



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년02월25일

(11) 등록번호 10-1951985

(24) 등록일자 2019년02월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
**C07C 29/151** (2006.01) **C07C 31/04** (2006.01)  
**C07C 41/09** (2006.01)  
(52) CPC특허분류  
**C07C 29/1518** (2013.01)  
**C07C 31/04** (2013.01)  
(21) 출원번호 10-2015-7008826  
(22) 출원일자(국제) 2013년09월06일  
심사청구일자 2018년07월20일  
(85) 번역문제출일자 2015년04월06일  
(65) 공개번호 10-2015-0093652  
(43) 공개일자 2015년08월18일  
(86) 국제출원번호 PCT/US2013/058469  
(87) 국제공개번호 WO 2014/058549  
국제공개일자 2014년04월17일  
(30) 우선권주장  
61/711,610 2012년10월09일 미국(US)  
13/791,778 2013년03월08일 미국(US)  
(56) 선행기술조사문헌  
KR1020120015300 A\*  
KR1020090057240 A  
KR1020100036254 A  
KR1020120010232 A  
\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자  
**유니버시티 오브 쉐던 캘리포니아**  
미국 캘리포니아 90015 로스앤젤레스 스위트 2300  
사우스 올리브 스트리트 1150  
(72) 발명자  
**올라, 조지 에이.**  
미국 캘리포니아 90210, 비벌리 힐스, 글로우밍  
웨이 2252  
**프라카시, 지.케이. 수리아**  
미국 캘리포니아 91745, 하시엔다 하이츠, 캐스코  
코트 3412  
(74) 대리인  
**특허법인 광장리앤코**

전체 청구항 수 : 총 14 항

심사관 : 천현주

(54) 발명의 명칭 산화 이중개질을 통한 메탄 공급원으로부터 메탄올의 효율적, 자기충족적 제조

### (57) 요약

먼저 1 당량의 메탄과 공기로부터의 산소를 반응시켜 완전 연소로 1:2 몰비의 이산화탄소와 물을 생성시키고; 3:1:2의 비를 갖는 메탄:이산화탄소:물의 혼합물로 이중개질 공정을 수행하여 2:1 내지 2.1:1의 몰비를 갖는 수소와 일산화탄소의 혼합물인 메트가스를 생성시키고; 최종적으로 메트가스를 배타적으로 메탄올로 전환시킴으로써, 천연(세일)가스로부터의 메탄 같은 메탄 공급원으로부터 메탄올을 제조하는 방법에 관한 것이다. 이렇게 제조된 메탄올은 탈수되어 디메틸 에테르를 형성할 수 있고, 이때 생성된 물은 필요에 따라 이중개질 공정으로 재순환된다.

(52) CPC특허분류

**C07C 41/09** (2013.01)

**Y02E 50/18** (2013.01)

---

## 명세서

### 청구범위

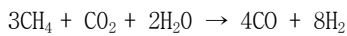
#### 청구항 1

메탄 공급원으로부터 메탄올을 제조하는 방법으로서,

완전 연소를 초래하기에 충분한 조건하에서 메탄 공급원으로부터의 1 당량의 메탄과 대기(공기)로부터의 산소를 반응시켜, 약 1:2 몰비로 이산화탄소 및 물의 혼합물을 생성시키고 상기 방법에 후속으로 사용될 열을 발생시키는 단계;

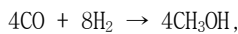
상기 연소로부터 생성된 이산화탄소 및 물을 상기 메탄 공급원으로부터의 3 당량의 메탄과 결합시켜 3:1:2의 몰비를 갖는 메탄:이산화탄소:물의 혼합물을 생성하는 단계;

상기 메탄:이산화탄소:물의 혼합물로 단일단계 이중개질 반응을 수행하고 상기 완전 연소로부터 발생된 열로 다음과 같이 일산화탄소 및 수소만을 형성시키고,



2:1 내지 2.1:1 몰비의 수소 및 일산화탄소의 혼합물을 갖는 메트가스를 배타적으로 생성시키는 단계; 및

상기 메트가스를 메탄올을 배타적으로 형성하기에 충분한 조건하에서 하기와 같이 전환시키는 단계;



를 포함하고,

상기 방법을 위한 유일한 반응물질이 상기 메탄 공급원으로부터의 메탄 및 상기 대기(공기)로부터의 산소인 메탄올의 제조방법.

#### 청구항 2

제1항에 있어서, 상기 이산화탄소 및 물과 결합하는 상기 메탄을 제공하는 데 필요한 상기 메탄 공급원이 천연(세일) 가스로부터 얻어지며, 연소를 위한 유일한 반응물질로서 상기 천연(세일) 가스 및 상기 대기로부터의 산소만을 이용하여 상기 방법을 수행하는 것인 방법.

#### 청구항 3

제2항에 있어서, 과량의  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  및 다른 불순물과 같은 상기 천연(세일) 가스의 다른 수반되는 성분들로부터 상기 메탄을 분리하여 상기 메탄을 연소에 제공하는 단계 및 상기 방법에 사용하기 위해 상기 대기(공기)로부터 상기 산소를 분리하는 단계를 더 포함하는 방법.

#### 청구항 4

제1항에 있어서, 상기 메탄 공급원이 석탄층 메탄, 메탄 수화물, 바이오가스 유도 메탄 또는 임의의 다른 메탄 공급원을 포함하는 방법.

