



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년07월29일
(11) 등록번호 10-1290423
(24) 등록일자 2013년07월22일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C10J 3/00 (2006.01) C10L 3/08 (2006.01)
C07C 1/00 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2011-7017841
(22) 출원일자(국제) 2009년12월29일
심사청구일자 2011년07월29일
(85) 번역문제출일자 2011년07월29일
(65) 공개번호 10-2011-0102927
(43) 공개일자 2011년09월19일
(86) 국제출원번호 PCT/US2009/069649
(87) 국제공개번호 WO 2010/078298
국제공개일자 2010년07월08일
(30) 우선권주장
61/141,296 2008년12월30일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
US04848983 A*
J.E. Gallagher외 1인,Catalytic coal
gasification for SNG manufacture,
INTERNATIONAL JOURNAL OF ENERGY RESEARCH vol
4,1980년 4월 1일,pp 137-147*
US4318712 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
그레이트포인트 에너지, 인크.
미국 02142 매사추세츠주 캠브리지 스위트 2163
써드 스트리트 222
(72) 발명자
라파스, 알키스, 에스.
미국 77339 텍사스주 킹우드 로렐 레이크 드라이브
2903
스피츠, 로버트, 에이.
미국 02351 매사추세츠주 애빙턴 베드포드 스트리트
비-12 560
살렘, 조지, 프레드릭
미국 60502 일리노이주 오로라 크랜브룩 서클
1295
(74) 대리인
양영준, 양영환

전체 청구항 수 : 총 10 항

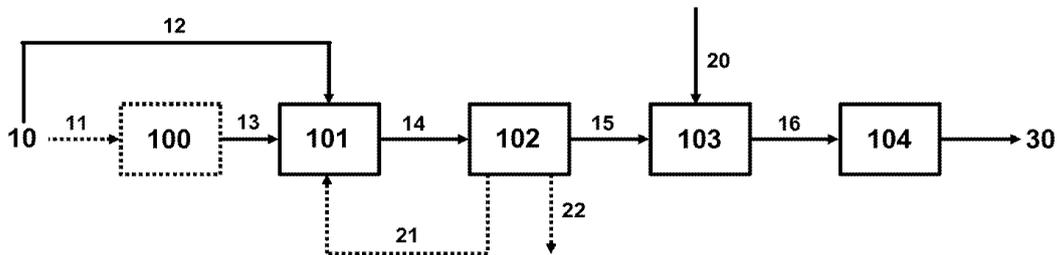
심사관 : 한승수

(54) 발명의 명칭 **촉매된 석탄 미립자의 제조 방법**

(57) 요약

본 발명의 방법은, 기상 생성물, 특히 메탄의 제조를 위한 공급원료로서 사용하기에 적합한 실질적 자유-유동성 알칼리 금속 기화 촉매-담지된 석탄 미립자를 스팀의 존재 하에 촉매-담지된 석탄 미립자의 촉매적 기화를 통해 제조하는 방법을 제공한다.

대표도



특허청구의 범위

청구항 1

- (A) 초기 수분 함량 및 초기 농도의 산성 관능기를 갖는 석탄 공급원료를 제공하는 단계;
- (B) 석탄 공급원료를 분쇄하는 단계;
- (C) 단계 (B)로부터의 석탄 공급원료를 특정 입자 크기 프로파일로 분류하여, 매트릭스를 가지며 제2 농도의 산성 관능기를 포함하는 석탄 미립자를 생성하는 단계;
- (D) 석탄 미립자를 일정 농도의 알칼리 금속 기화 촉매를 포함하는 일정량의 수용액과 접촉시켜, 탄소 원자에 대한 알칼리 금속 원자의 특정 비율 및 제2 수분 함량을 갖는 알칼리 금속 기화 촉매-담지된 석탄 미립자 습윤 케이크를 형성하는 단계; 및
- (E) 알칼리 금속 기화 촉매-담지된 석탄 미립자 습윤 케이크를 열 처리하여 제2 수분 함량을 감소시켜 실질적 자유-유동성 미립자로서의 알칼리 금속 기화 촉매-담지된 석탄 미립자를 생성하는 단계
- 를 포함하며,
- (a) 산성 관능기의 제2 농도가 초기 농도의 50% 이상이고;
- (b) 특정 입자 크기 프로파일이 20 마이크로미터 이상의 d5 입자 크기, 1000 마이크로미터 이하의 d95 입자 크기 및 75 내지 350 마이크로미터의 d50 입자 크기를 갖고;
- (c) 단계 (D)의 탄소 원자에 대한 알칼리 금속 원자의 특정 비율이, 실질적 자유-유동성 알칼리 금속 기화 촉매-담지된 석탄 미립자에서 0.01 내지 0.10의 탄소 원자에 대한 알칼리 금속 원자 비율을 제공하기에 충분하고;
- (d) 단계 (D)로부터의 알칼리 금속 기화 촉매-담지된 석탄 미립자 습윤 케이크는 실질적으로 비-배수성이고;
- (e) 단계 (D)에서 수용액의 양 및 알칼리 금속 기화 촉매의 농도가 알칼리 금속 기화 촉매-담지된 석탄 미립자 습윤 케이크에서 탄소 원자에 대한 알칼리 금속 원자의 특정 비율을 제공하기에 충분하고;
- (f) 단계 (D)에서의 접촉이 실질적으로 대기압에서 및 실질적으로 수용액의 비점 이하인 승온에서 교반 하에 특정 시간 동안 수행되고, 이들 각각은 충분한 양으로 조합되어 비-배수성 알칼리 금속 기화 촉매-담지된 석탄 미립자 습윤 케이크 내의 알칼리 금속 기화 촉매의 실질적으로 균일한 분포를 가능하게 하고;
- (g) 비-배수성 알칼리 금속 기화 촉매 담지된 탄소질 미립자 습윤 케이크가 제1 온도에서 단계 (D)를 빠져나오고, 실질적으로 동일한 온도에서 열 처리 단계 (E)로 통과되고;
- (h) 실질적 자유-유동성 알칼리 금속 기화 촉매-담지된 석탄 미립자가 일정 함량의 알칼리 금속 원자를 포함하고, 여기서 50% 초과 함량의 알칼리 금속 원자가 산성 관능기 상의 이온 교환에 의해 석탄 미립자 매트릭스와 회합되는

것을 특징으로 하는, 석탄 공급원료로부터 실질적 자유-유동성 알칼리 금속 기화 촉매-담지된 석탄 미립자를 제조하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 분쇄 단계 (B)가 건식 분쇄 단계인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 3

제2항에 있어서, 석탄 공급원료의 초기 수분 함량을 감소시켜, 단계 (D)에 사용된 수용액의 양을 고려할 때, 단계 (D)로부터 생성되는 습윤 케이크가 실질적 비-배수성이 되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 4

제2항 또는 제3항에 있어서, 석탄 공급원료가 건식 분쇄와 동시에 건조되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 분쇄 단계 (B)가 습식 분쇄된 석탄 공급원료를 생성하게 하는 습식 분쇄 단계인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 6

제5항에 있어서, 습식 분쇄된 석탄 공급원료의 수분 함량을 감소시켜, 단계 (D)에 사용된 수용액의 양을 고려할 때, 단계 (D)로부터 생성되는 습윤 케이크가 실질적 비-배수성이 되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 7

제1항 내지 제3항, 제5항 및 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 석탄이 무연탄, 역청탄, 아역청탄 또는 갈탄 중 하나 이상을 포함하고; 알칼리 금속이 칼륨, 나트륨 또는 둘 다를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 8

제1항 내지 제3항, 제5항 및 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 습윤 케이크가 비-배수성인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 9

제1항 내지 제3항, 제5항 및 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 (D)의 접촉이 80℃ 내지 100℃의 온도에서 수행되고; 단계 (D)의 접촉이 5분 내지 60분 범위의 시간 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 10

- (a) 탄소질 미립자 조성물을 기화 반응기에 제공하는 단계;
 - (b) 미립자 조성물을 기화 반응기에서 스팀의 존재 하에 적합한 온도 및 압력 하에서 반응시켜 메탄, 및 수소, 일산화탄소, 이산화탄소, 황화수소, 암모니아 및 다른 고급 탄화수소 중 하나 이상을 포함하는 다수의 기상을 형성하는 단계; 및
 - (c) 다수의 기상 생성물을 적어도 부분적으로 분리하여 기상 생성물 중 하나를 우세한 양으로 포함하는 스트림을 생성하는 단계를 포함하며,
- 탄소질 미립자가 제1항 내지 제3항, 제5항 및 제6항 중 어느 한 항의 방법에 따라 제조되는 것임을 특징으로 하는, 미립자 조성물을 다수의 기상 생성물로 전환시키는 방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은, 기상 생성물, 특히 메탄의 제조를 위한 공급원료로서 사용하기에 적합한 실질적 자유-유동성 알칼리 금속 기화 촉매-담지된 석탄 미립자를 스팀의 존재 하에 촉매-담지된 석탄 미립자의 촉매적 기화를 통해 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 높은 에너지 비용 및 환경상의 문제점과 같은 수많은 요인에 비추어, 연료가 낮은 탄소질 공급원료, 예컨대 석유 코크스 및 석탄으로부터 부가가치가 있는 기상 생성물을 제조하는 것이 새로이 주목을 받고 있다. 메탄 및 기타 부가가치가 있는 기체를 제조하기 위한 이러한 물질의 촉매적 기화는 예를 들어 US3828474, US3998607, US4057512, US4092125, US4094650, US4204843, US4468231, US4500323, US4541841, US4551155, US4558027, US4606105, US4617027, US4609456, US5017282, US5055181, US6187465, US6790430, US6894183, US6955695, US2003/0167961A1, US2006/0265953A1, US2007/000177A1, US2007/083072A1, US2007/0277437A1, US2009/0048476A1, US2009/0090056A1, US2009/0090055A1, US2009/0165383A1, US2009/0166588A1, US2009/0165379A1, US2009/0170968A1, US2009/0165380A1, US2009/0165381A1, US2009/0165361A1, US2009/0165382A1, US2009/0169449A1, US2009/0169448A1, US2009/0165376A1, US2009/0165384A1, US2009/0217584A1, US2009/0217585A1, US2009/0217590A1, US2009/0217586A1, US2009/0217588A1,

US2009/0217589A1, US2009/0217575A1, US2009/0217587A1, US2009/0220406A1, US2009/0229182A1, US2009/0246120A1, US2009/0259080A1, US2009/0260287A1 및 GB1599932에 개시되어 있다.

- [0003] 일반적으로, 석탄 또는 석유 코크스와 같은 탄소질 물질은, 승온 및 승압에서 알칼리 금속 촉매 공급원 및 스팀의 존재 하에 물질의 기화에 의하여, 메탄과 같은 부가가치가 있는 기체를 포함한 다수의 기체로 전환될 수 있다. 기화기에 의해 제조되는 원료 기체로부터 미세한 반응되지 않은 탄소질 물질을 제거하고, 기체를 냉각시키고, 다수의 방법으로 스크러빙하여 원치않는 오염물, 및 일산화탄소, 수소, 이산화탄소 및 황화수소를 포함한 기타 부산물을 제거하였다.
- [0004] 석탄을 선택된 촉매 또는 촉매들과 혼합함으로써 석탄의 기화를 개선하는 것이 제안되어 있지만, 지금까지 제안된 기술은 완전히 성공적이지는 못하였다. 예를 들어, 석탄을 촉매로 함침시키는 공지된 방법은 (a) 석탄에 촉매 용액을 분사하는 방법 및 (b) 촉매 용액 중에 석탄을 적시는 방법을 포함한다. 이러한 촉매 함침 방법은 고도로 분산되어 있지 않은 촉매 담지를 갖는 석탄을 생성하여 기화 효율이 감소된 석탄을 생성한다는 단점을 갖는다.
- [0005] 앞에서 인용된 US2009/0048476A1에 개시된 석탄 상에 알칼리 금속 촉매를 담지하는 통상적 방법에 대한 한 개선안은 확산 촉매 담지 이온 교환 방법을 포함한다. 이는 석탄 매트릭스 전체에 걸쳐 촉매 종의 분산 및 분포를 최적화하여 더 높은 기화 활성을 갖는 촉매된 석탄 입자를 생성한다. 개시된 방법은 최대 이점을 얻기 위해 수성 촉매 용액 중에 석탄을 연장된 기간 동안 적시고, 용액 중 촉매의 농도와 관련하여 주의깊게 조절해야 할 필요가 있다. 적시는 것으로부터 생성된 습윤 케이크는 높은 수분 함량을 가지고 있고, 전형적으로 최종적 건조 전에 배수되어야만 하여, 공정 비효율성을 야기한다.
- [0006] 따라서, 전체적인 공정 효율을 개선시키면서, 확산 촉매 이온 교환 담지의 이점을 가능한 범위까지 이용하는 석탄 공급원료 상 촉매의 담지를 위한 보다 효율적인 방법을 제공하는 것이 당업계에 필요하다.

