



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2011년06월29일
(11) 등록번호 10-1044621
(24) 등록일자 2011년06월21일

(51) Int. Cl.
C10L 3/08 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2003-0066966
(22) 출원일자 2003년09월26일
심사청구일자 2008년07월24일
(65) 공개번호 10-2004-0027456
(43) 공개일자 2004년04월01일
(30) 우선권주장
PA200201431 2002년09월26일 덴마크(DK)
(56) 선행기술조사문헌
JP2001064001 A*
US3743488 A
US4959079 A
US6110979 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
할도르 토프쉐 에이/에스
덴마크, 디케이-2800 링비, 니펠레브 55
(72) 발명자
크리스텐센피터세이어
덴마크디케이-2400코펜하겐엔브이1.티브이.글라스
베이7
로스트럼-니엘센토마스
덴마크디케이-2840홀트길스베이37
(뒀면에 계속)
(74) 대리인
정삼영

전체 청구항 수 : 총 7 항

심사관 : 조기윤

(54) 합성가스의 제조 방법 및 장치

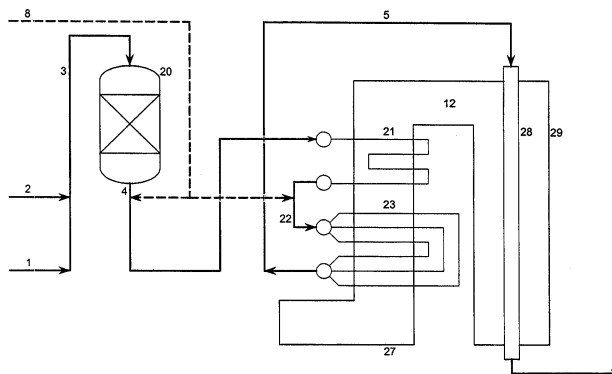
(57) 요약

(a) 연소 관형 개질기로부터의 연도가스-함유 폐열 섹션과 통합된 가열 수증기 개질 장치에서 탄화수소와 수증기 및/또는 CO₂의 반응 혼합물을 가열하는 단계로서, 반응 혼합물의 개질이 고체 개질 촉매와의 접촉에 의해 일어나는 단계,

(b) 부분적으로 수증기 개질된 혼합물을 연소 관형 개질기에 공급하고 그 혼합물을 원하는 조성 및 온도로 더 개질하는 단계를 포함하며,

여기에서, 가열 수증기 개질 장치는 촉매 펠릿 및/또는 촉매작용 구조화 요소를 포함하는 고체 개질 촉매를 갖는 반응 섹션을 함유하는 배관 시스템을 포함하며, 배관 시스템은 연도가스-함유 폐열 섹션과 통합된 공정가스 배관 시스템의 일부인 것을 특징으로 하는 탄화수소 공급원료의 촉매 수증기 및/또는 CO₂ 개질에 의한 합성가스의 제조 방법 및 장치.

대표도 - 도2



(72) 발명자

에릭스트립니엘스

덴마크디케이-2000프레데릭스버그4. 티브이. 윌켄스
베이16디

아아스버그-피터센김

덴마크디케이-2840홀트루드방51

한센센스-헨릭박

덴마크디케이-2000프레데릭스버그5. 티에이치. 니티
베이20

디브크재르임

덴마크디케이-2100코펜하겐엔브이3. 티브이. 엔디
알. 프리하븐스가드25

특허청구의 범위

청구항 1

(a) 연소 관형 개질기로부터의 연도가스-함유 폐열 섹션과 통합된 가열 수증기 개질 장치에서 탄화수소와 수증기 또는 CO₂의 반응 혼합물을 가열하는 단계로서, 반응 혼합물의 개질이 고체 개질 촉매와의 접촉에 의해 일어나는 단계,

(b) 부분적으로 수증기 개질된 혼합물을 연소 관형 개질기에 공급하고, 그 혼합물을 더 개질하는 단계를 포함하며,

여기에서, 가열 수증기 개질 장치는

촉매를 갖지 않으며, 연도가스-함유 폐열 섹션 내에 위치한 가열섹션,

촉매 펠릿 또는 촉매작용 구조화 요소를 포함하는 고체 개질 촉매를 가지며, 연도가스-함유 폐열 섹션 밖에 위치한 단일 반응 섹션, 및

고체 개질 촉매를 가지며, 연도가스-함유 폐열 섹션 내에 위치한 가열 섹션을 함유하는 배관 시스템을 포함하고, 이 배관 시스템은 연도가스-함유 폐열 섹션과 통합된 공정가스 배관 시스템의 일부이고,

상기 단계 (a) 에서, 탄화수소와 수증기 또는 CO₂의 반응 혼합물은, 촉매를 갖지 않으며 연도가스-함유 폐열 섹션 내에 위치한 가열섹션을 지난후, 촉매 펠릿 또는 촉매작용 구조화 요소를 포함하는 고체 개질 촉매를 가지며 연도가스-함유 폐열 섹션 밖에 위치한 단일 반응 섹션을 지나, 고체 개질 촉매를 가지며 연도가스-함유 폐열 섹션 내에 위치한 가열 섹션을 마지막으로 지나는 것을 특징으로 하는, 탄화수소 공급원료의 촉매 수증기 또는 CO₂ 개질에 의한 합성가스의 제조 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 탄화수소와 수증기 또는 CO₂의 반응 혼합물을 가열 단계 (a)에 앞서서 예비-개질하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 고체 개질 촉매가 단일체이거나 또는 교차-과형인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 수증기 또는 CO₂를 단일 반응 섹션에 첨가하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서, 단일 반응 섹션이 관의 벽에 부착된 수증기 개질 촉매 또는 관의 벽에 부착된 구조물에 부착된 촉매를 더 함유하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 6

