

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 3/40 (2006.01) *B01J 23/63* (2006.01)
B01J 29/40 (2006.01) *B01J 29/87* (2006.01)
B01J 35/00 (2006.01) *C10G 1/06* (2006.01)
C10G 2/00 (2006.01) *C10G 45/64* (2006.01)

(52) CPC특허분류
C01B 3/40 (2013.01)
B01J 23/63 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2020-7016979

(22) 출원일자(국제) 2017년11월15일
심사청구일자 없음

(85) 번역문제출일자 2020년06월12일

(86) 국제출원번호 PCT/US2017/061787

(87) 국제공개번호 WO 2019/099002
국제공개일자 2019년05월23일

(71) 출원인
가스 테크놀로지 인스티튜트
미국 일리노이 60018 데스 플레인즈 사우스 마운
트 프로스펙트 로드 1700

(72) 발명자
마커 테리 엘.
미국 일리노이주 60068 파크 리지 오크 트리 레인
2380
링크 마틴 비.
미국 일리노이주 60091 월메트 할리우드 코트
2010
(뒷면에 계속)

(74) 대리인
장훈

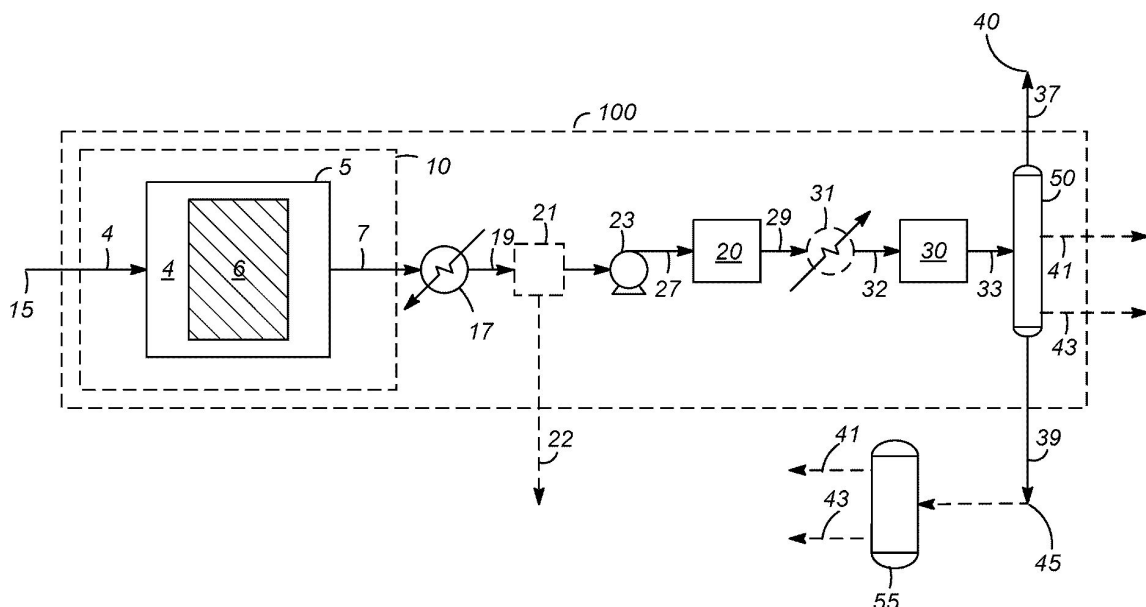
전체 청구항 수 : 총 22 항

- (54) 발명의 명칭 메탄 및 경질 탄화수소를 액상 탄화수소 연료로 개질하기 위한 방법 및 시스템

(57) 요약

메탄 및/또는 다른 탄화수소를 합성 가스(즉, H_2 및 CO 를 포함하는 가스상 혼합물)로 전환시키는 공정이 개시되어 있으며, 여기서 탄화수소(들)의 적어도 일부분은 CO_2 와 반응한다. 메탄의 적어도 제2 부분은 H_2O (스팀)와 반응함으로써, H_2O 가 존재하지 않는 "순수한" 건식 개질과 비교하여, 흡열성 (ΔH) 및 요망되는 에너지 투입의 감소라 (뒷면에 계속)

대표도



는 측면에서, 공정의 전체 열역학을 개선시킬 수 있다. 이러한 건식 개질(단지 CO₂와의 반응) 또는 CO₂-스팀 개질(CO₂ 및 스팀 둘 모두와의 반응) 공정은 유리하게는, 액체 탄화수소 연료를 생산하기 위해 피셔-

트롭쉬(Fischer-Tropsch) 합성과 통합된다. 추가 통합은 FT 왁스를 제거하기 위한 수소이성질화를 수반하는 다운스트림 피니싱 스테이지의 이용을 수반할 수 있다. 또 다른 통합 옵션은 바이오매스의 수소화열분해를 포함하는, 다수의 가능한 공정에서 생성된 가스 스트림으로부터 액체 연료를 생산하기 위한 조합된 CO₂-스팀 개질 및 FT 합성 스테이지(선택적으로 피니싱 포함)의 이용을 수반한다.

(52) CPC특허분류

B01J 29/405 (2013.01)

B01J 29/87 (2013.01)

B01J 35/0006 (2013.01)

C10G 1/06 (2013.01)

C10G 2/333 (2013.01)

C10G 45/64 (2013.01)

C01B 2203/0233 (2013.01)

C01B 2203/0238 (2013.01)

C01B 2203/0283 (2013.01)

(72) 발명자

웬지로우 짐

미국 일리노이주 60302 오크 파크 에드머 애브뉴
1140

오르티스-토랄 페드로

미국 일리노이주 60090 휠링 로렐 트레일 45

명세서

청구범위

청구항 1

C_4^+ 탄화수소를 생산하는 공정으로서,

(a) 개질 스테이지에서, 합성 가스 생성물을 생산하기 위해 메탄 및 CO_2 를 포함하는 가스상 혼합물을 개질 촉매와 접촉시키는 단계; 및

(b) 상기 합성 가스 생성물 중의 H_2 및 CO를, 피셔-트롭쉬(Fischer-Tropsch; FT) 생성물로 제공되는, 상기 C_4^+ 탄화수소를 포함하는 탄화수소로 전환시키는 단계를 포함하며,

상기 FT 생성물 중의 상기 C_4^+ 탄화수소는 노르말 C_{20}^+ 탄화수소를 포함하는 왁스 분획을 포함하는, 공정.

청구항 2

제1항에 있어서, 단계 (b)는 단계 (a)에서 생산된 상기 합성 가스 생성물과 실질적으로 동일한 몰 $H_2:CO$ 몰비를 갖는 FT 공급물로 수행되는, 공정.

청구항 3

제1항에 있어서, 단계 (b) 이전에, 물은 단계 (a)에서 생산된 상기 합성 가스 생성물로부터 응결되는, 공정.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 공정은

(c) 상기 노르말 C_{20}^+ 탄화수소 중 적어도 약 75%를, 수소이성질화/수소화분해 생성물로 제공되는 노르말 또는 분지형 C_4-C_{19} 탄화수소로 전환시키는 단계

를 추가로 포함하는, 공정.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 가스상 혼합물은 H_2O 를 추가로 포함하며, 단계 (a)는 CO_2 -스팀 개질 반응기에서 약 $677^\circ C$ ($1250^\circ F$) 내지 약 $788^\circ C$ ($1450^\circ F$)의 온도, 약 0 kPa(0 psig) 내지 약 517 kPa(75 psig)의 게이지 압력, 및 약 0.1 hr^{-1} 내지 약 2.5 hr^{-1} 의 중량시공간속도(weight hourly space velocity; WHSV)에서 수행되는, 공정.

청구항 6

제4항에 있어서, 상기 수소이성질화/수소화분해 생성물은 약 1 wt-% 미만의, 실온에서 고체인 탄화수소를 포함하는, 공정.

청구항 7

제4항에 있어서, 단계 (c)는 노르말 C_{20}^+ 탄화수소에 대해 수소이성질화 및/또는 수소화분해 활성을 갖는 탈락스화 촉매를 포함하는 피니싱 반응기에서 수행되는, 공정.

청구항 8

제7항에 있어서, 상기 탈락스화 촉매는 고체 산성 담지체 상에 증착된 탈락스화 활성 금속을 포함하는, 공정.

청구항 9

제8항에 있어서, 상기 탈락스화 활성 금속은 주기율표의 13족 또는 14족으로부터 선택되는, 공정.

청구항 10

제9항에 있어서, 상기 탈락스화 활성 금속은 갈륨인, 공정.

청구항 11

제8항에 있어서, 상기 산성 담지체는 암모니아의 승온 탈착(TPD)에 의해 측정된 경우, 적어도 약 15 mmol/그램의 산 사이트를 갖는 제올라이트 또는 비-제올라이트 분자체인, 공정.

청구항 12

제11항에 있어서, 상기 산성 담지체는 약 50 미만의 실리카 대 알루미나 몰 프레임워크 비율(molar framework ratio)을 갖는 제올라이트 분자체인, 공정.

청구항 13

제12항에 있어서, 상기 제올라이트 분자체는 ZSM-5인, 공정.

청구항 14

제4항에 있어서, 상기 피닝 반응기의 온도는 약 232°C(450°F) 내지 약 399°C(750°F)인, 공정.

청구항 15

제1항에 있어서, 상기 가스상 혼합물의 적어도 일부는 수소화열분해 가스상 혼합물, CO₂를 포함하는 천연 가스, 유기 폐기물의 박테리아 소화로부터 수득된 바이오가스, 수소-고갈 PSA 테일 가스, 또는 박테리아 발효 스테이지로부터의 가스상 유출물로 이루어진 군으로부터 선택된 탄화수소-함유 공급원료 성분을 포함하는, 공정.

청구항 16

재생 가능한 탄화수소 연료를 생산하는 공정으로서,

(i) 메탄 및 CO₂를 포함하는 수소화열분해 가스상 혼합물, 및 (ii) 실질적으로 완전 탈산소화된 탄화수소 액체를 생성시키기 위해 수소화열분해 섹션에서 바이오매스-함유 공급원료 또는 바이오매스-유래 공급원료를 수소-함유 공급물 가스 스트림으로 수소화열분해시키는 단계, 및

H₂ 및 CO를 포함하는 합성 가스 생성물을 생산하기 위해 상기 수소화열분해 가스상 혼합물을, 세륨 옥사이드를 포함하는 고체 담지체 상에서 귀금속을 포함하는 개질 촉매와 접촉시키는 단계

를 포함하는, 공정.

청구항 17

제16항에 있어서, 상기 수소-함유 공급물 가스 스트림의 적어도 일부분을 제공하기 위해, (i) 상기 합성 가스 생성물 또는 (ii) 이의 H₂-풍부 부분의 적어도 일부분을 재순환시키는 단계를 추가로 포함하는, 공정.

청구항 18

제16항에 있어서, 상기 합성 가스 생성물 중의 상기 H₂ 및 CO를 탄화수소로 전환시키지 않은 베이스라인 수율에 비해, 상기 바이오매스-함유 공급원료 또는 바이오매스-유래 공급원료로부터의 C₄⁺ 탄화수소의 수율을 증가시키기 위해, 상기 합성 가스 생성물 중의 상기 H₂ 및 CO를, 피셔-트롭쉬(FT) 생성물에서, C₄⁺ 탄화수소를 포함하는 탄화수소로 전환시키는 단계를 추가로 포함하는, 공정.

청구항 19

제16항에 있어서, 상기 수소화열분해 섹션은

(i) 수소화열분해 반응기 증기를 제공하기 위해 상기 수소-함유 공급물 가스 스트림 및 탈산소화 촉매의 존재 하에서 상기 바이오매스-함유 공급원료 또는 바이오매스-유래 공급원료를 촉매적으로 수소화열분해하는 스테이지, 및

(ii) 상기 수소화열분해 가스상 혼합물 및 상기 실질적으로 완전 탈산소화된 탄화수소 액체를 제공하기 위해 수소화전환 촉매의 존재 하에서 상기 수소화열분해 반응기 증기의 적어도 일부분을 촉매적으로 수소화전환하는 스테이지

를 모두 포함하는, 공정.

청구항 20

메탄으로부터 C_4^+ 탄화수소를 생산하기 위한 시스템으로서, 상기 장치는

시스템 유입부(system input)를 통해, 메탄 및 CO_2 를 포함하는 가스상 혼합물의 공급원에 연결되도록 구성된 개질 반응기;

상기 개질 반응기로부터 합성 가스 생성물을 수용하도록 구성된 합성 가스 생성물 냉각기;

상기 합성 가스 생성물 냉각기로부터 냉각된 합성 가스 생성물을 수용하도록 구성된 압축기;

상기 압축기로부터 FT 공급물을 수용하도록 구성된 FT 반응기;

상기 FT 반응기로부터 FT 생성물을 수용하도록 구성된 선택적 FT 생성물 가열기;

상기 FT 생성물 가열기로부터 가열된 FT 생성물을 수용하도록 구성된 피니싱 반응기; 및

상기 피니싱 반응기로부터 피니싱 생성물을 수용하도록 구성되고 시스템 증기 산출부(system vapor output) 및 시스템 액체 산출부(system liquid output)를 통해, 상기 피니싱 생성물의 증기 분획 및 액체 분획 각각을 제공하도록 추가로 구성된 분리기

를 포함하는, 시스템.

청구항 21

제20항에 있어서, 상기 냉각된 합성 가스 생성물로부터 액상의 물을 응결시키도록 구성된 응결기를 추가로 포함하며, 상기 압축기는 상기 응결기로부터 상기 냉각된 합성 가스 생성물을 수용하도록 구성되는, 시스템.

청구항 22

제20항에 있어서, 상기 시스템은 수송 가능한 것인, 시스템.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 연방 후원 연구 또는 개발에 관한 진술

[0002] 본 발명은 미국 에너지부 보조금 DE-EE-0007009에 따라 정부 지원으로 이루어졌다. 정부는 본 발명의 특정 권리를 갖는다.

[0003] 본 발명의 양태는 액체 탄화수소로의 추가 다운스트림 전환과 함께, H_2 및 CO 를 포함하는 합성 가스 생성물을 생산하기 위해 메탄 및/또는 다른 탄화수소를 개질시키기 위한 개질 촉매 및 공정에 관한 것이다.

배경 기술

[0004] 관련 기술의 설명

[0005] 탄화수소 연료의 생산을 위한, 원유의 대체물에 대한 지속적인 탐색은 점점 더 많은 요인으로 인해 추진되고 있다. 이러한 것들에는 석유 매장량 감소, 예상되는 에너지 수요 증가, 및 재생 불가능한 탄소 공급원의 온실 가스(GHG) 배출에 대한 높아진 우려가 포함된다. 천연 가스 매장량뿐만 아니라 생물학적 공급원(바이오가스)으로부터 수득된 가스 스트림의 풍부함을 고려할 때, 메탄은 액체 탄화수소를 제공하기 위한 다수의 가능한 경로 중 주목의 대상이 되어 왔다. 메탄을 연료로 전환시키는 중요한 상업적 공정은 합성 가스(신가스(syngas))를 생산하기 위한 제1 전환 단계, 이후 제2의 다운스트림 피셔-트로프쉬(Fischer-Tropsch; FT) 전환 단계를 수반한다. 이러한 제2 단계에서, 수소(H_2)와 일산화탄소(CO)의 혼합물을 함유한 합성 가스는 수소의 도입과 함께 C-O 결합의 연속적인 절단, 및 C-C 결합의 형성을 거친다. 이러한 메커니즘은 탄화수소, 및 특히 직쇄 알칸의 형성을 위해 제공되며, 이의 분자량 분포는 FT 반응 조건 및 촉매 특성을 다양하게 함으로써 어느 정도 제어될 수 있다. 이러한 특성은 담지체 재료의 기공 크기 및 다른 특징을 포함한다. 촉매의 선택은 다른 측면에서 FT 생성물 수율에 영향을 미칠 수 있다. 예를 들어, 철-기반 FT 촉매는 더 많은 옥시게네이트를 생성시키는 경향이 있는 반면, 활성 금속으로서의 루테튬은 오로지 파라핀을 생성시키는 경향이 있다.

[0006] 제1 전환 단계와 관련하여, FT의 업스트림에서, 메탄으로부터 신가스를 생산하는 공지된 공정은 산소와 함께 메탄의 발열 산화를 기초로 하여, 부분 산화 개질 및 자열 개질(autothermal reforming; ATR)을 포함한다. 반대로, 스팀 메탄 개질(steam methane reforming; SMR)은, 스팀 자체의 생산이 에너지 투자를 필요로 할 뿐만 아니라 메탄 및 물을 수반하는 반응이 흡열성이기 때문에, 열역학이 상당히 상이해지도록 산화제로서 스팀을 사용한다. 더욱 최근에, 또한, 하기에 따라 요망되는 신가스가 이의 가장 산화된 형태의 탄소와 이의 가장 환원된 형태의 탄소의 반응에 의해 형성되도록, 메탄을 위한 산화제로서 이산화탄소(CO_2)를 사용하는 것이 제안되었다:

[0007] $CH_4 + CO_2 \rightarrow 2CO + 2H_2$.

[0008] 이러한 반응은 메탄의 "건식 개질"로 불려왔으며, 이러한 것이 매우 흡열성이기 때문에, 메탄의 건식 개질에 대한 열역학은 ATR 또는 심지어 SMR과 비교하여 덜 유리하다. 그러나, 메탄의 몰 당 1 몰의 이산화탄소의 화학양론적 소비는 액체 연료 생산의 전체 탄소 발자국(carbon footprint)을 감소시켜, 메탄의 "더 친환경적인(greener)" 소비를 제공할 가능성을 갖는다. 이러한 공급물의 몰 당 CO_2 소비율은 고급 탄화수소(예를 들어, C_2-C_6 파라핀)를 개질시키는 경우에 증가하는데, 이는 예를 들어, 수소 생산(예를 들어, 정제 공정을 위한)이 목적인 경우에 요망될 수 있다. 그럼에도 불구하고, 좌우간 열역학적 장애물은 여전히 주요 문제를 안고 있으며, CO_2 가 완전히 산화되고 매우 안정하므로, 산화제로서 이의 활성화를 위해 상당한 에너지가 요구된다는 사실과 관련이 있다. 이를 고려하여, 메탄의 건식 개질에 대한 활성화 에너지 장벽을 극복하기 위한 다수의 촉매 시스템이 조사되었으며, 이들은 예를 들어, 불균일 촉매 시스템이 이러한 반응을 수행하기 위한 촉매적 접근법 관점에서 가장 인기있는 것을 확인하고 있는 문헌[Lavoie (Frontiers in Chemistry (Nov. 2014), Vol. 2 (81): 1-17)]의 리뷰(review)에 요약되어 있다.

[0009] 니켈-기반 촉매가 상기 건식 개질 반응에 대한 활성화 에너지를 낮추는 측면에서 효과를 나타내는 반면, 이들 촉매의 고율의 탄소 증착(코킹(coking))이 또한 Lavoie의 문헌에 보고되어 있다. 원소 탄소로의 메탄의 요망되지 않는 전환은 메탄의 건식 개질을 위해 통상적으로 요망되는 반응 온도에서 메탄 분해($CH_4 \rightarrow C + 2H_2$) 또는 부다드(Boudouard) 반응($2CO \rightarrow C + CO_2$)을 통해 진행할 수 있다. 이에 따라, 이러한 반응이 신가스 생산을 위한 유망한 경로로서 조사되었지만, ATR 및 SMR과 같은 다른 개질 기술과는 달리, 이러한 기술의 상업화는 여전히 실현되지 않았다. 이는 현재까지 제안된 조건 하에서 작동하는 건식 개질 촉매 시스템의 사용에서 마주하게 되는 바와 같이, 대부분, 높은 탄소 형성률 및 코킹을 통한 촉매의 수반되는 비활성화에 기인한다. 마지막으로, 다른 통상적인 개질 기술이 경제적으로 실행 가능한 것으로 입증되었지만, 이들 공정, 및 특히 SMR은 사용되는 촉매의 황 및 다른 독(poison)의 제거를 위해 상당한 업스트림 자본(upstream capital) 및 운영 비용을 필요로 하는 것으로 알려져 있다. 그렇지 않으면, 소정의 촉매 로딩으로부터 상업적으로 허용되는 작동 기간이 달성될 수 없다. 신가스 및/또는 수소의 생산을 위한 탄화수소의 통상적인 개질과 관련된 이들 문제 및 다른 문제에 대한 만족스러운 해법이 모색되었지만, 달성된 바는 없다.

발명의 내용

해결하려는 과제

과제의 해결 수단

- [0010] 본 발명의 양태는 메탄 및/또는 다른 탄화수소를, 이러한 탄화수소(들)의 적어도 일부분을 CO_2 와 반응시킴으로써, 합성 가스(즉, H_2 및 CO 를 포함하는 가스상 혼합물)로 전환시키기 위한 개질 촉매 및 공정의 발전과 관련이 있다. 바람직하게는, CO_2 -스팀 개질 반응에 따르면, 탄화수소(들)의 적어도 제2 부분(예를 들어, 제1 부분과 동일한 탄화수소(들)를 포함함)은 H_2O (스팀)와 반응함으로써, H_2O 가 존재하지 않는 "순수한" 건식 개질과 비교하여, 흡열성(ΔH) 및 요망되는 에너지 투입의 감소라는 측면에서, 공정의 전체 열역학을 개선시킨다. 대표적인 개질 촉매는 유리하게는 높은 활성을 지니고, 이에 의해, 건식 개질을 위해 통상적으로 사용되는 온도 미만의 온도에서 상당한 수준의 탄화수소(예를 들어, 메탄) 전환을 달성할 수 있다. 이러한 높은 활성 수준은, 선택적으로 산화제의 적어도 일부분을 제공하기 위한 H_2O 를 사용하는 것과 함께, 전체 운영 환경에 기여하며, 이에 의해, 코크스 형성이 감소되며, 유용한 개질 촉매 수명이 상당히 연장될 수 있다.
- [0011] 또 다른 중요한 장점은 본원에 기술된 개질 촉매의 황 내성에 있으며, 이에 의해, H_2S 및 다른 황-함유 오염물의 농도를 감소시키기 위한, 메탄-함유 공급원료(예를 들어, 천연 가스), 또는 다른 탄화수소-함유 공급원료의 사전처리가 바람직한 구현예에 따라 요망되지 않거나, 적어도 통상적인 개질 기술만큼 엄격하지 않다. 또한, 메르캅탄 등의 H_2S 를 제외한 다른 황-함유 오염물 모두 또는 적어도 실질적인 부분이 건식 개질 또는 본원에 기술된 바와 같은 CO_2 -스팀 개질 반응에서 SO_2 로 산화됨으로써, 표준 산성 가스 처리(예를 들어, 세정(scrubbing))를 다운스트림 황 제거를 위한 적합하고 비교적 단순한 옵션으로 만든다는 것을 고려하면, FT 합성 단계 등의 이전에 이러한 다운스트림 황 제거가 요망될 수 있는 경우, 이는 매우 단순화될 수 있다.
- [0012] 전체적으로, 본원에 기술된 공정 및 개질 촉매와 관련된 개선은 건식 개질 공정, 또는 그 밖에 CO_2 및 스팀 개질(즉, " CO_2 -스팀 개질") 공정을 자열 개질(ATR) 및 스팀 메탄 개질(SMR)과 같은 통상적인 기술에 대한 경제적으로 실행 가능한 대안으로 만든다는 측면에서 상업적으로 중요하다. 또한, 이들 공정에 따른 합성 가스는 피셔-트롭쉬(FT) 반응을 통한 다운스트림 가공을 위해 바람직한 H_2 : CO 몰비(예를 들어, 약 2:1)로, 또는 적어도 이러한 바람직한 값을 달성하기 위해 용이하게 조정될 수 있는 몰비로 생산될 수 있다.
- [0013] 안정한 방식으로 바람직한 H_2 : CO 몰비, 및 종종 메탄(예를 들어, 천연 가스) 및 다른 경질 탄화수소의 공급원에 존재하는 황-함유 오염물에 대한 내성을 갖는 합성 가스 생성물을 생산하는 본원에 기술된 CO_2 -스팀 개질 공정의 입증된 능력은 액체 탄화수소, 예를 들어, 가솔린- 및 디젤 비등-범위 탄화수소 분획을 생산하기 위한 추가적인 단계를 갖는 이들 공정의 사용에 있어서 장점을 제공한다. 이들 장점은 예를 들어, 통상적인 공정과 비교하여 더 적은 첨가, 분리, 및/또는 재순환 단계를 필요로 할 수 있는, 전체 액체 탄화수소 생산 공정의 더 큰 단순화를 포함한다. 이는 비용 절감뿐만 아니라, 천연 가스의 공급원, 또는 본원에 기술된 바와 같은 가스상 혼합물의 성분들의 다른 소스를 제공할 수 있는 용이하게 운반 가능한(예를 들어, 스킵드 마운팅된) 구성으로 이러한 전체 공정을 제공할 가능성으로 이어지며, 이러한 공급원으로부터 통상적인 재래식(brick and mortar) 생산 설비의 이러한 성분의 수송이 달리 문제가 될 수 있다. 장점은 또한, 바이오매스 전환 공정, 발효 공정, 및 CO_2 -함유 폐가스를 생성시키기 위한 산업적 공정을 포함하는, CO_2 - 및/또는 경질 탄화수소-함유 가스 스트림을 생산하는 매우 다양한 공정과의 통합을 위한 기회의 측면에서 증가된 유연성을 포함한다.
- [0014] 본 발명과 관련된 이러한 및 다른 구현예, 양태, 및 장점은 하기 상세한 설명으로부터 명백하다.

도면의 간단한 설명

- [0015] 본 발명의 모범적인 구현예 및 이의 장점의 더욱 완전한 이해는 첨부된 도면을 고려하여 하기 설명을 참조함으로써 획득될 수 있으며, 도면에서, 동일하거나 유사한 특징을 식별하기 위해 동일한 참조번호가 이용된다.
- 도 1a 및 도 1b는 본원에 기술된 바와 같은 대표적인 건식 개질 및 CO_2 -스팀 개질 공정을 예시하는 순서도를 도시한 것이다.
- 도 2는 다른 작동 조건이 일정하게 유지된 상태에서, 피셔-트롭쉬(FT) 반응기 내의 압력과 수득된 CO 전환 수준 간의 관계를 예시한 것이다.

도 3은 도 1a 또는 도 1b에 도시된 것과 같은 건식 개질 또는 CO₂-스팀 개질 공정이 액체 탄화수소를 생산하기 위한 다운스트림 가공 단계와 통합되는 순서도를 도시한 것이다.

도 4는 도 1a 또는 도 1b에 도시된 것과 같은 건식 개질 또는 CO₂-스팀 개질 공정이 바이오매스의 수소화열분해로부터 재생 가능한 탄화수소 연료를 생산하는 공정과 함께 이용되는 순서도를 도시한 것이다.

도 5는 건식 개질 또는 CO₂-스팀 개질이 바이오매스의 수소화열분해로부터 재생 가능한 탄화수소 연료를 생산하는 공정과 함께 이용되는, 도 3에 도시된 바와 같은, 전체 액체 탄화수소 생산 공정에서 통합되는 순서도를 도시한 것이다.

도 6은 도 4에 도시된 바와 같이 건식 개질 또는 CO₂-스팀 개질 공정이 이용될 수 있는 공정, 또는 도 5에 도시된 바와 같이 전체 액체 탄화수소 생산 공정이 통합될 수 있는 공정과 같은, 바이오매스의 수소화열분해로부터 재생 가능한 탄화수소 연료를 생산하는 공정의 순서도를 도시한 것이다.

도 7은 건식 개질 또는 CO₂-스팀 개질이, 수소 생산 공정에서 이용되는, 도 3에 예시된 바와 같은 전체 액체 탄화수소 생산 공정에서 통합되는 순서도를 도시한 것이다.

도 8은 본원에 기술된 바와 같은 개질 촉매의 메탄 전환의 높은 활성을 예시한 것이다.

도 9는 대표적인 CO₂-스팀 개질 공정의 경우에, 상이한 반응 온도에서 CO₂-스팀 개질 반응기(조합된 공급물로서)에서 합성 가스 생성물의 H₂:CO 몰비와 가스상 혼합물의 H₂O/CO₂ 몰비 간의 관계를 예시한 것이다.

도 10 및 도 11은 연장된 작동 기간에 걸쳐 CO₂-스팀 개질 공정에서, 본원에 기술된 바와 같은 개질 촉매의 장기 작동 안정성을 예시한 것이다.

도면은 공정의 예시 및 관련된 특정 결과, 및 파라미터 및/또는 관련된 원리를 나타내는 것으로 이해되어야 한다. 설명 및 이해를 용이하게 하기 위해, 도 1a, 도 1b, 도 3 내지 도 7, 도 10 및 도 11은 단순화된 개요를 제공한다. 도면은 이들 도면 및 요소가 반드시 일정한 비율로 그려지는 것은 아닌 것으로 이해된다. 밸브, 기구, 및 본 발명의 다양한 양태의 이해에 필수적이지 않은 다른 기기 및 시스템은 도시되어 있지 않다. 본 개시의 지식을 가지고 있는 당업자에게 용이하게 명백한 바와 같이, 건식 개질 또는 CO₂-스팀 개질에 의해 메탄과 같은 탄화수소를 전환시키는 공정은 부분적으로, 이의 특정 용도에 의해 결정된 구성 및 요소를 가질 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0016] 표현 "wt-%" 및 "mol-%"는 본원에서 각각 중량 퍼센트 및 몰 퍼센트를 나타내기 위해 사용된다. 표현 "wt-ppm" 및 "mol-ppm"은 각각 중량백만분율 및 몰백만분율을 나타내는 것이다. 이상적인 가스에 대하여, "mol-%" 및 "mol-ppm"은 각각 부피 퍼센트 및 부피백만분율과 동일하다.

[0017] "C₄⁺ 탄화수소", "C₂₀⁺ 탄화수소", "C₄-C₁₉ 탄화수소" 등과 같은 본원에서 사용되는 용어는 각각 4개 초과와 탄소 원자를 갖는 탄화수소, 20개 초과와 탄소 원자를 갖는 탄화수소, 4 내지 19개의 탄소 원자를 갖는 탄화수소 등을 지칭한다. 달리 기술하지 않는 한, 이러한 용어는, 명시된 범위에 따른 모든 탄소수를 갖는 탄화수소가 반드시 존재해야 함을 의미하는 것은 아니다. 달리 기술하지 않는 한, 예를 들어, 명칭 "노르말 C₂₀⁺ 탄화수소"에 있어서, 이러한 용어에는 모든 타입(예를 들어, 노르말, 분지형, 방향족, 나프텐계, 올레핀계 등)의 탄화수소가 포함된다.

[0018] 용어 "가스상 혼합물"은 건식 개질, 또는 본원에 기술된 개질 촉매와의 접촉에 의한 CO₂-스팀 개질(가스상 혼합물에 물도 존재하는 경우)을 거치는, 적어도 메탄과 같은 탄화수소를 포함하고 또한 산화제로서 CO₂를 포함하는 혼합물을 지칭한다. 용어 "가스상 혼합물"은 일반적으로, 이들 반응을 위해 적합한 것으로서 본원에 기술된 온도 및 압력을 포함하는, 건식 개질 또는 CO₂-스팀 개질을 위해 이용되는 조건("개질 조건") 하에서 이러한 혼합물이 완전히 또는 적어도 주로 가스상임을 지칭한다. 용어 "가스상 혼합물"은 주변 온도 및 압력의 조건 하에서 이러한 혼합물 중의 액체 화합물(예컨대, 물)의 존재를 배제하는 것은 아니다. 이러한 화합물은 나프타 및 제트 연료를 포함하는 액체 연료 중에서 발견되는 탄화수소, 예를 들어, C₆-C₁₆ 탄화수소를 포함할 수 있다.

