



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(11) 공개번호 10-2023-0051151  
(43) 공개일자 2023년04월17일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
 C01B 3/40 (2006.01) B01J 21/04 (2006.01)  
 B01J 23/89 (2006.01) B01J 35/00 (2006.01)  
 B01J 35/02 (2006.01) B01J 37/02 (2006.01)  
 C01B 3/38 (2006.01)
- (52) CPC특허분류  
 C01B 3/40 (2013.01)  
 B01J 21/04 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2023-7001015
- (22) 출원일자(국제) 2021년07월22일  
 심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2023년01월10일
- (86) 국제출원번호 PCT/GB2021/051892
- (87) 국제공개번호 WO 2022/034284  
 국제공개일자 2022년02월17일
- (30) 우선권주장  
 2012614.0 2020년08월13일 영국(GB)

- (71) 출원인  
 존슨 맛췌이 퍼블릭 리미티드 컴파니  
 영국 이씨4에이 4에이비 런던 패링턴 스트리트 25  
 5티에이치 플로어
- (72) 발명자  
 칼슨, 미카엘  
 영국 티에스23 1엘비 클리블랜드 빌링햄 벨라시스  
 에비뉴 피오박스 1 존슨 맛췌이 퍼엘씨  
 리차드슨, 앤드류 에드워드  
 영국 티에스23 1엘비 클리블랜드 빌링햄 벨라시스  
 에비뉴 피오박스 1 존슨 맛췌이 퍼엘씨
- (74) 대리인  
 양영준, 류현경

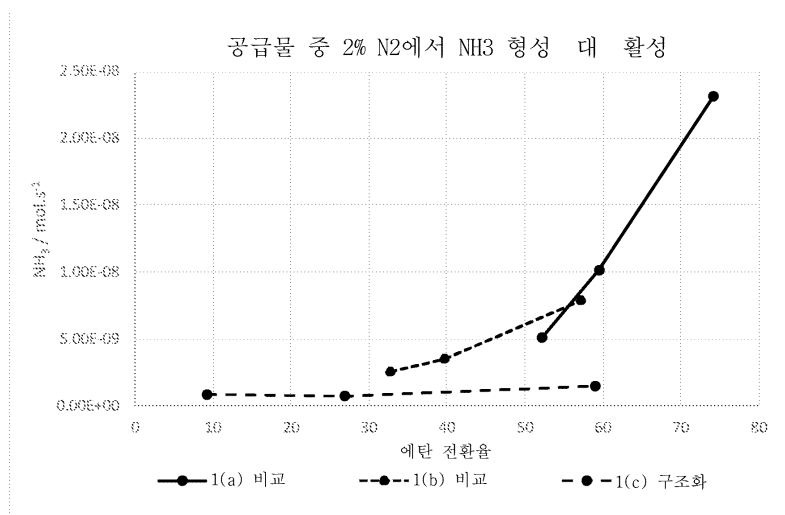
전체 청구항 수 : 총 24 항

(54) 발명의 명칭 **스팀 개질**

(57) 요약

하나 이상의 질소 화합물을 함유하는 탄화수소 공급원료를 스팀 개질하는 방법이 기술되며, 이 방법은 탄화수소 공급원료와 스팀의 혼합물을 튜브형 스팀 개질기에서 복수의 외부적으로 가열된 튜브 내에 배치된 하나 이상의 니켈 스팀 개질 촉매로 이루어진 촉매 베드에 통과시키는 단계를 포함하며, 각각의 튜브는 탄화수소와 스팀의 혼합물이 공급되는 입구, 수소, 일산화탄소, 이산화탄소, 스팀, 암모니아 및 메탄을 함유하는 개질된 가스가 회수되는 출구, 및 스팀 개질 촉매를 갖고 튜브의 적어도 출구에는 비다공성 금속 또는 세라믹 구조체 상에 코팅으로서 존재하는 다공성 금속 산화물의 표면 위에 분산된 니켈을 포함하는 구조화된 스팀 개질 촉매가 있고, 금속 산화물 코팅의 니켈 함량은 5 내지 50 중량%의 범위이고 코팅의 두께는 5 내지 150 마이크로미터의 범위이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

*B01J 23/892* (2013.01)

*B01J 35/0053* (2013.01)

*B01J 35/008* (2013.01)

*B01J 35/023* (2013.01)

*B01J 35/026* (2013.01)

*B01J 37/0215* (2013.01)

*B01J 37/0225* (2013.01)

*C01B 3/384* (2013.01)

*C01B 2203/0233* (2013.01)

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

하나 이상의 질소 화합물을 함유하는 탄화수소 공급원료를 스팀 개질하는 방법으로서, 상기 탄화수소 공급원료와 스팀의 혼합물을 튜브형 스팀 개질기에서 복수의 외부적으로 가열된 튜브 내에 배치된 하나 이상의 니켈 스팀 개질 촉매로 이루어진 촉매 베드에 통과시키는 단계를 포함하며, 각각의 튜브는 탄화수소와 스팀의 혼합물이 공급되는 입구, 수소, 일산화탄소, 이산화탄소, 스팀, 암모니아 및 메탄을 함유하는 개질된 가스가 회수되는 출구, 및 상기 스팀 개질 촉매를 갖고 상기 튜브의 적어도 상기 출구에는 비다공성 금속 또는 세라믹 구조체 상에 코팅으로서 존재하는 다공성 금속 산화물의 표면 위에 분산된 니켈을 포함하는 구조화된 스팀 개질 촉매가 있고, 금속 산화물 코팅의 니켈 함량은 5 내지 50 중량%의 범위이고 상기 코팅의 두께는 5 내지 150 마이크로미터의 범위인, 방법.

#### 청구항 2

제1항에 있어서, 상기 비다공성 구조체 상의 니켈을 함유하는 다공성 금속 산화물 코팅의 두께는 10 내지 100 마이크로미터, 바람직하게는 10 내지 80 마이크로미터의 범위, 더 바람직하게는 10 내지 50 마이크로미터의 범위인, 방법.

#### 청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 금속 산화물 코팅의 니켈 함량은 10 내지 30 중량%, 바람직하게는 10 내지 20 중량%의 범위인, 방법.

#### 청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 백금, 팔라듐, 로듐 또는 루테튬, 또는 이들의 혼합물로부터 선택되는 백금족 금속 촉진제가 상기 코팅에 포함되는, 방법.

#### 청구항 5

제4항에 있어서, 상기 백금족 금속 촉진제는 0.05 내지 1 중량% 범위의 양으로 상기 코팅에 존재하는, 방법.

#### 청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 니켈이 분산된 상기 다공성 금속 산화물은 알루미늄, 티타니아, 지르코니아, 산화아연, 마그네시아, 세리아, 산화프라세오디뮴, 이트리아, 및 란타나, 바람직하게는 알루미늄, 지르코니아, 세리아, 란타나 및 이들 중 둘 이상의 혼합물을 포함하는 내화성 산화물인, 방법.

#### 청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 비다공성 지지 구조체 상의 코팅의 양은 10 내지 150 g/m<sup>2</sup>, 바람직하게는 10 내지 80 g/m<sup>2</sup>, 더 바람직하게는 30 내지 60 g/m<sup>2</sup>의 범위인, 방법.

#### 청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 구조화된 촉매는 공정 유체가 정렬된 비무작위 방향으로 통과할 수 있는 복수의 통로를 갖는 금속 또는 세라믹 구조체를 포함하는, 방법.