(a) 탄화수소와 수증기 또는 CO₂의 혼합물을 선택적으로 예비-개질하기 위한 단일 예비-개질기,

(b) 탄화수소와 수증기 또는 CO₂의 혼합물 또는 예비-개질된 혼합물의 가열을 위한 연도가스-함유 폐열 섹션을 갖는 연소 관형 개질기,

(c) 연소 관형 개질기로부터의 연도가스-함유 폐열 섹션과 통합된 가열 수증기 개질 장치를 포함하며,

여기에서, 가열 수증기 개질 장치는

촉매를 갖지 않으며, 연도가스-함유 폐열 섹션 내에 위치한 가열섹션,

촉매 펠릿 또는 촉매작용 구조화 요소를 포함하는 고체 개질 촉매를 가지며, 연도가스-함유 폐열 섹션 밖에 위치한 단일 반응 섹션, 및

고체 개질 촉매를 가지며, 연도가스-함유 폐열 섹션 내에 위치한 가열 섹션을 함유하는 배관 시스템을 포함하고,

이 배관 시스템은 연도가스-함유 폐열 섹션과 통합된 공정가스 배관 시스템의 일부인 것을 특징으로 하는, 제 1 항에 따른 합성가스의 제조 장치.

청구항 7

제 6 항에 있어서, 고체 촉매가 가열 수증기 개질 장치의 가열 반응 섹션 또는 단열 반응 섹션내에 놓여진 것을 특징으로 하는 장치.

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

명세서

발명의 상세한 설명

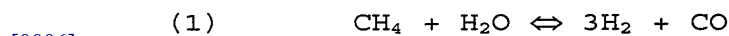
발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

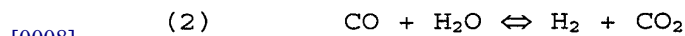
[0003] 본 발명은 합성가스의 제조 방법 및 장치에 관한 것이다. 제조 방법은 탄화수소 공급원료를 촉매 수증기 및/또는 이산화탄소 개질하는 단계를 포함한다. 상세하게는, 발명은 탄화수소 수증기 혼합물을 수증기 개질에 활성을 갖는 고체 촉매와 접촉시켜 가열 수증기 개질하고, 이어서 연소 수증기 개질기에서 부분적으로 개질된 유출물을 개질하는 단계를 포함하는 상기 타입의 개선된 방법을 제공한다.

[0004] 탄화수소 공급원료를 촉매 수증기 및/또는 이산화탄소 개질하는 단계는, 탄화수소 공급원료를 수소 및 일산화탄소가 풍부한 합성가스를 형성하는 수증기 및/또는 이산화탄소와 반응시키는 방법이다. 핵심 반응은:

[0005] - 메탄에 대해 아래 설명된 바와 같이 탄화수소를 수증기 개질하는 반응:

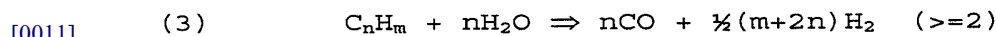


[0007] - 수증기 및/또는 이산화탄소 개질 반응이 변위 반응에 의해 이루어지는 반응:

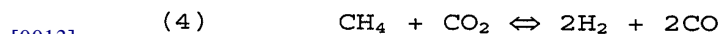


[0009] 이다.

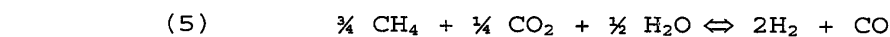
[0010] 상기 두 반응은 대부분의 경우 평형에 가깝다. 고급 탄화수소(2이상의 탄화수소 원자를 갖는 탄화수소)가 개질기 장치 공급 스트림에 존재하면, 상기와 유사한 반응에 따라 그리고 아래 설명된 바와 같은 반응:



[0012] 메탄에 대해 아래 설명된 바와 같이 탄화수소를 이산화탄소 개질하는 반응:



[0014] 메탄에 대해 아래 설명된 바와 같이 탄화수소를 혼합된 수증기 및 이산화탄소 개질하는 반응:



[0016] 에 의해 또한 수증기 개질된다.