#### 청구항 5

제1항에 있어서, 1 당량의 메탄과 상기 대기(공기)로부터의 산소의 연소열이 상기 이중개질 반응을 수행하는 데 필요한 모든 에너지를 제공하는 것인 방법.

#### 청구항 6

제1항에 있어서, 하나 이상의 대체 또는 녹색 에너지 공급원으로부터 이중개질 반응에 필요에 따라 추가적인 공정 에너지를 제공하는 단계를 더 포함하는 방법.

#### 청구항 7

제1항에 있어서, 연소가 석탄 또는 오일을 태우는 발전소에서 행해지고 열 및 상기 이산화탄소 및 물의 혼합물

이 수집되어 이 방법에 사용되는 것인 방법.

#### 청구항 8

제7항에 있어서, 상기 이산화탄소 및 물과 결합시키기 위해 상기 발전소 배기가스에 상기 메탄을 첨가하는 단계를 더 포함하는 방법.

#### 청구항 9

제1항에 있어서, 상기 이중개질 반응이 약 800℃ 내지 1100℃의 온도 및 5 내지 40 바의 압력에서 촉매를 거쳐 수행되며, 여기서 상기 촉매는 V, Ti, Ga, Mg, Cu, Ni, Mo, Bi, Fe, Mn, Co, Nb, Zr, La 또는 Sn, 또는 그 산화물을, 단일 금속 촉매, 단일 금속 산화물 촉매, 높은 표면적의 적합한 지지체 상에 침착된 금속 산화물과 금속의 혼합촉매의 형태로 포함하고, 상기 지지체는 실리카, 알루미늄, 또는 이들의 조합을 포함하고, 상기 촉매는 수소하에 열적으로 활성화되는 것인 방법.

#### 청구항 10

제1항에 있어서, 상기 메탄올의 전부 또는 일부를 디메틸 에테르로 탈수시키는 단계 및 상기 물을 상기 탈수 반응에서 상기 이중개질 반응으로 재순환시키는 단계를 더 포함하는 방법.

#### 청구항 11

유일한 반응물질로서의 메탄 공급원 및 대기로부터의 산소로부터 메탄올을 배타적으로 제조하는 방법으로서,

완전 연소를 초래하기에 충분한 조건하에서 메탄 공급원으로부터의 1 당량의 메탄과 대기로부터의 산소를 반응시켜, 약 1:2 몰비로 이산화탄소 및 물의 혼합물을 생성시키고 상기 방법에 후속으로 사용될 열을 발생시키는 단계;

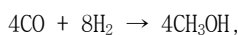
상기 연소로부터 생성된 이산화탄소 및 물을 상기 메탄 공급원으로부터의 3 당량의 메탄과 결합시켜 3:1:2의 몰비를 갖는 메탄:이산화탄소:물의 혼합물을 생성하는 단계;

상기 메탄:이산화탄소:물의 혼합물로 단일단계 이중개질 반응을 수행하고 상기 완전 연소로부터 발생된 열로 다음과 같이 일산화탄소 및 수소만을 형성시키고,



2:1 내지 2.1:1 몰비의 수소와 일산화탄소의 혼합물을 갖는 메트가스를 배타적으로 생성시키는 단계; 및

상기 메트가스를 메탄올을 배타적으로 형성하기에 충분한 조건하에서 하기와 같이 전환시키는 단계;



를 포함하고,

상기 방법을 위한 유일한 반응물질이 상기 메탄 공급원으로부터의 메탄 및 상기 대기로부터의 산소이고, 상기 메탄의 연소열이 상기 이중개질 반응을 수행하는 데 필요한 대부분 또는 전부의 에너지를 제공하는 제조방법.

#### 청구항 12

제11항에 있어서, 상기 이산화탄소 및 물과 결합하는 상기 메탄을 제공하는 데 필요한 상기 메탄 공급원이 천연(세일) 가스로부터 얻어지며, 연소를 위한 유일한 반응물질로서 상기 천연(세일) 가스 및 상기 대기로부터의 산소만을 이용하여 상기 방법을 수행하는 것인 방법.

#### 청구항 13

제12항에 있어서, 천연(세일) 가스의 다른 성분들로부터 상기 메탄을 분리 및 정제하여 상기 메탄을 연소에 제공하는 단계 및 상기 방법에 사용하기 위해 대기로부터 상기 산소를 분리시키는 단계를 더 포함하는 방법.

#### 청구항 14

제11항에 있어서, 상기 메탄 공급원이 석탄층 메탄, 메탄 수화물, 바이오가스 유도 메탄 또는 메탄을 함유하는

임의의 다른 산업 또는 천연 공급원을 포함하는 방법.

## 발명의 설명

### 기술 분야

[0001] 본 발명은 산화 이중개질을 통한 메탄 공급원으로부터 메탄올의 효율적, 자기충족적 제조에 관한 것이다.

### 배경 기술

[0002] 화석 연료는 여전히 다양한 용도와 높은 수요가 있지만 한정된 매장량으로 인한 한계가 있다. 또한, 화석 연료의 연소는 지구 온난화에 기여하는 이산화탄소를 생산한다.

