(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0038671
(43) 공개일자 2025년03월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C10G 2/00 (2006.01) *C10J 3/00* (2006.01)
C10K 1/00 (2006.01) *C10K 1/10* (2006.01)
C10K 1/34 (2006.01) *C25B 1/04* (2022.01)
(52) CPC특허분류
C10G 2/30 (2013.01)
C10J 3/00 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2025-7004101
(22) 출원일자(국제) 2023년07월06일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2025년02월07일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2023/068639
(87) 국제공개번호 WO 2024/017651
국제공개일자 2024년01월25일
(30) 우선권주장
FR2207451 2022년07월20일 프랑스(FR)

(71) 출원인
아이에프피 에너지스 누벨
프랑스 루이-말메종 세데 92852 아브뉘 드 브와 쁘레오 1 & 4
아브릴
프랑스 75008 파리 뤼 몽소 11
(뒷면에 계속)
(72) 발명자
에로 장-필리쁘
프랑스 92852 뤼에유-말메종 세덱스 아브뉘 드 부아 쁘레오 1 에 4 아이에프피 에너지스 누벨
칼레지앙 프랑수아
프랑스 92852 뤼에유-말메종 세덱스 아브뉘 드 부아 쁘레오 1 에 4 아이에프피 에너지스 누벨
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 11 항

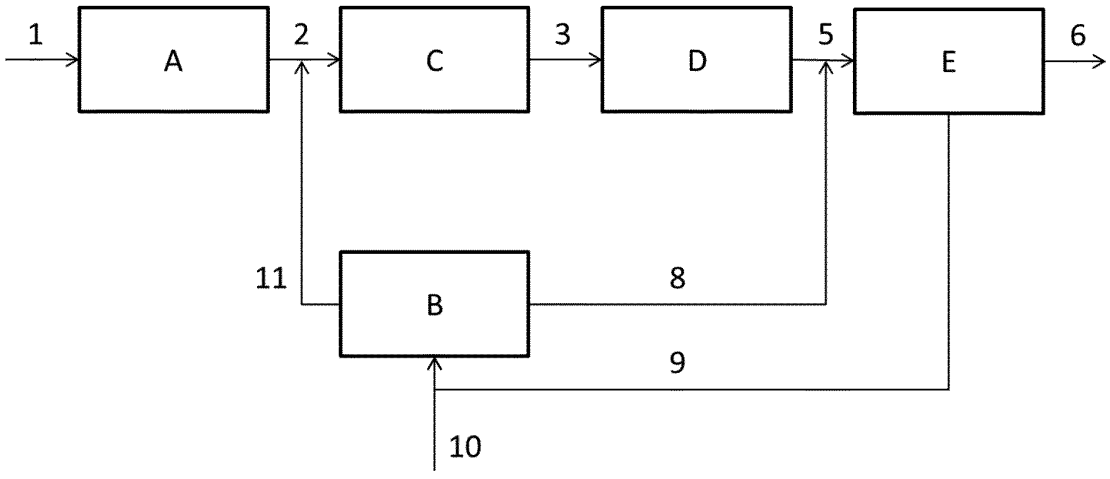
(54) 발명의 명칭 **Fischer-Tropsch 합성에 의한 탄화수소 생성을 위해 바이오매스 분획을 함유하는 공급원료를 전환시키기 위한 개선된 방법**

(57) 요 약

본 발명은 탄화수소로 적어도 하나의 바이오매스 분획을 포함하는 공급원료를 전환하기 위한 프로세스에 관한 것이고, 상기 프로세스는 공급원료를 사전처리하는 단계 a), 수소 스트림 및 산소 스트림을 생성하게 허용하는, 산소 및 수소로 물을 전기분해하는 단계 b)로서, 상기 물은 Fischer-Tropsch 합성하는 단계 e)로부터 적어도 부분

(뒷면에 계속)

대 표 도 - 도1



적으로 획득되는, 상기 물을 전기분해하는 단계 b), 합성 가스를 포함하는 가스 유출물을 획득하기 위해 상기 물을 전기분해하는 단계 b)로부터 획득된 상기 산소 스트림의 전부 또는 일부의 존재 하에, 단계 a)에서 사전처리된 상기 공급원료를 기화시키는 단계 c), 단계 c)로부터 획득된 합성 가스를 포함하는 상기 가스 유출물을 선택적으로 컨디셔닝하는 단계 d), 및 합성 액체 탄화수소들 및 적어도 하나의 가스 유출물을 포함하는 스트림을 생성하기 위해 상기 물을 전기분해하는 단계 b)로부터 획득된 상기 수소의 전부 또는 일부의 존재 하에서 단계 c) 또는 선택적으로 단계 d)로부터 획득된 상기 가스 유출물을 Fischer-Tropsch 합성하는 단계 e)를 포함한다.

(52) CPC특허분류
C10K 1/002 (2013.01)
C10K 1/101 (2013.01)
C10K 1/34 (2013.01)
C25B 1/04 (2022.01)

(71) 출원인
악상스
프랑스 92500 뤼에이-말메종 불바르 플랭클린 루즈벨트, 89
바이오넥스트
프랑스 60280 베네뜨 슈맹 드 뤼쟁
티센크루프 우데 게엠 베하
독일, 44141 도르트문드, 프리드리히 우데 슈트라세 15
토탈에너지스 원테크
프랑스, 92400 쿠르브부아, 플레이스 장 밀러 2, 라 데팡스 6
꼼미사리아 아 레네르지 아토미끄 에뜨 옥스 에너지스 앨터네이티브즈
프랑스, 에프-75015 파리 바띠멍 르 뽀낭 데 뤼 르 블랑 25

(72) 발명자
피레스 다 크루즈 안토니우
프랑스 92852 뤼에유-말메종 세덱스 아브뉘 드 부아 쁘레오 1 에 4 아이에프피 에너지스 누벨
에께 미셸
프랑스 76930 옥트빌 쉬르 메르 슈맹 드 라 브리에르 16비

명 세 서

청구범위

청구항 1

탄화수소로 적어도 하나의 바이오매스 분획을 포함하는 공급원료를 전환하기 위한 프로세스로서, 상기 프로세스는

- 상기 공급원료를 사전처리하는 단계 a),

- 수소 스트림 및 산소 스트림을 생성하기 위해, 산소 및 수소로 물을 전기분해하는 단계 b)로서, 상기 물은 Fischer-Tropsch 합성하는 단계 e)로부터 적어도 부분적으로 획득되는, 상기 물을 전기분해하는 단계 b),

- 합성 가스를 포함하는 가스 유출물을 획득하기 위해 상기 물을 전기분해하는 단계 b)로부터 획득된 상기 산소 스트림의 전부 또는 일부의 존재 하에, 단계 a)에서 사전처리된 상기 공급원료를 기화시키는 단계 c),

- 정제된 합성 가스를 포함하는 가스 유출물을 획득하기 위해 단계 c)로부터 획득된 합성 가스를 포함하는 상기 가스 유출물을 선택적으로 컨디셔닝하는 단계 d),

- 합성 액체 탄화수소들 및 적어도 하나의 가스 유출물을 포함하는 스트림을 생성하기 위해 상기 물을 전기분해하는 단계 b)로부터 획득된 상기 수소의 전부 또는 일부의 존재 하에서 단계 c) 또는 선택적으로 단계 d)로부터 획득된 상기 가스 유출물을 Fischer-Tropsch 합성하는 단계 e)를 포함하는, 공급원료를 전환하기 위한 프로세스.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 사전처리하는 단계 a)는 건조 작업 a1), 토레팩션(torrefaction) 작업 a2) 또는 밀링 작업 a3) 중 적어도 하나를 포함하는, 공급원료를 전환하기 위한 프로세스.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 Fischer-Tropsch 합성하는 단계 e) 내로 도입된 상기 유출물의, H2/CO로 표시되는 수소와 일산화탄소 사이의 몰비가 0.5 내지 4, 바람직하게는 1 내지 3, 더욱 바람직하게는 1.5 내지 2.5, 및 매우 바람직하게는 2이고, 상기 수소는 상기 합성 가스를 컨디셔닝하는 단계 d) 및 상기 물을 전기분해하는 단계 b)로부터 기원하는, 공급원료를 전환하기 위한 프로세스.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 전기분해하는 단계 b)는 알칼리 전기분해, 양성자 교환막, 음이온 교환막, 또는 고체 산화물 전기분해에 의해 수행되는, 공급원료를 전환하기 위한 프로세스.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

공기 분리 단계로부터 기원하는 산소 스트림은 상기 물을 전기분해하는 단계(b)로부터 유도되는 상기 산소 스트림 뿐만 아니라, 또한 상기 기화시키는 단계(c)에서 사용될 수 있는, 공급원료를 전환하기 위한 프로세스.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 기화시키는 단계 c) 내로 도입된 산소의 전부는 상기 물을 전기분해하는 단계 b)로부터 획득되는, 공급원

료를 전환하기 위한 프로세스.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서,

단계 d)는, 물로 스크러빙하고 합성 가스를 분획화하는 단계 d1) 및/또는 할로겐화된 화합물들을 제거하는 단계 d2) 및/또는 일산화탄소를 스팀 전환하는 단계 d3) 및/또는 화합물들 COS 및 HCN을 촉매 가수분해하는 단계 d4) 및/또는 재조합하는 단계 d5) 및/또는 재조합된 유출물을 물로 스크러빙하는 단계 d6) 및/또는 산성 가스들을 제거하는 단계 d7) 및/또는 최종 정제하는 단계 d8)를 포함하고, 바람직하게 이들 단계로 이루어지는, 공급원료를 전환하기 위한 프로세스.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 Fischer-Tropsch 합성하는 단계 e) 동안 형성된 물이 부분적으로 또는 전체적으로 상기 전기분해하는 단계 b) 내로 보내지는, 공급원료를 전환하기 위한 프로세스.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 Fischer-Tropsch 합성하는 단계 e)로부터 획득된 가스 분획의 적어도 일부가 합성 가스로 전환되도록 상기 기화시키는 단계 c) 내로 리사이클링되는, 공급원료를 전환하기 위한 프로세스.

청구항 10

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 Fischer-Tropsch 합성하는 단계 e)로부터 획득된 가스 분획의 적어도 일부는 건조 작업 a1) 및/또는 토레팩션 작업 a2)에 에너지를 적어도 부분적으로 공급할 수 있는, 공급원료를 전환하기 위한 프로세스.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 Fischer-Tropsch 합성하는 단계 e) 이후에 단계 e)로부터 획득된 탄화수소 커트들을 수소화처리하고 그리고/또는 이성질화하는 단계 f)가 이어지는, 공급원료를 전환하기 위한 프로세스.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 전형적으로 액체 탄화수소, 바이오연료의 생성, 및 선택적으로 석유화학 염기 및/또는 화학 염기 및/또는 수소의 생성을 위한, 바이오매스의 가치 향상에 관한 것이다.