#### 청구항 9

제8항에 있어서, 상기 구조화된 촉매는 원통형 유닛을 포함하며, 상기 원통형 유닛은 상기 원통형 유닛이 안에 배치되는 튜브에 상보적인 직경을 갖고 공정 유체가 정렬된 비무작위 방향으로 통과할 수 있는 복수의 통로를 포함하는, 방법.

**청구항 10**

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 탄화수소 공급원료는 메탄을 포함하고 바람직하게는 예비-개질된 가스, 수반 가스(associated gas) 또는 천연 가스, 더 바람직하게는 천연 가스인, 방법.

**청구항 11**

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 공급원료는 절대압 10 내지 100 bar, 바람직하게는 절대압 15 내지 80 bar, 더 바람직하게는 절대압 20 내지 50 bar 범위의 압력으로 압축되는, 방법.

**청구항 12**

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 하나 이상의 질소 화합물은 질소 가스, 즉  $N_2$ 를 포함하는, 방법.

**청구항 13**

제12항에 있어서, 상기 탄화수소 공급원료의 질소 가스 함량은 0.1 내지 25 부피% 또는 0.5 내지 25 부피%, 바람직하게는 1 내지 10 부피%, 더 바람직하게는 1 내지 5 부피%의 범위인, 방법.

**청구항 14**

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서, 탄화수소 공급원료와 스팀의 상기 혼합물은 스팀 대 탄소 비가 1.8:1 내지 5:1, 바람직하게는 2.5:1 내지 3.5:1, 더 바람직하게는 2.8:1 내지 3.2:1의 범위인, 방법.

**청구항 15**

제1항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서, 탄화수소 공급원료의 혼합물은 300 내지 650°C, 바람직하게는 450 내지 650°C 범위의 입구 온도에서 상기 튜브의 입구로 공급되는, 방법.

**청구항 16**

제1항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 튜브형 스팀 개질기는 탄화수소 공급원료와 스팀의 상기 혼합물이 통과하는 복수의 튜브를 포함하고, 상기 튜브 주위로 유동하는 연소 가스 또는 합성 가스를 포함하는 고온 가스에 의해 상기 복수의 튜브로 열이 전달되는, 방법.

**청구항 17**

제1항 내지 제16항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 촉매 베드는 스팀 개질 촉매의 1, 2, 3개 이상의 층으로 이루어지며, 각각의 경우에 상기 튜브의 상기 출구에 인접한 스팀 개질 촉매의 층은 상기 구조화된 촉매인, 방법.

**청구항 18**

제17항에 있어서, 상기 튜브 내에 스팀 개질 촉매의 2개 이상의 층이 존재하고, 상기 구조화된 촉매 층은 상기 베드의 부피의 95% 내지 5%, 바람직하게는 상기 베드의 부피의 80% 내지 20%, 더 바람직하게는 상기 베드의 부피의 75% 내지 25%를 구성하는, 방법.

**청구항 19**

제1항 내지 제18항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 개질된 가스의 메탄 함량은 건조 가스 기준으로 15 부피% 미만, 바람직하게는 건조 가스 기준으로 10 부피% 미만, 더 바람직하게는 건조 가스 기준으로 5 부피% 미만인, 방법.

**청구항 20**

제1항 내지 제19항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 개질된 가스의 암모니아 함량은 건조 가스 기준으로 200 ppmv 미만, 바람직하게는 100 ppmv 미만, 더 바람직하게는 50 ppmv 미만, 가장 바람직하게는 건조 가스 기준으로 10 ppmv 미만인, 방법.

**청구항 21**

제1항 내지 제20항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 방법은 상기 개질된 가스를 이슬점 미만으로 냉각시켜 스팀을 응축시키고 액체 응축물을 분리하여 상기 개질된 가스로부터 합성 가스를 형성하는 단계를 추가로 포함하는, 방법.

**청구항 22**

제21항에 있어서, 상기 액체 응축물의 암모니아 함량은 400 mg/리터 미만, 바람직하게는 200 mg/리터 미만, 더 바람직하게는 100 mg/리터 미만, 가장 바람직하게는 50 mg/리터 미만, 가장 바람직하게는 20 mg/리터 미만인, 방법.

**청구항 23**

제21항 또는 제22항에 있어서, 상기 응축물의 적어도 일부는 재순환되어 상기 스팀 개질 방법에 사용되는 스팀을 생성하는 데 사용되는, 방법.

**청구항 24**

질소 함유 탄화수소 공급원료의 촉매 스팀 개질 동안 암모니아 형성의 억제를 위한, 비다공성 금속 또는 세라믹 구조체 상에 코팅으로서 존재하는, 다공성 금속 산화물의 표면 위에 분산된 니켈을 포함하는 구조화된 스팀 개질 촉매의 용도로서, 금속 산화물 코팅의 니켈 함량은 5 내지 50 중량%의 범위이고 상기 코팅의 두께는 5 내지 150 마이크로미터의 범위인, 용도.

**발명의 설명**

**기술 분야**

- [0001] 본 발명은 탄화수소를 스팀 개질하여 합성 가스를 생성하는 공정 및 이 공정을 수행하기 위한 장치에 관한 것이다.
- [0002] 합성 가스는 수소 및 탄소 산화물(일산화탄소 및 이산화탄소)을 포함하며 질소 및 다른 가스, 예컨대 아르곤 및 낮은 수준의 메탄을 함유할 수 있다. 합성 가스는 정련소 또는 연료 전지를 위한 수소 제조, 암모니아 합성, 메탄올 합성, 다이메틸에테르 합성, 또는 액체 탄화수소의 합성을 위한 피셔-트로프쉬(Fischer-Tropsch) 공정과 같은 특정 최종 용도에 적합한 더 많거나 적은 양의 수소 및 탄소 산화물을 함유할 수 있다. 합성 가스는 종종 스팀 개질 공정에 의해 생성된다.
- [0003] 통상적인 스팀 개질 공정에서, 탄화수소 공급원료와 스팀의 혼합물, 및 일부 경우에 또한 이산화탄소는 증압에서 미립자 촉매를 함유하는 튜브를 통과하며, 이는 적합한 가열 매체, 일반적으로 고온 가스 혼합물에 의해 외부적으로 가열된다. 미립자 촉매는 일반적으로 형성화된 단위, 예를 들어 복수의 관통 구멍을 갖는 원통의 형태이고, 전형적으로 니켈과 같은 적합한 촉매 활성 금속으로 함침된, 알파-알루미나, 칼슘 알루미네이트 또는 마그네슘 알루미네이트와 같은 내화성 지지체 재료로부터 형성된다.
- [0004] 탄화수소 공급원료는 종종 소량의 질소를 함유하고, 이는 스팀 개질 촉매에 의해 암모니아로 전환된다. 암모니아는 합성 가스에 바람직하지 않으며, 바람직하게는 공정으로 복귀되는 공정 응축물에서 가용성이고, 이의 형성을 최소화하려고 하는 공정이 제안되었다.
- [0005] 미국 특허 제5498404호는 암모니아의 형성이 감소된 탄소질 공급원료를 함유하는 질소의 촉매적 스팀 개질 공정을 개시하며, 여기서, 공급원료는 촉매 중의 니켈의 양에 대해 계산된 0.01 내지 10 중량%의 양으로 구리를 추가로 포함하는 지지된 니켈 촉매와 접촉된다. 구리 함유 촉매는 바람직하게는 통상적인 니켈 스팀 개질 촉매의 고정 베드에서 하위층으로서 사용되었고, 실시예 1은 구리 함량이 증가함에 따라 촉매가 더 낮은 스팀 개질 활성을 가졌음을 나타낸다.
- [0006] 국제 특허 공개 W02009/054830호는 약 10% 내지 약 25% 니켈을 갖는 촉매의 제1 단계, 10% 미만의 니켈을 갖는 촉매의 제2 단계, 및 2% 이하의 저농도 로듐 촉매를 갖는 최종 단계를 사용하여, 암모니아의 과도한 생성 없이 천연 가스를 개질하는 것을 개시한다. 암모니아의 형성은 출구를 향하는 튜브의 가장 뜨거운 부분에서 촉매의 니켈 함량 및 표면적을 감소시킴으로써 억제된다. 그러나, 제2 단계에서 감소된 니켈 함량 때문에, 전환율이