- [0019] 용어 "나프타 비등-범위 탄화수소" 및 "가솔린 비등-범위 탄화수소"는 C_5 탄화수소의 특징인 35°C (95°F)의 초기 ("프런트-엔드(front-end)") 증류 온도 내지 204°C (399°F)의 종점 증류 온도 내에 비등점을 갖는 탄화수소를 포함하는 탄화수소 분획을 지칭한다. 용어 "제트 연료 비등-범위 탄화수소"는 204°C (399°F)의 프런트-엔드 증류 온도 내지 271°C (520°F)의 종점 증류 온도 내에 비등점을 갖는 탄화수소를 포함하는 탄화수소 분획을 지칭한다. 용어 "디젤 비등-범위 탄화수소"는 204°C (399°F)의 프런트-엔드 증류 온도 내지 344°C (651°F)의 종점 증류 온도 내에 비등점을 갖는 탄화수소를 포함하는 탄화수소 분획을 지칭한다. 이에 따라, "디젤 비등-범위 탄화수소"는 "제트 연료 비등-범위 탄화수소"뿐만 아니라, 271°C (520°F)의 프런트-엔드 증류 온도 내지 344°C (651°F)의 종점 증류 온도 내에 비등점을 갖는 "중질 디젤 비등-범위 탄화수소"를 포함한다. 용어 "VGO 비등-범위 탄화수소"는 344°C (651°F)의 프런트-엔드 증류 온도 내지 538°C (1000°F)의 종점 증류 온도 내에 비등점을 갖는 탄화수소를 포함하는 탄화수소 분획을 지칭한다. 나프타 비등-범위 탄화수소, 가솔린 비등-범위 탄화수소, 제트 연료 비등-범위 탄화수소, 및 디젤 비등-범위 탄화수소와 같은, 탄화수소 분획의 이러한 프런트 엔드 및 종점 증류 온도 (이들은 석유 유래 나프타, 가솔린, 제트 연료, 및 디젤 비등-범위 분획 각각의 특징이기도 함)는 ASTM D86에 따라 결정되며, 종점은 95% 회수값이다.
- [0020] 소정의 파라미터와 관련하여, 구 "실질적으로 동일한(substantially same)" 또는 "실질적으로 동일한(substantially the same)"에서 사용되는 용어 "실질적으로"는 절대 용어(예를 들어, 절대 온도 또는 절대 압력)에서 측정하는 경우 그러한 파라미터와 관련하여 5% 미만까지 벗어난 값을 포함하는 것을 의미한다. 용어 "실질적으로 모든(substantially all)" 또는 "...의 실질적으로 전부(substantially all of)"는 "...중 적어도 95%"를 의미한다. 용어 "실질적으로 완전한(substantially complete)"은 "적어도 95% 완전한"을 의미한다.
- [0021] 본 발명의 구현에는 합성 가스 생성물(신가스)을 생산하는 공정에 관한 것이며, 본 공정은 (i) 메탄 및/또는 다른 탄화수소(들)(예를 들어, CH_4 , C_2H_6 , C_2H_4 , C_3H_8 , C_3H_6 , C_4H_{10} , C_4H_8 , C_5H_{12} , C_5H_{10} , 고분자량의 탄화수소 중 임의의 것 및 이들의 혼합물) 및 (ii) CO_2 를 포함하는 가스상 혼합물을, 세륨 옥사이드를 포함하는 고체 담지체 상에 적어도 하나(예를 들어, 둘, 또는 둘 초과)의 귀금속을 포함하는 개질 촉매와 접촉시키는 단계를 포함한다. CO_2 만이 이러한 탄화수소의 건식 개질에 따라 CO 및 H_2 로의 메탄 및/또는 다른 탄화수소(들)에 대한 산화제로서의 역할을 할 수 있는 것이 가능하며, 이는 알칸의 경우에, 예를 들어, 하기로서 일반화될 수 있다:
- [0022]
$$\text{C}_n\text{H}_{2n+2} + n\text{CO}_2 \rightarrow 2n\text{CO} + (n+1)\text{H}_2.$$
- [0023] 바람직한 구현예에서, 즉, 가스상 혼합물이 H_2O 를 추가로 포함하는 구현예에서, CO_2 와 H_2O 의 조합은 산화제로서의 역할을 할 수 있다. 이러한 경우에 반응은 " CO_2 -스팀 개질" 반응이며, 이는 또한, 메탄 및/또는 다른 탄화수소로부터 신가스를 생산하기 위한 경로로서 스팀 개질을 포함하며, 이는 알칸의 경우에, 예를 들어, 하기로서 일반화될 수 있다:
- [0024]
$$\text{C}_n\text{H}_{2n+2} + n\text{H}_2\text{O} \rightarrow n\text{CO} + (2n+1)\text{H}_2.$$
- [0025] 메탄의 건식 개질로부터 형성된 합성 가스 생성물의 이론적 $\text{H}_2:\text{CO}$ 몰비가 1인 반면, 메탄의 CO_2 -스팀 개질에서, 스팀 개질의 추가는 유리하게는, 이러한 몰비를 다운스트림 피셔-트롭쉬 합성을 위해 더욱 바람직한 값까지 증가시킬 가능성을 제공하여, 하기 반응에 따라 액체 탄화수소를 생산한다:
- [0026]
$$(2n + 1) \text{H}_2 + n \text{CO} \rightarrow \text{C}_n\text{H}_{2n+2} + n \text{H}_2\text{O}.$$
- [0027] 이로부터, 연료 또는 연료의 성분으로서 요망되는, $\text{C}_4\text{-C}_{12}$ 탄화수소와 같은 C_4^+ 탄화수소가, 2에 가까운 $\text{H}_2:\text{CO}$ 몰비에서 이상적으로 형성된다는 것이 관찰될 수 있다. 중요한 것은, CO_2 와 조합하여 산화제로서 스팀(H_2O)을 사용하는 것이, 광범위한 CO_2 -스팀 개질 조건으로 합성 가스 생성물의 $\text{H}_2:\text{CO}$ 몰비를 조정하기 위해 유리한 "요령(handle)" 또는 제어 파라미터를 제공한다는 점이다. 실제로, CO_2 -스팀 개질 반응과 스팀 개질 반응이 조합되어 수행되는 임의의 소정의 이러한 조건의 세트(예를 들어, 온도, 압력, 중량시공간속도(weight hourly space velocity), 및 개질 촉매 배합과 같은, CO_2 -스팀 개질 반응 내의 조건)에 대하여, 가스상 혼합물(예를 들어, 조합된 CO_2 -스팀 개질 반응기 공급물)의 $\text{H}_2\text{O}:\text{CO}_2$ 몰비와 합성 가스 생성물(예를 들어, CO_2 -스팀 개질 반응기 유출물)의 $\text{H}_2:\text{CO}$ 몰비 사이에 관계가 확립될 수 있다. 메탄 이외의 탄화수소의 건식 개질 및 스팀 개질은 다른 몰비

에서 H_2 및 CO 를 생산하는 반면, 생성물 수율에서 지향적으로 동일한 이동 또는 조정은 CO_2 -스팀 개질을 거치는 가스상 혼합물에서 산화제 H_2O 및 CO_2 의 상대적인 양을 변화시킴으로써 달성될 수 있다. 이에 따라, 본 발명의 구현에는 CO_2 -스팀 개질 공정에 관한 것이며, 본 프로세스는 합성 가스 생성물의 $H_2:CO$ 몰비를 결정하는 단계, 및 $H_2:CO$ 몰비를 기초로 하여 가스상 혼합물의 $H_2O:CO_2$ 몰비를 합성 가스 생성물의 표적 $H_2:CO$ 몰비, 예를 들어, 2:1의 표적 $H_2:CO$ 몰비, 또는 그 밖에, 일반적으로 약 1.5:1 내지 약 2.5:1, 통상적으로, 약 1.5:1 내지 약 2.3:1, 및 종종 약 1.8:1 내지 약 2.2:1의 표적 $H_2:CO$ 몰비 범위 쪽으로 조정하는 단계를 포함한다.

[0028] 더욱 상세하게는, 가스상 혼합물의 $H_2O:CO_2$ 몰비는 표적 미만인 합성 가스 생성물의 관찰된 $H_2:CO$ 몰비인 표적 $H_2:CO$ 몰비 쪽으로 증가시키기 위해 증가될 수 있다. 반대로, 가스상 혼합물의 $H_2O:CO_2$ 몰비는 표적을 초과하는 합성 가스 생성물의 관찰된 $H_2:CO$ 몰비인 표적 $H_2:CO$ 몰비 쪽으로 감소시키기 위해 감소될 수 있다. 가스상 혼합물의 $H_2O:CO_2$ 몰비에 대한 임의의 이러한 조정은 예를 들어, 가스상 혼합물(예를 들어, 조합된 공급물)의 하나 이상의 성분, 예컨대 메탄-함유 공급원료(또는 일반적으로 탄화수소-함유 공급원료), CO_2 -함유 산화제, 및 H_2O -함유 산화제 중 하나 이상의 유량(들)을 이러한 성분들 중 하나 이상의 다른 성분의 유량(들)에 대해 조정함으로써 수행될 수 있다. 특정 예에 따르면, CO_2 -스팀 개질 반응기에 대한 조합된 공급물의 $H_2O:CO_2$ 몰비는 (H_2O -함유 산화제로서의) 스팀의 유량을 각각 증가시키거나 감소시킴으로써 증가되거나 감소될 수 있고, 이에 의해, 가스상 혼합물의 $H_2O:CO_2$ 몰비의 증가 또는 감소를 각각 야기할 수 있다.

[0029] 바람직한 범위의 값에 걸쳐 합성 가스 생성물의 $H_2:CO$ 몰비를 제어하는 능력을 제공하는 것에 추가하여, CO_2 와 조합되어 산화제로서 스팀(H_2O)을 사용하는 것은 더욱 놀랍게도 순수한 건식 개질과 비교하여 탄소(코크스)의 형성물을 감소시켜, 본원에 기술된 바와 같은 촉매의 수명을 연장시킨다. 이에 따라, 본 발명의 추가 구현에는 CO_2 -스팀 개질 공정에 관한 것이며, 탄소 형성물(예를 들어, 본원에 기술된 바와 같은 개질 촉매와 조합하여, CO_2 및 H_2O 산화제의 적합한 비율 또는 농도/부분압을 이용함)은 베이스라인 공정(즉, 베이스라인 건식 개질 공정)의 탄소 형성물보다 낮고, 가스상 혼합물(예를 들어, 조합된 CO_2 -스팀 개질 반응기 공급물)에서 H_2O 를 CO_2 와 동일 몰량인 산소로 대체하는 것(즉, H_2O 의 물을 1/2 몰의 CO_2 로 대체하는 것)을 제외하고 모든 파라미터는 동일하게 유지된다. 베이스라인 공정에 비해 이러한 비교적 더 낮은 탄소 형성과 더불어, 합성 가스 생성물은 본원에 기술된 바와 같은 H_2/CO 몰비(예를 들어, 약 1.5:1 내지 약 2.3:1)를 가질 수 있다.

[0030] 본원에 기술된 바와 같은 CO_2 -스팀 개질은 약 1.5:1 내지 약 2.5:1, 약 1.5:1 내지 약 2.3:1, 및 약 1.8:1 내지 약 2.2:1과 같은, 상술된 범위의 바람직한 $H_2:CO$ 몰비를 갖는 합성 가스 생성물을 생산하기 위해 수행될 수 있다. 2:1을 포함하는 이러한 범위는 액체 탄화수소를 생산하기 위해, 본원에 기술된 바와 같은 FT 합성 스테이지에서 합성 가스 생성물의 다운스트림 가공의 경우에 특히 유리하다. 특히, 합성 가스 생성물 중의 H_2 및 CO 를, FT 생성물로 제공되는 C_4^+ 탄화수소(주변 온도 및 압력에서 액체인 탄화수소를 포함함)를 포함하는 탄화수소로 전환시키는 단계는 업스트림 CO_2 -스팀 개질에 의해 생산된, 합성 가스 생성물과 실질적으로 동일한 $H_2:CO$ 몰비를 갖는 FT 공급물로 수행될 수 있다. 즉, FT 공급물은 바람직하게는, 예를 들어, H_2 및/또는 CO 를 첨가 또는 제거하거나, 그 밖에 이들 성분을 전환시키거나 생산함으로써, 합성 가스 생성물의 $H_2:CO$ 몰비의 조정 없이(예를 들어, 몰비를 증가시키기 위해 H_2 를 첨가하지 않고/않거나 별도의 물-가스 이동 반응 또는 역 물-가스 이동 반응을 이용하지 않으면서) 수득될 수 있다. 일부 구현예에 따르면, FT 공급물은 FT 합성 스테이지에서 H_2 및 CO 를 탄화수소로 전환시키기 전에, 이러한 생성물로부터 물을 응결시킴으로써, 합성 가스 생성물과 실질적으로 동일한 $H_2:CO$ 몰비로 수득될 수 있다. 일부 구현예에 따르면, FT 공급물은 합성 가스 생성물의 어떠한 조성 변화도 없이 수득될 수 있다. 예를 들어, 합성 가스 생성물 중 일부 또는 모두는(예를 들어, 이러한 조성을 변경시키는 성분들의 첨가, 제거, 또는 전환에 의해) 이의 조성에 영향을 미칠 어떠한 개재 작업(intervening operation)도 없이 FT 합성 스테이지에서 직접적으로 사용될 수 있다.

[0031] 2:1을 포함하는 합성 가스 생성물의 $H_2:CO$ 몰비의 상기 범위는 마찬가지로, 반응 $2H_2 + CO \rightarrow CH_3OH$ 에 따라 메탄

올을 생산하기 위해 메탄올 생산 스테이지에서 합성 가스 생성물의 다운스트림 가공의 경우에 유리하다. 특히, 합성 가스 생성물 중의 H_2 및 CO를 메탄올 생성물로 제공되는 메탄올로 전환시키는 단계는 업스트림 CO_2 -스팀 개질에 의해 생산된, 합성 가스 생성물과 실질적으로 동일한 $H_2:CO$ 몰비를 갖는 메탄올 합성 공급물로 수행될 수 있다. 즉, 메탄올 합성 공급물은 바람직하게는, 예를 들어, H_2 및/또는 CO를 첨가 또는 제거하거나, 그 밖에 이들 성분을 전환시키거나 생산함으로써, 합성 가스 생성물의 $H_2:CO$ 몰비의 조정 없이 (예를 들어, 몰비를 증가시키기 위해 H_2 를 첨가하지 않고/않거나 별도의 물-가스 이동 반응 또는 역 물-가스 이동 반응을 이용하지 않으면서) 수득될 수 있다. 일부 구현예에 따르면, 메탄올 합성 공급물은 이러한 생성물로부터 물을 응결시킴으로써, 합성 가스 생성물과 실질적으로 동일한 $H_2:CO$ 몰비로 수득될 수 있다. 일부 구현예에 따르면, 메탄올 합성 공급물은 합성 가스 생성물의 어떠한 조성 변화도 없이 수득될 수 있다. 예를 들어, 합성 가스 생성물 중 일부 또는 모두는 (예를 들어, 이러한 조성을 변경시키는 성분들의 첨가, 제거, 또는 전환에 의해) 이의 조성에 영향을 미칠 어떠한 개재 작업도 없이 메탄올 생산 스테이지에서 직접적으로 사용될 수 있다. 합성 가스 생성물로부터의 메탄올 생산은 약 $204^\circ C(400^\circ F)$ 내지 약 $316^\circ C(600^\circ F)$ 의 온도 및 약 4.5 MPa(650 psig) 내지 약 11.7 MPa(1700 psig)의 압력에서 수행될 수 있다. 메탄올 합성 촉매는 통상적으로, 알루미나(Al_2O_3)와 같은 금속 옥사이드 상에 담지된, Cu 및 ZnO를 포함한다.

[0032] 합성 가스 생성물로부터 메탄올을 생산하는 경우에, 이러한 메탄올은 반응 $2CH_3OH \rightarrow CH_3OCH_3 + H_2O$ 에 따라 디메틸 에테르(DME)를 생산하기 위해 탈수 스테이지에서 추가로 반응될 수 있다. 이러한 반응 스테이지를 수행하기 위한 촉매 및 조건은 예를 들어, US 5,037,511호; US 2004/0034255호; 및 US 8,451,630호에 기술되어 있다. 대안적으로, DME는 개재 메탄올 생산 스테이지 없이, 직접 DME 생산 스테이지에서 합성 가스 생성물로부터 직접적으로 생산될 수 있다. 이와 관련하여, 본원에 기술된 바와 같은 건식 개질은 예를 들어, 문헌[Takeishi *et al.* (Recent Advances in Energy & Environment)]에 기술된 바와 같이, 반응 $3H_2 + 3CO \rightarrow CH_3OCH_3 + CO_2$ 를 수행하기에 적합한 1:1을 포함하는 범위의 바람직한 $H_2:CO$ 몰비를 갖는 합성 가스 생성물을 생산하기 위해 수행될 수 있다. 적합한 $H_2:CO$ 몰비는 약 0.5:1 내지 약 1.5:1, 약 0.5:1 내지 약 1.3:1, 또는 약 0.8:1 내지 약 1.2:1이다. 특히, 합성 가스 생성물 중의 H_2 및 CO를 DME 생성물로 제공되는 DME로 전환시키는 단계는 업스트림 건식 개질에 의해 생산된, 합성 가스 생성물과 실질적으로 동일한 $H_2:CO$ 몰비를 갖는 DME 합성 공급물로 수행될 수 있다. 즉, DME 합성 공급물은 바람직하게는, 예를 들어, H_2 및/또는 CO를 첨가 또는 제거하거나, 그 밖에 이들 성분을 전환시키거나 생산함으로써, 합성 가스 생성물의 $H_2:CO$ 몰비의 조정 없이 (예를 들어, 몰비를 증가시키기 위해 H_2 를 첨가하지 않고/않거나 별도의 물-가스 이동 반응 또는 역 물-가스 이동 반응을 이용하지 않으면서) 수득될 수 있다. 일부 구현예에 따르면, DME 합성 공급물은 이러한 생성물로부터 물을 응결시킴으로써, 합성 가스 생성물과 실질적으로 동일한 $H_2:CO$ 몰비로 수득될 수 있다. 일부 구현예에 따르면, DME 합성 공급물은 합성 가스 생성물의 어떠한 조성 변화도 없이 수득될 수 있다. 예를 들어, 합성 가스 생성물 중 일부 또는 모두는 (예를 들어, 이러한 조성을 변경시키는 성분들의 첨가, 제거, 또는 전환에 의해) 이의 조성에 영향을 미칠 어떠한 개재 작업도 없이 직접 DME 생산 스테이지에서 직접적으로 사용될 수 있다.

[0033] 상술된 바와 같은 특별한 다운스트림 반응 단계로 조정될 수 있는 요망되는 $H_2:CO$ 몰비를 갖는 합성 가스 생성물을 생산하는 것에 추가하여, 본원에 기술된 바와 같은 개질 촉매는 또한 놀라운 황 내성도를 나타내는데, 이는 예를 들어, 공급원에 따라 상당한 농도(예를 들어, 부피 기준의 수 중량 퍼센트 이상)의 H_2S 를 함유할 수 있는 천연 가스를 포함하거나 이로부터 유래된 메탄-함유 공급원료의 경우에, 특히 유리하다. 이와 관련하여, 통상적인 스팀 메탄 개질(SMR) 공정은 황 피독으로부터 개질 촉매를 보호하기 위해 공급물 전체 황 함량을 통상적으로 1 mol-ppm 미만으로 감소시키기 위한 사전처리를 필요로 한다. 반대로, 본 발명의 대표적인 구현예에 따르면, 가스상 혼합물 또는 이의 성분 중 임의의 것, 특히, 탄화수소-함유 공급원료는 황 제거 사전처리 단계를 거치지 않거나 달리 경험한 바가 없다. 이러한 구현예는 바람직한 개질 촉매 수명을 달성하기 위해 필요한 경우에 엄격한 탈황 요건 및 관련된 비용과 함께 공지된 공정에 비해 실질적으로 경제적인 이점을 제공한다. 이러한 공지된 공정과는 반대로, 본원에 기술된 바와 같은 건식 개질 또는 CO_2 -스팀 개질 공정에서의 가스상 혼합물은, 일반적으로, 황 제거를 위한 사전처리를 거치지 않을 뿐만 아니라 낮은 황 농도를 갖는 가스상 혼합물의 다른 성분(예를 들어, CO_2)과 조합될 때 황의 잠재적인 희석의 원인이 되는, 천연 가스와 같은 탄화수소 공급원료의 공급원의

대표적인 임의의 농도로 황을 포함할 수 있다. 예를 들어, 가스상 혼합물은 일반적으로, 적어도 약 1 몰-ppm(예를 들어, 약 1 mol-ppm 내지 약 10 mol-%)의 전체 황(예를 들어, H₂S 및/또는 다른 황-함유 오염물로서)을 포함할 수 있다. 가스상 혼합물은 통상적으로 적어도 약 10 mol-ppm(예를 들어, 약 10 mol-ppm 내지 약 1 mol-%) 및 종종 적어도 약 100 mol-ppm(예를 들어, 약 100 mol-ppm 내지 약 1000 mol-ppm)의 전체 황을 포함할 수 있다. 예를 들어, 특정 구현예에 따르면, 약 500 mol-ppm 내지 약 1000 mol-ppm 범위의 전체 황은 일반적으로, 본원에 기술된 바와 같은 개질 촉매의 안정성에 대한 부작용을 일으키지 않거나, 적어도 무시할 수 있는 수준의 부작용을 일으킨다.

[0034] 본원에 기술된 개질 촉매의 황 내성과 관련하여, 본 발명의 추가 양태는 본 발명의 가스상 혼합물 중의 더 높은 수준(농도)의 황이 반응 온도, 즉, 개질 반응기(건식 개질 반응기 또는 CO₂-스팀 개질 반응기일 수 있으며, 후자는 CO₂ 및 H₂O 둘 모두를 포함하는 반응기 내에서 가스상 혼합물에 적용 가능한 것임)에 수용되어 있는, 본원에 기술된 바와 같은 개질 촉매층의 온도를 증가시킴으로써 보상될 수 있다는 발견과 관련이 있다. 즉, 증가된 황 농도는 모든 다른 작업 파라미터가 변경되지 않도록 유지되는 경우에, 가스상 혼합물 중의 메탄 및/또는 또는 다른 탄화수소(들)의 감소된 전환에 의해 측정된 경우에, 개질 촉매 활성에 영향을 미치는 것으로 확인되었다. 그러나, 요망되는 전환 수준은 반응 온도를 증가시킴으로써 회복될 수 있다. 예를 들어, 특정 작동 조건 하에서, 28°C(50°F) 증가는 가스상 혼합물에 어떠한 황도 없는 활성에 비해, 가스상 혼합물에 800 mol-ppm H₂S 농도를 수반하는 개질 촉매 활성의 손실을 복원시키기에 충분할 수 있다. 이에 따라, 본 발명의 구현예는 본원에 기술된 바와 같은 건식 개질 공정 또는 CO₂-스팀 개질 공정에 관한 것이며, 본 프로세스는 메탄 및/또는 다른 탄화수소(들)의 전환(예를 들어, 조합된 C₁-C₄ 탄화수소 또는 조합된 C₁-C₃ 탄화수소의 전환)을 결정하거나, 그 밖에 가스상 혼합물 또는 합성 가스 생성물에서 황 수준(예를 들어, H₂S 수준)을 결정하고, 전환 또는 황 수준을 기초로 하여, 메탄 및/또는 다른 탄화수소(들)의 표적 전환, 예를 들어, 적어도 약 75%의 표적 전환(예를 들어, 약 75% 내지 약 100% 범위의 임의의 특정 전환 값), 예를 들어, 적어도 약 85%의 표적 전환(예를 들어, 약 85% 내지 약 99% 범위의 임의의 특정 전환 값) 쪽으로 반응 온도를 조정하는 것을 포함한다.

[0035] 그러나, 중요한 것은, 가스상 혼합물 중 황의 농도의 증가에 수반하는, 본원에 기술된 이러한 개질 촉매 활성의 감소는 개질 촉매 안정성의 임의의 상당한 손실을 추가로 동반하지 않는다. 즉, 더 높은 황 수준을 상쇄시키기 위한 본원에 기술된 바와 같은 보상 개질 반응기 온도 증가는 연장된 기간에 걸쳐 건식 개질 또는 CO₂-스팀 개질에 대해 안정한 작동 성능을 달성하는 개질 촉매의 능력에 크게 영향을 미치지 않는다. 이러한 발견은 통상적인 개질 기술을 기초로 한 예상과는 상반되는 것으로서, 여기서 공급물 중 소량(예를 들어, mol-ppm 수준)의 황의 존재조차도 촉매의 비활성화 및 고가의 조기 교체를 피하기 위해 방지되어야 한다. 본원에 기술된 바와 같은 개질 촉매의 특징적인 황 내성, 또는 황-함유 오염물의 존재 하에서의 활성 안정성은 표준 시험에 따라 결정될 수 있으며, 여기서 5 내지 100 그램의 작은 촉매 샘플은 고정층 개질 반응기 내에 로딩되고, 800 mol-ppm의 H₂S를 첨가한, 30 mol-% 메탄, 30 mol-% CO₂, 및 30 mol-% H₂O의 공급물 블렌드와 접촉된다. 0.7 hr⁻¹ WHSV의 유동 조건, 788°C(1450°F)의 촉매층 온도, 및 138 kPa(20 psig)의 CO₂-스팀 개질 반응기 압력과 함께, 이러한 표준 시험에서, 적어도 85%, 및 바람직하게는 적어도 95%의 메탄의 전환은 일정한 촉매층 온도에서, 적어도 50시간의 작업, 및 더욱 통상적으로는 적어도 100시간의 작업, 또는 심지어 적어도 400시간의 작업 동안 유지된다.

[0036] 본원에 기술된 개질 촉매의 내성, 또는 "견고성(robustness)"은 일반적으로 코킹을 통해 개질 촉매 비활성화를 야기하기 쉬운 것으로 고려되는 반응성 방향족 탄화수소 및/또는 올레핀계 탄화수소와 같은 고분자량 탄화수소를 포함하는, 가스상 혼합물 중의 다른 화합물의 존재 하에서 비활성화에 대한 높은 안정성을 추가로 나타낸다. 예를 들어, 가스상 혼합물은 일반적으로 적어도 약 1 몰-%(예를 들어, 약 1 mol-% 내지 약 25 mol-%), 예를 들어, 적어도 약 3 mol-%(예를 들어, 약 3 mol-% 내지 약 20 mol-%) 또는 보다 구체적으로 적어도 약 5 mol-%(예를 들어, 약 5 mol-% 내지 약 15 mol-%)의 조합된 양의 방향족 및 올레핀계 탄화수소를 포함할 수 있다. 이러한 수준의 방향족 및/또는 올레핀계 탄화수소에서, 개질 촉매 안정성은 공급물 블렌드가 H₂S와는 상반되게 이러한 농도의 방향족 및/또는 올레핀계 탄화수소를 함유하는 것을 제외하고, 황 내성에 대해 상기에서 규정된 바와 동일한 활성 안정성 시험에 따라 나타날 수 있다. 황 및 반응성 탄화수소 둘 모두에 대해 본원에 기술된 바와 같은 이러한 개질 촉매의 내성은 하기에서 보다 상세히 기술되는 바와 같은 원유 정제로부터 수득된 다양한 분획(예를 들어, 나프타 및 제트 연료)을 포함하는, 광범위한 탄화수소-함유 공급원료의 개질을 가능하게 한다.

[0037] 보다 일반적으로, 가스상 혼합물, 및 특히 이러한 혼합물의 탄화수소-함유 공급원료 성분은 메탄에 추가하여,

천연 가스 및/또는 다른 메탄 공급원에 존재할 수 있는 다른 탄화수소), 예를 들어, C_2 , C_3 , 및/또는 C_4 탄화수소(예를 들어, 에탄, 프로판, 프로필렌, 부탄, 및/또는 부텐)를 포함할 수 있다. 대안적으로, 본원에 기술된 바와 같은 개질 촉매는 주로 또는 오직 C_4 탄화수소, C_5 탄화수소, C_6 탄화수소, C_7 탄화수소, C_8 탄화수소, C_9 탄화수소, C_{10} 탄화수소, C_{11} 탄화수소, C_{12} 탄화수소, C_{13} 탄화수소, C_{14} 탄화수소, C_{15} 탄화수소, C_{16} 탄화수소, C_{17} 탄화수소, C_{18} 탄화수소, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 임의의 하나 이상의 화합물을 포함하거나 선택적으로 이들로 이루어진, 가스상 혼합물 중의 탄화수소의 경우에서와 같은 고분자량의 탄화수소의 건식 개질 또는 CO_2 -스팀 개질을 위해 주로 사용될 수 있다. 예를 들어, 가스상 혼합물에서 탄화수소는 나프타 비등-범위 탄화수소의 건식 개질 또는 CO_2 -스팀 개질(나프타 개질)의 경우에, C_4 - C_8 또는 C_4 - C_6 탄화수소를 포함하거나, 이로 이루어질 수 있다. 다른 예로서, 가스상 혼합물에서 탄화수소는 제트 연료 비등-범위 탄화수소의 건식 개질 또는 CO_2 -스팀 개질(제트 연료 개질)의 경우에, C_8 - C_{18} 또는 C_8 - C_{14} 탄화수소를 포함하거나, 이로 이루어질 수 있다. 이러한 나프타 비등-범위 탄화수소 및 제트 연료 비등-범위 분획은 대개 원유 정제로부터의 생성물로서 수득되고, 이와 같이, 가스상 혼합물에서 황-함유 오염물의 공급원일 수 있다. 대표적인 구현예에서, 가스상 혼합물은 일반적으로 약 5 mol-% 내지 약 85 mol-%, 통상적으로 약 10 mol-% 내지 약 65 mol-%, 및 종종 약 20 mol-% 내지 약 45 mol-%의 조합된 양의 메탄 및/또는 본원에 기술된 탄화수소 중 임의의 것을 포함할 수 있다. 가스상 혼합물은 일반적으로 약 8 mol-% 내지 약 90 mol-%, 통상적으로 약 15 mol-% 내지 약 75 mol-%, 및 종종 약 20 mol-% 내지 약 50 mol-% 양의 CO_2 를 추가로 포함할 수 있다. CO_2 -스팀 개질의 경우에, 가스상 혼합물은 일반적으로 약 15 mol-% 내지 약 70 mol-%, 통상적으로 약 20 mol-% 내지 약 60 mol-%, 및 종종 약 25 mol-% 내지 약 55 mol-% 양의 H_2O 를 포함할 수 있다. 가스상 혼합물의 잔부는 H_2S 및/또는 상기에 기술된 바와 같은 다른 황-함유 오염물과 같은 오염물을 포함할 수 있다.