[0003] 전 세계 많은 지역에 다양한 대규모 천연(세일) 가스 공급원의 개발과 석탄층 메탄, 메탄 수화물 등과 같은 다른 메탄 공급원의 존재로 인해, 대규모 메탄 매장물의 이용가능성은 적어도 이번 세기 동안에는 보장된다. 천연(세일) 가스의 액체로의 전환, 바람직하게는 운송 연료용으로 사용되는 메탄올 및 다양한 필수적인 화학제품을 위한 원료 물질로의 전환은 실제로 대단히 중요하다(Beyond Oil and Gas: The Methanol Economy, G. A. Olah, A. Goeppert and G. K. S. Prakash, 2<sup>nd</sup> Edition, Wiley-VCH, Weinheim, 2009). 현재, 널리 실시되고 있는 메탄의 증기 개질 공정은 합성가스와 1:3의 비율의 CO 및 H<sub>2</sub>를 발생시킨다. 또한, 이산화탄소를 이용한 건조 개질은 1:1의 비율로 CO 및 H<sub>2</sub>를 제공한다. 증기 개질에 필요한 에너지 조건(흡열성)을 관리하기 위해, 부분 연소를 이용하는 자기열형 개질(ATR)뿐만 아니라 튜브성(tubular) 개질을 포함하는 여러 가지 공정들이 다양한 합성가스 조성을 생산하기 위해 개발되어 널리 사용되어 왔다(Concepts in Syngas Manufacture, J. Rostrup-Nielsen and L. J. Christiansen, Imperial College Press, London, 2011). ATR에서, 산소를 이용한 메탄의 부분 산화법은 동일한 반응기에서 증기 개질과 결합된다. 이들 공정은 필요한 합성가스 비율을 조정하기 위한 다수의 단계를 포함하지만, 또한 분리되거나 처분되어야 할 필요가 있는, 상당한 양의 이산화탄소 또는 다른 산화 부산물을 생성하게 된다. 1:2의 CO:H<sub>2</sub> 비는 ATR 공정 또는 다른 개질 공정에서 단일 단계로 제조되지 않는다.

### 발명의 내용

#### 해결하려는 과제

[0004] 본 발명은 "메탄올 경제"의 맥락에서 사용되는 메탄올 및 유도제품을 제조하기 위해 메탄 또는 천연(세일) 가스 공급원을 이용하기 위한 신규 방법을 개시한다. 석유 오일, 천연 가스 및 석탄과 같은 화석 연료 공급원은, 본 발명자들의 특허출원에 개시된 것을 포함하는 공지된 방법들에 따라, 그 연소 사용의 최종 산물인 이산화탄소의 화학적 재순환을 수반하는 이중개질(bi-reforming)에 의해 메탄올 및 디메틸 에테르로 전환될 수 있다. 메탄올 및 디메틸 에테르는 기존의 엔진 및 연료 시스템뿐만 아니라 연료 전지에서 일부 필요한 변형을 가한 ICE-동력 차량에 쓰이는 가솔린 및 디젤 연료의 대체물로서, 수송 연료로서 사용된다. 수소와는 대조적으로, 메탄올의 저장 및 사용은 고가의 가압 및 액화시설과 같은 새로운 기반 시설을 필요로 하지 않는다. 메탄올은 액체이기 때문에, 차량에서 용이하게 취급되고, 저장되고, 분배되고 사용될 수 있다. 또한, 개질제를 사용하는 연료 전지를 위한 이상적인 수소 캐리어이고 직접 산화 메탄올 연료 전지(DMFC)에 사용될 수 있다. 디메틸 에테르는 실온에서 기체이지만, 보통의 압력에서 용이하게 저장될 수 있고, 디젤 연료, 액화 천연 가스(LNG), 액화 석유 가스(LPG) 및 가정용 가스에 대한 대체물로서 효과적으로 사용될 수 있다.

[0005] 연료로서의 용도 이외에, 메탄올, 디메틸 에테르 및 이의 유도제품들은 유의미한 응용 및 용도를 갖는다. 이들은 다양한 화학제품에 대한 출발물질이다. 이들은 촉매 반응을 일으켜서 올레핀으로 전환될 수 있는데, 주로 에틸렌 및 프로필렌 및 이들의 고분자로 전환된다. 따라서, 이들은 합성 탄화수소의 편리한 출발물질이며, 이의 제품은 후에 석유를 대체할 수 있다.

[0006] 메탄올은 또한 단세포 단백질(SCP)의 공급원으로서 사용될 수 있다. SCP는 에너지를 얻으면서 탄화수소 기질을 분해하는 미생물에 의해 생산되는 단백질을 의미한다. 단백질 함량은 예를 들면 박테리아, 효모, 곰팡이 등 미생물의 유형에 따라 달라진다. SCP는 식품 및 동물 사료를 비롯한 다양한 용도를 가진다.

[0007] 메탄올 및 디메틸 에테르의 넓은 용도를 고려하면, 이들을 생산하기 위한 개선되고 효율적인 신규한 방법을 찾아내는 것은 분명히 바람직하다.

