



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년05월22일
(11) 등록번호 10-1140530
(24) 등록일자 2012년04월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C10J 3/46 (2006.01) C10L 3/08 (2006.01)
C10L 5/00 (2006.01) C10L 9/00 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2010-7016790
(22) 출원일자(국제) 2008년12월23일
심사청구일자 2010년07월27일
(85) 번역문제출일자 2010년07월27일
(65) 공개번호 10-2010-0100991
(43) 공개일자 2010년09월15일
(86) 국제출원번호 PCT/US2008/088141
(87) 국제공개번호 WO 2009/086362
국제공개일자 2009년07월09일
(30) 우선권주장
61/017,296 2007년12월28일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
US04094650 A*
US20070000117 A1*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
그레이트포인트 에너지, 인크.
미국 02142 매사추세츠주 캄브리지 스위트 2163
써드 스트리트 222
(72) 발명자
스피츠, 로버트, 에이.
미국 02351 매사추세츠주 아빙톤 베드포드 스트리트 비-12 560
라파스, 알키스, 에스.
미국 77339 텍사스주 킹우드 로렐 레이크 드라이브 2903
(74) 대리인
양영준, 양영환

전체 청구항 수 : 총 10 항

심사관 : 문영준

(54) 발명의 명칭 접촉 기화용 석유 코크스 조성물

(57) 요약

본 발명은 석유 코크스, 석탄 및 기화 촉매의 긴밀한 혼합물을 포함하는 입자상 조성물을 기재하고 있으며, 여기서 상기 기화 촉매는 스팀의 존재하에 적어도 석탄상에 투입되어 메탄, 및 수소, 일산화탄소 및 다른 고급 탄화수소 중 1종 이상을 포함하는 여러 가지 기체를 생성한다. 또한, 본 발명은 상기 입자상 조성물의 제조 방법 및 상기 입자상 조성물을 여러 가지 기체상 생성물로 전환시키는 방법을 제공한다.

특허청구의 범위

청구항 1

(a) 석유 코크스; (b) 석탄 및 (c) 기화 촉매의 혼합물을 포함하고, 상기 혼합물은 스팀의 존재하에 기화 활성을 나타냄으로써, 메탄, 및 수소, 일산화탄소, 이산화탄소, 황화수소, 암모니아 및 다른 고급 탄화수소 중 1종 이상을 포함하는 여러 가지 기체를 형성시키며, 여기서

(i) 상기 석유 코크스 및 석탄은 5:95 내지 95:5의 중량비로 입자상 조성물에 존재하고;

(ii) 상기 기화 촉매는 적어도 석탄상에 투입되고;

(iii) 상기 기화 촉매는 1종 이상의 알칼리 금속 공급원을 포함하고, 입자상 조성물에서, 0.01 내지 0.08 범위의, 탄소 원자에 대한 알칼리 금속 원자의 비율을 제공하는 양으로 존재하고;

(iv) 상기 입자상 조성물은 입자상 조성물의 중량을 기준으로 20 중량% 미만의 총 회분을 포함하며;

(v) 상기 입자상 조성물은 25 마이크로미터 내지 2500 마이크로미터 범위의 입자 크기를 갖는 것을 특징으로 하는,

유동층 영역에서의 기화를 위한 입자상 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 알칼리 금속이 칼륨, 나트륨 또는 칼륨과 나트륨 둘 다를 포함하는 것을 특징으로 하는 입자상 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 기화 촉매가 석탄상에만 투입되는 것을 특징으로 하는 입자상 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 기화 촉매가 석탄과 석유 코크스상 둘 다에 투입되는 것을 특징으로 하는 입자상 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 입자상 조성물의 회분이 회분의 중량을 기준으로 20 중량% 미만의 알루미늄을 포함하는 것을 특징으로 하는 입자상 조성물.

청구항 6

(a) 입자상 조성물을 기화 반응기에 공급하는 단계;

(b) 상기 기화 반응기에서 상기 입자상 조성물을 스팀의 존재하에 450℃ 이상 내지 900℃의 온도 및 50 psig 이상 내지 1000 psig의 압력하에서 반응시켜 메탄, 및 수소, 일산화탄소, 이산화탄소, 황화수소, 암모니아 및 다른 고급 탄화수소 중 1종 이상을 포함하는 여러 가지 기체를 형성시키는 단계; 및

(c) 상기 여러 가지 기체상 생성물을 적어도 부분적으로 분리시켜 상기 기체상 생성물 중 하나를 포함하는 스트림을 생성하는 단계

를 포함하며, 상기 입자상 조성물이 제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 기재된 바와 같은 입자상 조성물인 것을 특징으로 하는, 입자상 조성물을 여러 가지 기체상 생성물로 전환시키는 방법.

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 스트림이 메탄을 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 8

제6항에 있어서, 상기 단계 (b)에서 숯이 형성되며, 상기 숯을 상기 기화 반응기로부터 제거하여 촉매 회수 및 재순환 공정에 공급하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 9

제8항에 있어서, 상기 기화 촉매가 상기 촉매 회수 및 재순환 공정으로부터 재순환된 기화 촉매를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 10

- (a) 석유 코크스 입자, 석탄 입자 및 기화 촉매를 제공하는 단계;
- (b) 상기 석탄 입자를 기화 촉매를 포함하는 수용액과 접촉시켜 슬러리를 형성시키는 단계;
- (c) 상기 슬러리를 탈수시켜 촉매가 투입된 습윤 석탄 케이크를 형성시키는 단계; 및
- (d) 상기 습윤 석탄 케이크와 석유 코크스 입자를 혼련하여 입자상 조성물을 형성시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는, 제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 기재된 입자상 조성물의 제조 방법.

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 석유 코크스, 석탄 및 1종 이상의 기화 촉매의 입자상 조성물에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 상기 입자상 조성물의 제조 방법 및 스팀의 존재하에서 상기 입자상 조성물을 기화시켜 기체상 생성물, 특히 메탄을 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 높은 에너지 비용 및 환경상의 문제점과 같은 여러 가지 요인에 비추어, 연료가 낮은 탄소질 공급 원료, 예컨대 석유 코크스 및 석탄으로부터 부가가치가 있는 기체상 생성물을 제조하는 것이 다시금 주목을 받고 있다. 메탄 및 다른 부가가치 기체를 제조하기 위해 이와 같은 물질을 접촉 기화하는 것이 예컨대 US 3828474호, US 3998607호, US 4057512호, US 4092125호, US 4094650호, US 4204843호, US 4468231호, US 4500323호, US 4541841호, US 4551155호, US 4558027호, US 4606105호, US 4617027호, US 4609456호, US 5017282호, US 5055181호, US 6187465호, US 6790430호, US 6894183호, US 6955695호, US 2003/0167961 A1호, US 2006/0265953 A1호, US 2007/000177 A1호, US 2007/083072 A1호, US 2007/0277437 A1호 및 GB 1599932호에 개시되어 있다.