[0002] 보다 구체적으로, 본 발명은 탄화수소, 특히 고품질 LPG(액화 석유 가스), 나프타, 가솔린, 등유 및 가스 오일 분획 또는 윤활제 염기를 생성하기 위해 기화시키는 단계, 물을 전기분해하는 단계 및 Fischer-Tropsch 반응에 의해 합성하는 단계를 포함하는, 적어도 하나의 바이오매스 분획을 함유하는 공급원료를 전환하기 위한 통합된 프로세스에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 많은 수의 특허는 Fischer-Tropsch 합성을 통한 합성 탄화수소 생성을 위한 라인을 설명하며, 여기서 이러한 합성으로부터 획득된 탄화수소 기반 커트의 수소화처리 및 이성질화하는 단계가 종종 조합된다.

[0004] 특허 출원 WO 2014/068253 A1은 목질계 바이오매스로부터 바이오연료를 생성하기 위한 라인을 포함한다. 상기 특허 출원은 프로세스 라인의 임의의 지점 내로의 수소의 가능한 주입을 설명한다. 주입된 수소는 수소 생성 프로세스와 바이오 연료 생성 라인 프로세스 사이의 특별한 구별이나 통합 없이, 당업자에게 공지된 임의의 수단을 통해 생성된다.

[0005] 특허 US 9562196은 Fischer-Tropsch 합성에 의해 생성된 나프타를 개질시킴으로써 Fischer-Tropsch 유닛의 입구에서 수소 함량의 조정이 행해지는 합성 탄화수소를 생성하기 위한 프로세스를 설명한다. 이러한 단계는 생성된 나프타를 소비함으로써 생성되는 완제품의 양을 감소시키고 따라서 Fischer-Tropsch 합성 단계의 생산성을 감소시키는 단점이 있다.

[0006] 특허 출원 WO 2015/101717은 탄소-기반 공급원료 및 보다 구체적으로 바이오매스의 기화에 의해 생성된 합성 가스의 H2/CO 비를 조정하기 위해 외부 수소를 공급하는 것을 설명한다. 특히, 상기 문헌은 기화에 의해 생성된 합성 가스를 수소가 풍부하게 하기 위해 스팀으로 일산화탄소를 전환시키는 단계, 및 합성 연료의 일정한 생성을 유지하기 위해 수소의 외부 공급에 의해 수소의 양의 함수로서 합성 가스의 생성을 조정하는 단계를 포함하는 프로세스를 설명한다. 스팀으로 일산화탄소를 전환하기 위한 반응은 또한 "물 가스 시프트" 반응으로서 공지되어 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 기술분야의 당업자가 직면하는 문제 중 하나는 산업 규모에서 생성 수율과 생성 라인의 경제적 및 에너지 성능을 개선시키면서 동시에 점점 더 엄격한 환경 규제를 준수하는 것에 관한 것이다.

[0008] 본 발명의 경우, 출원인은 점점 더 낮은 임계치로 설정된 온실 가스의 방출과 같은 환경적 규제를 준수하면서 동시에 개선된 생성 수율 및 더 나은 경제적 및 에너지 성능(에너지 효율, 생성 비용 등)을 달성할 수 있는, 기화시키는 단계, Fischer-Tropsch 합성하는 단계 및 물을 전기분해하는 단계의 최적의 통합을 제시하는 새로운 프로세스를 제안한다.

과제의 해결 수단

[0009] 특히, 본 발명은 탄화수소로 적어도 하나의 바이오매스 분획을 포함하는 공급원료를 전환하기 위한 프로세스에 관한 것이고, 상기 프로세스는

[0010] - 공급원료를 사전처리하는 단계 a),

[0011] - 수소 스트림 및 산소 스트림을 생성하기 위해, 산소 및 수소로 물을 전기분해하는 단계 b)로서, 상기 물은 Fischer-Tropsch 합성하는 단계 e)로부터 적어도 부분적으로 획득되는, 상기 물을 전기분해하는 단계 b),

[0012] - 합성 가스를 포함하는 가스 유출물을 획득하기 위해 상기 물을 전기분해하는 단계 b)로부터 획득된 상기 산소 스트림의 전부 또는 일부의 존재 하에, 단계 a)에서 사전처리된 상기 공급원료를 기화시키는 단계 c),

[0013] - 정제된 합성 가스를 포함하는 가스 유출물을 획득하기 위해 단계 c)로부터 획득된 합성 가스를 포함하는 상기 가스 유출물을 컨디셔닝하는 선택적인 단계 d),

[0014] - 합성 액체 탄화수소들 및 적어도 하나의 가스 유출물을 포함하는 스트림을 생성하기 위해 상기 물을 전기분해하는 단계 b)로부터 획득된 상기 수소의 전부 또는 일부의 존재 하에서 단계 c) 또는 선택적으로 단계 d)로부터 획득된 상기 가스 유출물을 Fischer-Tropsch 합성하는 단계 e)를 포함한다.

발명의 효과

[0015] 본 발명의 하나의 이점은 점점 더 낮은 임계치로 설정된 온실 가스의 방출과 같은 환경적 규제를 준수하면서 동시에 개선된 생성 수율 및 더 나은 경제적 및 에너지 성능(에너지 효율, 생성 비용 등)을 달성할 수 있는, 기화시키는 단계, Fischer-Tropsch 합성하는 단계 및 물을 전기분해하는 단계의 최적의 통합을 제시하는 새로운 프로세스를 제공한다는 것이다.

[0016] 본 발명에 따른 프로세스의 또 다른 이점은 수소를 생성하기 위한 스팀 전환하는 단계의 구현을 제한하거나 심지어 생략하는 것인데, 이는 바이오연료 생성 프로세스의 CO_2 방출을 감소시킬 수 있게 하고 또한 기화시키는 단계로부터 획득되는 CO의 양을 최대화하고 따라서 프로세스의 재료 수율을 증가시키고 및/또는 투입 공급원료의 양을 감소시킬 수 있게 한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0017] 본 발명은 재생가능한 탄화수소로 적어도 하나의 바이오매스 분획을 포함하는 공급원료를 전환하기 위한 프로세스에 관한 것이다.

[0018]

[0019] **공급원료의 타입**

[0020] 바이오매스 분획은 임의의 타입의 바이오매스, 바람직하게는 고체 타입의 바이오매스, 특히 목질계 타입의 바이오매스를 포함할 수 있다. 바이오매스 타입의 비제한적인 예는 예를 들어 농업 잔류물(특히 짚, 옥수수 껍질), 임업 관리 잔류물, 임업 관리 생성물, 제분소 잔류물 및 전용 작물, 예를 들어 단회전 작물과 관련된다.

[0021] 본 발명에 따른 프로세스에서 전환된 공급원료는 또한 또 다른 공급원료의 적어도 하나의 분획, 바람직하게는 가스, 고체 및/또는 액체 탄화수소-기반 공급원료의 적어도 하나의 분획("코-프로세싱(co-processing)")을 포함할 수 있다. 상기 탄화수소-기반 공급원료 분획은 본 발명의 맥락에서, 액체 바이오매스와 고체 탄화수소-기반 공급원료의 혼합물에 상응하는, 적어도 석탄, 페트코크스, 천연 가스, 석유 잔류물, 원유, 토핑된 원유, 탈아스팔트화 오일, 탈아스팔트화 아스팔트, 오일 전환 프로세스 유도체(예를 들어, HCO/FCC 슬러리, 코킹 중질 GO/VGO, 비스브레이킹 또는 유사한 열 프로세스 잔류물 등), 역청질 모래 또는 그 유도체, 셰일 가스 및 역청질 셰일 또는 그 유도체, 액체 바이오매스(예를 들어, 유채씨 오일, 팜유, 열분해유 등), 또는 바이오매스 슬러리를 유리하게 함유할 수 있는 공급원료 분획인 것으로 이해된다. 본 발명의 프로세스에 따르면, 상기 탄화수소-기반 공급원료 분획은 가스, 고체 또는 액체 탄화수소-기반 공급원료 분획 또는 이들의 혼합물일 수 있다.

[0022] 따라서, 본 발명에 따른 프로세스의 공급원료는 하나 이상의 고체 바이오매스 분획, 및 선택적으로 또 다른 가스, 고체 또는 액체 공급원료의 하나 이상의 분획을 단독으로 또는 혼합물로서 포함하는 공급원료일 수 있다.

[0023] 일반적으로, 본 발명의 프로세스에 사용되는 공급원료는 적어도 20%, 바람직하게는 적어도 50%, 바람직하게는 적어도 70%, 더욱 바람직하게는 적어도 90%의 바이오매스 분획을 포함한다.

[0024] 본 발명에 따른 프로세스의 다양한 단계들이 아래에서 설명된다.

[0025] **a) 공급원료를 사전처리하는 단계**

[0026] 본 발명에 따르면, 상기 프로세스는 공급원료를 사전처리하는 단계 a)를 포함한다. 바람직하게는, 사전처리하는 단계는 다음에 설명된 a1) 건조, 토레팩션 a2) 또는 밀링 a3)의 작업 중 적어도 하나를 포함한다. 바람직하게는, 사전처리하는 단계는 건조 작업(a1), 토레팩션 작업(a2) 및 밀링 작업(a3)을 포함한다.

[0027] 사용된 공급원료가 이미 건조되어 있는 실시예에서, 사전처리하는 단계는 토레팩션 작업(a2) 및 밀링 작업(a3)을 포함한다.

[0028] 탄화수소-기반 공급원료 분획이 가스 또는 액체 탄화수소-기반 공급원료 분획이라면, 사전처리하는 단계 a)를 거치지 않고 기화시키는 단계 c) 내로 직접 도입되는 것이 유리하다.

[0029] **a1) 건조 작업**

[0030] 공급원료를 사전처리하는 단계 a)는 유리하게는 20 내지 180℃, 바람직하게는 60 내지 160℃, 및 바람직하게는 100 내지 140℃의 온도에서 5 내지 180분, 및 바람직하게는 15 내지 60분의 시간 동안 수행되는 공급원료 건조 작업 a1)을 포함할 수 있다. 건조 작업 a1)의 입구에서, 공급원료는 일반적으로 15 질량% 내지 80 질량%의 수분 함량을 포함한다. 건조 작업의 마지막에서 공급원료 내의 잔류 수분 함량은 유리하게는 25 질량% 미만, 바람직하게는 15 질량% 미만, 및 더욱 바람직하게는 10 질량% 미만이다. 건조 작업은 당업자에게 공지된 임의의 수단에 의해 수행될 수 있다.

[0031] 건조를 위해 필요한 에너지는 일반적으로 공급 원료를 고온 가스 스트림과 접촉시킴으로써 제공된다.

[0032] 건조 단계에서 사용되는 고온 가스 스트림은 유리하게는 프로세스 투입물의 연소로부터 그리고 바람직하게는 천연 가스의 연소로부터 그리고/또는 프로세스의 또 다른 단계로부터 획득된 가스 스트림의 연소로부터 기원될 수 있다. 예를 들어, 토레팩션 단계 a2)로부터 획득된 가스의 연소는 당업자에게 공지된 임의의 방법에 의해 공급원료를 건조하는데 사용될 수 있는 고온 가스 스트림을 생성한다.

[0033] 물을 함유하는 단계 a1)로부터 획득된 가스 유출물은 천연 가스 및/또는 토레팩션 동안 생성된 가스 스트림의 연소를 가능하게 하는 공기를 사전가열하기 위해 사용될 수 있다.

