황화탄소(CS₂) 및/또는 다른 디설파이드(들), 및/또는 하나 이상의 메르캅탄을 포함한다.

[0022] 일부 구체예에서, 공급 가스 스트림은 탈황 전 또는 탈황 후에 WGS 반응을 거친다. 일부 구체예에서, WGS는 탈황 후 및 CO₂ 제거 전에 수행된다.

- [0023] 다른 구체예에 따르면, 가스 처리 시스템은 본원에 개시된 임의의 방법을 수행하도록 구성된다.
- [0024] 다른 구체예에 따르면, 가스 처리 시스템은 탈황된 가스를 생산하기 위해 공정 가스로부터 실질적인 분획의 황 화합물을 제거하도록 구성된 탈황 유닛; 및 탈황 유닛으로부터 다운스트림에 위치하고, 탈황된 가스로부터 실질적인 분획의 CO₂를 제거하도록 구성된 CO₂ 제거 유닛을 포함한다.
- [0025] 다른 구체예에 따르면, 탈황 유닛, CO₂ 제거 유닛, 또는 둘 모두는 다음 중 적어도 하나를 포함한다: 고정층 반응기, 이동층 반응기, 유동층 반응기, 수송 반응기, 단일체(monolith), 마이크로-채널 반응기, 흡수장치 유닛, 및 재생기 유닛과 유체 연통하는 흡수장치 유닛.
- [0026] 다른 구체예에 따르면, 가스 처리 시스템은 탈황 유닛으로부터 업스트림 또는 다운스트림에 위치하고, 이산화탄소(CO₂) 및 수소 가스(H₂)를 생산하기 위해 공정 가스를 전환하도록 구성된 물-가스 전환 유닛을 포함한다.
- [0027] 본 발명의 다른 디바이스, 장치, 시스템, 방법, 특징 및 이점은 다음의 도면 및 상세한 설명의 검토시 당업자에게 명백하거나 명백해질 것이다. 그러한 모든 추가 시스템, 방법, 특징 및 이점은 본 설명 내에 포함되고, 본 발명의 범위 내에 있으며, 첨부된 청구범위에 의해 보호되도록 의도되었다.

도면의 간단한 설명

- [0028] 본 발명은 다음의 도면을 참조함으로써 더 잘 이해될 수 있다. 도면의 구성요소는 반드시 축척된 것은 아니며, 대신 본 발명의 원리를 설명함에 있어서 배치된 것이 강조된다. 도면에서, 동일한 도면 부호는 상이한 도면 전반에 걸쳐 대응하는 부분을 나타낸다.
- 도 1은 본원에 기재된 산 가스 제거 방법이 일부 구체예에 따라 구현될 수 있는 가스 처리 시스템의 예에 대한 개략도이다.
- 도 2는 일부 구체예에 따른 탈황 시스템(또는 유닛)의 예에 대한 개략도이다.
- 도 3은 일부 구체예에 따른 CO₂ 제거 시스템(또는 유닛)의 예에 대한 개략도이다.
- 도 4는 S 및 CO₂의 제거에 사용되는 독립형 RECTISOL® 공정의 예에 대한 개략도이다.
- 도 5는 일부 구체예에 따라 CO₂ 스크리빙을 위해 구성된 분리형 RECTISOL® 공정과 통합된 온 가스(warm gas) 탈황 공정의 예에 대한 개략도이다.
- 도 6은 S 및 CO₂의 제거에 사용되는 독립형 SELEXOL® 공정의 예에 대한 개략도이다.
- 도 7은 일부 구체예에 따라, 업스트림 온 가스 탈황 공정과 통합되도록 구성된, CO₂ 스크리빙을 위해 구성된 분리형 SELEXOL® 공정의 예에 대한 개략도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0029] **상세한 설명**
- [0030] 본원에서 사용된 용어 "신가스"는 합성 가스를 의미한다. 본 발명의 내용에서, 신가스는 적어도 일산화탄소(CO)와 이원자 수소 가스(H₂)의 혼합물이다. 구체예에 따라, 신가스는, 예를 들어, 물, 공기, 이원자 질소 가스(N₂), 이원자 산소 가스(O₂), 이산화탄소(CO₂), 황 화합물(예컨대, 황화수소(H₂S), 카르보닐 설파이드(COS), 황 산화물(SO_x) 등), 질소 화합물(예컨대, 질소 산화물(NO_x) 등), 금속 카르보닐, 탄화수소(예컨대, 메탄(CH₄)), 암모니아(NH₃), 염화물(예컨대, 수소 염화물(HCl)), 수소 시아나이드(HCN), 미량 금속 및 준금속(예컨대, 수은(Hg), 비소(As), 셀레늄(Se), 카드뮴(Cd) 등) 및 이의 화합물, 미립자 물질(PM) 등과 같은 다른 구성요소를 추가로 포함할 수 있다.
- [0031] 본원에서 사용되는 용어 "천연 가스"는 주로 메탄 및 보다 적은 양의 고급 알칸으로 구성된 탄화수소(HC) 가스의 혼합물을 의미한다. 구체예에 따라, 천연 가스는 상기 언급된 것들 중 하나 이상과 같은 비-HC 중, 뿐만 아니라 이황화탄소(CS₂) 및/또는 다른 디설파이드, 및 메르캅탄(티올), 예컨대 메탄티올(CH₃SH) 및 에탄티올(C₂H₅SH) 및 다른 유기황 화합물을 추가로 포함할 수 있다.

- [0032] 본원에서 사용되는 용어 "유체"는 달리 표시되거나 문맥에서 달리 지시되지 않는 한 용어 "액체" 뿐만 아니라 용어 "가스"를 일반적으로 포함한다. 용어 "유체"는 입자가 현탁되거나 운반되는 유체를 포함한다. 용어 "가스"는 증기 또는 액적을 포함하거나 동반한 가스를 포함한다. 용어 "유체", "액체" 또는 "가스"는 단일 구성요소(중) 또는 둘 이상의 상이한 구성요소의 혼합물을 포함하는 "유체", "액체" 또는 "가스"를 포함한다. 다중성분 혼합물의 예는 상기 기재된 신가스 및 천연 가스를 포함하지만 이로 한정되는 것은 아니다.
- [0033] 본원에서 사용되는 용어 "공정 가스"는 초기에 하나 이상의 황 화합물 및 CO₂를 함유하는 임의의 가스를 일반적으로 의미한다. 본원에 기재된 가스 처리 방법의 초기 단계에 있는, 즉, 본원에 기재된 가스 처리 시스템에 초기에 투입될 때의 공정 가스는 "원료 가스" 또는 "공급 가스"로도 지칭될 수 있다. 본원에 개시된 가스 처리 방법에 따른 탈황 및 CO₂ 제거를 거친 후의 공정 가스는 또한 "처리 가스", "청정 가스", "세정된 가스", 또는 "정제된 가스"로 지칭될 수 있다. 용어 "공정 가스"는 일반적으로 가스 처리 방법의 임의의 특정 단계에서 가스의 조성에 관해 제한적이지 않다. 예를 들어, 용어 "공정 가스"는 그 자체로 임의의 특정 시간에 가스 내의 황 화합물, CO₂, 또는 기타 화학 종의 농도에 대한 어떤 표시를 제공하지 않는다. 공정 가스의 예는 상기 기재된 신가스 및 천연 가스를 포함하지만 이로 한정되는 것은 아니다. 공정 가스의 추가 예는 CO, CO₂, H₂ 및 탄화수소(들)(HC) 중 하나 이상을 포함하는 가스이다.
- [0034] 본 발명은 가스 스트림으로부터 산 가스를 제거하는 방법을 제공한다. 특정 구체예에서, 상기 방법은 고휘 흡수제가 공정 가스로부터 H₂S 및 COS와 같은 황 화합물을 선택적으로 제거하기 위해 사용되는 온-가스 탈황 공정(WDP)을 수반한다. 흡수제는 재생가능하거나 일회용일 수 있다. 탈황 공정은 약 400°F 또는 그 초과 온도에서 일어날 수 있다. 공정 가스로부터 제거된 황 화합물은 그 후 회수되거나, 다른 황 화합물을 생산하는데 이용될 수 있고/거나, 통상적인 Claus 공정 또는 다른 황 회수 공정을 수행함에 의해 원소 황을 회수하는데 이용될 수 있다.
- [0035] WDP는 전반적인 AGR 공정을 제공하기 위해 다운스트림 CO₂ 제거 공정과 통합된 업스트림 공정으로서 제공될 수 있다. WDP는 다른 오염물 또는 불순물을 제거하는데 효과적인 추가 다운스트림 공정과 추가로 통합될 수 있으며, 이에 따라 포괄적인 가스 정화 공정을 제공할 수 있다. 일반적으로, WDP는 임의의 CO₂ 제거 공정과 양립할 수 있는 것으로 현재 고려된다. 일부 구체예에서, CO₂ 제거 공정은 주로 또는 배타적으로(또는 선택적으로) CO₂를 제거하도록 변형된 AGR 공정일 수 있다. 이러한 모든 구체예에서, 통합된 가스 처리 공정은 황 제거를 CO₂ 제거로부터 분리하여, 공정을 단순화하고 공정의 자본 비용 및 운영 비용을 대폭 감소시킬 수 있다. 또한, WDP를 사용하여 황과 CO₂의 제거를 분리하는 것은 WDP와 임의의 기존 또는 새로운 AGR 공정을 결합하여, 황을 보다 낮은 수준으로 제거하고 임의의 AGR 공정만으로 달성할 수 있는 것보다 더 순수한 황 및 CO₂ 부산물 스트림을 생산할 수 있게 한다. 또한, WDP의 업스트림 배치는 다수의 이러한 AGR 기술이, 현재로서는 사용될 수 없는 공정 가스-대-화학물질 또는 연료 적용에 효과적으로 사용될 수 있도록 할 수 있다. 더욱이, CO₂ 제거로부터 업스트림 WDP의 분리는 황 제거 공정의 다운스트림에서 WGS 공정을 수행할 가능성, 즉, 스위트 가스 전환의 가능성을 열어 준다. 상기 언급한 바와 같이, 스위트 전환 촉매는 황-내성 사워 가스 전환 촉매보다 현저히 저렴하여, 추가적인 비용 절감을 가져온다.
- [0036] 일부 구체예에 따르면, 가스 스트림으로부터 산 가스를 제거하는 방법은 공급 가스를 탈황 유닛 내로 유동시켜 공급 가스로부터 실질적인 분획의 황 화합물을 제거하는 것을 포함한다. 그 후, 생성된 탈황된 가스를 CO₂ 제거 유닛 내로 유동시켜 탈황된 가스로부터 실질적인 분획의 CO₂를 제거한다.
- [0037] 다양한 구체예에서, 탈황 유닛 및/또는 CO₂ 제거 유닛은 다음 구성 중 하나를 포함할 수 있다: 고정층 반응기, 이동층 반응기, 유동층 반응기, 수송 반응기, 단일체, 마이크로-채널 반응기, 흡수장치 유닛, 또는 재생기 유닛과 유체 연통하는 흡수장치 유닛.
- [0038] 추가 구체예에 따르면, 가스 스트림으로부터 산 가스를 제거하는 방법은 일산화탄소(CO), 이산화탄소(CO₂), 및 황 화합물을 포함하는 공급 가스 스트림을 흡수장치 유닛에서 흡수제 스트림과 접촉하여 유동시켜 제 1 배출 가스 스트림을 생산하는 것을 포함할 수 있다. 제 1 배출 가스 스트림은 탈황된 가스(적어도 CO 및 CO₂ 포함) 및 황화(또는 황 부하된) 흡수제를 포함한다. 그 후 탈황된 가스를 황화 흡수제로부터 분리한다. 이어서 생성된 탈