[0038]

메탄 및/또는 경질 탄화수소(예를 들어, C_2 - C_3 또는 C_2 - C_4 탄화수소)를 포함하는 가스상 혼합물의 경우에, 건식 개질 또는 CO_2 -스팀 개질의 합성 가스 생성물은 유리하게는, 상기에 기술된 바와 같이, 피셔-트롭쉬 합성을 통한 액체 탄화수소 연료의 다운스트림 생산에서 바람직한 H_2 :CO 몰비로 사용될 수 있다. 합성 가스는 대안적으로, 통상적인 스팀 메탄 개질(SMR)과 관련된 다른 다운스트림 적용을 위해 사용될 수 있다. 예를 들어, 문헌 [Tarun(International Journal of Greenhouse Gas Control I (2007): 55-61)]에는 SMR을 수반하는 통상적인 수소 생산 공정이 기술되어 있다. 본원에 기술된 바와 같은 건식 개질 또는 CO_2 -스팀 개질이 본 발명의 구현예에 따라, 수소 생산에 적용되는 경우에, 대표적인 공정은 (i) 수소 함량을 증가시키기 위해 합성 가스 생성물이 하나 이상의 물-가스 이동(WGS) 반응 스테이지를 거치게 하는 단계, 및/또는 (ii) 수소-풍부 생성물 스트림 및 수소-고갈 PSA 테일 가스 스트림(또는 단순히, "PSA 테일 가스")을 제공하기 위해, WGS 스테이지(들)의 유출물을 분리하거나, 그 밖에 경우에 따라서는 (예를 들어, 압력-스윙 흡착(pressure-swing adsorption; PSA) 또는 막 분리에 의해) 개재 WGS 스테이지(들) 없이 합성 가스 생성물을 분리시키는 단계를 추가로 포함할 수 있다. 수소-풍부 생성물 스트림은 이후에 수소화처리 공정(예를 들어, 수소화탈황, 수소화분해, 수소이성질화 등)과 같은 통상적인 정제 공정에서 사용될 수 있다. 수소-고갈 PSA 테일 가스 스트림은 이후에 수소를 회수하기 위해 분리되고/되거나 연소 연료로서 사용되어 건식개질 또는 CO_2 -스팀 개질의 가열 요건 중 적어도 일부를 충족시킬 수 있다. 또 다른 구현예에서, CO- 및 H_2 -함유 PSA 테일 가스는 알코올(예를 들어, 에탄올)과 같은 발효 생성물의 생산을 위해 생물학적 발효 스테이지로 진행될 수 있다. 발효 스테이지로부터의 가스상 유출물은 이후에 수소를 회수하기 위해 분리되고/되거나 상기에 기술된 바와 같이 연소 연료로서 사용될 수 있다. 통상적인 수소 생산과 관련하여, 생물학적 발효 스테이지 추가 통합은 예를 들어, US 9,605,286호; US 9,145,300호; US 2013/0210096호; 및 US 2014/0028598호에 기술되어 있다. 수소 생산 공정에서 통합에 대한 대안으로서, 본원에 기술된 바와 같은 건식 개질 또는 CO_2 -스팀 개질은 적합한 일산화탄소영양 박테리아(carboxydutrophic bacteria)(예를 들어, 클로스트리듐 오토에타노게눔(*Clostridium autoethanogenum*) 또는 클로스트리듐 룡달리(*Clostridium ljungdahlii*) 중)를 사용하는 발효 생성물의 다운스트림 생산에서 직접적으로 사용되는 합성 가스 생성물을 제공하기 위해 이용될 수 있다. 어떤 경우든, 즉, 이러한 통합을 가지거나 갖지 않은 경우에, 발효를 위해 사용되는 미생물은 황 내성적일 수 있거나, 심지어 세포 배양 배지 중에 황을 필요로 할 수 있으며, 그 결과 본원에 기술된 바와 같은 개질 촉매의 황 내성은 업스트림 황 제거의 제거와 관련된, 또는 업스트림 황 제거를 위해 최소한으로 감소된 요건과 관련된 양립성 및 비용 절감 측면에서, 통상적인 개질 촉매에 비해 특히 유리할 수 있다.

- [0039] 이에 따라, 본 발명의 양태는 합성 가스 생성물(즉, H_2 및 CO 둘 모두, 및 선택적으로 전환되지 않은 CO_2 , H_2O , 및/또는 탄화수소와 같은 다른 가스를 포함함)을 생산하기 위한 건식 개질 공정 및 CO_2 -스팀 개질 공정에 관한 것이다. 대표적인 구현예에서, 메탄 및/또는 다른 탄화수소(들)를 포함하는 가스상 혼합물은 건식 개질 공정의 반응기(즉, CO_2 를 추가로 포함하지만 물은 포함하지 않는 공급물 또는 가스상 혼합물의 경우에, 건식 개질 반응기) 또는 CO_2 -스팀 개질 공정의 반응기(즉, CO_2 및 물 둘 모두를 추가로 포함하는 공급물 또는 가스상 혼합물의 경우에, CO_2 -스팀 개질 반응기)에 배치식으로, 그러나 바람직하게는 연속 흐름으로서 제공될 수 있으며, 일반적인 용어 "개질 반응기"는 각각의 경우를 포함한다. 결과적으로 합성 가스 생성물은, 경우에 따라 건식 개질 반응기 또는 CO_2 -스팀 개질 반응기로부터, 배치식으로(가스상 혼합물이 배치방식으로 제공된 경우) 인출될 수 있지만, 바람직하게는 연속 흐름으로서(가스상 혼합물이 연속 흐름으로서 제공되는 경우) 인출될 수 있다.
- [0040] H_2 , CO, 및 선택적으로 다른 가스에 추가하여, 물(H_2O)은 또한, 합성 가스 생성물에 존재할 수 있지만, 증기 형태로 존재하는 물의 적어도 일부분은 예를 들어, 합성 가스 생성물을 액체 탄화수소로 전환시키기 위해 사용되는 피셔-트롭쉬 합성 반응기(FT 반응기)의 업스트림에서, 냉각/응결에 의해 용이하게 분리될 수 있다. 합성 가스 생성물 중의 물과 CO_2 는 상술된 바와 같이, FT 반응기에 대한 직접 공급물 스트림으로서 합성 가스 생성물의 적합성을 결정하는 데 중요한 파라미터인 이의 $H_2:CO$ 몰비에 대한 효과를 갖지 않는다.
- [0041] 대표적인 공정에서, 메탄 및/또는 다른 경질 탄화수소(들)(예를 들어, 에탄, 에틸렌, 프로판, 및/또는 프로필렌) 및 CO_2 뿐만 아니라 선택적으로 H_2O 를 포함하는 가스상 혼합물은 이러한 탄화수소(들)의 개질을 수행하기 위한 활성을 갖는 개질 촉매와 접촉된다. 특히, 이러한 탄화수소(들), 예를 들어, 이러한 탄화수소의 대부분은 (i) 건식 개질 공정에 따라, 일부 또는 전체 CO_2 와만의 산화를 통해, 또는 (ii) CO_2 -스팀 개질 공정에 따라, 일부 또는 전체 CO_2 및 일부 또는 전체 H_2O (존재하는 경우) 둘 모두와의 산화를 통해 수행될 수 있다.
- [0042] 상기에 기술된 바와 같이, 본 발명의 양태는 통상적인 개질 촉매와 비교하여, 특히 황 내성 및/또는 감소된 탄소 형성물(코킹)의 측면에서 중요한 장점을 나타내는, 이러한 건식 개질 및 CO_2 -스팀 개질 공정을 위한 개질 촉매의 발견과 관련이 있다. 결과적으로 이들 특징은, 또한, 활성 촉매 사이트를 화학적으로 및/또는 물리적으로 블로킹하는 피독 및/또는 코킹 메커니즘을 통해 촉매 비활성화를 감소시킨다. 개질 촉매 안정성의 추가 개선은 적어도 부분적으로, 상기에 기술된 바와 같이, 메탄 및/또는 다른 탄화수소(들)를 위한 산화제로서 CO_2 의 사용과 관련된 실질적인 활성화 에너지 장벽을 낮추기 위해 필요한 경우에, 본원에 기술된 개질 촉매의 높은 활성으로부터 형성된다. 이러한 높은 활성은 낮은 작업(건식 개질 반응기 또는 CO_2 -스팀 개질 반응기 또는 건식 개질 촉매층 또는 CO_2 -스팀 개질 촉매층) 온도에서 나타나며, 이는 개질 촉매 표면 상에서의 감소된 탄소 증착(코크스 형성)을 및 연장된 안정한 작업에 추가로 기여한다. 특정 구현예에 따르면, 본원에 기술된 개질 촉매를 활용하는 공정은 예를 들어, 적어도 약 100시간, 적어도 약 300시간, 또는 심지어 적어도 약 500시간의 연속 또는 가능하게는 불연속 작업 동안 탄화수소 전환(예를 들어, 메탄 및/또는 다른 탄화수소(들)의 적어도 약 85% 전환) 및/또는 합성 가스 생성물의 H_2/CO 몰비(예를 들어, 약 1.5:1 내지 약 2.3:1)의 측면에서, 본원에 기술된 바와 같은 안정한 작업 파라미터를 유지시킬 수 있다. 이는 (i) 예를 들어, 개질 반응기 내의 고정층으로서 촉매를 활용하는 개질 공정에 따라, 개질 촉매가 재생을 거치지 않고/않거나 (ii) 개질 반응기 또는 각각의 건식 개질 촉매층 또는 CO_2 -스팀 개질 촉매층의 온도가 기간의 시작과 기간의 종료의 임계 온도 차이를 넘어 상승되지 않는 작동 기간일 수 있으며, 이러한 임계 온도 차이는 예를 들어, $100^{\circ}C$ ($180^{\circ}F$), $50^{\circ}C$ ($90^{\circ}F$), $25^{\circ}C$ ($45^{\circ}F$), $10^{\circ}C$ ($18^{\circ}F$), 또는 심지어 $5^{\circ}C$ ($9^{\circ}F$)이다.
- [0043] 메탄 및/또는 다른 탄화수소(들)와 CO_2 의 반응, 및 선택적으로 또한 H_2O 와의 반응을 촉매화하기 위해 적합한 대표적인 개질 촉매는 고체 담지체 상에 귀금속, 및 가능하게는 둘 이상의 귀금속을 포함한다. 고체 담지체는 바람직하게는 금속 옥사이드를 포함하며, 세립 옥사이드가 특별히 고려된다. 세립 옥사이드는 고체 담지체의 중량을 기준으로(예를 들어, 고체 담지체 중의 금속 옥사이드(들)의 총량(들)에 대해) 적어도 약 80 wt-% 및 바람직하게는 적어도 약 90 wt-%의 양으로 존재할 수 있다. 고체 담지체는 오직 또는 실질적으로 오직(예를 들어, 약 95 wt-% 초과) 세립 옥사이드만 포함할 수 있다. 다른 금속 옥사이드, 예를 들어, 알루미늄 옥사이드, 실리콘 옥사이드, 티탄 옥사이드, 지르코늄 옥사이드, 마그네슘 옥사이드, 스트론튬 옥사이드 등이 또한, 고체 담지체 중, 소량, 예를 들어, 고체 담지체의 약 50 wt-% 미만, 약 30 wt-% 미만, 또는 약 10 wt-% 미만에 상당하는

조합된 양으로 존재할 수 있다. 다른 구현예에서, 고체 담지체는 이러한 다른 금속 옥사이드를 단독으로 또는 소량(예를 들어, 약 50 wt-% 미만 또는 약 30 wt-% 미만)의 세륨 옥사이드와 조합하여 포함할 수 있다.

[0044] 귀금속은 산화에 대해 내성인 금속성 원소의 부류를 지칭하는 것으로서 이해된다. 대표적인 구현예에서, 개질 촉매의 귀금속, 예를 들어, 적어도 2개의 귀금속은 백금(Pt), 로듐(Rh), 루테튬(Ru), 팔라듐(Pd), 은(Ag), 오스뮴(Os), 이리듐(Ir), 및 금(Au)으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있으며, 용어 "...로 이루어진"은 특정 구현예에 따라 단지 그룹 구성원을 나타내기 위해 사용되는 것이며, 이로부터 귀금속(들)이 선택되지만, 일반적으로 다른 귀금속 및/또는 다른 금속의 첨가를 배제하는 것은 아니다. 이에 따라, 귀금속을 포함하는 개질 촉매는 적어도 2개의 귀금속을 포함하는 촉매뿐만 아니라 적어도 3개의 귀금속을 포함하는 촉매, 및 마찬가지로 2개의 귀금속 및 제3의 비-귀금속, 예를 들어, 프로모터 금속(예를 들어, 전이 금속)을 포함하는 촉매를 포괄한다. 바람직한 구현예에 따르면, 귀금속은 촉매의 중량을 기준으로 약 0.05 wt-% 내지 약 5 wt-%, 약 0.3 wt-% 내지 약 3 wt-%, 또는 약 0.5 wt-% 내지 약 2 wt-%의 양으로 존재하거나, 대안적으로 적어도 2개의 귀금속은 각각 독립적으로 그와 같은 양으로 존재한다. 예를 들어, 대표적인 개질 촉매는 2개의 귀금속 Pt 및 Rh를 포함할 수 있으며, Pt 및 Rh는 독립적으로 이들 범위(예를 들어, 약 0.05 wt-% 내지 약 5 wt-%) 내의 임의의 양으로 존재할 수 있다. 즉, Pt가 이러한 양으로 존재할 수 있거나, Rh가 이러한 양으로 존재할 수 있거나, Pt 및 Rh 둘 모두가 이러한 양으로 존재할 수 있다.

[0045] 대표적인 구현예에서, 적어도 2개의 귀금속(예를 들어, Pt 및 Rh)은, 예를 들어, 임의의 다른 귀금속(들)이 개질 촉매의 중량을 기준으로, 약 0.1 wt-% 미만, 또는 약 0.05 wt-% 미만의 양 또는 조합된 양으로 존재하도록, 개질 촉매에 존재하는 실질적으로 유일한 귀금속일 수 있다. 추가의 대표적인 구현예에서, 적어도 2개의 귀금속(예를 들어, Pt 및 Rh)은 고체 담지체에 존재하는 금속(예를 들어, 세륨은 고체 담지체에 세륨 옥사이드로서 존재함)을 제외하고는, 개질 촉매에 존재하는 실질적으로 유일한 금속이다. 예를 들어, 적어도 2개의 귀금속 및 고체 담지체의 금속 이외에, 임의의 다른 금속(들)은 개질 촉매의 중량을 기준으로, 약 0.1 wt-% 미만, 또는 약 0.05 wt-% 미만의 양 또는 조합된 양으로 존재할 수 있다. 귀금속(들)을 포함하는, 촉매에 존재하는 임의의 금속은 일반적으로 약 0.3 나노미터(nm) 내지 약 20 nm, 통상적으로 약 0.5 nm 내지 약 10 nm, 및 종종 약 1 nm 내지 약 5 nm 범위의 금속 입자 크기를 가질 수 있다.

[0046] 귀금속(들)은 승화, 함침, 또는 건식 혼합을 포함하는, 촉매 제조를 위한 공지된 기술에 따라 고체 담지체에 도입될 수 있다. 바람직한 기술인 함침의 경우에, 극성(수성) 또는 비극성(예를 들어, 유기) 용매 중의 귀금속 중 하나 이상의 가용성 화합물의 함침 용액은 바람직하게는, 불활성 분위기 하에서, 고체 담지체와 접촉될 수 있다. 예를 들어, 이러한 접촉은 바람직하게는, 질소, 아르곤, 및/또는 헬륨의 주위 분위기 중에서, 또는 그 밖에 공기와 같은 비-불활성 분위기에서 교반하여 수행될 수 있다. 이후에, 용매는 예를 들어, 가열, 유동 가스, 및/또는 진공 조건을 이용하여 고체 담지체로부터 증발되어, 건조된 귀금속-함침 담지체를 형성시킬 수 있다. 귀금속(들)은 고체 담지체에 함침될 수 있으며, 예를 들어, 2개의 귀금속이 동시에 함침되는 경우에, 둘 모두는 동일한 함침 용액 중에 용해되거나, 그 밖에 상이한 함침 용액 및 접촉 단계를 이용하여 별도로 함침된다. 좌우간 귀금속-함침 담지체는 개질 촉매를 제공하기 위해 추가 제조 단계, 예를 들어, 과량의 귀금속(들) 및 불순물을 제거하기 위한 용매를 이용한 세척, 추가 건조, 하소 등을 거칠 수 있다.

[0047] 고체 담지체 자체는 공지된 방법, 예를 들어, 실린더형 입자(압출물)를 형성하기 위한 압출, 또는 구형 입자를 형성하기 위한 오일 적하(oil dropping) 또는 분무 건조에 따라 제조될 수 있다. 고체 담지체 및 얻어진 촉매 입자의 특정 형상과는 무관하게, 상기에 기술된 바와 같이 개질 촉매 중에 존재하는 귀금속(들)의 양은 입자 내의 귀금속의 특정 분포와는 독립적으로, (예를 들어, 실린더형 또는 구형과 같은 임의의 형상의) 소정의 촉매 입자에서 이러한 귀금속(들)의 평균적인 중량을 지칭한다. 이와 관련하여, 상이한 제조 방법은 상이한 분포, 예를 들어 주로 고체 담지체의 표면 상 또는 그 부근에서의 귀금속(들)의 증착, 또는 고체 담지체 전반에 걸친 귀금속(들)의 균일한 분포를 제공할 수 있다는 것이 인식될 수 있다. 일반적으로, 고체 담지체의 중량을 기준으로 하거나, 그 밖에 개질 촉매의 중량을 기준으로 하는 본원에 기술된 중량 백분율은 단일 촉매 입자에서의 중량 백분율을 지칭할 수 있지만, 더욱 통상적으로는, 본원에 기술된 공정에서 사용되는 바와 같이 촉매층을 형성하는 개질 반응기에서의 개수와 같은 다수의 촉매 입자에 대한 평균 중량 백분율을 지칭할 수 있다.

[0048] 건식 개질 공정 및 선택적으로 CO₂-스팀 개질 공정(10)의 단순화된 예시는 도 1a 및 도 1b에 도시되어 있다. 이러한 구현예들 중 어느 하나에서, 하나 이상의 탄화수소(예를 들어, 메탄) 및 CO₂를 포함하는 가스상 혼합물(4)은 가스상 혼합물(4) 및 개질 촉매(6)가 접촉되는 개질 조건 하에서, 상기에 기술된 바와 같이 개질 촉매(6)의 층을 수용하기 위해 사용되는 용기 형태의 개질 반응기(5) 내에 잔류할 수 있다. 도 1a에 예시된 구현예

에 따르면, 가스상 혼합물(4)은 탄화수소-함유 공급원료(1) 단독으로부터 개질 반응기(5) 내에 제공될 수 있다. 예를 들어, 대표적인 탄화수소-함유 공급원료는, 수소첨가가스와 또는 수소화열분해를 포함하는, 바이오매스 가스화 또는 열분해로부터 수득되고 CO₂ 및 H₂O를 추가로 포함할 수 있는 메탄-함유 공급원료이다. 이에 의해, 이러한 탄화수소-함유 공급원료 자체는, 메탄의 산화제로서 CO₂ 및 H₂O 둘 모두가 반응하는, CO₂-스팀 개질 공정을 위한 가스상 혼합물(4)을 제공할 수 있다. 다른 구현예에서, 가스상 혼합물(4)은 나프타 비등-범위 탄화수소 및/또는 제트 연료 비등-범위 탄화수소를 포함하는 액체 탄화수소의 경우 또는 그 밖의 일부 타입의 천연 가스의 경우에서와 같이, 예를 들어 탄화수소-함유 공급원료(1)가 적은 CO₂를 함유하는 경우에, 선택적인 CO₂-함유 산화제(2)와 탄화수소-함유 공급원료(1)를 조합하는 것으로부터 수득될 수 있다.

[0049] 다른 옵션으로서, H₂O-함유 산화제(3)(예를 들어, 스팀으로서)는 또한, CO₂-스팀 개질 공정을 위한 CO₂ 및 H₂O 산화제 둘 모두 및 메탄을 포함하는 가스상 혼합물(4)을 형성하기 위해 조합될 수 있다. 그러나, 다시, H₂O는 또한, 별도의 H₂O-함유 산화제(3)가 필요하지 않을 수 있도록, 탄화수소-함유 공급원료(1) 및/또는 CO₂-함유 산화제(2)에 충분한 양으로 존재할 수 있다. 탄화수소-함유 공급원료(1), CO₂-함유 산화제(2), 및 H₂O-함유 산화제(3) 사이의 점선의 양방향 화살표에 의해 나타낸 바와 같이, 이들 중 임의의 것이 개질 반응기(5)에 앞서(예를 들어, 이의 업스트림에서) 조합될 수 있다는 것은 명백하다. 특정 구현예에 따르면, 도 1b는 개질 반응기(5)에 앞서서(예를 들어, 이의 업스트림에서), 뿐만 아니라 반응기 내에 가스상 혼합물(4)을 제공하기 위해 선택적인 CO₂-함유 산화제(2) 및 선택적인 H₂O-함유 산화제(3)와 조합된 탄화수소-함유 공급원료(1)를 예시한 것이다.

[0050] 상기에 기술된 바와 같이, 가스상 혼합물(4)이 H₂O를 포함하지 않고 메탄 및 CO₂와 같은 하나 이상의 탄화수소를 포함하는 구현예에서, 본 공정은 "건식 개질" 공정으로 간주될 수 있는 반면, 가스상 혼합물(4)이 탄화수소(들) 및 CO₂를 포함하고 탄화수소(들)의 산화제로서 CO₂와 조합되어 작용하는 H₂O를 추가로 포함하는(그 결과, 예를 들어 CO₂ 및 H₂O의 적어도 각각의 산화제 부분이 탄화수소(들)의 각 반응물 부분을 산화시킴) 구현예에서, 본 공정은 "CO₂-스팀 개질 공정"으로 간주될 수 있다. 본원에 기술된 바와 같은 개질 촉매는 상술된 바와 같이, 활성 및 안정성 둘 모두의 측면에서, 건식 개질 및 CO₂-스팀 개질 둘 모두에서 유리한 결과를 제공한다. 개질 반응기(5)에 제공된 개질 조건 하에서, 가스상 혼합물(4)은 합성 가스 생성물(7)로 전환되며, 이는 가스상 혼합물(4)에 비해, 수소 및 CO가 풍부하고/하거나(이의 농도가 더 높고/높거나) 가스상 혼합물(4)에 초기에 존재하는 CO₂, H₂O, 메탄, 및/또는 다른 탄화수소(들)가 고갈될 수 있다(즉, 이의 농도가 더 낮을 수 있다).

[0051] 중요한 메탄-함유 공급원료는 천연 가스, 및 특히 스트랜디드(stranded) 천연 가스이며, 이는 공지된 공정을 이용해서는 합성 가스 생성물로 용이하게 경제적인 방식으로 전환되지 않는다. 본원에 기술된 바와 같은 공정이 통상적인 스팀 개질과는 상반되게 (예를 들어, 아민 용액을 이용한 세정에 의해) CO₂를 제거하는 것을 필요로 하지 않고, 실제로 반응물로서 CO₂를 활용하기 때문에, 비교적 고농도, 예를 들어, 적어도 약 10 mol-% 또는 심지어 적어도 약 25 mol-%의 CO₂를 포함하는 천연 가스는 매력적인 메탄-함유 공급원료를 상징한다. 다른 메탄-함유 공급원료는 석탄 또는 바이오매스(예를 들어, 리그노셀룰로스 또는 탄화물) 가스화로부터 수득되거나, 바이오매스 증해 가마(digester)로부터 수득되거나, 재생 가능한 탄화수소 연료(바이오연료) 생산 공정(예를 들어, 열분해 공정, 예컨대 수소화열분해 공정, 또는 지방산/트리글리세라이드 수소화전환 공정)으로부터의 유출물로서 수득된 메탄을 포함할 수 있다. 추가의 메탄-함유 공급원료는 정두(well head)로부터 수득된 메탄, 또는 석유 정제 공정의 (제유소의 배기 가스(refinery off gas)로서의) 유출물, 전력 생산 공정의 유출물, 철강 제조 공정의 유출물, 또는 비철 제조 공정의 유출물, 화학물질(예를 들어, 메탄올) 생산 공정의 유출물, 또는 코크스 제조 공정의 유출물을 포함하는 산업적 공정의 유출물을 포함할 수 있다. 일반적으로, 탄화수소(예를 들어, C₁-C₃ 탄화수소) 및 CO₂를 함유하는 것으로 알려진 임의의 공정 가스는 본원에 기술된 바와 같은 가스상 혼합물의 전부 또는 일부, 또는 이러한 혼합물의 성분으로서 메탄-함유 공급원료의 적어도 전부 또는 일부를 제공할 수 있다. 메탄-함유 공급원료가 재생 가능한 자원(예를 들어, 바이오매스)으로부터 수득된 메탄, 예를 들어, Gas Technology Institute에 양도된 미국특허 제8,915,981호에 기술된 바와 같은 수소화열분해에 의해 수득된 공정 스트림으로부터의 메탄을 포함하는 경우에, 본원에 기술된 공정은 또한 재생 가능한 탄화수소-함유 염료, 연료 블렌딩 성분, 및/또는 화학물질을 제공하기 위해 이어서 추가로 가공될 수 있는, 재생 가능한 합성 가스 생성물(즉, 재생 가능한 CO를 포함함)을 생산하기 위해 사용될 수 있다. 이에 따라, 메탄-함유 공급원료는 재생 불가

능한 공급원(예를 들어, 천연 가스)으로부터의 메탄 및/또는 재생 가능한 공급원(예를 들어, 바이오매스)으로부터의 메탄을 포함할 수 있으며, 후자의 공급원은 합성 가스 생성물 및 다운스트림 생성물과 관련된 탄소 발자국의 전체 감소에 영향을 미친다. 본원에서 추가로 기술된 바와 같이, 천연 가스 및/또는 다른 메탄-함유 공급원료는 건식 개질 또는 CO_2 -스팀 개질 이전에, H_2S 및 다른 황-함유 오염물을 제거하기 위해 사전처리될 수 있지만, 반드시 그럴 필요는 없다.

[0052] 메탄-함유 공급원료(또는 일반적으로 탄화수소-함유 공급원료)와 같이, 그리고 특히 본원에 기술된 바와 같은 개질 촉매의 황 내성을 고려하면, CO_2 -함유 산화제 및/또는 H_2O -함유 산화제를 포함하는 가스상 혼합물의 다른 성분은 광범위한 공급원으로부터 수득될 수 있다. 유리하게는, 이러한 공급원은, 경제적 가치가 거의 없거나 전혀 없는 것으로 간주되고 대기 CO_2 수준에 추가적으로 기여할 수 있는 폐가스를 포함한다. 예를 들어, CO_2 -함유 산화제는 철강 제조 공정 또는 비철 제품 제조 공정으로부터 수득된 산업용 공정 폐가스를 포함할 수 있다. CO_2 -함유 산화제의 전부 또는 일부가 수득될 수 있는 다른 공정은 석유 정제 공정, 재생 가능한 탄화수소 연료(바이오연료) 생산 공정(예를 들어, 열분해 공정, 예컨대 수소화열분해 공정, 또는 지방산/트리글리세라이드 수소화 전환 공정), 석탄 및 바이오매스 가스화 공정, 전력 생산 공정, 카본 블랙 생산 공정, 암모니아 생산 공정, 메탄을 생산 공정, 및 코크스 제조 공정을 포함한다.

[0053] 상기에 기술된 바와 같이, 메탄-함유 공급원료(또는 일반적으로 탄화수소-함유 공급원료) 자체는 충분한 CO_2 및/또는 H_2O 가 이러한 혼합물에 이미 존재하는 경우에, 즉, 별도의 CO_2 -함유 산화제 및/또는 별도의 H_2O -함유 산화제를 첨가하지 않고, 건식 개질 공정 또는 CO_2 -스팀 개질 공정을 위한 가스상 혼합물을 제공할 수 있다. 대안적으로, 메탄-함유 공급원료(또는 일반적으로 탄화수소-함유 공급원료)는 적합한 가스상 혼합물을 제공하기 위해 CO_2 -함유 산화제 또는 H_2O -함유 산화제 중 단지 하나와 조합될 수 있다. 예를 들어, 스팀(H_2O -함유 산화제)은 CO_2 를 추가로 포함하는 메탄-함유 공급원료와 조합되어, CO_2 -스팀 개질 공정을 위해 적합한 가스상 혼합물을 제공할 수 있다.

[0054] 본원에 기술된 CO_2 -스팀 개질 공정을 위해 가스상 혼합물을 제공하기에 특히 적합한 양으로 CO_2 를 추가로 포함하는 대표적인 메탄-함유 공급원료는 수소화열분해 가스상 혼합물이고, 이는 바이오매스 수소화열분해로부터 수득되고 (i) 일반적으로 약 3 mol-% 내지 약 45 mol-%(예를 들어, 약 5 mol-% 내지 약 25 mol-% 또는 약 7 mol-% 내지 약 15 mol-%)의 메탄 농도, (ii) 일반적으로 각각 약 1 mol-% 내지 약 35 mol-%(예를 들어, 각각 약 2 mol-% 내지 약 25 mol-% 또는 각각 약 3 mol-% 내지 약 15 mol-%)의 에탄 및 프로판 농도, 및 (iii) 일반적으로 약 10 mol-% 내지 약 75 mol-%(예를 들어, 약 12 mol-% 내지 약 55 mol-% 또는 약 15 mol-% 내지 약 35 mol-%)의 CO_2 농도를 갖는다. 수소화열분해 가스상 혼합물의 실질적인 잔부는 수증기일 수 있다. 그러나, 수증기의 실제 양에 따라, H_2O -함유 산화제는 선택적으로, 요망되는 $\text{H}_2\text{O}:\text{CO}_2$ 몰비로 CO_2 -스팀 개질 반응기에 가스상 혼합물을 제공하기 위해 수소화열분해 가스상 혼합물과 조합될 수 있다. 이러한 경우에, H_2O -함유 산화제는 바이오매스의 수소화열분해로부터 생성된 실질적으로 완전 탈산소화된 탄화수소 액체(예를 들어, 약 2 중량% 미만, 또는 약 1 중량% 미만의 전체 산소 함량을 갖는 탄화수소-함유 액체)로부터 분리된 응결된 수성 상으로서 용이하게 사용 가능할 수 있다.

[0055] 본원에 기술된 CO_2 -스팀 개질 공정을 위해 가스상 혼합물을 제공하기에 특히 적합한 양의 CO_2 를 추가로 포함하는 대표적인 메탄-함유 공급원료의 다른 예는 일반적으로 약 3 mol-% 내지 약 35 mol-%(예를 들어, 약 5 mol-% 내지 약 30 mol-% 또는 약 10 mol-% 내지 약 25 mol-%) 농도의 CO_2 및 일반적으로 약 65 mol-% 내지 약 98 mol-%(예를 들어, 약 70 mol-% 내지 약 95 mol-% 또는 약 75 mol-% 내지 약 90 mol-%)의 농도의 메탄을 포함하는 천연 가스이다. 다른 탄화수소(예를 들어, 에탄 및 프로판)뿐만 아니라 질소는 소량으로 존재할 수 있다. H_2O -함유 산화제는 요망되는 $\text{H}_2\text{O}:\text{CO}_2$ 몰비로 CO_2 -스팀 개질 반응기에 가스상 혼합물을 제공하기 위해 이러한 메탄-함유 공급원료와 선택적으로 조합될 수 있다.

[0056] 본원에 기술된 CO_2 -스팀 개질 공정을 위해 가스상 혼합물을 제공하기에 특히 적합한 양으로 CO_2 를 추가로 포함하는 대표적인 메탄-함유 공급원료의 다른 예는 유기 폐기물의 박테리아 소화로부터, 예를 들어 혐기성 소화 공정으로부터, 및 매립지로부터 수득된 바이오가스이다. 바이오가스는 일반적으로 약 35 mol-% 내지 약 90 mol-%(예를 들어, 약 40 mol-% 내지 약 80 mol-% 또는 약 50 mol-% 내지 약 75 mol-%) 농도의 메탄 및 일반적으로 약

10 mol-% 내지 약 60 mol-%(예를 들어, 약 15 mol-% 내지 약 55 mol-% 또는 약 25 mol-% 내지 약 50 mol-%) 농도의 CO₂를 함유한다. 가스 N₂, H₂, H₂S, 및 O₂는 소량(예를 들어, 20 mol-% 미만, 또는 10 mol-% 미만의 조합된 양)으로 존재할 수 있다. H₂O-함유 산화제는 요망되는 H₂O:CO₂ 몰비로 CO₂-스팀 개질 반응기에 가스상 혼합물을 제공하기 위해 이러한 메탄-함유 공급원료와 선택적으로 조합될 수 있다.

