

(19)대한민국특허청(KR)

(12) 공개특허공보(A)

(51) 。 Int. Cl.⁸

C10L 9/08 (2006.01)

B01J 19/24 (2006.01)

(11) 공개번호 10-2006-0006902

(43) 공개일자 2006년01월20일

(21) 출원번호 10-2005-7018408

(22) 출원일자 2005년09월29일

번역문 제출일자 2005년09월29일

(86) 국제출원번호 PCT/IN2004/000085

국제출원일자 2004년03월31일

(87) 국제공개번호 WO 2004/087844

국제공개일자 2004년10월14일

(30) 우선권주장 60/459,141 2003년03월31일 미국(US)

(71) 출원인 카운실 오브 사이언티픽 앤드 인더스트리얼 리서치
인도 뉴델리 110 001 라피 마그

(72) 발명자 알리, 아브둘
인도, 자르크핸드, 덴배드 828 108, 포스트 오피스 씨에프알아이,센트럴
퓨얼 리서치 인스티튜트
바타차리야, 아툴야
인도, 자르크핸드, 덴배드 828 108, 포스트 오피스 씨에프알아이,센트럴
퓨얼 리서치 인스티튜트
배너지, 수쿠마
인도, 자르크핸드, 덴배드 828 108, 포스트 오피스 씨에프알아이,센트럴
퓨얼 리서치 인스티튜트
티와리, 디나, 나스
인도, 자르크핸드, 덴배드 828 108, 포스트 오피스 씨에프알아이,센트럴
퓨얼 리서치 인스티튜트
하즈라, 수산타, 쿠마
인도, 자르크핸드, 덴배드 828 108, 포스트 오피스 씨에프알아이,센트럴
퓨얼 리서치 인스티튜트
야다브, 라마, 산카
인도, 자르크핸드, 덴배드 828 108, 포스트 오피스 씨에프알아이,센트럴
퓨얼 리서치 인스티튜트

(74) 대리인 박사룡

심사청구 : 없음

(54) 고유황 함유 석탄으로부터 유기 유황을 제거하는 방법 및 그장치

요약

본 발명은 실리미나이트로 제작되고 세 히팅 존들, 스팀 히팅존 및 반응 존을 가지는 튜블러 퍼니스(여기에서 프로모터 존 (프로모터를 포함하는)을 1100±50℃의 온도범위 및 스팀 존을 450~500℃의 온도범위로 가열하고된다.)를 포함하는 고유황 함유 석탄으로부터 유기유황을 감소시키는 장치 및 공정에 관한 것이다.

대표도

도 1

색인어

유기유황, 실리미네이트, 태블러 퍼니스(tabular furnace), 히팅존

명세서

기술분야

본 발명은 고유황 함유 석탄으로부터 유기 유황을 제거하는 방법 및 그 장치에 관한 것이다.

본 발명은 석탄을 사용하는 화력발전에서의 전력생산, 연탄제조, 황성탄 및 공해감소에 사용될 수 있는 유용성을 발견하여 완성된 것이다.

배경기술

석탄에 함유된 유황은 고비용없이 이들의 사용 및 연소에 의한 유황생성물의 회수를 위한 효율적인 감소장치없이 사용하는데 바람직하지 않게 한다. 연소생성물의 하나는 이산화유황이며, 이것은 대단히 바람직하지 않은 대기 오염원을 일반적으로 인식된다. 석탄 중의 유황은 여러 형태로 존재한다고 일반적으로 인식되어 있다. 여기에는 3종의 기본형태, 즉 황철광성 유황, 황산염형태의 유황 및 유기유황이다. 황철광형태의 유황은 철과 결합된 유황이다. 황산염의 유황은 일반적으로 소량이며, 통상적으로 석탄중에 함유된 모든 유황의 1% 또는 2%이다. 유기유황은 석탄의 탄소와 결합된 유기화합물과 결합된 유황이다. 유기유황은 일반적으로 석탄으로부터 제거가 어렵다. 미국특허 제 4233034호에는 대부분의 연구자들이 직면하는 문제는 석탄으로부터 어떻게 유기유황을 제거하는가의 문제이다. 특허는 석탄으로부터 유황을 제거하는 공정이 개시되어 있다. 그러나, 이 공정은 유기 유황의 제거와 황철광성 유황의 제거사이에 구별이 없고, 다만, 어떠한 타입의 유황이 제거되는가의 구별없이 유황의 제거공정에 관하여만 기술되어 있다. 이 문헌은 석탄으로부터 황철광성 유황을 효과적으로 제거하는 것으로 알려져 있다. 문제는 유기유황의 효과적인 제거이다.