- [0017] 수증기 대 이산화탄소의 비는 원하는 합성가스 조성을 얻도록 다양화될 수 있다.
- [0018] 합성가스의 제조에서, 탄화수소 공급원료를 예비 개질의 형태로 연소 수증기 개질기의 상류에서 부분적으로 수증기 개질하는 것은 기술 분야에서 잘 알려져 있다. 예비 개질은 일반적으로 고급 탄화수소를 함유하는 탄화수소 공급원에 이용되거나, 존재하는 개질기 플랜트의 생산 능력을 증가시키는데 이용된다. 이것에 의해 탄화수소 공급원료와 수증기 및/또는 CO₂의 공정가스는 약 450℃ 내지 550℃의 온도로 예비-개질기내에 도입된다. 탄화수소 공급원료에 따른 예비 개질 공정을 수행할 때 이것은 단일 작동이기 때문에, 예비-개질기에서 진행되는 수증기 개질 반응에 의해, 공정가스의 온도는 통상적으로 현저하게 감소하거나 증가한다. 단일 예비 개질은 전형적으로 종래의 촉매 펠릿을 함유하는 종래 반응용기에서 수행된다.
- [0019] 공업용 합성가스의 제조 플랜트에서, 수증기 및/또는 CO₂가 첨가될 수도 있는 예비-개질된 공정가스는 이어서, 연소 수증기 개질기로부터의 뜨거운 연도가스와의 열교환에 의해 연소 수증기 개질기에서 원하는 입구 온도로 재가열된다. 공업용 개질기내로의 통상적인 입구 온도는 600℃ 내지 700℃사이이다. 이 범위 밖의 입구 온도에서 작동하도록 시스템을 고안할 수도 있다.
- [0020] 예비-개질기와 연소 수증기 개질기사이에 연도가스 가열 수증기 개질 단계를 도입하는 것은 연도가스 열 함량에 대한 이용의 증가를 초래하는 한편, 통상 600℃ 내지 700℃ 사이로 입구 온도를 유지하는 것이 가능하다. 입구 온도를 더 높게 하는 것은 연도가스 열 함량에 대한 이용을 증가시킬 것이다. 열은 공정가스를 가열하는데 뿐만 아니라 부분적으로 흡열 개질 반응을 수행하는데 사용되기 때문에, 연도가스로부터 더 많은 열이 사용된다.
- [0021] 연소 개질기의 크기를 감소시키고 수증기를 발생시키는데 사용되는 폐열을 감소시키고, 이것에 의해 바람직하지 않을 수도 있는 수증기의 유출을 제한하기 때문에, 개질을 위한 연도가스중의 열 함량에 대한 이용 증가는 바람직하다.
- [0022] 연소 수증기 개질기로부터의 뜨거운 연도가스중의 열에 대한 개선된 이용은 유럽 특허 제 855,366호에 개시되어 있으며, 여기서 참고용으로 수록되어 있다. 이 공보는, 수증기 개질기에서 공정가스가 코일 벽위에 얇은 필름의 수증기 개질 촉매를 구비한 예비-가열기 코일에서 부분적으로 개질되는 공정을 기술한다. 다음으로 연도가스중의 과량의 유용한 열은 벽-코팅된 촉매에 대해 진행되는 흡열 수증기 개질 반응을 통해 공정가스로 공급되고 흡수된다. 이것에 의해 코일 치수 및 촉매의 양을 조절하여, 촉매화된 예비-가열기 코일로부터 연소 수증기 개질기의 입구에서 요구되는 온도로 부분적으로 개질된 공정가스의 출구 온도를 증가시키도록 한다.
- [0023] 이 방법의 주요한 단점은, 촉매화된 예비-가열기 코일이 장기간 작동할때 촉매 활성이 감소하는 것이다. 이것은 연소 수증기 개질기의 입구에서 최대 허용가능한 가스 온도보다 높은 코일 출구 온도를 초래한다. 코일 출구 온도의 증가는 가스중 수증기 개질 감소시에 열 흡수가 감소하기 때문이다. 다음으로 촉매는 재활성화되거나 코일 벽위에 새로운 촉매로 대체된다. 예비-가열기 코일에서의 촉매의 대체는 연도가스 채널로부터 코일을 뜯어낼 때, 어렵고 비용이 많이 드는 작업이다.
- [0024] 여기서 참고로 수록된, 유럽특허 제 1,069,070호에 개시된 목적은 대체되기 쉬운 추가의 촉매 장치에 의해 예비-가열기 코일 벽에 적용된 얇은 필름 촉매의 촉매 활성의 감소를 보상함으로써, 상기와 같은 타입의 수증기 개질 방법의 장시간의 작동가능성을 향상시키는 것이다.
- [0025] 이 공보는 탄화수소 공급원료의 촉매 수증기 개질을 위한 방법을 개시하며, 탄화수소 수증기 혼합물을 연소 수증기 개질기로부터 연도가스 채널에서 촉매화된 예비-가열기 코일의 벽 위에 얇은 필름으로서 배치되는 제 1 수증기 개질 촉매와 접촉시켜 수증기 개질하는 단계를 포함한다. 촉매화된 예비-가열기 코일로부터 부분적으로 개질된 유출물을 연소 수증기 개질기에서 제 2 수증기 개질 촉매와 접촉시키는 단계가 이 단계에 이어진다. 방법은 부분적으로 개질된 유출물을 연도가스 채널에서 촉매화된 예비-가열기 코일의 출구와 연소 수증기 개질기의 입구 사이에 배치된 중간 개질 장치와 접촉시키는 추가의 단계를 포함한다.
- [0026] 장시간의 작동동안 촉매화된 예비-가열기 코일에서의 활성 손실은 중간 개질 장치에서 부분적으로 개질된 유출물중의 수증기 개질 반응에 의해 부분적으로 보상된다. 중간 장치는 실질적으로 단일 조건에서 작동되며, 촉매화된 예비-가열기 코일 위의 얇은 필름 수증기 개질 촉매의 수증기 개질 활성이 감소하는 것을 부분적으로 보상하며, 결과 촉매화된 예비-가열기 코일로부터의 유출물의 온도가 증가한다.
- [0027] 장기간의 작동시에, 연소 수증기 개질기내로 최대 입구 온도 이하로 공정가스에 대해 요구되는 온도 조절을 제공하는 것 외에도, 중간 개질기 장치의 추가의 장점은 연도가스 채널밖에 장치를 위치시키는 것이다. 상기 기술

된 바와 같이 촉매화된 예비-가열기 코일에서의 활성 감소를 보상하기 위해서는, 연소 수증기 개질기 상류에서 사용된 촉매를 대체하거나 또는 재활성화하는 것이 필요할 것이다. 앞서 언급된 바와 같이 연도가스 채널내의 코일에 얇은 필름으로서 적용된, 사용된 촉매의 대체는 취급하는데 시간이 걸리고 비용이 많이 든다.