발명의 내용

- [0007] 발명의 개요
- [0008] 한 측면에서, 본 발명은
- [0009] (A) 초기 수분 함량 및 초기 농도의 산성 관능기를 갖는 석탄 공급원료를 제공하는 단계;
- [0010] (B) 석탄 공급원료를 분쇄하는 단계;
- [0011] (C) 단계 (B)로부터의 석탄 공급원료를 특정 입자 크기 프로파일로 분류하여, 매트릭스를 가지며 제2 농도의 산성 관능기를 포함하는 석탄 미립자를 생성하는 단계;
- [0012] (D) 석탄 미립자를 일정 농도의 알칼리 금속 기화 촉매를 포함하는 일정량의 수용액과 접촉시켜, 탄소 원자에 대한 알칼리 금속 원자의 특정 비율 및 제2 수분 함량을 갖는 알칼리 금속 기화 촉매-담지된 석탄 미립자 습윤 케이크를 형성하는 단계; 및
- [0013] (E) 필요에 따라 알칼리 금속 기화 촉매-담지된 석탄 미립자 습윤 케이크를 열 처리하여 제2 수분 함량을 감소시켜 실질적 자유-유동성 미립자로서의 알칼리 금속 기화 촉매-담지된 석탄 미립자를 생성하는 단계
- [0014] 를 포함하며,
- [0015] (a) 산성 관능기의 제2 농도가 초기 농도의 약 50% 이상이고;
- [0016] (b) 특정 입자 크기 프로파일이 약 20 마이크로미터 이상의 d5 입자 크기, 약 1000 마이크로미터 이하의 d95 입자 크기 및 약 75 내지 약 350 마이크로미터의 d50 입자 크기를 갖고;
- [0017] (c) 단계 (D)의 탄소 원자에 대한 알칼리 금속 원자의 특정 비율이 실질적 자유-유동성 알칼리 금속 기화 촉매-담지된 석탄 미립자에서 약 0.01 내지 약 0.10의 탄소 원자에 대한 알칼리 금속 원자 비율을 제공하기에 충분하고;
- [0018] (d) 단계 (D)로부터의 알칼리 금속 기화 촉매-담지된 석탄 미립자 습윤 케이크는 실질적으로 비-배수성이 되고;
- [0019] (e) 단계 (D)에서 수용액의 양 및 알칼리 금속 기화 촉매의 농도가 알칼리 금속 기화 촉매-담지된 석탄 미립자 습윤 케이크에서 탄소 원자에 대한 알칼리 금속 원자의 특정 비율을 제공하기에 충분하고;

- [0020] (f) 단계 (D)에서의 접촉이 실질적으로 대기압에서 및 실질적으로 수용액의 비점 이하인 승온에서 교반 하에 및 특정 시간 동안 수행되고, 이들 각각은 충분한 양으로 조합되어 비-배수성 알칼리 금속 기화 촉매-담지된 석탄 미립자 습윤 케이크 내의 알칼리 금속 기화 촉매의 실질적으로 균일한 분포를 가능하게 하고;
- [0021] (g) 비-배수성 알칼리 금속 기화 촉매 담지된 탄소질 미립자 습윤 케이크가 제1 온도에서 단계 (D)를 빠져나오고, 실질적으로 동일한 온도에서 열 처리 단계 (E)로 통과되고;
- [0022] (h) 실질적 자유-유동성 알칼리 금속 기화 촉매-담지된 석탄 미립자가 일정 함량의 알칼리 금속 원자를 포함하고, 여기서 약 50% 초과 함량의 알칼리 금속 원자가 산성 관능기 상의 이온 교환에 의해 석탄 미립자 매트릭스와 회합되는
- [0023] 것을 특징으로 하는, 석탄 공급원료로부터 실질적 자유-유동성 알칼리 금속 기화 촉매-담지된 석탄 미립자를 제조하는 방법을 제공한다.
- [0024] 임의로, 단계 (B)에서 석탄 공급원료가 건식 분쇄된다. 이러한 경우에, 석탄 공급원료의 초기 수분 함량을 임의로 감소시켜, 단계 (D)에 사용된 수용액의 양을 고려할 때, 단계 (D)로부터 생성되는 습윤 케이크가 실질적으로 비-배수성이 된다 (단계 (E)를 위해 탈수되는 것을 필요로 하지 않는다).
- [0025] 선택적으로, 단계 (B)에서 석탄 공급원료는 습식 분쇄된다. 이러한 경우에, 생성된 습식 분쇄된 석탄 공급원료의 수분 함량을 감소시켜, 단계 (D)에 사용된 수용액의 양을 고려할 때, 단계 (D)로부터 생성되는 습윤 케이크가 실질적으로 비-배수성이 된다 (단계 (E)를 위해 탈수되는 것을 필요로 하지 않는다).
- [0026] 본 발명은 또한
- [0027] (a) 본 발명에 따라 제조된 미립자 조성물을 기화 반응기에 제공하는 단계;
- [0028] (b) 미립자 조성물을 기화 반응기에서 스팀의 존재 하에 적합한 온도 및 압력 하에서 반응시켜 메탄, 및 수소, 일산화탄소, 이산화탄소, 황화수소, 암모니아 및 다른 고급 탄화수소 중 하나 이상을 포함하는 다수의 기상을 형성하는 단계; 및
- [0029] (c) 다수의 기상 생성물을 적어도 부분적으로 분리하여 기상 생성물 중 하나를 우세한 양으로 포함하는 스트림을 생성하는 단계
- [0030] 를 포함하는, 미립자 조성물을 다수의 기상 생성물로 전환시키는 방법에 관한 것이다.

도면의 간단한 설명

- [0031] 도 1은 실질적 자유-유동성 알칼리 금속 기화 촉매-담지된 석탄 미립자의 제조를 위한 방법의 실시양태의 다이아그램이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0032] 본 개시내용은 실질적 자유-유동성 알칼리 금속 기화 촉매-담지된 석탄 미립자를 제조하는 방법에 관한 것이다. 방법은 예를 들어 필요한 알칼리 촉매 용액 부피를 최소화하여 공정 폐기물을 감소시키고, 석탄 미립자의 촉매 용액으로의 처리 후, 탈수/배수 단계와 같은 공정 단계를 없애고, 접촉 단계 (승온에서 수행됨)의 결과로서 습윤 케이크에 이미 존재하는 현열의 장점을 취함으로써 (건조 단계에서) 에너지 효율을 증가시키는 것과 같은 장점을 갖는다.
- [0033] 본 발명의 방법에 따라 형성된 미립자는 예를 들어, 촉매적 기화 방법, 예컨대 하나 이상의 석탄 공급원료로부터 적어도 메탄을 포함하는 다수의 기상 생성물을 생성하는 방법에 유용하다.
- [0034] 본 발명은 공동 소유의 US2007/0000177A1, US2007/0083072A1, US2007/0277437A1, US2009/0048476A1, US2009/0090056A1, US2009/0090055A1, US2009/0165383A1, US2009/0166588A1, US2009/0165379A1, US2009/0170968A1, US2009/0165380A1, US2009/0165381A1, US2009/0165361A1, US2009/0165382A1, US2009/0169449A1, US2009/0169448A1, US2009/0165376A1, US2009/0165384A1, US2009/0217582A1, US2009/0220406A1, US2009/0217590A1, US2009/0217586A1, US2009/0217588A1, US2009/0218424A1, US2009/0217589A1, US2009/0217575A1, US2009/0217587A1, US2009/0218424A1, US2009/0220406A1, US2009/0229182A1, US2009/0246120A1, US2009/0259080A1과 US2009/0260287A1에 개시된 대상과 관련하여 수행될 수 있다.

- [0035] 또한, 본 발명은 공동 소유 미국 특허 출원 일련 번호 12/492,467, 12/492,477, 12/492,484, 12/492,489 및 12/492,497 (그의 각각이 2009년 6월 26일자로 출원됨); 12/562,919, 12/562,921, 12/562,922 및 12/562,925 (그의 각각이 2009년 9월 18일자로 출원됨); 및 12/604,695 (2009년 10월 23일자로 출원됨)에 개시된 대상과 관련하여 수행될 수 있다
- [0036] 달리 나타내지 않는 한, 본원에서 언급된 모든 공개, 특허 출원, 특허 및 기타 참고문헌은, 전체적으로 기재되는 것과 같이 모든 목적상 그 전체 내용이 명백히 본원에 참조로 포함된다.
- [0037] 달리 정의되지 않는 한, 본원에서 사용된 모든 기술적 및 과학적 용어는 본 개시내용이 속하는 분야의 통상의 당업자에 의해 통상적으로 이해되는 바와 동일한 의미를 갖는다. 상충되는 경우에는, 정의를 비롯하여 본 명세서가 우선될 것이다.
- [0038] 명백히 언급된 경우를 제외하고는, 상표는 대문자로 표기된다.
- [0039] 본원에 기재된 것들과 유사하거나 동등한 방법 및 물질이 본 개시내용의 실행 또는 시험에서 사용될 수 있지만, 적합한 방법 및 물질은 본원에 기재된 것이다.
- [0040] 달리 언급되지 않는 한, 모든 백분율, 부, 비율 등은 중량 기준이다.
- [0041] 양, 농도, 또는 다른 값 또는 파라미터가, 보다 큰 값 및 보다 작은 값의 목록 또는 범위로 주어질 때, 이는 이러한 범위가 개별적으로 개시되는지에 상관 없이, 임의의 보다 큰 범위 한계값 및 보다 작은 범위 한계값의 임의의 쌍으로부터 형성된 모든 범위를 구체적으로 개시하는 것으로 이해되어야 한다. 본원에서 수치들의 범위가 언급되는 경우, 달리 언급되지 않는 한, 이러한 범위는 이들의 끝값, 및 이들 범위 내의 모든 정수 및 분수를 포함하도록 의도된다. 본 개시내용의 범주가, 범위를 한정할 때 언급된 특정 값으로 제한되도록 의도되지는 않는다
- [0042] 용어 "약"이 범위의 값 또는 끝값을 기술하는 데 사용되는 경우, 이러한 개시는 언급된 특정한 값 또는 끝값을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.
- [0043] 본원에서 사용된 바와 같이, "포함한다", "포함하는", "함유한다", "함유하는", "갖는다", "갖는" 또는 이들의 임의의 다른 변형 형태는 비-배타적 포함을 망라하도록 의도된다. 예를 들어, 일련의 요소들을 포함하는 공정, 방법, 물질 또는 장치는 반드시 이러한 요소들로만 제한되지는 않고, 이러한 공정, 방법, 물질 또는 장치에 고유하거나 명백하게 열거되지 않은 기타 요소들을 포함할 수 있다. 또한, 달리 상반되게 명백히 언급되지 않는 한, "또는"은 포함적 논리합을 지칭하며 배타적 논리합을 지칭하지 않는다. 예를 들어, 조건 A 또는 B는 하기의 것 중 어느 하나에 의해 충족된다: A가 참이고 (또는 존재하고) B가 거짓인 (또는 존재하지 않는) 것, A가 거짓이고 (또는 존재하지 않고) B가 참인 (또는 존재하는) 것, 및 A와 B가 둘 다 참인 (또는 존재하는) 것.
- [0044] 본원에서 다양한 요소 및 성분을 기술하는 데 있어 단수 표현을 사용하는 것은 단지 편의를 위한 것이고 본 개시내용의 일반적 개념을 제공하기 위한 것이다. 이러한 기재는 하나 또는 하나 이상을 포함하는 것으로 이해되어야 하며, 명백히 다른 것을 의미하지 않는 한, 단수형은 또한 복수형을 포함한다.
- [0045] 본원에서 사용된 바와 같이, 용어 "상당 부분"은, 본원에서 달리 정의되지 않는 한, 언급된 물질의 약 90% 초과, 바람직하게는 언급된 물질의 95% 초과, 보다 바람직하게는 언급된 물질의 97% 초과임을 의미한다. 백분율은 분자 (예컨대 메탄, 이산화탄소, 일산화탄소 및 황화수소)를 언급할 때 물 기준이고, 다른 경우에는 중량 기준 (예컨대 연행된 석탄 미세물에 대하여)이다.
- [0046] 용어 "유닛"은 단위 작업을 지칭한다. 하나 초과인 "유닛"이 존재하는 것으로 기재되는 경우, 이들 유닛은 병렬 방식으로 작동된다. 그러나, 단일 "유닛"은 직렬로 연결된 하나 초과인 유닛을 포함할 수 있다. 예를 들어, 산 기체 제거 유닛은 황화수소 제거 유닛에 이어서 직렬로 연결된 이산화탄소 제거 유닛을 포함할 수 있다. 또 다른 예로서, 미량 오염물 제거 유닛은 제1 미량 오염물을 위한 제1 제거 유닛에 이어서 직렬로 연결된 제2 미량 오염물을 위한 제2 제거 유닛을 포함할 수 있다. 또 다른 예로서, 메탄 압축기 유닛은 메탄 생성물 스트림을 제1 압력으로 압축하기 위한 제1 메탄 압축기 및 그에 이어서 직렬로 연결된 메탄 생성물 스트림을 제2 (더 높은) 압력으로 더욱 압축하기 위한 제2 메탄 압축기를 포함할 수 있다.
- [0047] 본원에서 물질, 방법 및 예는 단지 예시적인 것이고, 특정하여 언급된 경우를 제외하고는 이를 제한하도록 의도하지 않는다
- [0048] 석탄 공급원료