미국특허 제 4441886호는 석탄으로부터 유기유황의 제거의 개선된 공정이 기술되어 있다. 공정은 다수의 공정을 포함하고 있다. 유기유황을 함유하는 석탄을 과립으로 분쇄한다. 석탄과립은 반드시 필요하지는 않으나 석탄에 함유되어 있는 모든 수분을 제거하기 위하여 건조시킨다. 건조된 석탄은 다음에 수분함량 4%이하의 에탄올의 선택된 양과 혼합한다. 각각의 경우에 에탄올의 양은 석탄-에탄올 혼합물이 고형분 61.7중량%이하가 함유되도록 한다. 다음에 석탄 에탄올의 혼합물을 반응용기에 넣고 반응용기중의 온도와 압력을 에탄올의 임계온도와 압력이상으로 올린다. 혼합물은 일정시간동안 에탄올의 임계온도와 압력이상으로 온도와 압력을 유지한다. 발생된 기체는 수집하고 혼합물의 석탄고체는 액체와 분리한다. 선행의 석탄으로부터 유기유황의 제거방법 및 장치에 대한 조사는 문헌조사와 특허데이터베이스를 기본으로 하여 행하여졌으며, 다른 어떠한 문헌도 조사된 바 없다.

발명의 상세한 설명

본 발명의 주목적은 고유황 함유 석탄으로부터 상기 기술된 문제점들을 제거하기 위한 유기유황을 제거하기 위한 장치를 제공하는 것이다.

본 발명의 다른 목적은 고유황 함유 석탄으로부터 유기 유황을 제거하는 방법을 제공하는 것이다.

따라서, 본 발명은 온도를 450~500℃의 범위로 유지할 수 있는 스팀 히팅 존(steam heating zone), 온도를 950~1100℃의 범위로 유지할 수 있는 프로모터 존(promoter zone) 및 온도를 900~950℃의 범위로 유지할 수 있는 반응존(reaction zone)의 3종의 히팅존으로 기본적으로 구성되고, 전술한 반응기가 전술한 반응기내에서 전술한 온도 존들을 부여할 수 있는 태블러 퍼니스(tabular furnace)의 내부에 위치하며, 내부에 반응기를 가지는 전술한 퍼니스는 이동가능한 캐비 안에 봉입되며, 전술한 반응기와 전술한 퍼니스에는 에너지 레귤레이터와 인디케이터들이 구비되어 있는 것을 특징으로 하는 고유황 함유 석탄으로부터 유기 유황을 감소시키는 장치에 관한 것이다.

본 발명의 바람직한 태양은 태블러 퍼니스가 실리미나이트(Silliminite)로 이루어지고 석영 울(quartz wool)로 단열된 장치에 관한 것이다.

본 발명의 또다른 태양은 프로모터 존(프로모터를 포함하는)을 $1100 \pm 50^\circ\text{C}$ 의 온도범위 및 스팀 존을 $450 \sim 500^\circ\text{C}$ 의 온도범위로 가열하고, 투입될 석탄을 72 메쉬 BS까지 분쇄하고, 반응존에 투입하고, 반응기를 통하여 지나가는 바람직하게는 유리로 만들어진 플라스크에서 증기를 발생시키고 약 1시간 동안 온도를 900°C 로 유지하고, 온도가 900°C 에 이른 후에, 반응기중에서 발생한 기체를 바람직하게는 유리로 만들어지고, 암모니아성 카드미움 클로라이드 용액을 함유하는 일련의 버블러들을 통과시킨 다음, 퍼니스를 실온으로 냉각시키고 생성물인 코크스/숯을 얻는 공정을 포함하는 청구항 1에 청구된 장치를 사용하여 고유황 함유 석탄으로부터 유기 유황을 제거하는 공정에 관한 것이다.