황된 가스를 CO₂ 제거 유닛에서 CO₂ 제거제와 접촉하여 유동시켜 CO 및 실질적으로 감소된 분획의 황 및 CO₂를 포함하는 처리된 가스를 생산한다. 탈황 공정 동안, 흡수제 화합물은 재생된다. 특히, 황화 흡수제를 탈황된 가스로부터 분리시킨 후에, 황화 흡수제를 재생기 유닛에서 재생제와 접촉하여 유동시켜 재생된 흡수제 화합물 및 황 화합물을 포함하는 제 2 배출 가스 스트림을 생산한다. 그 후 재생된 흡수제 화합물을 재생기 유닛에서 생산된 황 화합물로부터 분리한 다음, 재생된 흡수제 화합물을 탈황 공정에 재사용하기 위해 흡수장치 유닛 내로 유동시킨다. 재생기 유닛에서 생산된 황 화합물은 재생기 유닛으로부터 배출되고, 회수되거나 또는 다른 관심 황 화합물 또는 원소 황을 합성하기 위해 추가 처리될 수 있다. 추가로, CO₂ 제거 유닛에 의해 제거된 CO₂는 CO₂ 제거 유닛으로부터 배출되고, 회수되거나 요망에 따라 추가 처리될 수 있다.

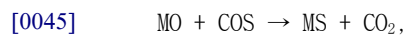
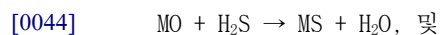
[0039] 상기 산 가스 제거 방법으로 처리되는 공정 가스는 하나 이상의 유형의 황 화합물 및 CO₂를 포함하는 임의의 가스일 수 있으며, 임의의 적합한 공급 가스원으로부터 공급될 수 있다. 공정 가스의 예는 연소 공정(예컨대, 석탄 또는 기타 탄소질 물질과 같은 화석 연료에 의해 연소되는 발전소, 보일러, 용광로, 가마 등, 내연 기관 등으로부터)으로부터 배출된 배기 가스(또는 연도 가스); 천연 가스; 화석 연료 또는 바이오매스 물질 또는 폐기물의 가스화 또는 천연 가스의 개질에 의해 생산되는 신가스; 또는 화학적 전환 또는 합성 공정의 부산물을 포함하나 이로 한정되는 것은 아니다. 공정 가스가 신가스인 일부 구체예에서, 신가스는 전환된 신가스일 수 있으므로, 산 가스 제거 방법에 제거될 증가된 양의 CO₂를 함유한다. 전환된 신가스는 산 가스 제거 방법의 탈황 단계의 업스트림에서 수행되는 공정(예컨대, 물-가스 전환)의 결과일 수 있다.

[0040] 흡수제 스트림은, 예를 들어, 신가스 또는 비활성 담체 가스(또는 폭기 가스), 예를 들어 질소(N₂)와 같은 임의의 적합한 공정 가스에서 운반되는 고휘름 미립자 흡수제에 의해 형성될 수 있다. 흡수제 스트림은 흡수장치 유닛 내의 공급 가스의 흐름에 대해 공동-흐름, 반대-흐름, 또는 교차-흐름 관계로 흡수장치 유닛을 통해 유동할 수 있다. 일부 구체예에서, 흡수제 화합물의 입자는 약 35 μm 내지 약 175 μm 범위의 평균 입자 크기를 갖는다. 본문에서, "크기" 또는 "특징적인 치수"는 그 모양 또는 근사된 모양을 고려하여 입자의 크기를 적절하게 특성화한 치수를 의미한다. 예를 들어, 입자는 적어도 대략 구형으로서 특성화될 수 있고, 이 경우 "크기"는 직경에 상응할 수 있다. 일반적으로, 입자의 입자 크기의 분산에 대한 제한은 없다.

[0041] 일반적으로, 미립자 흡수제는 흡착, 흡수 또는 화학 반응과 같은 임의의 적합한 메커니즘 또는 메커니즘의 조합에 의해 공급 가스 스트림으로부터 황 화합물을 제거하는데 효과적인 임의의 흡수제 화합물일 수 있다. 황 제거에 효과적인 흡수제 화합물의 예는 금속 산화물, 예컨대 아연 산화물, 구리 산화물, 철 산화물, 바나듐 산화물, 망간 산화물, 주석 산화물, 및 니켈 산화물; 금속 티타네이트, 예컨대 아연 티타네이트; 금속 페라이트, 예컨대 아연 페라이트 및 구리 페라이트; 및 상기 중 2개 이상의 조합물을 포함하지만 이로 한정되는 것은 아니다. 흡수제는 재생성이거나 비재생성(또는 적어도 일회용)일 수 있다. 따라서, 상기 방법의 특정 구체예는 흡수제의 재생을 수반할 수 있지만, 다른 구체예는 그렇지 않다.

[0042] 일부 구체예에서, 입자는 다상(polyphase) 물질일 수 있다. 예를 들어, 입자는 금속 산화물 상 및 금속 알루미늄네이트 상, 예컨대 산화 아연(ZnO) 상 및 아연 알루미늄네이트(ZnAl₂O₄) 상을 포함할 수 있다. 보다 일반적으로, 흡수제는, 예를 들어 알루미늄(Al₂O₃), 이산화규소(SiO₂), 이산화티탄(TiO₂), 제올라이트, 또는 상기 중 2개 이상의 조합물과 같은 지지체를 포함할 수 있다.

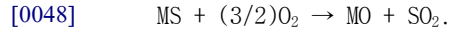
[0043] 금속 산화물을 흡수제의 예로 들면, 공정 가스로부터 H₂S 및 COS를 제거하는 것과 관련된 반응은 다음과 같이 표현될 수 있다:



[0046] 상기 식에서, M은 금속 산화물 흡수제의 활성 금속이고, MO는 금속 산화물이고, MS는 황화 금속(황화 흡수제)이다.

[0047] 일반적으로, 재생제는 본 방법에 사용된 특정 황화 흡수제로부터 황을 제거하는데 효과적인 임의의 화합물, 즉 흡수제 화합물을 재생하거나 재생기 유닛에서 흡수제 화합물의 재생을 향상시키는데 효과적인 임의의 화합물일 수 있다. 일부 구체예에서, 재생제는 플래시 기화 재생 공정 동안 흡수제 화합물의 회수를 향상시키기 위해 황화 흡수제와 접촉하여 유동되는 스트리핑(striping) 가스일 수 있다. 일부 구체예에서, 재생제는 황화 흡수제

로부터 황을 탈착시킨다. 일부 구체예에서, 재생제는 공기 또는 산소 가스(O₂) 또는 산소 화합물을 포함하고, 제 2 배출 가스 스트림의 황 화합물은 이산화황을 포함한다. 이 경우에, 다시 금속 산화물을 흡수제의 예로 들면, 재생 공정은 아래에 표시된 바와 같이 금속 황화물을 다시 금속 산화물로 전환시킨다:



[0049] 재생된 흡수제 화합물을 SO₂ 또는 다른 황 화합물로부터 분리한 후에, SO₂ 또는 다른 황 화합물을 함유하는 가스 스트림은 임의의 요망되는 목적을 위해 임의의 원하는 목적지로 보내질 수 있고, 예컨대, 추가 사용을 위해 SO₂를 회수하고/거나, 황산 또는 다른 요망되는 황 화합물을 생산하고/거나, 임의의 적합한 공정에 의해 원소 황을 생산할 수 있다.

[0050] 상기 언급된 바와 같이, 탈황 공정은 온 가스 탈황 공정이다. 일부 구체예에서, 탈황 공정은 흡수장치 유닛에서 약 400°F 또는 그 초과 온도로 실행된다. 일부 구체예에서, 탈황 공정은 흡수장치 유닛에서 약 400°F 내지 약 1100°F 범위의 온도로 실행된다. 일부 구체예에서, 탈황 공정은 흡수장치 유닛에서 대략 대기압 내지 약 1500 psia 범위의 압력에서 실행된다. 재생 공정은 전형적으로 탈황 공정보다 높은 온도에서 수행된다. 일부 구체예에서, 재생 공정은 재생기 유닛에서 약 900°F 또는 그 초과 온도로 실행된다. 일부 구체예에서, 재생 공정은 재생기 유닛에서 약 900°F 내지 약 1400°F 범위의 온도로 실행된다. 일부 구체예에서, 재생 공정은 흡수장치 유닛에서 대략 대기압 내지 약 1500 psia 범위의 압력으로 실행된다.

[0051] 흡수장치 유닛은 일반적으로 공급 gas와 흡수제 사이의 충분한 접촉 시간 및 공급 gas 내의 황 화합물 농도를 요망되는 양으로 감소시키는데 효과적인 온도 및 압력에서, 공급 gas 및 흡수제 스트림의 유동을 유지하기에 적합한 임의의 구성을 가질 수 있다. 이러한 목적을 위해, 흡수장치 유닛은 일반적으로 공급 gas용 입구, 재생된 흡수제용 입구, 및 상기 기재된 제 1 배출 가스 스트림(탈황된 가스 및 황화 흡수제)용 출구를 갖는 용기를 포함할 수 있다. 대안적으로, 용기는 고형물 분리 구역을 포함할 수 있으며, 이 경우에 용기는 탈황된 가스 스트림 및 황화 흡수제 스트림에 대한 각각의 출구를 포함할 수 있다. 일부 구체예에서, 용기는 또한 신선한 보충 흡수제, 비활성 담체 가스, 및/또는 임의의 다른 첨가 유체를 첨가하기 위한 하나 이상의 입구를 포함할 수 있다. 일부 구체예에서, 흡수장치 유닛은 수송 파이프에 의해 유체 연결되는 2개 이상의 용기를 포함할 수 있다. 다수의 용기는 다수의 흡수 단계를 구현하고/거나 상이한 기능을 구현하도록 구성될 수 있다. 예를 들어, 한 용기는 흡수제 물질을 축적 또는 보유하고/거나 흡수제-함유 가스 스트림을 형성하도록 주로 구성될 수 있는 반면, 다른 용기는 공급 gas와 흡수제의 상호 작용(또는 상호작용의 대부분)이 발생하는 유동화 구역을 형성하도록 주로 구성될 수 있다. 다른 예로서, 용기는 온도 제어, 압력 제어, 또는 고형물 분리를 위해 구성될 수 있다.