바람직하지 않게 낮으며, 이는 적절한 합성 가스 생성물을 제공하기 위해 로덤 촉매를 필요로 한다. 귀금속 촉매는 스팀 개질기에서의 합성 가스의 대규모 생성에 엄청나게 비싸고, 혼합 촉매를 사용하는 것은 촉매 로딩, 작동 및 배출에 비용 및 복잡성을 추가한다. 더욱이, 혼합 촉매는 금속 회수를 위해 재가공하기 더 어렵다.

[0007] 본 발명자들은 니켈이 촉매의 표면에 얇은 층으로 존재하는 니켈 스팀 개질 촉매를 사용함으로써 로덤 촉매의 사용에 의존하지 않고서 암모니아 형성이 감소될 수 있음을 발견하였다.

[0008] 따라서, 본 발명은 하나 이상의 질소 화합물을 함유하는 탄화수소 공급원료를 스팀 개질하는 방법을 제공하며, 이 방법은 탄화수소 공급원료와 스팀의 혼합물을 튜브형 스팀 개질기에서 복수의 외부적으로 가열된 튜브 내에 배치된 하나 이상의 니켈 스팀 개질 촉매로 이루어진 촉매 베드에 통과시키는 단계를 포함하며, 각각의 튜브는 탄화수소와 스팀의 혼합물이 공급되는 입구, 수소, 일산화탄소, 이산화탄소, 스팀, 암모니아 및 메탄을 함유하는 개질된 가스가 회수되는 출구, 및 스팀 개질 촉매를 갖고 튜브의 적어도 출구에는 비다공성 금속 또는 세라믹 구조체 상에 코팅으로서 존재하는 다공성 금속 산화물의 표면 위에 분산된 니켈을 포함하는 구조화된 스팀 개질 촉매가 있고, 금속 산화물 코팅의 니켈 함량은 5 내지 50 중량%의 범위이고 코팅의 두께는 5 내지 150 마이크로미터의 범위이다.

[0009] 이 방법에 공급되는 탄화수소-함유 공급원료는 임의의 가스상 또는 저비점 탄화수소 공급원료, 예컨대 천연 가스, 수반 가스(associated gas), LPG, 석유 증류물, 디젤, 나프타 또는 이들의 혼합물, 또는 화학 공정으로부터의 오프-가스(off-gas), 예컨대 정제기(refinery) 오프-가스 또는 예비-개질된 가스를 포함할 수 있다. 탄화수소 공급원료는 바람직하게는 메탄을 포함하며 예비-개질된 가스, 수반 가스 또는 천연 가스일 수 있다. 천연 가스가 특히 바람직한 공급원료이다. 공급원료는 절대압 10 내지 100 bar 범위의 압력으로 압축될 수 있다. 탄화수소 공급원료의 압력은 공정 전반에 걸쳐 압력을 유용하게 제어할 수 있다. 작동 압력은 바람직하게는 절대압 15 내지 80 bar, 더 바람직하게는 절대압 20 내지 50 bar의 범위인데, 공정에서 향상된 성능을 제공하기 때문이다.

[0010] 탄화수소 공급원료가 압축 전에, 또는 바람직하게는 압축 후에 황 화합물을 함유하는 경우, 공급원료는 탈황을 거칠 수 있다. 탈황은 CoMo 또는 NiMo 촉매를 사용한 수소화탈황, 및 적합한 황화수소 흡수제, 예를 들어 산화아연 흡착제를 사용한 황화수소의 흡수를 포함할 수 있다. 스팀 개질 촉매를 추가로 보호하기 위해 초정제(ultra-purification) 흡착제가 황화수소 흡착제의 하류에서 유용하게 사용될 수 있다. 적합한, 초정제 흡착제는 구리-아연 산화물/알루미늄 재료 및 구리-니켈-아연 산화물/알루미늄 재료를 포함할 수 있다. 수소화탈황을 용이하게 하고/하거나 개질 공정에서 탄소 레이다운(laydown)의 위험을 감소시키기 위해, 압축된 탄화수소 공급원료에 수소가 첨가될 수 있다. 생성된 혼합 가스 스트림에서 수소의 양은 1 내지 20 부피%의 범위일 수 있지만, 바람직하게는 1 내지 10 부피%의 범위, 더 바람직하게는 1 내지 5 부피%의 범위이다.

[0011] 탄화수소 공급원료가 클로라이드 또는 중금속 오염물과 같은 다른 오염물을 함유하는 경우, 이는 개질 전에, 통상적인 흡착제를 사용하여, 임의의 탈황의 상류 또는 하류에서 제거될 수 있다. 클로라이드 제거에 적합한 흡착제는 알려져 있으며 알칼리화된 알루미늄 재료를 포함한다. 유사하게, 수은 또는 비소와 같은 중금속을 위한 흡착제는 알려져 있으며 황화구리 재료를 포함한다.

[0012] 탄화수소-함유 공급원료가 메탄을 함유하는 예비-개질된 가스인 경우, 이는 탄화수소/스팀 혼합물을 단일 저온 스팀 개질 단계에 적용함으로써 형성될 수 있다. 탄화수소는 메탄보다 중질인 탄화수소를 함유하는 풍부한 천연 가스, 나프타, 또는 다른 탄화수소-함유 공급원료일 수 있다. 예비-개질 공정은 공지되어 있다. 이러한 공정에서, 탄화수소/스팀 혼합물은 전형적으로 400 내지 650°C 범위의 온도로 가열되고, 이어서 적합한 미립자 스팀 개질 촉매, 보통 NiO로 표현되는, 니켈 함량이 높은, 예를 들어 40 중량% 초과인 침전된 촉매의 고정 베드를 통해 단열적으로 통과된다. 이러한 단열 저온 개질 단계 동안, 메탄보다 고급인 임의의 탄화수소가 스팀과 반응하여 메탄, 탄소 산화물 및 수소의 혼합물을 포함하는 예비-개질된 가스를 제공한다. 일반적으로 예비 개질로 지칭되는 단열 개질 단계의 사용은 튜브형 스팀 개질기로의 공급물이 메탄보다 고급인 탄화수소를 함유하지 않고 또한 상당량의 수소를 함유하도록 보장하는 데 바람직하다. 이는 하류 튜브형 스팀 개질기에서 촉매 상의 탄소 형성의 위험성을 최소화하기 위해 바람직하다.