- [0049] 아래 기재된 바와 같이 제조된 본 발명의 실질적 자유-유동성 알칼리 금속 기화 촉매-담지된 석탄 미립자는 하나 이상의 석탄을 포함하는 석탄 공급원료로부터 제조될 수 있다. 예를 들어, 석탄 공급원료는 석탄의 혼합물, 예를 들어 무연탄, 역청탄, 아역청탄 및/또는 갈탄을 포함할 수 있다.
- [0050] 본원에서 사용된 바와 같이, 용어 "석탄"은 토탄, 갈탄, 아역청탄, 역청탄, 무연탄 또는 그의 혼합물을 의미한다. 특정 실시양태에서, 석탄은 총 석탄 중량 (건량 기준)을 기준으로 하여 약 85 중량% 미만, 또는 약 80 중량% 미만, 또는 약 75 중량% 미만, 또는 약 70 중량% 미만, 또는 약 65 중량% 미만, 또는 약 60 중량% 미만, 또는 약 55 중량% 미만, 또는 약 50 중량% 미만의 탄소 함량을 갖는다. 다른 실시양태에서, 석탄은 총 석탄 중량 (건량 기준)을 기준으로 하여 약 85 중량% 이하, 또는 약 80 중량% 이하, 또는 약 75 중량% 이하 범위의 탄소 함량을 갖는다. 유용한 석탄의 예로는, 일리노이 #6, 피츠버그 #8, 블라 (ND), 유타 블라인드 캐년, 및 파우더 리버 베이신 (PRB) 석탄이 포함되나, 이에 제한되지는 않는다. 무연탄, 역청탄, 아역청탄 및 갈탄은 각각 건량 기준으로 석탄의 총 중량의 약 10 중량%, 약 5 내지 약 7 중량%, 약 4 내지 약 8 중량%, 및 약 9 내지 약 20 중량%의 회분을 함유할 수 있다. 그러나, 임의의 특정한 석탄 공급원의 회분 함량은 석탄의 등급 및 공급원에 의존될 것이고 이는 당업자에게 친숙하다. 예를 들어, 문헌 ["Coal Data: A Reference", Energy Information Administration, Office of Coal, Nuclear, Electric and Alternate Fuels, U.S. Department of Energy, DOE/EIA-0064(93), February 1995]을 참조하기 바란다.
- [0051] 석탄으로부터 생성된 회분은 전형적으로 당업자에게 친숙한 바와 같이 비산 회분 및 바닥 회분 둘 다를 포함한다. 역청탄으로부터의 비산 회분은 비산 회분의 총 중량을 기준으로 하여 약 20 내지 약 60 중량%의 실리카 및 약 5 내지 약 35 중량%의 알루미늄을 포함할 수 있다. 아역청탄으로부터의 비산 회분은 비산 회분의 총 중량을 기준으로 하여 약 40 내지 약 60 중량%의 실리카 및 약 20 내지 약 30 중량%의 알루미늄을 포함할 수 있다. 갈탄으로부터의 비산 회분은 비산 회분의 총 중량을 기준으로 하여 약 15 내지 약 45 중량%의 실리카 및 약 20 내지 약 25 중량%의 알루미늄을 포함할 수 있다. 예를 들어, 문헌 [Meyers, et al. "Fly Ash. A Highway Construction Material." Federal Highway Administration, Report No. FHWA-IP-76-16, Washington, DC, 1976]을 참조하기 바란다.
- [0052] 역청탄으로부터의 바닥 회분은 바닥 회분의 총 중량을 기준으로 하여 약 40 내지 약 60 중량%의 실리카 및 약 20 내지 약 30 중량%의 알루미늄을 포함할 수 있다. 아역청탄으로부터의 바닥 회분은 바닥 회분의 총 중량을 기준으로 하여 약 40 내지 약 50 중량%의 실리카 및 약 15 내지 약 25 중량%의 알루미늄을 포함할 수 있다. 갈탄으로부터의 바닥 회분은 바닥 회분의 총 중량을 기준으로 하여 약 30 내지 약 80 중량%의 실리카 및 약 10 내지 약 20 중량%의 알루미늄을 포함할 수 있다. 예를 들어, 문헌 [Moulton, Lyle K. "Bottom Ash and Boiler Slag," Proceedings of the Third International Ash Utilization Symposium. U.S. Bureau of Mines, Information Circular No. 8640, Washington, DC, 1973]을 참조하기 바란다.
- [0053] 석탄의 혼합물을 사용하는 경우에, 비율 및 유형은 기술적 고려사항, 처리 경제성, 이용가능성 및 다양한 석탄 공급원의 접근성에 기초하여 선택될 수 있다. 석탄 공급원의 이용가능성 및 접근성은 공급물의 가격에 영향을 미칠 수 있고, 따라서 촉매적 기화 공정 생산의 전체 비용에 영향을 미칠 수 있다. 예를 들어, 갈탄 및 아역청탄은 공정 조건에 따라서, 습윤 또는 건량 중량 기준으로 약 5:95, 약 10:90, 약 15:85, 약 20:80, 약 25:75, 약 30:70, 약 35:65, 약 40:60, 약 45:55, 약 50:50, 약 55:45, 약 60:40, 약 65:35, 약 70:20, 약 75:25, 약 80:20, 약 85:15, 약 90:10 또는 약 95:5로 블렌딩될 수 있다.
- [0054] 중요한 것은, 석탄 공급원, 뿐만 아니라 석탄 공급원료의 개별 성분의 비율은 공급원료의 다른 재료 특성을 제어하는데 사용될 수 있다는 것이다. 석탄은 전형적으로 촉매적 기화기에서 무기 산화물 (즉, 회분)을 형성하는 칼슘, 알루미늄 및 실리카를 비롯한 무기 물질을 상당량 포함한다. 약 500°C 내지 약 600°C 초과의 온도에서, 칼륨 및 기타 알칼리 금속을 회분 내의 알루미늄 및 실리카와 반응시켜 불용성 알칼리 알루미늄실리케이트를 형성할 수 있다. 이러한 형태에서, 알칼리 금속은 실질적으로 수불용성이고 촉매로서 불활성이다. 촉매적 기화기에서 잔류물의 축적을 막기 위하여, 회분, 미반응 석탄 및 다양한 알칼리 금속 화합물 (수용성 및 수불용성 둘 다)을 포함하는 차르의 고체 퍼지가 일상적으로 취출될 수 있다.
- [0055] 다양한 석탄의 회분 함량은, 예를 들어 다양한 석탄 및/또는 다양한 석탄에서의 출발 회분의 비율에 따라서, 예를 들어 약 20 중량% 이하, 또는 약 15 중량% 이하, 또는 약 10 중량% 이하, 또는 약 7 중량% 이하가 되도록 선택될 수 있다. 다른 실시양태에서, 석탄 공급원료는 석탄 공급원료 (건량 기준)의 중량을 기준으로 하여 약 7 중량%로부터 또는 약 10 중량%로부터, 약 20 중량%까지 또는 약 15 중량%까지 범위의 회분 함량을 포함할 수 있다. 다른 실시양태에서, 석탄 공급원료의 회분 함량은 회분의 중량을 기준으로 하여 약 20 중량% 미만, 또는

약 15 중량% 미만, 또는 약 10 중량% 미만, 또는 약 8 중량% 미만, 또는 약 6 중량% 미만의 알루미늄을 포함할 수 있다. 특정 실시양태에서, 석탄 공급원료는 미립자의 중량을 기준으로 하여 약 20 중량% 미만의 회분 함량을 포함할 수 있고, 여기서 석탄 공급원료의 회분 함량은 회분의 중량을 기준으로 하여 약 20 중량% 미만의 알루미늄 또는 약 15 중량% 미만의 알루미늄을 포함한다.

[0056] 석탄 공급원료의 이러한 낮은 알루미늄 값은 궁극적으로 촉매적 기화 공정에 사용될 때 알칼리성 촉매의 손실을 감소시킬 수 있다. 상기한 바와 같이, 알루미늄을 알칼리 공급원과 반응시켜, 예를 들어 알칼리 알루미늄에이트 또는 알루미늄노실리케이트를 포함하는 불용성 차르를 수득할 수 있다. 이러한 불용성 차르는 촉매 회수를 감소(즉, 촉매 손실을 증가)시킬 수 있고, 따라서 전체 기화 공정에서 메이크업 촉매에 대한 추가의 비용이 요구된다.

[0057] 추가로, 석탄 공급원료는 상당히 높은 % 탄소를 가질 수 있고, 따라서 단위 중량 당 상당히 높은 메탄 생성물 및 btu/lb 값을 가질 수 있다. 특정의 실시양태에서, 석탄 공급원료는 석탄의 합계 중량(건량 기준)을 기준으로 약 75 중량%로부터, 또는 약 80 중량%로부터, 또는 약 85 중량%로부터의 범위의 탄소 함량을 가질 수 있다.

[0058] 앞에서 인용된 참고 문헌 중 다수에 기재된 바와 같이, 하나 이상의 다른 유형의 탄소질 공급원료를 소량으로 갖는 하나 이상의 석탄의 혼합물을 또한 사용할 수 있다. 이러한 다른 탄소질 공급원료는 예를 들어, 바이오매스 및 비-바이오매스 물질, 뿐만 아니라 그의 부분연소 또는 기화로부터 발생하는 차르를 포함한다. 예를 들어, 앞에서 인용된 US2009/0217589A1 및 US2009/0217575A1를 참조하기 바란다. 다른 유형의 탄소질 공급원료의 양은 전형적으로 석탄 및 다른 탄소질 공급원료(들)의 합계 중량을 기준으로 하여 약 25 중량% 이하, 또는 약 20 중량% 이하, 또는 약 15 중량% 이하, 또는 약 10 중량% 이하, 또는 약 5 중량% 이하일 수 있다.

[0059] 본원에 사용된 바와 같은 용어 "바이오매스"는 식물-계 바이오매스 및 동물-계 바이오매스를 비롯한, 최근의(예를 들어, 지난 100 년 내의) 살아있는 유기체로부터 유래된 탄소질 물질을 지칭한다. 명확하게 하기 위해, 바이오매스는 화석-계 탄소질 물질, 예컨대 석탄을 포함하지 않는다. 예를 들어, 앞에서 인용된 US2009/0217575A1, US2009/0217587A1 및 US2009/0229182A1을 참조하기 바란다.

[0060] 본원에 사용된 바와 같은 용어 "비-바이오매스"는 본원에 정의된 바와 같은 용어 "바이오매스" 또는 "석탄"에 포함되지 않는 탄소질 물질을 의미한다. 예를 들어, 비-바이오매스는 석유 코크스, 아스팔텐, 액체 석유 잔사 또는 그의 혼합물을 포함하나, 이에 제한되지는 않는다.

[0061] 하나 이상의 다른 탄소질 공급원료를 갖는 하나 이상의 석탄의 혼합물은 상기 및 앞에서 인용된 참고 문헌 중 다수에 기재된 바와 같은 공급원료의 물질 특성을 제어하는데 사용될 수 있다. 전형적으로, 본 발명의 문맥에서, 공급원료는 약 75 중량% 이상, 또는 약 80 중량% 이상, 또는 약 85 중량% 이상, 또는 약 90 중량% 이상, 또는 약 95 중량% 이상, 또는 실질적으로 전량으로 석탄을 포함할 것이다.

[0062] 알칼리-금속 기화 촉매

[0063] 적합한 알칼리 금속 기화 촉매는 리튬, 나트륨, 칼륨, 루비듐, 세슘, 및 그의 혼합물을 포함하는 알칼리 금속 공급원을 포함한다. 특정 실시양태에서, 알칼리 금속 공급원은 칼륨, 나트륨 또는 둘 다를 포함한다. 칼륨 공급원이 특히 유용하다.

[0064] 특히, 적합한 알칼리 금속 기화 촉매는 알칼리 금속 카르보네이트, 비카르보네이트, 포르메이트, 옥살레이트, 아미드, 히드록시드, 아세테이트 또는 유사한 화합물을 포함한다. 다른 특정 실시양태에서, 알칼리 금속 기화 촉매는 카르보네이트, 히드록시드, 아세테이트, 할라이드 및 니트레이트 염으로 이루어진 군으로부터 선택된 알칼리 금속 염이다. 예를 들어 촉매는 탄산나트륨, 탄산칼륨, 탄산루비듐, 탄산리튬, 탄산세슘, 수산화나트륨, 수산화칼륨, 수산화루비듐 또는 수산화세슘, 특히 탄산칼륨 및/또는 수산화칼륨 중 하나 이상을 포함할 수 있다.

[0065] 앞에서 인용된 참고 문헌에 개시된 것과 같은 임의의 조촉매 또는 기타 촉매 첨가제를 사용할 수 있다.

[0066] 촉매된 석탄 미립자의 제조

[0067] 본 개시내용은 도 1에 예시된 바와 같이 석탄 공급원료로부터 실질적 자유-유동성 알칼리 금속 기화 촉매-담지된 석탄 미립자를 제조하는 방법을 제공한다. 상기에 논의된 바와 같이, 석탄 공급원료 (10)은 각각 초기 수분 함량을 갖는 하나 이상의 석탄을 포함할 수 있다. 예를 들어, 입수된 그대로의 석탄은 약 20 중량% 내지 약 40 중량% 범위의 초기 수분 함량을 가지고 있을 수 있다. 특정 실시양태에서, 석탄 공급원료 (10)은 무연탄, 역청

탄, 아역청탄 및/또는 갈탄을 포함한다.