[0057] 본원에 기술된 CO₂-스팀 개질 공정을 위해 가스상 혼합물을 제공하기에 특히 적합한 양으로 CO₂를 추가로 포함하는 대표적인 메탄-함유 공급원료의 다른 예는 예를 들어, 상기에 기술된 바와 같이 SMR을 수반하는 수소 생산 공정으로부터 수득된, 수소-고갈 PSA 테일 가스이다. 이러한 스트림은 (i) 일반적으로 약 5 mol-% 내지 약 45 mol-%(예를 들어, 약 10 mol-% 내지 약 35 mol-% 또는 약 15 mol-% 내지 약 25 mol-%)의 메탄 농도, (ii) 일반적으로 약 20 mol-% 내지 약 75 mol-%(예를 들어, 약 25 mol-% 내지 약 70 mol-% 또는 약 35 mol-% 내지 약 60 mol-%)의 CO₂ 농도, 및 (iii) 일반적으로 약 10 mol-% 내지 약 45 mol-%(예를 들어, 약 15 mol-% 내지 약 40 mol-% 또는 약 20 mol-% 내지 약 35 mol-%)의 H₂ 농도를 가질 수 있다. 이러한 스트림의 잔부는 주로 수증기 및/또는 CO를 포함할 수 있다. H₂O-함유 산화제는 요망되는 H₂O:CO₂ 몰비로 CO₂-스팀 개질 반응기에 가스상 혼합물을 제공하기 위해 이러한 메탄-함유 공급원료와 선택적으로 조합될 수 있다.

[0058] 본원에 기술된 CO₂-스팀 개질 공정을 위해 가스상 혼합물을 제공하기에 특히 적합한 양으로 CO₂를 추가로 포함하는 대표적인 메탄-함유 공급원료의 다른 예는 상기에 기술된 바와 같이 수소 생산 공정과 통합된 박테리아 발효로부터의 가스상 유출물이다. 이러한 스트림은 (i) 일반적으로 약 5 mol-% 내지 약 55 mol-%(예를 들어, 약 5 mol-% 내지 약 45 mol-% 또는 약 10 mol-% 내지 약 40 mol-%)의 메탄 농도, (ii) 일반적으로 약 5 mol-% 내지 약 75 mol-%(예를 들어, 약 5 mol-% 내지 약 60 mol-% 또는 약 10 mol-% 내지 약 50 mol-%)의 CO₂ 농도, 및 (iii) 일반적으로 약 5 mol-% 내지 약 40 mol-%(예를 들어, 약 5 mol-% 내지 약 30 mol-% 또는 약 10 mol-% 내지 약 25 mol-%)의 H₂ 농도를 가질 수 있다. 이러한 스트림의 잔부는 주로 수증기 및/또는 CO를 포함할 수 있다. H₂O-함유 산화제는 요망되는 H₂O:CO₂ 몰비로 CO₂-스팀 개질 반응기에 가스상 혼합물을 제공하기 위해 이러한 메탄-함유 공급원료와 선택적으로 조합될 수 있다.

[0059] 대표적인 구현예에서, 도 1a 및 도 1b에 따르면, 탄화수소 및 CO₂를 포함하는 가스상 혼합물(4)은 배치식 또는 불연속 작업으로 개질 촉매(6)와 접촉될 수 있지만, 바람직하게는, 건식 개질 또는 CO₂-스팀 개질 공정은 공정 효율을 개선시키기 위해, 가스상 혼합물(4) 또는 이의 성분(예를 들어, 본원에 기술된 바와 같은 탄화수소-함유 공급원료(1), CO₂-함유 산화제(2), 및/또는 H₂O-함유 산화제(3))의 유동 스트림과 연속적으로 수행된다. 예를 들어, 접촉은 개질 반응기(5)를 통해 가스상 혼합물(4)(예를 들어, 이들 성분 중 임의의 것이 조합된, 조합된 개질 반응기 공급물 스트림으로서)과, 적합한 유량을 포함하는 개질 조건(예를 들어, 개질 반응기 용기 내, 및 용기에 수용된 개질 촉매층 내의 조건) 하에서 개질 촉매(6)를 연속적으로 유동시킴으로써 수행될 수 있다. 특정 구현예에서, 개질 조건은 일반적으로 약 0.05 hr⁻¹ 내지 약 10 hr⁻¹, 통상적으로 약 0.1 hr⁻¹ 내지 약 4.0 hr⁻¹, 및 종종 약 0.3 hr⁻¹ 내지 약 2.5 hr⁻¹의 중량시공간속도(WHSV)를 포함할 수 있다. 당해 분야에서 이해된 바와 같이, WHSV는 반응기로의 전체 공급물(예를 들어, 가스상 혼합물)을 반응기 내의 촉매의 중량으로 나눈 중량 유량이고, 매시간마다 가공된 공급물 스트림의 등가 촉매층 중량에 상당한다. WHSV는 반응기 체류 시간의 역수와 관련이 있다. 개질 촉매(6)는 고정층 형태로 개질 반응기(5) 내에 수용될 수 있지만, 연속 촉매 재생을 이용하는 공정에서 유익할 수 있는 이동층 및 유동층 시스템 등의 다른 촉매 시스템 또한 가능하다.

[0060] 건식 개질 또는 CO₂-스팀 개질을 위해 유용한 다른 개질 조건은 일반적으로 약 649°C(1200°F) 내지 약 816°C(1500°F)의 온도를 포함한다. 본원에 기술된 공정은, 산화제로서 CO₂를 사용하는 데 요망되는 활성화 에너지 장벽의 감소와 관련된 개질 촉매의 높은 활성으로 인해, 건식 개질 또는 스팀 개질을 위해 사용되는 대표적인 통상적 온도 950°C(1742°F)의 와 비교하여 상당히 더 낮은 온도에서 메탄 및/또는 다른 탄화수소를 효과적으로 산화시킬 수 있다. 예를 들어, 대표적인 구현예에서, 개질 조건은 약 677°C(1250°F) 내지 약 788°C(1450°F), 또는 약 704°C(1300°F) 내지 약 760°C(1400°F) 범위의 온도를 포함할 수 있다. 상기에 기술된 바와 같이, 상당한 양(예를 들어, 100 내지 1000 mol-ppm)의 H₂S 및/또는 다른 황-함유 오염물의 존재는 요망되는 전환 수준(예를 들어, 약 85% 초과)을 유지하기 위해, 예를 들어 약 732°C(1350°F) 내지 약 843°C(1550°F), 또는 약 760°C(1400°F) 내지 약 816°C(1500°F) 범위의 온도 상승을 보장할 수 있다. 또 다른 개질 조건은 주변 압력보다 높은

압력, 즉, 101 kPa(14.7 psia)의 절대 압력에 상응하는, 0 kPa(0 psig)의 게이지 압력보다 높은 압력을 포함할 수 있다. 개질 반응은 반응물의 물에 비해 생성물의 물 수가 더 크도록 만들기 때문에, 평형상태는 비교적 저압에서 선호된다. 이에 따라, 개질 조건은 일반적으로 약 0 kPa(0 psig) 내지 약 517 kPa(75 psig), 통상적으로 약 0 kPa(0 psig) 내지 약 345 kPa(50 psig), 및 종종 약 103 kPa(15 psig) 내지 약 207 kPa(30 psig)의 게이지 압력을 포함할 수 있다.

[0061] 유리하게는, 상기 온도 범위 중 임의의 범위 내에서, 개질 촉매의 높은 활성은 예를 들어, 본 개시로부터 획득된 지식과 함께, 당업자에 의해 인식되는 바와 같이 특정 개질 반응기 온도 또는 개질 촉매층 온도 및/또는 다른 개질 조건(예를 들어, WHSV 및/또는 압력)을 조정함으로써, 적어도 약 80%(예를 들어, 약 80% 내지 약 99%), 적어도 약 85%(예를 들어, 약 85% 내지 약 97%), 또는 적어도 약 90%(예를 들어, 약 90% 내지 약 99%)의 메탄 및/또는 다른 탄화수소(들)의 전환(예를 들어, 메탄의 전환, 조합된 C_1 - C_3 탄화수소의 전환, 조합된 C_1 - C_4 탄화수소의 전환, 나프타 비등-범위 탄화수소의 전환, 제트 연료 비등-범위 탄화수소의 전환 등)을 달성할 수 있다. 유리하게는, 본원에 기술된 바와 같은 개질 촉매는 최대 약 732°C(1350°F), 또는 심지어 최대 약 704°C(1300°F)의 온도에서 안정한 방식으로, 상당한, 예를 들어, 적어도 약 85%의 탄화수소(예를 들어, 메탄) 전환을 달성하기에 충분히 활성적이다. 산화 반응물과 관련하여, CO_2 의 대표적인 전환은 적어도 약 50%(예를 들어, 약 50% 내지 약 75%)이며, H_2O 의 대표적인 전환은 적어도 약 70%(예를 들어, 약 70% 내지 약 90%)이며, 전환 수준은 본원에서 탄화수소(들)에 대해 기술된 것이다. 당해 분야에서 이해되는 바와 같이, 임의의 특정 화합물(예를 들어, 메탄) 또는 화합물들의 조합(예를 들어, C_1 - C_4 탄화수소 또는 C_1 - C_3 탄화수소)의 전환은 하기 식을 기초로 하여 계산될 수 있다:

$$[0062] \quad 100 * (X_{\text{공급물}} - X_{\text{생성물}}) / X_{\text{공급물}}$$

[0063] 상기 식에서, $X_{\text{공급물}}$ 은 반응기에 제공된 가스상 혼합물(예를 들어, 조합된 반응기 공급물) 중의 화합물(들) X 의 총량(예를 들어, 총 중량 또는 총 몰)이며, $X_{\text{생성물}}$ 은 반응기로부터 제거된 합성 가스 생성물 중의 화합물(들) X 의 총량이다. 연속 공정의 경우에, 이들 총량은 유량, 또는 단위 시간 당 총량(예를 들어, 총 중량/시간(hr) 또는 총 몰/시간(hr))으로 더욱 편리하게 표현될 수 있다. 본원에 기술된 바와 같은 개질 촉매 및 개질 조건을 이용하여 달성될 수 있는 다른 성능 기준은 높은 수소 수율, 또는 반응기에 제공된 가스상 혼합물 중의 메탄 및/또는 다른 수소-함유 화합물 중의 전체 수소(예를 들어, C_2 - C_4 탄화수소 또는 C_2 - C_3 탄화수소와 같은 탄화수소 중의 전체 수소)의 분율을 포함하며, 이는 반응기로부터 제거된 합성 가스 생성물 중의 H_2 로 전환된다. 대표적인 구현예에서, 수소 수율은 적어도 약 70%(예를 들어, 약 70% 내지 약 85%)이다. 전환과 관련하여 상기에 기술된 바와 같이, 반응기에 제공되는 양, 및 반응기로부터 제거되는 양은 유량으로 표현될 수 있다.

[0064] 상기에 기술된 바와 같이, 본원에 기술된 바와 같은 개질 공정, 및 특히 CO_2 -스팀 개질 공정과 관련된 추가 장점은, 합성 가스 생성물 중의 바람직한 H_2/CO 몰비뿐만 아니라 이러한 비율들을 조정하는 능력을 포함한다. 이는 액체 탄화수소의 생산을 위한 피셔-트롭쉬를 통한 다운스트림 가공에 있어 특히 중요한 함의를 갖는다. 합성 가스 생성물의 정확한 조성은 공급물(예를 들어, 조합된 개질 반응기 공급물) 또는 가스상 혼합물의 조성, 개질 촉매, 및 개질 조건에 의해 좌우된다.

[0065] 대표적인 구현예에서, 특히, CO_2 -스팀 개질 공정의 경우에서, 합성 가스 생성물은 유리하게는, 2:1에 가까운 $H_2:CO$ 몰비, 예를 들어, 일반적으로 약 1.5:1 내지 약 2.3:1, 및 통상적으로 약 1.8:1 내지 약 2.2:1의 범위인 $H_2:CO$ 몰비를 갖는다. 이러한 생성물에서 H_2 와 CO 의 조합된 농도는 일반적으로 적어도 약 35 mol-%(또는 vol-%)(예를 들어, 약 35 mol-% 내지 약 85 mol-%), 통상적으로 적어도 약 50 mol-%(예를 들어, 약 50 mol-% 내지 약 80 mol-%), 및 종종 적어도 약 60 mol-%(예를 들어, 약 60 mol-% 내지 약 75 mol-%)이다. 상기에 기술된 바와 같이, 합성 가스 생성물의 잔부는 이러한 공정의 조건(예를 들어, 온도, 압력, 중량시간속도 및 개질 촉매 배합과 같은 개질 반응기 내의 조건) 및 반응되는 공급물 또는 가스상 혼합물을 포함하는, 특정 건식 개질 또는 CO_2 -스팀 개질 공정에 따라, 실질적으로 또는 모두 CO_2 및 물일 수 있다. 대표적인 구현예에서, CO_2 는 합성 가스 생성물에 일반적으로 약 45 mol-% 미만(예를 들어, 약 5 mol-% 내지 약 45 mol-%) 및 통상적으로 약 35 mol-% 미만(예를 들어, 약 10 mol-% 내지 약 35 mol-%)의 농도로 존재한다. 물은 일반적으로 약 20 mol-% 미만(예를 들어, 약 1 mol-% 내지 약 25 mol-%) 및 통상적으로 약 15 mol-% 미만(예를 들어, 약 5 mol-% 내지 약 15 mol-%)의 농도로 존재할 수 있다. 소량의 전환되지 않은 탄화수소는 또한 합성 가스 생성물에 존재할 수 있다. 예를

들어, 가능하게는 단지 C_1 - C_3 탄화수소를 포함할 수 있는, 조합된 양의 C_1 - C_4 탄화수소(예를 들어, 조합된 양의 메탄, 에탄, 프로판, 및 부탄)는 약 5 mol-% 미만 및 통상적으로 약 2 mol-% 미만의 농도로 존재할 수 있다.

[0066] 액체 탄화수소를 생산하기 위한 전환 단계를 포함하는 통합된 공정

[0067] 추가의 대표적인 공정은 가솔린, 제트 연료 및/또는 디젤 연료와 같은 액체 연료 중에 존재하는 것 중 대표적인 것인 C_4^+ 탄화수소를 포함하는, 탄화수소를 포함하는 피셔-트롭쉬 생성물(예를 들어, 상기에 기술된 바와 같은 FT 반응기로부터의 유출물)을 제공하기 위해, FT 합성 스테이지에서 합성 가스 생성물 중의 H_2 및 CO를 전환시키는 것과 같은 추가적인 공정 단계와 함께, 본원에 기술된 바와 같은, 건식 개질 또는 CO_2 -스팀 개질을 이용한다. 예를 들어, C_4^+ 탄화수소를 생산하기 위한 특정 통합된 공정은 상기에 기술된 바와 같은 합성 가스 생성물을 생산하기 위해, 개질 스테이지의 개질 반응기에서, 상기에 기술된 바와 같은 이러한 가스상 혼합물의 임의의 메탄-함유 공급원료 또는 다른 성분을 포함할 수 있는 가스상 혼합물을 포함하는, 본원에 기술된 가스상 혼합물 중 임의의 것과 같은 가스상 혼합물에서 메탄 및 CO_2 를 전환시키는 단계를 포함할 수 있다. 이러한 전환 단계는 보다 구체적으로, 합성 가스 생성물을 생산하기 위해 개질 스테이지의 개질 반응기에서, 개질 촉매, 예컨대 본원에 기술된 개질 촉매 중 임의의 것과 가스상 혼합물을 접촉시키는 것을 포함할 수 있다. 통합된 공정은 개질 스테이지의 다운스트림의 FT 합성 스테이지의 FT 반응기에서, 합성 가스 생성물 중의 H_2 및 CO를, FT 생성물로 제공되는 C_4^+ 탄화수소(즉, 4개 이상의 탄소 원자를 갖는 적어도 몇몇 탄화수소)를 포함하는 탄화수소로 전환시키는 단계를 추가로 포함할 수 있다. 선택적인 단계로서, 그리고 특히 노르말 C_{20}^+ 탄화수소(즉, 결과적으로 실온에서 고체인 20개 이상의 탄소 원자를 갖는 적어도 일부 노르말 또는 직쇄 탄화수소)를 포함하는 왁스 분획을 포함하는 FT 생성물에서 C_4^+ 탄화수소의 경우에, 통합된 공정은 FT 합성 스테이지의 다운스트림의 피니싱 스테이지의 피니싱 반응기에서, 노르말 C_{20}^+ 탄화수소 중 적어도 일부를 수소이성질화/수소화분해 생성물로 제공되는 노르말 또는 분지형 C_4 - C_{19} 탄화수소(즉, 노르말 또는 분지형 탄화수소, 이들 중 적어도 일부는 4 내지 19개의 탄소 원자를 가짐)로 전환시키는 단계를 추가로 포함할 수 있다.

[0068] "개질 스테이지", "FT 합성 스테이지", 및 "피니싱 스테이지"에서 사용되는 용어 "스테이지"는 반응기(들)와 관련된 촉매(들) 및 통상적인 보조 기기(예를 들어, 센서, 밸브, 게이지, 제어 시스템 등)뿐만 아니라 본원에 기술된 이들 스테이지와 관련된 반응을 수행하기 위해 사용되는 반응기(들)를 지칭한다. 일부 구현예에서 및 바람직하게는, 소정의 스테이지에는 단지 단일의 반응기, 즉, 단일의 개질 반응기, 단일의 FT 반응기, 및/또는 단일의 피니싱 반응기가 필요하다. 그러나, 소정의 스테이지와 관련된 반응은 또한, 하나 초과인 반응기, 예를 들어, 병렬로 또는 직렬로 작동하는 2개의 반응기에서 수행될 수 있다.

[0069] 대표적인 통합된 공정에서, 개질 스테이지, FT 합성 스테이지, 및 선택적 피니싱 스테이지의 추가적인 세부사항 및 장점은 하기에 제공되어 있으며, 본 개시에 따른 통합된 공정은 이들 추가적인 세부사항 및/또는 장점 중 임의의 하나, 또는 그 밖에 세부사항 및/또는 장점의 임의의 조합을 갖는 것을 포함하는 것으로 이해된다.

[0070] 개질 스테이지

[0071] 개질 스테이지는 상기에 기술된 바와 같은 적어도 하나, 및 통상적으로 단지 하나의 개질 반응기를 포함하며, 이는 건식 개질 반응기 또는 CO_2 -스팀 개질 반응기일 수 있으며, 후자의 용어는 가스상 혼합물 중의 스팀의 존재를 나타내는 것이다. 이러한 스테이지에서 전환된 가스상 혼합물뿐만 아니라 대표적인 개질 촉매 및 이의 특성(예를 들어, 활성, 안정성, 황에 대한 내성 및 고분자량 탄화수소 등), 적어도 하나의 개질 반응기에서 사용하기에 적합한 개질 조건 및 성능 기준(전환 수준 및 생성물 수율)은 상기에 기술된 바와 같다.

[0072] 상기에 기술된 바와 같이, 가스상 혼합물은 개질 반응기(들)의 업스트림에서 사전처리되어, 예를 들어 가스상 혼합물 또는 이의 임의의 성분(예를 들어, 탄화수소-함유 공급원료)을 흡착제 또는 액체 세척제의 적합한 층과 접촉시킴으로써, H_2S 및/또는 다른 황-함유 오염물의 농도를 감소시킬 수 있다. 대안적으로, 합성 가스 생성물 또는 가능하게는 FT 공급물의 후-처리(개질 스테이지의 다운스트림)(예를 들어, FT 공급물을 제공하기 위해 냉각된 합성 가스 생성물로부터 물을 응결시킨 후)는 예를 들어, H_2S 및/또는 다른 황-함유 오염물의 농도를 감소시키기 위해, 이러한 방식으로 수행될 수 있다. 개질 반응기(들)의 업스트림 또는 다운스트림에서 황-함유 오염

물을 제거하는 단계를 수행하기 위한 옵션은 상기에 기술된 바와 같은 개질 촉매의 황 내성에 기인하며, 그 결과 FT 촉매의 보호는 필수적일 수 있지만, 황 피독으로부터 개질 촉매를 보호하는 것은 필수적이지 않을 수 있다. 유리하게는, H_2S 및/또는 다른 황-함유 오염물의 농도가 개질 반응기(들)의 업스트림에서 감소되는 경우에 (예를 들어, H_2S 제거 사전처리가 가스상 혼합물 상에서 수행되는 경우에), CO_2 가 또한 일반적으로 제거될 통상적인 산성 가스 제거(예를 들어, 아민 세정을 이용함)와 비교하여, 이러한 사전처리는 덜 엄격할 수 있고/있거나, 더 적은 가스 제거를 수반할 수 있다. 이에 따라, CO_2 에 대해 내성을 갖고 실제로 반응물로서 이러한 가스를 활용하는, 본원에 기술된 개질 촉매의 능력은 통상적인 사전처리 단계의 감소, 또는 심지어 제거를 가능하게 할 수 있다. 예를 들어, 천연 가스를 포함하고 고농도의 CO_2 (예를 들어, 25 mol-% 초과 또는 30 mol-% 초과)를 갖는 가스상 혼합물은 천연 가스의 특정 공급원에 기인할 수 있으며, 어떠한 사전처리도 없이, 또는 가능하게는 여과 등에 의해 먼지 입자를 제거하는 유일한 사전처리와 함께 개질 반응기(들)에 제공될 수 있다.

[0073] 상기에 기술된 바와 같이, 개질 스테이지는 건식 개질에 의해 또는 CO_2 -스팀 개질에 의해 탄화수소를 반응시킴으로써, H_2 및 CO를 포함하는 합성 가스 생성물을 생산한다. 상기에 추가로 기술된 바와 같이, 수득될 수 있는 합성 가스 생성물의 $H_2:CO$ 몰비의 바람직한 범위(예를 들어, CO_2 -스팀 개질의 경우에 2:1을 포함함)를 고려하여, 유리하게는 합성 가스 생성물 중 일부 또는 모두는 (예를 들어, 이러한 비를 변경시킬 성분의 첨가, 제거, 또는 전환에 의해, 예를 들어, 별도의 물-가스 이동 반응 또는 역 물-가스 이동 반응의 사용에 의해) $H_2:CO$ 몰비에 영향을 미칠 어떠한 개재 작업도 없이 FT 합성 스테이지에서 직접적으로 사용될 수 있다. 합성 가스 생성물의 조성과 관련된 추가 장점은 본원에 제시된 구현예에 따라 그리고 이러한 생성물의 다운스트림 가공과 관련하여 기술된다.

[0074] FT 합성 스테이지

[0075] FT 반응기(들) 또는 전체 FT 합성 스테이지에서, 합성 가스 생성물 중의 H_2 및 CO의 적어도 일부는 상기 주어진 피셔-트롭쉬(FT) 합성 반응에 따라, 탄화수소로 전환된다. 특히, 선택적으로 하나 이상의 성분의 냉각, 가열, 가압, 감압, 분리(예를 들어, 응결수의 제거), 하나 이상의 성분의 첨가(예를 들어, 합성 가스 생성물의 $H_2:CO$ 몰비에 대한 FT 공급물의 $H_2:CO$ 몰비를 조정하기 위한 H_2 및/또는 CO의 첨가), 및/또는 하나 이상의 성분의 반응(예를 들어, 별도의 물-가스 이동 반응 또는 역 물-가스 이동 반응을 이용한 H_2 및/또는 CO의 반응)과 같은 하나 이상의 개재 작업 후, 합성 가스 생성물 중 일부 또는 모두를 포함하는 FT 공급물은 FT 합성 스테이지의 FT 반응기(들)에 제공된다. 개질 스테이지의 개질 반응기(들)에서 사용되는 온도 및 압력에 비한, FT 합성 스테이지의 FT 반응기(들)에서 통상적으로 사용되는 온도 및 압력을 고려하여, 합성 가스 생성물은 냉각되고, 응결수로부터 분리되고, 가압될 수 있다. 일부 구현예에서, 이러한 것들은 FT 공급물을 제공하기 위해 합성 가스 생성물이 거치는 유일한 개재 작업일 수 있다. 다른 구현예에서, 냉각 및 가압은 유일한 개재 작업일 수 있다. 또 다른 구현예에서, 생략될 수 있는 개재 작업은 증기상 H_2O (이에 따라, 액체 상 H_2O 를 응결하는 것과는 상이하고, 예를 들어 5A 분자체와 같은, 수증기에 대해 선택적인 흡착제를 사용하는 것을 포함할 수 있음)를 제거하기 위한 합성 가스 생성물의 건조, 및/또는 통상적인 산성 가스 처리 단계(예를 들어, 아민 세정)에 따른 CO_2 제거를 포함한다. 그러나, 일부 구현예에 따르면, CO_2 제거는 통상적으로 실행되는 바와 같이, 개질 스테이지의 업스트림에서 이러한 CO_2 제거를 수행하는 것 대신에, 개질 스테이지의 다운스트림이기는 하지만 FT 합성 스테이지의 업스트림에서 (예를 들어, 개재 작업으로서) 수행될 수 있다. 바람직하게는, FT 반응기(들)에 앞서서 개질 반응기에서 생산된 물이 합성 가스 생성물로부터 응결되고/되거나, 또한 바람직하게는, 합성 가스 생성물의 $H_2:CO$ 몰비가 조정되지 않는다. 개질 스테이지와 FT 합성 스테이지 사이에서 개재 작업을 이용하지 않는 것, 제한적인 개재 작업, 및/또는 생략 또는 특정 개재 작업은 통합된 공정의 전반적 단순화와 관련된 장점을 불러일으킨다.

[0076] FT 반응기(들)에서의 조건은 H_2 및 CO를 액체 연료 또는 액체 연료의 블렌딩 성분으로서 유용한 C_4^+ 탄화수소를 포함하는 탄화수소로 전환하는 데 적합하다. 대표적인 구현예에서, FT 반응 조건(적어도 하나의 FT 반응기에서 사용하기에 적합함)은 약 $121^\circ C$ ($250^\circ F$) 내지 약 $288^\circ C$ ($550^\circ F$), 또는 약 $193^\circ C$ ($380^\circ F$) 내지 약 $260^\circ C$ ($500^\circ F$) 범위의 온도를 포함할 수 있다. 다른 FT 반응 조건은 약 689 kPa(100 psig) 내지 약 3.44 MPa(500 psig), 또는 약 1.38 MPa(200 psig) 내지 약 2.76 MPa(400 psig)의 게이지 압력을 포함할 수 있다. 상기에 기술된 바와 같

이 메탄올 및/또는 DME의 다운스트림 생산에 비한, 개질 스테이지의 다운스트림의 FT 합성 스테이지의 사용과 관계된 하나의 장점은 이러한 다운스트림 가공 대체물과 비교하여, 상당히 감소된 압력(예를 들어, 일반적으로 약 3.44 MPa(500 psig) 미만 또는 통상적으로 약 3.10 MPa(450 psig) 미만)이다.

[0077] FT 반응기(들)에서, FT 공급물은 상기에 기술된 온도 및/또는 압력을 포함할 수 있는 FT 반응 조건 하에서 적합한 FT 촉매(예를 들어, FT 반응기 내에 배치된 FT 촉매 입자의 층)와 접촉될 수 있다. 대표적인 FT 촉매는 코발트(Co), 철(Fe), 루테튬(Ru), 및 니켈(Ni)로부터 선택된 하나 이상의 전이 금속을 포함한다. 바람직한 FT 촉매는 고체 담지체 상에 적어도 약 10 wt-%의 전이 금속(들), 및 통상적으로 적어도 약 15 wt-%의 전이 금속(들)을 포함한다. 구 "고체 담지체 상"은 활성 금속(들)이 담지체 표면 상 및/또는 담지체의 다공성 내부 구조 내에 있는 촉매를 포함하는 것으로 의도된다. 대표적인 고체 담지체는 알루미늄 옥사이드, 실리콘 옥사이드, 티탄 옥사이드, 지르코늄 옥사이드, 마그네슘 옥사이드, 스트론튬 옥사이드 등으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 금속 옥사이드를 포함한다. 고체 담지체는 오직 또는 실질적으로 오직(예를 들어, 약 95 wt-% 초과) 하나 이상의 이러한 금속 옥사이드만 포함할 수 있다. 바람직한 FT 촉매는 알루미늄 옥사이드(알루미나)를 포함하는 담지체 상에 상기 양(예를 들어, 적어도 약 10 wt-%)의 전이 금속 코발트(Co)를 포함한다.

[0078] 본원에 기술된 FT 촉매 및 FT 반응 조건은 일반적으로 적어도 약 20%(예를 들어, 약 20% 내지 약 99% 또는 약 20% 내지 약 75%), 적어도 약 30%(예를 들어, 약 30% 내지 약 95% 또는 약 30% 내지 약 65%), 또는 적어도 약 50%(예를 들어, 약 50% 내지 약 90% 또는 약 50% 내지 약 85%)의 H₂ 및/또는 CO의 전환(H₂ 전환 또는 CO 전환)을 달성하기에 적합하다. 이러한 FT 전환 수준은 FT 합성 반응 화학을 고려하여, 어떠한 반응물이 FT 공급물에서 화학양론적으로 제한되는지에 따라, H₂ 전환 또는 CO 전환을 기초로 할 수 있으며, 이러한 FT 전환 수준은 상기에 기술된 바와 같이 계산될 수 있다. 바람직하게는, 이러한 FT 전환 수준은 CO 전환을 기초로 한다. 이러한 FT 전환 수준은 FT 합성 스테이지(예를 들어, 이러한 스테이지의 FT 반응기)를 통한 단일 통과로 달성되는 "통과 당" 전환을 기초로 하거나, 그 밖에 하기에서 더욱 상세히 기술되는 바와 같이, FT 생성물의 재순환 부분을 FT 합성 스테이지(예를 들어, 이러한 스테이지의 FT 반응기)로 되돌아가게 함으로써 달성되는 전체 전환을 기초로 할 수 있다.

[0079] FT 반응기(들)에서 요망되는 H₂ 전환 및/또는 CO 전환은 상술된 FT 반응 조건(예를 들어, FT 반응 온도 및/또는 압력)을 조정하고/하거나 상기에서 규정된 바와 같이 중량시공간속도(WHSV)를 조정함으로써 달성될 수 있다. FT 반응 조건은 일반적으로 약 0.01 hr⁻¹ 내지 약 10 hr⁻¹, 통상적으로 약 0.05 hr⁻¹ 내지 약 5 hr⁻¹, 및 종종 약 0.3 hr⁻¹ 내지 약 2.5 hr⁻¹의 중량시공간속도(WHSV)를 포함할 수 있다. 전환 수준(예를 들어, CO 전환)은 예를 들어, 압력을 증가시키고 WHSV를 감소시킴으로써 증가될 수 있으며, 이들 둘 모두는 반응물 농도 및 반응기 체류 시간을 증가시키는 효과를 갖는다. 본원에 기술된 바와 같은 FT 촉매를 수용하고 또한 기타 FT 반응 조건은 일정한 상태로 상기에 기술된 바와 같은 범위 내에서 작동되는 동안 피셔-트롭쉬(FT) 반응기에서 달성되는 CO 전환의 수준에 대한 압력의 효과의 일례는 도 2에 도시되어 있다. FT 반응 조건은 FT 반응기를 나오는 FT 생성물의 재순환 부분을 FT 공급물과 조합하기 위해 FT 공급물로 되돌아가게 하거나, 그 밖에 FT 반응기로 재차 되돌아가게 하는 것을 선택적으로 포함할 수 있다. 재순환 작업은 재순환으로 인해 높은 전체 전환을 달성하면서, FT 반응기를 통한 비교적 낮은 "통과 당" 전환로 작동할 수 있게 한다. 일부 구현예에서, 이러한 낮은 통과 당 전환은 유리하게는, FT 합성 반응으로부터 수득된 탄화수소 생성물 분포의 일환으로, 생산될 수 있는 고분자량 탄화수소(예를 들어, 노르말 C₂₀⁺ 탄화수소)의 양을 제한할 수 있다.