[0052] 재생기 유닛은 하나 이상의 수송 파이프 또는 다른 적절한 배관에 의해 흡수장치 유닛에 유체 연결될 수 있다. 재생기 유닛은 일반적으로 흡수장치 유닛 내 재배치를 위한 허용가능한 양의 흡수제를 재생시키는데 효과적인 온도 및 압력에서 일정 기간 동안 황화 흡수제와 재생제 사이의 접촉을 촉진시키기에 적합한 임의의 구성을 가질 수 있다. 이러한 목적을 위해, 재생기 유닛은 일반적으로 황화 흡수제용 입구, 재생제용 입구, 및 상기 기재된 제 2 배출 가스 스트림(재생된 흡수제 화합물 및 오프-가스 황 화합물)용 출구를 갖는 용기를 포함할 수 있다. 대안적으로, 용기는 고형물 분리 구역을 포함할 수 있으며, 이 경우에 용기는 재생된 흡수제 스트림 및 오프-가스 황 화합물 스트림에 대한 각각의 출구를 포함할 수 있다. 흡수장치 유닛과 유사하게, 일부 구체예에서 재생기 유닛은 다중 재생 단계 및/또는 특정 기능을 구현하기 위한 2개 이상의 용기를 포함할 수 있다.

[0053] 흡수장치 유닛에서 황화 흡수제로부터 탈황된 가스를 분리하는 공정, 및 재생기 유닛에서 생산된 황 화합물(예컨대, SO₂)로부터 재생된 흡수제 화합물을 분리하는 공정은 일반적으로 분리될 황화 흡수제 및 가스의 조성물에 효과적인 임의의 수단에 의해 구현될 수 있다. 일부 구체예에서, 분리는 흡수장치 유닛에서 생산된 제 1 배출 가스 스트림, 및 재생기 유닛에서 생산된 제 2 배출 가스 스트림을 각각의 고형물 분리기(고형물 분리 장치)로 유동시킴으로써 구현될 수 있다. 각각의 고형물 분리기는 흡수장치 유닛 및 재생기 유닛의 다운스트림에 물리적으로 위치할 수 있거나, 또는 대안적으로 흡수장치 유닛 및 재생기 유닛과 그 각각의 분리 구역에서 통합될 수 있다. 고형물 분리기의 예는 사이클론 분리기, 전기 집진기, 필터 및 중력 침강 챔버를 포함하나 이로 한정되는 것은 아니다.

[0054] 일부 구체예에서, 흡수제 화합물의 조성 및 성질, 흡수제 화합물의 제조 방법, 황 화합물의 제거에 있어서 흡수제 화합물의 사용, 흡수제 화합물의 후속 재생, 및 흡수장치 유닛 및 재생기 유닛의 구성은 다음 참조문헌 중 하나 이상에 제공된 설명에 따를 수 있다: 미국 특허 번호 8,696,792호; 미국 특허 번호 6,951,635호; 미국 특

허 번호 6,306,793호; 미국 특허 번호 5,972,835호; 미국 특허 번호 5,914,288호; 및 미국 특허 번호 5,714,431호; 각각의 전체 내용은 본원에 참조로서 포함된다.

- [0055] 산 가스 제거 방법의 구체에는 탈황에 이용되는 흡수제의 소모를 최소화하면서, 공정 가스로부터 실질적으로 모든 황 함량을 제거하는데 매우 효과적일 수 있다. 일부 구체예에서, 흡수장치 유닛으로부터 배출된(및 황-함유 흡수제로부터 분리된) 탈황된 가스는 부피 기준으로 약 25 백만분율(ppm) 이하의 황 농도를 갖는다. 일부 구체예에서, 탈황된 가스는 부피 기준으로 약 100 십억분율(ppb) 이하의 황 농도를 갖는다.
- [0056] 상기 기재된 대로, 산 가스 제거 방법은 탈황된 가스를 CO₂ 제거제와 접촉하는 CO₂ 제거 유닛으로 유동시키는 단계를 포함한다. 본원에 기재된 업스트림 온 가스 탈황 공정을 구현함으로써, CO₂를 제거하기 위한 외부 냉각 또는 준-대기 냉각 요건의 적용이 감소되거나 제거된다. 특히, CO₂ 제거 유닛으로 공급되는 탈황된 가스는 냉각 시스템을 통해 극저온 냉각될 필요가 없다. 일부 구체예에서, 탈황된 가스를 CO₂ 제거제와 접촉하여 유동시키는 것은 약 -80°F 내지 약 30°F 범위의 온도에서 수행된다. 다른 구체예에서, 탈황된 가스를 CO₂ 제거제와 접촉하여 유동시키는 것은 약 30°F 내지 약 130°F 범위의 온도에서 수행된다. 다른 구체예에서, 온 가스 CO₂ 제거 공정이 수행될 수 있다. 후자 경우의 한 비제한적인 예로서, 탈황된 가스는 약 200°F 내지 약 900°F 범위의 온도에서 CO₂ 제거제와 접촉하여 유동될 수 있다.
- [0057] 일반적으로, CO₂ 제거제는 탈황된 가스 스트림으로부터 CO₂를 포집하는데 효과적인 임의의 작용제일 수 있다. 일부 구체예에서, CO₂ 제거제는 가스 흡수 및 후속 재생에 의해 CO₂를 제거하는 용매-기반 작용제일 수 있다. 따라서, 일부 구체예에서, CO₂ 제거제는, 예컨대 RECTISOL® 공정, SELEXOL® 공정, PURISOL® 공정(Lurgi AG Corp., Frankfurt, Fed. Rep. of Germany), 및 Fluor Solvent™ 공정에 이용되는 물리적 용매이다. CO₂ 제거제에 효과적인 그러한 용매의 예는 메탄올, 폴리에틸렌의 디메틸에테르(DEPG)의 혼합물, N-메틸-2-피롤리돈(NMP), 설포란 (2,3,4,5-테트라하이드로티오펜-1,1-디옥사이드), 프로필렌 카르보네이트(C₄H₆O₃), 및 상기 중 2개 이상의 조합물을 포함하지만 이로 한정되는 것은 아니다.
- [0058] 다른 구체예에서, CO₂ 제거제는 화학적 용매, 예컨대 아민-기반 용매; 포물레이션된 아민, 예컨대 aMDEA (BASF Corp., Florham Park, New Jersey, USA), ADIP (Shell Global Solutions International B.V, The Hague, The Netherlands), 및 Amine Guard™ FS 공정 용매(UOP A Honeywell Company, Des Plaines, Illinois, USA); 및 Benfield™ 공정 용매(UOP)일 수 있다. CO₂ 제거제로서 효과적인 그러한 용매의 예는 메틸디에탄올아민(MDEA), 활성화된 MDEA(aMDEA), 모노에탄올아민(MEA), 디에탄올아민(DEA), 트리에탄올아민(TEA), 디이소프로판올아민(DIPA), 디글리콜아민(DGA), 포타슘 카르보네이트(K₂CO₃), 및 상기 중 2개 이상의 조합물을 포함하지만 이로 한정되는 것은 아니다.
- [0059] 다른 구체예에서, CO₂ 제거제는 화학적 용매에 의해 제공되는 고순도 가스 처리와 물리적 용매의 플래시 재생 및 낮은 에너지 요건을 결합시킨 하이브리드 용매일 수 있다. 따라서, 일부 구체예에서, CO₂ 제거제는 Sulfinol™ (Shell), FLEXSORB® PS 용매(ExxonMobil Chemical Company, Houston, Texas, USA), 및 UCARSOL® LE 용매(Union Carbide Corporation, Danbury, Connecticut, USA)와 같은 용매 또는 용매들의 혼합물일 수 있다. CO₂ 제거제로서 효과적인 그러한 용매의 예는 설포란(2,3,4,5-테트라하이드로티오펜-1,1-디옥사이드), 물, 및 메틸디에탄올아민(MDEA), 피페라진(C₄H₁₀N₂), 및 디이소프로판올아민(DIPA) 중 하나 이상의 혼합물을 포함하지만 이로 한정되는 것은 아니다.
- [0060] 다른 구체예에서, CO₂ 제거제는 흡수제-기반 작용제일 수 있다. 예는 알칼리 금속 산화물, 알칼리 금속 카르보네이트, 리튬 실리케이트, 아민-작용기화된 고형물 흡수제, 아민-작용기화된 실리카, 아민-작용기화된 제올라이트, 아민-작용기화된 하이드로탈사이트, 아민-작용기화된 금속-유기 프레임워크, 및 상기 중 2개 이상의 조합물을 포함하지만 이로 한정되는 것은 아니다.
- [0061] 다른 구체예에서, CO₂ 제거제는 CO₂의 용해 및 확산에 효과적인 막일 수 있다. 막 재료는, 예를 들어, 폴리머-또는 셀룰로스-기반일 수 있다.