- [0068] 석탄 공급원료 (10)의 초기 수분 함량은 당업자에게 친숙한 방법에 따라, 예를 들어 열 중량 분석 (TGA) 칼 피서 적정, 또는 마이크로파 흡수를 통해 측정할 수 있다 (문헌 [Vermueuen and Hancke, "Moisture determination in coal using microwave techniques", Proceedings of the 1991 Industrial Conference on Electronics, Control and Instrumentation (IECON'91) 1991, 3, 2565-8] 참조).
- [0069] 석탄 공급원료 (10)은 또한 초기 농도의 산성 관능기를 포함한다. 석탄은 전형적으로 그의 표면 및 내부 매트릭스에 산성 관능기, 예컨대 카르복실 및 페놀성 히드록실 기를 포함한다. 석탄 샘플에 존재하는 산성 관능기의 농도는 당업자에게 친숙한 방법에 따라 측정할 수 있다. 예를 들어, 산성 관능기의 농도는 적정에 의해 측정할 수 있다 (예를 들어, 문헌 [Walker et al., "Titration of Acidic Functional Groups in Coal", [Mahler and Schafer, "Determination of acidic functional groups in low-rank coals: comparison of ion-exchange and non-aqueous titration methods", Fuel 1976, 55(2), 138-140]; 및 [Dutta and Holland, "Acidic groups in coal and coal-derived materials", Fuel 1983, 62(6), 732-737] 참조).
- [0070] 석탄 공급원료는 당업자에게 공지된 방법에 따라 분쇄 (101)에 의해 제1 석탄 미립자 (14)로 전환된다.
- [0071] 예를 들어, 석탄 공급원료는 볼 밀, 롤러 밀, 해머 밀, 텀블링 밀, 콜로이드 밀, 보울 밀 및/또는 로드 밀에서 습식 분쇄 또는 건식 분쇄될 수 있다.
- [0072] 일반적으로, 분쇄 및/또는 분류 후 석탄 공급원료 (10)의 수분 함량은 (도 1에서) 단계 (103)에서 수용액 (20)과 접촉시킨 후 생성된 습윤 케이크가 "실질적으로 비-배수성"이 되도록 하는 것이어야 한다.
- [0073] 본원에 사용된 바와 같은 용어 "비-배수성"은 사용된 수용액의 양이 알칼리 금속 기화 촉매-담지된 석탄 미립자 습윤 케이크의 배수점을 초과하지 않는 것을 의미하고, 즉 습윤 케이크가 예를 들어 (미립자 내용물에 대해 적절한 크기의) 메쉬 상에 위치하는 경우 쉽게 배수되는 과량의 액체를 포함하지 않다는 것을 의미한다. 특정 습윤 케이크의 배수점은 통상의 당업자에 의해 인지되는 바와 같이 예를 들어 입자 크기, 미립자 물질, 계면활성제의 존재, 온도 및 수많은 다른 요인에 좌우된다.
- [0074] 본 명세서에서 "실질적 비-배수성"은 습윤 케이크가 최소의 여분 수분을 가지고 있어야 하지만, 추가적 수분 제거 단계를 피하도록 완전히 비-배수성일 필요가 없고, 습윤 케이크 수분 함량이 (에너지 요구가 최소화도록) 건조 단계에 있어서 지나친 정도가 아닌 것을 의미한다. 용어는 본 발명에 따른 유형의 방법의 상업적인 수행에서 통상적으로 기대되는 약간의 변화를 포함하도록 의도된다.
- [0075] 그러나 탄소질 공급원료 (10)의 초기 수분 함량이 (사용된 수성 촉매 용액의 양을 고려하여) 실질적 비-배수성 습윤 케이크를 형성하기에 너무 높은 것으로 측정되는 경우, 예를 들어 배수, 공기 건조, 강제 공기 건조 또는 유사한 방법을 통해 초기 수분 함량을 감소시킬 수 있다.
- [0076] (필요한 경우에) 건조는 또한 건식 분쇄와 동시에 수행할 수 있다. 수분 감소가 요구되는 경우, 건조 및/또는 가열된 기체 (예컨대 공기 또는 질소)는 분쇄되기 전, 동안 및/또는 후에 건식 분쇄 장치를 통하여 통과될 수 있다.
- [0077] 일반화된 예로서, 주어진 입자 크기 범위의 특정 공급원료의 습윤 케이크는 (습윤 케이크의 총 중량을 기준으로 하여) 50 중량%의 수분 함량에서 배수점을 갖는 것으로 측정될 수 있다. 공급원료의 초기 수분 함량이 (공급원료의 총 중량을 기준으로 하여) 40 중량%이고, 사용된 일정량의 수성 촉매 용액이 수분 함량을 추가로 (공급원료의 총 중량을 기준으로 하여) 30 중량%에 이르도록 하게 하는 경우, 공급원료 및 수성 촉매 용액의 조합으로부터 생성된 습윤 케이크는 (습윤 케이크의 총 중량을 기준으로 하여) 약 50 중량% 초과와 총 수분 함량, 따라서 습윤 케이크의 배수점 초과와 수분 함량을 가지고 있을 것이다. 이 여분의 수분을 상쇄시키기 위해, 공급원료의 초기 수분 함량을 감소시킬 수 있거나, 보다 작은 부피의 보다 농축된 촉매 용액을 사용할 수 있거나, 두 방법 모두를 사용할 수 있다. 특정 실시양태에서, 초기 수분 함량을 (필요한 경우) 건식 분쇄 단계 (101)에서 감소시킨다. 매우 고습인 석탄은 예를 들어 프레스 또는 롤 밀을 사용하여 분쇄하기 전에 건조를 필요로 할 수 있다 (예를 들어, US4436028).
- [0078] 습식 분쇄의 경우에, 수분 감소는 습식 분쇄에 후속으로, 및/또는 분류 단계 동안 및/또는 후에, 예를 들어 (상기 논의된 바와 같이) 배수 및 건조 중 임의의 하나 또는 조합에 의해 달성될 수 있다.
- [0079] 그러나, 석탄을 너무 낮은 습도 수준으로 건조시키는 것은 이온 교환에 필요한 산성 관능기를 파괴시킬 수 있고, 따라서 바람직하지 않다. 수분 함량이 감소된 석탄 공급원료는 일반적으로 초기 농도의 약 50% 이상, 또

는 약 66% 이상, 또는 약 75% 이상, 또는 약 90% 이상인 제2 농도의 산성 관능기를 포함하여야 한다.

- [0080] 석탄 공급원료 (10)이 다수의 석탄을 포함하는 경우에, 너무 높은 초기 수분 함량을 갖는 석탄 공급원료의 일부 (11)은 건조되어 (100) 수분 함량을 적합한 수준으로 감소시킬 수 있고; 적합한 초기 수분 함량을 갖는 석탄 공급원료의 일부 (12)는 직접적으로 건식 분쇄 공정 (101)에 제공될 수 있다. 예를 들어, 갈탄은 분쇄 단계에서 적합한 수준으로 건조되고 적합하게 조합될 수 있거나, 건조 단계 전에 제2의 적합하게 건조된 석탄 (예를 들어, 무연탄)과 조합될 수 있다.
- [0081] 또한, 석탄 공급원료 (10)이 다수의 석탄을 포함하는 경우에, 너무 높은 초기 수분 함량을 갖는 석탄 공급원료의 일부 (11)는 건조 성분과 블렌딩되어 전체적 수분 함량을 적합한 수준 (즉, 건조된 공급원료 (13)으로)으로 감소시킬 수 있다. 예를 들어, 보다 높은 수분의 석탄은 분쇄 단계 중에 블렌딩될 수 있거나, 또는 분쇄 단계 전 또는 후에 보다 낮은 수분 수준의 석탄 또는 석유 코크스와 조합될 수 있다 (앞에서 인용된 US2009/0166588A1에 개시된 바와 같음).
- [0082] 별법으로, 석탄 공급원료 (10)이 다수의 석탄을 포함하고 석탄 공급원료 (10)이 전체적으로 너무 높은 수분 함량을 가지는 경우에, 이에 따라 전체 석탄 공급원료 (10)은 그의 수분 함량을 적합한 수준 (13)으로 감소시키기 위한 건조 작업 (100)에 제공될 수 있거나, 건식 분쇄 작업 중에 부분적으로 건조되거나, 또는 건조된 후 분쇄 작업 (습식 또는 건식 분쇄)될 수 있다.
- [0083] 분쇄된 후, 제1 석탄 미립자 (14)는 특정 입자 크기 프로파일로 분류되어 (102) 제2 농도의 산성 관능기를 포함하는 매트릭스를 갖는 석탄 미립자 (15)를 제공한다. 본원에 사용된 바와 같은 용어 "매트릭스"는 석탄의 다공성 구조를 지칭하고, 석탄 및 그들 상의 산성 관능기의 전체 내부와 외부 표면적을 포함한다. 예를 들어, 문헌 [Tarasevich, "Porous structure and adsorption properties of natural porous coal", Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 2001, 176(2-3), 267-272]를 참조하기 바란다.
- [0084] 제1 석탄 미립자 (14)의 분류 (102)는 당업자에게 친숙한 방법에 따라 달성될 수 있다. 분류 장비는 광석 분류기, 기체 사이클론, 히드로사이클론, 레이크 분류기, 회전 트로멜 또는 유체화 분류기를 포함할 수 있다. 특정 입자 크기 프로파일은 약 20 마이크로미터 이상의 d5 입자 크기, 약 1000 마이크로미터 이하의 d95 입자 크기, 및 약 75 내지 약 350 마이크로미터 범위의 d50 입자 크기를 갖는다. 예를 들어, 특정 입자 크기 프로파일은 약 20 마이크로미터 내지 100 마이크로미터의 d5 입자 크기; 약 500 내지 1000 마이크로미터의 d95 입자 크기; 및 약 45 내지 500 마이크로미터의 d50 입자 크기를 가지고 있을 수 있다. "d# 입자 크기" 형태의 용어, 예컨대 d5, d50, 및 d95는 언급된 샘플의 전체 분포 중 #%의 입자가 기재된 입자 직경 이하를 갖는 것인 미립자의 컷-미립자 직경을 지칭한다. 예를 들어, 20 마이크로미터의 d5 입자 크기는 샘플 중 입자의 5%가 20 마이크로미터 이하의 직경을 갖는다는 것을 의미한다. 또 다른 예에서, 1000 마이크로미터의 d95 입자 크기는 샘플 중 입자의 95%가 1000 마이크로미터 이하의 직경을 갖는다는 것을 의미한다.
- [0085] 알칼리 금속 기화 촉매로의 후속 처리를 위한 앞서 특정된 입자 크기 프로파일을 만족시키지 않는 제1 석탄 미립자의 미세 부분 (22)을 예를 들어, 스팀 및/또는 전력 생성을 위한 연료로서 사용할 수 있다. 예를 들어, 앞에서 인용된 US2009/0165361A1, US2009/0165376A1, US2009/0217584A1 및 US2009/0217585A1을 참조하기 바란다. 별법으로, 앞서 논의된 바와 같이, 미세 부분 (22)는 석탄의 폐기물을 최소화하기 위해 석탄 미립자 (15)를 제조하는 과정 내 재순환을 위해 연탄화될 수 있다.
- [0086] 알칼리 금속 기화 촉매로의 후속 처리를 위한 앞서 특정된 입자 크기 프로파일을 만족시키지 않는 제1 석탄 미립자 (14)의 조질 부분 (21)은 또한 석탄의 폐기물을 최소화하기 위해 석탄 미립자 (15)를 제조하는 과정 내 연속 건식 분쇄 (101)를 위해 재순환될 수 있다.
- [0087] 석탄 미립자 (15)는, 탄소 원자에 대한 알칼리 금속 원자의 특정 비율 및 제2 수분 함량을 갖는 실질적 비-배수성 알칼리 금속 기화 촉매-담지된 석탄 미립자 습윤 케이크 (16)를 형성하기에 적합한 조건 하에, 일정 농도의 알칼리 금속 기화 촉매를 포함하는 일정량의 수용액 (20)과 접촉시킨다 (103). 한 실시양태에서, 습윤 케이크는 비-배수성이다. 또 다른 실시양태에서, 습윤 케이크의 수분 함량은 약 2 중량% 이상, 또는 약 5 중량% 이상, 또는 약 10 중량% 이상, 배수점에 있는 습윤 케이크의 수분 함량 미만이다.
- [0088] 석탄 미립자 (15)를 접촉시키기 위해 사용된 알칼리 금속 기화 촉매의 농도 및 수용액 (20)의 양은 비-배수성 알칼리 금속 기화 촉매-담지된 석탄 미립자 습윤 케이크 (16) 중 탄소 원자에 대한 알칼리 금속 원자의 특정된 비율을 제공하기에 충분하도록 선택되고, 약 0.01 내지 약 0.10의 실질적 자유-유동성 미립자 (30, 하기됨) 중 탄소 원자에 대한 알칼리 금속 원자의 비율을 제공하기에 충분하다. 전형적으로, 하나 이상의 알칼리 금속 공

급원은 약 0.01로부터, 또는 약 0.02로부터, 또는 약 0.03으로부터, 또는 약 0.04로부터, 약 0.10까지, 또는 약 0.08까지, 또는 약 0.07까지, 또는 약 0.06까지의 범위의 실질적 자유-유동성 미립자 (30) 중 탄소 원자에 대한 알칼리 금속 원자의 비율을 제공하기에 충분한 양으로 존재한다.

