(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[6]
B01J 19/02
B01J 8/06

(45) 공고일자 1999년01월15일
(11) 등록번호 특0170398
(24) 등록일자 1998년10월15일

(21) 출원번호 특1991-005313
(22) 출원일자 1991년04월02일
(65) 공개번호 특1991-018071
(43) 공개일자 1991년11월30일

(30) 우선권주장 504,375 1990년04월03일 미국(US)
(73) 특허권자 더 스탠다드 오일 캄파니 래리 윌리암 에반스
미합중국 오하이오 44114-2375 클리블랜드 7A 퍼블릭 스퀘어 200
(72) 발명자 로버트 씨. 룸
미합중국 오 에이취 44106 클리블랜드 하이츠 2276 차트필드 드라이브
(74) 대리인 박해선

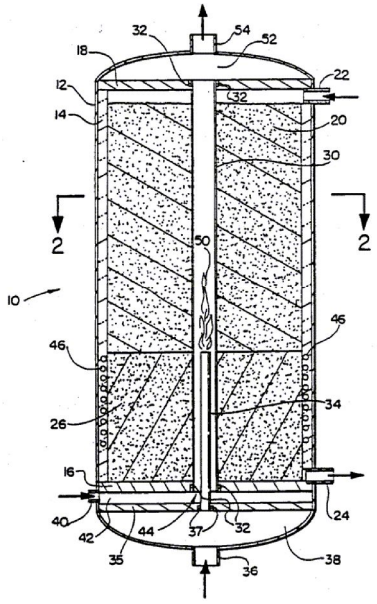
심사관 : 이태영

(54) 흡열 반응 장치

요약

본 발명은 반응 용기에 적어도 부분적 충전되어 공급 가스의 흡열 반응을 촉진시켜 가스 생성물을 생성하는 촉매상, 이 반응 용기속으로 공급 가스를 공급하기 위한 입구부와 반응 용기로 부터 가스 생성물을 제거하기 위한 출구부를 갖는 반응 용기 및 반응 용기를 가열시키고 상기 반응 용기에 의해 둘러싸여져 있는 연소관의 내부 길이를 따라 적어도 부분적으로 뻗어있는 연료 공급관을 중심적으로 둘러싸고 있는 적어도 하나의 세라믹 연소관으로된 적어도 하나의 열발생 수단을 갖고, 이 열발생 수단은 연료, 가스 및 공기를 공급하기 위한 입구부를 가지고 있어서, 연료 가스 및 공기는 열발생 수단내에서 연소하여 반응 용기를 가열시킬 수 있는 반응 장치이다.

대표도



명세서

[발명의 명칭]

흡열 반응 장치

[도면의 간단한 설명]

제1도는 본 발명의 개조장치의 단면도이다.

제2도는 제1도의 개조장치(reforming apparatus)의 2-2선 단면도이다.

제3도는 제2도와 유사한 단면도이나 본 발명의 다른 구현을 나타낸다.

제4도는 제1도와 유사한 단면도이며, 구멍난 연료 공급관을 사용한 본 발명의 다른 구현을 나타낸다.

제5도는 베이어니트 연소관을 사용하는 본 발명의 꽤 다른 구현의 단면도이다.

제6도는 본 발명을 설명하는 메탄 개조공정의 블록 도표(block diagram)이다.

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 흡열 반응시 사용되는 장치, 특히 저분자 탄화수소, 주로 증기 및/또는 이산화탄소 및 저분자 탄화수소의 혼합물을 개조하기 위한 용광로에 관한 것이다.

암모니아 합성, 메탄올 합성 또는 하이드로크래킹 플랜트(hydrocracking plants)에 사용하는 수소는 하기의 흡열 개조 반응을 이용하는 공정에 의해 빈번히 생산된다.

$$CH_4 + H_2O \xrightarrow[\text{열}]{\text{촉매}} CO + 3H_2$$

탄화수소는 상기 반응에서 본 바와 같이 메탄이거나, 또는 다른 저분자 탄화수소, 또는 천연 가스와 같은 이들의 혼합물일 수 있다.

목적 산물이 CO 또는 CO 및 H_2 둘다인 경우에 위와 동일한 반응이 또한 행해질 수 있다. 다른 흡열 반응으로는 수소(H_2)를 부산물로 또한 생성하는 에탄의 에틸렌으로의 전환(열분해)이 있고, 이 반응은 촉매가 필요없고, 통상 약 950℃ 및 3기압으로 가열만이 요구된다. 메탄 반응을 수행하는 촉매로는 예를 들면, 알루미나와 같은 불활성 지지체상의 니켈이 있고, 이것은 개조 용광로라고 빈번이 칭하는 용광로내에 지지되어 있는 수직관내에 통상 포함되어 있다. 개조 용광로는 미국 특허 제3,132,010; 3,264,066; 및 3,382,044호의 방법 흐름도에 개시 또는 도식적으로 나타나 있다.

통상의 개조 용광로내의 관(tubes)들은 한 셋트의 관의 한쪽 말단에서 분기관(manifold)에 의해 공급된 반응물과 관의 다른쪽 말단으로 부터 회수한 산물을 다량 함유하는 가스와 함께 수직적으로 뻗어있다. 개조 반응은 고온에서 발생하고 흡열 반응이므로, 반응물을 가열하는 관에는 열이 공급되어야 한다.

이 반응은 약 1500°F 정도의 고온 및 약 150~450psig 정도의 압력하에서 관내에서 행해진다.