- [0062] 일부 구체예에서, CO₂ 제거 유닛은 흡수장치 유닛으로서 구성된 용기 및 재생기 유닛으로서 구성된 또 다른 용기를 포함할 수 있다. 흡수장치 유닛은 처리될 탈황된 가스를 수용하기 위한 입구, 및 재생된 CO₂ 제거제를 함유하는 CO₂-희박 유체 스트림을 수용하기 위한 또 다른 입구, 처리 가스(CO₂ 제거 후 공정 가스)를 배출시키기 위한 출구, 및 CO₂ 제거제 및 포집된 CO₂를 함유하는 CO₂-풍부한 유체 스트림을 배출시키기 위한 또 다른 출구를 포함할 수 있다. 액체-기반 CO₂ 제거제, 또는 담체 가스로 운반되는 미립자-기반 CO₂ 제거제는 흡수장치 유닛에서 탈황된 가스와 접촉하여 유동될 수 있다. 반면, 고정층으로서 제공된 고형물-기반 CO₂ 제거제 또는 막-기반 CO₂ 제거제의 경우, 이러한 유형의 CO₂ 제거제는 탈황된 가스의 흐름에 적당히 노출되도록 흡수장치 유닛에서 적절한 수단에 의해 지지될 수 있다. 재생기 유닛은 수송 라인을 통해 흡수장치 유닛에서 생산된 CO₂-풍부한 유체 스트림을 수용하기 위한 입구, CO₂-풍부한 유체 스트림으로부터 CO₂ 배출 스트림으로서 제거된 CO₂를 배출시키기 위한 출구, 및 CO₂-희박 유체를 수송 라인을 통해 흡수장치 유닛으로 다시 돌려보내기 위한 또 다른 출구를 포함할 수 있다. CO₂ 제거제를 재생(CO₂-풍부한 유체에서 CO₂-희박 유체로 전환)하기 위한 메커니즘은 상기 방법에 사용되는 CO₂ 제거제의 유형, 및 열 또는 플래시 재생이 구현되는지 여부에 따라 달라질 수 있다. 일부 구체예에서, 재생기 유닛 내의 물이 재생제로서 이용된다. 예를 들어, 질소와 같은 비활성 가스의 사용은 때로 CO₂ 제거제의 재생을 위해 흡수된 CO₂의 스트리핑을 용이하게 하는데 사용될 수 있다.
- [0063] 일부 구체예에서, CO₂ 제거 유닛으로부터 배출된 처리 가스는 약 5 부피% 이하의 CO₂ 농도를 갖는다.
- [0064] 이 방법은 CO₂ 배출 스트림으로부터 CO₂를 회수하기 위한 임의의 적절한 기술에 의해 재생기 유닛으로부터의 CO₂ 배출 스트림을 처리하는 것을 추가로 포함할 수 있다. 회수된 CO₂는 그 이후에 최종 생성물과 같은 어떠한 목적으로 사용되거나 화학 합성 또는 원유 회수 증진법 또는 지질 격리에 사용될 수 있다.
- [0065] 업스트림 탈황 공정은 공정 가스로부터 실질적으로 모든 황 종을 제거하거나 공정 가스에 요구되는 임의의 농도 수준까지 낮추기에 효과적이기 때문에, CO₂ 제거 유닛이 또한 황 종을 제거하는데 효과적인 필요는 없음이 주목될 것이다. 따라서, 여기에 기재된 산 가스 제거 방법은 황 제거와 관계없이 CO₂ 제거 공정을 CO₂ 제거를 위해 최적화하는 것이 가능하다. 일부 구체예에서, CO₂ 제거 유닛 또는 공정은 황을 능동적으로 제거하지 않거나, 상당한 양의 황을 제거하지 않으며 CO₂를 제거하는데 효과적인 것으로 특징지어질 수 있다. 일부 다른 구체예에서, CO₂ 제거 유닛 또는 공정은 탈황된 공정 가스 내의 임의의 잔류 황을 추가로 감소시킴으로써 업스트림 탈황 공정을 보완할 수 있다. 따라서, 결합된 통합 공정은 어느 한 공정 단계만으로 달성할 수 있는 것보다 최종 정화된 공정 가스 중 더 낮은 잔류 황 함량을 달성할 수 있다. 황 제거 및 CO₂ 제거 공정 단계의 분리 및 후속 통합을 통해 AGR 공정은 공정 가스를 화학물질 또는 연료로 전환하기 위한 황 수준 요건을 충족시킬 수 있었고, 이는 황 제거 및 CO₂ 제거를 결합한 단일 AGR 공정으로 불가능했었다. 모든 구체예에서, 최적화된 황 및 CO₂ 제거의 목표는 후속 정화 처리 요건의 수 또는 복잡성을 제거하거나 실질적으로 감소시키는 처리된 가스 및 부산물 스트림(황 화합물 및 CO₂)의 생산일 것이다.
- [0066] 일부 구체예에서, 여기에 기재된 방법은 공정 가스를 물-가스 전환(WGS) 반응의 하나 이상의 단계로 처리하는 것을 추가로 포함한다. WGS는 중간 정도의 발열성 가역 반응이며 다음과 같이 표현된다:
- [0067]
$$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2, \quad \Delta H_{298}^0 = -41.09 \text{ 킬로줄/몰 (kJ/mol)},$$
- [0068] 상기 식에서 ΔH_{298}^0 은 298 켈빈(K)에서의 반응 엔탈피이다.
- [0069] 이 반응의 평형은 상당한 온도 의존성을 나타내며 평형 상수는 온도의 증가에 따라 감소한다. 반응은 저온에서 열역학적으로 유리하며 고온에서 동력학적으로 유리하다. 따라서, 저온에서 더 높은 일산화탄소 전환이 관찰된다. 반응의 열역학과 동력학을 모두 이용하기 위해, 산업 규모의 WGS는 통상적으로 반응기 중간에 냉각되는 다수의 단열 단계로 수행된다. 반응물에서 생성물로의 부피 변화가 없으므로, 반응은 압력의 영향을 받지 않는다.
- [0070] 물 가스 전환 공정은 스팀을 사용하여 CO를 CO₂로 전환하고 공정에서 H₂를 생산한다. 스팀은 반응물인 것 외에,

또한 물 가스 전환의 평형을 보다 높은 H₂를 향해 이동시키고, 억제하지 않은 채로 두면 촉매를 비활성화시킬 수 있었던 발열성 물 가스 전환 반응으로부터 온도 상승을 제어하는 역할을 한다. 스팀은 또한 역시 촉매를 비활성화시키는 촉매 표면의 코킹을 방지하는데 요구된다. 대부분의 촉매 공급업체는 촉매 비활성화를 방지하기 위해 2.0 이상의 스팀 대 건조 가스 비율을 요구한다.

[0071] 일반적으로, WGS는 탈황 공정의 업스트림 또는 다운스트림에서 실행될 수 있다. 전술한 바와 같이, 본원에 기재된 방법은 황 제거 공정 및 CO₂ 제거 공정을 분리함으로써 탈황 공정의 다운스트림에서, 예를 들어 황 제거 공정과 CO₂ 제거 공정 사이에서 스위트 전환 반응을 수행하는 것을 용이하게 한다. 따라서, 일부 구체예에서 탈황 유닛과 CO₂ 제거 유닛 사이에 적절한 전환 촉매(공지된 황-내성 전환 촉매에 비해 저렴할 수 있음)를 포함하는 WGS 유닛 및 스팀용 투입구가 배치될 수 있다. 이 경우, 탈황된 가스는 전환 촉매의 존재 하에 스팀과 접촉하여 유동되어, CO₂ 및 H₂를 생산하고, 이어서 CO₂ 제거 공정을 거친다. 이러한 구성은, 예를 들어, 여기에 기재된 방법으로부터 생성된 처리 가스가 요망되는 수준의 H₂ 풍부도 또는 요망되는 H₂/CO 비를 갖는 것이 바람직할 때 유용할 수 있다. 예를 들어, WGS 유닛으로부터 배출된 공정 가스에서 증가된 수준의 CO₂는 다운스트림 CO₂ 제거 유닛에 의해 적절히 제거될 수 있다.

[0072] 도 1은 일부 구체예에 따라 본원에 기재된 산 가스 제거 방법이 구현 될 수 있는 가스 처리 시스템(100)의 예에 대한 개략도이다. 일반적으로, 가스 처리 시스템(100)은, 특히 가스 스트림으로부터 산 가스 화합물(및 임의로 다른 오염물 또는 불순물)을 제거하기 위해 가스 스트림을 정화 또는 처리하도록 구성된 임의의 시스템을 나타낼 수 있다. 따라서, 가스 처리 시스템(100)은 넓은 범위의 상이한 용도에서 유용성을 가질 수 있다. 일부 구체예에서, 가스 처리 시스템(100)은 통합 가스화 복합 사이클(IGCC) 시스템이거나 그 일부일 수 있다. 일반적으로, 가스 처리 시스템(100)은 특정 기능이 그 특정 유닛(흡수/흡착, 재생, 반응, 고형물 분리 등)에서 유동하거나 이에 함유된 공정 가스 스트림상에서 수행되는 복수의 유닛을 포함한다. 도 1에서(및 본 설명에 포함된 다른 개략도에서), 유닛과 다른 구성요소 사이의 다양한 라인은 가스 처리 시스템(100)의 한 지점에서 다른 지점으로 다양한 가스 스트림을 전달하는데 이용되는 유체 배관을 개략적으로 나타내고, 화살표는 라인을 통한 유체 흐름의 일반적인 방향을 나타낸다. 따라서, 유체 라인은 유체 흐름 또는 유체의 스트림을 확립, 제어 및 조작하기 위해 이용되는 다양한 유형의 유체 도관 및 다른 유형의 유체 구성요소(예컨대, 펌프, 밸브, 유체 설비, 유체 커플 링, 혼합기, 유체 스트림 합류, 히터, 쿨러, 압력 조절기 등), 뿐만 아니라 측정 기계(예컨대, 온도 센서, 압력 센서 등)를 나타낼 수 있다. 유체 배관은 당업자에 의해 인식되는 바와 같이 다양한 방식으로 배열되고 구성될 수 있다.

[0073] 가스 처리 시스템(100)은 공급 가스원(104), 탈황 시스템(또는 유닛)(108) 및 CO₂ 제거 시스템(또는 유닛)(140)을 포함할 수 있다. 다양한 다른 구체예에서, 가스 처리 시스템(100)은 다음 중 하나 이상을 추가로 포함할 수 있다: 황 회수 시스템(또는 유닛)(112), 물-가스 전환(WGS) 시스템(또는 유닛)(120), CO₂ 회수 시스템(또는 유닛)(144), 및 오염물 제거 시스템(또는 유닛)(148). 가스 처리 시스템(100)은, 예를 들어, 발전 시스템(발전소)(152) 및/또는 화학적 또는 연료 합성 시스템(156)과 같은 가스 처리 시스템(100)에 의해 생산된 청정 공정 가스를 소비하는 하나 이상의 추가 시스템을 더 포함할 수 있다. 일반적으로, 탈황 시스템(108), 황 회수 시스템(112), WGS 시스템(120), CO₂ 제거 시스템(140), CO₂ 회수 시스템(144), 및 오염물 제거 시스템(348)은 공정 가스로부터 황 화합물을 제거하고, 임의로 공정 가스 중의 CO를 CO₂ 및 H₂로 전환시키고, 공정 가스로부터 CO₂를 제거하고, 임의로 CO₂를 회수하고, 및 임의로 공정 가스로부터 하나 이상의 다른 유형의 오염물을 각각 제거하는데 각각 적합한, 현재 알려진 또는 나중에 개발된, 임의의 구성을 가질 수 있다. 탈황 시스템(108) 및 CO₂ 제거 시스템(140)은 상술한 바와 같이 구성되고 작동될 수 있으며, 추가의 구체예 및 실시예로서 이하에서 추가로 설명된다. 오염물 제거 시스템(148)은, 예를 들어, 질소 화합물, 금속 카르보닐, 탄화수소, 암모니아, 클로라이드, 시안화 수소, 미량 금속 및 준금속, 미립자 물질(PM) 등과 같은 하나 이상의 유형의 오염물을 제거하도록 구성된 하나 이상의 상이한 시스템을 개략적으로 나타낼 수 있다. 발전 시스템(152)은 당업자에 의해 인식되는 바와 같은 하나 이상의 가스 터빈 및 관련 전력 발생기, 보일러, 증기 터빈 및 관련 전력 발생기 등을 포함할 수 있다.