[0003] 석유 코크스는 일반적으로 원유 잔사와 같은 탄소원의 지연 코크스화 또는 유동 코크스화 및 오일샌드(oil sand)를 개질하는데 사용된 코크스화 공정으로부터 유래한 고품질 탄소질 잔사이다. 일반적으로, 석유 코크스는 특히 중간 온도에서 고결정질 탄소 및 고비중 오일로부터 유도된 높은 유기 황 농도에 기인하여, 열등한 기화 반응성을 갖는다. 석유 코크스의 낮은 반응성을 개선하기 위해서 촉매를 사용할 필요가 있지만, 특정의 촉매들은 석유 코크스내의 황 함유 화합물에 의해 중독될 수 있다. 석유 코크스를 메탄 및 다른 부가가치 기체상 생성물로 기화하기 위한 한 가지 유리한 접촉 공정이 앞에서 언급한 US 2007/0083072 A1호에 개시되어 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 석유 코크스만의 반응은 매우 높은 이론적 탄소 전환율(예: 98%)을 가질 수 있지만, 층 조성을 유지하는 것, 기화 반응기에서 층을 유동화하는 것, 존재 가능한 액체 상을 억제하는 것, 그리고 기화 반응기내에서 층의 응집 및 슛의 회수와 관련한 고유의 문제점을 갖는다. 또한, 석유 코크스는 본래 함수량이 낮고 물 흡수 용량이 매우 낮아서 통상의 촉매 함침법을 가능하게 한다. 그러므로, 석유 코크스의 기화용 촉매를 지지하고

제공할 수 있는 방법 및 조성물이 요구된다.

과제의 해결 수단

[0005] 한 측면에서, 본 발명은 유동층 영역에서 기화하는 데 적합한 입자 크기 분포를 갖는 입자상 조성물을 제공하며, 본 발명의 입자상 조성물은 (a) 석유 코크스; (b) 석탄; 및 (c) 기화 촉매의 긴밀한 혼합물을 포함하고, 스팀의 존재하에 적합한 온도 및 압력하에서 기화 활성을 나타냄으로써, 메탄, 및 수소, 일산화탄소, 이산화탄소, 황화수소, 암모니아 및 다른 고급 탄화수소 중 1종 이상을 포함하는 여러 가지 기체를 형성시키며, 여기서 (i) 상기 석유 코크스 및 석탄은 약 5:95 내지 약 95:5의 중량비로 입자상 조성물에 존재하고; (ii) 상기 기화 촉매는 적어도 석탄상에 투입(loading)되고; (iii) 상기 기화 촉매는 1종 이상의 알칼리 금속 공급원을 포함하고, 입자상 조성물에서, 약 0.01 내지 약 0.08 범위의, 탄소 원자에 대한 알칼리 금속 원자의 비율을 제공하는 데 충분한 양으로 존재하고; (iv) 상기 입자상 조성물은 입자상 조성물의 중량을 기준으로 약 20 중량% 미만의 총 회분 (ash content)을 포함한다.

[0006] 다른 측면에서, 본 발명은 (a) 앞에서 정의한 입자상 조성물을 기화 반응기에 공급하는 것과; (b) 상기 기화 반응기에서 상기 입자상 조성물을 스팀의 존재하에 적합한 온도 및 압력하에서 반응시켜 메탄, 및 수소, 일산화탄소, 이산화탄소, 황화수소, 암모니아 및 다른 고급 탄화수소 중 1종 이상을 포함하는 여러 가지 기체를 형성시키는 것과; (c) 상기 여러 가지 기체상 생성물을 적어도 부분적으로 분리시켜 상기 기체상 생성물 중 하나를 다량으로 포함하는 스트림을 생성하는 것을 포함하는, 입자상 조성물을 여러 가지 기체상 생성물로 전환시키는 방법을 제공한다.

[0007] 또 다른 측면에서, 본 발명은 (a) 석유 코크스 입자, 석탄 입자 및 기화 촉매를 제공하는 것과; (b) 상기 석탄 입자를 기화 촉매를 포함하는 수용액과 접촉시켜 슬러리를 형성시키는 것과; (c) 상기 슬러리를 탈수시켜 촉매가 투입된 습윤 석탄 케이크를 형성시키는 것과; (d) 상기 습윤 석탄 케이크와 석유 코크스 입자를 혼련하여 입자상 조성물을 형성시키는 것을 포함하는, 앞에서 정의한 입자상 조성물의 제조 방법을 제공한다.

발명의 효과

[0008] 본 발명은 입자상 조성물, 상기 입자상 조성물의 제조 방법, 및 상기 입자상 조성물의 접촉 기화 방법에 관한 것이다. 일반적으로, 본 발명의 입자상 조성물은 1종 이상의 석유 코크스를 1종 이상의 석탄, 예를 들면 고회분 및/또는 고함수량 석탄, 특히 낮은 등급의 석탄, 예컨대 갈탄, 아역청탄 및 이들의 혼합물과의 다양한 혼합물로 포함한다. 이와 같은 입자상 조성물은 높은 회분 및 함수량을 갖는 석탄, 예컨대 갈탄 또는 아역청탄을 접촉 기화하여 메탄 및 다른 부가가치 기체를 생성물로서 제조하는 경제적이고 실용적인 방법을 제공할 수 있다. 또한, 상기 입자상 조성물은 석유 코크스의 접촉 기화와 관련된 몇 가지 기술적인 문제들을 경감 또는 배제하는 역할도 할 수 있다. 본 발명의 입자상 조성물 및 방법은 상이한 공급원료들을 혼합된 공급원료로서 처리함으로써 실용적인 기화 방법으로 상이한 공급원료들을 효율적으로 이용하는 방법을 찾아낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0009] 최근에 접촉 기화 기술에 대한 개발 사례들이 공동 소유의 US 2007/0000177 A1호, US 2007/0083072 A1호 및 US 2007/0277437 A1호; 및 미국 특허 출원 일련번호 제 12/178,380호 (2008년 7월 23일 출원), 제 12/234,012호 (2008년 9월 19일 출원) 및 제 12/234,018호 (2008년 9월 19일 출원)에 개시된 바 있다. 또한, 본 발명의 방법은 동일한 날에 출원된 미국 특허 출원 일련번호 제 12/343,159호 (명칭: "CONTINUOUS PROCESSES FOR CONVERTING CARBONACEOUS FEEDSTOCK INTO GASEOUS PRODUCTS") (attorney docket no. FN-0018 US NP1); 일련번호 제 12/342,554호 (명칭: "CATALYTIC GASIFICATION PROCESS WITH RECOVERY OF ALKALI METAL FROM CHAR") (attorney docket no. FN-0007 US NP1); 일련번호 제 12/342,608호 (명칭: "PETROLEUM COKE COMPOSITIONS FOR CATALYTIC GASIFICATION") (attorney docket no. FN-0011 US NP1); 일련번호 제 12/342,663호 (명칭: "CARBONACEOUS FUELS AND PROCESSES FOR MAKING AND USING THEM") (attorney docket no. FN-0013 US NP1); 일련번호 제 12/342,715호 (명칭: "CATALYTIC GASIFICATION PROCESS WITH RECOVERY OF ALKALI METAL FROM CHAR") (attorney docket no. FN-0014 US NP1); 일련번호 제 12/342,578호 (명칭: "COAL COMPOSITIONS FOR CATALYTIC GASIFICATION") (attorney docket no. FN-0009 US NP1); 일련번호 제 12/342,596호 (명칭: "PROCESSES FOR MAKING SYNTHESIS GAS AND SYNGAS-DERIVED PRODUCTS") (attorney docket no. FN-0010 US NP1); 일련번호 제 12/342,736호 (명칭: "CATALYTIC GASIFICATION PROCESS WITH RECOVERY OF ALKALI METAL FROM CHAR") (attorney docket no. FN-0015 US NP1); 일련번호 제 12/343,143호 (명칭: "CATALYTIC

GASIFICATION PROCESS WITH RECOVERY OF ALKALI METAL FROM CHAR") (attorney docket no. FN-0016 US NP1); 일련번호 제 12/343,149호 (명칭: "STEAM GENERATING SLURRY GASIFIER FOR THE CATALYTIC GASIFICATION OF A CARBONACEOUS FEEDSTOCK") (attorney docket no. FN-0017 US NP1); 및 일련번호 제 12/342,628호 (명칭: "PROCESSES FOR MAKING SYNGAS-DERIVED PRODUCTS") (attorney docket no. FN-0012 US NP1)의 기술 과제와 연계하여 실시될 수 있다. 이들은 여러 가지 목적으로 모두 그 내용 그대로 본 명세서에 참고 인용하였다.