[0013] 이 공정에서, 탄화수소 공급원료는 0.1 내지 25 부피%의 하나 이상의 질소 화합물을 함유할 수 있다. 탄화수소 공급원료에서 하나 이상의 질소 화합물의 함량은 0.5 내지 25 부피%, 1 내지 10 부피%, 또는 1 내지 5 부피%일 수 있다. 하나 이상의 질소 화합물은 하나 이상의 아민을 포함할 수 있지만, 전형적으로 질소 가스(N<sub>2</sub>)를 포함하거나 이로 이루어진다. 따라서, 탄화수소 공급원료의 질소 가스 함량은 0.1 내지 25 부피% 또는 0.5 내지 25

부피%, 바람직하게는 1 내지 10 부피%, 더 바람직하게는 1 내지 5 부피%의 범위일 수 있다.

- [0014] 공급원료는 예열될 수 있다. 이는 편리하게는 압축 후 및 탈황 전에 연소식 가열기와 같은 적합한 열원에 의해 예열될 수 있다.
- [0015] 탄화수소 공급원료는 스팀과 혼합되어 개질 공급 가스를 형성한다. 스팀 도입은 스팀을 직접 주입함으로써 및/또는 공급원료를 가열된 물의 스트림과 접촉시켜 공급원료를 포화시킴으로써 수행될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 탄화수소 공급원료는 열수가 공급되는 포화기에서 포화되어 포화된 가스 혼합물을 형성한다. 포화된 가스 혼합물의 스팀 함량은, 원하는 경우, 스팀의 직접 첨가에 의해 증가될 수 있다. 물은 바람직하게는 개질된 가스로부터 회수된 응축물 스트림, 포화기의 하부로부터 회수된 물, 및 공정에서 생성된 다른 응축물 중 하나 이상을 포함한다. 도입되는 스팀의 양은 바람직하게는 1.8:1 이상의 스팀 대 탄소 비, 즉 공급원료에서 탄화수소 탄소의 그램-원자당 1.8 몰 이상의 스팀을 제공하기에 충분하다. 스팀 대 탄소 비는 수소 생성과 효율의 최적의 균형을 제공하기 때문에 1.8:1 내지 5:1, 더 바람직하게는 2.5:1 내지 3.5:1, 특히 2.8:1 내지 3.2:1의 범위인 것이 바람직하다.
- [0016] 탄화수소 공급원료 및 스팀을 포함하는 개질 공급 가스는, 스팀 및 질소 화합물 함량에 따라, 0.02 내지 14.0 부피%, 선택적으로 0.1 내지 10.0 부피% 또는 선택적으로 0.2 내지 6.0 부피%의 하나 이상의 질소 화합물을 함유할 수 있다.
- [0017] 이어서 개질 공급 가스 혼합물은 개질 전에 바람직하게는 예열된다. 바람직한 실시 형태에서, 탄화수소/스팀 혼합물은 연소식 가열기를 통과함으로써 가열된다. 바람직하게는, 혼합 스트림은 300 내지 650°C 또는 450 내지 650°C, 바람직하게는 450 내지 600°C, 더 바람직하게는 450 내지 550°C 범위의 입구 온도로 가열된다. 300 내지 550°C 범위의 입구 온도는 예비-개질기는 경우에 특히 적합하고 550 내지 650°C 범위의 더 높은 유입구 온도는 예비-개질기가 존재하는 경우에 특히 적합하다.
- [0018] 개질 공정 동안, 메탄은 스팀과 반응하여 수소, 일산화탄소 및 이산화탄소를 생성한다. 존재하는 2개 이상의 탄소 원자를 함유하는 임의의 탄화수소가 메탄으로 전환되며, 이는 스팀 개질된다. 또한, 가역적 수성 가스 전이 반응(water-gas shift reaction)이 발생한다. 전반적으로, 이 공정은 흡열이어서, 반응을 유지하고 원하는 전환을 달성하기 위해 튜브 및 촉매의 가열을 필요로 한다. 스팀 개질기의 열 유입은 전형적으로 튜브의 출구에서의 생성물 가스 스트림의 온도가 입구 온도보다 높고, 종종 입구 온도보다 100 내지 350 또는 400°C 더 높은 범위가 되도록 한다.
- [0019] 튜브형 스팀 개질기는 복수의 튜브를 포함하며, 이들은 보통 수직으로 배열되고, 이를 통해 가스 혼합물이 통과될 수 있고, 튜브의 외부 표면 주위로 유동하는 고온 가스에 의해 이로 열이 전달된다. 고온 가스는 연소 가스 또는 합성 가스를 포함할 수 있다. 공급 가스 혼합물이 전형적으로 스팀 개질기의 상부로 공급되고 튜브를 통해 하향으로 유동하도록 튜브 입구는 전형적으로 상단부에 있다.
- [0020] 따라서, 튜브형 스팀 개질기는 개질 공급 가스를 위한 입구, 개질된 가스 혼합물을 위한 출구, 및 입구와 연통하는 복수의 수직 튜브를 가질 수 있으며, 복수의 수직 튜브를 통해 가스 혼합물이 통과될 수 있고 열 교환 구역에서 튜브 주위로 유동하는 고온 가스에 의해 복수의 수직 튜브로 열이 전달되며, 튜브는 튜브 내에 층으로서 제공되는 하나 이상의 스팀 개질 촉매를 각각 포함하고, 적어도 출구에 인접한 스팀 개질 촉매의 층은 구조화된 니켈 스팀 개질 촉매이다.
- [0021] 공정에서 튜브의 출구에 인접한 촉매는 구조화된 스팀 개질 촉매이다. "구조화된 스팀 개질 촉매"란, 비다공성 구조체, 전형적으로 금속 또는 세라믹 구조체 상의 스팀 개질 촉매 코팅을 의미한다. 구조화된 촉매의 니켈은 다공성 금속 산화물의 표면 위에 분산되며, 이는 비다공성 구조체 상에 표면 코팅으로서 지지된다.
- [0022] 금속 또는 세라믹 구조체는 본질적으로 비다공성이고, 따라서 이들의 형상에 의해 본질적으로 한정되는 낮은 표면적을 갖는다. 충분한 활성을 제공하기 위해, 구조화된 촉매의 니켈은 비다공성 금속 또는 세라믹 지지체를 코팅한 다공성 금속 산화물 위에 분산된다. 비다공성 구조체 상의 니켈을 함유하는 다공성 금속 산화물 코팅의 두께는 5 내지 150 마이크로미터의 범위, 바람직하게는 10 내지 100 마이크로미터, 더 바람직하게는 10 내지 80 마이크로미터의 범위, 가장 바람직하게는 10 내지 50 마이크로미터의 범위이다. 바람직한 범위는 촉매의 최적의 활성 및 접착력과 응집력을 제공한다.
- [0023] 니켈은, 산화니켈을 성분으로서 포함할 수 있는 금속 산화물의 슬러리를 디핑(dipping) 또는 분무에 의해 금속 또는 세라믹 구조체에 적용하고, 이어서 건조시키고 열처리하여 금속 산화물을 지지체에 결합시키는, 공지된 워시-코팅(wash-coating) 방법에 의해 구조체에 적용될 수 있다. 니켈은 또한 가용성 니켈 화합물을 사용하는 합

침 기술에 의해 금속-산화물 코팅된 지지체에 적용될 수 있고, 이어서 니켈 화합물을 산화니켈로 전환하도록 건조 및 하소될 수 있다. 금속 산화물 지지체의 슬러리와 조합하여 용액 상태에 니켈을 적용하는 것을 포함하는 이러한 기술들의 조합이 사용될 수 있다.