[0028] 연도가스 채널밖에 중간 촉매 장치를 배치하는 것에 의해, 사용된 촉매는 중간 개질기 장치에서 대체되고, 대체 작업은 상당히 간단하게 된다.

[0029] 촉매화된 예비-가열기 코일이 코일을 떠나는 공정가스가 원하는 출구 온도에서 화학형평이 되도록 고안된 시스템에서, 단열적으로 작동될 때, 중간 개질 장치는 온도 또는 가스 조성을 변화시키지 않을 것이다. 촉매화된 예비-가열기 코일에서 촉매가 불활성화되기 때문에, 화학 반응은 평형이 되지 않을 것이다. 이것은 더 작은 양의 열이 흡열 수증기 개질 반응을 수행하는데 사용되고, 촉매화된 예비-가열기 코일에 공급되는 실질적으로 변함없는 양의 열을 제공할수록, 가열하는데 더 많은 열을 이용가능하다는 것을 의미한다. 이것은 코일로부터의 출구 온도의 증가를 초래한다. 이 경우, 중간 개질 장치는 가스 조성을 평형이 가깝게 하고, 이것에 의해 촉매화된 예비-가열기 코일에서 촉매의 불활성화 전에 도달되는 원하는 온도에 가까운 온도로 가스를 냉각할 것이다.

[0030] 그러나, 촉매화된 예비-가열기 코일중의 촉매의 불활성화가 심화됨에 따른, 결과의 온도 증가가 문제가 된다. 고안된 온도를 초과하는 예비-가열기 코일 온도의 증가는, 연도가스로부터 열을 공급하는데 더 작은 작용힘을 초래하고 더 작은 공급 효율을 유도하고, 결과적으로 전체 개질 시스템의 생산 능력을 감소시킬 수도 있다. 중간 개질 장치의 사용은 이들 문제들을 해결하지 못하며, 예비-가열기 코일의 벽에 적용되는 얇은 필름 촉매의 대체가 필요하게 된다.

[0031] 유럽특허 제 855,366호 및 제 1,069,070호에 기술된 방법들 둘 모두는 연도가스 채널에서 촉매화된 예비-가열기의 코일 벽 위에 얇은 필름 촉매를 대체하기 어렵다는 단점이 있다. 유럽특허 제 1,069,070호는 폐열 섹션에서의 재가열 코일 벽에 대한 얇은 필름 촉매의 사용수명을 연장하는 특수한 해결책을 기술한다. 그러나, 폐열 섹션에서의 재가열 코일 벽 위에 얇은 필름 촉매의 불활성화는 시간이 경과함에 따라 결국 이 촉매에 대한 대체를 필요로 할 것으로 예상된다. 상기에서 설명된 바와 같이, 이 작업은 시간이 걸리고 비용이 많이 들기 때문에 바람직하지 않다.

[0032] 미국 특허 제 3,743,488호는 탄화수소 수증기 혼합물이 반복해서 연도가스 수증기중에서 가열되고, 연도가스 스트림의 외부 단열 반응기에서 수증기 개질 촉매 펠릿과 반응하는 공정을 기술한다. 이 개념은 외부 반응기에서 촉매의 교환을 위한 보다 쉬운 접근을 제공한다. 그러나, 많은 단열 반응 용기의 사용은 전체적으로 비용이 많이 드는 해결책이다.

[0033] 미국 특허 제 4,959,079호에 기술된 방법은 연소 수증기 개질기로부터의 뜨거운 연도가스중의 열에 대한 개선된 이용을 목적으로 고안되었다. 방법에서, 수증기 개질기에서의 공정가스는 복사실로부터 뺀어진 개질기 관의 예비-가열 섹션에서 부분적으로 개질된다. 연도가스중의 유용한 열은 다음으로 흡열 수증기 개질 반응을 통해 공정가스로 공급되고 흡수된다. 그러나, 연도가스와 개질 관사이의 역 흐름중 열교환은 나쁘다. 개질 관에 대한 핀의 도입은 열 공급을 증가시킨다. 이것에도 불구하고, 개질기 관 길이가 적당한 길이로 유지된다면, 가능한 열 공급량은 상대적으로 한정된다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

[0034] 발명의 방법은 수증기 개질에 활성을 갖는 고체 촉매와 접촉시켜 탄화수소 수증기 혼합물을 수증기 및/또는 CO₂ 개질하는 단계를 포함하는 개선된 방법을 제공함으로써 종래 기술에서 발생하는 문제들을 해결한다. 고체 촉매는 가열 수증기 개질 장치를 이루는 연도가스 가열 코일 시스템의 배관 시스템에 배치된다. 이어서, 가열 수증기 개질 장치로부터의 유출물이 연소 수증기 개질기에서 수증기 개질 촉매와 접촉된다. 제거가능하게 구조화된 촉매 또는 촉매 펠릿으로서 가열 수증기 개질 장치의 수증기 개질 촉매를 가열 수증기 개질 장치의 배관 시스템 내에 위치시킴으로써 촉매를 쉽게 대체할 수 있는 한편, 동시에 수증기 개질을 위한 연도가스중의 열 함량에 대한 이용을 개선할 수 있다.