[0034] **a2) 토레팩션 작업**

[0035] 공급원료를 사전처리하는 단계 a)는 바람직하게는 건조 작업 a1)로부터 획득된 건조된 공급원료에 대한 토레팩션 작업 a2)을 포함할 수 있다.

[0036] 토레팩션 작업 a2)은 결과적으로 토레팩션된 유출물을 획득하기 위해 미세하게 밀링되기에 더 적은 에너지를 필요로 하는 더 부서지기 쉬운 공급원료 유출물을 생성하는 토레팩션 노에서 수행될 수 있다. 상기 토레팩션 작업은 유리하게는 220 내지 350℃, 바람직하게는 250 내지 320℃, 보다 및 바람직하게는 270 내지 300℃의 온도에서 5 내지 180분, 및 바람직하게는 15 내지 60분의 시간 동안, 바람직하게는 0.01 내지 1.5 MPa, 바람직하게는 0.01 내지 1.0 MPa, 및 보다 바람직하게는 0.05 내지 0.15 MPa의 절대 작업 압력에서 수행된다. 토레팩션 작업은 산소 함량이 유리하게는 10 부피% 미만, 바람직하게는 8 부피% 미만, 바람직하게는 3 부피% 미만인 환경에서 수행된다.

[0037] 토레팩션 작업은 밀링 작업 a3)의 에너지 비용을 감소시키는 이점을 가지며, 5 질량% 내지 40 질량%, 바람직하게는 10 질량% 내지 35 질량%의 고체 손실을 동반한다. 그러나, 이러한 고체의 손실은 대략 5% 내지 20% 정도의 훨씬 더 제한된 열량 손실을 동반한다. 이와 관련하여, 토레팩션 작업은 바이오매스의 단위 부피당 에너지 함량을 증가시킬 수 있게 한다.

[0038] **a3) 밀링 작업**

[0039] 공급원료를 사전처리하는 단계 a)는 바람직하게는 단계 a2)로부터 획득된 토레팩션된 유출물에 대한, 밀링 작업 a3)을 포함할 수 있다.

[0040] 밀링 작업(a3)은 동반된(entrained) 스트림으로서 기화 유닛에서 처리하기에 적합한 크기로 공급원료 입자의 감소를 허용하는 조건 하에 수행될 수 있다(단계 c). 밀링 작업 a3)의 마지막에서, 공급원료 입자의 90%는 바람직하게는 300 미크론 미만의 등가 직경을 갖고, 공급원료 입자의 90%는 바람직하게는 1 미크론 초과의 등가 직경을 가지며; 바람직하게는 공급원료 입자의 90%는 200 미크론 미만의 등가 직경을 갖고, 공급원료 입자의 90%는 5 미크론 초과의 등가 직경을 가지며; 보다 바람직하게는 공급원료 입자의 90%는 100 미크론 미만의 등가 직경을 갖고, 공급원료 입자의 90%는 10 미크론 초과의 등가 직경을 갖는다. 예를 들어, d_e 로 표시된 등가 직경은 다음 관계에 따라 정의된다.

[0041] $$d_e = 6.\frac{V}{S}$$

[0042] V는 입자의 부피이고,

[0043] S는 입자와 동일한 부피를 갖는 구의 표면적이다.

[0044] 특정 실시예에서, 밀링 작업 a3)은 제2 바이오매스 또는 화석 공급원료의 존재하에 수행되어 하나의 동일한 밀에서 동시에 밀링될 수 있다. 상기 제2 공급원료가 화석 기반일 때, 이는 석탄 및 페트코크스와 같은 고체 화석 탄화수소로부터 선택될 수 있다. 상기 제2 공급원료가 바이오매스일 때, 이는 이전에 정의된 바와 같은 바이오매스 공급원료로부터 선택될 수 있다. 제2 공급원료의 존재 하에서 밀링의 하나의 이점은 이것이 상기 제2 공급원료의 효율적인 밀링 및 건조를 가능하게 한다는 것이다.

[0045] 바람직하게는, 밀링 단계 a3)는 후속 기화시키는 단계에 유용한 부가적인 화합물의 존재 하에 수행될 수 있고; 상기 화합물은 유리화된 애쉬, 모래, 석회석, 석회 또는 단독으로 또는 혼합물로서 취해진, 당업자에게 공지된 다른 화합물로부터 선택된다.

[0046] 바람직하게는, 밀은 최소 유동화 속도(MFS) 및 또한 그 고유 에너지 소비를 최소화함으로써, 단계 a3)의 마지막에서 획득된 분말의 공압 이송을 최적화하도록 선택된다.

[0047] 바람직하게는, 상기 공밀링 단계 a3)는 롤러 밀, 유니버셜 밀, 어트리션 밀 또는 당업자에게 공지된 임의의 다른 타입의 밀과 같은, 밀에서 수행된다.

[0048] **전기분해하는 단계 b)**

[0049] 본 발명에 따른 프로세스는 수소 스트림 및 산소 스트림을 생성하기 위해, 산소 및 수소로 물을 전기분해하는 단계 b)로서, 상기 물은 Fischer-Tropsch 합성하는 단계 e)로부터 적어도 부분적으로 그리고 바람직하게 전체적

으로 획득되는, 상기 물을 전기분해하는 단계 b)를 포함한다.

[0050] 단계 b)의 마지막에서 획득된 산소는 부분적으로 또는 전체적으로 기화시키는 단계 c) 내로 보내진다. 유리하게는, 전기분해에 의해 생성된 산소는 적어도 98.5 중량%(건조 기준)의 순도를 갖는다. 생성된 산소에 존재할 수 있는 불순물은 물 및/또는 수소이다.

[0051] 본 발명에 따르면, 전기분해하는 단계 b)의 마지막에서 획득된 수소의 전부 또는 일부는 Fischer-Tropsch 합성하는 단계 e) 내로 보내진다.

[0052] 유리하게는, Fischer-Tropsch 합성하는 단계 e) 내로 보내지는, 전기분해하는 단계 b)의 마지막에서 획득된 수소는 적어도 99.8 중량% (건조 기준)의 순도를 갖는다. 바람직하게는, 단계 e) 내로 보내지는 수소는 100 ppm 미만, 바람직하게는 60 ppm 미만, 바람직하게는 40 ppm 미만, 바람직하게는 30 ppm 미만, 바람직하게는 15 ppm 미만의 산소 및/또는 물을 함유한다.

[0053] 바람직하게는, 전기분해하는 단계 b)에서 생성된 모든 수소는 Fischer-Tropsch 합성하는 단계 e) 내로 도입된다.

[0054] 유리하게는, 상기 Fischer-Tropsch 합성하는 단계 e) 내로 도입된 상기 유출물의, H_2/CO로 표시되는, 수소와 일산화탄소 사이의 몰비가 0.5 내지 4, 바람직하게는 1 내지 3, 더욱 바람직하게는 1.5 내지 2.5, 및 매우 바람직하게는 2이고, 상기 수소는 상기 합성 가스를 컨디셔닝하는 단계 d) 및 물을 전기분해하는 단계 b)로부터 기원한다.

[0055] 상기 전기분해하는 단계 b)는 당업자에게 공지된 임의의 수단, 예를 들어 알칼리 전기분해, 양성자 교환막, 음이온 교환막 또는 고체 산화물 전기분해에 의해 수행될 수 있다.

[0056] 물을 전기분해하는 단계 b)의 하나의 이점은 탈탄화된 수소를 생성하여 European Red II 지침 하에서 온실가스 방출의 감축이 가능한 연료를 얻을 수 있다는 것이다.

[0057] 전기분해하는 단계 b) 내로 Fischer-Tropsch 합성하는 단계 e)로부터 획득된 물을 리사이클링하는 것과 연관된 또 다른 이점은 프로세스의 물 소비 및 결과적으로 작동 비용을 감소시킨다는 것이다.

[0058] 전기분해하는 단계 b)와 연관된 또 다른 이점은 기화시키는 단계 c)의 프로세스에서 생성된 산소가 사용된다는 점인데, 이는 공기 분리 유닛의 사용을 생략하고 심지어 배제할 수 있게 하여, 프로세스의 투자 및 작동 비용을 제한한다. 또한, 과량의 산소는 유리하게는 SRU/TGTU(황 회수 유닛/테일 가스 처리 유닛) 테일 가스 처리 및/또는 유닛의 가연성 가스 및 잔류 가스의 산소 연소 및/또는 토레팩션 가스의 연소를 위해 사용될 수 있다.

[0059] **기화시키는 단계 c)**

[0060] 본 발명에 따른 프로세스는 단계 a)에서 사전처리된 공급원료를 기화시키는 단계 c)를 포함하며, 상기 단계 c)는 물을 전기분해하는 단계 b)로부터 획득된 산소의 전부 또는 일부, 바람직하게는 물을 전기분해하는 단계 b)로부터 획득된 산소의 전부의 존재 하에 수행된다. 따라서, 기화시키는 단계 c)는 합성 가스를 포함하는 가스 유출물의 생성을 허용한다.

[0061] 기화시키는 단계는 공급원료를 주로 일산화탄소 및 수소를 포함하는 합성 가스로 전환시키는 부분 산화 반응을 수반한다. 기화시키는 단계는 유리하게는 적어도 98.5 중량%의 순도(건조 기준)를 갖는 산소 스트림의 형태의 전기분해하는 단계 b)로부터 획득된 제어된 양의 산소의 존재 하에서 수행된다. 상기 산소의 사용은, 공기를 산소 공급원으로서 사용하는 경우에 질소와 같은, 불활성 화합물의 양을 제한할 수 있고, 이는 불활성 물질의 축적을 제한할 수 있고, 따라서 속도 또는 압력 손실과 연관된 문제를 제한할 수 있고, 이에 따라 사용되는 장비의 크기를 감소시킬 수 있어서, 프로세스의 투자 및 작업 비용을 추가로 제한할 수 있다.

[0062] 유리하게는, 기화시키는 단계 c)로부터 획득된 합성 가스에 대응하는 가스 유출물은 주로 물(H_2O), 일산화탄소(CO), 수소(H_2) 및 이산화탄소(CO_2)로 구성되고, 초기에 바이오매스 분획으로부터 및/또는 다른 공급원료, 특히 탄화수소 공급원료의 분획으로부터 기원하는 불순물을 포함할 수 있다.

[0063] 본 발명에 따르면, 기화시키는 단계에서 사용되는 산소는 전적으로 또는 부분적으로 물을 전기분해하는 단계 b)로부터 획득된다.

[0064] 유리하게는, 공기 분리 단계로부터 기원하는 산소 스트림은 또한, 물을 전기분해하는 단계 b)로부터 유도되는

산소 스트림에 추가하여, 기화시키는 단계 c)에서 사용될 수 있다.

[0065] 특정 실시예에서, 기화시키는 단계(c) 내로 도입되는 모든 산소는 물을 전기분해하는 단계(b)로부터 획득된다.

