

(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>  
C01B 3/02  
C01B 3/38

(45) 공고일자 1996년03월07일  
(11) 공고번호 96-003232

(21) 출원번호	특 1991-0005496	(65) 공개번호	특 1992-0019907
(22) 출원일자	1991년04월04일	(43) 공개일자	1992년11월20일
(71) 출원인	더 엠. 더블유. 켈로그 캠페니      길레스 토마스. 이 1996년03월07일		

(72) 발명자                    죠셉 알 르블랑  
미합중국 텍사스 77088, 휴스턴 체리오우크레인 4439  
(74) 대리인                 박해선

**심사관 : 임창수 (책자공보 제4366호)**

**(54) 자연 스팀 개질 방법**

**요약**

내용 없음.

**대표도**

**도1**

**명세서**

[발명의 명칭]

자연 스팀 개질 방법

[도면의 간단한 설명]

제1도는 본 발명의 방법을 실시하기 위한 장치의 구현예를 나타낸다.

\* 도면의 주요부분에 대한 부호의 설명

3 : 공급/방출 열 교환                    8 : 개질 장치  
13 : 개질 장치 교환기                    14 : 이차 개질 가스

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 천연 가스 같은 탄화수소로부터 암모니아를 생산하는 것에 관련된 것이며, 상세하게는 상업적으로 보통 사용되는 가열관 일차 개질노를 사용하지 않음으로써 연료 기체를 보다 적게 사용하면서 암모니아 합성 가스, 수소 및 질소를 생산하는 것에 관련된 것이다.

암모니아 합성 가스를 생성하는 일차 및 이차 개질의 공지 단계는 기술적으로, 또한 경제적으로 잘 알려져 있다. 후자의 관점에서 이들 단계는 이 두 단계가 스팀과 탄화수소 원료와의 흡열 반응을 위해 탄화수소의 연소로부터 나온 열을 필요로 하기 때문에, 생성 암모니아 각 단위당 "원료 및 연료" 요구를 결정하는 데 있어 조절 인자로서 인식되고 있다.

상업적 일차 개질 장치는 니켈-함유 촉매로 충전된 대형관 형태의 연료 가열 노로서 여기서, 약 60 부피%의 푸레쉬 탄화수소 원료가 첨가한 스팀과 함께 수소 및 일산화탄소로 전환된다. 이 일차 개질 가스는 부가적으로 미반응 스팀과 탄화수소 원료의 잔여분을 메탄으로서 포함한다. 프로세스 관점에서, 일차 개질 장치는 흡열 촉매적 스팀 개질 존(Zone)이 된다.

일차 개질 가스는, 보통 니켈 함유 촉매로 충전된 내부 내화 용기로서, 외부 열 공급 설비가 없는 이차 개질 장치에 공급된다. 이차 개질에서, 잔여 메탄과 스팀의 흡열 반응용 열은 일차 개질 가스의 일부분과 최종 암모니아 합성 가스를 위한 질소원인 외부 공급 공기와의 연소에 의해 공급된다. 프로세스 관점에서, 이차 개질 장치는 발열 촉매적 스팀 개질 존이며, 때때로 자연 개질 장치라 한다.

이차 개질 장치로부터의 원료 고온 합성 가스(Raw hot synthesis gas)는 수소, 질소, 연이어 추가적으로 수소, 이산화탄소, 미반응 스팀, 잔류 메탄 및 소량의 불활성 가스로 전환될 일산화탄소로 구

성되어 있다. 일반적으로, 고온 합성 가스는 이차 개질 장치 공기, 합성 가스, 암모니아 생성물 회수에 사용되는 냉동매를 위해 압축 설비에 필요한 터빈 스팀을 발생시키기 위하여 보일러 공급수와 열교환이 되고 있다.

이러한 용도에도 불구하고, 당해 업자들은 오랜 동안 이차 개질 장치의 분출 가스 열을 반응기/열교환기의 사용을 통해 일차 개질의 대체 설비에 이용함으로써 기존의 가열과 개질 노의 크기를 줄이려는 노력을 계속하여 왔다. 이상적으로, 노는 흡열 개질 단계의 열 요구량과 발열 개질 단계의 열 이용성을 균형화시키기 위하여 충분한 일차 개질 양을 이차 개질 장치로 이동시킬 수 있다면 제거가 가능하다. 이러한 열균형은 이차 개질 장치에서 실제로 상당량의 연소를 요구하고 있는데, 이는 최종 합성 가스에 있어서 원하는 수소/질소비를 달성하기 위하여 과량의 질소를 하류에서 제거하는데 과량의 공기가 사용되기 때문이다.