개조 용광로의 작업 및 구조를 개량하여 용광로의 보존 및 작동을 용이하게 하기 위한 다양한 노력이 있어 왔다. 예를 들면, 에이. 제이. 에드리지(A. J. Edridge)의 미국 특허 제4,161,510에서는 반응을 수행하는 개조관의 노출 표면상에 관의 균열을 감소시키도록 고안된 세라믹 페인트를 도포하는 방법이 개시되어 있다. 에이. 내토 등(A. Naito et al)의 미국 특허 제4,714,593호에는 용광로를 축소화하기 위해 촉매화된 열발생장치를 사용하는 개조장치가 개시되어 있다. 에스. 피. 앤드류 등(S.P. Andrews et al) 등의 미국 특허 제4,810,472호에서는 폐쇄 말단, 이중 통로, 외적 가열되며, 또한 관벽을 가로질러는 생성가스증기와 반응증기간에 제어된 열교환을 하는 베이어니트-관(bayonet-tubes)으로 알려진 금속 개조관에 대해 개시되어 있다.

이들 세라믹 관내에서 기체 반응을 수행하기 위해 세라믹관을 사용하는 장치 또한 공지되어 있다. 예를 들면 에프. 엔드터 등(F. Endter et al.)등의 미국 특허 제2,987,382호에서는 그러한 세라믹 관 용광로를 개시하고 있다. 더우기, 에프. 윙크러등(F. Winkler et al)의 미국 특허 제2,018,619에는 탄화수소의 고열 전환을 수행함에 있어서 다른 가스-밀폐관(gas-trght tubes)내에 묻혀 있을 수 있고 탄소 형성을 방해하는 실리콘 원소를 함유하는 물질로 만들어진 관에 대해서 개시하고 있다.

공지 개조 용광로는 용적 단위를 기준으로 측정시, 크고 값이 비싸며, 목적하는 것 보다도 관의 수명이 짧으며, 탄소 침적(Coking)이 용이하고, 이들 개조관의 늘어남과 부식 때문에, 이상적인 바람직한 값(가장 효율적인 반응성) 이하의 온도에서 자주 작동되어야 한다.

본 발명은 흡열성 탄화 수소 개조 반응이 일어나는 반응 용기에 둘러싸인 세라믹관 버너(burner) 설계에 사용된다. 이것은 반응은 관내에서 행해지고 열은 외부에서 공급되는 통상의 선행기술에 의한 장치와는 대비될 수 있다. 본 설계는 많은 수 및 고밀도의 버너관을 가질 수 있는 더 밀집된 장치를 제공하고, 이는 고온 및 고압에서 작동하여 본 방법의 고열적 효율로 탄화수소의 고전환율을 획득할 수 있다. 더우기, 구조물질은 적당한 증기-대-탄소 비율 및 최소한의 코킹(coking)으로 양호하게 작동하게 한다. 본 발명의 장치는 상대적으로 저온 실(seal)의 사용을 허여한다.

본 발명의 반응 장치는 흡열 반응에 효과적인 반응 용기, 이 반응 용기속으로 공급 가스 혼합물을 공급하는 입구, 상기 반응 용기로 부터 생성가스를 제거하는 배출구 및 상기 반응 용기에 의해 둘러싸여져서 상기 반응 용기를 가열하기 위한 적어도 하나의 열발생 수단(heat generating means)으로 되어 있다. 반응 용기를 적어도 부분적으로 채우는 촉매 상(bed)을 이 반응 용기는 가지고 있으므로, 가스 생성물을 생성하는 흡열 반응을 촉진시킬 수 있다. 열발생 수단은 연소관의 길이와 내부를 따라 적어도 부분적으로 뻗어있는 연료 공급관을 중심으로 하여 둘러싸고 있는 적어도 하나의 세라믹 연소관을 갖고 있다. 이 열발생 수단은 연료 가스 및 공기가 상기 열발생 수단내에서 연소하고, 발생된 열은 열발생 수단으로 부터 반응 용기 속으로 전달되도록 연료 가스 및 공기를 공급하는 입구부 및, 상기 열발생 수단으로 부터 연소배출 가스를 제거하는 배출구를 가진다. 바람직하게는, 반응가스 및 연소 가스의 흐름이 역류하도록 하기 위해 공급 가스 혼합물은 반응 용기의 한쪽 말단으로 들어가고 연료 가스 및 공기는 공급 말단으로 부터 반대 말단에서 열발생 수단으로 들어간다.

본 발명의 목적은 저분자 탄화수소를 개조하는 것과 같은 흡열 반응을 개량된 전환율, 에너지 효율 및 유지를 수행하는 개량된 장치를 제공하는 것이다.

본 발명은 첨부한 도면과 더불어 하기 설명에 의해 더욱 분명해질 것이다.

본 발명을 다음의 바람직한 구현예에 의해 더욱 구체적으로 설명하고자 한다.