[0066] 공급원료를 기화시키는 단계 c)는 고정 층 또는 유동층 타입의 기화기에서, 또는 바람직하게는 냉각 벽 동반 유동(cooled-wall entrained flow) 기화기에서 고온으로, 즉 800 내지 1800℃, 바람직하게는 1000 내지 1600℃, 및 보다 바람직하게는 1200 내지 1500℃의 온도에서, 그리고 유리하게는 2 내지 12 MPa, 바람직하게는 2.5 내지 6.0 MPa, 및 보다 바람직하게는 3.0 내지 5.0 MPa의 절대 압력에서 수행된다. 고온은 높은 정도의 탄소 전환율을 획득할 수 있게 하고, 따라서 생성된 애쉬에서 전환되지 않은 탄소의 양을 감소시키고, 따라서 기화기로 리사이클링되는 애쉬의 양을 감소시킬 수 있다.

[0067] 동반 유동 기화기는 바람직하게는 냉각-벽 동반 유동 기화기로서 당업자에게 공지된 기화기이다. 냉각된 벽은 기화기에 자체로 위치되는 기화 챔버를 경계짓는다. 기화 챔버의 벽을 냉각하기 위해 사용되는 물은 기화 챔버 벽의 외측에 위치된 코일 내에서 순환한다. 물은 부분적으로 증발되어 따라서 중압 스팀의 스트림을 생성한다. 이러한 벽의 냉각은 기화 챔버의 내부 벽 상에 보호 애쉬 층의 형성을 허용한다. 구체적으로, 기화기 내로 도입된 공급원료는 기화 후 애쉬를 형성하는, 무기 화합물을 포함한다. 기화 온도에서 이러한 액체인 애쉬는 냉각된 벽과 만날 때 물방울 형태로 고화되고 절연부로서 작용을 하는 고체 층을 형성한다. 따라서, 기화 챔버 벽의 열적 보호부는 1차적으로 고화된 애쉬의 층에 의해 그리고 2차적으로 기화기의 하단을 향해 유동하는 가스 상과 접촉하는 용융된 애쉬 층에 의해 제공된다. 따라서, 연소 챔버 벽은 고온 및 고온 변동에 대해 매우 저항성을 갖는다. 또한, 그 조성, 특히 알칼리 화합물의 그 높은 함량으로 인해, 바이오매스로부터 유도된 애쉬는 내화성 타입의 라이닝에 대해 부식성을 갖는다. 결과적으로, 벽 보호부로서 내부 내화성 재료를 사용하는 기화 기술은 그 급격한 열화로 인해 작동하는 것이 어렵기 때문에 잦은 갱신이 필요하다. 또한 내화성 재료는 파단에 의해 이러한 보호층을 파괴하는, 열 충격에 매우 민감하다.

[0068] 냉각된-벽 동반 유동 기화기에서, 기화기 용량에 따라 적어도 2개의 버너, 바람직하게는 4개 이상의 버너가 기화 챔버에 위치되고, 그 벽은 냉각되고 상기 버너는 공급원료에 포함된 애쉬의 융합을 허용하기에 충분한 온도에서 기능한다. 더욱이, 기화기 내에 도입되는 공급원료는 매우 상이한 특성을 가질 수 있다. 예를 들어, 바이오매스의 보다 낮은 열량(LCP)은 페트코크스보다 낮으며, 바이오매스의 애쉬 함량은 석탄보다 훨씬 더 낮을 수 있고, 애쉬의 융용점은 바이오매스마다 크게 변할 수 있다. 따라서, 애쉬의 융용점은 기화 챔버 내로 도입되는 공급원료의 조성에 따라 변할 수 있다. 유사하게, 애쉬 융용점 초과인 최소 기화 온도는 공급원료의 성질, 상이한 특성, 및 다양한 구성성분(다른 바이오매스, 다른 탄화수소 공급원료 등)의 비율을 수정함으로써 및/또는 공급원료에 플럭스(예를 들어, 석회석)를 주입함으로써 조정될 수 있다.

[0069] 본 발명의 바람직한 실시예에서, 기화 챔버에서 생성된 합성 가스는 기화기의 하단을 향해 유동하는 액체 애쉬와 병류로 그로부터 나온다. 이러한 병류 구성은, 액체 애쉬가 하단을 향해 유동하면서 합성 가스가 기화 챔버로부터 상단을 향해 배기되는 구성에 대해, 액체 애쉬 배기 파이프의 막힘의 위험을 회피할 수 있다는 이점을 갖는다. 구체적으로, 액체 애쉬는 파이프 내로만 유동하기 때문에, 그것은 그 점도에 따라 어렵게 유동하고 그리고/또는 부분적으로 고화되어, 배기 파이프를 부분적으로 또는 전체적으로 방해하고 유지 보수를 위한 설비의 가동 중단으로 이어질 수 있다. 이러한 현상은 특히 온도의 상승 또는 하강의 과도기 단계(phase) 동안 또는 공급원료의 특성의 변경와 연관된 조정 동안 발생할 수 있다. 본 발명에 따른 구성에 의하면, 기화 챔버의 배기 파이프에서 액체 애쉬와 동류로 유동하는 가스가 기화기의 하단을 향하는 이러한 애쉬의 유동을 용이하게 할 수 있고, 과도기 단계에서도 막힐 위험을 방지한다는 이점을 갖는다.

[0070] 본 발명의 바람직한 실시예에서, 합성 가스 및 액체 애쉬는 특허 출원 DE 102007044726에 설명된 바와 같이 적어도 물의 필름과 접촉하는 집중 액체 켄칭 존 내로 통과한다. 이러한 켄칭 존은 기화 챔버 아래에 위치설정되고, 상단에서 고온의, 건조한 존 및 하단에서 더 저온이고, 더 습윤한 존을 분리한다. 기화 챔버 아래에 위치된 고온의 건조한 존은 합성 가스와 기화기 하단을 향해 유동하는 액체 애쉬의 존재를 특징으로 한다. 더 저온이고 더 습윤한 부분은 고온의 건조한 존 아래에 위치되고 물로 포화된 합성 가스, 고화된 애쉬 및 액체 물의 존재를 특징으로 한다. 저온의 습윤한 존의 출구에서 합성 가스의 온도는 기화기의 작동 압력에서 가스 상과 액체 상 사이의 열역학적 평형의 온도에 대응한다.

[0071] 켄칭을 포함하는 이러한 구성은 합성 가스의 스크러빙 동안 동반된 미세한 접착제 애쉬 입자의 제거를 허용하여, 하류 배관 및 유닛에서의 오염의 위험을 감소시킨다. 더욱이, 기화 챔버 내의 고온은 용융된 애쉬가 켄칭 존 내로 떨어지기 전에 그 벽 상에서 하단을 향해 용이하게 유동할 수 있게 한다. 저온의 습윤한

유닛 내으로의 통과 후, 냉각된 애쉬는 물로 충전된 기화기의 하단에 도달하게 된다. 물과의 접촉 시에 이러한 용융된 애쉬는 즉시 냉각되어 조밀한 입자로 유리화된다. 그후 이들 입자는 감압에 의해 물과 고체 애쉬(또는 슬러리)의 혼합물 형태로 기화기로부터 추출된다. 공급 원료에 포함된 대부분의 미네랄 화합물은 용융된 애쉬를 형성한다. 이러한 구성은 유리하게 유리화된 애쉬 내에 중금속과 같은 유해 생성물을 캡슐화하는 것을 가능하게 한다. 유리화 프로세스는 이러한 애쉬를 매우 안정적으로 만들고 이는 침출될 수 없다.

[0072] 본 발명의 대안적인 실시예에서, 생성된 합성 가스는 상단을 통해 기화 챔버를 떠나는 한편, 용융된 애쉬는 물로 충전된 기화기의 하단 아래로 합성 가스에 대해 향류로 벽을 따라 유동한다. 물과의 접촉 시에, 용융된 애쉬는 갑자기 고화되어 작은 크기의 입자를 형성한다. 그후 이들 입자는 감압에 의해 슬러리(물과 고체 애쉬의 혼합물)의 형태로 기화기로부터 추출된다. 공급원료에 포함된 대부분의 미네랄 화합물은 용융된 애쉬를 형성하기 때문에, 이러한 구성은 유리하게 유리화된 애쉬 내에 중금속과 같은 유해 생성물을 캡슐화하는 것을 허용한다. 유리화 프로세스는 이러한 애쉬를 매우 안정적으로 만들고 이는 침출될 수 없다. 상단을 통해 기화 챔버를 나오는 상기 합성 가스 및 그와 동반된 가장 미세한 용융된 애쉬 입자는 고체 입자가 없는 냉각된 합성 가스의 스트림에 의해 냉각된다. 이러한 냉각은 용융된 애쉬를 비접착성 고체 입자로서 고화하는 것을 가능하게 한다. 이러한 예비 냉각의 제1 단계 후에, 합성 가스는 스팀을 생성하기 위한 열 교환기로 보내진다. 미세 고체 입자를 제거하기 위해, 합성 가스는 그후 당업자에게 공지된 임의의 기술, 예를 들어 카트리지 필터를 사용하여 가스 상 및 고체 상을 분리하기 위한 섹션을 통과한다. 이러한 냉각된 입자가 없는 합성 가스의 일부는 기화기 출구로 리사이클링되어 기화기 상단에서 진출하는 합성 가스를 냉각시킨다.

[0073] **합성 가스를 컨디셔닝하는 선택적 단계 d)**

[0074] 본 발명에 따른 프로세스는 기화시키는 단계 c)로부터 획득된 합성 가스를 컨디셔닝하는 단계 d)를 포함할 수 있다. 기화시키는 단계 c)로부터 획득된 합성 가스는 주로 일산화탄소(CO), 수소(H_2), 이산화탄소(CO_2) 및 물(H_2O)로 구성되고, 초기에 바이오매스 분획으로부터 및/또는 또 다른 공급원료, 특히 탄화수소 공급원료의 분획으로부터 기원하는 불순물을 포함할 수 있다. 이들 불순물은 본질적으로 금속, 특히 알칼리 금속(Na, K), 황 화합물 및 또한 염소화된 및 질소 화합물이다. 특히, 본 발명에 따른 공급원료에 초기에 존재하는 할로겐화된 화합물은 미정제 탄화수소 공급원료 분획(건조 전)에서 적어도 250 질량 ppm의 함량에 도달할 수 있고, 미정제 바이오매스 분획(건조 전)의 경우 적어도 10 000 질량 ppm의 함량에 도달할 수 있다.

[0075] 바람직하게는, 단계 d)는 단계 d1) 및/또는 d2) 및/또는 d3) 및/또는 d4) 및/또는 d5) 및/또는 d6) 및/또는 d7) 및/또는 d8)을 포함하고, 바람직하게는 이들로 이루어진다.

[0076] **D1) 물로 스크러빙하고 합성 가스를 분획화하는 단계**

[0077] 바람직하게는, 단계 d)는 물로 스크러빙하고 합성 가스를 분획화하는 단계 d1)를 포함한다.

[0078] 따라서, 기화시키는 단계 c)로부터 획득된 합성 가스는 유리하게는 합성 가스 및 또한 수용성 가스 화합물의 일부에서 미량의 고체를 제거하기 위해 물로 스크러빙하는 단계 d1)를 거친다. 이러한 작동은 벤츄리-효과 물 스크러버, 또는 벤츄리 스크러버, 모든 타입의 인서트를 갖는 스크러빙 칼럼 등을 포함하는, 당업자에게 공지된 임의의 타입의 기술을 통해 행해질 수 있다.