발명의 구성 및 작용

[0035] 결과, 발명은

[0036] (a) 연소 관형 개질기로부터의 연도가스-함유 폐열 섹션과 통합된 가열 수증기 개질 장치에서 탄화수소와 수증기 및/또는 CO₂의 반응 혼합물을 가열하는 단계로서, 반응 혼합물의 개질이 고체 개질 촉매와의 접촉에 의해 일

어나는 단계,

- [0037] (b) 부분적으로 수증기 개질된 혼합물을 연소 관형 개질기에 공급하고 그 혼합물을 원하는 조성 및 온도로 더 개질하는 단계를 포함하며,
- [0038] 여기에서, 가열 수증기 개질 장치는 촉매 펠릿 및/또는 촉매작용 구조화 요소를 포함하는 고체 개질 촉매를 갖는 반응 섹션을 함유하는 배관 시스템을 포함하며, 배관 시스템은 연도가스-함유 폐열 섹션과 통합된 공정가스 배관 시스템의 일부인 것을 특징으로 하는 탄화수소 공급원료의 촉매 수증기 및/또는 CO₂ 개질에 의한 합성가스의 제조 방법을 제공한다.
- [0039] 발명은 또한
- [0040] (a) 탄화수소와 수증기 및/또는 CO₂의 혼합물을 선택적으로 예비-개질하기 위한 단열 예비-개질기
- [0041] (b) 탄화수소와 수증기 및/또는 CO₂의 혼합물 또는 예비-개질된 혼합물의 가열을 위한 연도가스-함유 폐열 섹션을 갖는 연소 관형 개질기
- [0042] (c) 연소 관형 개질기로부터의 연도가스-함유 폐열 섹션과 통합된 가열 수증기 개질 장치를 포함하며,
- [0043] 여기에서, 가열 수증기 개질 장치는 촉매 펠릿 및/또는 촉매작용 구조화 요소를 포함하는 고체 개질 촉매를 갖는 반응 섹션을 함유하는 배관 시스템을 포함하고, 배관 시스템은 연도가스-함유 폐열 섹션과 통합된 공정가스 배관 시스템의 일부인 것을 특징으로 하는 상기 방법에 따른 합성가스의 제조 장치에 관한 것이다.
- [0044] 본 발명의 다양한 구체예들은 배관 시스템에 놓여진 촉매작용 구조화 요소 및/또는 촉매 펠릿에 대한 용이한 대체, 연도가스와 공정가스사이의 효율적인 열 공급, 및 고도의 기능 통합으로 인해 경제적으로 매력적인 고안을 가능하게 한다.
- [0045] 발명의 방법의 적용은 600°C-700°C의 온도구간에 한정되지는 않는다.
- [0046] 가열 수증기 개질 장치는 공정가스 배관 시스템내에 위치되며, 연소 관형 개질기로부터의 연도가스-함유 폐열 섹션과 통합된다. 배관 시스템은 다양한 방법으로 구조화될 수 있다. 가열 섹션은 통상의 공급원 및 생산물 헤더에 접속된 몇개의 평행 관들로 이루어질 수 있다. 예를 들면, 공정가스는 입구 헤더를 통해 가열 코일로 들어가고 이어서 가열 섹션 밖에 놓여진 헤더 출구에서 수집된다. 이 출구 헤더는 접속 요소에 의해 다음의 재 가열 코일 섹션에 대한 입구 헤더에 접속된다. 입구 및 출구 헤더와 두 헤더사이의 공급 존은 반응이 일어날 수 있는 단열 존, 예를 들면 단열 반응 섹션을 형성한다. 따라서 이들 섹션들은 가열 섹션의 밖, 예를 들면 연도가스-함유 폐열 섹션 밖에 위치되는 한편, 연도가스-함유 폐열 섹션과 통합된 공정가스 배관 시스템의 일부가 된다.
- [0047] 입구 및 출구 헤더와 결과의 단열 반응 섹션은 연도가스-함유 폐열 섹션 밖에 놓여지기 때문에 쉽게 접근할 수 있다. 결과 단열 반응 섹션내에서의 촉매작용 구조화 요소를 대체하는 것은 간단한 방법이다.
- [0048] 발명의 방법에서, 고체 촉매는 수증기 개질 촉매의 촉매층을 갖는 촉매 펠릿 및/또는 구조화 요소의 형태로 촉매화된 하드웨어를 포함한다. 촉매작용 구조화 요소 및/또는 촉매 펠릿은 가열 섹션과 단열 반응 섹션중 어느 위치에 놓여진다.
- [0049] 촉매작용 구조화 요소란 용어는, 촉매층이 또다른 재료의 표면에 고정되는 촉매 시스템에 대해 사용된다. 기타 재료는 시스템에 강도를 주는 지지 구조물로서의 역할을 한다. 이것은 그 자체로 충분한 기계적 강도를 갖지 않는 촉매 모양을 고안할 수 있도록 한다. 기타 재료는 금속성 또는 세라믹성일 수 있으나, 이들에 한정되는 것은 아니다. 레이 아웃은 단일체, 교차 파형 구조물, 고 표면적 구조화 요소, 발포체, 플레이트, 관 벽에 부착된 구조물, 또는 기타 적절한 모양을 포함할 수도 있으나, 이들에 한정되는 것은 아니다.
- [0050] 상세하게는 구조 요소는 인접하는 층들 사이에 존재하는 플로 채널을 갖는 복수 층들을 포함하는 장치인 것으로 특징될 수 있다. 층은 인접하는 층을 함께 놓아두어 플로 채널이 예를 들면, 서로 교차하거나 또는 곧은 채널을 형성할 수 있는 요소들을 초래하는 방식으로 성형된다. 구조화 요소들은 예를 들어, 미국 특허 제 5,536,699호, 제 4,985,230호, 유럽 특허 제 396,650호, 제 433,223호 및 제 208,929호에 더욱 기술되어 있으며, 이들 모두는 여기서 참고로 수록되어 있다.
- [0051] 2가지 타입의 구조화 요소- 곧게 채널화된 요소 및 교차-파형 요소-가 발명의 방법에 특히 적절하다.
- [0052] 곧게-채널화된 요소는 단열 조건에서 가장 적합하며, 이들 요소에 대해 다양한 구조가 가능하다. 예를 들면, 곧