반응 장치(10)는 일반적으로 제1도와 같다. 비록 이것이 수직으로 방향지어져 있지만, 수평적으로도 작동할 수 있다는 것을 고려해야 하므로, 따라서 특별한 방향성으로 제한되지 않는다. 이 장치에는 가스켓(gaskets) 및 볼팅(bolting) 등에 의해 스틸 쉘(steel shell, 12)에 실링(sealing)된 정판[또는 top tube sheet, 18] 및 저판[또한 tube sheet라고도 칭함, 16]을 가지면서 직선을 따라 내부에 내화 절연재(14)가 있는 스틸 쉘이 있으며, 이들을 통칭하여 반응 용기라고 정의한다. 저판(16)은 하나 또는 그 이상의 연소관(30)이 통과하는 촉매상(catalyst bed, 20)을 지탱하고 있고, 이들 연소관은 세라믹재료로 만들어졌으며 저판(16) 및 정판(18)에 실링(sealing)되어 있다. 개조장치(10)의 모양은 통상 원통형이고, 구조에 있어서 쉘 및 열 교환기(tube heat exchanger)에 약간 유사한 것으로 기재할 수 있다. 그라파이트 실(graphite seal), 바람직하게는 환형 실린더 실[예; Grafoil brand foil, Union Carbide사 제조]로 감싸진 그라파이트 포일 스피랄(graphite foil spiral)을 팽창시킨 스틸 압력고리를 관의 말단에서 튜브 시트(tube sheet)속으로 장전시킨 중공나사[hollow screw; 도시되지 않음]에 의해 판 16 및 18에 세라믹 버너관이 실링되어 있다. 이들 실(seals, 32)은 연소관을 제자리에 고정시키고, 훨씬 높은 쉘 사이드 가스 압력(Shell side gas pressures)을 내포하나, 그래도 이들 실(seals)은 이들을 통과하는 심각한 가스누출없이 연소관이 열적 및 개별적으로 팽창하는 것을 허여한다. 또한, 튜브실 조립품내에 벨레빌레형 스프링(Belleville type springs, 도시되지 않음)등의 스택(stack)을 통합시킴으로써, 열흐름에 의해 생긴 축신장 내력(axial tensile stresses)으로 부터 중화되거나 삭감될 수 있는 축압축력(axial compressive force) 또는 전부하(preload)를 각 관에 부여하는 것이 바람직할 수 있다. 그렇지 않으면, 축압축력을 또한 제공하는 장치에 의해 실은 제자리에 고정될 수 있다.

연소관 또는 관들이 튜브 시트에 연결되는 부위에서 저온 실의 사용이 가능하다는 점이 본 설계의 특성이다.

개조기 내에서 충전상(20)을 통과해 내려가면서 개조되어 하나 또는 그 이상의 생성물을 출구(24)를 통해 배출될 공급 가스 혼합물이 통과하는 하나 또는 그 이상의 입구부(22)가 스틸 쉘(12)에 있다. 흡열반응이 메탄 개조 반응이라면, 공급 가스 혼합물은 예를 들면, 천연 가스 및 증기의 혼합물일 수 있고, 이 혼합물은 반응기에 별도로 공급된 물로 부터 생긴 증기와 함께, 천연 가스 및 이 반응기 내에서 증기로 전환되는 물이었거나, 또는 천연 가스 단독이었을 수 있다. 고려해 볼 수 있는 만큼의 공급 혼합물의 다른 배합이 도입될 수 있다. 알루미나, 불활성 지지체 또는 다른 적당한 촉매위에 있는 니켈일 수 있는 촉매상(20)은, 제1도에 도시된 바와 같이, 불활성 부위 또는 영역(26)을 포함하거나, 또는 전(全) 배드는 단일 촉매 물질 또는 복수 촉매 물질로 구성될 수도 있다. 사실상, 이 장치는 일부 흡열 반응에 대해서는 촉매 없이도 작동될 수 있다.

연소관(30) 내부의 중앙에는 연료 공급관(34)가 위치해 있고, 이 관은 금속 합금 또는 세라믹재로 만들어질 수 있다. 연료 공급관(34)는 o-고리 또는 그라피이트 포일 실(37)을 사용한 용접에 의해 외측판[또는 tube sheet, 35]에 고정되어 있다. 연료는 입구부(36)으로 부터 연료 입구부 다기관(fuel inlet manifold, 38)을 거쳐 연료 공급관(34)로 공급된다. 공기가 연료관(34)의 외측벽과 연소관(30)의 내측벽 사이로 흐를 수 있도록 하기 위해, 공기는 공기 입구부(40)으로 부터, 튜브 시트(16)으로 부터 약간 떨어져 위치하고 있는 외측판(35)에 의해 한정되고 연소관(30)과 통하는 공기 입구부 다기관(air inlet manifold, 42)을 거쳐 환형 입구부(annual inlet, 44)로 공급된다. 연소관(30) 및 연료 공급관(34)의 결합은 본 반응기의 열발생 수단이다.

연료 가스는 이것의 연소에 선행하는 코킹(coking)을 방해하도록 필요에 따라 충분한 수증기가 첨가된 어떤 깨끗한 연료이다. 연료의 탄소수준이 높다면, 응축없이 필요한 습도 수준을 유지하도록 약간의 예열이 요구된다.

내열 코일(resistance heating coil, 46)은 반응기가 냉 개시를 하도록 반응기의 외측 쉘 벽(12)의 한쪽에 사용된다. 내열기(lesistance heater)는 인접 영역(zone)을 약 600℃까지 예열시켜서, 그 지점에서 연료 및 공기의 자동점화가 발생할 수 있다. 불꽃 영역(50)에서 점화가 발생하도록 가스가 도입될 수 있을 때 예열이 완료될 때까지 공기를 흐르게 하는 것이 필요할 수도 있다. 연소관(30)으로 부터의 배기가스는 배출 다기관(exhaust manifold, 52)내에 수집되어, 다기관(52)와 연결된 배출구(exhaust outlet, 54)를 통과한다.