- [0010] 본 명세서에 언급된 모든 문헌, 특허 출원, 특허 및 다른 참고 문헌은, 특별한 언급이 없는 한, 여러 가지 목적으로, 그 내용 그대로 본 명세서에 참고 인용하였다.
- [0011] 특별한 언급이 없는 한, 본 명세서에 사용된 모든 기술 및 과학 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야의 업자가 통상적으로 이해할 수 있는 것과 동일한 의미를 갖는다. 상충될 경우에는, 용어의 정의를 포함한 본 명세서에서 의미를 조절할 것이다.
- [0012] 특별한 설명이 없는 한, 상표명은 대문자로 나타낸다.
- [0013] 본 발명을 실시 또는 시험하는데 본 명세서에 기재된 것과 유사하거나 동등한 방법 및 물질을 사용할 수 있지만, 적합한 방법과 물질들을 이하에 설명하였다.
- [0014] 특별한 언급이 없는 한, 모든 백분율, 부, 비율 등은 중량을 기준으로 한 것이다.
- [0015] 양, 농도 또는 다른 값 또는 변수가 범위로, 또는 상한치와 하한치의 목록으로 주어진 경우, 이것은 어떤 범위가 별도로 개시되었는지에 상관없이, 임의의 상한치와 하한치 범위의 쌍으로 이루어진 모든 범위를 구체적으로 개시한 것으로 이해하여야 한다. 수치의 범위가 인용된 경우, 특별한 언급이 없는 한, 그 범위는 종말점, 및 당해 범위내의 모든 정수 및 분수를 포함하는 것이다. 어느 한 범위를 정의할 때 본 발명의 범위가 인용된 특정의 값들에 제한되는 것은 아니다.
- [0016] "약"이라는 용어를 수치 또는 범위의 종말점을 기재하는데 사용한 경우, 이것은 언급된 특정의 값 또는 종말점도 포함하는 것으로 파악하여야 한다.
- [0017] 본 명세서에서 사용한 용어 "포함한다", "포함하는", "함유한다", "함유하는", "가진다", "가진" 또는 이의 다른 변형된 형태들은 배타적이지 않은 포함 관계를 망라하는 것이다. 예를 들면, 일련의 구성 요소들을 포함하는 방법, 공정, 물품 또는 장치는 반드시 당해 요소들에만 제한되는 것이 아니라 구체적으로 열거되지 않거나 당해 방법, 공정, 물품 또는 장치에 고유한 것이 아닌 다른 요소들을 포함할 수도 있는 것이다. 또한, 반대되는 언급이 없는한, "또는"이라는 용어는 내포하는 의미로서의 "또는"을 언급한 것이며, 배타적인 의미로서의 "또는"을 언급한 것은 아니다. 예를 들어서, 조건 A 또는 B는 다음중 어느 하나를 충족한다: A가 참이고(또는 존재하고) B가 거짓인(또는 존재하지 않는) 것, A가 거짓이고(또는 존재하지 않고) B가 참인(또는 존재하는) 것, 그리고 A와 B가 둘 다 참인 (또는 존재하는)것.
- [0018] 본 명세서에서 다양한 요소들과 성분들을 설명하는데 사용한 단수 표현은 편의상 사용한데 불과하며 본 발명의 개시의 일반적인 관점을 제시한 것이다. 이러한 설명은 하나 또는 적어도 하나를 포함하는 것으로 파악해야 하며, 단수 표현은 복수가 아니라는 것이 자명하지 않은 한, 복수의 의미도 포함하는 것이다.
- [0019] 본 명세서의 물질, 방법 및 실시예들은 예시적인 것에 불과하며, 구체적으로 언급한 것을 제외하고는, 본 발명의 보호 범위를 제한하려는 의도는 아니다.
- [0020] 석유 코크스
- [0021] 본 명세서에서 용어 "석유 코크스"는 (i) 석유 처리 과정에서 얻은 고비등점 탄화수소 분류물(무거운 잔사-"잔사 석유 코크스")의 고체 열분해 생성물; 및 (ii) 타르 샌드(역청질 샌드 또는 오일 샌드-"타르 샌드 석유 코크스") 처리 과정의 고체 열분해 생성물을 둘 다 포함하는 것이다. 이와 같은 탄화 생성물은 예컨대 미가공의 하소된 침상 및 유동층 석유 코크스를 포함한다.
- [0022] 잔사 석유 코크스는 원유로부터, 예를 들면 고비중 잔사 원유를 개질하는데 사용되는 코크스화 공정에 의해 유도될 수 있으며, 이 석유 코크스는 부성분으로서 회분을 일반적으로 코크스의 중량을 기준으로 약 1.0 중량% 이하, 더욱 일반적으로는 약 0.5 중량% 이하로 함유한다. 일반적으로, 이와 같은 저회분 코크스중의 회분은 주로 니켈 및 바나듐과 같은 금속을 포함한다.
- [0023] 타르 샌드 석유 코크스는 오일 샌드로부터, 예를 들면 오일 샌드를 개질하는데 사용되는 코크스화 공정에 의해 유도될 수 있다. 타르 샌드 석유 코크스는 부성분으로서 회분을 일반적으로 타르 샌드 석유 코크스의 총

중량을 기준으로 약 2 중량% 내지 약 12 중량%의 범위로, 더욱 일반적으로는 약 4 중량% 내지 약 12 중량%의 범위로 함유한다. 일반적으로, 이와 같은 고회분 코크스내의 회분은 주로 실리카 및/또는 알루미늄과 같은 물질을 포함한다.

[0024] 일반적으로 석유 코크스는 약 0.2 중량% 내지 약 2 중량%(총 석유 코크스 중량 기준) 범위의 고유하게 낮은 함수량을 가지고; 통상의 촉매 함침법을 가능하게 하는 매우 낮은 물 흡수 용량을 갖는다. 본 발명의 입자상 조성물은 이러한 문제점을 배제하며 석유 코크스내 낮은 함수량을 석유 코크스-석탄 혼합물에서 유리한 효과를 위해 사용한다. 그 결과 입자상 조성물은 예컨대 중래의 건조 작업에 비해서 보다 낮은 평균 함수량을 가지며, 이는 하류의 건조 작업의 효율을 증가시킨다.

[0025] 석유 코크스는 석유 코크스의 총 중량을 기준으로 약 70 중량% 이상의 탄소, 약 80 중량% 이상의 탄소, 또는 약 90 중량% 이상의 탄소를 포함할 수 있다. 일반적으로, 석유 코크스는 석유 코크스의 중량을 기준으로 약 20 중량% 미만의 무기 화합물을 포함한다.