[0024] 구조체 상의 스팀 개질 촉매는 니켈을 포함한다. 금속 산화물 코팅의 니켈 함량은 5 내지 50 중량%, 바람직하게는 10 내지 30 중량%, 더 바람직하게는 10 내지 20 중량%의 범위이다. 선택적으로, 백금, 로듐, 루테튬 또는 팔라듐, 또는 이들의 혼합물로부터 선택되는 백금족 금속이 코팅에 포함될 수 있다. 포함되는 경우, 백금족 금속 촉진제는 0.05 내지 1 중량% 범위의 양으로 코팅에 존재할 수 있다. 코팅은 10 내지 150 g/m<sup>2</sup>, 바람직하게는 10 내지 80 g/m<sup>2</sup>, 더 바람직하게는 30 내지 60 g/m<sup>2</sup> 범위의 양으로 비다공성 지지 구조체에 적용될 수 있다.

[0025] 알칼리 금속 산화물, 예컨대 산화칼륨이 또한 구조체 상의 다공성 금속 산화물 코팅에 존재할 수 있지만, 보통 필수적인 것은 아니다. 존재하는 경우, 알칼리 금속 산화물의 양은 0.5 내지 7.0 중량%의 범위일 수 있다.

[0026] 니켈이 위에 분산된 다공성 금속 산화물은 알루미늄, 티타니아, 지르코니아, 산화아연, 마그네시아, 세리아, 산화프라세오디뮴, 이트리아, 및 란타나를 포함하는 임의의 적합한 내화성 산화물일 수 있다. 바람직한 다공성 금속 산화물은 알루미늄, 지르코니아, 세리아, 란타나 및 이들 중 둘 이상의 혼합물을 포함한다.

[0027] 일부 실시 형태에서, 금속 또는 세라믹 구조체는 하나 이상의 관통 구멍을 가질 수 있는 구체 또는 원통과 같은 고형체일 수 있다. 이러한 구조화된 촉매는 통상적인 펠릿형 스팀 개질 촉매와 유사한 방식으로 사용될 수 있다.

[0028] 일부 실시 형태에서, 구조화된 촉매는 공정 유체가 정렬된 비무작위 방향으로 통과할 수 있는 복수의 통로를 갖는 금속 또는 세라믹 구조체를 포함할 수 있다. 이러한 구조화된 촉매는 감소된 압력 강하 및 개선된 열 전달이 필요한 경우에 바람직하다. 따라서, 구조화된 촉매는 원통형 유닛을 포함할 수 있으며, 원통형 유닛은 원통형 유닛이 안에 배치되는 튜브에 상보적인 직경을 갖고 공정 유체가 정렬된 비무작위 방향으로 통과할 수 있는 복수의 통로를 포함한다. "상보적"이라는 용어는, 원통형 유닛이 튜브 내에 딱 맞게 들어가도록 원통형 유닛의 직경이 원통형 유닛이 안에 배치되는 튜브의 내경보다 1 내지 20 mm 작을 수 있음을 의미한다. 원통형 유닛은 공정 유체가 유닛을 통과할 때 공정 유체가 축 방향 및 반경 방향 둘 모두로 유동하게 하는 천공 및/또는 내부 구조체를 포함할 수 있다. 원통형 유닛은 바람직하게는 서로 상에 쉽게 로딩될 수 있고 튜브 내에서 자가-지지되도록 적층 가능하다. 코팅된 펠릿보다는 공정 유체가 정렬된 비무작위 방향으로 통과할 수 있는 복수의 통로를 갖는 원통형 유닛을 사용하는 것의 이점은 촉매 코팅의 양이 감소될 수 있다는 점이다. 예를 들어, 코팅된 금속 또는 세라믹 펠릿의 경우, 코팅은 튜브 1 세제곱미터당 NiO로서 약 100 내지 150 kg의 Ni로 적용될 수 있다. 공정 유체가 정렬된 비무작위 방향으로 통과할 수 있는 복수의 통로를 갖는 코팅된 원통형 구조체의 경우, 코팅의 양은 튜브 1 세제곱미터당 NiO로서 약 4 내지 7 kg의 Ni일 수 있다.

[0029] 구매가능한 스테인리스 강 금속 포일을 사용하여 제조된 구조화된 촉매가 바람직하다.

[0030] 바람직한 구조화된 촉매는 미국 특허 출원 공개 제2012/0195801 A1호에 기재되어 있다. 이러한 구조화된 촉매는 중앙 막대(central rod) 상에 배열된 주름진 금속 디스크 형태의 팬(fan)을 포함한다. 팬은 튜브의 내벽과 접촉하도록 유체 유동을 반경 방향으로 안내하는 집힌 금속 포일로부터 형성된 반경 방향 유체 덕트를 갖고; 팬은 상부 표면, 하부 표면 및 외경 면을 가져서 반경 방향 유체 덕트가 팬의 외경 면을 따라 중단되어 튜브의 내벽을 향하는 유체 덕트 개구를 형성하도록 하고, 팬은 팬의 상부 표면 또는 하부 표면과 접촉하는 평평하거나 주름진 금속 와셔를 추가로 갖고, 와서는 내경 및 외경을 갖는 링 형상일 수 있고, 와서는 와셔의 외경이 팬의 외경 면으로부터 반경 방향으로 밖으로 연장되도록 팬의 상부 표면 또는 하부 표면과 접촉한다. 와서는 와셔가 팬의 외경 면과 반응기 튜브 사이에 갭을 생성하도록 튜브의 내벽으로부터 와셔를 분리하는, 와셔의 외경으로부터 밖으로 연장되는 스페이싱 탭을 추가로 가질 수 있다. 스팀 개질 촉매가 지지될 수 있는 대안적인 구조화된 촉매 배열은 미국 특허 출원 공개 제2012/0294779호, 미국 특허 출원 공개 제2012/0288420호, 미국 특허 제 8257658호, 미국 특허 제8235361호, 미국 특허 제7976783호, 미국 특허 제7566487호, 미국 특허 제7761994호, 미국 특허 제8178075호 및 미국 특허 제7871579호에 기재된 것들을 포함한다.

[0031] 각각의 튜브에 단일 유형의 구조화된 촉매가 존재할 수 있으며, 이 경우 튜브 내의 촉매 베드는 구조화된 촉매로만 이루어진다. 대안적으로, 튜브 내에 스팀 개질 촉매의 2개, 3개 또는 그 이상의 층이 존재할 수 있으며, 각각의 경우에 적어도 튜브의 출구에 인접한 층은 구조화된 촉매이다.

[0032] 따라서, 튜브는 구조화된 촉매의 상류에 비구조화된 스팀 개질 촉매를 포함할 수 있다. 스팀 개질 촉매의 상대

적인 양은 원하는 전환율을 생성하기 위해 두께가 다양할 수 있다. 비구조화된 촉매의 층 및 튜브의 출구에 인접한 구조화된 촉매의 층을 포함하는 일부 실시 형태에서, 구조화된 촉매 층은 베드의 부피의 95% 내지 5%를 구성할 수 있거나, 베드의 부피의 80% 내지 20%를 구성할 수 있거나, 베드의 부피의 75% 내지 25%를 구성할 수 있다. 튜브의 나머지 부분에서 촉매 베드에서의 스팀 개질 촉매의 다른 층은 니켈이 펠릿 전체에 걸쳐 분포되는 통상적인 펠릿형 촉매 또는 니켈 층이 내화성 금속 산화물 펠릿의 표면에만 존재하는 에그셸 니켈 촉매일 수 있다. 적합한 비구조화된 촉매는 알루미늄 또는 알칼리 토금속 알루미늄에이트, 예컨대 칼슘 알루미늄에이트 및/또는 마그네슘 알루미늄에이트를 포함하는 내화성 산화물 지지체 상에 지지된 니켈 및 선택적으로 산화칼륨의 펠릿으로 이루어진다.