[0074] 예시된 구체예에서, 및 상술한 바와 같이, 탈황 시스템(108) 및 CO₂ 제거 시스템(140)은 탈황 및 CO₂ 제거를 위한 별도의 유닛을 이용하는 통합된, 그러나 별개의 시스템이며, CO₂ 제거 공정은 탈황 공정의 다운스트림에서 수

행된다. 이러한 구체예에서, 탈황 시스템(108)은 (CO₂와 같은 다른 화합물과는 대조적으로) 공정 가스로부터 황 화합물을 주로 또는 배타적으로 제거하도록 구성될 수 있고, CO₂ 제거 시스템(140)은 (황 화합물과 같은 다른 화합물과는 대조적으로) 공정 가스로부터 CO₂를 주로 또는 배타적으로 제거하도록 구성될 수 있다.

[0075] 작동시, 공급 가스 스트림(116)은 공급 가스원(104)으로부터 탈황 시스템(108)으로 보내지고, 여기서 실질적으로 모든 황 화합물이 제거되어 탈황된 배출 가스 스트림을 생성할 수 있으며, 일부 구체예에서는, 이후 CO₂ 제거 시스템(140), 또는 예시된 대로 존재할 경우, WGS 시스템(120)에 제공될 수 있다. 그 후 황 화합물을 함유하는 오프-가스 또는 테일 가스는 원소 황을 회수하고/거나 상기 기재된 대로 황 화합물을 회수 또는 합성하기 위해 황 회수 시스템(112)에 의해 처리될 수 있다. WGS 시스템(120)이 존재하는 일부 구체예에서, 가스 처리 시스템(100)은 요망에 따라 WGS 시스템(120)을 완전히 또는 부분적으로 우회하도록 구성될 수 있다(구체적으로 도시되지 않음). WGS 시스템(120)은 요망되는 CO₂/H₂ 비를 함유하는 전환된 가스 스트림을 생산한다. 공급 가스원(104) 또는 발전 시스템(152)이 WGS 시스템(120)에 대해 충분히 편재된 일부 구체예에서, 스팀은 공급 가스원(104)(예컨대, 석탄 가스화 장치에 의해 생산된 열로 생성된 스팀)으로부터 스팀 라인(162)을 통해 또는 발전 시스템(152)으로부터 스팀 라인(도시되지 않음)을 통해 WGS 시스템(120)에 공급될 수 있다. 물은 발전 시스템(152)으로부터 보일러 급수 라인(166)과 같은 적합한 공급원으로부터 WGS 시스템(120)에 공급될 수 있다. WGS 시스템(120)으로부터 배출된 전환된 가스 스트림은 이후 CO₂ 제거 시스템(140)으로 보내지고, 여기서 실질적으로 모든 CO₂가 포집 및 제거되어, 가스 처리 시스템(100)에 투입된 공급 가스의 조성에 따라 CO 및 H₂ 등으로 주로 구성될 수 있는 청정(처리된) 공정 가스(178)를 생산할 수 있다. 이어서 CO₂는 CO₂ 회수 시스템(144)에 의해 회수되어 이후의 사용 또는 처리를 위한 CO₂를 제공할 수 있다. 일부 구체예에서, 공정 가스는 CO₂ 제거 시스템(140)으로부터 오염물 제거 시스템(148)으로 보내져 황 화합물 및 CO₂ 이외에 오염물이 실질적으로 없는 청정(처리된) 공정 가스(178)를 생산한다. 그 다음, 청정 공정 가스(178)는 동력을 생성하기 위한 발전 시스템(352) 및/또는 화학물질 또는 연료를 합성하기 위한 화학물질 또는 연료 합성 시스템(156)에 의해 공급원 가스로서 이용될 수 있다.

[0076] 도 1에 예시된 가스 처리 시스템(100)의 특정 구체예는 스위트 가스 전환 공정을 구현하도록 구성된다. 그러나, 본 설명으로부터, 가스 처리 시스템(100)은 사워 가스 전환 공정을 구현하도록 재구성될 수 있음이 용이하게 이해될 것이다.

[0077] 도 2는 일부 구체예에 따른 탈황 시스템(또는 유닛)의 예에 대한 개략도이다.

[0078] 도 3은 일부 구체예에 따른 CO₂ 제거 시스템(또는 유닛)의 예에 대한 개략도이다.

[0079] 하기 실시예에서, 공정 유동 모델은 ASPEN PLUS® 소프트웨어(Aspen Technology, Inc., Burlington, Massachusetts, USA)를 사용하여 개발되었고, 자세한 기술-경제 분석에 활용하여 독립형 AGR 및 본원에 기재된 통합 WDP 및 CO₂ 포집 기술에 대한 주요 기술의 자본 및 운영 비용을 비교하였다. 이러한 연구는 일관된 설계 기반을 활용하여 비용의 직접 비교를 가능하게 하였다.

[0080] 실시예 1

[0081] 본 실시예는 메탄을 합성을 위한 처리 및 산 가스 제거를 설명한다. 황 및 CO₂ 포집을 위한 RECTISOL® 용매는 본원에 기재된 통합 WDP 및 CO₂ 포집과의 비교를 위한 기본 사례로서 본원에서 이용된다. 신가스는 스팀과 반응하여 가스를 전환시켜 H₂/CO 비율을 2로 만든다(메탄을 합성에 필요함). 황 제거는 RECTISOL® 기본 사례의 경우 물 가스 전환의 다운스트림에서 수행되지만, WDP 통합 사례의 경우 물 가스 전환의 업스트림 또는 다운스트림에서 수행될 수 있다.

[0082] 고형물-공급 가스화 장치로부터의 신가스는 Powder River Basin(PRB) 석탄을 사용하여 본원에서 이용된다. 이 석탄은 0.73 중량%의 총 황을 함유한다. 본 실시예에서 사용된 가스의 총 부피는 두 개의 큰 상업-규모 가스화 장치의 사용에 해당한다. 이 경우 신가스 조성은 에너지 연구 부서(DOE-NETL, Cost and Performance Baseline for Fossil Energy Plants, Volume 3a: Low Rank Coal to Electricity: IGCC Cases 2011 May 2011 Contract No.: DOE/NETL-2010/1399)에서 가져왔고 하기 표 1에 제공된다.

[0083] 표 1 - 실시예 1에 사용된 입구 신가스 조성

온도, °F	500
압력, psia	605
몰 유속, lbmol/hr	77,885
V-L 물 분획	
H ₂	0.1456
CO	0.2832
CO ₂	0.0257
H ₂ S	0.0015
COS	0.0001
H ₂ O	0.4854
HCl	0.0000
비활성물질	0.0585
총	1.0000

[0084]

[0085] (a) WDP + CO₂ 포집을 위해 변형된 RECTISOL® 공정

[0086]

도 4는 S 및 CO₂의 제거에 사용되는 통상적인 RECTISOL® 공정의 예에 대한 개략도이다. 특히, 도 4는 CO₂가 생성물로서 회수되고 H₂S 풍부화된 스트림이 황을 회수하기 위해 Claus 유닛으로 보내지는 선택적 RECTISOL® 공정의 필수 구성요소를 보여준다. Claus 유닛으로부터의 CO₂는 CO₂ 포집을 향상시키기 위해 흡수장치로 다시 재순환된다. 열 통합 및 일부 공정 루프는 간결하게 하기 위해 도시된 것이 아니다. 도시된 대로, RECTISOL® 설계에는 5개의 주요 섹션이 존재한다: 1) 흡수장치 섹션, 2) CO₂ 회수 섹션, 3) H₂S 풍부화 섹션, 4) 물 제거 섹션 및 5) 메탄올 회수 섹션 또는 가스 처리 섹션.

[0087]

원료 신가스는 RECTISOL® 배터리 한계에 도달하기 전에 대략 주위 온도로 냉각되어야 한다. 메탄올은 냉각 처리된 신가스, CO₂ 생성물 가스 및 테일 가스와 열을 교환함으로써 가스가 냉각됨에 따라 어떠한 물도 얼지 않도록 주입된다. 흡수장치 섹션에서, 원료 신가스를 냉각된 메탄올로 세척하여 CO₂, H₂S, NH₃ 및 기타 오염물을 요망되는 수준으로 감소시킨다. 그 후, 풍부한 용매를 미리-플래싱하여 부분적으로 냉각된 메탄올에 동시에 용해된 H₂ 및 CO를 회수한다. 미리-플래싱된 메탄올은 더 많은 양의 CO₂를 회수하기 위해 추가로 플래싱된다. 마지막 소량의 CO₂는 질소를 사용하여 스트리핑된다. 이어서 플래싱된 메탄올은 H₂S 풍부화 섹션으로 보내지고, 여기서 H₂S 풍부화와 함께 용매의 고온 재생이 달성된다. CO₂ 생성물 및 테일 가스 스트림 내의 메탄올은 메탄올 회수 섹션에서 가스 스트림을 탈염수로 세척함으로써 회수된다. 입구 및 출구에서의 가스 처리로부터의 물-메탄올 혼합물은 단순 증류에 의해 물 제거 섹션으로부터 분리된다.

[0088]

이 연구를 위한 독립형 RECTISOL® 공정으로부터의 공급은 H₂ 대 CO 비율 2:1로 만드는 사워 전환 반응기에서 이루어진다. 입구 원료 신가스, 처리된 신가스, CO₂ 생성물, 테일 가스 및 H₂S 풍부화 가스의 온도, 압력, 및 조성은 ASPEN PLUS® 공정 모델을 사용하여 추정되며 하기 표 2에 제공된다.