## 과제의 해결 수단

- [0008] 본 발명은 산화 및 이중개질을 통해 빠르게 발전하는 광범위한 메탄, 천연(세일) 가스 및 다른 메탄 공급원의 새로운 효율적, 자기충족적, 환경친화적인 탄소 및 에너지의 중립적 및 경제적 전환에 의해 배타적으로 메트가스(metgas)(즉, 대략 2 대 1의 물비를 갖는 CO 및 H<sub>2</sub>로 이루어진 특정 합성가스)를 제조한 다음, 배타적으로 메탄올 및 이의 유도제품으로 전환해, 다양한 합성 탄화수소 및 그로부터 생산된 화학제품을 위한 연료, 에너지 저장 및 출발물질로서 사용되는 것을 개시한다.
- [0009] 특히, 본 발명은 메탄 공급원으로부터 메탄올을 제조하는 방법에 관한 것으로, 이 방법은 완전 연소를 초래하기에 충분한 조건하에서 메탄 공급원으로부터의 1 당량의 메탄을 대기 중의 산소와 반응시켜, 약 1:2 물비를 갖는 이산화탄소와 물의 혼합물을 생성시키고 이 방법으로 후속 사용을 위한 열을 발생시키고; 상기 연소로부터 생성된 이산화탄소 및 물을 메탄 공급원으로부터의 3 당량의 메탄과 결합시켜 3:1:2의 물비를 갖는 메탄:이산화탄소:물의 혼합물을 생성시키고; 상기 완전 연소로부터 발생된 열을 사용하여 메탄:이산화탄소:물의 혼합물로 단일단계인 이중개질 반응을 수행하여 다음과 같이 일산화탄소 및 수소를 생성시키고,
- [0010]  $3\text{CH}_4 + \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{CO} + 8\text{H}_2$
- [0011] 2:1 및 2.1:1 물비를 갖는 수소와 일산화탄소의 혼합물을 갖는 메트가스를 배타적으로 생성시킨 다음; 메트가스를 메탄올을 배타적으로 생성하기에 충분한 조건하에서 하기와 같이 전환하는 단계를 포함한다.
- [0012]  $4\text{CO} + 8\text{H}_2 \rightarrow 4\text{CH}_3\text{OH}$ .
- [0013] 바람직하게는, 본 방법의 유일한 반응물질은 메탄 공급원으로부터의 메탄 및 대기로부터의 산소이다. 메탄의 연소열은 후속 이중개질 반응을 수행하는데 필요한 대부분의 또는 모든 에너지를 제공한다.
- [0014] 본 방법에서, 이산화탄소 및 물과 결합하기 위한 메탄을 제공하는 데 필요한 메탄 공급원은 천연(세일) 가스로부터 우선적으로 취득되며, 따라서 연소를 위한 유일한 반응물질로서 천연(세일) 가스 및 대기로부터의 산소만을 이용하여 본 방법을 수행한다. 메탄의 공급원은 석탄층 메탄, 메탄 수화물, 바이오가스 유도 메탄, 또는 메탄을 함유하는 임의의 다른 공업적 또는 천연 공급원을 포함할 수 있으며, 이들은 단독으로 또는 천연(세일) 가스와의 조합을 포함하는 임의의 조합으로 사용된다.
- [0015] 대안적으로, 본 방법은 연소를 위한 메탄을 제공하기 위하여 천연(세일) 가스 또는 다른 메탄 공급원의 다른 성분들로부터 메탄을 분리하는 단계 및 이 방법에 사용하기 위해 대기로부터 산소를 분리하는 단계를 추가로 포함한다. 천연 또는 세일 가스를 사용하는 경우, 공급원료는 필요한 비율로 용이하게 조절될 수 있고, 필요에 따라 임의의 공급원으로부터 추가적인 물을 첨가할 수 있다. 필요에 따라, 상기 공급원료는 또한 H<sub>2</sub>S, 과량의 CO<sub>2</sub> 및/또는 다른 불순물로부터 정제된다.
- [0016] 이중개질 반응은 매우 흡열성이다. 바람직하게는, 산소를 이용한 1 당량의 메탄의 연소열은 이중개질 반응을 수행하는데 필요한 모든 에너지를 제공한다. 필요에 따라, 제공된 에너지는 전체 공정을 발열성 또는 열-중성에 가깝도록 만드는 발열성 메탄을 합성 단계로부터의 에너지와 결합할 수 있다. 필요에 따라, 이중개질 반응을 위한 추가적 에너지는 하나 이상의 대체 또는 녹색 에너지 공급원으로부터 제공될 수 있다.
- [0017] 이중개질 반응은 전형적으로 약 800℃ 내지 1100℃의 온도 및 5 내지 40 바의 압력에서 촉매를 이용해 수행되며, 여기서 상기 촉매는 V, Ti, Ga, Mg, Cu, Ni, Mo, Bi, Fe, Mn, Co, Nb, Zr, La 또는 Sn, 또는 그의 산화물을, 단일 금속 촉매, 단일 금속 산화물 촉매, 높은 표면적의 적합한 지지체 상에 침착된 금속 산화물과 금속의 혼합촉매의 형태로 포함하며, 상기 지지체는 실리카, 알루미나 또는 이들의 조합을 포함하고, 상기 촉매는 수소하에 열적으로 활성화된다.
- [0018] 천연(세일) 가스의 연소는 발전소 또는 다른 플랜트에서 일어날 수 있으며, 여기서 이산화탄소와 물(증기)의 혼합물의 뜨거운 혼합 배기가스는 이후에 메트가스의 제조에서 이용된다. 필요에 따라, 메탄 공급원으로부터 얻어진 메탄은 이중개질 반응을 위한 메트가스 혼합물을 제공하기 위해 발전소 배기가스에 간단하게 첨가될 수 있다.
- [0019] 다른 실시형태에서, 본 방법은 메탄올의 전부 또는 일부를 디메틸 에테르로 탈수시키고, 필요에 따라, 물을 탈수 반응에서 이중개질 반응까지 재순환시키는 단계를 추가로 포함한다.
- [0020] 본 발명은 더욱 일반적으로 유일한 반응물질로서 대기(공기)의 산소 및 메탄으로부터 메탄올을 배타적으로 생산