- [0089] 담지된 촉매의 총량은 수용액 중 촉매의 농도를 제어함으로써 제어된다. 또한, 수용액 중 촉매의 농도를 제어하여 이온-교환된 촉매의 양을 최대화한다. 이온-교환에 의해 석탄 상에 담지된 촉매의 양은 주어진 석탄 샘플을 위한 흡착 등온선에 의해 지배된다. 흡착 등온선은 석탄에 의해 흡착된 촉매의 양을 평형에 있는 수용액 내의 촉매의 농도와 상관짓는다. 앞에서 인용된 US2009/0048476A1에 개시된 바와 같이, 흡착 등온선은 주어진 온도에서 수용액 중 촉매의 농도의 함수로서 이온-교환에 의해 담지된 촉매의 평형량을 측정함으로써 실험적으로 결정된다. 따라서 흡착 등온선은 접촉 조건 하에 바람직한 촉매 담지를 달성하는데 요구되는 수용액의 바람직한 농도를 결정하는데 사용될 수 있다. 바람직한 농도를 갖는 수용액을 사용하여 배수 습윤 케이크를 생성할 정도까지, 보다 농축된 수용액을 사용할 수 있거나, 석탄 공급원료를 건조할 수 있거나, 두 방법의 몇몇 조합을 사용할 수 있다 (상기 논의된 바와 같음).
- [0090] 일정 농도의 알칼리 금속 기화 촉매 포함하는 일정량의 수용액 (20)과 석탄 미립자 (15)의 접촉 (103)은 실질적으로 물의 비점 이하인 승온에서, 실질적으로 대기압에서, 교반 하에 특정 시간 동안 수행되고, 그의 각각은 충분한 양으로 조합되어 비-배수성 알칼리 금속 기화 촉매-담지된 석탄 미립자 습윤 케이크 (16) 내 알칼리 금속 기화 촉매의 실질적으로 균일한 분포를 가능하게 한다.
- [0091] "실질적으로 물의 비점 이하인 승온"은 주위 온도 초과와 온도를 포함하나, 접촉 공정이 가압 (용어 "실질적으로 대기압"과 관련됨) 조건 하에 수행되도록 너무 높지 않은 온도를 의도한다. 상기 용어는 통상적으로 본 발명에 따른 유형의 공정의 상업적인 수행에서 예상될 수 있는 약간의 변화를 포함하도록 의도된다. 즉, 접촉은 초기에서의 가압 또는 마지막에서의 감압을 필요로 하지 않아야 한다. 예를 들어 접촉은 대기압에서 약 80℃로부터, 또는 약 90℃로부터, 또는 약 95℃로부터, 약 100℃ (또는 약간 초과)까지의 온도에서 일어날 수 있다.
- [0092] 접촉은 공기 또는 질소의 흐름 하에 수행될 수 있으나 (기상 산소의 제거가 요구되지 않음), 접촉 단계 동안 현저하게 수분 함량을 변화시키지 않아서, 승온에서 기체의 흐름이 필요하지 않는 것이 바람직할 수 있다. 또한 접촉은 예를 들어 약 5분 내지 약 60분까지, 또는 약 45분까지, 또는 약 30분까지 범위의 시간 동안 일어날 수 있다.
- [0093] 교반은 습윤 케이크 조성물을 혼합하여 실질적으로 균일한 분포를 제공하기 위해 공지된 임의의 방법을 포함할 수 있고, 방법에는 혼련 및 전단 혼합 (예를 들어, 블렌딩)이 포함되나 이에 제한되는 것은 아니다. 본원에 사용된 바와 같은 용어 "실질적으로 균일한 분포"는 알칼리 금속 기화 촉매가 습윤 케이크 전체에 걸쳐 일관되게 분포된 것을 의미한다.
- [0094] 특정 실시양태에서, 비-배수성 알칼리 금속 기화 촉매-담지된 석탄 미립자 습윤 케이크 (16)은 당업자에게 친숙한 방법에 따라 비-배수성 습윤 케이크 (16) 내 알칼리 금속 기화 촉매의 실질적으로 균일한 분포를 가능하게 하는 상기 기재된 조건 하에 혼련된다. 예를 들어, 비-배수성 습윤 케이크는 통상의 당업자에게 잘 알려진 유형의 가열된 단일 또는 이중 스크류 혼합기, 퍼그 밀 또는 리본 믹서에서 혼련될 수 있다. 혼합은 회분식 또는 연속식으로 수행될 수 있다.
- [0095] 최종적으로, 상기 논의된 바와 같은 교반이 완료되면, 비-배수성 알칼리 금속 기화 촉매-담지된 석탄 미립자 습윤 케이크 (16)을 열적으로 처리하여 (104) 제2 수분 함량을 감소시켜 실질적 자유-유동성 미립자 (30)으로서의 알칼리 금속 기화 촉매-담지된 석탄 미립자를 생성한다. 본원에 사용된 바와 같은 용어 "실질적 자유-유동성"은 미립자가 수분 함량으로 인해 덩어리가 되지 않는다는 것을 의미한다.
- [0096] 비-배수성 알칼리 금속 기화 촉매 담지된 석탄 미립자 습윤 케이크 (16)은 제1 온도에서 접촉 단계 (103)을 빠져나오고, 이는 전형적으로 접촉 단계 동안 존재하는 바와 같이 거의 동일한 온도에 있다. (개선된 효율을 위해) 습윤 케이크에서 이미 현열을 사용하기 위해, 습윤 케이크는 접촉 단계 (103)로부터 건조 단계 (104)로 중요한 냉각 없이 직접적으로 통과된다. 즉, 습윤 케이크는 그것이 접촉 단계를 빠져나가는 온도와 실질적으로 동일한 온도에서 열 처리 단계로 통과된다.
- [0097] 비-배수성 알칼리 금속 기화 촉매-담지된 석탄 미립자 습윤 케이크 (16)의 제2 수분 함량은 유동층 슬러리 건조기에 의한 처리 (즉, 액체를 기화시키기 위한 과열 스팀으로의 처리), 또는 열 증발에 의한 처리를 통해 감소될 수 있거나, 진공 하에 또는 불활성 (건조) 기체의 흐름 하에 또는 열 교환을 통해 제거되어 실질적 자유-유동성 미립자를 제공할 수 있다. 한 실시양태에서, 기체 산소는 실질적으로 건조 단계로부터 제외되어야 한다.

- [0098] 생성된 실질적 자유-유동성 미립자 (30)은 예를 들어 약 10 중량% 이하, 또는 약 8 중량% 이하, 또는 약 6 중량% 이하, 약 5 중량% 이하, 또는 약 4 중량% 이하의 잔류 수분 함량을 가질 수 있다.
- [0099] 생성된 실질적 자유-유동성 미립자 (30)은 또한 일정 함량의 알칼리 금속 원자 (예를 들어, 상기 기재된 바와 같음)를 가지고 있어야 하며, 여기서 약 50% 초과, 약 70% 초과, 약 85% 초과, 또는 약 90% 초과 함량의 알칼리 금속 원자가 산성 관능기 상의 이온 교환에 의해 석탄 미립자 매트릭스와 회합된다.
- [0100] 예를 들어 이온-교환에 의해 석탄 매트릭스와 회합된 총 담지된 촉매의 백분율은, 그의 염 반대이온과의 회합에 의해서는 설명되지 않는, 즉 반대이온의 화학량론적 과량으로 담지된 촉매의 백분율을 앞에서 인용된 US2009/0048476A1에서 기술된 절차를 통해 결정함으로써, 결정할 수 있다. 촉매-담지된 석탄 조성물 내의 촉매의 총량을, 유도결합 플라즈마-원자 방출 분광분석법("ICP-AES")을 사용하여 결정할 수 있다. ICP-AES는 특정 원소의 특징적인 파장에서 전자파 방사선을 방출하는 여기된 원자를 발생시키는 플라즈마를 사용한다. 방출 세기는 샘플 내의 원소의 농도의 함수이다. 염 반대이온이 카르보네이트인 실시양태에서는, 석탄 샘플 내의 카르보네이트의 총량을, 분말 X-선 회절("XRD") 및/또는 푸리에-변환 적외선(FT-IR) 분광법을 사용하여 결정할 수 있다. XRD는 샘플에 대한 X-선의 탄성 산란을 바탕으로 하며, (회절 피크를 통해) 결정질 물질을 동정하고 결정질 물질의 존재비를 결정하는데 사용될 수 있다. 예를 들어, 무수 탄산칼륨은 $2\theta = 31.635^\circ$ 및 $2\theta = 32.090^\circ$ 의 특징적인 강한 반사를 나타낸다. 샘플 내의 카르보네이트를 정량하는데에 FT-IR 분광법을 사용할 수 있다. 카르보네이트는 1356 cm^{-1} , 879 cm^{-1} 및 704 cm^{-1} 근처에 중심을 둔 FT-IR 스펙트럼에서 특징적인 피크를 나타낸다. 피크의 세기는 샘플 내 카르보네이트의 농도의 함수이다. 촉매의 총량(예를 들어 ICP-AES에 의해 결정됨), 및 카르보네이트의 총량(예를 들어 XRD 및/또는 FT-IR에 의해 결정됨)이 주어진다면, 카르보네이트에 대해 화학량론적 과량인 촉매의 양을 결정할 수 있다. 이렇게 결정된, 카르보네이트에 대해 과량인 촉매의 백분율은, 예를 들어 석탄의 산성 작용기 상에서 이온-교환된 촉매로서의, 석탄 매트릭스와 결합된 촉매의 최소 백분율이다. 석탄 샘플 내의 기타 원소(즉, 칼슘)와 결합된 카르보네이트 때문에, 실제 백분율은 더 높을 것으로 믿어진다. 기타 반대이온의 경우에는 유사한 절차에 따를 수 있다. 추가적 세부사항은 앞에서 인용된 US2009/0048476A1을 참조하여 알 수 있다.
- [0101] 전술한 방법에 따라 제조된 실질적 자유-유동성 미립자 (30)은 당업자에게 공지된 임의의 방법에 의해 제2 석탄 미립자와 조합될 수 있다. 제2 석탄 미립자는 하나 이상의 석탄을 포함할 수 있고, 당업자에게 친숙한 임의의 방법에 따라 제조될 수 있다. 실질적 자유-유동성 미립자 (30)을 하나 이상의 제2 석탄 미립자와 혼합하는 방법의 예로서는 혼련, 및 수직형 또는 수평형 혼합기, 예컨대 단일 또는 이중 스크류, 리본 또는 드럼 혼합기를 들 수 있으나, 이들에 제한되는 것은 아니다. 생성된 블렌딩된 미립자는 이후 사용을 위해 저장되거나 촉매적 기화기로 도입하기 위한 하나 이상의 공급 작업으로 전달될 수 있다.
- [0102] 통합 기화 공정
- [0103] 실질적 자유-유동성 미립자로부터 메탄-풍부 기체를 생성하기 위한 본 발명의 통합 공정은 당업계에 공지된 임의의 유형의 알칼리 금속 촉매된 기화 시스템과 함께 사용될 수 있다. 이러한 시스템의 예는 예를 들어, 앞에서 인용된 US2009/0165381A1, US2009/0170968A1, US2009/0217584A1, US2009/0217585A1, US2009/0217588A1, US2009/00217589A1, US2009/0220406A1, US2009/0246120A1, US2009/0259080A1 및 US2009/0260287A1; 및 미국 특허 출원 일련 번호 12/492,467, 12/492,477, 12/492,484, 12/492,489, 12/492,497, 12/562,919, 12/562,921, 12/562,922, 12/562,925 및 12/604,695에 개시되어 있는 것이다.
- [0104] 이러한 공정을 위한 촉매적 기화기는 전형적으로, 촉매적 기화기의 반응 챔버로의 실질적 자유-유동성 미립자 (30)의 도입에 요구되는 적당히 높은 압력 및 온도에서, 요구되는 공급원료의 온도, 압력 및 유속을 유지하면서 작동된다. 당업자는, 촉매된 석탄 공급원료를, 스타 공급기, 스크류 공급기, 회전 피스톤 및 락-호퍼를 포함하는 고압 및/또는 고온 환경을 갖는 반응 챔버에 공급하기 위한 공급 입구에 친숙하다. 공급 입구는 교대로 사용되는 2개 이상의 압력-균형 부재, 예컨대 락 호퍼를 포함할 수 있다는 것을 이해해야 한다. 일부 경우에, 촉매된 석탄 공급원료는 촉매적 기화기의 작동 압력보다 높은 압력 조건에서 제조될 수 있다. 따라서, 미립자 조성물을 추가의 가압 없이 촉매적 기화기로 직접 통과시킬 수 있다.
- [0105] 임의의 여러 유형의 촉매적 기화기가 사용될 수 있다. 적합한 촉매적 기화기는 역류 고정층, 동류 고정층, 유동층 또는 동반 유동 또는 이동층 반응 챔버인 반응 챔버를 갖는 것들을 포함한다. 이러한 시스템의 예는, 예를 들어, 앞에서 인용된 미국 특허 출원 일련 번호 12/562,921, 12/562,922, 12/562,925 및 12/604,695에 개시된 것들을 포함한다.