[0080] 그러나, 바람직하게는, FT 반응 조건은 FT 생성물 재순환을 거의 포함하지 않거나 심지어 전혀 포함하지 않는다. 예를 들어, FT 반응 조건은 일반적으로 약 1:1 미만, 통상적으로 약 0.5:1 미만, 및 종종 약 0.1:1 미만의, FT 공급물에 대한 재순환된 FT 생성물의 중량비(즉, "재순환 비율")를 포함할 수 있으며, 이러한 재순환된 FT 생성물 및 FT 공급물은 함께 FT 반응기에 조합된 공급물을 제공한다. 예를 들어, 재순환 비율은 0일 수 있으며, 이는 통과 당 전환이 전체 전환과 동일하도록, FT 생성물 재순환이 이용되지 않음을 의미한다. 이러한 낮은 재순환 비율과 관련하여, 비교적 높은, 예를 들어, 적어도 약 50%(예를 들어, 약 50% 내지 약 95%), 적어도 약 70%(예를 들어, 약 70% 내지 약 92%), 또는 적어도 약 80%(예를 들어, 약 80% 내지 약 90%)의 통과 당 H₂ 전환 또는 CO 전환이 공정 효율 및 경제적인 측면에서 요망된다. 통과 당 전환 수준이 증가됨에 따라, FT 생성물에서 탄화수소의 분포는 증가된 탄소 원자 수를 갖는 것으로 이동한다. 이는 요망되는 C₄⁺ 액체 탄화수소보다 가치가 낮은 경질 C₁-C₃ 탄화수소의 수율 감소라는 측면에서 유리하다. 일부 구현예에서, C₁-C₃ 탄화수소 수율

("가스상 탄화수소 수율"), 또는 반응기로부터 제거되는 FT 생성물에서 C_1 - C_3 탄화수소로 전환되는, FT 반응기에 제공된 FT 공급물에서 CO 중의 전체 탄소의 분율은 약 30% 미만(예를 들어, 약 1% 내지 약 30%) 또는 심지어 약 20% 미만(예를 들어, 약 3% 내지 약 20%)이다. 전환과 관련하여 상기에 기술된 바와 같이, 반응기에 제공되는 양, 및 반응기로부터 제거되는 양은 유량으로 표현될 수 있다.

[0081] 이에 따라, 본 발명의 구현에는 상기에 기술된 바와 같은, H_2 및 CO를 포함하는 합성 가스, 예를 들어 합성 가스 생성물, 또는 FT 공급물로부터 C_4^+ 탄화수소를 생산하는 공정에 관한 것이다. 합성 가스 생성물 또는 FT 공급물은 일반적으로 개질(통상적인 개질, 건식 개질, 또는 CO_2 -스팀 개질)에 의해 생산될 수 있다. 본 공정은 고체 담지체, 예를 들어 알루미나 등의 내화 금속 옥사이드 상에서, 적어도 약 10 wt-%의 Co 및/또는 선택적으로 상기에 기술된 다른 전이 금속(들)을 포함하는 FT 촉매와 합성 가스를 접촉시키는 단계를 포함한다. 본 공정은 합성 가스 중의 H_2 및 CO를, 예를 들어 본원에 기술된 바와 같이, FT 생성물로 제공되는, C_4^+ 탄화수소를 포함하는 탄화수소로 전환시키는 단계를 포함한다.

[0082] 유리하게는, FT 생성물 사이클의 부재 하에서, 압축 비용이 절약되며, 통합된 공정의 전체 설계가 단순화된다. 이러한 것에 통과 당 전환의 증가, 및 이와 관련하여 FT 생성물 중의 탄화수소의 분포가, 요망되지 않는 노르말 C_{20}^+ 탄화수소를 포함하는 증가된 탄소 원자 수를 갖는 분포 쪽으로 이동하는 것이 필요한 경우, 본 발명의 양태는 이들 노르말 C_{20}^+ 탄화수소를, 요망되는 나프타 비등-범위 탄화수소, 제트 연료 비등-범위 탄화수소, 및/또는 디젤 비등-범위 탄화수소의 수율에 기여하는 노르말 및/또는 분지형 C_4 - C_{19} 탄화수소로 전환시키기 위한 중요한 추가 다운스트림 가공 전략의 발견과 관련이 있다는 것이 인식되어야 한다. 선택적인 추가 다운스트림 가공 스테이지, 즉, 이러한 전환을 수행하기 위한 피니싱 스테이지는 하기에 기술되어 있다.

[0083] 피니싱 스테이지

[0084] 선택적인 피니싱 스테이지는 상기에 기술된 바와 같이, FT 생성물 중의 C_4^+ 탄화수소가 노르말 C_{20}^+ 탄화수소를 포함하는 구현예에서 요망될 수 있다. 특히, C_4^+ 탄화수소의 왁스 분획은 이러한 높은 탄소수의 탄화수소를 포함할 수 있으며, 이러한 왁스 분획은 실온에서 고체이고 액체 연료로서 보다 큰 유용성을 갖는 탄화수소의 수율의 손실을 보일 뿐만 아니라 수송 및 블렌딩과 관련된 어려움 외에도, 공정 배관 내에 유해한 왁스 축적을 야기한다는 측면에서 중대한 문제를 일으키는 탄화수소를 지칭한다.

[0085] 피니싱 스테이지의 피니싱 반응기(들)에서, FT 생성물 중의 노르말 C_{20}^+ 탄화수소의 적어도 일부분은 반응기(들)에서 일어나는 수소이성질화 및 수소화분해 반응에 따라 노르말 및/또는 분지형 C_4 - C_{19} 탄화수소로 전환된다. 특히, 피니싱 공급물은 선택적으로, 하나 이상의 성분의 냉각, 가열, 가압, 감압, 분리, 하나 이상의 성분의 첨가, 및/또는 하나 이상의 성분의 반응과 같은 하나 이상의 개재 작업 후에 FT 생성물의 일부 또는 모두를 포함할 수 있다. FT 합성 스테이지의 FT 반응기(들)에서 사용되는 온도 및 압력에 비한, 피니싱 스테이지의 피니싱 반응기(들)에서 통상적으로 이용되는 온도 및 압력을 고려하여, FT 생성물은, 피니싱 스테이지에서 FT 생성물 중의 노르말 C_{20}^+ 탄화수소의 전환 이전에, 본원에 기술된 바와 같이, 이러한 스테이지에서 이용되는 피니싱 반응기에 적합한 온도까지 가열될 수 있다. 일부 구현예에서, 이러한 가열은 피니싱 공급물을 제공하기 위해, FT 생성물이 거치는 유일한 개재 작업일 수 있다. 대안적으로, 보다 더 큰 작업 단순성 및 효율성을 위해, 다운스트림 피니싱 스테이지에서 사용되는 온도, 예를 들어 피니싱 반응 조건과 관련하여 하기에 기술되는 온도 범위 내의 온도와 동일하거나 실질적으로 동일한 온도(예를 들어, 약 $10^\circ C$ ($18^\circ F$)차 이내)를 FT 반응 조건이 포함할 가능성을 고려하면, 심지어 이러한 가열조차 생략될 수 있다. 다른 구현예에서, 생략될 수 있는 개재 작업은 가압 및 감압을 포함하는데, 이는 피니싱 반응 조건이 유리하게는 FT 반응 조건과 관련하여 상기에 기술된 것과 동일하거나 실질적으로 동일한 압력을 포함할 수 있다는 것이 발견되었기 때문이다. 예를 들어, 피니싱 반응기에서 압력은 이러한 반응기들 사이의 배관 및 가능하게는 다른 공정 기기와 관련된 공칭 압력 강하에 의해 감소되어, 업스트림 FT 반응기에서와 동일한 압력일 수 있다. 이에 따라, 피니싱 반응기의 업스트림에서의 FT 생성물의 가압(압축) 또는 감압(팽창)에 드는 비용이 유리하게 방지될 수 있다. 개질 스테이지와 FT 합성 스테이지 사이의 개재 작업과 마찬가지로, 개재 작업을 이용하지 않는 것, 제한적인 개재 작업, 및/또는 FT

합성 스테이지와 피니싱 스테이지 사이의 특정 개재 작업의 생략은 통합된 공정의 전반적 단순화와 관련된 장점을 불러일으킨다. 예를 들어, 합성 가스 생성물의 전부 또는 실질적으로 전부가 FT 공급물에서 사용되고/되거나, FT 생성물의 전부 또는 실질적으로 전부가 피니싱 공급물에서 사용되는 경우에 특히 유리한 결과를 갖는다. 다른 구현예에서, 응결수-함유 부분을 제외한, 합성 가스 생성물의 전부 또는 실질적으로 전부는 FT 공급물에서 사용되고/되거나, FT 생성물의 전부 또는 실질적으로 전부는 피니싱 공급물에서 사용된다.

[0086] 피니싱 반응기(들)에서의 조건은 수소이성질화 및/또는 수소화분해 반응을 포함하거나 가능하게는 이로 이루어진 피니싱 반응에 따라, 노르말 C_{20}^{+} 탄화수소를 C_4 - C_{19} 탄화수소로 전환하는 데 적합하다. 피니싱 반응기는 예를 들어, 단일 용기 내에서 FT 촉매층에 바로 이어서 피니싱 촉매층을 이용하거나, 그 밖에 단일 용기 내에 두 타입의 촉매 타입을 산재시킴으로써 FT 반응기 내에 도입될 수 있다. 그러나, 상기에 기술된 바와 같이 피니싱 반응 조건이 FT 반응 조건과 독립적으로 유지될 수 있도록, 일반적으로 적어도 하나의 별도의 피니싱 반응기의(예를 들어, 별도의 피니싱 반응기 용기에서의) 이용이 바람직하다. 별도의 피니싱 반응기는, 예를 들어, (i) FT 반응기와 비교하여 상이한 반응기 타입에서 피니싱 촉매를 유지시키는 경우, 예를 들어, 반응열을 제거하는 능력의 측면에서 고정층 반응기가 일반적으로 동일한 설계 제약을 수반하지 않기 때문에, FT 반응기와 비교하여 일반적으로 설계에 있어서 더 단순한 고정층 반응기에서 피니싱 촉매를 유지시키는 경우, (ii) FT 촉매를 제거하고/하거나 대체하는 것과 반드시 일치하지 않는 시간(예를 들어, 이와 상이한 간격으로) 피니싱 촉매를 제거하고/하거나 대체하는 경우, 및/또는 (iii) FT 반응기와 비교하여 상이한 온도에서(예를 들어, 더 높은 온도에서) 피니싱 반응기를 작동시키는 경우 유리할 수 있다. 별도의 피니싱 반응기의 이용과 관련하여, FT 반응기의 유출구(유출물)로부터 피니싱 반응기의 유입구까지 FT 생성물(또는 피니싱 반응기에서 사용되는 이러한 생성물의 적어도 일부분)을 상승된 온도에서 유지시켜 임의의 노르말 C_{20}^{+} 탄화수소, 및 고체 왁스와 유사한 고용 온도 갖는 다른 탄화수소의 증착을 방지하는 것이 중요할 수 있다. 그렇지 않으면, 이러한 증착은 피니싱 스테이지에서의 전환으로부터 생산될 요망되는 생성물의 손실뿐만 아니라, 공정 기기의 플러징 및/또는 파울링을 초래하여 작업 장애를 야기할 수 있다. 또한 피니싱 반응기의 이용은, 임의의 노르말 C_{20}^{+} 탄화수소의 응결이 방지되는 경우, 즉, FT 생성물의 전부 또는 실질적으로 전부는 FT 반응기의 유출구로부터 피니싱 반응기의 유입구까지 증기상으로 유지되는 경우에 단순화될 수 있다. 예를 들어, 증착 및/또는 응결을 방지하기 위해, 본원에 기술된 바와 같이 FT 생성물을 하기의 온도로부터 피니싱 반응기에 적합한 온도까지 가열시키는 등의 경우에, FT 생성물은 FT 반응기의 유출물로부터 피니싱 반응기의 유입구까지 적어도 약 66°C(150°F), 적어도 약 121°C(250°F), 적어도 약 216°C(420°F), 또는 심지어 적어도 약 327°C(620°F)의 온도에서 유지될 수 있다.

[0087] 대표적인 구현예에서, 피니싱 반응 조건(적어도 하나의 피니싱 반응기에서 사용하기에 적합함)은 약 232°C(450°F) 내지 약 399°C(750°F), 또는 약 304°C(580°F) 내지 약 371°C(700°F) 범위의 온도를 포함할 수 있다. 다른 피니싱 반응 조건은 약 621 kPa(90 psig) 내지 약 3.38 MPa(490 psig), 또는 약 2.00 MPa(290 psig) 내지 약 3.10 MPa(450 psig)의 게이지 압력을 포함할 수 있다.

[0088] 피니싱 반응기(들)에서, 피니싱 공급물은 상기에 기술된 온도 및/또는 압력을 포함할 수 있는 피니싱 반응 조건 하에서 적합한 피니싱 촉매(예를 들어, 피니싱 반응기 내에 배치된 피니싱 촉매 입자의 층)와 접촉될 수 있다. 또한 상기에 기술된 바와 같이, 피니싱 촉매는 바람직하게는 FT 생성물에 존재하는 노르말 C_{20}^{+} 탄화수소의 수소화분해 및/또는 수소이성질화를 위한 활성을 갖는다. 즉, 고체 왁스의 특징인 이들 탄화수소는 본원에 기술된 바와 같이, 액체 연료의 성분으로서 보다 요망되는 C_4 - C_{19} 탄화수소와 관련된, 피셔-트롭쉬 반응 화학에 의해 생산된 노르말 탄화수소의 탄소수 분포로부터 생겨난다. 당해 분야에서 이해되는 바와 같이, 수소이성질화는 수소의 존재 하에서 분지형 탄화수소를 생산하기 위한 노르말 탄화수소의 반응을 지칭한다. 수소화분해는 적은 수의 탄소 원자 및 결과적으로 저분자량을 갖는 탄화수소를 생산하기 위한 탄화수소와 수소의 반응을 지칭한다. 수소이성질화는 적은 탄소 원자 수를 갖고 액체 연료의 성분으로서 유용한 탄화수소(예를 들어, C_4 - C_{19} 탄화수소)의 특징을 개선시키는 데 유익하며, 이러한 탄화수소는 피니싱 공급물 및/또는 FT 생성물에 존재할 수 있거나, 피니싱 반응기(들)에서 수소화분해에 의해 생산될 수 있다. 이들 특징은 피니싱 공급물 및/또는 FT 생성물과 비교하여 피니싱 생성물에 존재하는 나프타 비등-범위 탄화수소의 더 높은 옥탄가(예를 들어, 리서치법 옥탄가 및/또는 모터법 옥탄가)를 포함한다. 이들 특징은 또한 피니싱 공급물 및/또는 FT 생성물과 비교하여, 피니싱 생성물에 존재하는 디젤 비등-범위 탄화수소의 유동점 감소를 포함한다. 수소화분해는 피니싱 공급물의 탄소수 분포에 대한 이의 전체적 영향에 대해 유익하고, 그 영향은 FT 생성물의 영향에 상응할 수 있으며, 특히 피니싱 공

급물 및/또는 FT 생성물에 존재하는 노르말 C_{20}^{+} 탄화수소의 중량 백분율을 감소시키고, 가능하게는 이를 제거하는 데 유익하다. 실온에서 고체인 이러한 탄화수소는 이러한 탄화수소들을 함유한 생성물이 일반 파이프라인을 통해 수송되는 능력을 방해한다.

[0089]

수소이성질화 및 수소화분해 반응 둘 모두가 수소를 필요로 하기 때문에, 바람직한 구현예에서, 이러한 수소는 피니싱 반응기에 대한 피니싱 공급물 및/또는 FT 생성물에 존재한다. 예를 들어, 다운스트림 FT 반응기에서 전환되지 않은 합성 가스 생성물 중의 수소는 보충적인 수소 공급원이 피니싱 반응기에 또는 FT 반응기의 다운스트림에 첨가될 필요 없이 피니싱 반응기의 작동을 가능하게 할 수 있다. 일부 구현예에 따르면, 수소는 개질 스테이지에서 생산된 수소 및/또는 합성 가스 생성물에 존재하는 수소를 넘어서서, 보충적인 수소 공급원의 도입 없이, 피니싱 공급물 및/또는 FT 생성물 중에 최소 약 20 mol-%(예를 들어, 약 20 mol-% 내지 약 75 mol-%), 적어도 약 30 mol-%(예를 들어, 약 30 mol-% 내지 약 65 mol-%), 또는 적어도 약 40 mol-%(예를 들어, 약 40 mol-% 내지 약 60 mol-%)의 농도로 존재한다. 다른 구현예에 따르면, 피니싱 스테이지(예를 들어, FT 합성 스테이지의 FT 반응기의 다운스트림)의 피니싱 반응기에, 또는 피니싱 반응기의 업스트림에 첨가된 보충적인 수소 공급원은 이러한 수소 농도를 달성하기 위해 사용될 수 있다. 대표적인 보충적인 수소 공급원은 (예를 들어, PSA 또는 막 분리에 의해) 정제된 수소 또는 순수하지 않은 수소(예를 들어, 신가스)이다.

[0090]

대표적인 피니싱 촉매가 상기에 기술된 바와 같은 노르말 C_{20}^{+} 탄화수소에 대해 왁스를 전환시키기 위한 활성, 즉, 수소이성질화 및 수소화분해 활성을 갖는 경우, 대표적인 피니싱 촉매는 탈왁스화 촉매로도 지칭될 수 있다. 피니싱 또는 탈왁스화 촉매의 예는 고체 담지체 상에 적어도 하나의 탈왁스화 활성(예를 들어, 수소이성질화 및/또는 수소화분해 활성) 금속을 포함한다. 구 "고체 담지체 상"은 활성 금속(들)이 담지체 표면 상 및/또는 담지체의 다공성 내부 구조 내에 있는 촉매를 포함하는 것으로 의도된다. 대표적인 탈왁스화 활성 금속은 주기율표의 12족 내지 14족으로부터, 예를 들어 주기율표의 13족 또는 14족으로부터 선택될 수 있다. 특별한 탈왁스화 활성 금속은 갈륨이다. 적어도 하나의 탈왁스화 활성 금속은 탈왁스화 촉매의 중량을 기준으로, 예를 들어, 약 0.1 wt-% 내지 약 3 wt-%, 또는 약 0.5 wt-% 내지 약 2 wt-%의 양으로 존재할 수 있다. 탈왁스화 활성 금속의 조합, 예를 들어, 주기율표의 12족 내지 14족으로부터 선택된 금속의 조합이 사용되는 경우, 이러한 금속은 이들 범위 내의 조합된 양으로 존재할 수 있다. 일반적으로, 탈왁스화 촉매는 상기에 기술된 탈왁스화 활성 금속(들) 이외의 탈왁스화 촉매의 중량을 기준으로 약 1 wt-% 초과, 또는 약 0.5 wt-% 초과인 양 또는 조합된 양의 어떠한 금속(들)도 담지체 상에 포함할 수 없다(예를 들어, 이러한 양 또는 조합된 양으로 주기율표의 12족 내지 14족의 금속 이외의 금속, 주기율표의 13족 또는 14족의 금속 이외의 금속, 또는 갈륨 이외의 금속을 포함하지 않음). 바람직하게는, 탈왁스화 촉매는 상기에 기술된 탈왁스화 활성 금속(들) 이외의 어떠한 금속도 담지체 상에 포함하지 않는다(예를 들어, 주기율표의 12족 내지 14족의 금속 이외의 금속, 주기율표의 13족 또는 14족의 금속 이외의 금속, 또는 갈륨 이외의 금속을 포함하지 않음).

[0091]

수소화분해 활성을 증진시키기 위해, 피니싱 촉매 또는 탈왁스화 촉매의 고체 담지체는 보다 구체적으로, 고체 산성 담지체일 수 있다. 담지체의 산도는 암모니아가 물리흡착되는 온도를 넘는 275°C(527°F) 내지 500°C(932°F)의 온도에 걸쳐, 담지체의 암모니아-포화 샘플로부터 소정 양의 암모니아의 승온 탈착(TPD)(암모니아 TPD)에 의해 결정될 수 있다. 이에 따라, 담지체의 그래프 당 산 사이트의 밀리몰 단위(mmol/g)의 산 사이트의 양은 이러한 온도 범위에서 담지체의 그래프 당 탈착되는 암모니아의 밀리몰의 수에 상응한다. 대표적인 고체 담지체는 제올라이트 또는 비-제올라이트 분자체를 포함하고, 암모니아 TPD에 의해 측정된 경우, 적어도 약 15 mmol/g(예를 들어, 약 15 내지 약 75 mmol/g)의 산 사이트, 또는 적어도 약 25 mmol/g(예를 들어, 약 25 내지 약 65 mmol/g)의 산 사이트를 갖는다. 제올라이트 분자체의 경우에, 산도는 실리카 대 알루미늄(SiO_2/Al_2O_3) 몰 프레임워크 비율(molar framework ratio)의 함수이며, 고체 담지체가 제올라이트 분자체(제올라이트)를 포함하는 구현예에서, 이의 실리카 대 알루미늄 몰 프레임워크 비율은 약 60 미만(예를 들어, 약 1 내지 약 60), 또는 약 40 미만(예를 들어, 약 5 내지 약 40)일 수 있다. 특별한 고체 담지체에는 FAU, FER, MEL, MTW, MWW, MOR, BEA, LTL, MFI, LTA, EMT, ERI, MAZ, MEI, 및 TON으로 이루어진 군으로부터 선택되고, 바람직하게는 FAU, FER, MWW, MOR, BEA, LTL, 및 MFI 중 하나 이상으로부터 선택된 구조 타입을 갖는 하나 이상의 제올라이트 분자체(제올라이트)가 포함될 수 있다. 문헌[Meier, W. M., *et al.*, *Atlas of Zeolite Structure Types*, 4th Ed., Elsevier: Boston (1996)]에 이러한 및 다른 구조 타입들을 갖는 제올라이트의 구조가 기술되고 추가 참고문헌이 제공되어 있다. 특정 예는 제올라이트 Y(FAU 구조), 제올라이트 X(FAU 구조), MCM-22(MWW 구조), 및 ZSM-5(MFI 구조)를 포함하며, 모범적인 것은 ZSM-5이다.

[0092] 제올라이트 및 비-제올라이트 분자체 이외의 고체 담지체는 금속 옥사이드, 예를 들어, 실리카, 알루미늄, 티타니아, 지르코니아, 마그네슘 옥사이드, 칼슘 옥사이드, 스트론튬 옥사이드 등 중 임의의 하나 이상을 포함한다. 대표적인 구현예에서, 고체 담지체는 (i) 단일 타입의 제올라이트 분자체, (ii) 단일 타입의 비-제올라이트 분자체, 또는 (iii) 단일 타입의 금속 옥사이드를 포함할 수 있으며, 여기서, (i), (ii), 또는 (iii)는 탈락스화 촉매의 중량을 기준으로 약 75 wt-% 초과(예를 들어, 약 75 wt-% 내지 약 99.9 wt-%) 또는 약 90 wt-% 초과(예를 들어, 약 90 wt-% 내지 약 99 wt-%)의 양으로 존재한다. 담지체의 다른 성분, 예를 들어, 결합제 및 다른 첨가제는 소량, 예를 들어, 탈락스화 촉매의 중량을 기준으로 약 10 wt-% 미만(예를 들어, 약 1 wt-% 내지 약 10 wt-%)의 양 또는 조합된 양으로 존재할 수 있다.

[0093] 모범적인 탈락스화 촉매에는 ZSM-5를 포함하거나 가능하게는 이로 본질적으로 이루어진 담지체 상에 상기에 기술된 바와 같은 양(예를 들어, 탈락스화 촉매의 중량을 기준으로 약 0.5 wt-% 내지 약 2 wt-%, 예를 들어, 약 1 wt-%)으로 존재하는, 탈락스화 활성 금속으로서의 갈륨이 포함된다. ZSM-5의 대표적인 실리카 대 알루미늄 몰 프레임워크 비율은 상기에 기술되어 있다.

[0094] 본원에 기술된 피니싱 또는 탈락스화 촉매 및 피니싱 반응 조건은 일반적으로 적어도 약 80%(예를 들어, 약 80% 내지 약 100%), 적어도 약 85%(예를 들어, 약 85% 내지 약 98%), 또는 적어도 약 90%(예를 들어, 약 90% 내지 약 95%)의 노르말 C_{20}^{+} 탄화수소(예를 들어, 노르말 C_{20} - C_{60} 탄화수소)의 전환을 달성하기에 적합하다. 이러한 높은 전환 수준은, 특히 고체 왁스의 분리 또는 전환을 필요로 하지 않으면서도, 액체 연료로서 (예를 들어, 파이프라인을 통해) 수송 가능한 이의 능력이라는 측면에서, FT 생성물의 품질을 개선시키는 데 중요하다. 노르말 C_{20}^{+} 탄화수소의 저분자량 C_4 - C_{19} 탄화수소로의 전환은 또한, FT 합성 스테이지 단독의 작업과 비교하여, 이들 탄화수소의 전체 수율을 개선시킨다. 바람직하게는, 피니싱 스테이지에서(예를 들어, 이러한 스테이지의 피니싱 반응기에서), 적어도 약 75%(예를 들어, 약 75% 내지 약 100%), 적어도 약 85%(예를 들어, 약 85% 내지 약 98%), 또는 적어도 약 90%(예를 들어, 약 90% 내지 약 97%)의, FT 생성물 중의 노르말 C_{20}^{+} 탄화수소가 C_4 - C_{19} 탄화수소로 전환된다. 즉, 피니싱 스테이지에서 노르말 C_{20}^{+} 탄화수소의 전환으로부터의 C_4 - C_{19} 탄화수소의 수율은 이들 범위 내에 있다. 바람직하게는, 피니싱 생성물(또는 피니싱 반응기의 수소가성질화/수소화분해 생성물)은 약 2 wt-% 미만, 또는 심지어 약 1 wt-% 미만의 실온에서 고체인 탄화수소(예를 들어, 노르말 C_{20}^{+} 탄화수소)를 포함한다. 대표적인 구현예에서, 노르말 C_{20}^{+} 탄화수소는 피니싱 스테이지에서(예를 들어, 이러한 스테이지의 적어도 하나의 피니싱 반응기에서) (i) 약 25% 내지 약 70%, 또는 약 40% 내지 약 60%의 이소파라핀계(분지형) 탄화수소, (ii) 약 10% 내지 약 35% 또는 약 15% 내지 약 25%의 방향족 탄화수소, (iii) 약 50% 내지 약 95% 또는 약 70% 내지 약 90%의 가솔린 비등-범위 탄화수소, (iv) 약 5% 내지 약 45% 또는 약 10% 내지 약 30%의 디젤 비등-범위 탄화수소, 및/또는 (v) 약 1% 미만 또는 약 0.5% 미만의 VGO 비등-범위 탄화수소의 수율로 (예를 들어, 완전한 또는 실질적으로 완전한 전환에서 및/또는 상기 주어진 전환 범위 내에서) 전환되며, 이들 수율은 피니싱 생성물에서 이들 성분으로 전환되는, 피니싱 반응기에 제공되는 피니싱 공급물에서 노르말 C_{20}^{+} 탄화수소 중의 전체 탄소의 백분율로 지칭된다. 유리하게는, 이소파라핀계 탄화수소는 이러한 분획의 유동점 및 흐림점들 모두를 감소시킴으로써 디젤 비등-범위 탄화수소의 품질을 개선시킨다. 이소파라핀계 탄화수소 및 방향족 탄화수소 둘 모두는 이러한 분획의 옥탄가(예를 들어, 리서치법 옥탄가 및/또는 모터법 옥탄가)를 증가시킴으로써 가솔린 비등-범위 탄화수소의 품질을 개선시킨다. 대표적인 구현예에서, 피니싱 스테이지에서 노르말 C_{20}^{+} 탄화수소의 전환으로부터 수득된 가솔린 비등-범위 탄화수소는 적어도 약 75(예를 들어, 약 75 내지 약 85)의 리서치법 옥탄가를 갖는다.

[0095] 상기에 기술된 바와 같이, 피니싱 스테이지에서(예를 들어, 이러한 스테이지의 적어도 하나의 피니싱 반응기에서) 노르말 C_{20}^{+} 탄화수소의 전환 수준은 100% 미만일 수 있고, 이에 따라, 피니싱 공급물에서 이들 노르말 C_{20}^{+} 탄화수소의 일부가 전환되지 않은 채로 남아있게 된다. C_4 - C_{19} 탄화수소 및/또는 분지형 C_{20}^{+} 탄화수소로의 완전한 전환과 같은, 노르말 C_{20}^{+} 탄화수소의 완전한 전환을 달성하기 위해, 피니싱 반응 조건은 온도 증가, 압력 증가, 및/또는 WHSV 감소 등에 의해 더욱 가속해질 수 있다. 그러나, 노르말 C_{20}^{+} 탄화수소의 완전한 전환은, 바람

직한 구현예에 따라 고체상 탄화수소가 존재하지 않고 이에 따라 액체 연료로서 용이하게 수송 가능한 피니싱 생성물을 제공한다는 의미에서, FT 생성물 및/또는 피니싱 공급물의 완전한 "탈왁스화"를 달성하기 위한 요건이 아닌 것으로 이해되어야 한다. 그럼에도 불구하고, 노르말 C_{20}^{+} 탄화수소의 불완전한 전환(예를 들어, 상기에 기술된 특정 범위 내의 전환 수준을 달성하는 것)은 피니싱 생성물을 제공할 수 있으며, 여기서 노르말 C_{20}^{+} 탄화수소의 전환으로부터 얻어진 충분한 생성물, 즉 (i) 실온(20°C) 미만의 융점을 갖는 충분한 비-노르말 C_{20}^{+} 탄화수소(예를 들어, 분지형 C_{20}^{+} 탄화수소) 및/또는 (ii) 충분한 C_4 - C_{19} 탄화수소는, 임의의 전환되지 않은 노르말 C_{20}^{+} 탄화수소가 실온에서 (i) 및 (ii)를 포함하는 피니싱 생성물에 용해되는 경우, 피니싱 생성물에 존재한다.