[0079] 바람직하게는, 물로 스크러빙하는 단계의 출구에서, 합성 가스는 다음 단계들을 거치는 적어도 2개의 유출물들, 즉 제1 부분 및 부가적인 부분으로 분획화하는 단계를 거친다:

[0080] - 상기 제1 부분을 적어도 하나의 적합한 가드 층에 걸쳐 통과시킴으로써 할로겐화된 화합물을 제거하는 단계 d2);

[0081] - 선택적으로, 단계 d2)로부터 획득된 유출물에 대해 수행되는 일산화탄소를 스팀 전환하는 단계 d3);

[0082] - H_2S 및 NH_3으로 단계 d1)로부터 획득된 유출물의 상기 부가적인 부분에 함유된 화합물 COS 및 HCN을 촉매 가수분해하는 단계 d4).

[0083] 또 다른 실시예에서, 단계 d3)로부터 획득된 유출물은 유리하게는 화합물 COS 및 HCN을 촉매 가수분해하는 단계 d4)에서 처리되기 전에 단계 d1)로부터 획득된 유출물의 부가적인 부분과 재조합된다.

[0084] 따라서, 물로 스크러빙하고 합성 가스를 분획화하는 단계 d1)로부터 획득된 "제1 부분" 및 "부가적인 부분" 유출물은 별도의 처리 단계를 거친다. 제1 부분은 할로겐화된 화합물을 제거하는 단계 d2)를 거치는 한편; 부

가적인 부분은 H_2S 및 NH_3로 화합물 COS 및 HCN을 촉매 가수분해하는 단계 d4)를 거친다. 합성 가스의 분획화 및 유출물의 별개의 그리고 별도의 처리는 유닛의 크기 및 상기 유닛에 사용되는 촉매의 양을 감소시킬 수 있다.

[0085] 바람직하게는, 단계 d1)로부터 획득된 유출물의 상기 제1 부분 및 상기 부가적인 부분의 각각의 비율은 유리하게는 유리하게는 0.5 내지 4, 바람직하게는 1 내지 3, 더욱 바람직하게는 1.5 내지 2.5, 바람직하게는 2와 동일한 H_2/CO 몰비를 Fischer-Tropsch 단계 e)에 공급하는 단계 d7)의 출구에서 유출물을 획득하도록 결정된다.

[0086] **할로겐화된 화합물을 제거하는 단계 d2)**

[0087] 바람직하게는, 단계 d)는 할로겐화된 화합물을 제거하는 단계 d2)를 포함한다.

[0088] 적어도 하나의 적합한 가드 층 상에서 할로겐화된 화합물을 제거하는 단계 d2)는 유리하게는 단계 d1)로부터 획득된 유출물의 제1 부분에 대해 수행된다. 단계 d2)는 상기 부분이 일산화탄소 스팀 전환 유닛으로 보내지기 전에 유출물의 상기 제1 부분에 함유된, 할로겐화된 화합물, 유리하게는 염소의 실질적인 제거를 허용한다(단계 d3). 고정 층 반응기 기술은 유리하게는 당업자에게 공지된 흡수(uptake) 질량에 의해, 상기 제1 부분의 합성 가스에 함유된 할로겐화된 화합물, 특히 염소를 흡수하는데 유리할 것이다. 유리하게는, 단계 d2)는 제올라이트 타입의 활성 상, 및/또는 산화 아연, 및/또는 알루미나와 같은 염기성 산화물을 함유하는 흡수 질량의 존재 하에 적어도 하나의 가드 층에서 수행된다. 활성 상은 알칼리 금속 및/또는 알칼리 토금속 및/또는 희토류 금속 원소 중 하나 이상의 화합물로 도핑되거나 촉진될 수 있다. 활성 상은 예를 들어 나트륨 화합물, 예를 들어 Na_2O로 촉진된 알루미나일 수 있다.

[0089] 본 발명의 맥락에서, 적어도 하나의 가드 층 내로의 단계 d1)로부터 획득된 유출물의 제1 부분의 통과는 일산화탄소 스팀 전환 유닛 d3)에 대해 요구되는 사양을 달성하는 것을 가능하게 한다. 할로겐화된 화합물의 제거를 위한 단계 d2)의 출구에서, 유출물은 일반적으로 10 부피 ppm 미만의 염소, 유리하게는 5 부피 ppm 미만의 염소, 바람직하게는 0.1 내지 5 부피 ppm의 염소, 보다 바람직하게는 1 내지 3 부피 ppm의 염소, 보다 더 바람직하게는 1 내지 2 부피 ppm의 염소를 함유한다.

[0090] **일산화탄소를 스팀 전환하는 단계 d3)**

[0091] 합성 가스를 컨디셔닝하는 단계 d)는 선택적으로 일산화탄소를 스팀 전환하는 단계를 포함한다.

[0092] 본 발명에서 수행되는 것과 같은 본 발명에 따른 공급원료를 기화시키는 단계 c)는, 특히 사용된 촉매가 중간 증류물의 생성을 지향하기 위해 약 2의 최적의 H_2/CO 몰비를 유리하게 필요로 하는 코발트계 촉매일 때, Fischer-Tropsch 반응에 최적이 아닌 H_2/CO 몰비로 수소 및 일산화탄소의 생성을 유도할 수 있다.

[0093] Fischer-Tropsch 합성에 의해 요구되는 H_2/CO 몰비를 달성하기 위해, 할로겐화된 화합물의 제거를 위한 단계 d2)로부터 획득된 유출물은, 본 발명에 따라, 선택적으로, 수소가 풍부하고 일산화탄소가 고갈된 가스 스트림을 생성하기 위한 일산화탄소 스팀 전환 섹션 d3)을 향해 지향된다.

[0094] 단계 d3)는 물을 전기분해하는 단계 b)에서 생성된 수소가 Fischer-Tropsch 합성하는 단계 e)의 입구에서 원하는 H2/CO 비를 획득할 수 없는 경우에 수행된다.

[0095] 일산화탄소를 스팀 전환하는 단계 d3)에서 생성된 수소의 전부 또는 일부는 또한 유리하게는 Fischer-Tropsch 합성하는 단계 e) 내로 보내질 수 있다.

[0096] 일산화탄소 스팀 전환 반응 단계(d3)는 유리하게 물을 스크러빙하고 분획화하는 단계(d1)로부터 획득된 합성 가스의 온도에 가까운 입구 온도에서 수행되어, 바이오매스의 가치 향상을 위해 전체 라인에 걸쳐 에너지 소비를 감소시킬 수 있다. 바람직하게는, 단계 d3)은 150 내지 280℃, 바람직하게는 200 내지 280℃의 입구 온도에서 수행된다.

[0097] 유리하게는, 일산화탄소 스팀 전환 반응 단계 d3)는 2.0 내지 12 MPa, 바람직하게는 2.5 내지 6.0 MPa, 및 보다 바람직하게는 3.0 내지 5.0 MPa의 절대 압력; 1000 내지 10 000 h^{-1}, 바람직하게는 1000 내지 9000 h^{-1}, 및 보다 바람직하게는 1500 내지 8500 h^{-1}의 시간당 공간 속도 HSV(공급원료의 부피/촉매의 부피/시간); 150 내지 550℃, 바람직하게는 200 내지 500℃의 온도에서 수행된다.

[0098] 이러한 단계 d3)에서 사용된 촉매는 Mendeleev 주기율표의 VIII족으로부터의 적어도 하나의 원소 및 VIB족으로부터 적어도 하나의 원소를 포함하는 촉매이다(원소 주기율표의 새로운 표기에 따라 VIII족은 8, 9 및 10족에 상응하고, VIB족은 6족에 상응한다: Handbook of Chemistry and Physics, 81st edition, 2000-2001). 바람직하게는, 촉매는 황화된 코발트 및/또는 황화된 몰리브덴을 포함하는 촉매이다. 촉매를 위한 지지체는 일반적으로 알루미나, 실리카 및 실리카-알루미나로 이루어진 군으로부터 선택된 다공성 고체이다. 바람직하게, 촉매에 대한 지지체는 알루미나이다. 사용되는 촉매는 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 촉진제에 의해 촉진될 수 있다. 일산화탄소 전환 반응은 Fischer-Tropsch 합성하는 단계 e) 내로 보내진 유출물에서의 수소 함량을 상당히 증가시킬 수 있다.

[0099] 필요한 경우, 액체 형태, 바람직하게는 스팀 형태 및 바람직하게 과열 스팀 형태의 물의 공급은 단계 d3)에 대해 유닛의 입구에서 H_2O/CO 비를 조정하기 위해 일산화탄소를 스팀 전환하는 단계의 상류에 제공될 수 있다. 유리하게는, 단계 d3)은 0.5 내지 100, 바람직하게는 0.5 내지 25, 및 더욱 바람직하게는 1.5 내지 10의 H_2O/CO 비로 수행된다. 일산화탄소 스팀 전환 반응의 발열 성질 때문에, 이러한 단계로부터 획득된 가스 유출물은 250 내지 550℃의 온도를 갖는다. 이러한 가스 유출물은 유리하게는 100 내지 400℃, 바람직하게는 200 내지 350℃의 가수분해 유닛의 작동 온도로 냉각된다. 이러한 냉각은 유리하게는 본 발명에 따른 프로세스 라인에서 또는 전기를 생성하기 위해 사용될 수 있는 스팀을 생성함으로써 행해진다.

[0100] 본 발명에 따른 프로세스의 하나의 변형예에서, Fischer-Tropsch 합성하는 단계 e)로 진입하는 가스 스트림의 H2/CO 몰비는 물 전기분해, 천연 가스의 스팀 개질 후에 압력 스윙 흡착(PSA) 단계, 또는 온도 스윙 흡착(TSA) 단계 또는 막 분리를 포함하는 당업자에게 공지된 임의의 수단에 의해 생성된 수소가 풍부한 외부 가스 스트림을 첨가함으로써 중간 증류물의 생성을 지향하도록 약 2의 그 최적 수준으로 조정될 수 있다. 이러한 수소-풍부 가스 스트림은 기화시키는 단계(c)의 하류에 위치된 라인의 임의의 지점 내에 주입될 수 있고, 일산화탄소를 스팀 전환하는 단계(d3)의 크기를 감소시킬 수 있게 한다.

[0101] 본 발명에 따른 프로세스의 하나의 변형예에서, 일산화탄소를 스팀 전환하는 단계 d3)로부터 그러나 또한 선택적으로 상기 단계 d3)의 상류 또는 하류에서 획득된 가스의 일부는, 당업자에게 공지된 임의의 수단에 의해, 바람직하게는 압력 스윙 흡착(PSA) 또는 온도 스윙 흡착(TSA)에 의해 또는 막 분리에 의해 수행되는 수소 생성을 위한 유닛 내로 유리하게 보내질 수 있다. 생성된 수소는 수소화처리 및/또는 이성질화하는 단계(f)에서 유리하게 사용된다.