[0089] 표 2

물 분획	원료 신가스	처리된 신가스	CO ₂ 생성물	테일 가스	H ₂ S 풍부화 가스
H ₂	0.437	0.589	0.002	0.000	1.22E-06
CO	0.218	0.293	0.005	0.001	1.73E-07
CO ₂	0.274	0.029	0.951	0.257	0.713
CH ₄	0	0	0	0	0
H ₂ S	2.64E-03	0	4.74E-06	2.28E-04	0.253
COS	1.79E-04	0	2.49E-08	2.92E-06	1.73E-02
NH ₃	3.74E-05	0	0	0	2.90E-03
N ₂ +Ar	0.067	0.090	0.030	0.727	1.88E-03
H ₂ O	0.002	0.000	0.012	0.016	4.31E-08
CH ₃ OH	0	9.93E-05	8.47E-05	1.71E-06	0.011
총 유속, lbmol/hr	43547	32254	11280	1083	458
온도, °F	86	70	48	54	68
압력, psia	561	550	15	15	16

[0090]

[0091]

CO₂ 및 H₂S의 선택적 제거와 함께, 동시에 1) H₂S-풍부한 스트림을 풍부하게 하고, 2) 테일 가스 및 CO₂ 생성물 중의 H₂S 스펙을 유지하고, 3) CO₂ 포집 퍼센트를 90% 가까이 유지하는 것은 공정 설계를 매우 복잡하게 만든다. H₂S-풍부한 스트림은 통상적인 Claus 공정에서 황 회수를 위해서 25 몰% 초과 H₂S를 지녀야 한다. 테일 가스 뿐만 아니라 CO₂ 생성물의 H₂S는 5 ppm을 초과해서는 안된다. 처리된 신가스에서 허용될 수 있는 H₂S는 최종 용도에 따라 ppm 내지 수 ppb까지 다양할 수 있다.

[0092]

설계의 복잡성을 제외하고, RECTISOL® 공정은 극도로 자본 집약적이며 극저온 작업 조건으로 인해 많은 운영 비용이 소요된다. 자본 비용 기여의 상당 부분은 대형이어야 하는 열 교환기에서 비롯된다. 원료 신가스는 흡수 장치로 들어가기 전에 주위 조건으로부터 -20°F 이하로 냉각되므로 매우 큰 열 교환 영역을 필요로 한다. 재생된 고온 메탄올을 흡수장치로 다시 재순환시키기 전에 -40°F 이하로 냉각시키려면 심지어 큰 열 교환 영역이 요구된다.

[0093]

RECTISOL® 시설 및 냉각 시설은 총 전기 소비량에 거의 동등하게 기여한다. RECTISOL® 시설의 가장 큰 전력 소비자는 1) 냉각된 재생 메탄올 펌프, 2) H₂ 및 CO 재순환 컴프레서, 3) Claus 유닛으로부터의 CO₂ 재순환 컴프레서이다. 냉각 시설에서, 컴프레서만이 전체 전력 소비에 기여한다.

[0094]

비교해 보면, CO₂ 및 H₂S 섹션을 분리하면 설계가 크게 단순해지며 다음 실시예에서 예시된 대로, 자본 및 운영 비용이 크게 감소하는데, 이는 본 발명에 따른 WDP 및 CO₂ 포집 기술의 통합으로부터 얻는 이점을 예시한다.

[0095]

도 5는 일부 구체예에 따라 CO₂ 스크리빙을 위해 구성된 분리형 RECTISOL® 공정과 통합된 WDP의 예에 대한 개략도이다. WDP는 원료 신가스에서 99%의 황을 제거하고 RECTISOL® 시설은 CO₂ 및 기타 미량 성분을 제거하도록 설계된다. 도 4에 도시된 바와 같이 통상적인 RECTISOL® 설계에서 H₂S 제거 및 회수와 관련된 모든 공정 제약조건이 사라지며, 이는 매우 단순화된 설계를 초래한다. 그 결과 도 5에 도시된 바와 같은 분리형 RECTISOL®

구성은 도 4에 도시된 통상적인 RECTISOL® 구성과 비교하여 매우 적은 공정 구성요소를 갖는다.

[0096] 도 5에 도시된 대로, 이 구체예는 원료 신가스가 냉각되고 냉각된 메탄올로 처리되는 흡수장치 섹션을 포함한다. 풍부한 용매는 미리-플래싱되어 H₂ 및 CO 생성물을 회수한다. 이어서, 용매를 대기압으로 플래싱하였다. 플래시 재생된 메탄올은 3개의 서브 스트림으로 나뉜다. 제 1 서브 스트림은 흡수장치로 다시 재순환된다. 제 2 서브 스트림은 질소를 사용하여 스트리핑된 다음 흡수장치로 재순환된다. 제 3 서브 스트림은 고온 재생을 거쳐 흡수장치로 되돌아간다.

[0097] (b) WDP + CO₂ 제거를 위해 변형된 SELEXOL® 공정

[0098] SELEXOL® 공정에서 H₂S와 CO₂의 선택적 제거에서의 주요 복잡성은 COS의 존재 때문이다. 공급 스트림 중의 COS는 물리적 용매 흡수 시스템이 사용될 때 탈황에 어려움을 제기한다. SELEXOL® 용매는 CO₂의 용해도보다 훨씬 큰 H₂S의 용해도를 갖고, COS의 용해도는 H₂S와 CO₂의 용해도 사이에 있다. SELEXOL® 용매에서의 H₂S 및 COS의 상대 용해도(CO₂ 대비)는 다음과 같습니다:

[0099] 표 3

	DEPG, 25°C
CO ₂	1.00
COS	2.30
H ₂ S	8.82

[0100]

[0101] COS가 없을 때, 탈황 용매의 유속은 본질적으로 완전한 H₂S 제거를 위해 설정되고 단지 적은 분획의 CO₂만이 공동-흡수된다. COS가 존재할 때, 완전한 흡수 및 탈황을 얻기 위해서는 실질적으로 더 높은 유속이 필요하며, 결과적으로 흡수되는 CO₂의 양을 증가시켜, 장비 비용 및 효율 요건을 증가시킨다. CO₂의 공동-흡수는 또한 더 높은 용매 유속에 의해 증가한다.

[0102] SELEXOL® 용매에서 H₂S 및 COS의 용해도 차이를 다루는 또 다른 접근법은 SELEXOL® 공정의 업스트림에서 COS를 H₂S로 전환하기 위해 COS 가수분해를 수행하는 것이다. 그러나, 이 접근법은 추가 장비와 추가 처리 단계를 필요로 하므로, SELEXOL® 공정의 전체 비용이 올라간다.

[0103] 도 6은 S 및 CO₂의 제거에 사용되는 독립형 SELEXOL® 공정의 예에 대한 개략도이다. 공급 가스는 황 흡수장치 컬럼으로 보내지며, CO₂ 흡수 컬럼으로부터의 CO₂-풍부한 SELEXOL® 용매의 슬립-스트림(slip-stream)을 이용하여 H₂S 및 COS를 흡수한다. 본질적으로 H₂S 및 COS가 없는 신가스는 CO₂ 흡수장치 컬럼으로 이동한다. CO₂ 흡수장치로부터의 CO₂-풍부한 용액은 일련의 플래시 컬럼에서 플래싱(flashed off)된다. 도 6은 하나의 플래시 컬럼만을 보여주고 있지만, 전형적으로 상이한 압력에서 CO₂를 회수하기 위해 2 내지 3개의 플래시가 사용된다. 제 1 고압 플래시로부터의 가스는 H₂ 및 CO를 회수하기 위해 재순환되어 첫 번째 플래시에서 제거된다.

[0104] 황 흡수장치 컬럼으로부터의 H₂S-풍부한 용액은 Claus 공정을 위해 H₂S를 농축하고 CO₂를 제거하기 위해 추가로 처리될 필요가 있다. 이는 H₂S 농축기 컬럼에서 수행된 다음, 스트리퍼 컬럼에서 열 재생된다. H₂S 농축기로부터의 CO₂ 스트림은 소량의 H₂S를 함유하고, 이는 H₂S 흡수장치 컬럼으로 재순환된다.

[0105] 비교하면, 도 7은 일부 구체예에 따라, 업스트림 WDP와 통합되도록 구성된, CO₂ 스크리빙을 위해 구성된 분리형 SELEXOL® 공정의 예에 대한 개략도이다. 도 7은 황이 업스트림에서 포집되고 CO₂만이 본원에 기재된 바와 같이 변형된 SELEXOL® 공정에 의해 제거될 때 CO₂ 포집이 크게 단순화되는 것을 예시한다.

[0106] (c) WDP + 활성화된 MDEA.

[0107] 활성화된 MDEA가 또한 CO₂ 포집에 사용될 수 있다. 활성화된 MDEA는 MDEA를 용매에서의 CO₂ 흡수를 향상시키기 위해 일부 화학물질(예: 피페라진)로 활성화된 수용액으로서 이용한다. 활성화된 MDEA는 WDP에 의해 황 종이 제거된 후 CO₂ 포집에 사용될 수 있다.

[0108] 상이한 사례의 결과는 표 4에서 표로 나타낸다.

[0109] 표 4 -- 기본 사례(이중-단계 RECTISOL®)에 비해 WDP 및 AGR 기술의 통합에 의한 예상 절감액을 보여주는 실시예 1에 대한 기술-경제 분석으로부터의 결과.

	S 및 CO ₂ 제거를 위한 RECTISOL®	WDP + RECTISOL®	WDP + SELEXOL®	WDP + 활성화된 MDEA
자본 비용 ¹ , 2011 \$(Million)	1	31% 감소	35% 감소	35% 감소
연간 운영 비용 ² , 2011 \$(Million)		58% 긍정적 현금 흐름	9% 긍정적 현금 흐름	22% 긍정적 현금 흐름

[0110]

[0111] 1 초기 충전 비용 포함

[0112] 2 운영 비용은 물 가스 전환에서의 스팀 생성 및 전기, 냉각수 및 소모품에서 소비되는 것보다 높은 현금 흐름을 발생시키는 저온 가스 냉각으로 인한 순 현금 흐름이다.

[0113] 세 가지 사례 모두에서 신가스로부터 H₂S 및 CO₂ 제거를 분리함으로써 자본 및 운영 비용에서의 실질적인 감소가 달성됨을 알 수 있다.

[0114] 이 연구에서 또한 SNG에 요구되는 보다 높은 H₂:CO 비(3:1) 및 H₂ 적용을 위해 실질적으로 더 높은 H₂:CO 비(3:1)의 경우 H₂S 풍부화는 통상적인 RECTISOL® 공정에서 매우 어려워지는 것으로 나타났다. 황 및 CO₂ 제거를 분리하면 이러한 병목 현상이 제거되고 냉각된 메탄올-기반 CO₂ 단독 세척의 이용이 허용된다.