세라믹 연소관(30)은 버캐 알루미나(sintered alumina)로 부터 바람직하게 만들어지고 조밀한(공기, 물 등이 통과할 수 없는) 세라믹체(ceramic bodies)를 만들고 성형하는 어떠한 각종 유용한 방법에 의해 만들어질 수 있다. 또한, 알루미나의 사용에는 아무런 제한이 없고 다른 세라믹 조성물도 사용될 수 있다. 예를 들면, 제이. 에이. 코포라[J.A. Coppola]등의 미국 특허 제4,346,049호에는 버캐 알파 실리콘 카바이드 세라믹체(Sintered alpha silicon carbide ceramic bodies)를 생산하는 실리콘 카바이드 조성물 및 방법이 기재되어 있고, 여기에 참고적으로 기재된 것에 의하면 그런 것은 세라믹관을 만들기 위해 사용될 수 있다. 사용할 수 있는 다른 세라믹 조성물로는 실리콘 니트라이드(silicon nitride), 알루미늄 니트라이드, 시아론(Sialon) 등이 있다. 바람직한 정확한 재료는 반응물 및 본 방법에 관련된 반응생성물, 뿐만 아니라 온도 및 압력상태에 의해 결정될 것이다.

스틸 쉘(12), 저판(16), 정판(18), 다기관(38,52) 및 외측판(35)은 통상의 압력-용기 스틸(pressure-vessel steel)로 바람직하게 만들어지고, 이 스틸은 개조기 내압이 1200psi 이상이고 온도가 약 350℃까지 되도록 설계되고 평가된다. 내화 절연체(14)는 필요에 따라 사용되는 팽창 연결부와 함께 알루미나 조성물과 같은 내부식성, 저전도형 절연체가 바람직하다. 내화성은 적어도 1300℃에서 연속 총효율로 평가되어야 한다.

제2도는 제1도의 개조기(10)의 2-2선 단면도이다. 도시된 바와 같이, 연료관(34)는 연소관(30)의 중심부에 위치하고, 그리고 연소관은 절연된 스틸 쉘(12) 내부에서 촉매 배드(20)에 의해 둘러싸여져 있다. 연

소관(30)으로 부터 촉매상(20)으로 열이 전도되어 증기와 저분자 탄화수소의 혼합물을 개조시키는 흡열 반응이 효과적으로 일어난다. 연소관(30) 주위에 외압을 사용한다는 것은 세라믹이 신장 상태에서 보다 훨씬 더 강한 압축 내력 상태(compressive stress state)에 관을 둔다는 매우 중요한 장점이 있다.

제3도에 나타난 바와 같이, 본 설계는 적당한 패턴내에 7개의 버너관을 설명하는 제3도와 같이 하나 이상의 버너관으로 구성될 수 있다. 본 발명은 1 또는 7개의 사용으로 제한되지 않고, 수천개의 연소관 처럼 많은 관이 적당한 크기의 개조장치내에 존재할 수 있다는 것이 고려된다. 직경이 작은 세라믹 연소관과 그라파이트 포일 실을 사용함으로써 선행 기술의 장치에서 이미 유용했던 것보다 버너관들을 더 조밀하게 팩킹(packing)할 수 있다.

입구부(40)으로 공급되는 공기는 목적하는 압력 강하, 열 전도 요구도 및 사용된 조작에 의해 결정되는 송풍기 또는 압축 펌프에 의해 공급될 수 있다. 압축 펌프는 송풍기 보다 더 높은 입구 압력을 발생시키나, 송풍기를 작동시키는 비용은 압축 펌프를 작동시키는 것 보다 더 적다. 또한, 열발생 수단에 공급되는 공기는 예열하는 것이 바람직할 수 있다. 예열기는 설명을 하지 않더라도, 그런 장치는 공지되어 있고 시중에서 구입이 가능하다. 원한다면, 공기 압축펌프를 가동시키기 위하여 가스 터빈을 통해 배출량(exhaust flow)을 팽창시킬 수 있다(가능하다면 약간의 열을 가함).

제4 및 5도에 표시된 장치는 촉매상(20)이 내장되어 있고, 공급 입구부(22) 및 생성물 배출구(24)를 갖는 쉘(12)이 있다는 점에서 제1도에 표시된 장치와 기본적으로 유사하다. 이들 각 경우에 있어서, 열발생 수단이 반응 용기에 의해 둘러싸여져 있을지라도, 이들 각 구현에서의 차이점은 열발생 수단의 설계에 있다.

제4도에 표시된 바와 같이, 관의 길이 방향을 따라 일정한 간격으로 구멍(perforations or holes, 64)이 있고 한쪽 말단은 마개(66)로 막혀 있거나 그렇지 않으면 밀폐되어 있는 공급 가스관(60)이 연소관(30)에 있다. 이러한 방법에 있어서, 입구부(36)을 거쳐 다기관(38)로 공급되는 연료는 구멍(64)를 거쳐 존재할 때까지 관(60)을 따라 아래로 통과한다. 반응기의 작동 온도에 이르면, 연료는 입구부(40)을 거쳐 다기관(42)로 공급된 공기와 혼합될 것이고, 버너 영역(68)로 들어가서 반응기를 가열시키기 위해 자동 점화될 것이다. 마개(66)는 매우 뜨거운 온도에 견딜 필요가 없으므로 그라파이트 또는 내열성 유기 시멘트로 만들어질 수 있다는 점에 유의한다. 연료를 단계별로 도입시키기 위해 다른 방법을 또한 사용할 수 있다.