[0102] **화합물 COS 및 HCN를 촉매 가수분해하는 단계 d4)**

[0103] 바람직하게는, 단계 d)는 단계 d1)로부터 획득된 부가적인 부분의 화합물 COS 및 HCN를 촉매 가수분해하는 단계 d4)를 포함한다.

[0104] 단계 d1)으로부터 획득된 부가적인 부분은 H_2S와 NH_3으로 COS와 HCN을 촉매 가수분해하는 단계 d4)를 거치고, 이는 정제된 유출물을 획득할 수 있게 한다. 이러한 단계는 Fischer-Tropsch 합성 촉매에 대한 독극물인 COS 및 HCN의 제거를 허용한다. 본 발명에 따르면, 옥시황화탄소(COS) 및 시안화수소(HCN)를 촉매 가수분해는 단계 d4)는 백금-기반 화합물, 또는 티타늄, 지르코늄, 알루미늄, 크롬 및 아연을 포함하는 군으로부터 선택된 원소의 산화물, 또는 이들의 혼합물을 함유하는 촉매의 존재 하에 유리하게 수행된다.

[0105] 바람직하게는, 가수분해 촉매는 산화 티타늄을 기반으로 하는 촉매이다. 사용된 촉매는 또한 예를 들어 수산화칼륨, 산화지르코늄, 탄산나트륨 또는 탄산바륨, 중탄산나트륨 또는 중탄산바륨, 황산칼슘, 아세트산나트륨 또는 아세트산바륨, 또는 옥살산나트륨 또는 옥살산바륨과 같은 전구체로부터 획득된, 적어도 알칼리 금속, 알칼리 토금속 및/또는 희토류 금속을 함유할 수 있다. 가수분해하는 단계는 유리하게는 100 내지 400℃, 바람직하게는 200 내지 350℃의 온도에서 수행된다.

[0106] 유리하게는, 단계 d4)의 가수분해 유닛의 출구에서의 유출물은 25 부피 ppm 미만의 COS 및 5 부피 ppm 미만의 HCN, 바람직하게는 10 부피 ppm 미만의 COS 및 1 부피 ppm 미만의 HCN, 및 보다 바람직하게는 5 부피 ppm 미만의 COS 및 0.1 부피 ppm 미만의 HCN을 함유한다.

[0107] 본 발명에 따른 프로세스의 하나의 변형예에서, 일산화탄소를 스팀 전환하는 단계 d3)로부터 획득된 유출물은 H_2S 및 NH_3으로 COS 및 HCN을 촉매 가수분해하기 위한 단계 내로 상기 부가적인 부분과의 혼합물로서 적어도 부분적으로 보내진다(단계 d4). 유리하게는, 일산화탄소를 스팀 전환하는 단계 d3)로부터 획득된 유출물은 바람직하게 100 내지 400℃, 바람직하게는 200 내지 350℃의 온도로 냉각시킨 후 촉매 가수분해하는 단계(단계

d4) 내로 상기 부가적인 부분과의 혼합물로서 보내진다.

[0108] **재조합하는 단계 d5)**

[0109] 바람직하게는, 할로겐화된 화합물을 제거하는 단계 d2)로부터 획득되고 선택적으로 일산화탄소를 스팀 전환하는 단계 d3)로부터 획득된 적어도 일부 및 바람직하게는 모든 유출물은 물로 스크러빙하는 단계 d6) 내로 보내지기 전에 촉매 가수분해하는 단계 d4)로부터 획득된 유출물의 적어도 일부와 단계 d5)에서 재조합된다.

[0110] **재조합된 유출물을 물로 스크러빙하는 단계 d6)**

[0111] 바람직하게는, 단계 d)는 단계 d2) 및 d4)의 마지막에서 획득된 혼합된 유출물을 물로 스크러빙하는 단계 d6)를 포함한다. 상기 단계 d6)는 산성 가스를 제거하는 단계 d7)의 작업에 특히 유해한 NH_3, HCl과 같은 수용성 불순물을 제거할 수 있다.

[0112] 본 발명에 따른 프로세스의 하나의 변형예에서, 단계 d2) 및 d4)의 마지막에서 획득된 혼합된 유출물은 적어도 하나의 적합한 가드 층 상에서 중금속을 제거하는 단계를 미리 거칠 수 있다. 상기 제거하는 단계는 유출물이 물로 스크러빙되는 단계(d6)에서 처리되기 전에, 그리고 보다 구체적으로 산성 가스를 제거하는 단계(d7) 전에, 납, 비소 및 수은과 같은 중금속을 실질적으로 제거하는 것을 가능하게 한다. 고정 층 반응기 기술은 유리하게 당업자에게 공지된 흡수 질량에 의해, 합성 가스에 포함된 중금속을 흡수하는 데 선호될 것이다. 유리하게는, 제거하는 단계는 하나 이상의 활성 상을 포함하는 하나 이상의 흡수 질량의 존재 하에 적어도 하나 이상의 가드 층 상에서 수행된다. 유리하게는, 상기 활성 상은 적어도 하나의 황 화합물, 예를 들어 지지된 원소 황, 및/또는 금속 황화물, 예를 들어 구리 및/또는 아연 황화물, 및 적어도 하나의 귀금속, 예를 들어 은, 금 또는 팔라듐, 및/또는 은-교환된 제올라이트, 및/또는 전이 금속 산화물, 예를 들어 구리 또는 니켈 산화물을 함유한다. 유리하게는, 상기 활성 상(들)은, 예를 들어, 알루미나, 실리카, 실리카-알루미나, 또는 활성 차콜 상에 지지된다.

[0113] 유리하게는, 제거하는 단계의 적어도 하나의 가드 층을 통한 유출물의 통과는 산성 가스를 제거하는 단계 d7)(단계 d7)의 입구에서 요구되는 사양, 및 또한 단계 e)의 Fischer-Tropsch 합성 유닛에 대해 요구되는 사양을 달성하는 것을 가능하게 한다.

[0114] 본 발명에 따른 제2 변형예에서, 중금속을 제거하는 단계는 물로 스크러빙하는 단계 d6)와 산성 가스를 제거하는 단계 d7) 사이에서 수행된다.

[0115] 본 발명에 따른 제3 변형예에서, 중금속을 제거하는 단계는 단계 d6)에서 사용된 용매가 중금속의 존재에 대해 물리적 용매보다 덜 민감한 것으로 당업자에게 공지된, 알칸올아민으로부터 유도된 화학적 용매일 때에, 산성 가스를 제거하는 단계 d7) 후에 수행된다.

[0116] 중금속을 제거하는 단계의 출구에서, 유출물은 일반적으로 부피당 1 ppb 미만, 바람직하게는 부피당 0.5 ppb 미만, 더욱 바람직하게는 부피당 0.1 ppb 미만의 납, 비소 및 수은, 더욱 더 바람직하게는 부피당 0.01 ppb 미만의 납, 비소 및 수은의 함량을 갖는다.

[0117] **산성 가스를 제거하는 단계 d7)**

[0118] 바람직하게는, 단계 d)는 유리하게는 산성 가스를 제거하는 단계 d7)를 또한 포함할 수 있다. 단계 d7)는 단계 d5)로부터 획득된 합성 가스에 남아있는 황 화합물(H_2S) 또는 CO_2와 같은 산성 가스를 제거하는 데 전용이다.

[0119] 상기 단계 d7)는 단계 d6)로부터 획득된 합성 가스 중의 CO_2 함량이 상기 유출물의 중량에 대해 5 중량% 초과, 바람직하게는 10 중량% 초과, 바람직하게는 20 중량% 초과인 경우에 유리하게 수행된다.

[0120] 단계 d7)는 화학적 또는 물리적 용매 또는 화학적 및 물리적 용매의 혼합물 또는 대안적으로 당업자에게 공지된 임의의 다른 수단을 사용하여 수행된다. 화학적 용매는 예를 들어 모노에탄올아민(monoethanolamine, MEA), 디에탄올아민(diethanolamine, DEA) 또는 메틸디에탄올아민(methyldiethanolamine, MDEA)과 같은 알칸올아민으로부터 유도된 1차, 2차 또는 3차 아민일 수 있다. 물리적 용매는, 예를 들어, 폴리에틸렌 글리콜(PEG) 디알킬 에테르, 예를 들어 PEG 디에틸 에테르 또는 디부틸 에테르, 또는 메탄올의 혼합물에 기초할 수 있다.

[0121] 산성 가스를 제거하는 단계는, 예를 들어, 유닛에서 용매의 소비를 감소시키기 위해 용매 재생 단계 전에 사용된 화학적 또는 물리적 용매에 의한 산성 가스들의 흡수를 위한 칼럼을 사용하여 수행된다. 이러한 재생 단

계는 유리하게는, 1차적으로 CO_2가 풍부한 가스 스트림, 및 2차적으로 H_2S가 풍부한 가스 스트림을 제거하기 위해 2단계로 수행될 수 있다. 본 발명에 따른 프로세스의 하나의 변형예에서, 상기 CO_2-풍부 가스 스트림은 H_2S로 정제되고 유리하게는 기화시키는 단계 c) 내로 리사이클링된다.

[0122] **d8) 최종 정제하는 단계**

[0123] 바람직하게는, 단계 d)는 최종 정제하는 단계 d8)를 포함한다. 구체적으로, Fischer-Tropsch 합성하는 단계 e)에 사용된 코발트계 촉매는 합성 가스에 존재하는 불순물에 매우 민감하며, 이는 이와 관련하여 ppb(parts per billion) 정도의 양으로만 허용된다. 단계 d7)의 출구에서, 합성 가스는 여전히 부피당 약 100 ppb의 H_2S 및 COS의 함량으로 불순물을 함유할 수 있다.

[0124] 유리하게는, 최종 정제하는 단계(d8)는 적어도 하나의 가드 층 상에서 수행되고, 할로겐화된 화합물, H_2S, COS, HCN 및 NH_3과 같은 합성 가스 내에 남아 있는 마지막 미량의 불순물을 완전히 흡착하도록 수행될 수 있다. 최종 정제하는 단계 d8)은 당업자에게 공지된 임의의 수단, 예를 들어 산화아연 ZnO, Cu/ZnO 또는 활성 차콜에 기초한 적어도 하나의 가드 층에 의해 수행되며, Fischer-Tropsch 합성하는 단계 e)에서 사용되는 합성 가스 내의 불순물의 관점에서 요구되는 사양을 달성할 수 있게 한다.

[0125] 유리하게는, 단계 d8)의 출구에서, 합성 가스는 100 부피 ppb 미만, 바람직하게는 50 부피 ppb 미만, 보다 바람직하게는 10 부피 ppb 미만의 황 함량; 100 부피 ppb 미만, 바람직하게는 50 부피 ppb 미만, 보다 바람직하게는 10 부피 ppb 미만의 HCN 함량 및 100 ppm 부피 미만, 바람직하게는 10 ppm 부피 미만, 보다 바람직하게는 1 ppm 부피 미만의 NH_3 함량을 갖는다.

[0126] 바람직하게는, 단계 d)는 단계 d1) 및/또는 d2) 및/또는 d3) 및/또는 d4) 및/또는 d5) 및/또는 d6) 및/또는 d7) 및/또는 d8)을 포함하고, 바람직하게는 이들로 구성된다.