[0026] 석탄

[0027] 본 명세서에서 사용한 "석탄"이라는 용어는 토탄, 갈탄, 아역청탄, 역청탄, 무연탄 또는 이들의 혼합물을 의미한다. 특정의 실시양태에서, 석탄은 총 석탄 중량을 기준으로 약 85 중량% 미만, 약 80 중량% 미만, 약 75 중량% 미만, 약 70 중량% 미만, 약 65 중량% 미만, 약 60 중량% 미만, 약 55 중량% 미만, 또는 약 50 중량% 미만의 탄소 함량을 갖는다. 다른 실시양태에서, 석탄은 총 석탄 중량을 기준으로 약 85 중량% 이하, 약 80 중량% 이하, 또는 약 75 중량% 이하의 범위인 탄소 함량을 갖는다. 유용한 석탄의 예로서는 일리노이(Illinois) #6, 피츠버그(Pittsburgh) #8, 베올라(Beulah)(ND), 유타 블라인드 캐년(Utah Blind Canyon), 및 파우더 리버 베이신(Powder River Basin, PRB) 석탄을 들 수 있으나, 이들에 제한되는 것은 아니다. 무연탄, 역청탄, 아역청탄 및 갈탄은 각각 건조 기준으로 석탄의 총 중량의 약 10 중량%, 약 5 내지 약 7 중량%, 약 4 내지 약 8 중량% 및 약 9 내지 약 11 중량%의 회분 함량을 함유할 수 있다. 그러나, 어떤 특정한 석탄 공급원의 회분 함량은 당업자에게 잘 알려진 바와 같이 석탄의 등급 및 원천에 따라 달라질 것이다. 이에 관한 참조에는 문헌 ["Coal Data: A Reference", Energy Information Administration, Office of Coal, Nuclear, Electric and Alternate Fuels, U.S. Department of Energy, DOE/EIA-0064(93), February 1995]이다.

[0028] 당업자에게 잘 알려진 바와 같이, 석탄으로부터 생성된 회분은 일반적으로 비산 회분 및 저회(bottom ash)를 모두 포함한다. 역청탄으로부터 생성된 비산 회분은 비산 회분의 총 중량을 기준으로 약 20 내지 약 60 중량%의 실리카 및 약 5 내지 약 35 중량%의 알루미늄을 포함할 수 있다. 아역청탄으로부터 생성된 비산 회분은 비산 회분의 총 중량을 기준으로 약 40 내지 약 60 중량%의 실리카 및 약 20 내지 약 30 중량%의 알루미늄을 포함할 수 있다. 갈탄으로부터 생성된 비산 회분은 비산 회분의 총 중량을 기준으로 약 15 내지 약 45 중량%의 실리카 및 약 20 내지 약 25 중량%의 알루미늄을 포함할 수 있다. 이에 관해서는 예컨대 문헌 [Meyers, et al., "Fly Ash. A Highway Construction Material", Federal Highway Administration, Report No. FHWA-IP-76-16, Washington, DC, 1976]을 참조할 수 있다.

[0029] 역청탄으로부터 생성된 저회는 저회의 총 중량을 기준으로 약 40 내지 약 60 중량%의 실리카 및 약 20 내지 약 30 중량%의 알루미늄을 포함할 수 있다. 아역청탄으로부터 생성된 저회는 저회의 총 중량을 기준으로 약 40 내지 약 50 중량%의 실리카 및 약 15 내지 약 25 중량%의 알루미늄을 포함할 수 있다. 갈탄으로부터 생성된 저회는 저회의 총 중량을 기준으로 약 30 내지 약 80 중량%의 실리카 및 약 10 내지 약 20 중량%의 알루미늄을 포함할 수 있다. 이에 관해서는 예컨대 문헌 [Moulton, Lyle K, "Bottom Ash and Boiler Slag", Proceedings of the Third International Ash Utilization Symposium, U.S. Bureau of Mines, Information Circular No. 8640, Washington, DC, 1973]을 참조할 수 있다.

[0030] 촉매 성분

[0031] 본 발명에 의한 입자상 조성물은 전술한 바와 같은 석유 코크스 및 석탄을 주성분으로 하고, 일정량의 알칼리 금속 성분을 알칼리 금속 및/또는 알칼리 금속 함유 화합물로서 더 포함한다.

[0032] 상기 알칼리 금속 성분은 일반적으로 상기 입자상 조성물의 적어도 석탄 성분상에 투입되어 질량 기준으로 석유 코크스 및 석탄의 합계 회분 함량보다 약 3배 내지 약 10배 더 큰 알칼리 금속 함량을 달성한다.

[0033] 적합한 알칼리 금속은 리튬, 나트륨, 칼륨, 루비듐, 세슘 및 이들의 혼합물이다. 칼륨원이 특히 유용하다. 적합한 알칼리 금속 화합물로서는, 알칼리 금속 탄산염, 중탄산염, 포름산염, 옥살산염, 아미드, 수산화물,

아세트산염 또는 유사한 화합물을 들 수 있다. 예를 들면, 촉매는 탄산나트륨, 탄산칼륨, 탄산루비듐, 탄산 리튬, 탄산세슘, 수산화나트륨, 수산화칼륨, 수산화루비듐 또는 수산화세슘 중 1종 이상, 특히 탄산칼륨 및/또는 수산화칼륨을 포함할 수 있다.

[0034] 앞에서 언급한 참고 문헌에 개시된 바와 같은 조촉매 또는 다른 촉매 첨가제들도 사용할 수 있다.

[0035] 입자상 조성물

[0036] 일반적으로, 석유 코크스 및 석탄 공급원은 각각 평균 입자 크기가 약 25 마이크로미터 또는 약 45 마이크로미터 내지 약 2500 마이크로미터 또는 약 500 마이크로미터인 미립자로서 제공될 수 있다. 당업자라면 각각의 입자 및 입자상 조성물에 적절한 입자 크기를 용이하게 결정할 수 있을 것이다. 예를 들면, 유동층 기화 반응기를 사용할 경우, 입자상 조성물은 유동층 기화 반응기에 사용된 기체 속도하에 입자상 조성물의 초기 유동화를 가능하게 하는 평균 입자 크기를 가질 수 있다.

[0037] 상기 입자상 조성물에서 적어도 석탄 입자는 기화 촉매 및 전술한 바와 같이 임의로 조촉매/촉매 첨가제를 포함한다. 일반적으로, 기화 촉매는 1종 이상의 알칼리 금속 공급원을 포함할 수 있으며, 입자상 조성물에서, 약 0.01 또는 약 0.02 또는 약 0.03 또는 약 0.04 내지 약 0.08 또는 약 0.07 또는 약 0.06 범위의, 탄소 원자에 대한 알칼리 금속 원자의 비율을 제공하는 데 충분한 양으로 존재한다.

[0038] 입자상 조성물에서 석유 코크스 입자와 석탄 입자의 비율은 기술적인 고려 사항, 공정의 경제성, 입수 가능성 및 석탄 및 석유 코크스 공급원의 근접성에 근거하여 선택할 수 있다. 이러한 혼합물에 대하여 상기 두 가지 공급원의 입수 가능성 및 근접성은 공급원료의 가격에 영향을 미치므로, 접촉 기화 공정의 총 생산 비용에도 영향을 미친다. 예를 들면, 석유 코크스와 석탄을 처리 조건에 따라서 습윤 또는 건조 중량 기준으로, 약 5:95, 약 10:90, 약 15:85, 약 20:80, 약 25:75, 약 30:70, 약 35:65, 약 40:60, 약 45:55, 약 50:50, 약 55:45, 약 60:40, 약 65:35, 약 70:20, 약 75:25, 약 80:20, 약 85:15, 약 90:10, 또는 약 95:5의 비율로 혼합할 수 있다.

[0039] 더욱 중요한 점은, 석유 코크스와 석탄 공급원 및 석유 코크스 입자 대 석탄 입자의 비율을 사용해서 공급원료 혼합물의 다른 물성을 조절할 수 있다는 것이다.