[0096]

이에 따라, 본 발명의 구현예는 피니싱 스테이지의 부재 하에서 FT 합성 스테이지에 비해(즉, 베이스라인 FT 합성 스테이지 또는 FT 합성 반응에 비해), 요망되는 생성물에 대한 전체 선택도 및 이의 수율을 개선시키고/시키거나, 요망되지 않는 생성물(특히, 왁스)에 대한 전체 선택도 및 이의 수율을 감소시키기 위한, FT 합성 스테이지 이후, 피니싱 스테이지의 용도에 관한 것이다. 예를 들어, 피니싱 스테이지는 FT 합성 반응에 의해 생산된 일부 또는 모든 왁스(예를 들어, 상기에 기술된 바와 같은 노르말 C_{20}^{+} 탄화수소의 전환 수준에서)를 유익하게 전환시킬 수 있고, 이에 의해, 베이스라인 FT 합성 스테이지에 비해, FT 합성 스테이지와 피니싱 스테이지의 조합에서 왁스에 대한 선택도(및/또는 이의 수율)를 감소시킬 수 있다. 대표적인 구현예에서, 왁스에 대한 선택도(및/또는 이의 수율)는 베이스라인 FT 합성 스테이지에서의 약 10% 내지 약 50%, 예를 들어 약 20% 내지 약 45%의 값으로부터, FT 합성 스테이지와 피니싱 스테이지의 조합에서의 약 0% 내지 약 10%, 예를 들어, 약 0.5% 내지 약 5% 값으로 감소된다. 바람직하게는, 왁스에 대한 이러한 선택도(및/또는 이의 수율)는 약 0.5% 미만으로 감소된다. 상기에 기술된 바와 같이, 피니싱 생성물 중의 소량의 왁스는, 임의의 전환되지 않은 노르말 C_{20}^{+} 탄화수소, 및/또는 일반적으로 실온보다 높은 온도에서 용융되는 임의의 탄화수소가 피니싱 생성물 중에 이들의 용해도 미만인 양(즉, 이들이 피니싱 생성물 중에 완전히 용해될 수 있도록 하는 양)으로 존재하는 경우, 허용 가능할 수 있다. 다른 대표적인 구현예에서, C_4 - C_{19} 액체 탄화수소에 대한 선택도(및/또는 이의 수율)는 베이스라인 FT 합성 스테이지에서의 약 15% 내지 약 45%, 예를 들어 약 20% 내지 약 35%의 값으로부터, FT 합성 스테이지와 피니싱 스테이지의 조합에서의 약 40% 내지 약 75%, 예를 들어, 약 50% 내지 약 70% 값으로 증가한다. 베이스라인 FT 합성 스테이지, 및 FT 합성 스테이지와 피니싱 스테이지의 조합과 관련하여, 왁스 또는 C_4 - C_{19} 탄화수소에 대한 선택도는 FT에 의해 전환된 CO 중의 탄소의 백분율을 기초로 하며, 이 탄소는 각각 왁스 또는 C_4 - C_{19} 액체 탄화수소가 된다. 베이스라인 FT 합성 스테이지, 및 FT 합성 스테이지와 피니싱 스테이지의 조합과 관련하여, 왁스 또는 C_4 - C_{19} 탄화수소의 수율은 FT 합성 스테이지에 도입된 CO(예를 들어, 전환되는 전환되지 않은 CO)에, FT 공급물과 함께 도입된 CO)에서 탄소의 백분율을 기초로 하며, 이는 각각 왁스 또는 C_4 - C_{19} 액체 탄화수소가 된다. 피니싱 스테이지(예를 들어, 피니싱 반응기)를 도입한 결과로서 이러한 (i) 왁스에 대한 선택도(및/또는 이의 수율)의 감소 및/또는 (ii) C_4 - C_{19} 액체 탄화수소에 대한 선택도(및/또는 이의 수율)의 증가는 베이스라인 FT 합성 스테이지에서 수득된 CO 전환과, FT 합성 스테이지와 피니싱 스테이지의 조합에서 수득된 CO 전환 간의 상당한 차이 없이 달성될 수 있다. 예를 들어, 베이스라인 FT 합성 스테이지, 및 FT 합성 스테이지와 피니싱 스테이지의 조합 둘 모두에서 수득된 CO 전환 값은 FT 합성 스테이지의 성능 기준에 대해 상기에 기술된 바와 같은 범위 내에 있을 수 있다. 즉, 피니싱 스테이지는 통상적으로, 베이스라인 FT 합성 스테이지, 및 FT 합성 스테이지와 피니싱 스테이지의 조합 둘 모두에서 달성된 CO 전환이 동일하거나 실질적으로 동일할 수 있도록, FT 합성 스테이지 단독에서 수득된 CO 전환에 상당히 영향을 미치지 않는다.

[0097]

상기에 기술된 바와 같은 피니싱 스테이지에서의 전환 수준은 피니싱 스테이지(예를 들어, 이러한 스테이지의 피니싱 반응기)를 통한 단일 통과로 달성되는 "통과 당" 전환을 기초로 하거나, 그 밖에 FT 합성 스테이지에 관해 상기에 더욱 상세히 기술된 바와 같이, 피니싱 생성물의 재순환 부분을 피니싱 스테이지(예를 들어, 이러한 스테이지의 피니싱 반응기)로 되돌아가게 함으로써 달성되는 전체 전환을 기초로 할 수 있다. 노르말 C_{20}^{+} 탄화수소의 요망되는 전환은 상술된 피니싱 반응 조건(예를 들어, 피니싱 반응 온도 및/또는 압력)을 조정하고/하거나 상기에서 규정된 바와 같이 중량시공간속도(WHSV)를 조정함으로써 달성될 수 있다. 피니싱 반응 조건은 일반적으로 약 0.05 hr^{-1} 내지 약 35 hr^{-1} , 통상적으로 약 0.1 hr^{-1} 내지 약 20 hr^{-1} , 및 종종 약 0.5 hr^{-1} 내지 약 10

hr^{-1} 의 중량시공간속도(WHSV)를 포함할 수 있다. 피니싱 반응 조건은 피니싱 반응기를 나오는 피니싱 생성물의 재순환 부분을 피니싱 공급물과 조합하기 위해 피니싱 공급물로 되돌아가게 하거나, 그 밖에 피니싱 반응기로 재차 되돌아가게 하는 것을 선택적으로 포함할 수 있다. 재순환 작업은 재순환으로 인해 높은 전체 전환을 달성 하면서, 피니싱 반응기를 통한 비교적 낮은 "통과 당" 전환로 작동할 수 있게 한다. 그러나, 바람직하게는, 피니싱 반응 조건은 피니싱 생성물 재순환을 거의 포함하지 않거나 심지어 전혀 포함하지 않는다. 예를 들어, 피니싱 반응 조건은 FT 합성 스테이지와 관련하여 상기에 기술된 것의 재순환된 피니싱 생성물 대 피니싱 공급물의 중량비(즉, "재순환 비율")를 포함할 수 있으며, 이러한 재순환된 피니싱 생성물 및 피니싱 공급물은 함께 FT 반응기에 조합된 공급물을 제공한다. 바람직하게는, 재순환 비율은 0일 수 있으며, 이는 통과 당 전환이 전체 전환과 동일하도록, 피니싱 생성물 재순환이 이용되지 않음을 의미한다. 유리하게는, 피니싱 생성물 사이클의 부재 하에서, 광열비가 절약되며, 통합된 공정의 전체 설계가 단순화된다.

[0098] 이에 따라, 본 발명의 구현예는 상기에 기술된 바와 같은 FT 생성물의 전부 또는 일부를 포함할 수 있는, 상기에 기술된 바와 같은 피니싱 공급물과 같은, C_4^+ 탄화수소를 포함하는 공급물에서 C_{20}^+ 탄화수소(예를 들어, 노르말 C_{20}^+ 탄화수소)를 전환시키는 공정에 관한 것이다. C_4^+ 탄화수소를 포함하는 공급물은 예를 들어, 전체 탄화수소의 중량을 기준으로 또는 공급물의 중량을 기준으로, 적어도 약 5 wt-%(예를 들어, 약 5 wt-% 내지 약 30 wt-%), 또는 적어도 약 10 wt-%(예를 들어, 약 10 wt-% 내지 약 25 wt-%) 양의 C_{20}^+ 탄화수소를 포함할 수 있다. 공급물은 수소(예를 들어, 피니싱 공급물과 관련하여 상기에 기술된 바와 같은 양), CO , 및/또는 CO_2 를 추가로 포함할 수 있다. 본 공정은 전환 수준에서 그리고 저탄소수 탄화수소에 대한 수율 및 선택도, 및 탄화수소 분획뿐만 아니라 본원에 기술된 바와 같은 다른 성능 기준으로 C_{20}^+ 탄화수소의 전환을 달성하기 위해, 제올라이트 본 자체 담지체(예를 들어, ZSM-5) 상에 예를 들어 주기율표의 12족 내지 14족으로부터 선택된 활성 금속(예를 들어, 갈륨)을 포함하는 상기에 기술된 바와 같은 피니싱 또는 탈락스화 촉매와 공급물을 접촉시키는 것을 포함한다.

[0099] 전체적인 성능 기준, 장점, 및 모범적인 구현예

[0100] 상기에 기술된 바와 같은 통합된 공정, 및 특히 (i) 상기에 기술된 바와 같은 건식 개질 또는 CO_2 -스팀 개질 공정의 조합을 조합하는 활용은 (ii) 피셔-트롭쉬 합성, 및 (iii) 선택적 피니싱(탈락스화)과 조합되어 "통합된 CSR-FT 공정"으로서 지칭되고, 천연 가스 중의 메탄과 같은 탄화수소를 하나 이상의 액체 연료로 직접 전환하기 위해 이용될 수 있다. 이러한 액체 연료(들)는 저탄소수 탄화수소, 예를 들어, C_1 - C_3 탄화수소와 함께, 상기에 기술된 바와 같은 피니싱 스테이지(예를 들어, 이러한 스테이지의 반응기)에서 배출되는 피니싱 생성물로 제공될 수 있다. 전환되지 않은 잔류 가스(예를 들어, H_2 , CO , 및/또는 CO_2)와 함께, 이들 저탄소수 탄화수소는 증기-액체 평형상태 분리 스테이지를 제공하는 플래시 분리 용기를 이용하여 액체 연료(들)(예를 들어, C_4 - C_{19} 탄화수소 및 선택적으로 분지형 C_{20}^+ 탄화수소를 포함함)로부터 분리될 수 있다. 대안적으로, 다수의 증기-액체 평형상태 분리 스테이지는, 이러한 저탄소수 탄화수소를 분리하고 또한 액체 연료를 분리하기 위해, 예를 들어, 주로, 실질적으로 모든, 또는 모든 디젤 비등-범위 탄화수소를 포함하는 분획으로부터 주로, 실질적으로 모든, 또는 모든 가솔린 비등-범위 탄화수소를 포함하는 분획을 분리시킴으로써, 증류를 이용한 분리의 경우에서와 같이 이용될 수 있다. 또 다른 구현예에서, 플래시 분리 용기는 피니싱 생성물로부터 저탄소수 탄화수소 및 잔류 가스의 초기 분리를 수행한 후에, 증류를 이용하여 피니싱 생성물 중의 액체 연료의 분리를 수행하기 위해 이용될 수 있다.

[0101] 본원에 기술된 통합된 CSR-FT 공정에서 여러 장점들이 발생하며, 그 장점들에는 상기에 기술된 바와 같이, 높은 통과 당 전환의 FT 합성 스테이지의 작업과 관련된 것이 포함된다. 이들 장점은 재순환 없이, FT 생성물 중의 탄화수소의 분포를 더 높은 수의 탄소 원자를 가지고 액체 연료에 존재하는 탄화수소 쪽으로 이동시키는, FT 합성 스테이지를 작동시키기 위한 옵션을 포함하며, 이에 의해 덜 요망되는 C_1 - C_3 탄화수소의 수율을 감소시킨다. 대표적인 구현예에서, 통합된 CSR-FT 공정은 상기에 기술된 바와 같이 본 공정에 공급된 가스상 혼합물 및/또는 탄화수소-함유 공급원료에 존재하는 탄화수소(예를 들어, 메탄)를 전환시킬 수 있으며, 그 결과 본 공정에서 전환된 탄화수소에 초기에 존재한 탄소의 적어도 약 70%(예를 들어, 약 70% 내지 약 95%), 또는 적어도 약 85%(예를 들어, 약 85% 내지 약 95%)가 피니싱 생성물 중의 C_4 - C_{19} 액체 탄화수소 중에 존재한다. 즉, 이들 탄화수소

(예를 들어, 나프타 비등-범위 탄화수소 및 디젤 비등-범위 탄화수소)를 포함하는 액체 연료(들)에 대한 통합된 CSR-FT 공정 전체의 선택도는 이들 범위 내에 존재할 수 있다. 또한, 초기에 본 공정에서 전환된 탄화수소에 존재하는 탄소의 최대 약 25%(예를 들어, 약 5% 내지 약 25%), 또는 최대 약 15%(예를 들어, 약 10% 내지 약 15%)의 탄소가 피니싱 생성물의 C₁-C₃ 탄화수소 중에 존재할 수 있다. 즉, 이들 저탄소수 탄화수소에 대한 통합된 CSR-FT 공정 전체의 선택도는 이들 범위 내에 존재할 수 있다. 또한, 이들 저탄소수 탄화수소가 피니싱 생성물의 증기 분획으로서 분리될 수 있는 경우, 이러한 증기 분획은 이의 연소 발열량(연료값)으로 인해, 통합된 CSR-FT 공정 내의 다른 곳에, 특히, 개질 스테이지의 개질 반응기의 노(furnace) 또는 핫박스(hotbox)에 열 에너지를 제공하기 위해 연소될 수 있다. 이는 특히, 증기 분획이 통상적으로 C₁-C₃ 탄화수소뿐만 아니라 마찬가지로 연소 가능한 잔류 H₂ 및/또는 CO를 포함한다는 사실을 고려하여, 개질 스테이지의 흡열성 건식 개질 및/또는 CO₂-스팀 개질 반응을 지속시키기 위해 요구되는 열의 적어도 일부분, 및 가능하게는 모두의 발생을 가능하게 할 것이다.

[0102] 또한, 선택적인 피니싱 스테이지의 이용은 모든 또는 실질적으로 모든 왁스(예를 들어, 노르말 C₂₀⁺ 탄화수소를 포함함)를, 더 적은 탄소수(예를 들어, C₄-C₁₉ 탄화수소 범위 내)를 가지고 액체 연료로서 유용한 탄화수소로 효과적으로 전환시킬 수 있다. 선택적인 피니싱 스테이지는 또한, 왁스의 일부를 실온보다 낮은 융점을 갖는 이소파라핀계 C₂₀⁺ 탄화수소로 전환시킬 수 있다. 실온보다 높은 융점을 갖는 임의의 탄화수소가 피니싱 생성물에 존재할 경우, 이러한 탄화수소의 양은 이러한 생성물에서 완전히 가용성이도록 충분히 작을 수 있으므로, 파이프라인을 통한 수송에 적합한 피니싱 생성물의 액체 분획을 유익하게 제공할 수 있다. 또한, 피니싱 스테이지는 FT 생성물 및/또는 피니싱 공급물에 존재하는 다른 탄화수소(예를 들어, C₄-C₁₉ 탄화수소)를 이성질화할 수 있고, 이에 의해 FT 생성물 및/또는 피니싱 공급물에서의 각 값에 비해, 피니싱 생성물에 존재하는 가솔린 비등-범위 탄화수소의 옥탄가를 증가시키고/시키거나 디젤 비등-범위 탄화수소의 유동점 및/또는 흐름점을 감소시킬 수 있다.

[0103] 도 3은 대표적인 통합된 CSR-FT 공정(100)의 순서도를 도시한 것이며, 여기서 상기에 기술되고 도 1a 또는 도 1b에 도시된 바와 같은 건식 개질 또는 CO₂-스팀 개질 공정(10)은 상기에 기술된 바와 같은 액체 탄화수소를 생산하기 위해, FT 반응기(20) 및 피니싱 반응기(30)를 이용하는 다운스트림 가공 단계와 통합된다. 통합된 CSR-FT 공정(100)에 따르면, 가스상 혼합물(4)은 상술된 바와 같이, 시스템 유입부(system input)(15)로부터 가스상 혼합물의 공급원 또는 이러한 가스상 혼합물의 하나 이상의 성분의 공급원(예를 들어, 천연 가스와 같은 탄화수소-함유 공급원료, 예를 들어, 천연 가스)까지와 같은 연결에 의해 제공될 수 있다. 시스템 유입부(15)로부터, 가스상 혼합물(4)은 개질 반응기(5)로 유도될 수 있으며, 이는 상기에 기술된 바와 같은 개질 조건 하에서 작동할 수 있고, 상기에 기술된 바와 같은 촉매와 같은 개질 촉매(6)를 선택적으로 포함할 수 있다. 개질 반응기(5)로부터 수용된 합성 가스 생성물(7)은 합성 가스 생성물 냉각기(17)로 유도되고, 예를 들어, 상기에 기술된 바와 같은 대표적인 개질 조건의 온도로부터 상기에 기술된 바와 같은 대표적인 다운스트림 FT 반응 조건의 온도까지 냉각될 수 있다. 냉각된 합성 가스 생성물(19)은 합성 가스 생성물 냉각기(17)로부터 수용될 수 있고, 냉각된 합성 가스 생성물(19)로부터 응결수(22)를 제거하기 위해, 선택적 응결기(21)로 유도될 수 있다. 이러한 경우에 응결수(22)는 시스템수(system water)(또는 수성 생성물) 산출물로서 제공될 수 있다.

[0104] 통합된 CSR-FT 공정(100)에 선택적 응결기(21)가 포함되든지 이로부터 배제되든지 간에, 냉각된 합성 가스 생성물(19)은 냉각된 합성 가스 생성물(19)의 압력을 상기에 기술된 바와 같은 대표적인 FT 반응 조건의 압력으로 증가시키기 위해 압축기(23)로 유도될 수 있다. FT 공급물(27)은 압축기(23)로부터 수용되고, FT 반응기(20)로 유도될 수 있으며, 이는 상기에 기술된 바와 같은 FT 반응 조건 하에서 작동할 수 있고, 선택적으로, 상기에 기술된 바와 같은 FT 촉매를 포함할 수 있다. 이에 따라, 합성 가스 생성물(7)의 전부 또는 일부는 FT 공급물(27)의 전부 또는 일부를 형성하기 위해 FT 반응기(20)로 유도될 수 있다(예를 들어, 물을 응결시킨 후 수득된 합성 가스 생성물(7)의 일부는 FT 공급물(27)의 전부 또는 실질적으로 전부를 형성할 수 있다). FT 생성물(29)은 FT 반응기(20)로부터 수용될 수 있고, 선택적 FT 생성물 가열기(31)로 유도될 수 있다. 선택적 FT 생성물 가열기(31)는 상기에 기술된 바와 같은 대표적인 피니싱 반응 조건의 온도까지 FT 생성물(29)을 가열시키기 위해 이용될 수 있다. 대안적으로, FT 반응기(20) 및 다운스트림 피니싱 반응기(30) 둘 모두는, 통합된 CSR-FT 공정(100)으로부터 선택적 FT 생성물 가열기(31)가 배제될 수 있도록, 동일하거나 실질적으로 동일한 온도에서 작동될 수 있다. FT 생성물(29)의 전부 또는 일부는 피니싱 공급물(32)의 전부 또는 일부를 형성하기 위해 피니싱 반응기(30)로 유도될 수 있다(예를 들어, 모든 FT 생성물(29)은 피니싱 공급물(32)의 전부 또는 실질적으로 전부를 형성할 수 있다). 피니싱 반응기(30)는 상기 기술된 바와 같은 피니싱 반응 조건 하에서 작동할 수 있고,

선택적으로, 상기에 기술된 바와 같은 피니싱 촉매를 포함할 수 있다. 피니싱 생성물(33)은 피니싱 반응기(30)로부터 수용될 수 있고, 증기 분획(37) 및 액체 분획(39)과 같은 피니싱 생성물(33)의 분리된 분획을 각각 시스템 증기 산출물(40) 및 시스템 액체 산출물(45)에 제공하는 피니싱 생성물 분리기(50)로 유도될 수 있다.

[0105]

대안적인 구현예에 따르면, 피니싱 생성물 분리기(50)로부터 수용된 증기 분획(37)은 통합된 CSR-FT 공정(100) 내에서 유지될 수 있고, 상기에 기술된 바와 같은 대표적인 개질 조건의 온도에서 개질 촉매(6)를 유지시키기 위해 연료의 공급원으로서, 개질 반응기(5)의 노 또는 핫박스로부터 유도될 수 있다. 이러한 구현예에서, 연도 가스 유출물(미도시됨)은 증기 분획(37) 대신에, 시스템 증기 산출물로서 제공될 수 있다. 다른 대안적인 구현예에 따르면, 증기 분획(37)(대안적으로, 상기에 기술된 바와 같은 개질 반응기(5)를 가열시키기 위한 연료 공급원으로서 사용될 수 있음)에 추가하여, 분리기(50)는 단일 스테이지(증기/액체) 플래시 분리기와는 상반되게, 예를 들어 이들 분획을 분해하기 위해 증류 컬럼으로서 작동하는 분리기(50)의 경우에, 시스템 액체 산출물로서 가솔린 비등-범위 탄화수소 함유 분획(41) 및 디젤 비등-범위 탄화수소 함유 분획(43)과 같은, 피니싱 생성물의 더욱 한정된 액체 분획을 제공할 수 있다. 이러한 경우에, 액체 분획(39)은 보다 구체적으로, VGO 비등-범위 함유 탄화수소 분획과 같은, 고탄소수 탄화수소 함유 분획일 수 있다. 추가 구현예에 따르면, 분리기(50)는 분리기(50)와 관련하여 상기에 기술된 바와 같은 더욱 한정된 액체 분획(41, 43)을 제공하기 위해, 피니싱 생성물(33)의 액체 분획(39)의 전부 또는 실질적으로 전부를 제2 분리기(55)에 제공할 수 있다. 이러한 경우에, 도 3에 도시된 바와 같이, 제2 분리기(55)는 통합된 CSR-FT 공정(100)의 외부에 존재할 수 있거나(예를 들어, 액체 분획을 분해하기 위해 원격 장소에서 이용될 수 있음), 그 밖에 이러한 공정 내에 포함될 수 있다.

[0106]

이에 따라, 본 발명의 양태는, 통합된 CSR-FT 공정에 추가하여, 또한 도 3에 도시된 바와 같은 통합된 CSR-FT 공정(100)을 포함하는, 이러한 공정을 수행하기 위한 시스템 또는 장치에 관한 것이다. 이에 따라, 본 발명의 특정 구현예는 메탄 및/또는 다른 경질 탄화수소로부터 액체 연료로서 유용한 C_4^+ 탄화수소를 생산하기 위한 시스템 또는 장치에 관한 것이다. 본 시스템 또는 장치는 하기 중 하나 이상을 포함할 수 있다: (i) 시스템 유입부(15)를 통해 가스상 혼합물(4)의 공급원, 예를 들어 메탄 및 CO_2 를 포함하는 천연 가스의 공급원에 연결되도록 구성된 개질 반응기(5). 개질 반응기(5)는 상기에 기술된 바와 같은 개질 촉매(4)를 수용할 수 있고/있거나 가스상 혼합물(4)로부터, 예를 들어 상기에 기술된 바와 같은 개질 조건 하에서, H_2 및 CO를 포함하는 합성 가스 생성물(7)을 생산하거나 제공하기 위해 추가로 구성될 수 있다; (ii) 개질 반응기(5)로부터 합성 가스 생성물(7)을 수용하도록(및/또는 냉각시키도록) 구성된 합성 가스 생성물 냉각기(17). 합성 가스 생성물 냉각기(17)는 개질 반응기(5)에 연결될 수 있거나, 혹은 개질 반응기(5)의 유출구에 연결되도록 구성된 유입구를 가질 수 있다; (iii) 합성 가스 생성물 냉각기(17)로부터 냉각된 합성 가스 생성물(19)을 수용하도록(및/또는 압축시키도록) 구성된 압축기(23). 압축기(23)는 합성 가스 생성물 냉각기(17)에 연결될 수 있거나, 혹은 합성 가스 생성물 냉각기(17)의 유출구에 연결되도록 구성된 유입구를 가질 수 있다; (iv) 압축기(23)로부터 FT 공급물(27)(예를 들어, 압축된 산출물로서)을 수용하도록 구성된 FT 반응기(20). FT 반응기(20)는 상기에 기술된 바와 같은 FT 촉매를 수용할 수 있고/있거나 예를 들어, 상기에 기술된 바와 같은 FT 반응 조건 하에서, 합성 가스 생성물(7) 중의 H_2 및 CO의 전환에 의해, FT 공급물(27)로부터 C_4^+ 탄화수소를 포함하는, 탄화수소를 포함하는 FT 생성물(29)을 생산하거나 제공하기 위해 추가로 구성될 수 있다. FT 반응기(20)는 압축기(23)에 연결될 수 있거나, 혹은 압축기(23)의 유출구에 연결되도록 구성된 유입구를 가질 수 있다; (v) 선택적 FT 생성물 가열기(31)로부터 가열된 산출물로서, 혹은 직접적으로 FT 생성물(29)로서 피니싱 공급물(32)을 수용하도록 구성된 피니싱 반응기(30). 피니싱 반응기(30)는 상기에 기술된 바와 같은 피니싱 촉매를 수용할 수 있으며, 예를 들어 상기에 기술된 바와 같은 피니싱 반응 조건 하에서, FT 생성물(29) 중의 노르말 C_{20}^+ 탄화수소의 전환에 의해, 노르말 및 분지형 C_4 - C_{19} 탄화수소를 포함하는 피니싱 생성물(33)을 생산하거나 제공하기 위해 추가로 구성될 수 있다. 피니싱 반응기(30)는 FT 반응기(20) 또는 선택적 FT 생성물 가열기(31)에 연결될 수 있거나, 피니싱 반응기(30)는 FT 반응기(20) 또는 선택적 FT 생성물 가열기(31)의 유출구에 대한 연결을 위해 구성된 유입구를 가질 수 있다; 및 (vi) 피니싱 반응기(30)로부터 피니싱 생성물(33)을 수용하도록 구성되고, 시스템 증기 산출물(40) 및 시스템 액체 산출물(45)을 통해, 피니싱 생성물(33)의 증기 분획(37)과 액체 분획(39) 각각을 제공하거나 분리하도록 추가로 구성된 피니싱 생성물 분리기(50). 피니싱 생성물 분리기(50)는 피니싱 반응기(33)에 연결될 수 있거나, 피니싱 반응기(33)의 유출구에 연결되도록 구성된 유입구를 가질 수 있다. 혹은 분리기(50)는 상기에 기술된 바와 같은 피니싱 생성물(33)의 더욱 한정된 액체 분획(41, 43)을 시스템 액체 산출물로서 제공하도록 구성될 수 있다. 분리기(50)는 상기에 기술된 바와 같이, 더욱 한정된 액체 분획(41, 43)을 제공하기 위해

제2 분리기(55)에 대안적으로 연결될 수 있거나, 이에 연결되도록 구성될 수 있다.

[0107] 통합된 CSR-FT 공정(100), 또는 관련된 시스템 또는 장치는 냉각된 합성 가스 생성물(19)로부터 액상의 물을 응결시키도록 구성된 응결기(21)를 선택적으로 추가로 포함할 수 있다. 이러한 경우에, 압축기(23)는 응결기(21)로부터 냉각된 합성 가스 생성물(19)을 수용하고, 이후에 응결수(22)를 제거하도록 구성되며, 이는 시스템수(또는 수성 생성물) 산출물로서 제공될 수 있다. 압축기(23)는 응결기(21)에 연결될 수 있거나, 혹은 응결기(21)의 유출구에 연결되도록 구성된 유입구를 가질 수 있다.

[0108] 상기 설명을 고려하여, 통합된 CSR-FT 공정뿐만 아니라 관련된 시스템 및 장치는 메탄과 같은 탄화수소-함유 가스를 액체 연료로 전환시키는 고도의 경제적 방식을 제공할 수 있다는 것이 이해될 수 있다. 각 공정 단계, 또는 각 시스템 요소는 다음 단계 또는 요소와 완벽하게 통합될 수 있다. 이러한 통합은 유리하게는, 예를 들어, 하기 단계들 중 하나 이상의 생략에 의해, 특정 통상적인 단계 및 관련된 요소(기기) 및 비용(자본 및 작동 둘 모두)에 대한 필요성 없이 가능하다: (i) 높은 CO₂ 함량을 갖는 천연 가스의 공급원으로부터 CO₂의 제거(예를 들어, 아민 세정을 사용함), (ii) FT 반응기의 업스트림에서, 합성 가스 생성물의 H₂:CO 몰비의 조정, (iii) (예를 들어, 별개의 수소화처리 반응기에서 고체 왁스의 가공을 위해) 피니싱 반응기의 업스트림에서, FT 생성물로부터 고체 또는 응결된 액체 왁스(예를 들어, 노르말 C₂₀⁺ 탄화수소를 포함함)의 분리. 실제로, 본원에 기술된 바와 같이, CSR-FT 공정뿐만 아니라 관련된 시스템 및 장치는 또한 응결수(22)(또는 수성 생성물)를 제거할 가능성과 함께, 가스상 혼합물(4)의 첨가 및 피니싱 생성물(33)의 분획의 제거를 제외하고, 개질, FT 합성 및 피니싱의 스테이지 도중에 어떠한 재료도 첨가되고/되거나 제거되지 않도록 유리하게 작동할 수 있다. 이러한 방식으로, 통합된 CSR-FT 공정, 및 관련된 시스템 및 장치는 간소화 및 단순화될 수 있고, 액체 연료 생산과 관련하여 경제적으로 바람직한 이의 작동 및 구현을 가능하게 한다.

[0109] 또한, 이러한 단순성은 이러한 통합된 CSR-FT 공정 및 관련된 시스템 및 장치를 소규모로 작동 가능하게 하며, 일부 구현예에서는 심지어 예를 들어, 트럭, 배, 기차, 또는 비행기에 의해 수송 가능할 수 있게 한다. 예를 들어, 상기에 기술된 바와 같은, 통합된 CSR-FT 공정(100), 또는 관련된 시스템 또는 장치는 천연 가스의 공급원, 다른 적합한 탄화수소-함유 공급원료의 공급원, 및/또는 심지어 CO₂-함유 산업 폐가스의 공급원으로 용이하게 수송되도록 스킵드 상에 마운팅될 수 있다(스킵드-마운팅될 수 있다). 예를 들어, 통합된 CSR-FT 공정(100)은 유리하게는, 플레어 천연 가스를 액체 연료로 전환시키고 개정 현장에서 온실 가스(GHG) 배출을 감소시키기 위해 이용될 수 있다. 수송 가능한 이러한 공정의 경우에, 단일 공정, 또는 이의 관련된 시스템 또는 장치는 이러한 목적 둘 모두를 위해 이용될 수 있고/있거나, 이의 공급원이 상이한 위치에 있는 경우에도, 상기에 기술된 바와 같은 다양한 기타 상이한 가스상 혼합물 및 이들 혼합물의 성분(예를 들어, 탄화수소-함유 공급원료)과 함께 이용될 수 있다.