은 채널 단일체가 발명의 방법에 사용하기에 적합하다.

- [0053] 교차-과형 요소들은 관 벽으로부터 가스 스트림으로 열이 효율적으로 공급되도록 한다. 그것들은 또한 발명의 방법 특히, 가열 섹션에서의 사용에 적합하다.
- [0054] 고 표면 구조화 요소와 같은 기타 촉매작용 구조화 요소가 또한 발명의 방법에 적용될 수 있다. 시스템내로의 추가적인 촉매 활성물을 도입하는 기타의 수단들은 발명의 방법에서 촉매 펠릿 및/또는 촉매작용 구조화 요소, 예를 들면 얇은 필름과 같은 관 벽에 부착된 촉매와 조합하여 사용될 수 있다.
- [0055] 고체 촉매가 예를 들면, 플랜트의 작동 동안에 바람직하지않게 움직이지 않도록하는 위치에 고체 개질 촉매(예를 들면, 촉매작용 구조화 요소 및/또는 촉매 펠릿)를 고정하는 것이 바람직할 수도 있다. 이것은 다수의 방법으로 이룩될 수 있다. 고체 촉매는 고체 촉매를 고정하도록 고안된 요소에 의해 위치에 고정될 수 있다(예를 들면, 스크린사이에 고체 촉매 고정하기). 고체 촉매는 또한 개질 장치의 반응 섹션내의 배관 시스템의 관 벽에 부착되는 것에 의해 위치에 고정될 수 있다(예를 들면 대체 용이하도록 임의로 부착).
- [0056] 발명의 특정 구체예에서, 가열 수증기 개질 장치의 제 1 섹션은 어떤 촉매도 가열 코일로서의 어떠한 기능도 함유하지 않는다. 가열 반응 혼합물은 이어서 공정가스를 원하는 출구가스 온도 및 조성에 도달하도록 고안된 촉매를 함유하는 가열 수증기 개질 장치의 제 2 섹션으로 공급된다. 촉매 펠릿 및/또는 촉매작용 구조화 요소는 단열 반응 섹션에 위치되고, 가열 수증기 개질 장치의 제 2 섹션중 가열 섹션에 다양한 타입의 고체 개질 촉매가 위치된다.
- [0057] 발명의 구체예에서, 가열 수증기 개질 장치는 촉매를 갖지 않는 섹션에 이어 촉매를 가진 섹션들의 몇 개의 반복으로 이루어진다. 이 반복 배치는 촉매를 갖지 않는 섹션 또는 촉매를 갖는 섹션으로부터 시작될 수 있다. 마찬가지로 마지막 섹션은 촉매를 갖지 않거나 또는 촉매를 가진, 촉매작용 구조화 요소 또는 촉매 펠릿을 함유하는 단열 반응이 될 수 있다.
- [0058] 가열 섹션에 이어 촉매 요소를 함유하는 개질 섹션의 수는 발명의 방법에서 다양화될 수 있다.
- [0059] 발명의 또 다른 구체예에서, 가열 수증기 개질 장치내에서 촉매 펠릿 및/또는 촉매작용 구조화 요소는 가열 섹션에 존재하며, 예를 들면 공간에 의해 분리된다. 이것은 원하는 압력 강하를 위한 시스템을 고안하는데 있어 크게 자유롭게 하며, 그것은 요구되는 열 공급 면적과 사용된 촉매량과의 결합을 없앤다.
- [0060] 상기 촉매 타입중 어떤 것이라도 조합하여 사용될 수 있다.
- [0061] 도 1은 종래의 시스템을 나타내는 것으로, 탄화수소 공급원료(1) 및 수증기(2)의 공정가스가 약 450℃ 내지 550℃의 온도에서 예비-개질기(20)내에 도입된다. 예비-개질기에서 진행되는 수증기 개질 반응에 의해, 공정가스중의 온도는 탄화수소 공급원료에 따라 개질 방법을 수행할 때, 그것이 단열 작동이기 때문에, 통상적으로 현저하게 감소하거나 증가한다. 예비-개질된 생성물 스트림(4) 및 선택적으로 이산화탄소(8)는 가열 코일로 들어간다. CO₂의 선택적인 첨가를 선택으로 나타낸다.
- [0062] 공업용의 합성가스 제조 플랜트에서, 수증기 및/또는 CO₂가 첨가될 수 있는, 예비-개질된 공정가스는 이어서, 연소 개질기(24)로부터의 뜨거운 연도가스(7)와의 열 교환에 의해 연소 수증기 개질기(24)에서 원하는 입구온도까지 재가열된다. 공업용의 개질기내로의 통상의 입구온도는 500℃내지 700℃사이이다.
- [0063] 도 2는 본 발명의 구체예를 나타낸 것으로, 가열 수증기 개질 장치는 촉매를 갖지 않는 하나의 가열 섹션(21)과 촉매를 갖는 하나의 섹션(23)으로 이루어진다.
- [0064] 탄화수소 공급원(1)은 단열 예비-개질기(20)로 공급 스트림(3)을 형성하는 공정 수증기(2)와 혼합된다. 이 단계는 선택적이며, 필요하지 않으면 생략될 수 있다. 다음으로 원한다면 수증기 및/또는 CO₂(8)는 예비-개질된 생성물 스트림(4)에, 또는 예비 개질이 필요하지 않을 경우, 탄화수소 및 수증기 공급 스트림(3)에 첨가될 수 있다. 다음으로 혼합물은 공정 스트림을 가열하기 위해 연도가스(12)의 열함량을 이용하는 연소 관형 개질기(29)로부터 연도가스 섹션(27)과 통합된 가열 수증기 개질 장치(21)중의 촉매를 갖지 않는 가열 섹션으로 들어간다. 가열 섹션(21)에서, 예비-개질된 스트림(4)은 헤더 시스템(22)에서 수집되기 전에 예를 들면 600℃-700℃로 가열된다. 헤더 시스템(22)은 단열 반응 준이며, 수증기 개질 촉매 펠릿 또는 수증기 개질 촉매로 촉매작용 구조화 요소를 함유한다. 다음으로 가열된 스트림(4)은 연도가스 섹션과 통합된 가열 수증기 개질 장치(23)의 고체 개질 촉매, 예를 들면 촉매 펠릿을 갖는 가열 섹션에 공급된다. 이산화탄소(8)는 이때 필요하다면, 혼합물에 첨가될 수도 있다. 추가의 열은 연도가스로부터 공정가스로 공급되고, 열은 공정 스트림 및 형성 스트림(5)의 탄