[0115] 실시예 2

[0116] 본 실시예는 H₂ 생산을 위한 신가스의 처리 및 산 가스 정화를 예시한다. 본 실시예를 위한 신가스 조성은 PRB 석탄(사례 S1B)을 사용한 부분 켄칭을 갖는 고형물-공급 가스화 장치에 대한 에너지 연구 부서에서 가져왔고, 하기 표 5에 제공된다. 황 및 CO₂ 제거를 위한 이중 단계(최신 기술) SELEXOL® 공정은 DOE 실례에서 사용되고 처리된 신가스는 H₂ 생산에 적합하다. 처리된 신가스는 압력 스윙 흡착(PSA) 단계를 사용하여 정제될 수 있다. 또한 동일한 연구에서 SELEXOL® 공정을 사용한 산 가스 정화에 대한 운영 비용 및 자본 비용(노출된 비용)을 보고한다(S 및 CO₂ 둘 모두). 이 숫자는 본원에서 "WDP + CO₂에 대해 활성화된 MDEA" 사례에 대한 비교를 위해 사용된다. WDP + 활성화된 MDEA는 기본 사례에 대한 Claus 공정과 대조적으로 직접적인 황 회수 공정(DSRP)을 이용한다. DSRP가 또한 모델링되고 경제 분석에 포함되었다. PSA 단계가 둘 모두의 공정에 공통이므로, 본원에서는 모델링되지 않는다. 일관성을 위해, 모든 비용은 2011\$로 감소된다.

[0117] 표 5 - 실시예 2에 사용된 입구 신가스 조성

온도, °F	450
압력, psia	570
물 유속, lbmol/hr	66,477
V-L 물 분획	
H ₂	0.1508
CO	0.3470
CO ₂	0.0183
H ₂ S	0.0017
COS	0.0003
H ₂ O	0.4386
HCl	0.0000
비활성물질	0.0433
총	1.0000

[0118]

[0119] (a) 황 및 CO₂ 제거를 위한 통상적인 SELEXOL® 공정, (b) 황 제거를 위한 WDP 및 CO₂ 제거를 위한 활성화된 MDEA를 설명하기 위한 두 상이한 사례가 고려된다.

[0120] ASPEN PLUS® 공정 모델은 WDP, 물 가스 전환, 및 황 회수 공정을 위해 개발되었다. 활성화된 MDEA는 PROMAX® 모델링 소프트웨어(Bryan Research & Engineering, Inc., Bryan, Texas, USA)를 사용하여 모델링되었다. WDP는 스위트 가스 전환 및 사워 가스 전환 사이의 선택을 허용한다. 이는 전체 자본 비용을 감소시키기 위해 물 가스 전환과 WDP 및 CO₂ 제거의 통합을 허용하며, 이는 S 및 CO₂ 제거의 분리로만 가능하다. 따라서, 물 가스 전환 및 저온 가스 냉각이 또한 모델링되었고 비용 비교에 포함되었다. S 및 CO₂ 포집을 위한 SELEXOL® 공정은 H₂S를 생산하고 S 회복을 위해 Claus 공정을 이용한다. WDP 공정은 SO₂를 생산하고 직접적인 황 회수 공정(DSRP)을 이용한다. DSRP도 모델링되어 비용 비교에 포함되었다. ASPEN PLUS® 경제 분석기를 사용하여 장비 크기를 결정하고 장비 및 설치 비용을 결정하는데 열 및 질량 균형을 이용하였다. 자본 비용은 초기 충전 비용(촉매, 흡수제, SELEXOL®/MDEA 용매)을 설명한다. 두 사례의 경제적 분석은 기본 사례와 비교할 때 WDP + 활성화된 MDEA의 경우 자본 비용(설치 장비 비용)에서의 35% 감소를 보여준다. 전기 소비량은 두 사례에서 유사하였다. 그러나, 스위트 가스 전환으로 인해, WDP + 활성화된 MDEA 사례에서 고압 스팀의 순 소비량이 369,000 lb/hr인데 반해 순 생산량은 18,000 lbs/hr이었다.

[0121] 기술-경제 분석은 본 발명에 따라 WDP 공정을 다운스트림 CO₂ 포집 공정과 통합시킨 경제적 이점을 명확하게 보여준다.

[0122] 상기 실시예는 단지 예시를 위한 것이며 본 발명을 실시예에 사용된 CO₂ 포집 공정으로 제한하지 않는다. WDP와 다른 CO₂ 포집 공정의 통합으로 비슷한 절감 효과가 기대된다.

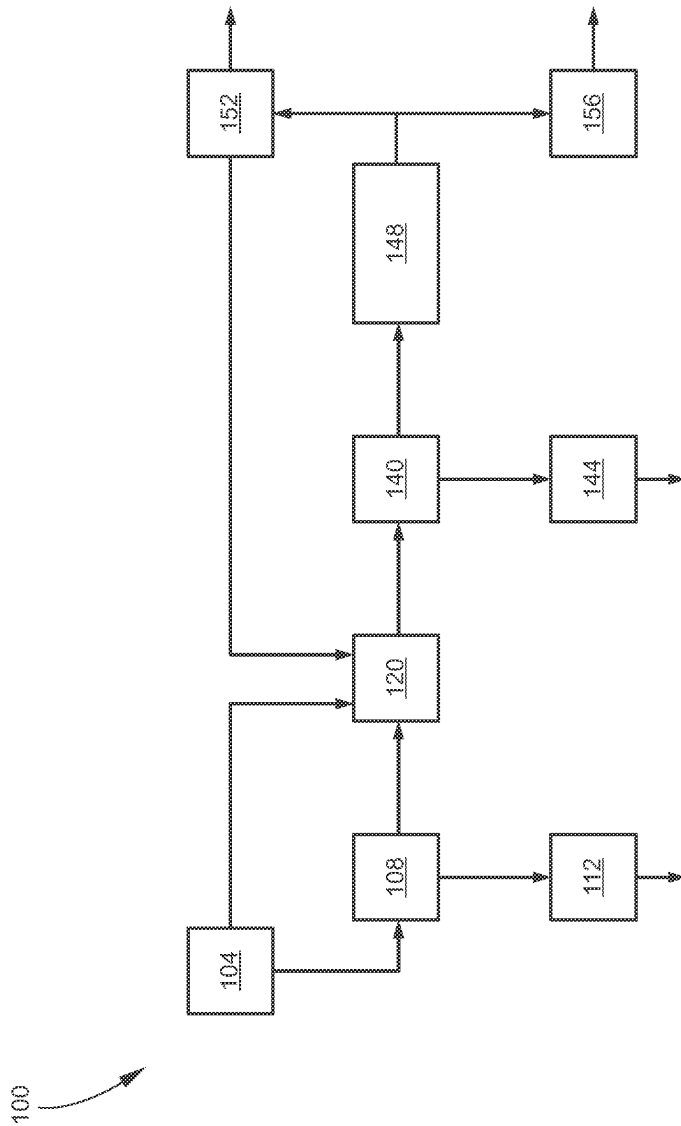
[0123] 일반적으로 "연통하다" 및 "...와 연통하는"과 같은 용어(예를 들어, 제 1 구성요소는 제 2 구성요소와 "연통한다" 또는 "연통 관계에 있다")는 둘 이상의 구성요소 및 엘리먼트 간의 구조적, 기능적, 기계적, 전기적, 신호, 광학적, 자기적, 전자기적, 이온적 또는 유체적 관계를 나타내기 위해 본원에서 이용된다. 이와 같이, 한 구성요소가 제 2 구성요소와 연통한다고 언급된 사실은 추가 구성요소가 제 1 및 제 2 구성요소 사이에 존재할 수

있고/거나 작동가능하게 관련되거나 결합될 수 있는 가능성을 배제하려는 것이 아니다.

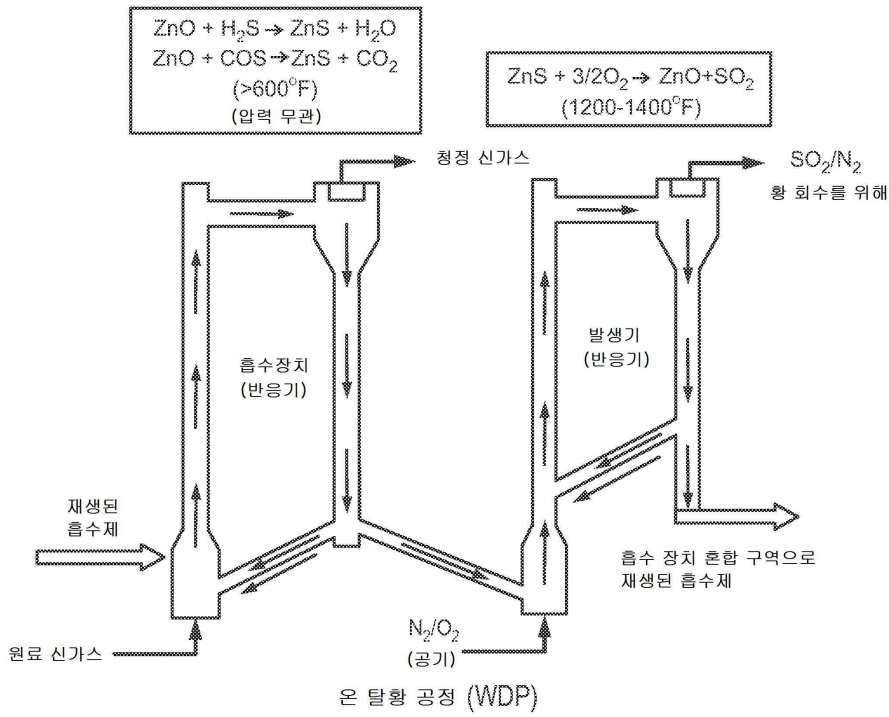
[0124] 본 발명의 다양한 양태 또는 세부사항은 본 발명의 범위를 벗어나지 않고 변경될 수 있음이 이해될 것이다. 또한, 기술한 설명은 단지 예시를 목적으로 하며, 청구범위에 의해 정의된 본 발명을 제한하려는 것이 아니다.