이러한 설비를 위해 제안된 반응기/교환기는 각 말단이 관 판에 고정된 단일-통로관을 갖는 고온 열교환기였다. 이들 고온 설비는 가열관 노에 비해 경비의 상당량을 줄일 수 있으나, 높은 제조비가 따른다. 한편, 더 중요한 것은 상기 지적한 열 균형 문제에 기한 최종 합성 가스에서 상당량의 과량의 질소로 인해 암모니아 플랜트의 합성 부문의 앞에 또는 합성 부문 내에 비 경제적인 대형 질소 배제 시스템의 수반이 필요하다는 점이다.

최근 미국 특허 제2,579,843호에 나타난 일반 형태인 개방 베이오네트 관 반응기/교환기가, 단일-통로 교환기에 비해 설계가 한층 간단하기 때문에 일차 개질 설비로 고려되고 있다. 개방 베이오네트관을 사용하는 암모니아 합성 가스 생산을 위한 공지의 설계에서, 상기 열 균형 문제는 기존 가열관 개질 모의 제거를 방해하였다.

따라서, 본 발명의 목적은 전체 전환 열이 발열 개질 단계에서 공급되는 조건하에서, 흡열 개질 단계에서의 발열 촉매적 개질의 열을 이용하여 암모니아 합성 가스를 생산하는 것이다.

본 발명에 따라 그리고 공지의 방법과는 달리, 암모니아 합성 가스는 푸레쉬 탄화수소의 주요 부분을 스팀 및 산화제와 함께 발열 촉매 스팀 개질 존에 도입하고, 여기에서 일차 개질 가스를 회수함으로써 생산된다. 나머지 소량의 푸레쉬 탄화수소는 흡열 촉매 스팀 개질 존에서 스팀과 반응하며, 이차 개질 가스는 여기에서 회수되어 바로 일차 개질 가스와 혼합된다. 생성된 이 혼합 가스는 이어서 반응물과 간접 열 교환을 하면서 흡열 촉매 스팀 개질 존을 지니며, 여기서 이들은 열을 방출하고, 이어서 원료 암모니아 합성 가스로서 회수된다.

발열 촉매 스팀 개질 장치 존은 22-70 바의 압력에서 단열적으로 운전되며, 본 발명 프로세스에서 이 이름이 잘못 불려지고 있지만, 이차 개질 장치의 기존 배열에서 편리하게 구현될 수 있다. 바람직하게, 푸레쉬 탄화수소 원료의 55-85부피%가 발열 개질 존으로 스팀 및 산화제(이후, 함께 일차 혼합 원료라 한다)와 함께 도입된다. 일차 혼합 원료의 스팀 및 탄화수소 성분은 바람직하게 먼저 혼합한 후, 450-650°C 사이의 온도로 예열한다. 공기를 산화제로서 선택할 때 일차 혼합 원료의 C<sub>1</sub>에 대한 스팀의 비는 바람직하게는 1.5-3.5 사이이다. 다량 산소 함유 공기를 산화제로서 선택할 때, 산소는 바람직하게는 산화제의 25-40부피%(건조 기준)를 구성하며, 일차 혼합 원료의 C<sub>1</sub>에 대한 스팀 비는 바람직하게는 2.5-3.5 사이이다. 공기의 질 향상을 위한 산소는 보통 크기의 저온성 막, 또는 압력 변동 흡수 단위에 의해 공급될 수 있다. 공기 또는 다량 산소 함유 공기의 사용 사이의 선택은 주로 경제적 문제로 산소 단위의 크기 및 경비, 설비 경비 및 암모니아 플랜트 에너지 시스템과 전체 생산 설비의 운용 시스템과의 통합 정도에 달려 있다. 어떤 선택이든 산화제는 발열 촉매 스팀 개질 존에 도입되기 전에 바람직하게 480°C~720°C에서 예열되어야 한다.

이차 개질 장치 같이, 발열 촉매 스팀 개질 존은 자열적으로(autothermally) 작동되지만, 전체 개질 양의 대부분은 기존 시스템과는 달리 이 존에서 실행되고, 자열 스팀 개질 조건은 바람직하게 900°C~1100°C 온도에서 수소, 일산화탄소, 질소 함유 일차 개질 가스 및 1부피%(건조 기준) 잔여 탄화수소 즉, 메탄을 생산할 수 있도록 선택된다.