- [0106] 촉매적 기화기에서 기화는 전형적으로 약 450℃ 이상, 또는 약 600℃ 이상, 또는 약 650℃ 이상, 내지 약 900℃, 또는 내지 약 800℃, 또는 내지 약 750℃의 적당한 온도; 및 약 50 psig 이상, 또는 약 200 psig 이상, 또는 약 400 psig 이상, 내지 약 1000 psig, 또는 내지 약 700 psig, 또는 내지 약 600 psig의 압력에서 수행된다.
- [0107] 미립자 조성물의 가압 및 반응을 위한 촉매적 기화기에 사용되는 기체는, 예를 들어 스팀, 산소, 질소, 공기, 합성가스 (일산화탄소 및 수소의 혼합물), 또는 불활성 기체, 예컨대 아르곤을 포함할 수 있으며, 이는 당업자에게 공지된 방법에 따라 반응기로 공급될 수 있다.
- [0108] 당업자에게 공지된 임의의 스팀 보일러는 촉매적 기화기를 위한 스팀을 공급할 수 있다. 이러한 보일러는, 예를 들어 임의의 탄소질 물질, 예컨대 분말화된 석탄, 바이오매스 등, 또한 공급원료 제조 작업으로부터 거부된 탄소질 물질 (예를 들어, 미세물, 상기 참조)을 포함하나 이에 제한되지는 않는 것들의 사용에 의해 동력을 공급받을 수 있다. 스팀은 또한 연소 터빈에 결합된 추가의 기화기로부터 공급될 수 있고, 여기서 반응기로부터의 배기물이 물 공급원으로 열 교환되고 스팀을 생성한다. 별법으로, 앞에서 인용된 US2009/0165376A1, US2009/0217584A1 및 US2009/0217585A1; 및 미국 특허 출원 일련 번호 12/562,925에 기재된 바와 같이 촉매적 기화기에 대해 스팀을 생성할 수 있다.
- [0109] 재순환된 또는 다른 공정 작업으로부터 생성된 스팀을 유일한 스팀 공급원으로서, 또는 스팀 생성기로부터의 스팀과 조합하여 사용하여, 촉매적 기화기에 또한 공급할 수 있다. 예를 들어, 상기 논의된 바와 같이, 슬러리화된 탄소질 물질이 유체 층 슬러리 건조기에 의해 건조되는 경우, 증발을 통하여 생성된 스팀을 촉매적 기화기에 공급할 수 있다. 열 교환기 유닛이 스팀 생성에 사용되는 경우, 스팀을 직접적으로 촉매적 기화기에 또한 공급할 수 있다.
- [0110] 촉매적 기화기에서 발생하는 탄소 공급원의 메탄으로의 촉매적 전환은 전형적으로 하기 3개의 별도의 반응을 포함한다:
- [0111] 스팀 탄소: $C + H_2O \rightarrow CO + H_2$
- [0112] 물-기체 시프트: $CO + H_2O \rightarrow H_2 + CO_2$
- [0113] 히드로-기화: $2H_2 + C \rightarrow CH_4$
- [0114] CO 메탄화: $CO + 3H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O$
- [0115] 이들 4개의 반응은 함께 본질적으로 열적으로 균형적이고; 그러나, 공정 열 손실 및 다른 에너지 요구 (예컨대 공급원료와 함께 기화기로 도입되는 수분의 증발을 위해 요구되는 것) 때문에, 열적 균형을 유지하기 위해 일부 열이 촉매적 기화기에 추가되어야 한다. 촉매적 기화기의 작업 온도를 초과하는 온도에서의 과열 스팀의 추가는 이러한 여분의 열을 공급하기 위한 하나의 메카니즘이 될 수 있다. 당업자는 열적 균형을 실질적으로 유지하기 위해 촉매적 기화기에 추가될 필요한 열의 양을 결정할 수 있다.
- [0116] 촉매적 기화기의 반응 챔버를 빠져 나오는 고온 기체 유출 스팀을 해방 구역으로서 작용하는 촉매적 기화기의 미세물 제거기 유닛 부분 (도시되지 않음)으로 통과시킬 수 있고, 여기서 너무 무거워서 촉매적 기화기를 빠져 나오는 기체 (즉, 미세물)에 의해 연행되지 않는 입자를 반응 챔버 (예를 들어, 유동층)로 되돌려보낸다. 미세물 제거기 유닛은 미세물 및 미립자를 고온 제1 기체로부터 제거하기 위한 하나 이상의 내부 및/또는 외부 사이클론 분리기 또는 유사 장치를 포함할 수 있다. 촉매적 기화기를 빠져 나오는 고온 제1 기체 유출물은 일반적으로, 기화에 사용되는 석탄의 성질에 따라, CH_4 , CO_2 , H_2 , CO , H_2S , NH_3 , 미반응 스팀, 연행 미세물 및 다른 오염물, 예컨대 COS , HCN 및/또는 원소 수은 증기를 포함한다.
- [0117] 나머지 연행 미세물은, 임의의 적합한 장치, 예컨대 외부 사이클론 분리기에 임의로 이어지는 벤투리 스크러버에 의해 실질적으로 제거될 수 있다. 회수된 미세물을 알칼리 금속 촉매를 회수하기 위해 처리하거나, 또는 앞에서 인용된 US2009/0217589A1에 기재된 바와 같이 공급원료 제조로 직접 다시 재순환시킬 수 있다.
- [0118] 미세물의 "상당 부분"의 제거는, 하류 처리가 불리하게 영향받지 않도록 하는 양의 미세물이 고온 제1 기체 스트림으로부터 제거되는 것을 의미하며; 따라서, 미세물의 적어도 상당 부분이 제거되어야 한다. 하류 처리가 유의하게 불리하게 영향받지 않는 정도로 일부 소량의 초미세 물질이 고온 제1 기체 스트림에 남아 있을 수 있다. 전형적으로, 약 20 μm 초과, 약 10 μm 초과, 또는 약 5 μm 초과 입자 크기의 미세물의 약 90 중량%

이상, 또는 약 95 중량% 이상, 또는 약 98 중량% 이상이 제거된다.

- [0119] 반응기로부터 유출시, 제1 기체 스트림은 전형적으로 제1 기체 스트림 중의 메탄, 이산화탄소, 일산화탄소 및 수소의 mol을 기준으로 하여 약 20 mol% 이상의 메탄을 포함한다. 또한, 제1 기체 스트림은 전형적으로 제1 기체 스트림 중의 메탄, 이산화탄소, 일산화탄소 및 수소의 mol을 기준으로 하여 약 50 mol% 이상의 메탄 + 이산화탄소를 포함한다.
- [0120] 제1 기체 스트림을 본원에 기재된 메탄화 공정을 위한 산 기체 제거 (AGR) 공정에 도입하기 전에, 열 교환기에 제공하여 제1 기체 스트림의 온도를 감소시킨다 (예를 들어 제1 기체 스트림보다 낮은 온도를 갖는 냉각된 기체 스트림을 생성함).
- [0121] 기화 조건에 따라, 제1 기체 스트림은, 약 450°C 내지 약 900°C (보다 전형적으로 약 650°C 내지 약 800°C) 범위의 온도, 약 50 psig 내지 약 1000 psig (보다 전형적으로 약 400 psig 내지 약 600 psig)의 압력, 및 약 0.5 ft/sec 내지 약 2.0 ft/sec (보다 전형적으로 약 1.0 ft/sec 내지 약 1.5 ft/sec)의 속도에서 생성될 수 있다. 존재하는 경우, 임의의 하나 이상의 열 교환기 유닛에 의해 추출된 열 에너지를 사용하여, 예를 들어 스팀을 생성할 수 있다. 생성된 냉각된 기체 스팀은 전형적으로 약 250°C 내지 약 600°C (보다 전형적으로 약 300°C 내지 약 500°C)의 온도, 약 50 psig 내지 약 1000 psig (보다 전형적으로 약 400 psig 내지 약 600 psig)의 압력 및 약 0.5 ft/sec 내지 약 2.5 ft/sec (보다 전형적으로 약 1.0 ft/sec 내지 약 1.5 ft/sec)의 속도에서 열 교환기를 빠져 나온다.
- [0122] 후속적 산 기체 제거 유닛을 사용하여 제2 기체 스트림으로부터 H₂S 및 CO₂의 상당 부분을 제거하고 제3 기체 스트림을 생성할 수 있고, 이는 메탄 생성물 스트림일 수 있거나, 또는 이를 추가로 정제/처리하여 메탄 생성물 스트림을 생성할 수 있다. 산 기체 제거 공정은 전형적으로, 제2 기체 스트림을 모노에탄올아민, 디에탄올아민, 메틸디에탄올아민, 디이소프로필아민, 디글리콜아민, 아미노산의 나트륨 염의 용액, 메탄올, 고온 탄산칼륨 등과 같은 용매와 접촉시켜 CO₂ 및/또는 H₂S 적재 흡수제를 생성하는 것을 포함한다. 한 방법은 2개의 트레인 (여기서 각각의 트레인은 H₂S 흡수제 및 CO₂ 흡수제로 구성됨)을 갖는 셀렉솔(Selexol)[®] (유오피 엘엘씨(UOP LLC, 미국 일리노이주 데스 플레인즈)) 또는 렉티솔(Rectisol)[®] (루르기 아게(Lurgi AG, 독일 프랑크푸르트 암 마인)) 용매의 사용을 포함할 수 있다.
- [0123] 생성된 제3 기체 스트림은 CH₄, H₂, 및 임의로 CO (사워 시프트(sour shift) 유닛 (상기 문헌)이 공정의 일부가 아닌 경우), 및 전형적으로 소량의 CO₂ 및 H₂O를 포함할 수 있다. 제2 기체 스트림으로부터 산 기체를 제거하기 위한 한 방법은 앞에서 인용된 US2009/0220406A1에 기재되어 있다.
- [0124] CO₂ 및/또는 H₂S (또한 다른 잔류 미량 오염물)의 적어도 상당 부분 (예를 들어, 실질적으로 모두)이 산 기체 제거 유닛을 통해 제거되어야 한다. 산 기체 제거와 관련하여 "상당한" 제거는, 목적인 최종 생성물이 생성될 수 있도록 충분히 높은 비율의 성분의 제거를 의미한다. 따라서, 실제 제거량은 성분에 따라 상이할 수 있다. "파이프라인-품질 천연 가스"의 경우, 단지 (기껏해야) 미량의 H₂S만이 존재할 수 있지만, 보다 많은 양의 CO₂가 허용될 수 있다.
- [0125] 전형적으로, 산 기체 제거에서는 제2 기체 스트림으로부터 약 85% 이상, 또는 약 90% 이상, 또는 약 92% 이상의 CO₂, 및 약 95% 이상, 또는 약 98% 이상, 또는 약 99.5% 이상의 H₂S가 제거되어야 한다.
- [0126] 산 기체-소모된 스트림이 제2 기체 스트림으로부터의 메탄의 적어도 상당 부분 (실질적으로 모두)을 포함하도록 산 기체 제거 단계의 목적 생성물 (메탄)의 손실을 최소화하여야 한다. 전형적으로, 이러한 손실은 냉각된 제1 기체 스트림으로부터 약 2 mol% 이하, 또는 약 1.5 mol% 이하, 또는 약 1 mol%의 메탄이어야 한다.
- [0127] 추가의 통합 기화 실시양태
- [0128] 상기에 보다 상세히 기재된 바와 같이, 특정 실시양태에서 석탄 공급원료는 임의의 수많은 석탄을 포함할 수 있다. 예를 들어, 본 발명의 한 실시양태에서, 석탄 공급원료는 무연탄, 역청탄, 아역청탄 및/또는 갈탄 중 하나 이상을 포함할 수 있다.
- [0129] 본 발명의 특정 실시양태에서, 실질적 자유-유동성 미립자 및 과열 스팀이 다수의 촉매적 기화기에 도입된다. 이어서, 별도의 촉매적 기화기로부터 발생하는 제1 기체 스트림을 별도로 추가로 처리할 수 있거나, 또는 하류 공정에서 임의의 지점에서 재조합할 수 있다.

- [0130] 당업자에게 인지되는 바와 같이, 본원에 기재된 방법은 예를 들어 연속식 공정 또는 회분식 공정으로 수행될 수 있다.
- [0131] 특정 실시양태에서, 과정은 관류형 공정이다. "관류형" 방법에서는, 촉매적 기화기로부터 하류의 기체 스트림 중 임의의 것으로부터 기화기의 탄소-기체 기체의 재순환이 존재하지 않는다. 그러나, 본 발명의 다른 실시양태에서, 공정은 재순환 탄소-기체 기체 스트림을 포함할 수 있다. 예를 들어, 개시 조건 동안 촉매적 기화기에서 수소 및/또는 일산화탄소의 균형을 제공하기 위해, 메탄-함유 스트림 (예를 들어, 메탄-풍부 제1 기체 스트림, 메탄-풍부 제2 스트림 또는 메탄 생성물 스트림으로부터 유래된 것)을 개질기에서 개질하여 일산화탄소 및 수소를 형성하고, 이는 석탄 공급원료, 산소-풍부 기체 스트림 및 기화 촉매와 함께 촉매적 기화기에 수용될 수 있다. 그러나, 연속 작업에서는, "관류형" 방법으로서 공정을 수행하는 것이 바람직하다.
- [0132] 본 발명은 특정 실시양태에서 석탄 공급원료의 촉매적 기화로부터 "파이프라인-품질 천연 가스"를 생성할 수 있는 방법을 제공한다. "파이프라인-품질 천연 가스"는 전형적으로 (1) 순수한 메탄의 발열량 (발열량이 표준 대기 조건 하에 1010 btu/ft³임)의 ±5% 이내이고, (2) 실질적으로 물을 갖지 않고 (전형적으로 약 -40°C 이하의 이슬점), (3) 독성 또는 부식성 오염물을 실질적으로 갖지 않는 천연 가스를 지칭한다. 본 발명의 일부 실시양태에서, 상기 방법에 기재된 메탄 생성물 스트림은 이러한 요건을 충족시킨다.
- [0133] 생성된 기체 혼합물이 1010 btu/ft³의 ±5% 이내의 발열량을 갖고 독성이거나 부식성이 아닌 이상, 파이프라인-품질 천연 가스는 메탄 이외의 기체를 함유할 수 있다. 따라서, 메탄 생성물 스트림은, 다른 기체의 존재가 기체 스트림의 발열량을 950 btu/scf (건량 기준) 미만으로 낮추지 않는 한, 발열량이 메탄의 발열량 미만인 기체를 포함할 수 있고, 이는 또한 파이프라인-품질 천연 가스로서 자격을 갖는다. 메탄 생성물 스트림은 예를 들어 약 4 mol% 이하의 수소를 포함할 수 있고, 이는 또한 파이프라인-품질 천연 가스로서 작용된다. 일산화탄소는 수소보다 높은 발열량을 갖고; 따라서 파이프라인-품질 천연 가스는 기체 스트림의 발열량을 열화시키지 않으면서 훨씬 높은 비율의 CO를 함유할 수 있다. 파이프라인-품질 천연 가스로서 사용하기에 적합한 메탄 생성물 스트림은 바람직하게는 약 1000 ppm 미만의 CO를 갖는다.
- [0134] 임의의 추가적 기화 공정
- [0135] (a) 촉매 회수
- [0136] 기재된 조건 하에서의 실질적 자유-유동성 미립자 (30)의 반응은 일반적으로 촉매적 기화기로부터 제1 기체 스트림 및 고체 차르 생성물을 제공한다. 고체 차르 생성물은 전형적으로 일정량의 미반응 석탄 및 연행된 촉매를 포함한다. 고체 차르 생성물은 메탄화 촉매로서 사용하기 위해, 차르 출구를 통해 샘플링, 퍼징 및/또는 촉매 회수를 위해 반응 챔버로부터 제거될 수 있다.
- [0137] 연행된 촉매를 함유하는 고체 차르 생성물은 촉매 회수 유닛으로 통과될 수 있으며, 여기서 촉매는 단계 (D)에 사용된 수용액을 위해 회수되고 재순환된다.
- [0138] 본원에서 사용된 바와 같은 용어 "연행된 촉매"는 알칼리 금속 성분을 포함하는 화학 화합물을 의미한다. 예를 들어, "연행된 촉매"는 가용성 알칼리 금속 화합물 (예컨대, 알칼리 탄산염, 알칼리 수산화물 및 알칼리 산화물) 및/또는 불용성 알칼리 화합물 (예컨대, 알칼리 알루미늄실리케이트)을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 촉매적 기화기로부터 추출된 차르와 연행된 촉매 성분의 성질 및 그의 회수 방법이 하기에 논의되고, 앞에서 인용된 US2007/0277437A1, US2009/0165383A1, US2009/0165382A1, US2009/0169449A1 및 US2009/0169448A1에 상세히 논의되어 있다.
- [0139] 고체 차르 생성물을 락 호퍼 시스템인 차르 출구를 통하여 각각의 촉매적 기화기로부터 주기적으로 취출할 수 있으나, 다른 방법도 당업자에게 공지되어 있다. 고체 차르 생성물의 제거 방법은 당업자에게 널리 공지되어 있다. 예를 들어 EP-A-0102828에 의해 교시된 한 방법이 사용될 수 있다.
- [0140] 촉매적 기화기로부터의 차르는 하기하는 바와 같이 촉매 회수 유닛으로 통과될 수 있다. 별법으로, 이러한 차르는 하기하는 바와 같이 촉매 회수 유닛 작업으로 통과될 수 있다. 이러한 차르는 또한 다수의 스트림으로 분할될 수 있고, 이들 중 하나가 촉매 회수 유닛으로 통과될 수 있고, 또 다른 것은 메탄화 촉매 (상기한 바와 같음)로서 사용되고 촉매 회수를 위해 처리되지 않을 수 있다.
- [0141] 특정 실시양태에서는, 촉매적 기화기의 반응 챔버로부터 취출된 고체 차르 생성물에서 연행된 촉매 내의 알칼리 금속을 회수할 수 있고, 회수되지 않은 임의의 촉매를 촉매 메이크업 스트림에 의해 보상할 수 있다. 공급원료