[0040] 일반적으로, 석탄 및 다른 탄소재는 상당한 양의 무기물, 예컨대 기화 반응기에서 무기 산화물("회분")을 형성하는 칼슘, 알루미늄 및 실리카를 포함한다. 약 500 내지 600°C를 넘는 온도에서, 칼륨 및 기타 알칼리 금속은 회분내의 알루미늄 및 실리카와 반응하여 불용성 알칼리 알루미늄실리케이트를 형성할 수 있다. 이러한 형태에서는, 알칼리 금속이 거의 수불용성이며 촉매로서의 활성이 없다. 석탄 기화 반응기에서 잔사의 축적을 방지하기 위해서, 숯, 즉, 회분, 미반응된 탄소재 및 다양한 알칼리 금속 화합물(수용성 및 수불용성 화합물)로 이루어진 고체의 고정 제거물을 회수하는 것이 통상적이다. 알칼리 금속을 숯으로부터 회수하고, 미회수된 촉매는 일반적으로 촉매 보충 스트림에 의해 보상하는 것이 바람직하다. 공급원료내에 알루미늄과 실리카가 많을수록, 높은 알칼리 금속 회수율을 얻는데 더 많은 비용이 든다.

[0041] 본 발명에 따라서 입자상 조성물을 제조함으로써, 입자상 조성물의 회분 함량을, 예컨대, 석탄 공급원내 입자 및/또는 초기 회분의 비율에 따라서, 약 20 중량% 이하 또는 약 15 중량% 이하 또는 약 10 중량% 이하가 되도록 선택할 수 있다. 다른 실시양태에서, 형성되는 입자상 조성물은 입자상 조성물의 중량을 기준으로 약 5 중량% 또는 약 10 중량% 내지 약 20 중량% 또는 약 15 중량% 범위의 회분 함량을 포함할 수 있다. 다른 실시양태에서, 입자상 조성물의 회분 함량은 회분의 중량을 기준으로 약 20 중량% 미만 또는 약 15 중량% 미만 또는 약 10 중량% 미만 또는 약 8 중량% 미만 또는 약 6 중량% 미만의 알루미늄을 포함할 수 있다. 특정의 실시양태에서, 형성되는 입자상 조성물은 입자상 조성물의 중량을 기준으로 약 20 중량% 미만의 회분 함량을 포함하고, 여기서 입자상 조성물의 회분 함량은 회분의 중량을 기준으로 약 20 중량% 미만의 알루미늄 또는 약 15 중량% 미만의 알루미늄을 포함한다.

[0042] 이와 같이 입자상 조성물중의 낮은 알루미늄 함량에 의하면 기화 공정에서 알칼리 촉매의 손실을 줄일 수 있다. 일반적으로, 알루미늄은 알칼리 공급원과 반응하여 예를 들면 알칼리 알루미늄에이트 또는 알루미늄실리케이트를 포함하는 불용성의 숯을 생성한다. 이러한 불용성 숯은 촉매 회수율을 감소시키므로(즉, 촉매 손실 증가), 후술하는 바와 같이 전체적인 기화 공정에서 보충 촉매에 소요되는 추가의 비용을 필요로 하게 된다.

[0043] 또한, 형성되는 입자상 조성물은 현저하게 높은 탄소 퍼센트를 가지므로, 입자상 조성물의 단위 중량당 높은 btu/lb 값 및 메탄 생산량을 가질 수 있다. 특정의 실시양태에서, 형성되는 입자상 조성물은 석탄과 석유 코크스의 합계 중량을 기준으로 약 75 중량%, 약 80 중량%, 약 85 중량% 또는 약 90 중량% 내지 약 95 중량%

% 범위의 탄소 함량을 갖는다.

[0044] 입자상 조성물의 제조 방법

[0045] 입자상 조성물의 제조에 유용한 석유 코크스 및 석탄 공급원은 기화에 사용되는 입자상 조성물을 제조하기 위해 초기 처리 과정을 필요로 할 수 있다. 예를 들면, 2종 이상의 탄소재, 예컨대 석유 코크스와 석탄의 혼합물을 포함하는 입자상 조성물을 사용할 경우에, 석유 코크스와 석탄을 별도로 처리하여 촉매를 적어도 석탄 부분에 첨가한 후에 혼합할 수 있다.

[0046] 입자상 조성물에 사용되는 석유 코크스와 석탄 공급원을 당분야에 알려진 임의의 방법, 예컨대 충격 파쇄 및 습윤 또는 건조 분쇄에 의해서 별도로 파쇄 및/또는 분쇄하여 각각의 입자를 생성한다. 석유 코크스와 석탄 물질의 파쇄 및/또는 분쇄에 사용된 방법에 따라서, 적절한 공급원료를 제공하도록 수득한 입자들을 크기 조절할 (즉, 크기에 따라서 분리할) 필요가 있을 수 있다.

[0047] 입자의 크기를 조절하는 데는 당업자에게 알려진 방법을 사용할 수 있다. 예를 들면, 입자를 스크린 또는 다수의 스크린을 통해 선별 또는 통과시킴으로써 크기 조절을 수행할 수 있다. 선별 장치는 그리즐리(grizzly), 바아 스크린 및 와이어 메쉬 스크린을 포함할 수 있다. 스크린은 정적이거나 스크린을 진탕 또는 진동시키는 메카니즘을 포함할 수 있다. 다른 예로서, 석유 코크스와 석탄 입자를 분리하는데 분류법(classification)을 사용할 수 있다. 분류 장치는 광석 분류기, 기체 사이클론, 히드로사이클론, 레이크(rake) 분류 장치, 회전 트로멜(trommel) 또는 유동화 분류 장치를 포함할 수 있다. 석유 코크스와 석탄을 분쇄 및/또는 파쇄하기에 앞서 크기 조절하거나 분류할 수도 있다.

[0048] 석유 코크스와 석탄 공급원의 품질에 따라서 추가의 공급원료 처리 단계가 필요할 수도 있다. 수분이 많은 석탄은 파쇄하기 전에 건조 단계를 필요로 할 수 있다. 일부 케이킹 현상이 있는 석탄은 기화 반응기 작업을 간소화하기 위해 부분 산화를 필요로 할 수 있다. 이온 교환 부위가 부족한 석탄 공급원료는 촉매 투입 및/또는 회합을 용이하게 하도록 추가의 이온 교환 부위를 생성하도록 전처리할 수 있다. 이와 같은 전처리는 이온 교환 가능한 부위를 생성하고/하거나 공급원료의 다공성을 증가시키는 것으로 당분야에 알려진 임의의 방법에 의해 수행할 수 있다(예컨대 앞서 언급한 US 4468231호 및 GB 1599932호 참조). 많은 경우에, 당분야에 알려진 임의의 산화제를 사용해서 산화 방식으로 전처리를 수행한다.

[0049] 일반적으로, 석탄을 습식 분쇄하고 크기 조절한 후에(예를 들면 25 내지 2500 마이크로미터의 입자 크기 분포로 조절), 습윤 케이킹의 조도까지 유리된 상태의 물을 배수(즉, 탈수)한다. 습식 분쇄, 크기 조절 및 탈수에 대해 적합한 방법의 예들이 앞서 인용한 미국 특허 출원 일련번호 제 12/178,380호(2008년 7월 23일 출원)에 개시된 바와 같이 당업자에게 잘 알려져 있다.

[0050] 본 발명의 한 실시양태에 따라서 습식 분쇄에 의해 형성된 석탄 입자의 필터 케이킹은 약 40% 내지 약 60%, 약 40% 내지 약 55%, 또는 50% 미만 범위의 함수량을 가질 수 있다. 당업자라면 탈수되고 습식 분쇄된 석탄의 함수량이 석탄의 구체적인 유형, 입자 크기 분포 및 사용된 구체적인 탈수 장치에 좌우된다는 것을 잘 알 것이다.