하는 방법에 관한 것이며, 이 방법은 메탄의 연소를 조래하기에 충분한 조건하에 메탄과 산소를 반응시켜 약 1:2 몰비를 갖는 이산화탄소와 물의 혼합물을 생성하여 열을 발생시키는 단계; 상기 연소로부터 생성된 물과 이산화탄소를 충분한 추가량의 메탄과 결합시켜 3:1:2의 몰비를 갖는 메탄:이산화탄소:물(증기)의 혼합물을 생성시키는 단계; 상기 연소로부터 발생된 열 및 메탄:이산화탄소:물의 혼합물로 이중개질 반응을 수행하여 일산화탄소 및 수소만을 형성시키는 단계; 상기 이중개질 반응으로부터 생성된 일산화탄소와 수소를 결합시켜 2:1 내지 2.1:1 몰비를 갖는 수소와 일산화탄소의 혼합물을 생성시키는 단계; 및 수소와 일산화탄소의 혼합물을 메탄올을 배타적으로 형성하기에 충분한 조건하에 전환시키는 단계를 포함한다. 본 방법의 유일한 반응물질은 임의의 공급원으로부터의 메탄 및 대기(공기)로부터의 산소이고, 여기서 메탄의 연소열은 이중개질 반응을 수행하는데 필요한 에너지를 제공한다.

[0021] 유의미하게, 본 발명은 폐기물 또는 부산물 없이 메탄올을 생산하기 위한 유일한 반응물질로서 대기(공기)의 산소 및 메탄의 배타적인 전체 반응에 관한 것이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0022] 본 발명은 바람직하게는 메탄 또는 천연(세일) 가스의 메탄올 및/또는 디메틸 에테르로의 전환에 관한 것이다. 따라서 생산된 메탄올 및 디메틸 에테르는 연료, 에너지 저장 및 이들로부터 생산된 다양한 합성 탄화수소 및 제품에 대한 출발물질 등, 현재 "메탄올 경제"로 불리는 것들에 대한 수많은 적용에서 유용성을 발견한다. 구체적으로, 본 발명은 메트가스(대략 2:1 몰비의 CO 및 H<sub>2</sub>)의 생산을 통해 메탄 또는, 천연(세일) 가스 또는 다른 메탄 공급원을 선택적으로 메탄올로 전환해 메탄올을 생산하는 새로운 자기충족적 및 경제적 방법을 제공한다.

[0023] 천연 가스는 이산화탄소 및 유해 H<sub>2</sub>S 가스가 흔히 수반되는 지배적인 메탄으로 구성되는 다양한 조성을 가지는데, 이는 위치에 따라 달라진다. 상동체(homologue)와 함께 세일 형성에서 포획된 천연 가스는 세일 가스로 지칭된다. 세일 가스는 건식 및 습식 세일 가스로 나누어질 수 있다. 전자는 실질적으로 순수한 메탄이며(>98%)이고, 이것은 본 발명의 방법에서 바로 사용될 수 있다. 후자는 약 70% 메탄 및 30% 이상의 에탄 및 프로판 등의 탄화수소 상동체를 포함할 수 있다. 에탄 및 프로판은, 메탄으로부터 분리된 후, 에틸렌 및 프로필렌으로 탈수소화될 수 있다. 세일 가스 액체는 또한 가솔린 범위 탄화수소 및 다른 제품을 제조하는 등의 다른 목적을 위해 이용될 수 있다.

[0024] 하나의 전형적인 실시형태에서, 본 발명의 방법은 산소를 이용하여 1 당량의 메탄 공급물을 완전 연소시켜 이산화탄소 및 물을 생성하는 것을 포함한다. 산소는 질소와 같은 비-반응성 기체를 함유하는 공기 그 자체로부터 얻을 수 있다. 이러한 연소는 상당한 열을 발생시키는, 매우 발열적인 반응이다. 이러한 연소는 일반적으로 천연 가스 화력 발전소, 다른 산업 및 가정에서 행해지고 있다:

[0025]  $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2$  (예컨대, 공기로부터)  $\rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

[0026] 다음에 1몰 당량의 메탄 또는 천연(세일) 가스를 완전 연소하여 생성된 고온 CO<sub>2</sub>-2H<sub>2</sub>O 배기가스는 3 몰 당량의 메탄 또는 천연(세일) 가스와 결합하여 메트가스(1:2 비의 CO:H<sub>2</sub>)를 배타적으로 제조하는 이중개질 단계에 후속적으로 사용될 필요가 있으며, 이는 본 발명자들의 미국특허 제7,906,559호 및 제8,138,380호에 개시된 바와 같다. 따라서, 반응은 다음과 같다:

[0027]  $3\text{CH}_4 + \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{CO} + 8\text{H}_2$

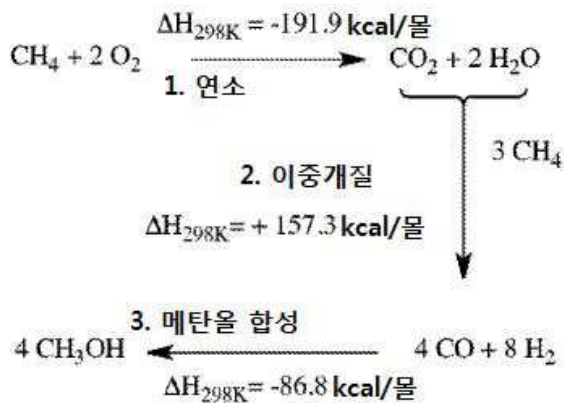
[0028] 당업자는 본 발명의 방법의 반응을 수행하기 위해 필요한 화학양론을 충족시키기 위하여 필요한 양의 메탄 또는 천연(세일) 가스를 제공하기 위해 어떻게 장비 및 공정 흐름을 구성하는지를 알고 있다. 공급원료는 또한 필요에 따라 과량의 CO<sub>2</sub> H<sub>2</sub>S 및 다른 불순물로부터 정제된다.