[0127] **Fischer-Tropsch 합성 촉매 반응 단계 e)**

[0128] 본 발명에 따른 프로세스는 기화시키는 단계 c)로부터 그리고 선택적으로 합성 가스를 포함하는 가스 유출물을 컨디셔닝하는 선택적 단계 d)로부터, 및 바람직하게는 최종 정제하는 단계 d8)로부터 획득된 유출물을 Fischer-Tropsch 합성하는 단계 e)를 포함하고, 일산화탄소(CO) 및 수소를 포함하는 상기 유출물은 합성 액체 탄화수소 및 적어도 하나의 가스 유출물을 포함하는 스트림을 생성하도록 Fischer-Tropsch 반응을 위한 최적 H_2/CO 몰 비로 물을 전기분해하는 단계 b)로부터 획득된 수소의 전부 또는 일부의 존재 하에 Fischer-Tropsch 합성하는 단계 e) 내로 도입된다.

[0129] 유리하게는, Fischer-Tropsch 합성하는 단계 e)는 H_2/CO로 표시되는, 0.5 내지 4, 바람직하게는 1 내지 3, 더욱 바람직하게는 1.5 내지 2.5, 및 매우 바람직하게는 2인 ,일산화탄소와 수소 사이의 몰비로 수행되고, 수소는 물을 전기분해하는 단계 b)로부터 그리고 합성 가스를 컨디셔닝하는 단계 d)로부터 기원한다.

[0130] 본 발명에서 수행되는 것과 같은 본 발명에 따른 공급원료를 기화시키는 단계 c)는, 특히 사용된 촉매가 중간 증류물의 생성을 지향하기 위해 약 2의 최적의 H_2/CO 몰비를 유리하게 필요로 하는 코발트계 촉매일 때, Fischer-Tropsch 반응에 최적이 아닌 H_2/CO 몰비로 수소 및 일산화탄소의 생성을 유도할 수 있다.

[0131] 유리하게는, 전기분해하는 단계 b)로부터 획득된 모든 수소가 Fischer-Tropsch 합성하는 단계 e)에서 사용된다. 선택적으로, 수소의 공급은 Fischer-Tropsch 반응을 위한 최적의 H_2/CO 몰비를 갖는 것이 필수적일 수 있다. 이 경우, 상기 공급은 선택적인 일산화탄소를 스팀 전환하는 단계(d3)로부터 획득될 수 있다.

[0132] 유리하게는, 상기 선택적 일산화탄소 스팀을 전환하는 단계 d3)는 2 내지 12 MPa, 바람직하게는 2.5 내지 6.0 MPa, 및 보다 바람직하게는 3.0 내지 5.0 MPa의 절대 압력; 1000 내지 10 000 h^{-1}, 바람직하게는 1000 내지 9000 h^{-1}, 보다 바람직하게는 1500 내지 8500 h^{-1}의 시간당 공간 속도 HSV(공급원료의 부피/촉매의 부피/시간); 150 내지 550℃, 바람직하게는 바람직하게는 200 내지 550℃, 및 보다 바람직하게는 250 내지 500℃의 온도에서 수행된다.

[0133] 이러한 일산화탄소를 스팀 전환하는 단계에서 사용되는 촉매는 Mendeleev 주기율표의 VIII족으로부터의 적어도 하나의 원소 및 VIB족으로부터 적어도 하나의 원소를 포함하는 촉매이다(VIII족은 원소 주기율표의 새로운 표기

에 따라 8, 9 및 10족에 상응하고, VIB족은 6족에 상응한다: Handbook of Chemistry and Physics, 81st edition, 2000-2001). 바람직하게는, 촉매는 황화된 코발트 및/또는 황화된 몰리브덴을 포함하는 촉매이다. 촉매를 위한 지지체는 일반적으로 알루미나, 실리카 및 실리카-알루미나로 이루어진 군으로부터 선택된 다공성 고체이다. 바람직하게, 촉매에 대한 지지체는 알루미나이다. 사용되는 촉매는 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 촉진제에 의해 촉진될 수 있다. 일산화탄소 전환 반응은 Fischer-Tropsch 합성하는 단계 e) 내로 보내진 유출물에서의 수소 함량을 상당히 증가시킬 수 있다.

[0134] 유리하게, 물은 부분적으로 또는 전체적으로 전기분해하는 단계 b) 내로 보내진다. 단계 b) 내로의 단계 e)에서 형성된 물의 리사이클링은 본 발명에 따른 프로세스의 작동 비용을 감소시킬 수 있게 한다.

[0135] 일 실시예에서, Fischer-Tropsch 합성하는 단계 e) 동안 형성된 물은 유리하게는 단계 b)의 요구되는 사양을 획득하기 위해 물을 전기분해하는 단계 b) 내로 리사이클링되기 전에 처리 단계를 거친다. 처리 단계는 유리하게는 단계 e) 동안 형성된 물로부터 산소화된 화합물을 제거하는 것으로 구성될 수 있다.

[0136] Fischer-Tropsch 합성하는 단계 e)는 당업자에게 공지된 기술인 하나 이상의 적합한 반응기를 포함하는 반응 유닛에서 수행된다. 이들은, 예를 들어, 슬러리 기포 칼럼, 또는 마이크로채널 반응기로도 알려진, 멀티 튜브형 고정 층 반응기, 또는 기포 칼럼 반응기일 수 있다.

[0137] 본 발명의 바람직한 실시예에 따르면, 단계 e)는 하나 이상의 기포-칼럼 반응기를 포함한다. 합성이 고도로 발열성이기 때문에, 이러한 실시예는 특히 반응기의 열 제어를 개선하고 작은 압력 손실만을 생성하는 것을 가능하게 한다.

[0138] 이러한 Fischer-Tropsch 합성하는 단계 e)에서 사용되는 촉매는 일반적으로 Fischer-Tropsch 합성을 수행하기 위해 당업자에게 공지된 임의의 촉매 고체이다. 바람직하게는, 상기 단계에서 사용되는 촉매는 코발트 또는 철, 보다 바람직하게는 코발트를 포함한다. 단계 e)에서 사용되는 촉매는 일반적으로 지지된 촉매이다. 지지체는 예를 들어 알루미나, 실리카 또는 티타늄을 기반으로 할 수 있다.

[0139] 온도 및 압력 조건은 가변적이며, 이러한 단계 e)에서 사용된 촉매에 맞춤화된다. 절대 압력은 일반적으로 1.0 내지 6.0 MPa, 바람직하게는 1.5 내지 3.5 MPa, 바람직하게는 2.0 내지 3.0 MPa이다. 온도는 일반적으로 170 내지 280℃, 바람직하게는 190 내지 260℃, 바람직하게는 210 내지 240℃일 수 있다.

[0140] 본 발명의 프로세스의 하나의 변형예에 따르면, Fischer-Tropsch 합성(단계 e)으로부터 획득된 하나 이상의 가스 분획은 유리하게는 기화시키는 단계 c) 내로 리사이클링되어 합성 가스로 전환되고, 따라서 프로세스 라인의 질량 수율을 향상시킨다.

[0141] 본 발명에 따른 프로세스의 또 다른 구성에서, Fischer-Tropsch 합성 e)로부터 획득된 가스 분획은 유리하게는 적어도 부분적으로 독립적인 합성 가스 생성 유닛(예를 들어, POx: Partial oxidation, SMR: Steam Methane Reforming, ATR: Autothermal Reforming, EHTR: Enhanced Heat Transfer Reformer 등)으로 보내지고; 이러한 합성 가스는 기화시키는 단계 c) 및 수소화처리 및/또는 이성질화하는 단계 f)의 라인 상류의 임의의 지점에서 리사이클링될 수 있다.

[0142] 본 발명에 따른 프로세스의 다른 구성에서, Fischer-Tropsch 합성하는 단계 e)로부터 획득된 가스 분획의 적어도 일부는 프로세스 라인의 에너지 효율을 최대화하기 위해 건조 작업 a1) 및/또는 토레팩션 작업 a2)에 에너지를 적어도 부분적으로 공급할 수 있다.

[0143] 본 발명에 따른 프로세스의 다른 구성에서, Fischer-Tropsch 합성하는 단계 e)로부터 획득된 가스 분획은 프로세스 라인의 에너지 효율을 증가시키기 위해 단계 c), d3) 및 e)에서 생성된 스팀이 부분적으로 공급될 수 있는 조합된 사이클로 전기를 생성하는 것을 가능하게 한다.

[0144] 이들 다양한 구성들은 본 발명에 따른 통합된 프로세스 라인의 경제성을 최적화하기 위해 유리하게 조합될 수 있다.

[0145] **수소화처리 및/또는 이성질화하는 단계 f)**

[0146] 본 발명의 프로세스는 유리하게는, f) Fischer-Tropsch 합성하는 단계 e)로부터 획득된 액체 탄화수소를 포함하는 스트림의 적어도 일부 및 바람직하게는 전부의 수소화처리 및/또는 이성질화하는 단계를 포함한다.

[0147] 단계 f)는 수소의 존재 하에 당업자에게 공지된 통상적인 작동 조건 하에서 수행되며, 액체 탄화수소, 특히 매우 고품질의 액체 바이오연료, 즉 바이오-나프타, 바이오-가솔린, 바이오-등유, 바이오-가스 오일 및 바이오-윤

활제 염기의 생성에 의해 단계 e)로부터 획득된 탄화수소 커트를 가치-증진시키는 것을 지향한다.

[0148] 단계 f)를 수행하는 데 필요한 수소는 유리하게는 물을 전기분해하는 단계 b)로부터 전부 또는 부분적으로 획득될 수 있다.

[0149] 하나의 가능한 옵션은 파라핀계 커트의 생성, 석유화학 프로세스를 위한 기본 제품, 예를 들어 (bio-)LAB (Linear Alkyl Benzene)의 생성을 위한 C10-C13 커트의 생성, 또는 다양한 산업 적용을 위한 (bio-)왁스이다.

[0150] 도 1은 제1항에 따른 프로세스를 예시하며, 본 발명에 따른 프로세스로부터 획득된 유출물을 이성질화하는 단계를 포함한다.

[0151] 바이오매스는 파이프(1)를 통해 사전처리 유닛(A) 내로 도입되고 여기서 건조 작업(a1), 토레팩션 작업(a2) 및/또는 밀링 작업(a3)를 거친다.

[0152] 그후, 사전처리된 바이오매스는 물 전기분해 유닛(B)에서 행해지는 물(10) 전해 단계 동안 생성된 산소(11)와의 혼합물로서 유닛(C)에서 기화시키는 단계 내로 파이프(2)를 통해 보내진다.

[0153] 전기분해 유닛(B)에 사용되는 물은 유닛(E)에서 수행된 Fischer-Tropsch 합성하는 단계로부터 적어도 부분적으로 유래한다.

[0154] 물을 전기분해하는 단계 동안, 수소 스트림이 생성되고 파이프(8)를 통해 유닛(E)의 상류에 있는 Fischer-Tropsch 합성하는 단계 내로 보내진다.