[0051] 이어서, 석탄 입자를 처리하여 적어도 제 1 촉매(예: 기화 촉매)를 석탄 입자와 회합시킨다. 일부의 경우에는, 제 2 촉매 성분(예: 조촉매)을 석탄 입자에 제공할 수도 있고; 이러한 경우에는, 석탄 입자를 별도의 처리 단계에서 처리하여 제 1 촉매와 제 2 촉매를 제공할 수 있다. 예를 들면, 제 1 기화 촉매를 석탄 입자에 제공한 후에(예: 칼륨 및/또는 나트륨 공급원), 별도의 처리에 의해서 석탄에 칼슘 기화 조촉매 공급원을 제공할 수 있다. 다른 방법으로서, 제 1 촉매와 제 2 촉매를 단일의 처리로 혼합물 형태로 제공할 수도 있다(앞서 언급한 US 2007/0000177 A1호 참조).

[0052] 당업자에게 알려진 임의의 방법을 사용해서 1종 이상의 기화 촉매를 석탄 입자와 회합시킬 수 있다. 이와 같은 방법으로서, 고품 촉매 공급원과 혼합하는 방법 및 촉매를 석탄 입자상에 함침시키는 방법을 들 수 있으나, 이들에 제한되는 것은 아니다. 당업자에게 알려진 몇가지 함침 방법을 사용하여 기화 촉매를 혼입시킬 수 있다. 이러한 방법으로서, 초기 습윤 함침법, 증발 함침법, 진공 함침법, 침지 함침법, 이온 교환법 및 이러한 방법들을 조합한 것을 들 수 있으나, 이들에 제한되는 것은 아니다. 기화 촉매를 촉매의 용액(예: 수성)과 함께 슬러리로 만들어서 석탄 입자내로 함침시킬 수도 있다.

[0053] 석탄 입자를 촉매 및/또는 조촉매 용액과 함께 슬러리로 만들 경우에, 형성된 슬러리를 탈수시켜 촉매화된 석탄 입자를, 일반적으로 역시 습윤 케이킹 형태로, 제공할 수 있다. 석탄 입자를 슬러리로 만드는데 사용되는 촉매 용액은 본 발명의 방법에서 임의의 촉매 공급원으로부터, 예를 들면 새로운 촉매 또는 보충 촉매 및 재

순환된 촉매 또는 촉매 용액(하기 참조)으로부터 제조할 수 있다. 슬러리를 탈수하여 촉매화된 석탄 입자의 습윤 케이크를 제공하는 방법으로는 여과법(중력 또는 진공), 원심분리법 및 유체 프레스법을 들 수 있다.

[0054] 석탄 입자와 기화 촉매를 혼합하여, 촉매가 이온 교환을 통해서 석탄 입자와 회합되어 있는 촉매화된 탄소질 공급원료를 제공하는 데 적합한 한가지 구체적인 방법이 앞서 언급한 미국 특허 출원 일련번호 제 12/178,380 호(2008년 7월 23일 출원)에 개시되어 있다. 이온 교환 메커니즘에 의해 촉매의 투입이 극대화되며(석탄에 대해 특수하게 전개된 흡착 등온곡선 기준), 소공 내부를 비롯해서 습윤된 상태로 유지되는 추가의 촉매는, 총 촉매 목표치가 제어된 방식으로 얻어지도록 조절된다. 이와 같은 투입 방법에 의하면, 촉매화된 석탄 입자가 습윤 케이크로서 제공된다. 촉매가 투입되고 탈수된 습윤 석탄 케이크는 일반적으로 예를 들면 약 50%의 수분을 함유한다. 투입된 촉매의 총량은, 원료 석탄의 특성에 근거하여 당업자가 용이하게 결정할 수 있는 바와 같이, 용액중의 촉매 성분의 농도를 조절함으로써, 또한 접촉 시간, 온도 및 방법을 조절함으로써 제어된다.

[0055] 다른 방법으로서, 슬러리화된 석탄 입자를 유동층 슬러리 건조기에서 건조시키거나(즉, 액체를 기화시키기 위한 과열 스팀 처리), 용액 증발시켜 건조한 촉매화된 석탄 입자를 제공할 수 있다.

[0056] 촉매가 투입된 석탄 조성물은 일반적으로 석탄 매트릭스와 회합된, 예컨대 석탄의 산성 작용기상에 이온 교환된 촉매로서, 약 50% 초과, 약 70% 초과, 약 85% 초과 또는 약 90% 초과와 총 촉매 투입량을 포함한다. 석탄 입자와 회합된 총 촉매 투입량의 백분율은 당업자에게 알려진 방법에 따라 측정할 수 있다.

[0057] 분리된 석유 코크스 입자와 촉매화된 석탄 입자를 적절하게 혼합하여, 예를 들면 전술한 바와 같이 총 촉매 투입량 또는 입자상 조성물의 다른 품질을 조절할 수 있다. 이와 같은 분리된 입자들의 적정 비율은 공급원료의 품질 및 입자상 조성물의 소정의 특성에 좌우될 것이다. 예를 들면, 석유 코크스 입자 및 촉매화된 석탄 입자를, 전술한 바와 같이 예정된 회분 함량을 갖는 입자상 조성물을 제공할 수 있을 정도의 비율로 혼합할 수 있다.

[0058] 분리된 석유 코크스 입자와 촉매화된 석탄 입자를 당업자에게 알려진 임의의 방법에 의해 혼합할 수 있으며, 그러한 방법의 예로서는 혼련, 및 수직형 또는 수평형 혼합기, 예컨대 일축 또는 이축, 리본 또는 드럼 혼합기를 들 수 있으나, 이들에 제한되는 것은 아니다. 입자상 조성물은 차후 사용을 위해 보관하거나 기화 반응기내로 도입하기 위해 공급 작업으로 이송할 수 있다. 입자상 조성물은 당업자에게 알려진 방법에 의해서, 예를 들면, 스크루 컨베이어 또는 압축공기 운송에 의해서 저장 또는 공급 작업으로 운반될 수 있다.

[0059] 접촉 기화 방법

[0060] 본 발명의 입자상 조성물은 특히 석유 코크스와 석탄을 가연성 기체, 예컨대 메탄으로 전환시키기 위한 일체화된 기화 방법에 유용하다. 이와 같은 방법에 사용되는 기화 반응기는 일반적으로 높은 압력 및 온도에서 작동하고, 요구되는 온도, 압력 및 공급원료의 유속을 유지시키면서 기화 반응기의 반응 영역에 입자상 조성물을 도입할 필요가 있다. 당업자라면 공급원료를 높은 압력 및/또는 온도 환경에 공급하기 위한 공급 시스템, 예를 들면 성상(star) 공급기, 스크루 공급기, 회전 피스톤 및 록 호퍼(lock hopper)에 대하여 잘 알고있다. 상기 공급 시스템은 교대로 사용될 수 있는 2개 이상의 압력 평형 요소, 예컨대 록 호퍼를 포함할 수 있음을 알아야 한다.

[0061] 일부의 경우에, 입자상 조성물을 기화 반응기의 작동 압력보다 높은 압력 조건하에서 제조할 수도 있다. 그러므로, 입자상 조성물을 추가로 가압하지 않고 기화 반응기내로 직접 급송할 수 있다.

[0062] 적합한 기화 반응기로서는, 역류 고정층, 병류 고정층, 유동층, 비말 동반 유동 및 이동층 반응기를 들 수 있다.

[0063] 입자상 조성물은 약 450℃ 이상 또는 약 600℃ 이상 내지 약 900℃ 또는 약 750℃ 또는 약 700℃의 온화한 온도; 및 약 50 psig 이상 또는 약 200 psig 이상 또는 약 400 psig 이상 내지 약 1000 psig 또는 약 700 psig 또는 약 600 psig의 압력하에서 기화하는데 특히 유용하다.