본 발명의 또다른 태양은 사용된 프로모터가 동-철 부스러기의 1:9의 비율의 혼합물인 청구항 2항에 청구된 공정에 관한 것이다.

본 발명의 또다른 태양은 프로모터 존과 반응존에서의 온도 상승률이 분당 5°C 인 청구항 2 및 3에 청구된 공정에 관한 것이다.

공정에서, 프로모터 존은 초기에 $5^\circ\text{C}/\text{분}$ 의 비율로 $950 \sim 1000^\circ\text{C}$ 의 범위의 온도로 가열하고, 스팀존은 $5^\circ\text{C}/\text{분}$ 의 비율로 $450 \sim 500^\circ\text{C}$ 의 범위의 온도로 가열한다. 투입되는 석탄은 72 메쉬 BS까지로 분쇄한 다음 반응존으로 투입된다. 스팀은 환저 플라스크에서 생성되어 반응기를 통하여 통과한다. 온도가 900°C 에 이르면, 0.5~2시간의 범위로 이 온도를 유지한다. 발생한 개스는 암모니아성 카드미움 클로라이드 용액을 함유하는 일련의 유지제의 버블러들을 통과시켜서 버블러들 내부에 황색의 카드미움 설페이드의 황색침전을 생성한다. 퍼니스는 실온으로 냉각하고, 생성물인 코크스/숯을 토출한다.

도면의 간단한 설명

본 명세서에 첨부된 도면(들)에서 본 장치의 다른 구성요소들의 명칭은 다음과 같다.

1. 실리카 리액터,
2. 스팀 히팅 존,
3. 프로모터 존,
4. 반응 존,
5. 석영 울로 단열,
6. 실리미네이트로 제작된 퍼니스,
7. 석영 울로 단열,
8. 내부에 실리카 리액터가 장착된 실리미네이트 퍼니스를 삽입하는 프레임.

본 발명은 실리미네이트로 제작되고, 석영울(5 & 7)로 단열된 외부직경 250mm, 내부직경 40mm, 길이 650mm 및 튜브구멍 37.5mm인 튜블러 퍼니스(6); 바람직하게는 실리카(1)로 제작되고 3개의 히팅 존들, 즉, i) 길이 17mm이고, 온도를 $450 \sim 500^\circ\text{C}$ 의 범위로 유지할 수 있는 스팀 히팅 존(2), ii) 길이 250mm이고 온도를 $950 \sim 1200^\circ\text{C}$ 로 유지할 수 있는 프로모터 히팅 존(3), 및 길이 200mm이고 온도를 $300 \sim 1100^\circ\text{C}$ 의 범위로 유지할 수 있는 반응 존(4); 전술한 퍼니스는 두 크롬-알루미늄 열전대들(thermocouples), 멀티포인트 스위치를 가지는 디지털 온도 인디케이터들 및 3종의 존들의 온도를 컨트롤하기 위한 3개의 에너지 레귤레이터들(9)이 장착되고; 전술한 퍼니스(6)는 직사각형의 콘트롤 캐비닛 내부에 장착된 레일트랙위를 자유롭게 움직일 수 있는 롤러들이 장착되고, 그 내부에는 에너지 레귤레이터들 및 인디케이터들이 장착된다.; 길이 940mm, 내부직경 21mm 및 외부직경 23mm의 바람직하게는 실리카로 제작된 리액터(1)는 전술한 퍼니스내로 삽입되어 있다.; 및 내부에 실리카 리액터(1)을 가지는 전술한 퍼니스를 장착하기 위한 길이 750mm, 폭 325mm 및 깊이 325mm를 가지는 바람직하게는 스테인레스 스틸로 만들어진 프레임(8)을 포함하는, 고유황 석탄으로부터 유기 유황을 제거하는 장치를 제공하는 것이다.