[0033] 촉매 베드가 니켈 스팀 개질 촉매의 2개 또는 3개의 층으로 이루어지는 경우, 튜브의 입구에서 촉매 층은 바람직하게는 비구조화된 펠릿형 니켈 스팀 개질 촉매이다. 비구조화된 펠릿형 촉매가 구조화된 스팀 개질 촉매의 상류에 사용되는 경우, 비구조화된 펠릿형 촉매는 바람직하게는 NiO로 표현되는 니켈 함량이 10 중량% 내지 30 중량%의 범위이다. 따라서, 일부 실시 형태에서, 촉매 튜브는 니켈 스팀 개질 촉매의 2개의 층을 포함할 수 있거나 이로 이루어질 수 있으며, 여기서 튜브의 출구에 인접한 촉매 층은 구조화된 니켈 스팀 개질 촉매이고 튜브의 입구에 인접한 촉매 층은 NiO로 표현되는, 10% 내지 30%의 니켈을 함유하는 비구조화된 펠릿형 니켈 스팀 개질 촉매이다.

[0034] 촉매는 전형적으로 산화물 형태로 튜브형 스팀 개질기의 튜브에 제공되고 인-시튜(in-situ)로 산화니켈의 환원에 의해 활성화되어 원소 니켈을 형성한다. 예를 들어, 산화물 형태의 촉매는 튜브 내에 배치될 수 있고, 산화니켈은 환원제, 예컨대 수소-함유 가스에 의해 환원될 수 있다. 공지된 환원 기술이 스팀 개질을 위한 활성 촉매를 생성하는데 사용될 수 있다.

[0035] 대안적으로, 촉매 층의 산화니켈을 엑스-시튜(ex-situ)로 환원시킬 수 있으며, 이어서 공기 또는 질소-희석된 공기와 같은 산소 함유 가스를 사용하여 산화물의 얇은 부동태화 층으로 원소 금속을 코팅할 수 있다. 산소와 이산화탄소의 혼합물이, 선택적으로 질소와 함께 또한 사용될 수 있다. 이러한 방식으로, 환원된 촉매는 사용자에게 안전하게 운송될 수 있고, 활성 촉매를 생성하는 시간 및 후속 활성화 동안 사용되는 수소의 양이 감소될 수 있다.

[0036] 다양한 튜브형 스팀 개질기 배열이 사용될 수 있다. 튜브형 스팀 개질기는 통상적인 상부-연소식(top-fired) 스팀 개질기 또는 측면-연소식(side-fired) 스팀 개질기일 수 있다. 이러한 개질기에서, 고온 가스는 튜브의 상단부에 또는 튜브의 길이를 따라 배치된 복수의 버너를 사용하여 연료 가스를 연소시킴으로써 제공된다. 대안적으로, 스팀 개질기는, 고온 가스가 연소 공정으로부터의 연도-가스에 의해 제공될 수 있거나, 또는 탄화수소의 촉매적 또는 비촉매적 부분 산화에 의해 또는 탄화수소 및/또는 개질 가스 혼합물의 자열 개질에 의해 생성된 합성 가스일 수 있는 가스 가열식 개질기(GHR)일 수 있다. 또한, 고온 가스는 복수의 튜브를 통과한 개질된 가스와 혼합될 수 있다. 튜브는 원형 단면을 가질 수 있고, 5 내지 15 m의 길이 및 바람직하게는 5 내지 30 cm 또는 10 내지 15 cm 범위의 내부 직경을 가질 수 있다. 사용 중에, 튜브는 흡열 스팀 개질 반응에 의해 냉각된 튜브의 입구 단부와 함께 그의 길이를 따라 온도 구배로 작동한다. 입구에서 튜브 및 반응 가스의 온도는 300 내지 650°C 또는 450 내지 650°C, 바람직하게는 450 내지 600°C, 더 바람직하게는 450 내지 550°C의 범위일 수 있다. 합성 가스를 형성하는 전환이 본질적으로 완료되는 튜브의 출구 단부에서, 튜브는 더 고온이다. 출구에서 튜브 및 반응 가스의 온도는 600 내지 950°C의 범위일 수 있다. 튜브 또는 튜브들 내의 촉매 베드의 입구와 출구 사이의 촉매의 평균 온도인 베드 온도로서 튜브 내의 촉매의 온도를 표현하는 것이 가능하다. 베드 온도는 바람직하게는 625 내지 775°C 또는 640 내지 760°C의 범위일 수 있다.

[0037] 개질된 가스, 또는 조 합성 가스는 튜브의 출구로부터 회수된다. 개질된 가스는 수소, 일산화탄소, 이산화탄소, 스팀, 암모니아 및 메탄을 함유한다. 개질된 가스는 공정의 평형 제한으로 인해 약간의 메탄을 함유한다. 튜브형 개질기로부터의 메탄 함량 또는 "메탄 슬립(methane slip)"은 공정 효율을 나타낸다. 또한, 메탄은 개질된 가스를 사용하는 하류 공정에서 축적될 수 있는데, 이는 바람직하지 않으며 따라서 낮은 메탄 슬립이 요구된다. 구조화된 스팀 개질 촉매 및 반응 조건을 사용하여, 공정은 낮은 메탄 슬립, 예를 들어 건조 가스 기준으로 15 부피% 미만을 제공할 수 있다. 메탄 슬립은 조 합성 가스가 후속적으로 2차 또는 자열 개질되지 않는 경우 바람직하게는 건조 가스 기준으로 10 부피% 미만, 특히 건조 가스 기준으로 5 부피% 미만이다. "건조 가스 기준"이라는 용어는 개질된 가스의 스팀 함량을 무시하고, 상이한 양의 스팀을 갖는 다른 개질된 가스와 비교를 가능하게 하는 데 사용된다.

[0038] 더욱이, 개질된 가스의 암모니아 함량은 놀랍게도 매우 낮다. 이론에 얽매이고자 하는 것은 아니지만, 본 출원

인은 구조체의 표면에서 단지 얇은 층으로서의 니켈의 존재는 암모니아가 형성되는 부반응이 억제됨을 의미한다고 생각한다. 따라서, 이 공정에서, 개질된 가스의 암모니아 함량은 건조 가스 기준으로 200 ppmv 미만일 수 있다. 일부 실시 형태에서, 개질된 가스의 암모니아 함량은 건조 가스 기준으로 100 ppmv 미만, 바람직하게는 50 ppmv 미만, 더 바람직하게는 10 ppmv 미만일 수 있다.

[0039] 따라서, 본 발명은 질소 함유 탄화수소 공급원료의 촉매 스팀 개질 동안 암모니아 형성의 억제를 위한, 비다공성 금속 또는 세라믹 구조체 상에 코팅으로서 존재하는, 다공성 금속 산화물의 표면 위에 분산된 니켈을 포함하는 구조화된 스팀 개질 촉매의, 본 명세서에 기재된 바와 같은, 용도를 추가로 제공하며, 금속 산화물 코팅의 니켈 함량은 5 내지 50 중량%의 범위이고 코팅의 두께는 5 내지 150 마이크로미터의 범위이다.