[0064] 입자상 조성물의 가압 및 반응을 위한 기화 반응기에 사용되는 기체는 일반적으로 스팀 및 임의로 산소 또는 공기를 포함하며, 당업자에게 알려진 방법에 의해서 반응기에 공급된다. 예를 들면, 당업자에게 알려진 스팀 보일러가 반응기에 스팀을 공급할 수 있다. 이와 같은 보일러는 예를 들면 분말 석탄, 바이오매스(biomass) 등과 같은 탄소재의 사용을 통해 작동될 수 있으며, 이러한 탄소재의 예로서는 입자상 조성물 제조 작업으로부터 유래한 폐기된 탄소재(예: 미립자, 상기 참조)를 들 수 있으나, 이들에 제한되는 것은 아니다. 또한, 스팀은 연소 터빈에 연결된 제 2 기화 반응기로부터 공급될 수 있으며, 여기서는 반응기로부터 배기된 배기

가스를 물 공급원에 대해 열 교환시켜 스팀을 생성한다.

- [0065] 다른 공정 작업으로부터 재순환된 스팀도 반응기에 스팀을 공급하는데 사용할 수 있다. 예를 들면, 슬러리화된 입자상 조성물을 전술한 바와 같이 유동층 슬러리 건조기로 건조시킨 경우에, 기화를 통해서 발생된 스팀을 기화 반응기에 공급할 수 있다.
- [0066] 접촉 석탄 기화 반응에 필요한 적은 양의 열 입력은 당업자에게 알려진 임의의 방법에 의해서 기화 반응기에 공급하는 스팀과 재순환 기체의 기체 혼합물을 과열함으로써 제공될 수 있다. 한 방법에서, CO와 H₂의 압축된 재순환 기체를 스팀과 혼합하고, 형성된 스팀/재순환 기체 혼합물을 기화 반응기 유출물과의 열 교환에 의해 더 과열한 후에, 재순환 기체 요소에서 과열할 수 있다.
- [0067] 메탄 개질기를 공정에 포함시켜 반응기에 공급되는 재순환 일산화탄소와 수소를 보충하여 반응이 열적으로 중성인(단열) 조건하에서 이루어지도록 확보할 수 있다. 이러한 경우에, 후술하는 바와 같이 메탄을 메탄 생성물로부터 개질기에 공급할 수 있다.
- [0068] 전술한 조건하에서 입자상 조성물의 반응은 일반적으로 미정제 생성물 기체와 숯을 제공한다. 기화 반응기에서 본 발명의 방법을 수행하는 동안에 생성된 숯은 샘플링, 소제 및/또는 촉매 회수를 위해서 기화 반응기로부터 제거한다. 숯을 제거하는 방법은 당업자에게 잘 알려져 있다. 예를 들어서 EP-A-0102828호에 교시된 한 방법을 사용할 수 있다. 숯을 록 호퍼 시스템을 통해서 기화 반응기로부터 주기적으로 회수할 수 있지만, 다른 방법들도 당업자에게 알려져 있다. 고품질 제거 물질로부터 알칼리 금속을 회수하여 원료 비용을 줄이고 접촉 기화 공정이 환경에 미치는 영향을 극소화하기 위해 방법들이 개발된 바 있다.
- [0069] 숯을 재순환 기체와 물로 급냉시키고, 알칼리 금속 촉매의 추출 및 재사용을 위한 촉매 재순환 작업에 공급할 수 있다. 특히 유용한 회수 및 재순환 방법이 US 4459138호 및 앞에서 언급한 US 4057512호, US 2007/0277437 A1호, 미국 특허 출원 일련번호 제 12/342,554호 (명칭: "CATALYTIC GASIFICATION PROCESS WITH RECOVERY OF ALKALI METAL FROM CHAR") (attorney docket no. FN-0007 US NP1); 미국 특허 출원 일련번호 제 12/342,715호 (명칭: "CATALYTIC GASIFICATION PROCESS WITH RECOVERY OF ALKALI METAL FROM CHAR") (attorney docket no. FN-0014 US NP1), 미국 특허 출원 일련번호 제 12/342,736호 (명칭: "CATALYTIC GASIFICATION PROCESS WITH RECOVERY OF ALKALI METAL FROM CHAR") (attorney docket no. FN-0015 US NP1) 및 미국 특허 출원 일련번호 제 12/343,143호 (명칭: "CATALYTIC GASIFICATION PROCESS WITH RECOVERY OF ALKALI METAL FROM CHAR") (attorney docket no. FN-0016 US NP1)에 설명되어 있다. 방법상의 추가의 세부사항에 대해서는 이러한 자료들을 참고할 수 있다.
- [0070] 기화 반응기로부터 배출되는 미정제 생성물 기체 유출물은, 해체 영역으로서 작용하는 기화 반응기의 일부분에 통과시킬 수 있으며, 상기 영역은 너무 무거워 기화 반응기로부터 배출되는 기체에 의해 비말 동반될 수 없는 입자(즉, 미립자)를 유동층으로 복귀시킨다. 상기 해체 영역은 하나 이상의 내부 사이클론 분리기 또는 기체로부터 미립자와 입자를 제거하기 위한 유사한 장치를 포함할 수 있다. 해체 영역을 통과하고 기화 반응기로부터 배출되는 기체 유출물은 일반적으로 CH₄, CO₂, H₂ 및 CO, H₂S, NH₃, 미반응 스팀, 비말동반된 미립자 및 COS와 같은 다른 오염물질을 함유한다.
- [0071] 이어서, 미립자가 제거된 기체 스트림을 열교환기에 통과시켜 기체를 냉각시키고 회수된 열은 재순환 기체를 예열하고 고압 스팀을 생성하는데 사용될 수 있다. 또한, 잔류하는 비말동반된 미립자는 외부 사이클론 분리기와 같은 적합한 수단에 이어서 벤투리 세정장치(Venturi Scrubber)에 의해 제거할 수도 있다. 회수된 미립자를 처리하여 알칼리 금속 촉매를 회수할 수 있다.
- [0072] 벤투리 스크러버로부터 배출되는 기체 스트림을 COS를 제거하기 위한 COS 가수분해 반응기에 공급하고(사우어(sour) 공정) 열교환기에서 더 냉각시켜 잔류하는 열을 회수한 다음 암모니아 회수를 위해 물 세정장치에 도입하여, 적어도 H₂S, CO₂, CO, H₂ 및 CH₄를 포함하는 세정된 기체를 생성한다. COS 가수분해에 대한 방법이 당업자에게 잘 알려져 있으며, 예를 들면 US 4100256호를 참조할 수 있다.
- [0073] 세정된 기체로부터 유래한 잔류하는 열은 저압 스팀을 생성하는데 사용될 수 있다. 세정장치의 물과 사우어 공정의 응축 생성물을 처리하여 H₂S, CO₂ 및 NH₃를 제거하고 회수할 수 있고; 이러한 방법은 당업자에게 잘 알려져 있다. NH₃는 일반적으로 수용액으로(예: 20 중량%) 회수될 수 있다.
- [0074] 후속하는 산 기체 제거 공정을 사용해서 기체의 용매 처리를 포함하는 물리적 흡수법에 의해 세정된 기체 스