제5도의 설계는 열발생 수단이 베이어니트형(bayonet type) 열발생 수단이라는 점에서 다르다. 이 설계에 있어서, 튜브 시트는 절연 용기 폐쇄(insulated vessel closure, 70)로 대치되고 연소관은 판(18)에 밀봉된 폐쇄말단관(closed end tube, 80)이 있다. 연소관은 폐쇄말단으로 나타나 있으나, 이것은 제4도에서와 같이 마개로 막혀진 것으로 설계할 수 있다. 연료는 연료 입구부(82)를 거쳐 연료 공급관(84)으로 공급되는 반면, 공기는 공기 입구부(86)을 거쳐 공기 공급관(88)로 공급된다. 작동 온도에서, 연료는 불꽃 영역(flame zone, 90)내에서 자동 점화되어 흡열 반응을 행하는 열을 생성한다. 배출가스는 화살표(92)로 나타낸 바와 같이 연소관(80)에서 다기관(52)를 거쳐 배출선(54)를 따라 통과한다.

통상, 본 발명의 장치에 있어서, 개조될 천연 가스와 증기를 합한 유량 부피(flow volume) 단위당 필요한 열 전도를 획득하기 위해서 연소관은 길이 대 내부 직경비가 전형적으로 500~700일 것이 요구된다. 반응기가 낮은 온도 차이로서 작동한다면 훨씬 더 높은 비(ratios)가 필요하다.

바람직한 관 분리 간격은 꽤 작다; 예를 들면 0.3~0.5인치이다. 그것은 실(seals)과 이에 연결된 쓰레드(threads)의 요구되는 크기 및 이들 쓰레드 간의 약간 작은 간격을 가질 필요성에 의해 제한된다. 작은 간격으로 인해 용기크기는 더 작아지고 쉘-사이드 열전도(shell-side heat transfer)는 개선된다.

단일 반응기내의 관의 수는 작게는 한개이고, 많게는 10,000 또는 그 이상일 수 있다. 반응기가 클수록 더 두꺼운 압력-용기벽을 필요로 하나, 설비 비용은 절감될 것이다.

바람직한 관 벽 두께는 관의 강도, 부식속도 및 직경에 의해 결정될 것이다. 세라믹은 압축보다는 신장(tension)에 있어서 훨씬 더 강하므로, 외압(external pressure)을 사용하면 상대적으로 얇은 벽(wall)을 사용할 수 있을 것이다.

바람직한 연소관 내부 직경은 관 분리간격(내부 관 표면에 대한 내부 관으로써 표현됨)과 보통 동일하다. 따라서, 분리 간격이 0.4인치라면, 바람직한 관 ID는 0.8인치의 간격을 둔 중앙선에 대해 0.4인치이다. 최대 팩킹(packing) 밀도를 위해서는 등변 삼각관 배열이 바람직하다.

예를 들면, 어떤 설계는 각기 0.8인치 삼각 피치(pitch)상에 0.4인치 ID×0.5인치 OD×20피트인 10,000개의 관을 사용할 수 있다. 관다발의 직경은 약 7피트이고 총 내부-표면적은 약 20,900평방피트이다. 공정 가스(process gas)가 배출되는 동일한 말단에서 반응기로 들어가서 공정 가스에 대해 역류하는 연료 및 공기 증기와, 공정 공급(process feed)이 들어가는 반대편 말단에서 나오는 배출물이 기본-케이스 구현에 사용된다.

다른 변환은 연소 가스와 공정 가스의 동시 유동을 조정한다. 이러한 계획은 세라믹관의 배출 말단상에 고온 실(hot seal)을 요구한다. 그런 실은 예를 들면, 융합 유리 또는 세라믹 시멘트로 만들어진다. 냉-말단 실(cold-end seal)이 o-고리 또는 그라파이트 포일형이라면 관은 열적 팽창을 할 수 있다.

연소 가스와 공기 및 연료가 들어가는 반응기의 동일한 말단에서 배출되는 폐쇄 말단, 삼중-중심 연소관이 사용될 수 있다. 이것은 제5도에 도시되어 있다. 이들 중심관의 열린 말단은 반응기의 공정 공급이나 또는 공정 배출에 있을 수 있다.

개조 촉매 및 이의 세라믹 지지체 입자들은 많은 단서에 의해 선택되어야 한다. 촉매는 높은 상(bed) 온도에서 장기간에 걸쳐 충분한 활성도를 유지해야 한다. 그것은 또한 그것의 위에 있는 상 무게를 지탱할 만큼 강해야 한다. 그것은 관들 사이의 공간을 적당히 채울 수 있을 정도로 작으면서 선택치(acceptable value)로 상을 통과하는 압력강하를 최소화시킬 정도로 큰 입자 크기를 가져야 한다. 고온에서 장시간

노출시켜 촉매 자체 또는 관에 지나치게 버캐-결합해서는 안된다. 알루미나상의 니켈의 적당한 형이 촉매로 사용가능하나, 다른 촉매도 또한 적당하게 사용될 수 있다.

수소 생성에 있어서, 고온 전이 촉매(high-temperature shife catalyst) 및/또는 저온 전이 촉매가 공정 가스가 냉각되는 반응기내의 영역에 경우에 따라서 위치할 수 있고, 이것은 대부분의 CO와 과량의 H_2O와의 반응을 유발하여 부산물로서 CO_2와 더 많은 H_2를 만든다(소위, 물-가스 전이 반응이라 함).

암모니아 합성을 위해 신가스(syngas)가 필요하다면, 압축된 공기의 적당한(통상 작은) 비율로 천연 가스 및 증기에 부가될 수 있고, 따라서 생성 신가스는 H_2 대 N_2를 목적하는 비율(통상 3:1)로 함유할 것이다. 이러한 공기 부가는 가열 동안 촉매 상에서 반응할 것이나, 상내에서 지나친 국소 온도 증가를 유발하지 않을 정도로 낮아야 한다. 전체 반응은 흡열 반응으로 남을 것이다. 암모니아 신가스를 만드는 이러한 방법은 공기 자체로 부터 나온 어떠한 산소의 부가를 요구하지 않으므로, 공기로 부터 산소의 분리를 요구하는 일부 경합하는 방법들에 비해서 바람직하게 비용을 절감한다.