[0040] 상기 방법은 개질된 가스를 이슬점 미만으로 냉각시켜 스팀을 응축시키고 액체 응축물을 분리하여 개질된 가스로부터 합성 가스를 형성하는 단계를 추가로 포함할 수 있다. 응축물은 스팀 개질 공정에서 형성된 암모니아의 전부는 아니더라도 대부분을 포획한다. 응축물의 암모니아 함량은 400 mg/리터 미만, 바람직하게는 200 mg/리터 미만, 더 바람직하게는 100 mg/리터 미만, 가장 바람직하게는 50 mg/리터 또는 심지어 20 mg/리터 미만일 수 있다. 바람직한 실시 형태에서, 응축물의 적어도 일부는 재순환되어 스팀 개질 방법에 사용되는 스팀을 생성하는 데 사용된다.

[0041] 본 발명의 방법은, 수소, 메탄올, 다이메틸 에테르, 올레핀, 암모니아, 우레아 또는 피셔-트로프쉬(Fischer-Tropsch) 합성에 의해 수득되는 탄화수소 액체, 예를 들어 디젤 연료의 제조 방법의 일부로서 사용될 수 있다. 따라서, 개질된 가스는 이슬점 미만으로의 스팀 냉각, 응축물의 분리, 수소 분리, 이산화탄소 분리, 메탄올 합성, 다이메틸 에테르 합성, 올레핀 합성, 암모니아 합성, 또는 탄화수소 액체 합성의 하나 이상의 단계를 포함하는 추가 가공을 거칠 수 있다. 이러한 단계들을 달성하기 위해 공지된 방법이 사용될 수 있다.

[0042] 본 발명은 하기 실시예 및 도 1 내지 6을 참조하여 추가로 설명된다:

[0043] 도 1은 2 부피% N<sub>2</sub>를 함유하는 개질기 공급물을 사용하는 시험에서 초당 생성된 암모니아 대 몰% 에탄 전환율을 도시한 그래프이고;

[0044] 도 2는 5 부피% N<sub>2</sub>를 함유하는 개질기 공급물을 사용하는 시험에서 초당 생성된 암모니아 대 몰% 에탄 전환율을 도시한 그래프이고;

[0045] 도 3은 8 부피% N<sub>2</sub>를 함유하는 개질기 공급물을 사용하는 시험에서 초당 생성된 암모니아 대 몰% 에탄 전환율을 도시한 그래프이고;

[0046] 도 4는 2 부피% N<sub>2</sub>를 함유하는 개질기 공급물을 사용하는 시험에서 촉매에 대한 몰% 에탄 전환율 대 촉매에서 Ni 1 m<sup>2</sup>당 초당 생성된 암모니아를 도시한 그래프이고;

[0047] 도 5는 5 부피% N<sub>2</sub>를 함유하는 개질기 공급물을 사용하는 시험에서 촉매에 대한 몰% 에탄 전환율 대 촉매에서 Ni 1 m<sup>2</sup>당 초당 생성된 암모니아를 도시한 그래프이고;

[0048] 도 6은 8 부피% N<sub>2</sub>를 함유하는 개질기 공급물을 사용하는 시험에서 촉매에 대한 몰% 에탄 전환율 대 촉매에서 Ni 1 m<sup>2</sup>당 초당 생성된 암모니아를 도시한 그래프이다.

[0049] 실시예 1

[0050] 17.6 중량%의 니켈 또는 7.2 중량%의 니켈을 함유하는 통상적인 원통형 펠릿형 스팀 개질 촉매, 및 스테인리스강 펠릿(3.3 × 3.3 mm 원통)에 위시-코트로서 적용된, 안정화된 산화알루미늄 상의 13 중량%의 니켈 및 0.25 중량%의 로듐을 함유하는 촉매 코팅을 포함하는 구조화된 촉매에 대해 시험을 수행하였다. 촉매 코팅 로딩은 23 mg/in<sup>2</sup>였다. 촉매 코팅의 두께는 약 30 마이크로미터였다.

촉매	형상	촉매 금속	지지체	NiO 함량	양
1(a) 비교	3.3 × 3.3mm 원통	Ni	Ca-알루미늄에이트	17.6 중량%	24.94 g
1(b) 비교	3.3 × 3.3mm 원통	Ni	Ca-알루미늄에이트	7.2 중량%	22.85 g
1(c) 구조화	3.3 × 3.3mm 원통	Ni/Rh	스테인리스강	0.07 중량%	86.48 g

[0051]

- [0052] 내경이 약 25 mm이고 길이가 약 2100 mm인 단일 전기 가열식 개질기 튜브를 갖는 실험실 규모 스팀 개질기에서 촉매를 시험하였다. 반응기는 상향-유동 기반으로 작동하였다. 스팀을 생성하기 위한 물을 가변 스트로크 펌프를 통해 리그(rig)에 공급하고 반응기의 하부로 공급하여 기화시켰다. 열 질량 유동 제어기를 통해 반응기로 전달되기 전에, 천연 가스를 별도의 탈황 용기를 통해 공급하였다. 필요한 경우 독립적인 질량 유동 제어기를 통해 질소 및 수소를 또한 반응기에 공급하였다. 물 및 가스는 모두 동일한 입구 파이프를 통해 반응기로 들어갔다. 생성물 가스는 튜브로부터의 출구를 통해 반응기를 빠져나갔고 이를 주위 온도로 냉각시켜 스팀을 응축시킨 다음, 캐치-포트(catch-pot)에 수집하였다. 작은 부피의 건조 출구 가스를 Varian CP490 콰드-채널 마이크로 GC 분석기로 공급하였다. 이어서, 이 가스를 출구 가스 계량기로 복귀시켜 개질기로부터 완전한 질량 균형을 계산할 수 있게 한다.
- [0053] 각각의 촉매에 대해, 펠릿 치수를 측정하여 21080 mm<sup>3</sup>의 기하학적 표면적(GSA)을 생성하기 위해 얼마나 많은 펠릿이 필요한지를 결정하였다. 구조화된 촉매의 경우 363개의 코팅된 펠릿이 충전되었고 비교 촉매의 경우 389개의 펠릿이 충전되었다. 반응 튜브에 충전된 니켈의 양은 구조화된 촉매에 대해 0.07 g이었고 비교 촉매 1(a) 및 1(b)에 대해 각각 3.45 g 및 1.30 g이었다. 펠릿을 3.35 내지 4.00 mm 알루미늄 칩으로 100 mL까지 희석하고 혼합물을 출구 근처에서 개질기 튜브에 충전하였다. 개질기 튜브의 나머지를 3.35 내지 4.75 mm 알루미늄 칩으로 충전하였다.
- [0054] 600°C에서 2시간 동안 N<sub>2</sub> 중 50 부피% H<sub>2</sub>를 사용하여 촉매를 환원시켰다.
- [0055] 이어서, 3:1의 스팀 대 탄소 비로 510 내지 800°C 범위의 베드 입구 온도를 사용하여 27 barg의 압력에서 개질을 수행하였다. 각각 8시간 이상 동안 610°C, 685°C, 735°C, 800°C 및 735°C의 입구 온도에서 개질기를 작동시킴으로써 비교 촉매의 촉매 컨디셔닝을 먼저 수행하였다. 510°C, 580°C, 610°C, 685°C, 735°C, 800°C, 735°C, 685°C, 610°C, 580°C 및 510°C의 입구 온도에서 각각 8시간 이상 동안 개질기를 작동시킴으로써 구조화된 촉매의 촉매 컨디셔닝을 수행한 후에, 다시 800°C에서 16.5시간 동안 H<sub>2</sub>로 처리하여 모든 니켈이 활성 환원 형태가 되도록 보장하였다. 이러한 추가 컨디셔닝은 촉매가 완전히 환원되도록 보장하기 위한 것이었고 후속 시험에서 암모니아 형성에 영향을 미치지 않는 것으로 여겨진다.
- [0056] 컨디셔닝 후, 685°C, 735°C 및 800°C의 입구 온도에서 각각의 촉매에 대해 시험을 수행하였다.
- [0057] 촉매의 입구에서 공급 가스 혼합물 중 N<sub>2</sub>를 습윤 가스 기준으로 2, 5 및 8 부피%로 제공하도록 공급물의 질소 함량을 조정하였다.
- [0058] 개질된 가스를 개질기로부터 수집하고 이슬점 미만으로 냉각시켜 스팀을 응축시키고 암모니아를 함유하는 응축물을 형성하였다. 응축물 내의 암모니아의 양은 스팀 개질기에서 촉매에 의해 형성된 암모니아에 비례한다. 응축물 샘플(250 ml)을 8시간 시험 기간의 종료 시 5분의 기간에 걸쳐 수집하고, 그의 암모니아 함량에 대해 분석하였다.
- [0059] 개질된 가스로부터 회수된 응축물 중의 암모니아 농도를 보정된 이온 선택 전극(ISE)을 사용하여 측정하였다. 0.1, 1 및 10 ppm (w/v) 암모니아의 표준 용액을 제조하였다. 수산화나트륨 완충 용액을 샘플에 첨가하여 암모니아를 유리시켰다. ISE 전압 측정이 안정적인 때, 판독치를 사용하여 log<sub>10</sub> 암모니아 농도에 대한 ISE 전압 판독치의 선형 보정 곡선을 생성하였다. 보정 곡선으로부터의 유도에 의해 암모니아 농도를 결정하기 위해, ISE 측정된 전압 판독치를 사용하여, 동일한 방식으로 응축물의 암모니아 농도를 분석하였다.
- [0060] 상이한 양의 질소를 함유하는 공급 가스를 사용하여 각각의 촉매에 대해 시험을 반복하였다. 이는 개질기 튜브로 공급되는 공급 가스에 원하는 수준을 제공하기 위해 다양한 유동으로 질소 공급 라인을 통해 질소를 도입함으로써 수행되었다.
- [0061] 공급 가스에서 상이한 질소 함량에 대해 상이한 촉매에 대한 응축물에서 생성된 암모니아의 결과를 나타내는 표가 하기에 제시되어 있다.