흡열 촉매 스팀 개질 존 역시 22-70바 사이의 압력에서 작동되지만 후술된 일차 개질 가스에 의한 촉매관 벽을 통해 가열된다. 이 존은 관의 하부 말단에 가스 통로가 있고, 촉매로 충전된 베이오네트관을 갖는 수직 반응기/열교환기에서 바람직하게 실현된다. 스팀과 함께 푸레쉬 탄화수소 원료의 나머지 소수 부분(이후, 이차 혼합 원료로 약칭) 또한 450°C~650°C 사이의 온도에서 예열된 후, 흡열 촉매적 스팀 개질 존으로 도입되며, 보통 825°C~1025°C 사이의 온도에서 반응되어 수소, 일산화탄소 및 건조 기준으로 잔여 탄화수소 즉 메탄 4.0부피% 이하를 포함하는 이차 개질 가스가 생성된다. 바람직하게, 이차 혼합 원료의 C<sub>1</sub>에 대한 스팀의 비는 4.0-5.0 사이이다.

흡열 개질 존에 필요한 전체 열을 제공하기 위해, 일차 및 이차 개질 가스는 혼합된 후 흡열 촉매적 스팀 개질 존 내에서 이차 혼합 원료와의 간접 열 교환에 의해 냉각되어, 여기에서 원료 암모니아 합성 가스로 회수된다.

원료 암모니아 합성 가스는 보통 565°C~735°C 사이의 온도로 회수되기 때문에, 이 가스 내의 현열은 바람직하게 푸레쉬 탄화수소 원료와의 간접 열 교환에 의해 회수되며, 이것에 의해 이 탄화수소 원료가 예열된다.

바람직하게 물로 포화된 라인 1의 푸레쉬 탄화수소 원료를 라인 2의 스팀과 혼합하고, 공급/방출 열교환기 3에서 예열한다. 라인 4의 푸레쉬 탄화수소 원료의 주요 부분은 라인 5 및 6 각각에서 도입된 추가의 스팀 및 산화제와 혼합되어 라인 7을 통하여 발열 촉매적 스팀 개질 장치 8에 도입되는 일차 혼합 원료를 형성하며, 여기서 반응하여 라인 9를 통해 회수되는 일차 개질 가스가 생성된다.

라인 10의 푸레쉬 원료의 소수 부분은 라인 11의 추가 스팀과 혼합되어 라인 12를 통해 흡열 촉매적 스팀 개질 존을 구성하는 개질 장치-교환기 13의 촉매관 벽으로 도입되는 이차 혼합 원료를 생성한다. 촉매는 나타나 있지 않은 스크린에 의해 개방관 내에 지지되어 있다. 촉매관 하부 출구로부터 회수되는 이차 개질 가스 14는 라인 9의 일차 개질 가스와 혼합된다. 생성된 혼합 가스는 촉매관 내

에서 이차 혼합 원료와 간접열 교환에 의해 냉각되며, 반응기-교환기 13의 관 외측으로부터 라인 15를 통해 원료 암모니아 합성 가스로서 회수된다. 이 원료 암모니아 합성 가스는 이후 공급/방출 열 교환기 3에서 더욱 냉각되며, 더 많은 열 회수 및 가공을 위해 라인 16을 통해 회수되고, 암모니아의 생산을 위한 공지의 단계에 의해 가공된다.

다음 표에는 발열 촉매 스팀 개질 장치 8에서 산화제로서 공기 또는 다량 산소 함유 공기를 사용하는 대체 설계에 있어서의 관련 운전 조건 및 유동물(stream) 조성에 대한 실시예가 나타나 있다.