[0029] 이중개질 공정은 단일 단계에서 증기(H<sub>2</sub>O) 및 건조(CO<sub>2</sub>) 개질의 특정 조합을 이용한다. 이중개질 공정은 메트가스, 즉 약 2:1, 바람직하게는 2:1 내지 2.1:1, 및 가장 바람직하게는 약 2.05:1 몰비의 일산화탄소/수소(CO/H<sub>2</sub>)의 합성가스 혼합물을 제조하기에 충분하도록, 및 이후에 이러한 H<sub>2</sub>와 CO의 혼합물을 배타적으로 메탄올로 전환하기에 더욱 충분하도록, 약 800℃ 내지 1100℃, 바람직하게는 약 800℃ 내지 850℃의 온도 및 5 내지 40 바의 압력에서 혼합 금속-금속 산화물 촉매와 같은 촉매를 이용해 3:2:1의 특정한 몰비로 메탄 또는 천연(세일) 가스, 증기 및 이산화탄소를 반응시킴으로써 수행될 수 있다. 유리하게는, 반응물질의 혼합물은 그 성분들의 분리 없이 주로 모든 반응물질을 임의의 부산물 없이 메틸 알코올로 전환시키는 것으로 처리된다. 바람직하

게는, 미반응 출발물질 또는 중간 생성물들은 후속 반응 단계에서 회수되고 재생된다. 이러한 전체 공정은 실질적으로 적용가능한 높은 수득률과 함께 높은 메탄을 선택성을 달성한다.

[0030] 이중개질 단계를 수행하기 위해, 촉매 또는 촉매의 조합이 사용될 수 있다. 이들 촉매는 V, Ti, Ga, Mg, Cu, Ni, Mo, Bi, Fe, Mn, Co, Nb, Zr, La 또는 Sn과 같은 금속, 및 이들 금속의 상응하는 산화물을 제한 없이 포함하는, 임의의 적절한 금속 또는 금속 산화물을 포함한다. 이들 촉매는 폼드 실리카 또는 폼드 알루미나와 같은 높은 표면적 나노구조 산화물 지지체와 같은 적절한 지지체 상에 지지되는, 단일 금속, 또는 금속과 금속 산화물의 조합, 또는 금속 산화물의 조합으로서 사용될 수 있다. 촉매는 그 사용을 위하여 수소하에 열적으로 활성화된다. 예로써, NiO, 금속-금속 산화물 예컨대 Ni-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, (M<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) 및 NiO:V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 뿐만 아니라 혼합 산화물 예컨대 Ni<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 및 Ni<sub>3</sub>V<sub>2</sub>O<sub>8</sub>가 사용될 수 있다. 당업자는 다수의 다른 관련 금속 및 금속 산화물 촉매, 및 이들의 조합물이 또한 사용될 수 있다는 것을 인식할 것이다. 산화 이중개질에 적합한 반응기는 초기 완전 연소를 후속적인 이중개질 반응으로부터 분리시키는데 사용될 수 있는데, 이는 적절한 온도 및 압력에서 적절한 반응 조건하에 고압 연속 유동 반응기와 같은 단일 또는 분리된 반응기에서 이루어진다. 이러한 반응기는 개질 기술에 관련된 업자들에게 익숙한 것이다.

[0031] 천연(세일) 가스로부터의 메탄의 완전 연소로부터 발생된 열은 높은 흡열성 이중개질 반응을 위한 공정 에너지를 제공하여, 전체 공정이 발열성이 되도록 한다(반응식-1).



반응식-1

[0032]

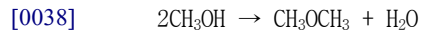
[0033] 산화 이중개질 공정의 방법은 바람직하게는 이중벽 튜브형 유동 반응기 또는 열 교환기에서 수행되고, 상기 연소는 외부 튜브에서 수행되는데, 이는 추가량의 메탄이 제공되는 내부 튜브에서 수행된 이중개질에 의해 열을 발생시키기 위함이다(외부 및 내부 튜브 구성은 반응을 위해 반전될 수 있다). 언급된 바와 같이, 전체 공정을 수행하는데 필요한 유일한 반응물질은 적절한 공급원, 전형적으로 천연(세일) 가스, 석탄층 메탄, 메탄 수화물, 바이오가스 유도 메탄 등으로부터의 메탄, 및 바람직하게는 그로부터 분리되는 공기(대기)로부터 얻어진 산소이다. 이러한 분리 단계는 일반적으로 당업자에게 알려져 있으며(예를 들면, 미국특허 제7,459,590호 참조), 여기에서 추가 설명은 필요하지 않다.