냉 반응기 예열은 나타낸 전기 저항 예열기 보다 다른 기관에 의해 선택적으로 획득될 수 있다. 예를 들면, 고온 연소 가스는 보조 노즐을 통해 반응기내로 도입되어, 목적 부위로 순회할 수 있다. 그라파이트 포일 실의 상위 작동 온도는 일면에 존재하는 공기에 의한 산화에 의해 제한된다. 공정 가스의 제어된 매우 느린 누출이 실을 통해 발생한다면, 이들은 실 재료로 부터 이 공기를 일소하고 실이 더 고온에서 장기간 드러내게 한다. 그런 배치를 퍼어진 실 조건(purged seal condition)이라 한다.

많은 다른 열적 절연형은 압력 용기내에서 사용될 수 있다.

연소관 내의 연소 가스의 최대 온도는 연료 조성물 및 연료와 공기 유속을 조정함으로써 변화될 수 있다. 공기 유속이 점점 증가함에 따라 상기 화학식량론적 비율은 최대 국소 온도를 점점 더 낮게 할 것이다. 연료에 증기 부가는 또한 최대 온도를 감소시킬 수 있다.

반응기 최대 공정 온도는 필요에 따라 매우 다양하게 변할 수 있다. 그러나, 자동 점화 상태가 유지되어진다면, 약 500℃ 이하인 최대 공정 온도(연료의 선택에 좌우됨)를 사용하는 반응기는 폐쇄 말단 연소관 변형체 중에서 하나의 선택을 통상적으로 요구한다. 이들 경우에 있어서, 최대 공정 온도는 아마도 100℃ 정도로 낮을 수 있다.

반응기(쉘-사이드) 유체는 가스, 비등액, 액체, 또는 미세한 고체를 함유하는 슬러리(slurries)와 같은 많은 다른 형일 수 있다. 가스 대 액체 응축은 반응기의 가장 냉한 영역에서 또한 바람직하게 일어난다.

연소관은 공급 조건(온도, 부식, 응력 등)에 따라 다양한 세라믹으로 만들어진다. 알루미나에 부가하여, 실리콘 카바이드와 같은 카바이드 세라믹 또는 물라이트(mullite), 안정화 지르코니아(stabilized zirconia) 등과 같은 다른 옥사이드 세라믹(oxide ceramics)이 일부 응용시 다른 가능한 재료이다. 외압의 사용은 세라믹관내의 복합된 응력을 적당한 수준으로 제어한다는 중요한 장점이 있을 것이다. 저온 응용을 위해 금속관과 같은 다른 재료들이 또한 가능하다.

채택한 연료가 탄화수소(천연 가스와 같은) 및 증기의 혼합물이라면, 개조 촉매는 관(34)내에 또한 위치하여 가열동안 연료를 부분적으로 개조시키고 따라서 공정가스로 부터 더 많은 열을 흡수하고 (냉각을 개량함) 동시에 연료 가스의 가열값(heating value)을 증가시킨다(가열을 개량함).

다음의 실시예는 본 발명에 의한 장치의 작동 및 우수한 조성물의 신가스를 생성하도록 하는 매우 고온 작동의 장점이 있음을 설명한다. 물리적 차원(dimensions)의 변형은 작동 파라미터를 변경시키고 따라서 동일한 결과를 획득하도록 조정이 필요하다.

제6도에 표시된 흐름도는 여기에 기재된 실시예와 본 발명의 공정에 관련된 각종 파라미터에 대한 이해를 돕는다.

[실시예]

증기 2.5부피 및 천연 가스[CH_4 90%, C_2H_6 7%, N_2 2% 및 CO_2 1%로 가정한 조성물:부피비] 1.0부피비를 함유하는 공급물이 통상의 개조기 또는 본 발명의 개조기를 통과한다. 통상의 개조기는 미국 특허 제3,132,010호(Dwyer등의 특허)에 기재된 것과 유사하게 155psia의 고온-영역 반응압력(hot-zone reaction pressure)을 가지나, 반면 본 발명의 실시예는 이 압력을 1070psia 정도로 사용한다. 표 1에 기재된 산정된 신가스 조성은 상기 압력에서 언급된 표 1의 피이크 온도보다 20℃ 낮은 온도에서 열역학적 평형 조성에 근거를 두고 있다. 이 조성은 물을 40℃로 응축시킨 후 표로 만들어진다.

[표 1]

산정된 신가스 조성

	통상의 발열 개조기	본 발명
개조기 피이크 온도 (℃)	850	1170
건조 신가스 압력 (psia)	140	1140
건조 신가스 조성 (mole %)		
H_2	72.49	74.13
CO	15.97	20.56
CO_2	6.82	3.77
CH_4	3.60	0.96
N_2	0.50	0.48
H_2O	0.61	0.10
부피 건조 신가스 / 부피 천연가스	3.98	4.15
메탄 전환 퍼센트	84.1	95.6

표 1의 데이타를 근거로 하여, 본 발명의 장치의 장점은 신가스 압력이 훨씬 높고, 따라서 신가스 압축기에 대한 필요성을 제거하거나 감소시키고, 메탄 전환 퍼센터가 훨씬 높고, 신가스 CO/H비가 훨씬 높고, 그리고 신가스 CO/CO비가 훨씬 높다는 것이다.