도면

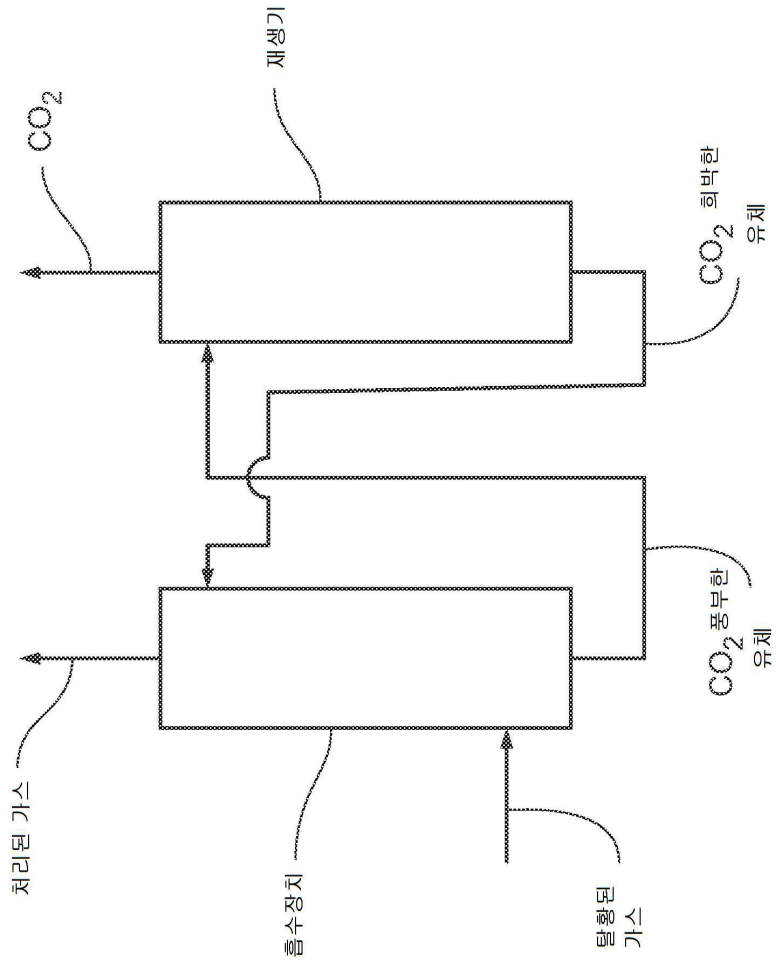
도면1



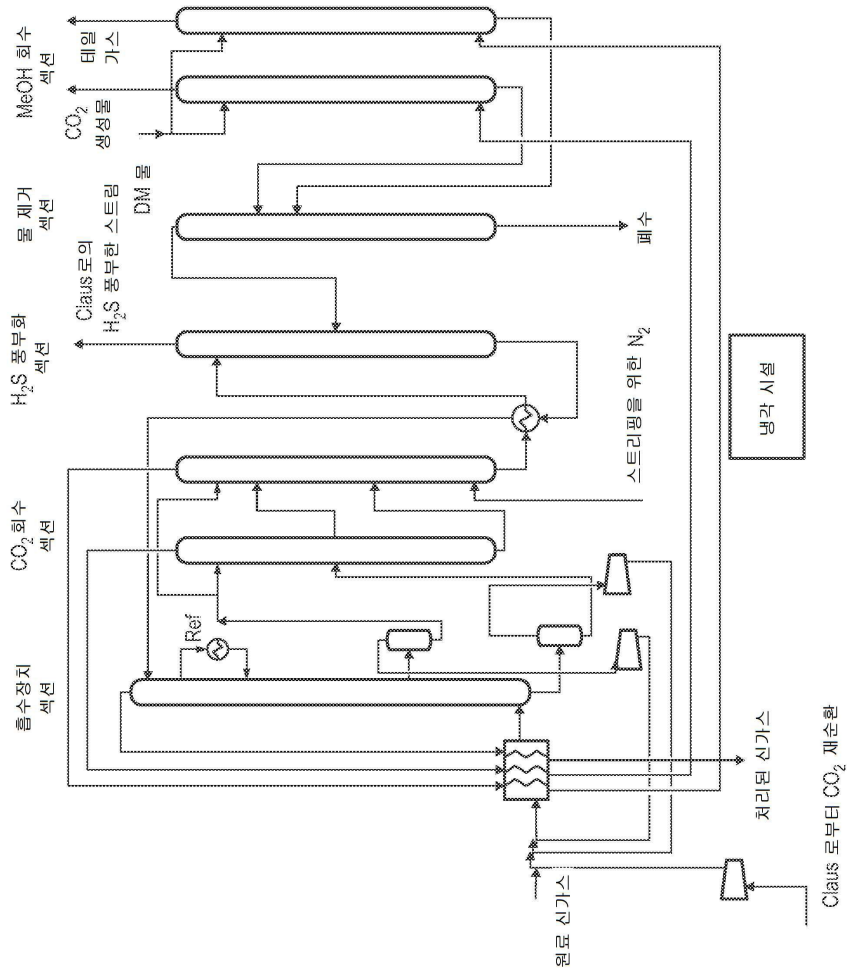
도면2



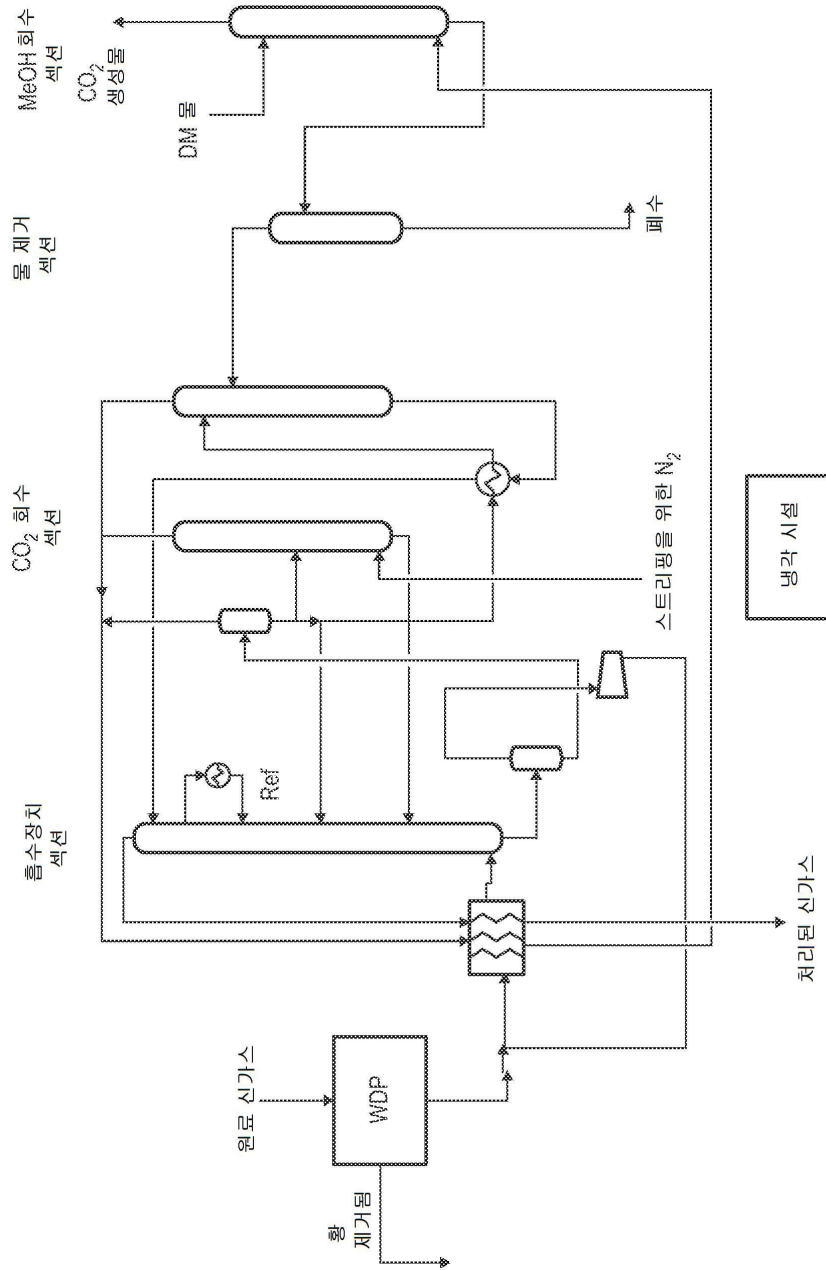
도면3



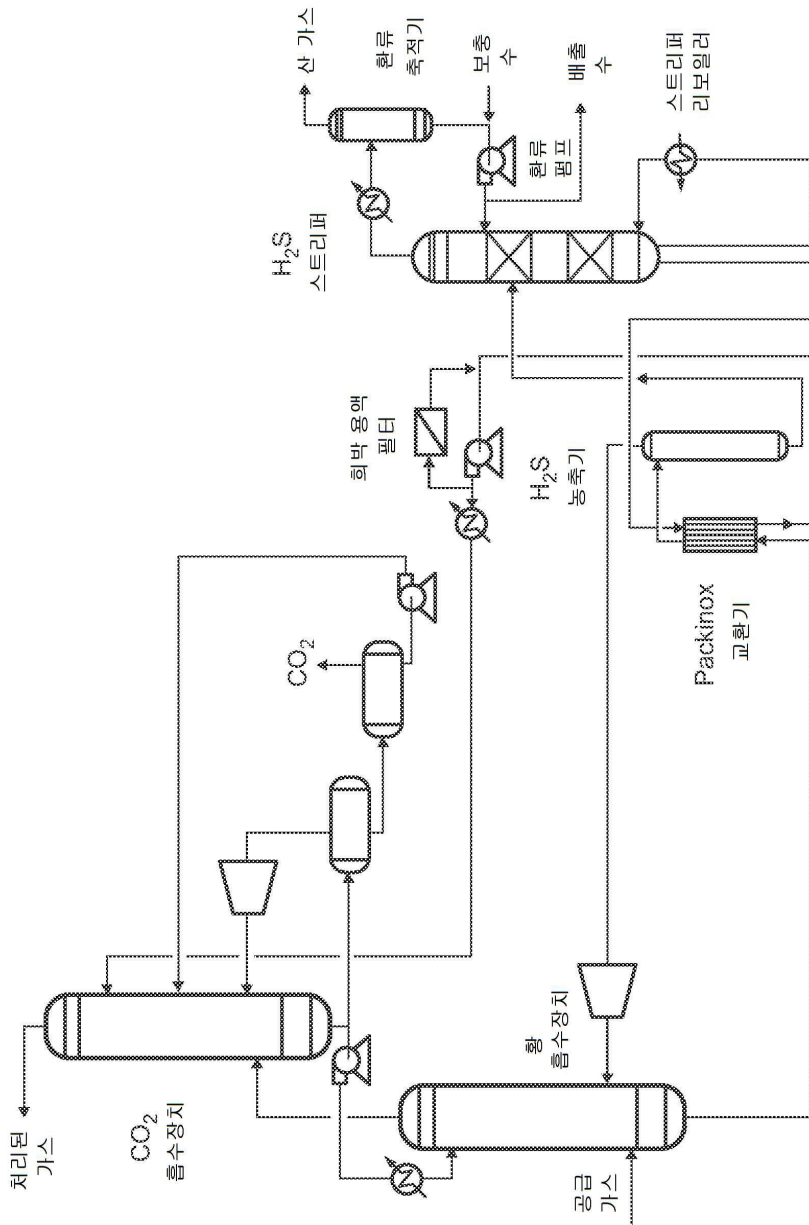
도면4



도면5



도면6



도면7