[0034] 따라서, 메탄올 합성이 추가적인 에너지를 제공함과 동시에, 초기의 연소 단계는 이중개질 단계를 위해 충분한 에너지를 제공해야 한다. 그러나 필요에 따라, 본 발명의 이중개질 단계를 위해 필요한 임의의 추가 에너지는, 이들로 제한되지 않지만, 태양, 바람 또는 원자력 에너지를 포함하는 임의의 대체 에너지를 포함하는 임의의 다른 적합한 에너지 공급원으로부터 또한 유도될 수 있다.

[0035] 상기 이중개질 공정은 높은 전체 수율로 통상적인 Cu-ZnO 또는 관련 촉매를 이용해 후속 단계에서 메탄올의 합성을 위해, 배타적으로 메트가스, 즉 H<sub>2</sub> 및 CO의 몰비로서 수소 약 2몰 대 일산화탄소 1몰을 제조한다.

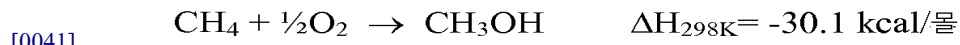
[0036] 메탄 또는 천연(세일) 가스를 메탄올로 전환하기 위한 본 발명의 중요한 장점은 실질적으로 모든 공급원료가 전환되어 메탄올의 후속적인 제조를 위해 이상적으로 적합한 메트가스, 2:1 몰비에 가까운 수소 및 일산화탄소를 생산하는 것이다. 원하는 경우, 본 발명의 방법에 의해 생산되는 메탄올은 그의 탈수를 거쳐 디메틸 에테르로 전환된다. 탈수는 약 100℃ 내지 200℃의 온도범위에서 건조 실리카 촉매 또는 퍼플루오로알칸설폰산 촉매와 같은 다양한 촉매를 이용해 달성될 수 있다. 이러한 촉매의 예는 나피온(Nafion)-H이다.

[0037] 본 발명의 이러한 실시형태는 다음과 같이 나타낼 수 있다:



[0039] 추가적인 실시형태에서, 디메틸 에테르의 제조는 탈수 단계에서 형성된 물을 이중개질 반응으로 재순환시켜도 수행될 수 있다. 이 실시형태에서, 메탄올의 탈수 중에 형성된 물은 필요에 따라 완전히 재사용될 수 있다.

[0040] 본 발명의 방법의 중요한 장점은 본 방법이 전체 발열성 반응에서 공기(대기)의 산소만을 사용하여 산화와 이중개질을 거쳐 임의의 공급원의 메탄으로부터 메탄올을 합성하기 위한 단순한 자립적인 방법이라는 것이다. 본 발명의 방법은 발열성, 아주 경제적, 효율적 및 자기충족적인 방법에서 부산물 또는 폐기물 없이 메탄 또는 셰일 또는 천연 가스 등 그의 공급원에 단일 산소원자를 삽입함으로써 메탄을 메탄올로 전환하려고 오랫동안 추구되었지만 해결되지 못했던 목표를 달성한다.



[0042] 본 발명의 방법의 한가지 중요한 특징은 본 방법이 본질적으로 탄소 및 에너지 중립적이며 임의의 탄소 흔적이 있는 경우가 거의 없다는 점이다. 따라서, 본 발명의 추가적인 장점은 이산화탄소가 대기로 방출되거나 격리되지 않고, 오히려 메탄올로의 전환을 통해 재순환된다는 점이다. 예를 들면, 동력 발전소에서, 천연(셰일) 가스 중 메탄이 완전 연소한 후, 생성된 이산화탄소 및 증기는 회수되어 메탄올의 제조를 위한 이중개질 반응에 사용된다. 또한, 본 방법은 본질적으로 에너지 중립적으로서, 대부분의 위치와 심지어 더 원거리인 위치에서도 채택할 수 있다.

[0043] 현재, 메탄올의 상업적 제조는 ATR을 포함한 합성가스-기반 공정을 사용하는데, 이는 반응열을 제공하기 위해 내부의 부분적 산화를 이용하지만 CO-2H<sub>2</sub>에 대해 합성가스 조성과 CO<sub>2</sub>를 포함하는 원치않는 부산물을 생성 또한 요구하므로, 따라서 부가적인 비용 단계뿐만 아니라 주의 깊게 제어된 상태를 필요로 한다. 따라서, 현대 메탄올 발전소는 연간 1백만 톤 용량이 넘는 경우에만 경제적으로 실행가능하고 수십억 달러 투자를 나타낸다. 본 발명의 단순하고 효율적인 방법이 매우 상당한 비용 절감을 달성하기 때문에, 더 작은 발전소(~50,000t/y 용량)를 작동하는 것이 가능하며, 이것은 >1Mt/년 메가 발전소로 용이하게 확대할 수 있다. 본 발명의 방법은 많은 외부 에너지 투입이나 CO<sub>2</sub> 또는 물의 정제를 필요로 하지 않기 때문에, 내부적으로 자기 충족적이며 위치에 대해 큰 유연성을 가지고 사용될 수 있다. 더욱이, 천연(셰일) 가스로부터 메탄올을 제조하기 위한 메트가스를 생성하는 본 발명의 방법은 또한 이산화탄소 및 증기를 함유하는 오일 소성 동력 발전소 또는 석탄 또는 천연(셰일) 가스의 배기가스로부터 메탄올을 제조하는데 적합할 수 있다.