원한다면, 신규 공정은 훨씬 높은 온도에서 작동되어서, 훨씬 높은 메탄 전환율, CO/H비, 및 CO/CO비를 수득할 수 있다. 그것은 더 높거나 또는 더 낮은 압력 및/또는 증기비에서 또한 작동될 수 있다. 세라믹관은 낮은 증기비의 조건하에서 금속성관 보다도 코킹하는 경향이 더 적다.

본 신규 발명은 반응 용기 부피 단위당 열 전도 속도를 매우 높게 할 수 있다. 예를 들면, 공정 가스와 공기/연료/배출 유량간의 열 교환의 평균 속도는 상기 실시예의 근거한 본 발명에 의한 개조기 설계에 있어서 개조기 내부 부피당 약 7MW/m로 산정되고, 이 수치는 전형적인 발열 개조기에 있어서 대응치는 10배 정도이다.

본 발명은 확실한 바람직한 구현으로 기재하였다. 본 발명 사상의 범주내에서 각종 변형과 부가는 본 발명의 개념을 벗어나지 않게 당업자에 의해 발생하거나 만들어지는 것이 가능하다. 따라서, 본 발명의 범주는 다음 특허청구의 범위를 참고로 결정된다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

흡열 반응을 수행하는 반응 용기 및 상기 반응 용기를 가열시키고 이에 의해 둘러싸여져 있는 적어도 하나의 열발생 수단을 포함하는 반응 장치에 있어서, 상기 반응 용기는 흡열 반응을 하여 가스 생성물로 될 공급 가스를 상기 반응 용기내로 공급하기 위한 입력 수단, 및 상기 반응 용기로 부터 가스 생성물을 제거하기 위한 배출 수단을 가지며, 그리고 상기 열발생 수단은 상기 연소관 내부에 적어도 부분적으로 길이 방향으로 뻗어있는 연료 공급관을 중심적으로 둘러싸고 있는 적어도 하나의 세라믹 연소관을 포함하며, 상기 열발생 수단은 연소관내에서 연소되고 상기 연소관에 의해 상기 반응 용기로 전도되는 열을 발생시키는 연료를 상기 연료 공급관에 공급시키고 공기를 상기 연소관에 공급시키기 위한 수단, 및 상기 열발생 수단으로 부터 배출가스를 제거하기 위한 수단을 포함하는 반응 장치.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 반응 용기가 흡열 반응을 촉진시키기 위해 상기 반응 용기에 적어도 부분적으로 충전된 촉매상을 포함하는 장치.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 공급 가스는 상기 반응 용기의 한쪽 말단에서 상기 반응 용기로 들어가고 상기 연료는 상기 말단의 반대편 말단에서 상기 열발생 수단으로 들어가서 반응 및 연소의 유량이 역류하는 장치.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 세라믹 연소관이 알루미나인 장치.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 세라믹 연소관은 알루미나, 실리콘 카바이드, 알루미늄 니트라이드, 실리콘 니트라이드 및 시아론으로 구성된 군에서 선택된 장치.

청구항 6

제1항에 있어서, 다중 연소관이 있는 장치.

청구항 7

제2항에 있어서, 상기 촉매상이 적어도 두개의 촉매 영역을 갖는 장치.

청구항 8

제7항에 있어서, 적어도 하나의 영역은 불활성 영역인 장치.

청구항 9

제2항에 있어서, 상기 촉매 상은 첫번째 반응을 위한 첫번째 촉매를 가진 첫번째 부위와 두번째 반응을 위한 두번째 촉매를 가진 두번째 부위를 포함하는 장치.

청구항 10

제1항에 있어서, 상기 반응 용기는 상기 적어도 하나의 연소관을 둘러싸는 통상의 원통형 쉘을 포함하는 장치.

청구항 11

제10항에 있어서, 상기 쉘이 금속인 장치.

청구항 12

제10항에 있어서, 상기 쉘이 그것의 내부표면상에 절연층을 추가로 갖는 장치.

청구항 13

제1항에 있어서, 공기를 예열시키기 위한 수단을 추가로 갖는 장치.

청구항 14

제1항에 있어서, 상기 적어도 하나의 연소관이 상기 연소관의 열적 팽창을 허여하는 실(seals)에 의해 상기 반응 용기에 접촉하며 탑재되어 있는 장치.

청구항 15

제14항에 있어서, 상기 실이 그라파이트 실(graprite seals)인 장치.

청구항 16

제14항에 있어서, 다중관이 있고 각각은 열적 팽창에 무관하고 서로간에 독립적인 장치.

청구항 17

제1항에 있어서, 상기 연소관과 상기 연료 공급관 사이에 환형 공간이 있고 상기 공기는 상기 환형을 거쳐 상기 연소관으로 들어가는 장치.

청구항 18

제1항에 있어서, 상기 연료 공급관이 금속관을 포함하는 장치.