화수소 함량을 개질하는데 이용된다.

- [0065] 이 구체예에서, 가열 수증기 개질 장치는 섹션(21 및 23)과 헤더 시스템(22)를 포함한다.
- [0066] 몇 개의 더 많은 가열 섹션과 반응 섹션이 이때 포함될 수 있다. 가열 섹션 과 반응 섹션의 수는, 원하는 효과 예를 들면, 가스 조성 또는 평형 가스 온도 등에 따른다.
- [0067] 원한다면, 수증기 및/또는 CO₂(8)는 가열 수증기 개질 장치의 각각의 섹션 및/또는 헤더 시스템에 첨가될 수 있다.
- [0068] 가열 섹션과 반응 섹션이 더이상 필요하지 않다면, 수증기(5)는 연소 관형 개질기(29)에 위치한 개질관(28)으로 유도된다. 여기서 추가의 열이 연료의 연소에 의해 공정에 첨가되고, 원하는 개질의 생성물이 개질관으로부터 수집된다.
- [0069] 상기 기술된 구체예에서 사용된 적합하게 구조화 요소는 교차 파형 요소이다.
- [0070] 발명의 장치 및 방법의 장점이 몇 개 있다. 가장 중요한 장점은, 고체 개질 촉매가 쉽게 접근할 수 있는 관 내에 존재하고, 요구되는 위치에서 관내에 단지 존재하기 때문에, 쉽게 대체될 수 있다는 점이다. 발명의 방법에서 방법에 필요한 촉매의 양은 필요한 열 공급 면적에 전적으로 의존한다.
- [0071] **실시예**
- [0072] **실시예 1**
- [0073] 통상적인 방법과 비교하여 발명의 방법에서 요구되는 촉매의 양을 비교하였다.
- [0074] 탄화수소 및 수증기를 예비-개질기로 공급하고 이어서 관형 개질기의 연도가스-함유 폐열 섹션중의 코일에서 가열하는 것에 의해 종래의 방법을 수행하였다. 수증기 개질 촉매 펠릿을 함유하는 제 1 단열 반응기를 통해 통과 하기에 앞서서 먼저 공급원을 가열하였다. 이어서, 혼합물을 재가열하고 다시 반응시키고, 4번의 재가열 단계 및 4번의 반응 단계 모두가 수행될 때까지 재 가열과 반응 단계의 횟수를 반복하였다.
- [0075] 발명의 방법에서, 탄화수소 및 수증기로 이루어진 공급원을 예비-개질기내로 공급하고 이어서 관형 개질기의 연도가스-함유 폐열 섹션과 통합된 가열 수증기 개질 장치를 이루는 배관 시스템을 통해 통과시켰다. 촉매작용 구조화 요소를 함유하고 반응 섹션을 이루는 제 1 단열 헤더 시스템을 통해 통과되기에 앞서 먼저 공급원을 가열 하였다. 이어서, 혼합물을 재 가열하고 다시 반응시키고, 4번의 재 가열 단계 및 4번의 반응 단계가 모두 수행 될 때까지 재 가열과 반응 단계의 횟수를 반복하였다.
- [0076] 예비-개질기 이후 제 1 재가열 코일에서 최초의 입구 온도는 450°C이고, 마지막 출구 온도는 시스템 둘 모두에 대해 650°C이다. 두 시스템 모두에 있어서, 유속 270Nm³/h로 공급원은 두 수증기 개질 시스템으로 유도되고, 생성물은 319Nm³/h의 속도로 회수된다. 탄소 유속은 100Nm³/h이다. 종래 방법의 공간 속도는 10,000-15,000Nm³C₁/hrm³촉매이다. 발명의 방법에서, 촉매는 구조화 요소에 의해 지지되기 때문에, 공간 속도는 100,000-1,000,000Nm³C₁/hrm³촉매로 증가될 수 있다.
- [0077] 발명의 방법에서 사용된 촉매량은 0.1-1.0kg이고 한편, 종래 방법에서 사용된 촉매량은 6.7-10kg이다.
- [0078] 발명의 방법은 더 작은 단위의 촉매 사용을 가능하게 하며, 우수한 경제적 효과를 유도하는 간략한 고안을 가능 하게 한다.
- [0079] **실시예 2**
- [0080] 이 실시예는 CO₂의 첨가없는, 도 1 및 도 2에 기술된 시스템을 토대로 한다. 폐열 보일러를 개질기의 연도가스 섹션내에 놓아두어, 연도가스중 열 함량을 보충함으로써 전체적으로 높은 에너지 효율성을 얻도록 한다.
- [0081] 표 1에 나타난 특징들은, 발명의 방법을 사용하여 얻을 수 있는 실질적으로 절약을 나타낸다.
- [0082] 발명의 방법과 비교된 종래 방법에서 효율 분포의 비교