[0155] 물을 전기분해하는 단계로부터 획득된 산소(11)의 존재 하에 유닛(C)에서 행해지는 사전처리된 바이오매스의 기화시키는 단계는 파이프(3)를 통해 기화 유닛(C)을 떠나고 합성 가스를 포함하는 유출물의 컨디셔닝을 위한 선택적인 단계(d) 내로 보내지는 합성 가스를 포함하는 가스 유출물을 생성할 수 있게 하고, 상기 선택적인 단계(d)는 물로 스크러빙하고 합성 가스를 분획화하는 단계(d1) 및/또는 할로겐화된 화합물을 제거하는 단계(d2) 및/또는 일산화탄소를 스팀 전환하는 단계(d3) 및/또는 화합물 COS 및 HCN를 촉매 가수분해하는 단계(d4) 및/또는 유출물을 재조합하는 단계(d5) 및/또는 재조합된 유출물을 물로 스크러빙하는 단계(d6) 및/또는 산성 가스를 제거하는 단계(d7) 및/또는 합성 가스를 포함하는 유출물을 최종 정제하는 단계(d8)를 포함할 수 있다.

[0156] 그후, 선택적으로 정제된 합성 가스를 포함하는 유출물은 파이프(5)를 통해 Fischer-Tropsch 합성하는 단계로 보내지고, 이는 물을 전기분해하는 단계 동안 생성된 수소 스트림(8)의 적어도 일부의 존재 하에 유닛(E)에서 행해진다. 합성 액체 탄화수소를 포함하는 스트림(6)은 Fischer-Tropsch 합성하는 단계 동안 생성되고, 도면에 도시되지 않은 수소화처리 및/또는 이성질화하는 단계(f) 내로 보내질 수 있다.

[0157] 도 2는 비교예 1에 따른 프로세스를 예시한다. 프로세스에 대한 설명은 예 1에 제공된다.

[0158] **예들**

[0159] **예 1 (비교예)**

[0160] 예 1은 하기 단계를 포함하는, 특허 출원 WO 2014/058253에 설명된 프로세스를 재현한다:

[0161] 토레팩션에 의한 사전처리하는 단계;

[0162] 산소 스트림을 생성하기 위해 공기를 분리하는 단계;

[0163] 동반된 유동을 기화시키는 단계;

[0164] 일산화탄소를 스팀 전환하는 단계;

[0165] 산성 가스를 제거 및 최종 정제하는 단계;

[0166] Fischer-Tropsch 합성하는 단계.

[0167] 예 1에 따른 프로세스는 물을 전기분해하는 단계를 수반하지 않는다는 점에서 비교된다. 비교예 1에서 수행된 프로세스는 도 2에 예시된다.

[0168] 예 1은 파이프(1)를 통해 사전처리하는 단계 내로 도입된 건조 바이오매스의 100 t/h를 프로세싱한다. 파이프(2)를 통해 사전처리 유닛(A)의 출구에서 토레팩션된 목질계 바이오매스는 50 중량%의 탄소 및 40%의 산소를 함유한다.

[0169] 그후, 토레팩션된 바이오매스(2)는 공기 분리 유닛(B)에서 생성된 산소 스트림(7)의 존재 하에 기화 유닛(C) 내

로 도입된다.

[0170] 기화 유닛은 몰 기준으로 CO2의 3배, 즉 67.4 t/h의 양의 CO를 생성한다. 기화 유닛의 출구에서의 H2/CO 비는 0.5이다.

[0171] 기화 유닛(C)의 출구에서, 합성 가스(3)를 포함하는 유출물이 생성되고 일산화탄소 스팀 전환 유닛(D) 내로 보내진다. 일산화탄소 스팀 전환 유닛은 비를 0.5 내지 2로 증가시킬 수 있다.

[0172] 일산화탄소 스팀 전환 유닛을 떠나는 유출물(4)은 그후 합성 가스를 포함하는 유출물로부터 산성 가스를 제거하는 단계 및 상기 유출물을 최종 정제하는 단계를 포함하는 유닛(D') 내로 보내진다.

[0173] 그후, 정제된 합성 가스(5)를 포함하는 유출물은 Fischer-Tropsch 합성 유닛(E) 내로 보내져 액체 탄화수소(6)를 포함하는 스트림을 생성한다.

[0174] 탄소 수율의 감소를 초래하는 아래 프로세스의 다양한 단계는 다음과 같다:

[0175] 탄소의 23% 손실을 갖는 토레팩션 단계;

[0176] 추가로 탄소의 19% 손실을 갖는 기화시키는 단계;

[0177] 추가로 탄소의 29% 손실을 갖는 일산화탄소를 스팀 전환하는 단계.

[0178] 탄소 손실은 다음의 식에 따라 계산된다:

[0179] (Cinlet-Coutlet)/Cinlet*100

[0180] 따라서, 라인의 전체 탄소 수율은 29 중량%, 즉 17 중량%의 총 재료 수율로 된다.

[0181] 전체 탄소 수율은 다음의 식에 따라 계산된다:

[0182] (Cbiomass-CeffluentFT)/Cbiomass*100.

[0183] 재료 수율은 다음 식에 따라 계산된다:

[0184] (Qbiomass-QeffluentFT)/Qbiomass*100, 여기서 Q는 유량이다.

[0185] CO2는 주로 다음과 같은 2개의 단계로 생성된다.

[0186] 35.3 t/h를 나타내는 기화시키는 단계,

[0187] 88.2 t/h의 유량에 대해 일산화탄소를 스팀 전환하는 단계.

[0188] 이러한 방출양은 유틸리티(utilities) 생성을 위해 배출되는 CO2를 고려하지 않는다.

[0189] 기화시키는 단계에 에너지를 제공하기 위해 필요한 산소의 양은 46 t/h이다.

[0190] Fischer-Tropsch 합성하는 단계는 17 t/h를 나타내는 합성 액체 탄화수소 유출물을 생성할 수 있게 한다.

[0191] **예 2(본 발명에 따름)**

[0192] 예 2는 도 1에 나타낸 본 발명에 따른 프로세스를 재현하고, 다음의 단계를 포함한다:

[0193] a) 토레팩션에 의해 사전처리하는 단계;

[0194] b) 알칼리 물을 전기분해하는 단계;

[0195] a) 동반된 유동을 기화시키는 단계;

[0196] d) 합성 가스를 컨디셔닝하는 단계;

[0197] e) Fischer-Tropsch 합성하는 단계.

[0198] 본 발명에 따른 예 2의 프로세스는 일산화탄소 스팀 전환보다는 물을 전기분해하는 단계를 수반한다는 점에서 예 1의 프로세스와 상이하다.

[0199] 예 2는 토레팩션 유닛(A)에서 파이프(1)를 통해 건조 바이오매스의 100 t/h를 프로세싱한다. 토레팩션된 목질계 바이오매스(2)는 50 중량%의 탄소와 40 중량%의 산소를 함유한다.

[0200] 그후, 토레팩션된 바이오매스는 물(10) 전기분해 유닛(B)에서 생성된 산소 스트림(11)의 존재 하에 기화 유닛

(C) 내로 보내진다.

[0201] 예 1에서와 같이, 기화 유닛은 몰 기준으로 CO2보다 3배 많은 CO, 즉 67.4 t/h의 CO의 양을 생성한다. 유닛의 출구에서 H2/CO 비는 0.5이다. 이러한 예에서, H2/CO 비는 알칼리 전기분해에 의해 생성된 외부 수소의 공급에 의해 0.5 내지 2로 증가된다.

[0202] 필요한 수소의 양은 7.2 t/h이다. 이러한 양의 수소를 생성하기 위해, 전기 분해 공생성물인 산소는 58 t/h의 양으로 생성된다. 이러한 유량은 기화시키는 단계에 필요한 유량(46 t/h, 선행하는 예 참조)보다 높다.

[0203] 합성 가스(3)를 포함하는 유출물은 기화 유닛(C)의 출구에서 생성되고 합성 가스 컨디셔닝 유닛(D) 내로 보내져 정제된 유출물(5)을 생성하며, 이는 그후 물 전기분해 유닛(B)에서 생성된 수소의 스트림(6)의 존재 하에 Fischer-Tropsch 합성 유닛(E) 내로 보내진다.

[0204] 탄소 수율의 감소를 초래하는 프로세스의 다양한 단계는 다음과 같다:

[0205] 탄소의 23% 손실을 갖는 토레팩션 단계;

[0206] 추가로 탄소의 19% 손실을 갖는 기화시키는 단계;

[0207] 따라서, 라인의 전체 탄소 수율은 58 중량%, 즉 34 중량%의 총 재료 수율로 된다.

[0208] Fischer-Tropsch 합성하는 단계는 약 43 t/h의 물, 즉 전기분해하는 단계의 물 요구량의 66% 및 34 t/h를 나타내는 합성 액체 탄화수소 유출물을 생성한다.

[0209] 대기 중으로 방출되는 CO2의 양, 즉 35.3 t/h은 주로 기화시키는 단계로부터 유도된다. 프로세스에 의해 방출되는 CO2 배출량은 기준 방식에 비해 70% 감소하고 물 소비량은 전해조에 대해 필요한 소비량에 비해 2/3가 감소하여 채널의 환경 균형이 현저하게 개선된다.

[0210] 예 1과 관련하여, 본 발명에 따른 프로세스는 다음을 가능하게 한다:

[0211] 상기 Fischer-Tropsch 합성하는 단계의 마지막에서 획득된 합성 탄화수소의 양을 100%만큼 증가시키는 것,

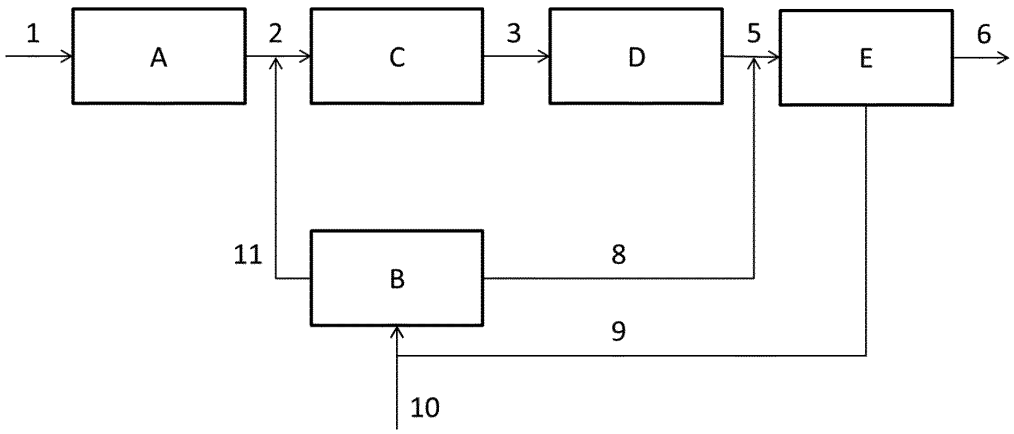
[0212] 프로세스의 CO2 방출량을 85%만큼 감소시키는 것,

[0213] 전해조에 필요한 소비량에 비해 물 소모량을 2/3 만큼 감소시키는 것.

[0214] 따라서, 본 발명에 따른 프로세스는 채널의 환경 균형을 현저하게 개선하고 프로세스의 작업 비용을 제한하는 것을 가능하게 한다.

도면

도면1



도면2