본 발명은 또한 프로모터 존(프로모터를 포함하는)을 300~1100℃의 온도범위 및 스팀 존을 450~500℃의 온도범위로 가열하고, 투입될 석탄을 72 메쉬 BS까지 분쇄하고, 반응존에 투입하고, 반응기를 통하여 지나가는 바람직하게는 유리로 만들어진 플라스크에서 증기를 발생시키고 0.5~2시간 동안 온도를 900℃로 유지하고, 온도가 900℃에 이른 후에, 반응기중에서 발생한 기체를 바람직하게는 유리로 만들어지고, 암모니아성 카드미움 클로라이드 용액을 함유하는 일련의 버블러들을 통과시킨 다음, 퍼니스를 실온으로 냉각시키고 생성물인 코크스/숯을 얻는 공정을 포함하는, 고유황 함유 석탄으로부터 유기 유황을 제거하는 공정을 제공하는 것이다.

본 발명의 태양에서, 사용되는 프로모터는 동-철 부스러기를 1:9의 비율의 혼합물을 사용하는 것이다.

본 발명의 또다른 태양에서, 프로모터 존과 반응 존에서의 온도의 상승률을 5℃/분인 것이다.

본 발명의 신규성은 고유황 함유 석탄으로부터 유기 유황을 제거하는 데 있는 것이며, 그렇지 않으면, 이 고 유황함유 석탄은 유기 유황은 석탄의 탄소와 결합된 유기 화합물성 유황이기 때문에 세계적으로 이용될 수 없다. 유기 유황은 일반적으로 석탄으로부터 제거하기 어렵다. 이산화유황은 대기의 대단히 바람직하지 못한 오염원으로 생각되며, 본 발명은 석탄으로부터 유기 유황의 79.77%를 제거한다.

실시예

다음의 실시예들은 본 발명을 예시하기 위하여 주어진 것이며 이것이 본 발명의 범위를 제한하는 것은 아니다.

실시예 1

분당 5℃씩 온도를 증가시켜서 프로모터 존과 스팀 존을 최초 1100℃ 및 450℃로 각각 가열한다. 석탄 10g을 72 메쉬 BS까지로 분쇄한 다음 반응존으로 투입한다. 철 과 동 부스러기 각각 9g 과 1g을 프로모터 체임버에 넣는다. 스팀을 환저 플라스크중에서 발생시켜서 리액터중으로 통과시킨다. 퍼니스 온도가 900℃에 이르면, 이 온도에서 1시간 유지시킨다. 발생된 개스를 암모니아성 카드미움 클로라이드 용액을 함유하는 일련의 유리 버블러들을 통과시켜서 버블러들내에서 카드미움 설��파이드의 황색침전이 형성된다. 퍼니스를 실온으로 냉각시켜서 생성물인 코크스/숯을 토출시킨다. 유기 유황 5.39%를 함유하는 원래의 석탄은 본 실시예에서 1.17%로 감소되며, 전체 유기 유황의 78.29%가 감소된다.

실시예 2

분당 5℃씩 온도를 증가시켜서 프로모터 존과 스팀 존을 최초 1000℃ 및 400℃로 각각 가열한다. 석탄 10g을 72 메쉬 BS까지로 분쇄한 다음 반응존으로 투입한다. 철 과 동 부스러기 각각 9g 과 1g을 프로모터 체임버에 넣는다. 스팀을 환저 플라스크중에서 발생시켜서 리액터중으로 통과시킨다. 퍼니스 온도가 900℃에 이르면, 이 온도에서 1시간 유지시킨다. 발생된 개스를 암모니아성 카드미움 클로라이드 용액을 함유하는 일련의 유리 버블러들을 통과시켜서 버블러들내에서 카드미움 설��파이드의 황색침전이 형성된다. 퍼니스를 실온으로 냉각시켜서 생성물인 코크스/숯을 토출시킨다. 유기 유황 5.39%를 함유하는 원래의 석탄은 본 실시예에서 0.88%로 감소되며, 전체 유기 유황의 79.77%가 감소된다.

실시예 3

분당 5℃씩 온도를 증가시켜서 프로모터 존과 스팀 존을 최초 900℃ 및 550℃로 각각 가열한다. 석탄 10g을 72 메쉬 BS까지로 분쇄한 다음 반응존으로 투입한다. 철 과 동 부스러기 각각 9g 과 1g을 프로모터 체임버에 넣는다. 스팀을 환저 플라스크중에서 발생시켜서 리액터중으로 통과시킨다. 퍼니스 온도가 900℃에 이르면, 이 온도에서 1시간 유지시킨다. 발생된 개스를 암모니아성 카드미움 클로라이드 용액을 함유하는 일련의 유리 버블러들을 통과시켜서 버블러들내에서 카드미움 설��파이드의 황색침전이 형성된다. 퍼니스를 실온으로 냉각시켜서 생성물인 코크스/숯을 토출시킨다. 유기 유황 5.39%를 함유하는 원래의 석탄은 본 실시예에서 1.51%로 감소되며, 전체 유기 유황의 71.98%가 감소된다.