중에 있는 알루미늄 및 실리카가 많을수록, 보다 높은 알칼리 금속 회수율을 얻기 위해 더욱 고비용이 든다.

- [0142] 한 실시양태에서, 촉매적 기화기로부터의 고체 차르 생성물을 재순환 기체 및 물로 켄칭시켜 연행된 촉매의 일부를 추출할 수 있다. 회수된 촉매를 알칼리 금속 촉매의 재사용을 위해 촉매 담지 공정으로 보낼 수 있다. 고갈된 차르를, 예를 들어 촉매된 공급원료의 제조에서 재사용을 위한 임의의 하나 이상의 공급원료 제조 작업으로 보내거나, 연소시켜 하나 이상의 스팀 생성기에 동력을 공급하거나 (예컨대, 앞에서 인용된 US2009/0165376A1 및 US2009/0217585A1에 개시됨), 또는 다양한 응용에서 예를 들어 흡수제로서 그대로 사용할 수 있다 (예컨대, 앞에서 인용된 US2009/0217582A1에 개시됨).
- [0143] 특히 유용한 다른 회수 및 재순환 방법은 US4459138, 뿐만 아니라 앞에서 인용된 US2007/0277437A1, US2009/0165383A1, US2009/0165382A1, US2009/0169449A1 및 US2009/0169448A1에 기재되어 있다. 추가의 공정 상세사항에 대해서는 이들 문헌을 참고해야 할 수 있다.
- [0144] 촉매의 재순환은 하나의 촉매 담지 공정 또는 이들의 조합에 적용될 수 있다. 예를 들어, 재순환 촉매 모두를 하나의 촉매 담지 공정에 공급할 수 있으며, 반면 또 다른 공정에서는 단지 메이크업 촉매만을 사용한다. 재순환 촉매 대 메이크업 촉매의 수준은 촉매 담지 공정 중에서 개별적 기준으로 조절될 수도 있다.
- [0145] (b) 기체 정제
- [0146] 생성물 정제는, 예를 들어 임의의 미량 오염물 제거, 암모니아 제거 및 회수, 및 사워 시프트 공정을 포함할 수 있다. 산 기체 제거 (상기 문헌)는, 직접적으로 열 교환기로부터 통과된 냉각된 제1 기체 스트림 상에서, 또는 (i) 하나 이상의 미량 오염물 제거 유닛; (ii) 하나 이상의 사워 시프트 유닛; (iii) 하나 이상의 암모니아 회수 유닛 및 (iv) 상기에서 논의된 바와 같은 황-내성 촉매적 메탄화기 중 하나 이상으로 통과된 냉각된 제1 기체 스트림 상에서 수행될 수 있다.
- [0147] (1) 미량 오염물 제거
- [0148] 당업자에게 친숙한 바와 같이, 기체 스트림, 예를 들어 냉각된 제1 기체 스트림의 오염 수준은 촉매된 석탄 공급 원료를 제조하기 위해 사용되는 석탄의 성질에 따라 달라질 것이다. 예를 들어, 특정 석탄, 예컨대 일리노이 #6은 높은 황 함량을 가질 수 있고, 이는 더 높은 COS 오염을 유도하고; 파우더 리버 베이신 석탄과 같은 다른 석탄은 촉매적 기화기에서 휘발될 수 있는 상당 수준의 수분을 함유할 수 있다.
- [0149] COS는, 예를 들어 COS 가수분해에 의해 (US3966875, US4011066, US4100256, US4482529 및 US4524050 참조), 냉각된 제1 기체 스트림을 미립자 석회석 (US4173465 참조), 산성 완충 CuSO₄ 용액 (US4298584 참조), 테트라메틸렌 술폰 (술폴란; US3989811 참조)을 함유하는 알칸올아민 흡수제, 예컨대 메틸디에탄올아민, 트리에탄올아민, 디프로판올아민 또는 디이소프로판올아민으로 통과시킴으로써; 또는 냉각된 제1 기체 스트림을 냉각된 액체 CO₂로 역류 세척함으로써 (US4270937 및 US4609388 참조), 기체 스트림, 예를 들어 냉각된 제1 기체 스트림으로부터 제거될 수 있다.
- [0150] HCN은, 암모늄 술폰 또는 폴리술폰과의 반응에 의해 CO₂, H₂S 및 NH₃을 생성시킴으로써 (US4497784, US4505881 및 US4508693 참조), 또는 포름알데히드에 이어서 암모늄 또는 나트륨 폴리술폰으로 2단계 세척함으로써 (US4572826 참조), 물로 흡수시킴으로써 (US4189307 참조), 및/또는 알루미늄 지지된 가수분해 촉매, 예컨대 MoO₃, TiO₂ 및/또는 ZrO₂로 통과시켜 분해함으로써 (US4810475, US5660807 및 US 5968465 참조), 기체 스트림, 예를 들어 냉각된 제1 기체 스트림으로부터 제거될 수 있다.
- [0151] 원소 수은은, 황산으로 활성화된 탄소에 의한 흡수에 의해 (US3876393 참조), 황으로 함침된 탄소에 의한 흡수에 의해 (US4491609 참조), H₂S-함유 아민 용매에 의한 흡수에 의해 (US4044098 참조), 은 또는 금 함침된 제올라이트에 의한 흡수에 의해 (US4892567 참조), 과산화수소 및 메탄올을 사용한 HgO로의 산화에 의해 (US5670122 참조), SO₂의 존재 하에서 브롬 또는 요오드 함유 화합물을 사용한 산화에 의해 (US6878358 참조), H, Cl 및 O-함유 플라즈마를 사용한 산화에 의해 (US6969494 참조) 및/또는 염소-함유 산화 기체에 의한 산화에 의해 (예를 들어 ClO, US7118720 참조), 기체 스트림, 예를 들어 냉각된 제1 기체 스트림으로부터 제거될 수 있다.
- [0152] COS, HCN 및/또는 Hg 중 임의의 것 또는 이들 모두를 제거하기 위해 수용액을 사용하는 경우, 미량 오염물 제거 유닛에서 생성된 폐수는 폐수 처리 유닛으로 보낼 수 있다.
- [0153] 존재하는 경우, 특정 미량 오염물을 위한 미량 오염물 제거 유닛은, 이와 같이 처리된 기체 스트림 (예를 들어,

냉각된 제1 기체 스트림)으로부터의 미량 오염물의 적어도 상당 부분 (또는 실질적으로 모두)을 전형적으로 목적 생성물 스트림의 규정 한계 또는 그보다 낮은 수준으로 제거하여야 한다. 전형적으로, 미량 오염물 제거 유닛에서는 냉각된 제1 기체 스트림으로부터 90% 이상, 또는 95% 이상, 또는 98% 이상의 COS, HCN 및/또는 수은을 제거하여야 한다.

[0154] (2) 사워 시프트

[0155] 기체 스트림, 예를 들어 냉각된 제1 기체 스트림은 또한 수성 매질 (예컨대, 스팀)의 존재 하에 물-기체 시프트 반응되어 CO의 일부가 CO₂로 전환되고 H₂의 분획이 증가될 수 있다. 특정 예에서, 증가된 수소 함량의 생성을 이용하여 수소 생성물 기체를 형성할 수 있고, 이를 하기에 논의되는 바와 같이 메탄으로부터 분리할 수 있다. 특정 다른 예에서는, 사워 시프트 공정을 이용하여, 후속되는 메탄화기에 제공하기 위한 기체 스트림, 예를 들어 냉각된 제1 기체 스트림 중의 이산화탄소:수소 비율을 조정할 수 있다. 물-기체 시프트 처리는 열 교환기로부터 직접적으로 통과된 냉각된 제1 기체 스트림 상에서 또는 미량 오염물 제거 유닛으로 통과된 냉각된 제1 기체 스트림 상에서 수행될 수 있다.

[0156] 사워 시프트 공정은 예를 들어 US7074373에 상세히 기재되어 있다. 공정은 물을 첨가하거나 또는 기체에 함유된 물을 사용하고, 얻어진 물-기체 혼합물을 스팀 개질 촉매 상에서 단열적으로 반응시키는 것을 포함한다. 전형적인 스팀 개질 촉매는 내열성 지지체 상의 하나 이상의 VIII족 금속을 포함한다.

[0157] CO-함유 기체 스트림 상에서 사워 기체 시프트 반응을 수행하기 위한 방법 및 반응기는 당업자에게 널리 공지되어 있다. 적합한 반응 조건 및 적합한 반응기는 기체 스트림으로부터 고갈되어야 하는 CO의 양에 따라 달라질 수 있다. 일부 실시양태에서, 약 100°C로부터, 또는 약 150°C로부터, 또는 약 200°C로부터, 약 250°C까지, 또는 약 300°C까지, 또는 약 350°C까지의 온도 범위에서 단일 단계로 사워 기체 시프트를 수행할 수 있다. 이러한 실시양태에서는, 시프트 반응을 당업자에게 공지된 임의의 적합한 촉매에 의해 촉매화할 수 있다. 이러한 촉매는 Fe₂O₃-기체 촉매, 예컨대 Fe₂O₃-Cr₂O₃ 촉매 및 기타 전이 금속-기체 및 전이 금속 산화물-기체 촉매를 포함하나, 이에 제한되지는 않는다. 다른 실시양태에서는, 사워 기체 시프트를 다단계로 수행할 수 있다. 하나의 특별한 실시양태에서는, 사워 기체 시프트를 2 단계로 수행한다. 이러한 2-단계 방법은 고온 순서에 이어서 저온 순서를 사용한다. 고온 시프트 반응을 위한 기체 온도는 약 350°C 내지 약 1050°C의 범위이다. 전형적인 고온 촉매는, 적은 양의 산화크롬과 임의로 조합된 산화철을 포함하나, 이에 제한되지는 않는다. 저온 시프트를 위한 기체 온도는 약 150°C 내지 약 300°C, 또는 약 200°C 내지 약 250°C의 범위이다. 저온 시프트 촉매는, 산화아연 또는 알루미늄 상에 지지될 수 있는 산화구리를 포함하나, 이에 제한되지는 않는다. 적합한 사워 시프트 방법은 앞에서 인용된 US2009/0246120A1에 기재되어 있다.

[0158] 열 에너지의 효율적인 사용을 가능하게 하기 위하여 열 교환기 및 스팀 생성기와 함께 스팀 시프팅이 종종 수행된다. 이러한 특징을 사용하는 시프트 반응기는 당업자에게 널리 공지되어 있다. 적합한 시프트 반응기의 예가 앞에서 인용된 US7074373에 예시되어 있으나, 당업자에게 공지된 다른 설계도 효과적이다. 사워 기체 시프트 절차 후에, 하나 이상의 냉각된 제2 기체 스트림은 각각 일반적으로 CH₄, CO₂, H₂, H₂S, NH₃ 및 스팀을 함유한다.