[0044] 본 발명의 방법의 개개 반응, 즉 공기의 산소를 이용한 메탄 또는 천연(셰일) 가스의 완전한 산화, CO<sub>2</sub> 및 H<sub>2</sub>O를 이용하는 메탄의 이중개질 반응, 및 메트가스(CO-2H<sub>2</sub>)로부터의 메탄올의 합성은 개별적으로 알려져 있고, 잘 증명되어 있다. 개질 공정을 위한 메탄의 부분산화로부터 생성된 열을 적용하는 것 또한 알려져 있다. 예를 들면, 국제공보 WO 2007/014487은 습식 개질 및/또는 건식 개질 반응과 메탄의 부분 산화(POM)를 단일 단계로 결합시키는 것을 개시한다. 이러한 "열중립성 삼중-개질" (thermoneutral tri-reforming) 반응은 메탄의 흡열성 부분 산화에서 발생된 열을 흡열성 증기 및 건조 개질 반응에서 사용케 하지만, 위와 같은 부분 산화는 생성물의 혼합물을 제공하므로, 메탄올의 제조를 위한 1:2 몰비의 CO 및 H<sub>2</sub>를 함유하는 합성가스를 얻기 위해서는 추가 비용이 드는 분리 공정 및 조절이 필요하다. 본 발명의 방법은 먼저 메탄의 일부분의 완전 연소가 수행됨으로써, 그리고 메트가스를 제조하기 위해 메탄 또는 천연(셰일) 가스를 이용한 후속적인 이중개질 반응 동안에 완전 연소의 생성물, 예를 들면 1:2의 몰비를 갖는 CO<sub>2</sub> 및 H<sub>2</sub>O를 사용함으로써 메탄 또는 천연(셰일) 가스를 배타적으로 메탄올로 전환하기 위한 단순하고, 경제적이며 환경 친화적인 해결책을 제공하는데, 그것은 물의 분리 또는 외부 공급원으로부터 에너지 추가 필요없이 메탄올을 배타적으로 제조하는데 후속적으로 사용된다.

[0045] 본 발명의 방법은 전반적으로 폐기물 및 부산물 없이 선택적이고 배타적인 메탄올을 제조하기 위한 신규하고 경제적이며 환경적으로 탄소 중립적이고 실행 가능한 방법을 제공하며, 이는 또한 임의의 국부적 조건 및 이용 가능한 공급원료에 대해 조절되는 유연성을 지닌다. 따라서 본 발명의 방법은 메탄 또는 천연(셰일) 가스의 메탄올 및/또는 디메틸/에테르 및 이로부터 유도된 생성물로의 효율적이고 환경친화적이며 경제적인 처리를 가능하게 한다.

[0046] 실시예

- [0047] 다음의 실시예는 제한 없이 본 발명의 바람직한 실시형태를 설명한다.
- [0048] 실시예 1
- [0049] 1 당량의 메탄을 완전 산화시킨 후, 적합한 이중벽 유동 반응기에서 NiO 같은 금속/금속 산화물 촉매로 약 800℃ 내지 1100℃, 바람직하게는 800-850℃의 온도에서 3 당량의 메탄을 첨가한 유출액의 이중개질 공정을 수행하였다. 적절한 촉매는 단일 금속, 금속 산화물 또는 그 조합으로 사용되는 V, Ti, Ga, Mg, Cu, Ni, Mo, Bi, Fe, Mn, Co, Nb, Zr, 또는 Sn 같은 다양한 금속 및 금속 산화물을 포함한다. 촉매는 적합한 지지체 상에, 바람직하게는 폼드 실리카 또는 알루미늄과 같은 적절하게 큰 나노구조 표면에 지지될 수 있고, 수소하에 열적으로 활성화된다. 바람직한 촉매는 폼드 알루미늄 지지체 상의 NiO이다. 이 공정은 메트가스, CO 및 H<sub>2</sub>의 원하는 혼합물을 제공하였다.
- [0050] 실시예 2
- [0051] 실시예 1에서 공급 혼합물을 천연(세일) 가스 또는 다른 메탄 공급원에 적용하여 메탄올의 제조에 적합한 2:1 몰비의 CO 및 H<sub>2</sub> 조성(메트가스)을 수득하였다. 공급물은 필요에 따라 과량의 CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S 및 다른 불순물로부터 정제하였다.
- [0052] 실시예 3
- [0053] 대략 2:1 비로 제조된 수소와 일산화탄소의 메트가스 혼합물을 통상의 구리산화물 및 아연산화물 또는 관련 촉매를 사용하는 촉매 반응 조건하에서 전환시켜 메탄올을 제조하였다.
- [0054] 실시예 4
- [0055] 실시예 3에서 제조된 메탄올을 100℃ 내지 200℃에서 나피온(Nafion) H와 같은 고체 산 촉매를 사용하여 디메틸 에테르로 탈수시켰다.
- [0056] 실시예 5
- [0057] 메탄올을 디메틸 에테르로 탈수하는 중에 형성된 물은 필요에 따라 실시예 1에서의 이중개질 반응에서 사용되도록 재순환시켰다.
- [0058] 본 명세서에서 기술되고 청구된 발명은 개시된 본 실시예의 구체적 실시형태에 의해 그 범위가 제한되지 않으며, 이러한 실시형태는 본 발명의 여러 가지 양태를 예시하는 것으로 의도된다. 이들 실시예에 대한 임의의 균등한 실시형태는 이들이 본 설명으로부터 당업자들에게 명백해지는 바와 같이 본 발명의 범위 내에 있는 것으로 의도된다. 이러한 실시형태는 또한 첨부된 특허청구 범위 내에 있는 것으로 의도된다.