실시예 4

분당 5℃씩 온도를 증가시켜서 프로모터 존과 스팀 존을 최초 600℃ 및 400℃로 각각 가열한다. 석탄 10g을 72 메쉬 BS까지로 분쇄한 다음 반응존으로 투입한다. 철 과 동 부스러기 각각 9g 과 1g을 프로모터 체임버에 넣는다. 스팀을 환저 플라스크중에서 발생시켜서 리액터중으로 통과시킨다. 퍼니스 온도가 900℃에 이르면, 이 온도에서 1시간 유지시킨다. 발생

된 개스를 암모니아성 카드미움 클로라이드 용액을 함유하는 일련의 유리 버블러들을 통과시켜서 버블러들내에서 카드미움 설��파이드의 황색침전이 형성된다. 퍼니스를 실온으로 냉각시켜서 생성물인 코크스/숯을 토출시킨다. 유기 유황 3.24%를 함유하는 원래의 석탄은 본 실시예에서 2.32%로 감소되며, 전체 유기 유황의 28.39%가 감소된다.

산업상 이용 가능성

본 발명의 주요한 장점은 다음과 같다.

1. 공정이 매우 단순하며 경제적이다.
2. 공정은 대부분 통상적으로 사용되는 물질들을 포함하며, 따라서, 코스트적으로 경제적이다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

온도를 450~500℃의 범위로 유지할 수 있는 스팀 히팅 존(steam heating zone), 온도를 950~1100℃의 범위로 유지할 수 있는 프로모터 존(promoter zone) 및 온도를 900~950℃의 범위로 유지할 수 있는 반응존(reaction zone)의 3종의 히팅존으로 기본적으로 구성되고, 전술한 반응기가 전술한 반응기내에서 전술한 온도 존들을 부여할 수 있는 태블러 퍼니스(tabular furnace)의 내부에 위치하며, 내부에 반응기를 가지는 전술한 퍼니스는 이동가능한 캐비넷 안에 봉입되며, 전술한 반응기와 전술한 퍼니스에는 공지의 에너지 레귤레이터와 인디케이터들이 구비되어 있는 것을 특징으로 하는 고유황 함유 석탄으로부터 유기 유황을 감소시키는 장치.

청구항 2.

제 1항에 있어서, 태블러 퍼니스가 실리미나이트로 제작되고, 석영 울로 단열된 장치.

청구항 3.

프로모터 존(프로모터를 포함하는)을 1100±50℃의 온도범위 및 스팀 존을 450~500℃의 온도범위로 가열하고, 투입될 석탄을 72 메쉬 BS까지 분쇄하고, 반응존에 투입하고, 반응기를 통하여 지나가는 바람직하게는 유리로 만들어진 플라스크에서 증기를 발생시키고 약 1시간 동안 온도를 900℃로 유지하고, 온도가 900℃에 이른 후에, 반응기중에서 발생한 기체를 바람직하게는 유리로 만들어지고, 암모니아성 카드미움 클로라이드 용액을 함유하는 일련의 버블러들을 통과시킨 다음, 퍼니스를 실온으로 냉각시키고 생성물인 코크스/숯을 얻는 공정을 포함하는 청구항 1 및 2에 청구된 장치를 사용하여 고유황 함유 석탄으로부터 유기 유황을 제거하는 공정.

청구항 4.

제 3항에 있어서, 프로모터가 동-철 부스르기 1:9의 비율의 혼합물이 사용되는 공정.

청구항 5.

제 2-4항에 있어서, 프로모터 존과 반응존의 온도 상승률이 분당 5℃인 공정.

청구항 6.

제 2-5항에 있어서, 석탄으로부터 약 80%의 유황이 제거되는 공정.

도면

도면1