트럼으로부터 H_2S 및 CO_2 를 제거하여 정화된 기체 스트림을 제공할 수 있다. 이와 같은 방법은, 세정된 기체를 모노에탄올아민, 디에탄올아민, 메틸디에탄올아민, 디이소프로필아민, 디글리콜아민, 아미노산의 나트륨염 용액, 메탄올, 고온 탄산 칼륨 등과 같은 용매와 접촉시키는 것을 포함한다. 한 방법은 2개의 트레인을 갖는 셀렉솔(Selexol®)(미국, 일리노이, 데스 플레인, UOP LLC) 또는 렉티솔(Rectisol®)(독일, 프랑크푸르트 암 마인, 뤼르기 아게) 용매를 사용하는 것을 포함할 수 있으며, 여기서 각 트레인은 H_2S 흡수장치 및 CO_2 흡수장치로 이루어진다. H_2S , CO_2 및 다른 오염물질을 함유하는 소모된 용매는, 소모된 용매를 스팀 또는 다른 스트리핑 기체와 접촉시키는 것을 포함한 당업자에게 알려진 방법에 의해서, 또는 소모된 용매를 스트리퍼(stripper) 컬럼에 통과시킴으로써 재생시킬 수 있다. 회수된 산 기체는 황 회수 공정에 공급할 수 있다. 수득한 정제된 기체 스트림은 대부분 CH_4 , H_2 및 CO 를 함유하며, 일반적으로 소량의 CO_2 및 H_2O 를 함유한다. 산 기체 제거 및 사우어 공정의 물 스트리핑으로부터 회수된 H_2S 는 클라우스(Claus) 방법을 비롯한 당업자에게 알려진 방법에 의해서 원소 황으로 전환시킬 수 있다. 황은 용융된 액체로서 회수할 수 있다.

[0075] 정화된 기체 스트림을 더 처리하여 당업자에게 알려진 적합한 기체 분리 방법에 의해 CH_4 를 분리하고 회수할 수 있으며, 그러한 방법으로서 저온 증류법 및 분자체 또는 세라믹 멤브레인을 사용하는 방법을 들 수 있으나, 이들에 제한되는 것은 아니다. 정제된 기체 스트림으로부터 CH_4 를 회수하기 위한 한 방법은 잔류하는 H_2O 및 CO_2 를 제거하기 위한 분자체 흡수장치와 CH_4 를 분류 및 회수하기 위한 저온 증류를 병용하는 것을 포함한다. 일반적으로, 두 가지 기체 스트림을 기체 분리 방법에 의해 제조할 수 있으며, 이들은 메탄 생성물 스트림과 합성가스 스트림(H_2 및 CO)이다. 합성가스 스트림은 압축하여 기화 반응기에 재순환시킬 수 있다. 필요에 따라서, 메탄 생성물의 일부분을 전술한 바와 같이 개질기에 공급하고/하거나 메탄 생성물의 일부를 플랜트 연료로서 사용할 수 있다.

[0076] 본 발명의 방법은, 예컨대 기술적으로 까다롭고 운영하기가 비경제적이었던 고회분 갈탄을 유리하게 이용할 수 있다. 갈탄만을 처리하면 고유(즉, 단위 중량당 값) 탄소 전환율이 매우 낮고, 촉매 사용량은 매우 크며 촉매 회수율은 낮다. 석유 코크스만을 처리하면 이론적인 탄소 전환율은 매우 높지만(예: 98%), 층 조성의 유지, 기화 반응기내 층의 유동화, 존재 가능한 액체 상 및 기화 반응기내 층의 응집 제어 및 숯의 회수와 관련된 자체의 문제점이 있다. 본 발명의 방법 및 입자상 조성물은 전술한 단점들을 해결하여 고회분 갈탄 및 고황함량 코크스에 대해 경제적이고 상업적으로 성공할 수 있는 방법을 가능하게 한다.

[0077] 실시예

[0078] 실시예 1

[0079] 갈탄-석유 코크스 입자상 조성물

[0080] 잔사 석유 코크스 및 고회분 석탄(베올라, ND)의 샘플을 입수하여 다음과 같이 처리하였다. 입수한 그대로의 석유 코크스 및/또는 석탄(베올라, ND)을 조오(jaw)로 자유로이 유동하는 상태까지 파쇄한 후에 과잉량의 미립자 생성을 방지하고 입자 크기가 약 0.85 내지 약 1.4 mm 범위인 물질의 양을 극대화하기 위해서 주의 깊게 단계적으로 파쇄하였다.

[0081] 잔사 석유 코크스 샘플의 분석 결과는 다음과 같다: 수분 0.22중량%, 회분0.28 중량%(근사 분석); 탄소 88.81%, 황 5.89% 및 btu/lb 값 15,210. 잔사 석유 코크스의 회분은 주로 바나듐 및 니켈 산화물과 소량의 다른 성분을 함유한다.

[0082] 베올라, ND 석탄 샘플의 분석 결과 다음과 같은 결과가 얻어졌다: 35.58 중량% 수분, 20.87 중량% 회분(근사 분석); 탄소 56.9%, 황 1.27% 및 btu/lb 값 6,680. 베올라 ND 석탄의 회분은 회분의 중량을 기준으로 실리카 41.9% 및 알루미늄 16.6%를 함유한다.

[0083] 미세하게 분쇄된 베올라, ND 석탄을 엘렌마이어 플라스크에 첨가하고, 수산화칼륨 침지 용액을 플라스크에 첨가하여 슬러리를 형성하였다. 슬러리 밀도를 플라스크내에서 약 20 중량%로 유지시켰다. 플라스크 내부의 공기를 질소로 치환시키고 플라스크를 밀봉하였다. 이어서, 플라스크를 진탕조에 넣고 실온에서 4 시간 동안 교반하였다. 처리된 석탄을 메쉬 크기가 약 +325인 진동 스크린상에서 여과함으로써 탈수시켜 촉매가 투입된 습윤 석탄 케이크를 생성하였다. 촉매가 투입된 습윤 석탄 케이크를 석유 코크스 입자와 함께 혼련하여 석유 코크스 대 석탄 비율이 건조 기준으로 1:1인 입자상 조성물을 수득하였다.

- [0084] 상기 석유 코크스와 촉매 처리된 베울라, ND 석탄의 1:1 혼합물을 포함하는 입자상 조성물은 다음과 같은 결과를 제공하였다: 10.58 중량% 회분(근사 분석); 탄소 72.86%, 황 3.58% 및 btu/lb 값 12,445. 상기 50/50 혼합물의 회분은 회분의 중량을 기준으로 실리카 41.41% 및 알루미나 16.41%를 함유한다.
- [0085] 실시예 2
- [0086] 갈탄-석유 코크스 입자상 조성물 기화
- [0087] 실시예 1로부터 얻은 1:1 입자상 조성물 및 촉매 처리된 베울라, ND 석탄만을 함유하는 샘플의 기화 반응을 석영 반응기를 포함하는 고압 장치에서 수행하였다. 각 샘플 약 100 mg을 별도로 반응기에 구비된 백금 셀에 공급하고 기화시켰다. 전형적인 기화 반응 조건은 다음과 같다: 총 압력 1.0 MPa; H₂O 분압, 고순도 아르곤 대기중에서 0.21 MPa; 온도, 750℃ 내지 900℃; 및 반응 시간 2 내지 3 시간.
- [0088] 실시예 1의 샘플에 대하여 탄소 전환율은 88.4%로 추정되고, 촉매 처리된 베울라, ND 석탄만을 함유하는 샘플에 대하여는 71%로 추정되었다. 또한, 실시예 1의 샘플은 촉매 처리된 베울라, ND 석탄만의 샘플의 경우 메탄 생산량이 13,963 scf/톤인데 비하여 21,410 scf/톤의 메탄 생산량을 갖는 것으로 추정되었다. 촉매 처리된 베울라, ND 석탄의 샘플의 경우에는 요구되는 촉매 사용량이 26.6%인데 반하여, 실시예 1의 샘플에 요구되는 촉매 사용량은 13.5 중량%이다.