[0110] 바이오매스 수소화열분해와의 통합

[0111] 상기에 기술된 바와 같이, 바이오매스의 수소화열분해로부터 재생 가능한 탄화수소 연료를 생산하는 공정은 메탄 및/또는 다른 경질 탄화수소를 포함하는 가스상 혼합물을 CO₂와 조합하여 제공할 수 있다. 이에 따라, 이러한 가스상 혼합물은 상기에 기술된 바와 같이 CO₂-스팀 개질 공정, 또는 그 밖에 통합된 CSR-FT 공정에 대한 잠재적 공급물을 나타내며, 이는 (i) CO₂-스팀 개질 공정의 경우에 수소-함유 합성 가스, 또는 (ii) 통합된 CSR-FT 공정의 경우에 액체 연료로 전환될 수 있다. 구현예 (i)와 관련하여, 수소-함유 합성 가스는, 수소화열분해 공정을 지속시키기 위해 사용되는 수소의 공급원으로서 이의 H₂-풍부 부분을 수득하기 위해 선택적으로 정제 후에 사용될 수 있다. 구현예 (ii)와 관련하여, 통합된 CSR-FT 공정으로부터 생산된 액체 연료는 생물기원(재생 가능한) 액체 연료의 전체 수율을 바이오매스 수소화열분해로부터 달리 수득될 수 있는 수율에 비해 유익하게 증가시킬 수 있다. 이러한 증가는 통합된 CSR-FT 공정의 임의의 반응 스테이지를 이용하지 않은 경우의 베이스라인 수율에 대해 상대적일 수 있으며, 또한 이러한 증가는 합성 가스 생성물을 생산하기 위해 개질 스테이지를 이용하여 수득된 베이스라인 수율에 상응하지만, 상기에 기술된 바와 같이 FT 합성 스테이지를 이용하여 합성 가스 생성물 중의 H₂ 및 CO를 탄화수소로 전환하는 것은 부재한다. 일부 구현예에 따르면, 생물기원 액체 연료의 수율 증가는 적어도 약 25%(예를 들어, 약 25% 내지 약 60%), 또는 적어도 약 35%(예를 들어, 약 35% 내지 약 50%)일 수 있다.

[0112] 도 4는 수소화열분해 공정(200)이 도 1a 또는 도 1b에 도시된 바와 같은 CO₂-스팀 개질 공정(10)에 대한 공급물

로서 메탄 및 CO₂를 포함하는 가스상 혼합물(4)을 생성시키는 순서도를 도시한 것이다. 이에 따라, 이러한 구현예에 따르면, CO₂-스팀 개질 공정(10)은 바이오매스의 수소화열분해로부터 재생 가능한 탄화수소 연료를 생산하는 공정과 통합된다. 가스상 혼합물(4)은 "수소화열분해 가스상 혼합물"과 관련하여 상기에 기술된 바와 같은 농도로, 메탄 및 CO₂뿐만 아니라 다른 종을 포함할 수 있다. 가스상 혼합물(4)에 추가하여, 수소화열분해 공정(200)은 또한, 가솔린 비등-범위 탄화수소 함유 분획(41) 및 디젤 비등-범위 탄화수소 함유 분획(43)으로 분리될 수 있는 탄화수소를 포함하는 실질적으로 완전 탈산소화된 탄화수소 액체(61)(예를 들어, 약 2 wt-% 미만 또는 약 1 wt-% 미만의 전체 산소 함량을 가짐)를 생성시킨다. 수소화열분해 공정(200)은 예를 들어, 실질적으로 완전 탈산소화된 탄화수소 액체(61)로부터 상 분리에 의해 수득된 수성 액체(63)를 추가로 생성시킬 수 있다. 도시된 바와 같이, 수성 액체(63)의 전부 또는 일부는 예를 들어, CO₂-스팀 개질 공정(10)에 대한 가스상 혼합물(4)의 H₂O:CO₂ 몰비를 상기에 기술된 바와 같은 몰비로 조정하기 위해, 가스상 혼합물(4)과 선택적으로 조합될 수 있다. 수소화열분해 공정(200)은 고체 탄화물(65)을 추가로 생성시킬 수 있다. 가스상 혼합물(4), 실질적으로 완전 탈산소화된 탄화수소 액체(61), 및 수성 액체(63)를 포함하는, 수소화열분해 공정(200)의 이들 생성물은 바이오매스-함유 또는 바이오매스-유래 공급원료(67) 및 수소-함유 공급물 가스 스트림(69)을 포함하는 수소화열분해 공정(200)에 대한 공급물로부터 생성된다.

[0113] 바이오매스-함유 또는 바이오매스-유래 공급원료(67)와 관련하여, 용어 "바이오매스"는 지표면 위, 또는 토양, 바다, 강, 및/또는 호수 속에 살고 있는 유기체로부터 유래된 물질을 지칭한다. 대표적인 바이오매스는 활엽수(예를 들어, 백목(whitewood)), 침엽수, 활엽수 또는 침엽수 껍질, 리그닌, 조류, 및/또는 렘나(해조)와 같은 임의의 식물 재료 또는 식물 재료의 혼합물을 포함할 수 있다. 에너지 작물, 혹은 그 외에 농업 잔류물(예를 들어, 벌목 잔류물) 또는 다른 타입의 식물 폐기물 또는 식물-유래 폐기물은 또한 식물 재료로서 사용될 수 있다. 특정 모범적인 식물 재료는 스위치그라스(switchgrass), 미스칸투스(miscanthus), 및 조류와 같은 에너지 "용도(on-purpose)" 작물에 추가하여, 옥수수 섬유, 옥수수 대, 및 사탕수수 버가스를 포함한다. 단기 윤작 임산물(short rotation forestry product), 예를 들어 에너지 작물은 오리나무, 애시, 남부 너도밤나무, 자작나무, 유칼립투스, 포플러, 버드나무, 꾸지나무, 오스트레일리아 블랙우드, 시카모어, 및 파울로니아 엘롱게이트(paulownia elongate)의 변종을 포함한다. 적합한 바이오매스의 다른 예는 식물성 오일, 탄수화물(예를 들어, 당), 유기 폐기물 재료, 예를 들어 폐지, 건설 폐기물, 해체 폐기물, 및 바이오슬러지를 포함한다.

[0114] "바이오매스-함유" 공급원료는 모든 또는 실질적으로 모든 바이오매스를 포함할 수 있을 뿐만 아니라, 비-생물학적 재료(예를 들어, 플라스틱과 같은 석유로부터 유래된 재료, 또는 유리를 포함하는, 금속 및 금속 옥사이드와 같이 지표로부터 추출된 미네랄로부터 유래된 재료)를 함유할 수 있다. 하나 이상의 비-생물학적 재료를 포함할 수 있는 "바이오매스-함유" 공급원료의 일례는 도시 고형 폐기물(municipal solid waste; MSW)이다.

[0115] 예를 들어, 구 "바이오매스-유래 공급원료"에서 사용할 때 "바이오매스-유래"는 상기에서 규정된 바와 같은 바이오매스의 열적 및/또는 화학적 변형으로부터 얻어지거나 수득된 생성물, 또는 바이오매스-함유 공급원료(예를 들어, MSW)를 지칭한다. 이에 따라, 대표적인 바이오매스-유래 공급원료는 열분해(예를 들어, 바이오-오일), 배소(torrefaction)(예를 들어, 배소된 및 선택적으로 조밀화된 목재), 열수 탄화(예를 들어, 고온의 압축수에서 산 가수분해에 의해 사전처리되고 조밀화된 바이오매스), 및 중합(예를 들어, 식물 모노머로부터 유래된 유기 폴리머)의 생성물을 포함하지만, 이로 제한되지 않는다. (예를 들어, 공급원료로서 사용하기 위한) 바이오매스-유래 생성물의 다른 특정 예는 흑액, 순수한 리그닌, 및 리그닌 설포네이트를 포함한다. 바이오매스-유래 공급원료는 또한, 소정의 전환 단계(예를 들어, 수소화열분해)를 위해 공급원료로서 이를 사용하기 이전에 또는 이의 업스트림에서 열적 및/또는 화학적 변형으로부터 얻어지거나 수득된 사전처리된 공급원료를 포괄한다. 바이오매스-유래 생성물을 생성하는 사전처리 단계의 특정 타입은 바이오매스-함유 공급원료의 탈휘발화 및/또는 적어도 일부 수소화열분해를 수반하는 것을 포함한다. 이에 따라, 특정 사전처리된 공급원료는 또한, "바이오매스-유래" 공급원료인 반면, 예를 들어, 열적 또는 화학적 변형 없이 분류화로부터 얻어지거나 수득된 다른 사전처리된 공급원료는 "바이오매스-함유" 공급원료이지만, "바이오매스-유래" 공급원료는 아니다.

[0116] 이에 따라, 바이오매스-함유 공급원료의 전부 또는 일부 대신에, 사전처리된 공급원료와 같은, 바이오매스-유래 공급원료를 수소화열분해 공정(200)에 공급하는 것 또한 가능하며, 이러한 사전처리된 공급원료는 수소화열분해 반응기 용기의 업스트림의 사전처리 반응기(예비-반응기)에서 탈휘발화되고/되거나 일부 수소화열분해된 후, 바이오매스-함유 공급원료로부터 수득된다. 바이오매스의 이러한 예비-반응기 열적 및/또는 화학적 변형은 예를 들어, 부식성 종 함량을 감소시키고/시키거나, 수소화열분해 촉매 독 함량을 감소시키고/시키거나(예를 들어, 나트륨 감소), 수소화전환 촉매 독 함량을 감소시키기 위해 다른 보충적인 변형(supplemental transformation)

이 동반될 수 있다. 예비-반응기에서 바이오매스 또는 바이오매스-함유 공급원료의 탈휘발화 및/또는 부분적 수소화열분해는 적합한 고체층 재료, 예를 들어, 사전처리 촉매, 흡착제, 열전달 매질, 및 이들의 혼합물의 존재 하에서 수행되어, 이러한 보충적인 변형을 일으키는 데 도움을 줌으로써 사전처리된 공급원료의 품질을 향상시킬 수 있다. 적합한 고체층 재료는 이중 또는 다중 기능을 갖는 것을 포함한다. 사전처리 촉매의 경우에, 하기에 기술되는 바이오매스-함유 공급원료의 수소화가공을 위한 활성을 갖는 것이 대표적이다.

[0117] 또한, 비-생물학적 재료 함량(예를 들어, 모든 미네랄 형태를 포함하는 유리, 금속, 및 금속성 옥사이드의 함량)의 감소, 입자 크기의 평균 감소, 공기역학적 입경의 평균 감소, 입자 표면적 대 질량 비의 평균 증가, 또는 더욱 균일한 입자 크기와 같은 적어도 하나의 특징을 개선시키기 위해, 사전처리 단계, 예를 들어, 물리적 분류를 거친 후 수득된, 사전처리된 공급원료인 바이오매스-함유 공급원료를 공급하는 것이 가능하다.

[0118] 도 4에 도시된 바와 같은 CO₂-스팀 개질 공정(10)은 도 1a 또는 도 1b에 도시된 바와 같은 개질 촉매(6)를 수용하는 개질 반응기(5)를 포함할 수 있으며, 이러한 촉매는 상기에 기술된 바와 같은 조성물을 갖는다. 개질 반응기(5)는 H₂ 및 CO를 포함하는 합성 가스 생성물(7)을 생산하기 위해, 상기에 기술된 바와 같은 개질 조건 하에서 작동할 수 있다. 예를 들어, 압력-스윙 흡착(PSA) 또는 막 분리를 활용하는, 선택적인 수소 정제 모듈(75)은 합성 가스 생성물(7)의 H₂-풍부 부분(71)을 수득하기 위해 이용될 수 있으며, 이러한 생성물에 비해 더 높은 농도의 수소를 갖는다(예를 들어, 적어도 약 80 mol-%, 예를 들어 약 80 mol-% 내지 약 99 mol-%, 또는 적어도 약 85 mol-%, 예를 들어 약 85 mol-% 내지 약 98 mol-%의 수소 농도를 갖는다). 도 4에 도시된 바와 같이, H₂-풍부 부분(71)은 수소-함유 공급물 가스 스트림(69)의 적어도 일부분, 및 가능하게는 모두를 제공하기 위해, 수소화열분해 공정(200)으로 역으로 유도될 수 있다. 합성 가스 생성물의 H₂-고갈된 부분(미도시됨)은 또한, 수소 정제 모듈(75)로부터 수득될 수 있고, 가능하게는 CO₂-스팀 개질 공정(10) 또는 수소화열분해 공정(200)에 열 에너지를 제공하기 위해 연소될 수 있다. 수소 정제 모듈(75)은 CO, CO₂, 경질(C₁-C₃) 탄화수소 및/또는 H₂S 중 임의의 것을 H₂-고갈된 부분으로 우선적으로 분리하기 위해 이용될 수 있다.

[0119] 도 5는 수소화열분해 공정(200)이 도 4에서와 같이 메탄 및 CO₂를 포함하는 가스상 혼합물(4)을 생성시키는 순서도를 도시한 것이다. 그러나, 도 5의 구현예에 따르면, 가스상 혼합물(4)은 도 3에 도시된 바와 같이, 통합된 CSR-FT 공정(100)에 대한 공급물이다. 이에 따라, 통합된 CSR-FT 공정(100)은 이러한 경우에, 바이오매스의 수소화열분해로부터 재생 가능한 탄화수소 연료를 생산하는 공정과 추가로 통합된다. 수소화열분해 공정(200)으로부터 생성된 생성물은 도 4의 구현예와 관련하여 상기에 기술된 바와 같다. 이들 생성물은 (i) 가스상 혼합물(4), (ii) 가솔린 비등-범위 탄화수소 함유 분획(41) 및 디젤 비등-범위 탄화수소 함유 분획(43)으로 분리될 수 있는 탄화수소를 포함하는 실질적으로 완전 탈산소화된 탄화수소 액체(61), (iii) 수성 액체(63), 및 (iv) 고체 탄화물(65)을 포함한다. 도 4의 구현예와 관련하여 또한 상기에 기술된 바와 같이, 수성 액체(63)의 전부 또는 일부는 가스상 혼합물(4)의 H₂O:CO₂ 몰비를 조정하기 위해, 가스상 혼합물(4)과 선택적으로 조합될 수 있다. 도 5의 구현예에서 가스상 혼합물이 유도되는 통합된 CSR-FT 공정(100)은 FT 합성 스테이지, 및 선택적으로 황 피독을 일으키기 쉬운 FT 촉매의 사용을 포함하기 때문에, 일부 구현예에 따르면, 통합된 CSR-FT 공정(100)에 앞서(이의 업스트림에서) H₂S 및/또는 다른 황-함유 오염물을 제거하기 위해 가스상 혼합물(4)을 처리하는 것이 바람직할 수 있다.

[0120] 도 5의 구현예에서, 통합된 CSR-FT 공정(100)은 도 3과 관련하여 상기에 기술된 바와 같이, 피니싱 생성물(33)의 액체 분획(39)을 제공한다. 액체 분획(39)은 유리하게는 가솔린 비등-범위 탄화수소 함유 분획 및/또는 디젤 비등-범위 탄화수소 함유 분획을 포함할 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 모두는 예를 들어, 본원에 기술된 수율 증가에 따라, 수소화열분해 공정(200) 단독으로부터 수득된 수율(통합된 CSR-FT 공정(100)의 부재 하에서 수득된 베이스라인 수율)에 비해 이들 분획(41, 43)의 수율을 증가시킬 수 있다. 또한, 도 5의 구현예에 따르면, 잔류 H₂ 및/또는 CO와 같은 다른 연소 가능한 종에 추가하여, 메탄 및/또는 다른 경질 탄화수소(예를 들어, C₂-C₃ 탄화수소)를 포함하는, 피니싱 생성물(33)의 증기 분획(37)(도 3)은 연료의 공급원으로서 선택적으로 연소될 수 있다. 도 5에 도시된 바와 같이, 상기에 기술된 바와 같은 수소 생산 공정(300)은 이러한 공정에 공급된 천연 가스(77)의 스팀 메탄 개질(SMR)에 의해 정제된 수소 생성물(79)을 생성시키기 위해 이용된다. 이에 따라, 증기 분획(37)은 도 5에 도시된 바와 같이 SMR을 위한 열을 생성시키기 위해 사용될 수 있으며, 수소화열분해 공정(200)으로부터의 수성 액체(63)의 전부 또는 일부는 수소 생산 공정(300)에서 사용되는 SMR을 위한 스팀을 생성시키기 위해 사용될 수 있다. 정제된 수소 생성물(79)은 수소화열분해 공정(200)에 수소-함유 공급물

가스 스트림(69)의 전부 또는 일부를 제공하기 위해 사용될 수 있다.

[0121] 도 6은 (i) 메탄 및 CO₂를 포함하는 가스상 혼합물(4), (ii) 액체 탄화수소-함유 분획을 포함하는 실질적으로 완전 탈산소화된 탄화수소 액체(61), (iii) 수성 액체(63), 및 (iv) 고체 탄화물(65)을 제공하기 위해 바이오매스-함유 또는 바이오매스-유래 공급원료(67) 및 수소-함유 공급물 가스 스트림(69)을 전환시키는 데 사용되는, 예를 들어 도 4 및 도 5에 도시된 바와 같은 수소화열분해 공정(200)의 추가적인 세부사항을 제공한다. 도 6에 도시된 바와 같이, 수소화열분해 공정(200)은 제1 스테이지 수소화열분해 반응기(81) 및 제2 스테이지 수소화전환 반응기(83)에서 수행되는 2개의 반응 스테이지를 포함할 수 있다. 수소화열분해 반응기(81)는 안정화 수소의 존재 하에서 공급원료(67)를 탈휘발화시켜, 수소화열분해 반응기 유출물(85)을 생산하기 위해 촉매적 유동층 반응기로서 작동할 수 있다. 수소화열분해 반응기 유출물(85)로부터 고체 탄화물(65)을 제거하고 제1 스테이지 유출물 냉각기(84)에서 냉각한 후에, 부분적으로 탈산소화된 수소화열분해 생성물, 경질 탄화수소, H₂, CO, CO₂, 및 H₂O를 포함하는 수소화열분해 증기(87)는 수소화전환 반응기(83)로 유도된다. 이러한 반응기는 부분적으로 탈산소화된 수소화열분해 생성물의 추가 촉매적 수소첨가탈산소화를 위해, 고정층으로서 작동할 수 있다. 수소화전환 반응기 유출물(89)은 이후에, 제2 스테이지 유출물 냉각기(86)로 유도되며, 이는 수소화전환 반응기 유출물(89)로부터의 수성 액체(63) 및 실질적으로 완전 탈산소화된 탄화수소 액체(61)를 응결시킨다. 분리기(82)에서, 수소화열분해 공정(200)의 이들 액체 생성물(61, 63)은 유기/수성 상 분리에 의해, 더욱 조밀한 상인 수성 액체(63), 그 위에 침전되는 덜 조밀한 상인 실질적으로 완전 탈산소화된 탄화수소 액체(61)로 분리될 수 있다.

[0122] 또한 분리기(82)에서, 경질 탄화수소, H₂, CO, CO₂, 및 H₂O를 포함하는 생성물 증기 분획(88)은 증기/액체 상 분리에 의해 분리될 수 있다. 생성물 증기 분획(88)은 가스상 혼합물(4)로부터 생성물 증기 분획(88)에 비해 더 높은 농도의 수소를 갖는 재순환 수소(97)를 분리하기 위해, 예를 들어 압력-스윙 흡착(PSA) 또는 막 분리를 활용하는 수소 정제 모듈(75)로 보내질 수 있다. 이에 따라, 가스상 혼합물(4)은 생성물 증기 분획(88)에 비해 더 낮은 농도의 수소를 가질 수 있고, 일반적으로 대표적인 가스상 혼합물과 관련하여, 및/또는 특히 "수소화열분해 가스상 혼합물"과 관련하여 상기에 기술된 바와 같은 다른 조성 특징을 가질 수 있다. 수소 정제 모듈(75)은 경질(C₁-C₃) 탄화수소, CO, CO₂, H₂O, 및/또는 H₂S 중 임의의 것 또는 모두를 가스상 혼합물(4)로 우선적으로 분리하기 위해 이용될 수 있다. 재순환 수소(97)는 예를 들어, 적어도 약 80 mol-%, 예를 들어 약 80 mol-% 내지 약 99 mol-%, 또는 적어도 약 85 mol-%, 예를 들어 약 85 mol-% 내지 약 98 mol-%의 수소 농도를 가질 수 있다. 재순환 수소(97)는 수소-함유 공급물 가스 스트림(69)의 적어도 일부분, 및 가능하게는 전부를 제공하기 위해 사용될 수 있다. 선택적으로, 외부 보충 수소 또는 새로운 수소(64)는 수소-함유 공급물 가스 스트림(69)을 제공하기 위해 재순환 수소(97)와 조합될 수 있다.

[0123] 도 7은 예를 들어 도 5에 도시된 바와 같이, 수소 생산 공정(300)의 추가적인 세부사항을 제공한다. 상기에 기술된 바와 같이, 수소 생산 공정은 스팀 메탄 개질(SMR)(92), 물-가스 이동(WGS) 반응(94), 및 압력-스윙 흡착(PSA)(96)의 스테이지를 이용하여 천연 가스(77)를 정제된 수소 생성물(79)로 전환시킬 수 있다. 이러한 경우, SMR은 SMR 합성 가스(98)를 생성시키기 위해 사용될 수 있으며, 이의 수소 함량은 WGS 생성물(99)을 제공하기 위해 WGS 반응(94)으로 증가될 수 있다. PSA(96)는 이후에, 정제된 수소 생성물(79)을 회수하고 수소-고갈 PSA 테일 가스(91) 중의 비-수소 불순물(예를 들어, 실질적으로 모든 비-수소 불순물)을 거부하기 위해 사용된다. 수소-고갈 PSA 테일 가스(91)는 일반적으로 (i) 전환되지 않은 메탄(SMR(92)로부터의 메탄 "과과(breakthrough)"에 기인함), (ii) PSA(96)를 사용하여 정제된 수소 생성물(79)에서 회수되지 않은 수소, 및 (iii) CO₂뿐만 아니라 통상적으로, CO 및 H₂O를 포함한다. 수소-고갈 PSA 테일 가스(91)는 일반적으로 가스상 혼합물과 관련하여 및/또는 "수소-고갈 PSA 테일 가스"와 관련하여 상기에 기술된 바와 같은 다른 조성 특징을 가질 수 있다.

[0124] 일반적으로, 수소 생산 공정으로부터 부산물로서 수득된 수소-고갈 PSA 테일 가스(91)는 이의 연료값을 회수하기 위해 연소된다. 이러한 연소 에너지는, 수소 생산 공정(300)의 이러한 단계가 흡열적으로 그리고 고온에서 (예를 들어, 950°C(1742°F) 정도로 높거나 그보다 높은 온도에서) 작동하기 때문에, SMR(92)의 노 또는 핫박스를 위한 중요한 열 공급원으로서의 역할을 할 수 있다. 그러나, 도 7에 도시된 공정에 따르면, 수소-고갈 PSA 테일 가스(91)는, 예를 들어 도 3에 도시되고 상기에 기술된 바와 같이, 먼저 통합된 CSR-FT 공정(100)으로 유도된다. 수소-고갈 PSA 테일 가스(91)의 조성에 따라, 보충적인 탄화수소 공급원(95)(예를 들어, 천연 가스) 및/또는 보충적인 스팀 공급원(93)은 상기에 기술된 바와 같은 적합한 조성을 갖는 가스상 혼합물(4)을 제공하기 위해, 선택적으로 수소-고갈 PSA 테일 가스(91)와 조합될 수 있다. 이러한 방식으로, 수소-고갈 PSA 테일 가스

(91)로부터의 메탄 및 CO₂는 통합된 CSR-FT 공정(100)에서 전환되어, 연료로서 유용한 액체 탄화수소를 포함하는, 피니싱 생성물(33)의 액체 분획(39)을 생산할 수 있다(도 3). 이에 의해 메탄의 소비가 수소-고갈 PSA 테일 가스(91)의 연소 발열량을 감소시키지만, 생산된 액체 분획(39)의 값은 예를 들어, 저가의 천연 가스를 사용하여 대체될 수 있는 이러한 연소성 발열량의 손실보다 더 크다. 예를 들어, SMR(92)의 노 또는 핫박스에 대한 보충적인 연료 가스(미도시됨)로서의 이러한 천연 가스는, 증기 분획(37) 자체가 SMR(92)을 유지하기 위해 요구되는 열의 일부를 제공할 수 있기 때문에, 피니싱 생성물(33)의 증기 분획(37)과 조합될 수 있다(도 3).

[0125] 하기 실시예는 본 발명을 대표하는 것으로서 기술된다. 이들 실시예는 본 발명의 범위를 제한하는 것으로 해석되지 않으며, 다른 균등한 구현에는 본 개시 및 첨부된 청구범위를 고려할 때 명백할 것이다.

[0126] 실시예 1

[0127] CO₂-스팀 개질 연구

[0128] 가스상 혼합물을 세륨 옥사이드 담지체 상에 1 wt-%의 Pt 및 1 wt-%의 Rh의 조성물을 갖는 촉매 입자를 수용하는 CO₂-스팀 개질 반응기에 연속적으로 공급하는 파일럿 플랜트 규모 실험을 수행하였다. CO₂-스팀 개질을 위한 시스템의 성능을 0.7 hr⁻¹ WHSV, 760°C(1400°F), 및 124 kPa(18 psig) 내지 172 kPa(25 psig) 범위의 게이지 압력의 조건에서 시험하였다. 시험된 2가지 타입의 가스상 혼합물은, (1) H₂O 이외에 메탄, 에탄, 프로판, 및 CO₂를 함유하고 바이오매스의 수소화열분해와 수소화전환의 조합으로부터 수득된 것을 시뮬레이션하는 조성물("재생 가능한 타입"), 및 (2) 고수준의 CO₂를 갖는 통상적인 천연 가스 조성물("천연 가스 타입")이었다. 재생 가능한 타입의 조성물은 상기에 기술된 바와 같이, "수소화열분해 가스상 혼합물"이기도 한 메탄-함유 공급원료의 일례를 제공하였다. 천연가스 타입 조성물은 상기에 기술된 바와 같이, H₂O-함유 산화제로서의 스팀이 첨가된, "CO₂를 포함하는 천연 가스"이기도 한 메탄-함유 공급원료의 일례를 제공하였다. 이들 가스상 혼합물(조합된 공급물), 및 이들 공급물로부터 수득된 합성 가스 생성물을 하기 표 1에 요약하였다.

[0129] [표 1]

[0130] 상이한 가스상 혼합물의 CO₂-스팀 개질

	재생 가능한 타입	재생 가능한 타입	천연 가스 타입	천연 가스 타입
	조합된 공급물	합성 가스 생성물	조합된 공급물	합성 가스 생성물
메탄(mol-%)	11.7	0.3	21.7	.79
에탄(mol-%)	5.8	0	5.8	0
프로판(mol-%)	5.8	0	1.4	0
CO ₂ (mol-%)	23.4	10.6	29.0	8.2
물(mol-%)	53.3	12.7	42.1	8.6
H ₂ (mol-%)		51.3		51.9
CO(mol- %)		25.1		30.4
메탄 전환%		96		93
에탄 전환%		100		100
프로판 전환%		100		100
H ₂ :CO 몰비		2.05		1.71

[0131]

[0132] 이들 결과로부터, 거의 2:1인 H₂:CO 몰비를 갖고, 이에 따라 피셔-트롭쉬 반응을 통해, 또는 적어도 이러한 비율을 사전에(업스트림에서) 조정하지 않고도 후속적인 직접 가공에 적합한 합성 가스 생성물을 CO₂-스팀 개질 촉매 및 공정이 제공할 수 있다는 것을 알 수 있다. 이러한 바람직한 결과들을 760°C(1400°F) 반응 온도에서만 얻었지만, 촉매의 높은 활성을 고려하면 더 낮은 온도, 예를 들어 704°C(1300°F) 또한 가능하다. 낮은 작동 온도는 코크스를 형성하는 부반응의 속도를 감소시키는 경향이 있으며, 이는 촉매를 비활성화시킨다. 도 8은 실시예

1에서 시험된 타입의 공급물 및 개질 촉매에 대한 온도와 메탄 전환 사이의 관계를 예시한 것이며, 특히 이러한 도면은 704°C(1300°F)에서 85% 초과와 메탄 전환, 및 760°C(1400°F)에서 95% 초과와 메탄 전환을 달성하는 능력을 예시한 것이다. 도 9는 실시예 1에서 시험된 타입의 공급물 및 개질 촉매에 대한 가스상 혼합물의 H₂O:CO₂ 몰비가 704°C(1300°F) 및 760°C(1400°F) 둘 모두의 온도에서 합성 가스 생성물의 H₂:CO 몰비에 어떻게 영향을 미치는지를 예시한 것이다. 소정의 공급물, 개질 촉매, 및 작동 조건 세트에 대한 이들 파라미터 간의 관계를 확립할 가능성을 고려하면, 가스상 혼합물 조성은 표적 합성 가스 생성물 조성을 달성하기 위한 편리한 대조로서의 역할을 할 수 있다.

[0133] 실시예 2

[0134] CO₂-스팀 개질 촉매의 황 내성

[0135] 실시예 1에 기술된 바와 같은 통상적인 천연 가스 조성물이 이 실시예에 또한 기술된 CO₂-스팀 개질을 거치게 하는 추가적인 실험을 수행하였다. 그러나 이러한 경우에는, 가스상 혼합물 또는 조합된 공급물에 800 mol-ppm의 농도로 H₂S를 첨가하였다. 이러한 고수준의 황 오염에도 불구하고, 메탄 전환에서 오프셋은 개질 촉매층 온도를 760°C(1400°F)로부터 788°C(1450°F)까지 증가시킴으로써 용이하게 복원되었다는 것이 확인되었다. 또한, 개질 촉매는 놀랍게도 이러한 온도에서 400 작동 시간(온 스트림 시간(hr))에 걸쳐 장기 안정성뿐만 아니라 실시예 1과 관련하여 상기에서 기술된 바와 같은 WHSV 및 압력을 나타내었다. 상당한 황 농도에도 불구하고 달성된 이러한 안정성은 스팀 메탄 개질을 위해 사용되는 통상적인 촉매의 황 민감성을 고려하면 놀라운 것이었다.

[0136] 실시예 3

[0137] 장기간의 CO₂-스팀 개질 시험

[0138] 연장된 작동 기간에 걸쳐 CO₂-스팀 개질을 위한 시스템의 성능을 평가하기 위해, "재생 가능한 타입"으로서 실시예 1에 기술되고 표 1에 제공된 조성을 갖는 가스상 혼합물을 실시예 1에 기술된 촉매 및 조건을 이용하여 시험하였다. "재생 가능한 타입"의 공급물 또는 가스상 혼합물은 또한, 상기에 기술된 바와 같은 대표적인 "수소화 열분해 가스상 혼합물"의 일례를 제공한다. 장기 안정성 시험에서는, 수득된 합성 가스 생성물의 조성물이 이들 일정한 조건 하에서 500 시간의 작동에 걸쳐 안정함을 나타내었으며, 이는 연장된 작동 기간에 걸쳐 개질 촉매의 비활성화가 본질적으로 존재하지 않음을 입증하였다. 도 10은 고수준의 메탄의 전환과 함께, 이러한 작동 기간에 걸쳐 안정한 합성 가스 생성물 조성이 수득된다는 것을 예시한 것이다. 도 11은 수득된 합성 가스 생성물의 안정한 H₂/CO 몰비를 예시한 것이며, 이는 거의 2의 비였고, 이에 따라, 액체 탄화수소를 생산하기 위한 다운스트림 FT 합성 반응에서 사용하기에 이상적이었다.