[0159] 일부 실시양태에서, 냉각된 기체 스트림으로부터 CO의 상당 부분을 제거하고, 따라서 CO의 상당 부분을 전환시키는 것이 바람직할 것이다. 이와 관련하여 "상당한" 전환은 목적인 최종 생성물이 생성될 수 있도록 충분히 높은 비율의 성분이 전환되는 것을 의미한다. 전형적으로, CO의 상당 부분이 전환되는 시프트 반응기로부터 유출되는 스트림은 약 250 ppm 이하의 CO, 보다 전형적으로는 약 100 ppm 이하의 CO의 일산화탄소 함량을 가질 것이다.

[0160] 다른 실시양태에서, 후속적 메탄화, 예를 들어 트림 메탄화를 위해 H₂의 분율을 증가시키기 위하여 CO의 단지 일부를 전환시키는 것이 바람직할 것이고, 이는 전형적으로 약 3 이상, 또는 약 3 초과, 또는 약 3.2 이상의 H₂/CO 몰비를 필요로 할 것이다.

[0161] (3) 암모니아 회수

[0162] 당업자에게 친숙한 바와 같이, 바이오매스의 기화 및/또는 촉매적 기화기를 위한 산소 공급원으로서 공기를 이용하는 것로부터 생성물 기체 스트림 중에 유의한 양의 암모니아가 생성될 수 있다. 임의로, 냉각된 제1 기체 스트림은 암모니아를 회수하기 위한 하나 이상의 암모니아 회수 유닛에서 물에 의해 스크러빙될 수 있다. 암모니아 회수 처리는, 예를 들어, 직접적으로 열 교환기로부터 통과된 냉각된 제2 기체 스트림 상에서, 또는

(i) 하나 이상의 미량 오염물 제거 유닛; 및 (ii) 하나 이상의 사위 시프트 유닛 중 하나 또는 이들 둘 다를 통과한 기체 스트림, 예를 들어 냉각된 기체 스트림 상에서 수행될 수 있다.

[0163] 스크러빙 후, 기체 스트림, 예를 들어 냉각된 제1 기체 스트림은 적어도 H₂S, CO₂, CO, H₂ 및 CH₄를 포함할 수 있다. 냉각된 기체 스트림이 이전에 사위 시프트 유닛으로 통과된 경우, 이후 세정 후 기체 스트림은 적어도 H₂S, CO₂, H₂ 및 CH₄를 포함할 수 있다.

[0164] 암모니아는 당업자에게 공지된 방법에 따라 스크러버 물로부터 회수될 수 있고, 이는 전형적으로 수용액 (예를 들어, 20 중량%)으로서 회수될 수 있다. 폐기물 스크러버 물은 폐수 처리 유닛으로 전달될 수 있다.

[0165] 존재하는 경우, 암모니아 제거 공정에서는 암모니아의 적어도 상당 부분 (및 실질적으로 모두)을 스크러빙된 스트림, 예를 들어 냉각된 제1 기체 스트림으로부터 제거하여야 한다. 암모니아 제거와 관련하여 "상당한" 제거는 목적인 최종 생성물이 생성될 수 있도록 충분히 높은 비율의 성분의 제거를 의미한다. 전형적으로, 암모니아 제거 공정에서는 스크러빙된 제1 기체 스트림의 암모니아 함량의 약 95% 이상, 또는 약 97% 이상을 제거할 것이다.

[0166] (4) 메탄화

[0167] 기재된 바와 같이, 본 발명의 통합 기화 공정에서는, 하나 이상의 메탄화 단계를 사용하여 하나 이상의 제1 기체 스트림 (예를 들어, 고온 제1 기체 스트림 및/또는 냉각된 제1 기체 스트림), 및/또는 제3 기체 스트림 중에 존재하는 일산화탄소 및 수소로부터 메탄을 생성한다. 예를 들어, 본 발명의 한 실시양태에서, 냉각된 제1 기체 스트림 중에 존재하는 일산화탄소의 적어도 일부 및 수소의 적어도 일부를 황-내성 차르 메탄화 촉매의 존재 하에 촉매적 메탄화기에서 반응시켜 메탄-풍부 제1 기체 스트림을 생성하고, 이어서 이를 상기한 바와 같은 산 기체 제거에 적용할 수 있다. 본 발명의 다른 실시양태에서, 제2 기체 스트림 및/또는 제3 기체 스트림이 수소 및 100 ppm 초과 일산화탄소를 포함하는 경우, 기체 스트림 중에 존재하는 일산화탄소 및 수소를, 예를 들어 차르 메탄화 촉매와 같은 메탄화 촉매의 존재 하에 촉매적 메탄화기, 예를 들어 트림 메탄화기에서 반응시켜, 메탄-풍부 기체 스트림을 생성할 수 있다. 본 발명의 특정 실시양태에서, 이들 메탄화 단계를 둘 다 수행한다.

[0168] 제1 기체 스트림은 철, 니켈 및 코발트 화합물을 포함하는 촉매와 같은 메탄화 촉매를 불활성화시킬 수 있는 상당량의 황화수소를 함유할 수 있다. 따라서, 메탄화기는 황-내성 메탄화 촉매, 예컨대 상기한 바와 같은 차르 메탄화 촉매, 또는 별법으로 본 발명의 차르 메탄화 촉매 및 또 다른 황-내성 메탄화 촉매, 예컨대 몰리브덴 및/또는 텅스텐 황화물의 혼합물을 함유할 수 있다. 예를 들어, 앞서 인용된 미국 특허 출원 일련 번호 12/395,372를 참조하기 바란다. 황-내성 메탄화 촉매의 추가의 예로는, US4243554, US4243553, US4006177, US3958957, US3928000, US2490488; 문헌 [Mills and Steffgen, in Catalyst Rev. 8, 159 (1973)] 및 [Schultz et al., U.S. Bureau of Mines, Rep. Invest. number 6974 (1967)]에 개시된 촉매가 포함되나, 이에 제한되지는 않는다.

[0169] (c) 메탄 제거

[0170] 석탄 공급원료의 기화로부터 생성된 기체 스트림(들), 예를 들어 제3 기체 스트림은, 극저온 증류 및 분자체 또는 기체 분리 (예를 들어, 세라믹) 막의 사용을 포함하나 이에 제한되지는 않는 당업자에게 공지된 임의의 적합한 기체 분리 방법에 의해 CH₄가 분리 및 회수되도록 처리될 수 있다. 예를 들어, 사위 시프트 유닛이 존재하는 경우, 기체 스트림은 메탄 및 수소를 함유할 수 있고, 이는 당업자에게 친숙한 방법에 따라 분리될 수 있다.

[0171] 다른 기체 정제 방법은 앞에서 인용된 US2009/0246120A1, US2009/0259080A1 및 US2009/0260287A1에 개시된 바와 같이 메탄 수화물의 생성에 의한 것을 포함한다.

[0172] (d) 발전

[0173] 스팀 공급원에 의해 생성된 스팀의 일부를 하나 이상의 발전기, 예컨대 스팀 터빈에 제공하여 플랜트 내에서 사용되거나 동력 망으로 판매될 수 있는 전기를 생성할 수 있다. 기화 공정에서 생성된 고온 및 고압 스팀을 전기 생성을 위하여 스팀 터빈에 제공할 수도 있다. 예를 들어, 스팀 터빈에 제공되는 증기의 발생을 위하여 고온 제1 기체 흐름과 접촉되는 열 교환기에 포획된 열 에너지를 사용할 수 있다.

[0174] (e) 폐수 처리

[0175] 미량물 제거, 사위 시프트, 암모니아 제거 및/또는 촉매 회수 공정 중 임의의 하나 이상으로부터 생성된 폐수 중의 잔류 오염물을, 플랜트 내에서의 회수된 물의 재순환 및/또는 당업자에게 공지된 임의의 방법에 따른 플랜

트 공정으로부터의 물의 폐기가 가능하도록 하는 폐수 처리 유닛에서 제거할 수 있다. 이러한 잔류 오염물은, 예를 들어 페놀, CO, CO₂, H₂S, COS, HCN, 암모니아 및 수은을 포함할 수 있다. 예를 들어, H₂S 및 HCN은, 폐수를 약 pH 3으로 산성화시키고, 산성 폐수를 스트리핑 칼럼에서 불활성 기체로 처리하고, pH를 약 10으로 증가시키고, 폐수를 불활성 기체로 2차 처리하여 암모니아를 제거함으로써 제거될 수 있다 (US5236557 참조). H₂S는, 잔류 코크 입자의 존재 하에 폐수를 산화제로 처리하여 H₂S를 부상 또는 여과에 의해 제거될 수 있는 불용성 슬레이트로 전환함으로써 제거될 수 있다 (US4478425 참조). 페놀은, 폐수를 1가 및 2가 염기성 무기 화합물을 함유하는 탄소질 차르 (예를 들어, 고체 차르 생성물 또는 촉매 회수 후의 고갈된 차르, 상기 참조)와 접촉시키고, pH를 조정함으로써 제거될 수 있다 (US4113615 참조). 또한, 페놀은, 유기 용매로 추출한 후 스트리핑 칼럼에서 폐수를 처리함으로써 제거될 수 있다 (US3972693, US4025423 및 US4162902 참조).

[0176] (f) 다중-트레인 공정

[0177] 본 발명의 방법에서, 각각의 공정은 하나 이상의 처리 유닛에서 수행될 수 있다. 예를 들어, 하나 이상의 촉매적 기화기에 하나 이상의 촉매 담지 및/또는 공급원료 제조 유닛 작업으로부터 석탄 공급원료가 공급될 수 있다. 유사하게, 예를 들어 앞에서 인용된 미국 특허 출원 일련 번호 12/492,467, 12/492,477, 12/492,484, 12/492,489 및 12/492,497에서 논의된 바와 같이, 하나 이상의 촉매적 기화기에 의해 생성된 제1 기체 스트림은 특정 시스템 구성에 따른 열 교환기, 촉매적 메탄화기, 산 기체 제거 유닛, 트림 메탄화기 및/또는 메탄 제거 유닛에서 처리되거나, 또는 별도로 또는 이들의 조합에 의해 정제될 수 있다.

[0178] 특정 실시양태에서는, 공정에서 2개 이상의 촉매적 기화기 (예를 들어, 2 내지 4개의 촉매적 기화기)를 이용한다. 이러한 실시양태에서, 공정은 촉매적 기화기 이전에 분기형 처리 유닛을 함유하여 (즉, 촉매적 기화기의 총수보다 적음), 이는 궁극적으로 촉매된 탄소질 공급원료를 다수의 촉매적 기화기 및/또는 다수의 촉매적 기화기에 의해 생성된 다수의 제2 기체 스트림을 처리하기 위한 촉매적 기화기 이후의 수렴형 처리 유닛 (즉, 촉매적 기화기의 총수보다 적음)에 제공할 수 있다.

[0179] 예를 들어, 공정에서, (i) 촉매된 석탄 공급원료를 촉매적 기화기에 제공하기 위한 분기형 촉매 담지 유닛; (ii) 석탄 미립자를 촉매 담지 유닛에 제공하기 위한 분기형 석탄 처리 유닛; (iii) 촉매적 기화기로부터 다수의 제1 기체 스트림을 수용하기 위한 수렴형 열 교환기; (iv) 열 교환기로부터 다수의 냉각된 제1 기체 스트림을 수용하기 위한 수렴형 황-내성 메탄화기; (v) 열 교환기로부터 다수의 냉각된 제1 기체 스트림을, 또는 존재하는 경우 황-내성 메탄화기로부터 메탄-풍부 제1 기체 스트림을 수용하기 위한 수렴형 산 기체 제거 유닛; 또는 (vi) 산 기체 제거 유닛으로부터 다수의 제2 기체 스트림을 수용하기 위한 수렴형 촉매적 메탄화기 또는 트림 메탄화기가 사용될 수 있다.

[0180] 시스템이 수렴형 처리 유닛을 포함하는 경우, 각각의 수렴형 처리 유닛은 수렴형 처리 유닛에 공급되는 총 기체 스트림의 1/n 부분 초과를 수용하는 용량을 갖도록 선택될 수 있다 (여기서, n은 수렴형 처리 유닛의 개수임). 예를 들어, 촉매적 기화기로부터 4개의 제2 기체 스트림을 수용하기 위한 4개의 촉매적 기화기 및 2개의 열 교환기를 사용하는 공정에서, 열 교환기는 4개의 제2 기체 스트림의 총 기체 부피의 1/2 초과 (예를 들어, 1/2 내지 3/4)를 수용하는 용량을 갖도록, 또한 전체 처리 시스템을 차단할 필요 없이 하나 이상의 열 교환기의 일상적 보수가 가능하도록 2개 이상의 촉매적 기화기와 소통되도록 선택될 수 있다.

[0181] 유사하게, 시스템이 분기형 처리 유닛을 포함하는 경우, 각각의 분기형 처리 유닛은 수렴형 처리 유닛에 공급되는 총 공급물 스트림의 1/m 부분 초과를 수용하는 용량을 갖도록 선택될 수 있다 (여기서, m은 분기형 처리 유닛의 개수임). 예를 들어, 석탄 미립자를 촉매 담지 유닛에 제공하기 위한 2개의 촉매 담지 유닛 및 단일 석탄 처리 유닛을 사용하는 공정에서, 각각 석탄 처리 유닛과 소통되는 촉매 담지 유닛은, 전체 처리 시스템을 차단할 필요 없이 촉매 담지 유닛 중 하나의 일상적 보수가 가능하도록 단일 석탄 처리 유닛으로부터의 석탄 미립자의 총 부피의 1/2 내지 전체를 수용하는 용량을 갖도록 선택될 수 있다.

도면

도면1