청구항 19

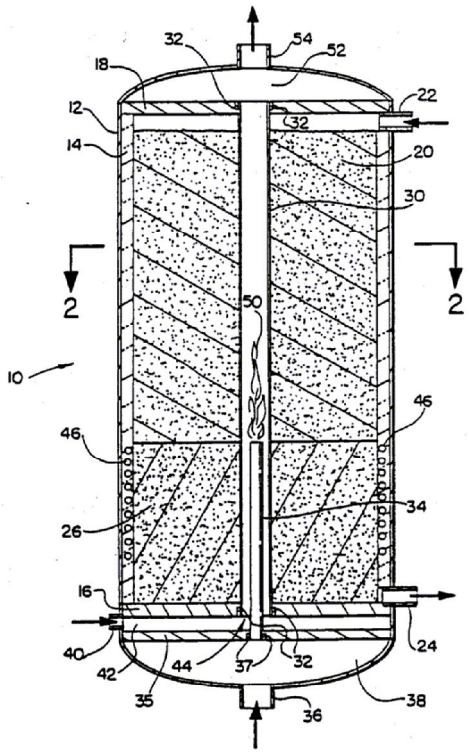
제1항에 있어서, 상기 연료 공급관이 세라믹관을 포함하는 장치.

청구항 20

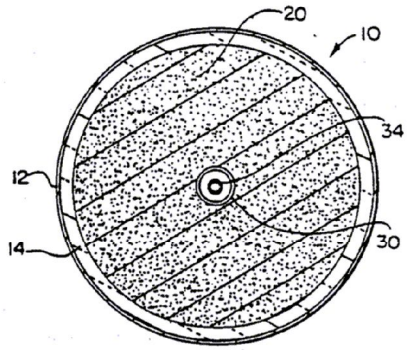
제1항에 있어서, 축 압축력(axial compressive force)을 부여하는 수단에 의해 상기 연소관이 관에 고정되어 있는 장치.

도면

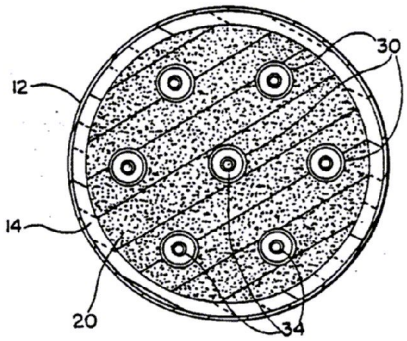
도면1


32
54
52
18
22
12
32
14
20
30
2
2
50
10
46
46
34
26
16
24
40
42
44
37
32
35
36
38

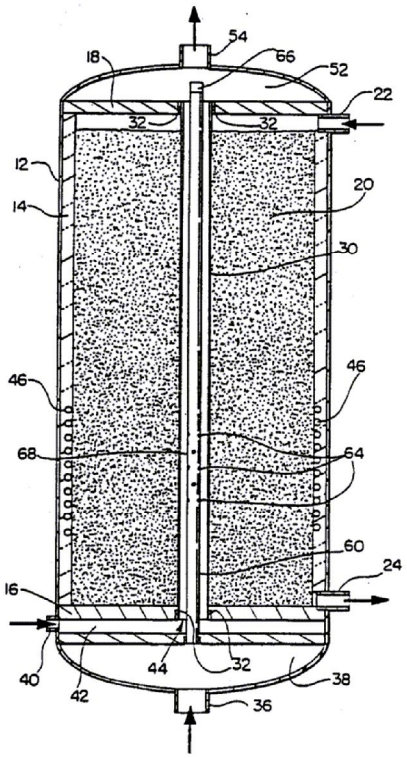
도면2


20
10
34
12
30
14

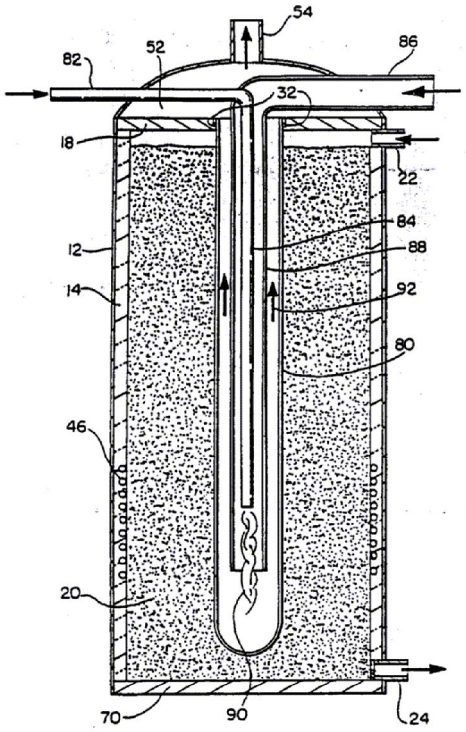
도면3


30
12
14
20
34

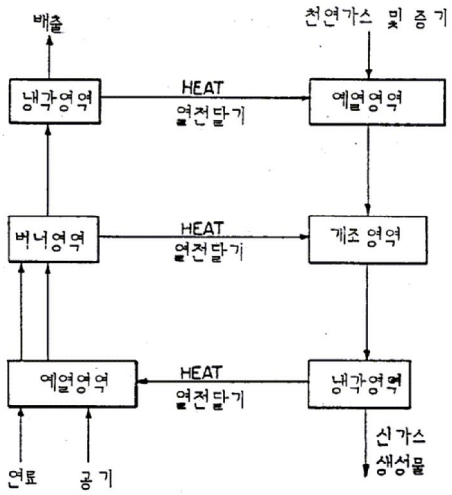
도면4


54
18
66
52
22
32
32
12
20
14
30
46
46
68
64
60
24
16
40
42
44
32
38
36

도면5


54
82
52
86
32
18
22
84
12
88
14
92
80
46
20
70
90
24

도면6


배출
천연가스 및 증기
냉각영역
HEAT
열전달기
예열영역
버너영역
HEAT
열전달기
개조 영역
예열영역
HEAT
열전달기
냉각영역
신가스
생성물
연료
공기