[0139] 실시예 4

[0140] FT 합성으로부터의 왁스의 수소이성질화 및 수소화분해의 평가

[0141] FT 합성 반응은, 실온에서 고체이고 일반적으로 요망되지 않는 왁스 생성물로서 간주되는 노르말 C₂₀⁺ 탄화수소를 포함하는, 광범위한 분자량(및 탄소수)을 갖는 탄화수소를 생산한다. 왁스를 FT 생성물로부터 분리하고 저탄소수 탄화수소로 전환시킴으로써 이러한 왁스를 제거하는 수소화분해를 사용하면, 통상적으로 상당한 양의 복잡성뿐만 아니라 FT 합성 복합체에 자본 비용의 1/3이 가증된다. 고체이기 때문에, 왁스는 파이프라인을 통해 용이하게 이송되지 않고 원유와 블렌딩되지 않는다. FT 합성 반응에서 생산된 왁스가 (i) 액체 연료로서의 값을 갖는 저탄소수 탄화수소, 및/또는 (ii) 실온 미만의 융점을 갖는 이소파라핀계 탄화수소로 전환될 수 있고, 그에 따라 이의 수율에 추가될 수 있는 단순하고 통합된 가스액화(GTL) 프로세스를 개발할 목적으로, 이러한 목적을 위한 단순한 수소이성질화/수소화분해 반응의 조합을 연구하였다. 수소이성질화의 사용은 이러한 반응이 소량의 수소만을 필요로 하기 때문에, 잠재적으로 매력적인 대안으로서 간주되었다. 이에 따라, FT 합성 스테이지 직후에 수소이성질화를 수반하는 단계를 FT 생성물의 전부 또는 실질적으로 전부가 제공된 단계에 도입하는 것은(예를 들어, 왁스 분리가 없음) 이러한 스테이지에 있어서 왁스 생산의 문제에 대한 저비용의 해법으로서 제안되었다. 노르말 C₂₀⁺ 탄화수소의 수소이성질화 및 수소화분해 둘 모두를 수반하는 이러한 단계는 적어도 하나의 "피니싱 반응기"를 활용하는 "피니싱 스테이지"로서 지칭되었다.

[0142] 왁스의 수소이성질화/수소화분해에 사용하기 위한 가능한 촉매를 조사하기 위해, FT 왁스의 상업적 공급업체

(Sasol)로부터 C₂₃-C₆₀ 직쇄 파라핀을 획득하였다. 교반식 파르 봄 반응기에 200 그램의 왁스를 첨가함으로써 배치 실험을 수행하였다. 이러한 왁스의 첨가 후에, 반응기의 온도를 유동하는 수소 하에서 또는 유동하는 합성 가스(수소와 CO의 혼합물) 하에서 상승시켰다. 반응기(25 그램의 피니싱 촉매(또는 수소이성질화/수소화분해 촉매)가 로딩되었음) 절대 압력을 2.76 MPa(400 psia)로 유지하였다. ZSM-5 제올라이트 담지체 상의 1 wt-%의 갈륨의 촉매 배합물(Ga-ZSM-5 촉매)은 수소화분해와 조합된 수소이성질화를 통해 왁스를 전환시키는 데 효과적이라는 것이 확인되었다. 이들 조합된 반응은 각각 분지형 탄화수소 및 저분자량의 탄화수소의 형성을 야기하며, 이에 의해, 유동점 및 흐림점의 감소라는 측면에서 디젤 비등-범위 탄화수소의 품질을 개선시켰고, 옥탄가의 증가라는 측면에서 가솔린 비등-범위 탄화수소의 품질을 개선시켰다. 이러한 촉매를 사용하여 수행된 배치 시험의 결과는 하기 표 2에 요약되어 있으며, 이는 왁스의 전환 후에 회수된 생성물 조성을 포함한다.

[표 2]

Ga-ZSM-5 촉매를 사용한 배치 시험에서의 왁스의 전환

온도(°C)	303-342	326-335	299-315
유동 가스	H ₂	H ₂ +CO 합성 가스	H ₂
시험 시간, 분	65	135	210
전환된 왁스	100%	100%	100%
회수된 액체 조성물	C ₃ -C ₂₆	C ₃ -C ₂₆	C ₃ -C ₂₆
탄화수소 타입			
파라핀(wt-%)	19.3	15.8	16.7
이소파라핀(wt-%)	46.3	46.3	53.4
나프텐(wt-%)	9.2	8.1	8.9
방향족(wt-%)	17.2	17.7	14.4
올레핀(wt-%)	7.9	11.8	6.7
리서치법 옥탄가	78.9	79.9	79.7
탄화수소 비등-범위 분획			
가솔린 wt-%	87.4	84.4	75.1
제트 wt-%	10.3	12.1	21.5
중질 디젤 wt-%	2.1	2.9	3.2
전체 디젤 wt-%	12.6	15.0	24.7
VGO wt-%	.2	.2	.2

이들 시험은, FT 합성 반응 후 수행된 이러한 피니싱 단계 이후에 생성물이 원유와 블렌딩되고 수송될 수 있도록, Ga-ZSM-5 촉매가 왁스의 상당한 수소이성질화 및 수소화분해를 야기할 수 있음을 명확하게 입증하였다. 왁스를 전환시키기 위한 별도의 피니싱 반응기의 사용은 FT 반응기 내에서 왁스 전환 촉매의 사용을 포함하는, 지금까지 제안된 다른 옵션보다 우수하다.

실시예 5

피니싱 스테이지로 인한 FT 생성물 품질의 개선

물질 수지가 잡힌(material balanced) "베이스라인 FT" 공정을 동일한 공정에 대해 평가하였으나, 상기 실시예 4로부터 획득된 정보에 따라 FT에서 생산된 왁스를 수소이성질화 및 수소화분해하기 위한 피니싱 단계를 추가하였다. 베이스라인 FT 공정은 알루미늄 담지체 상에 20 wt-% 코발트를 함유한 촉매를 활용하였으며, 이러한 공정은 특히 왁스 형성물과 관련하여, 작동 평형상태를 확립하기 위해 충분히 긴 기간 동안 수행되었다. 실시예 4에 기술된 바와 같은 Ga-ZSM-5 피니싱 촉매를 수용하는 피니싱 반응기를 베이스라인 FT 공정의 다운스트림에 추가하여, 베이스라인 FT 공정에서 생산된 FT 왁스를 전환시키고 이에 의해 전반적인 생성물 품질을 개선하는 이의 능력을 베이스라인 FT 공정 단독의 사용과 비교하여 평가하였다. 이러한 개선은 하기 표 3에 예시되어 있다.

[표 3]

[0151] 왁스 전환(피니싱)으로 인한 FT 생성물 품질의 개선

	베이스라인 FT	FT + 왁스 전환
FT 합성 반응 온도(°C)	216	216
압력(MPa)	2.07	2.07
피니싱 반응 온도(°C)	N/A	260
재료 회수율 wt-%	96	100
탄소 회수율 wt-%	95	96
CO 전환%	56	53
C ₁ -C ₃ 탄화수소에 대한 C 선택도%	36	40
C ₄ ⁺ 액체 탄화수소에 대한 C 선택도%	26	60
왁스에 대한 C 선택도%	39	0

[0152]

[0153] 이러한 결과들을 고려하여, FT 합성 스테이지와 피니싱 스테이지의 조합이 왁스, 즉, 실온보다 높은 융점을 갖는 탄화수소를 생산하지 못한다는 것을 알 수 있다. 또한, Ga-ZSM-5 촉매를 이용하는 피니싱 스테이지를 추가함으로써, 액체 연료에 유용한 탄화수소(예를 들어, C₄-C₁₉ 액체 탄화수소)에 대한 선택도, 즉, 이들 탄화수소를 야기한 FT 합성에 의해 전환된 CO 중의 탄소의 백분율이 증가하였다. C₁-C₃ 가스상 탄화수소에 대한 선택도 또한, 이들 생성물을 생성시킨 분해 반응의 결과로서 약간 증가하였다. 이들 시험이 C₁-C₃ 가스상 탄화수소 수율을 최소화하고 액체 탄화수소 연료 수율을 최대화한다는 측면에서는 최적화되지 않았지만, 그럼에도 불구하고, 이들 시험은 피니싱(수소이성질화 및 수소화분해) 반응의 사용이 가스상 탄화수소의 과도한 생성 없이, 본질적으로 모든 왁스를 연료로서 유용한 응결 가능한 액체 탄화수소로 전환시킬 수 있음을 입증하였다. 왁스의 완전한 전환을 피니싱 반응 후에 수득된 피니싱 생성물의 가스 크로마토그래피-질량 분석법(GC-MS)에 의해 확인하였다.

[0154] 실시예 6

[0155] 생물기원 액체 연료 수율을 개선시키기 위한 바이오매스 수소화열분해와의 통합

[0156] 바이오매스-함유 공급원료(목재)로부터의 생물기원 액체 연료의 수율을 증가시키기 위해, 도 6에 도시된 수소화열분해 공정, 및 도 5에 도시된 바와 같은 통합된 CSR-FT 공정이 부가된 공정과 관련하여, 비용과 성능 간의 비교를 수행하였다. 각 경우의 평가는 계산을 위해 1일 당 500톤(t/d)의 액체 연료 생산량을 기초로 하였다. 이러한 비교는 하기 표 4에 제공된다.

[0157] [표 4]

[0158] 수소화열분해와 CSR-FT 통합의 장점

	수소화열분해 단독	수소화열분해, CSR-FT 와 통합됨
액체 연료 수율, 바이오매스 기준(wt-%)	26	38
천연 가스 투입, 바이오매스 기준(wt-%)	0	14
자본 비용 추정치(백만 달러)	179	227
유틸리티(메가와트)	2.0	2.0
보충수(리터/초)	17.9	17.9
폐수 배출(리터/초)	7.1	7.1

[0159]

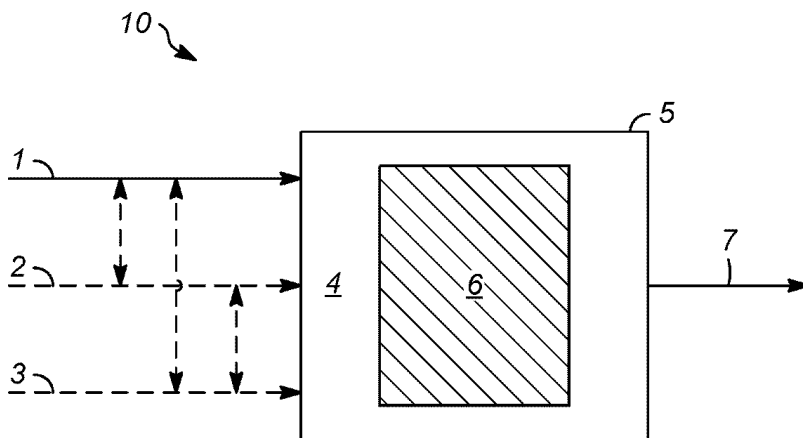
[0160] 이러한 비교로부터, 도 5에 도시된 바와 같은 수소화열분해 가스상 혼합물(4)로부터 추가적인 탄화수소를 생산하기 위한 통합된 CSR-FT 공정의 추가가 이들 탄화수소의 수율의 실질적인 개선을 제공한다는 것을 알 수 있다(바이오매스를 기준으로 38 wt-% 대 26 wt-%). 이들 추가적인 탄화수소 중의 탄소는 바이오매스로부터 유래되며, 이에 따라 상기 각 경우로부터의 모든 액체 연료는 생물기원이다. CSR-FT 공정의 추가는 가솔린 및 디젤 비등-범위 탄화수소의 생산량을 목재 바이오매스 1 톤 당 86 갤론에서 1 톤 당 120 갤론까지 증가시킬 수 있을 것으로 추정된다.

[0161] 전체적으로 본 발명의 양태는, 메탄 및/또는 다른 탄화수소(들)의 높은 전환을 달성하고 본원에 기술된 바와 같

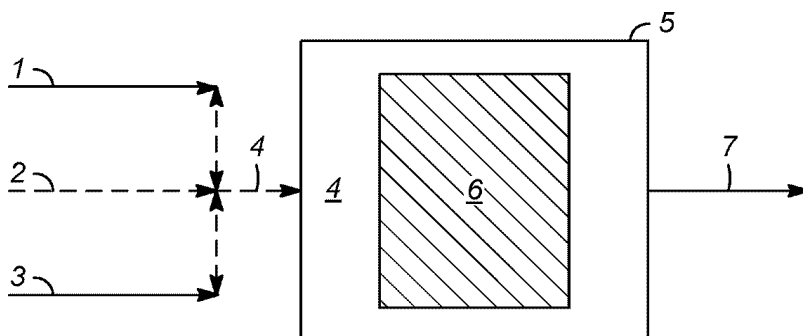
은 $H_2:CO$ 물비를 포함하는 요망되는 특징을 갖는 합성 가스 생성물을 생산하기 위한 건식 개질 또는 CO_2 -스팀 개질의 용도에 관한 것이다. 추가 양태는 황-함유 오염물 및/또는 반응성 화합물, 예컨대 방향족 및/또는 올레핀계 탄화수소를 포함하는 공급물의 경우에도, CO_2 , 또는 CO_2 및 H_2O 둘 모두의 존재 하에서 매우 적은 코크스 증착 및 높은 촉매 안정성에 의해, 메탄 및/또는 다른 탄화수소(들)를 전환하는 능력을 갖는 활성 개질 촉매를 사용하는 이러한 개질 공정에 관한 것이며, 이러한 오염물 및 화합물은 통상적인 촉매 시스템에서는 급속한 비활성화와 관련되어 있다. 또 다른 양태는 또한 액체 (C_4^+) 탄화수소 및/또는 알코올의 생산을 위한 피셔-트롭쉬 합성, 발효를 통한 알코올 합성, 또는 수소 생산과 같은 추가 가공 스테이지로 직접 사용하기 위한 직접적인 접근법을 제공하는 이러한 개질 공정에 관한 것이다. 유리하게는, 본 공정은 재생 가능한 메탄 및 재생 불가능한 메탄 둘 모두의 공급원에 존재하는 기존 CO_2 를, 바람직하게는 이러한 CO_2 의 제거 없이 활용할 수 있고/있거나 메탄의 통상적인 스팀 개질과 비교하여 물을 활용하는 수준을 낮출 수 있다. 또한, 개질 촉매의 황 내성은 필요한 경우에 단일 산성 가스 제거 단계를 이용하여, 황-함유 오염물을 다운스트림에서 용이하게 관리되는 SO_2 및 H_2S 로 전환시키기 위한 이의 활성에 의해 추가로 증명된다. 또 다른 양태는 상기에 기술된 바와 같이 피셔-트롭쉬 합성과 CO_2 -스팀 개질의 통합에 관한 것이며, 선택적으로는 피니싱 스테이지와의 통합에 관한 것이다. 본 개시로부터 획득된 지식을 갖는 당업자는 본 개시의 범위를 벗어나지 않으면서, 이들 장점 및 다른 장점을 달성하는데 있어서 이러한 공정에 대해 다양한 변화가 이뤄질 수 있다는 것을 인식할 것이다. 이와 같이, 본 개시의 특징은 본 개시의 범위를 벗어나지 않으면서 용이하게 변형 및/또는 치환되는 것으로 이해되어야 한다. 본원에 예시되고 기술된 특정 구현예는 오로지 예시의 목적을 위한 것이며, 첨부된 청구범위에 제시된 본 발명을 제한하는 것은 아니다.

도면

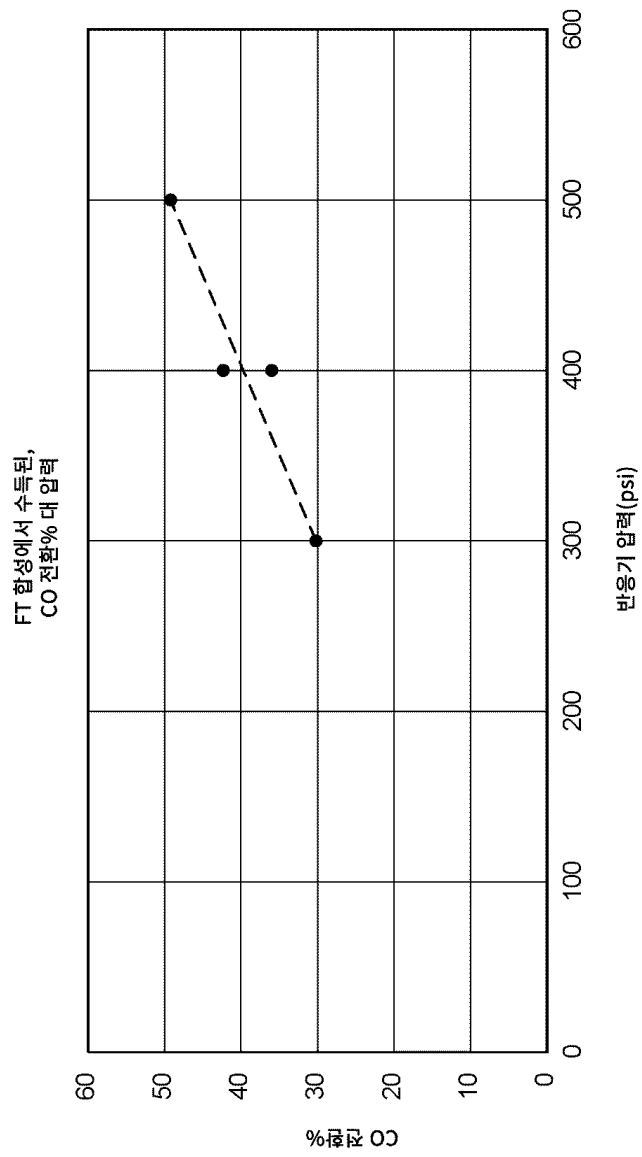
도면1a



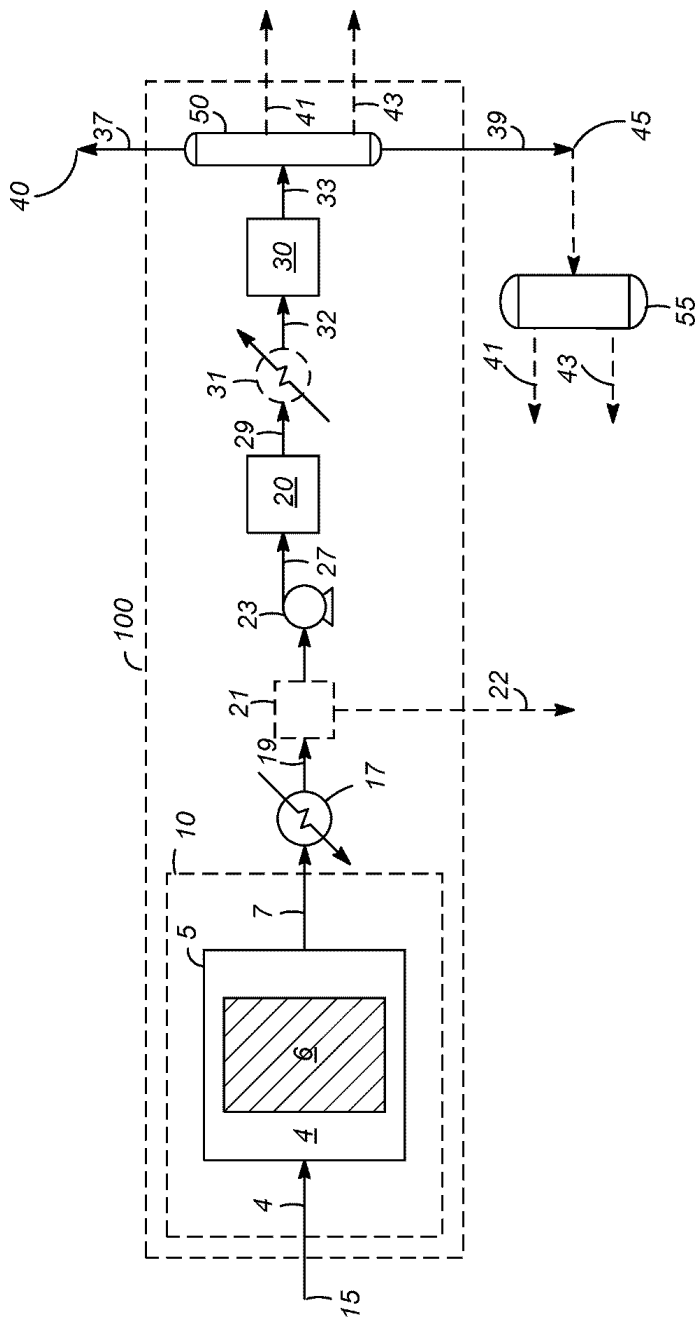
도면1b



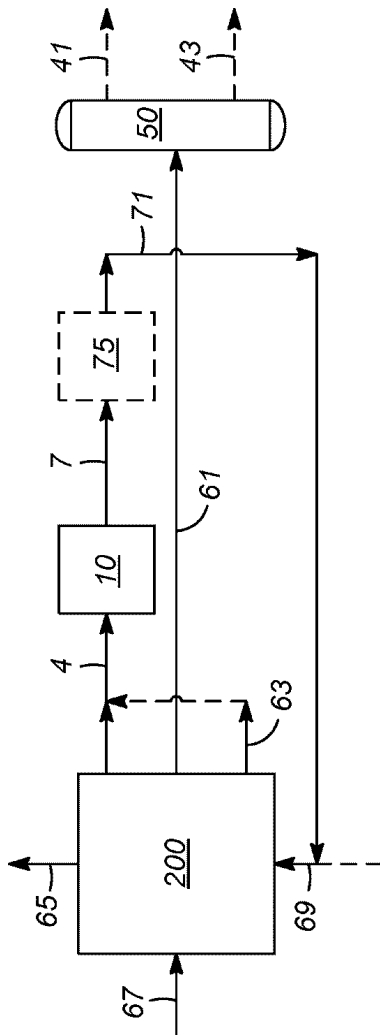
도면2



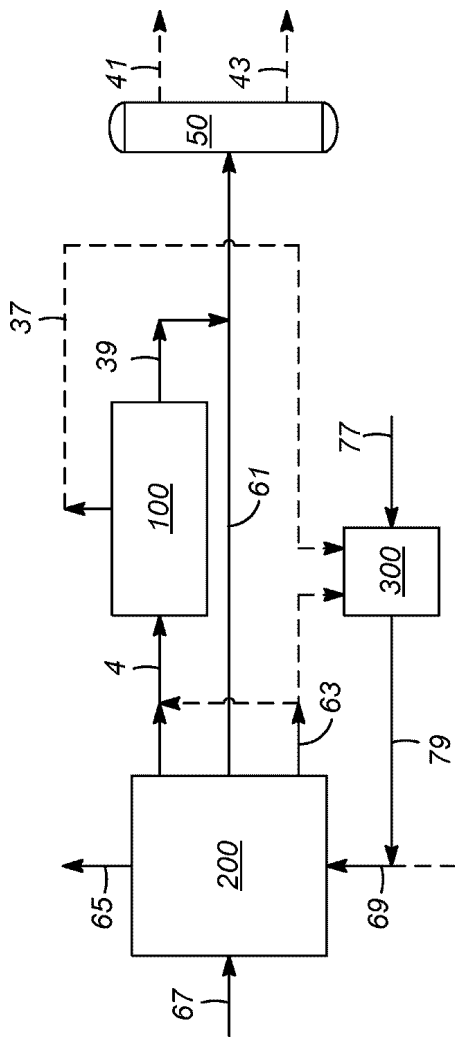
도면3



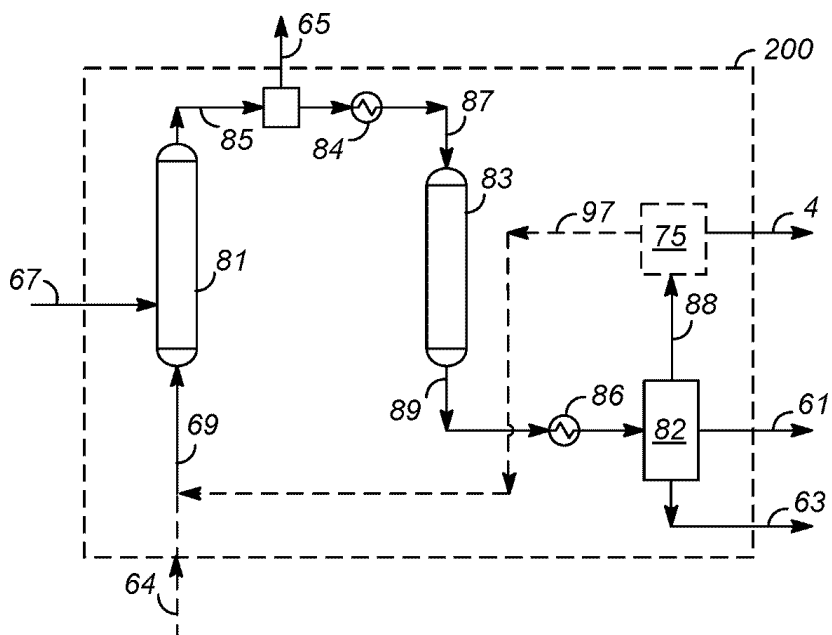
도면4



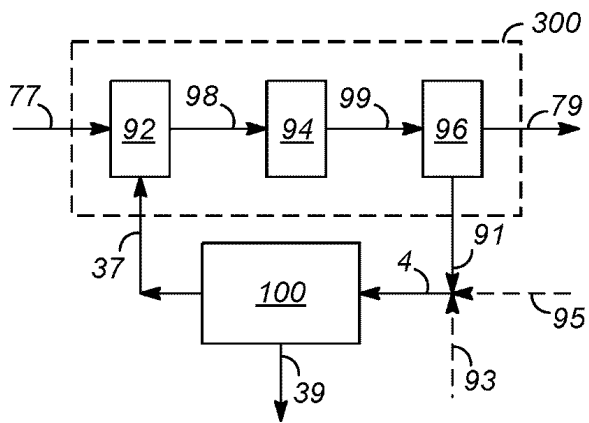
도면5



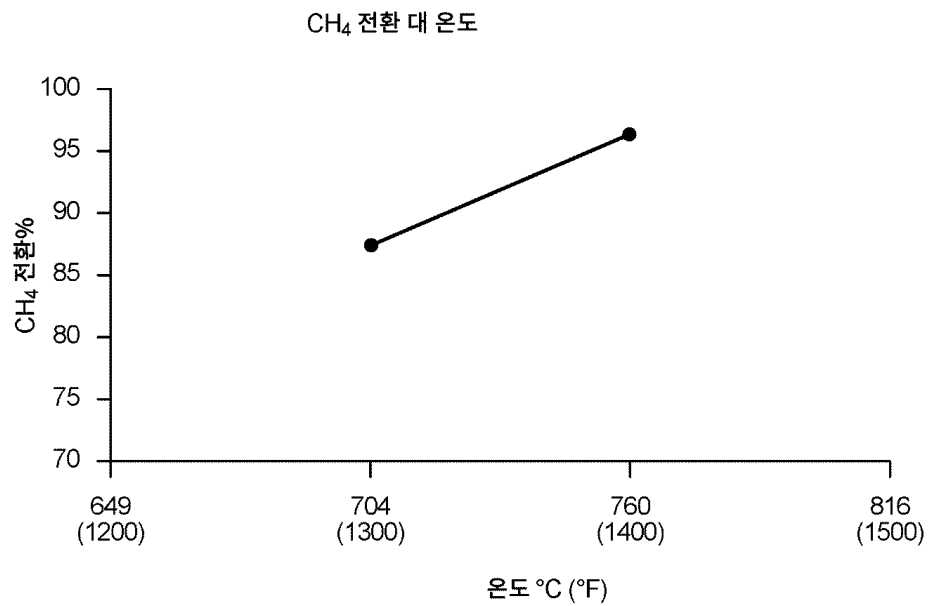
도면6



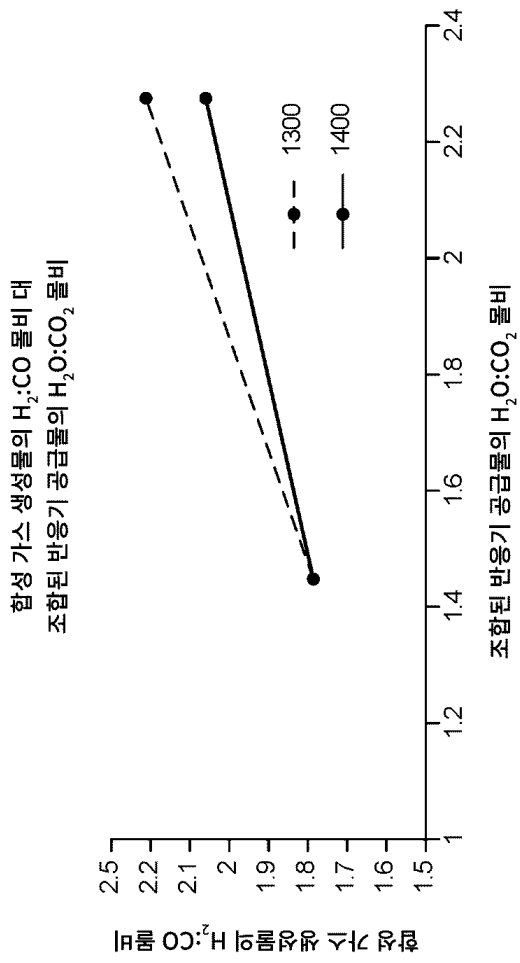
도면7



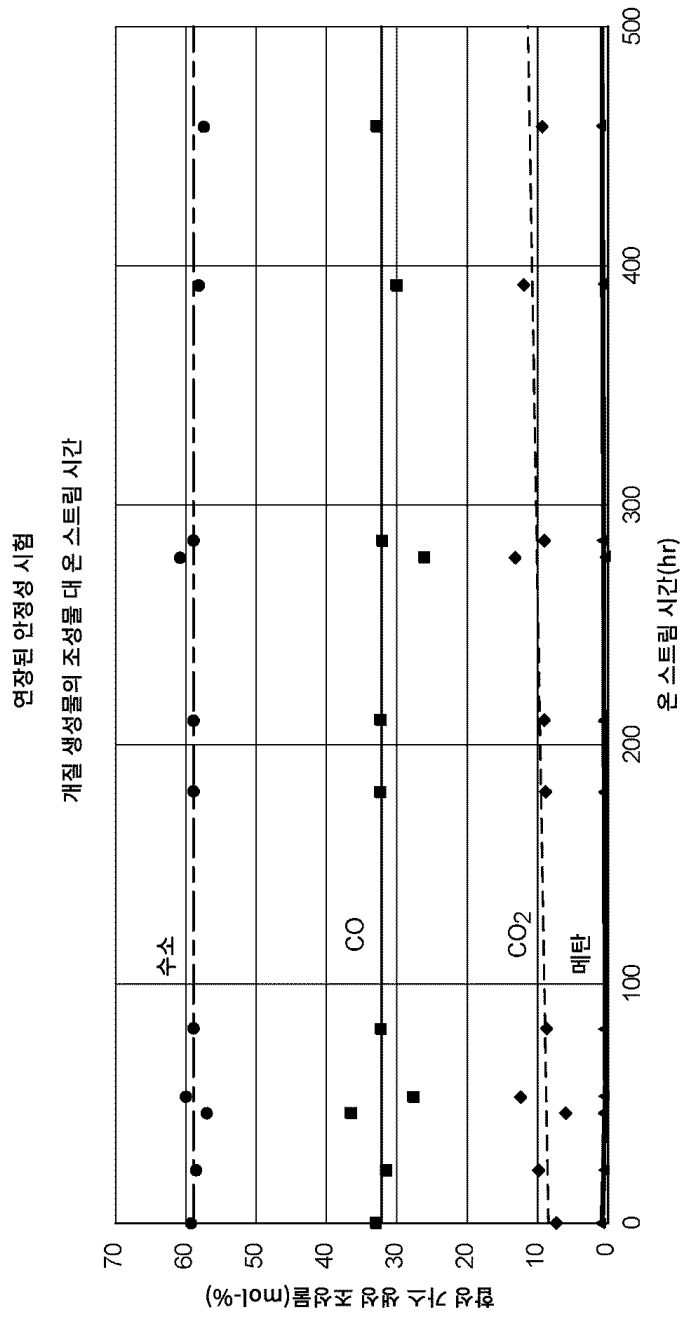
도면8



도면9



도면10



도면11