[표 1]

산화제로서의 공기										
참조 번호	7		9		12		14		15	
압력(바)	41		40		41		40		39	
온도(°C)	592		989		539		891		616	
구성										
(1) kgmoles/hr										
(2) mole% 건조 기준	(1)	(2)	(1)	(2)	(1)	(2)	(1)	(2)	(1)	(2)
H <sub>2</sub>	27	0.8	1828	38.9	12	3.0	1144	74.3	2972	47.6
N <sub>2</sub>	1942	56.9	1942	41.2	7	1.7	7	0.4	1949	31.2
CH <sub>4</sub>	867	25.4	21	0.5	371	91.6	47	3.1	68	1.1
H <sub>2</sub> O	1588	-	1500	-	1706	-	1232	-	2732	-
O <sub>2</sub>	518	15.2	-	-	-	-	-	-	-	-
CO	-	-	597	12.7	-	-	187	12.1	784	12.6
CO <sub>2</sub>	27	0.8	291	6.2	12	3.0	155	10.1	446	7.1
Ar	25	0.7	25	0.5	-	-	-	-	25	0.4
C <sub>2</sub> *	7	0.2	-	-	3	0.7	-	-	-	-

[표 2]

산화제로서 다량 산소 함유 공기										
참조 번호	7		9		12		14		15	
압력(바)	41		39		41		40		39	
온도(°C)	616		997		502		939		663	
(1) kgmoles/hr										
(2) mole% 건조 기준	(1)	(2)	(1)	(2)	(1)	(2)	(1)	(2)	(1)	(2)
H <sub>2</sub>	28	1.0	1921	45.6	11	2.9	1167	75.1	3088	53.7
N <sub>2</sub>	1339	46.6	1339	31.9	7	1.8	7	0.5	1346	23.4
CH <sub>4</sub>	879	30.6	7	0.2	359	91.7	25	1.6	32	0.6
H <sub>2</sub> O	576	-	2719	-	1712	-	1199	-	3918	-
O <sub>2</sub>	576	20.0	-	-	-	-	-	-	-	-
CO	-	-	503	12.0	-	-	209	13.5	712	12.4
CO <sub>2</sub>	28	1.0	414	9.9	11	2.8	145	9.3	559	9.7
Ar	17	0.6	17	0.4	-	-	-	-	17	0.3
C <sub>2</sub> *	8	0.3	-	-	3	0.8	-	-	-	-

**(57) 청구의 범위****청구항 1**

a) 스팀, 푸레쉬 탄화수소 원료의 주요 부분과, 공기 및 다량의 산소 함유 공기로 구성된 군에서 선택된 산화제를 포함하는 일차 혼합 원료를 발열 촉매적 스팀 개질 존으로 도입하고, 여기로부터 건조 기준으로 1.0부피% 미만의 잔류 탄화수소를 함유한 일차 개질 가스를 회수하고 ; b) 스팀 및 푸레쉬 탄화수소 원료의 소량 나머지 부분을 함유한 이차 혼합 원료를 흡열 촉매적 스팀 개질 존으로 도입하고 여기로부터 건조 기준으로 4.0부피% 미만의 잔류 탄화수소를 함유한 이차 개질 가스를 회수한 후 ; c) 일차 및 이차 개질 가스를 합하고 흡열 촉매적 스팀 개질 존 내에서 이차 혼합 원료와 간접 열 교환에 의해 이 혼합 가스를 냉각함으로써 흡열 촉매적 스팀 개질 존에서 필요한 모든 열을 얻고 ; d) 생성된 냉각 혼합 가스를 원료 암모니아 합성 가스로서 회수함을 특징으로 하는, 푸레쉬 탄화수소 원료로부터 암모니아 합성 가스를 생산하는 방법.

**청구항 2**

제1항에 있어서, 푸레쉬 탄화수소 원료의 주요 부분이 푸레쉬 탄화수소 원료의 55~85부피%인 방법.

**청구항 3**

제2항에 있어서, 푸레쉬 탄화수소 원료가 450° ~650°C 온도로 예열되는 방법.

**청구항 4**

제3항에 있어서, 푸레쉬 탄화수소 원료가 원료 암모니아 합성 가스와의 간접 열 교환에 의해 예열되는 방법.

**청구항 5**

제1항 또는 제3항에 있어서, 산화제가 480° ~720°C 온도로 예열된 공기이며, 일차 혼합 원료의 C<sub>1</sub>에 대한 스팀의 비가 1.5~3.5이고, 이차 혼합 원료의 C<sub>1</sub>에 대한 스팀의 비가 4.0~5.0 사이인 방법.

**청구항 6**

제1항 또는 제3항에 있어서, 산화제가 480° ~720° 사이의 온도로 예열된 다량 산소 함유 공기이며, 일차 혼합 원료의 C<sub>1</sub>에 대한 스팀의 비가 2.5~4.5이고, 이차 혼합 원료의 C<sub>1</sub>에 대한 스팀의 비가 4.0~5.0인 방법.

**도면****도면1**