표 1

[0083]

	종래	발명
최초의 개질기 효율, Gcal/h	40.3	33.6
재가열 코일 효율, Gcal/h	5.3	없음
가열 코일 수증기 개질기 장치 효율, Gcal/h	없음	12.0
총 개질 효율, Gcal/h	45.6	45.6
연도가스 플로, Nm ³ /h	105166	92054
페열 보일러 효율, Gcal/h	9.8	2.0

[0084]

결과는 개질기에 의해 요구되는 효율이, 발명의 방법이 사용된 경우에 훨씬 적다는 것을 보여준다. 결과적으로 더 작은 개질기가 발명의 방법에 사용될 수 있다. 연도가스 유속 감소외에 발생된 수증기의 양 역시 감소되었다. 전체적으로 실질적인 절약이 이룩된다.

발명의 효과

[0085]

본 발명의 합성가스의 방법 및 장치에 의해, 배관 시스템에 놓여진 촉매작용 구조화 요소 및/또는 촉매 펠릿에 대한 용이한 대체, 연도가스와 공정가스사이의 효율적인 열 공급, 및 고도의 기능 통합으로 인한 장치의 단순화가 가능하다.

도면의 간단한 설명

[0001]

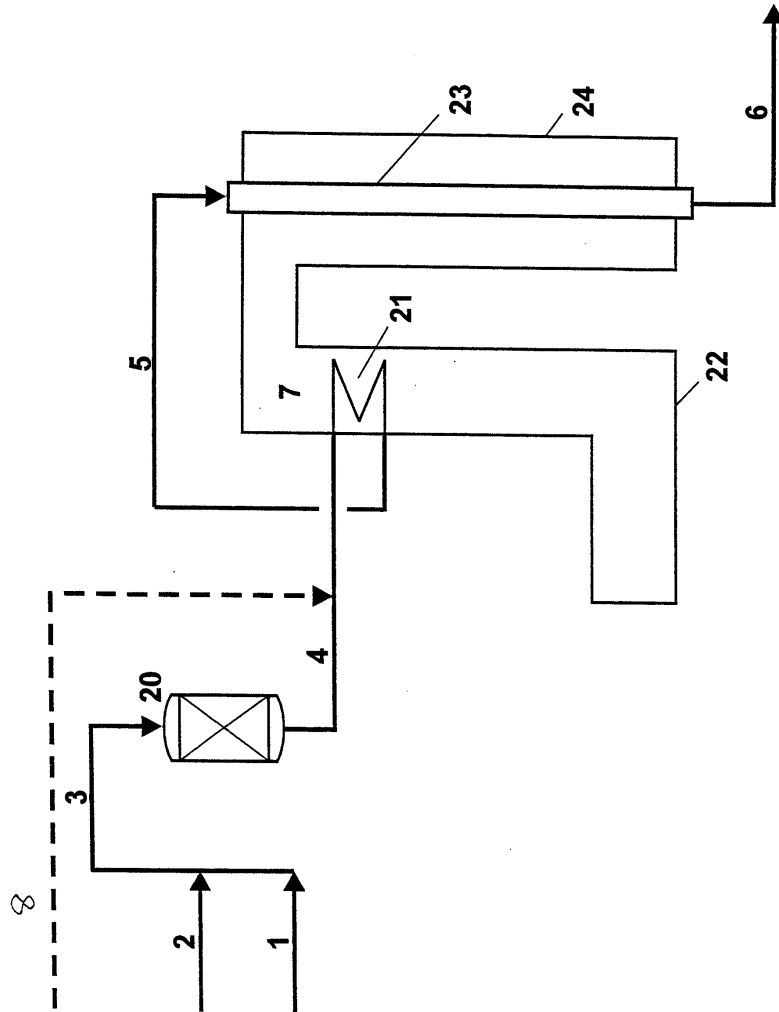
도 1은 재가열 섹션 및 개질기를 갖는 예비-개질기를 구비한 종래의 시스템을 나타낸다.

[0002]

도 2는 발명의 방법에 대한 구체예를 도시하는 시스템을 나타낸다.

도면

도면1



도면2