비교 촉매 1(a)	베드 입구 온도 (°C)	[N <sub>2</sub> ], 부피%	[NH <sub>3</sub> ], mg/L
	685	2	0.102
	685	5	0.226
	685	8	0.451
	735	2	0.209
	735	5	0.515
	735	8	0.901
	800	2	0.501
	800	5	1.100
	800	8	1.800

[0062]

비교 촉매 1(b)	베드 입구 온도 (°C)	[N <sub>2</sub> ], 부피%	[NH <sub>3</sub> ], mg/L
	685	2	0.050
	685	5	0.081
	685	8	0.144
	735	2	0.071
	735	5	0.210
	735	8	0.420
	800	2	0.166
	800	5	0.435
	800	8	0.807

[0063]

구조화된 촉매 1(c)	베드 입구 온도 (°C)	[N <sub>2</sub> ], 부피%	[NH <sub>3</sub> ], mg/L
	685	2	0.015
	685	5	0.018
	685	8	0.019
	735	2	0.014
	735	5	0.020
	735	8	0.026
	800	2	0.031
	800	5	0.060
	800	8	0.081

[0064]

[0065]

입구 온도의 범위에 걸쳐, 구조화된 촉매는 비교예보다 더 적은 양의 암모니아를 생성한다. 그러나, 촉매는 상이한 양의 니켈을 함유하고, 상이한 니켈 표면적을 갖고, 상이한 활성을 갖는다. 촉매가 더 활성인 경우, 소모되는 스팀의 양은 덜 활성인 촉매의 양보다 클 것이다. 이러한 미반응 스팀이 응축될 때, 이는 암모니아 농도에 영향을 미칠 것이다. 이를 설명하기 위해, 공급 가스 조성 및 속도에 대해 아는 것으로부터 유도된 산소 균형 및 스팀 개질기에 결합된 GC 시스템을 사용하여 얻어진 개질된 가스에 대한 가스 크로마토그래피 데이터에 기초하여 물의 몰 유동을 계산하였다. 시스템으로 들어가고 빠져나가는 산소의 양의 차이를 사용하여 초당 생성된 암모니아의 양을 결정할 수 있다.

[0066]

더욱이, 구조화된 촉매는 천연 가스에서 탄화수소의 전환율이 높은 개질된 가스를 생성할 수 있었다.

[0067]

응축물 제거 후의 개질된 가스를 가스 크로마토그래피로 분석하여 탄화수소의 수소 및 탄소 산화물로의 전환을 확립하였다. 천연 가스에서 에탄의 전환은 가역적인 메탄 전환보다 전체 촉매 활성의 더 우수한 척도이다.

[0068]

초당 암모니아 농도 대 에탄 전환율의 플롯팅은 활성 및 암모니아 생성의 관점에서 촉매의 효율성을 예시한다. 도 1 내지 도 3은 초당 생성된 암모니아 대 에탄 전환율을 도시한다. 결과가 하기에 제시되어 있다:

촉매	비교 촉매 1(a)			
	에탄 전환율 (%)	2% N <sub>2</sub> [NH <sub>3</sub> ]/ (×10 <sup>-9</sup> ) mols <sup>-1</sup>	5% N <sub>2</sub> [NH <sub>3</sub> ]/ (×10 <sup>-9</sup> ) mols <sup>-1</sup>	8% N <sub>2</sub> [NH <sub>3</sub> ]/ (×10 <sup>-9</sup> ) mols <sup>-1</sup>
685°C	52.19	5.1	11.3	22.6
735°C	59.50	10.1	25.0	43.7
800°C	74.12	23.1	50.8	83.1

[0069]

촉매	비교 촉매 1(b)			
	에탄 전환율 (%)	2% N <sub>2</sub> [NH <sub>3</sub> ]/ (×10 <sup>-9</sup> ) mols <sup>-1</sup>	5% N <sub>2</sub> [NH <sub>3</sub> ]/ (×10 <sup>-9</sup> ) mols <sup>-1</sup>	8% N <sub>2</sub> [NH <sub>3</sub> ]/ (×10 <sup>-9</sup> ) mols <sup>-1</sup>
685°C	32.71	2.6	4.1	7.4
735°C	39.64	3.5	10.4	20.8
800°C	57.14	7.9	20.6	38.2

[0070]

촉매	구조화된 촉매 1(c)			
	에탄 전환율 (%)	2% N <sub>2</sub> [NH <sub>3</sub> ]/ (×10 <sup>-9</sup> ) mols <sup>-1</sup>	5% N <sub>2</sub> [NH <sub>3</sub> ]/ (×10 <sup>-9</sup> ) mols <sup>-1</sup>	8% N <sub>2</sub> [NH <sub>3</sub> ]/ (×10 <sup>-9</sup> ) mols <sup>-1</sup>
685°C	9.2	0.8	1.0	1.1
735°C	26.9	0.7	1.1	1.4
800°C	59.0	1.5	2.9	3.9

[0071]

[0072]

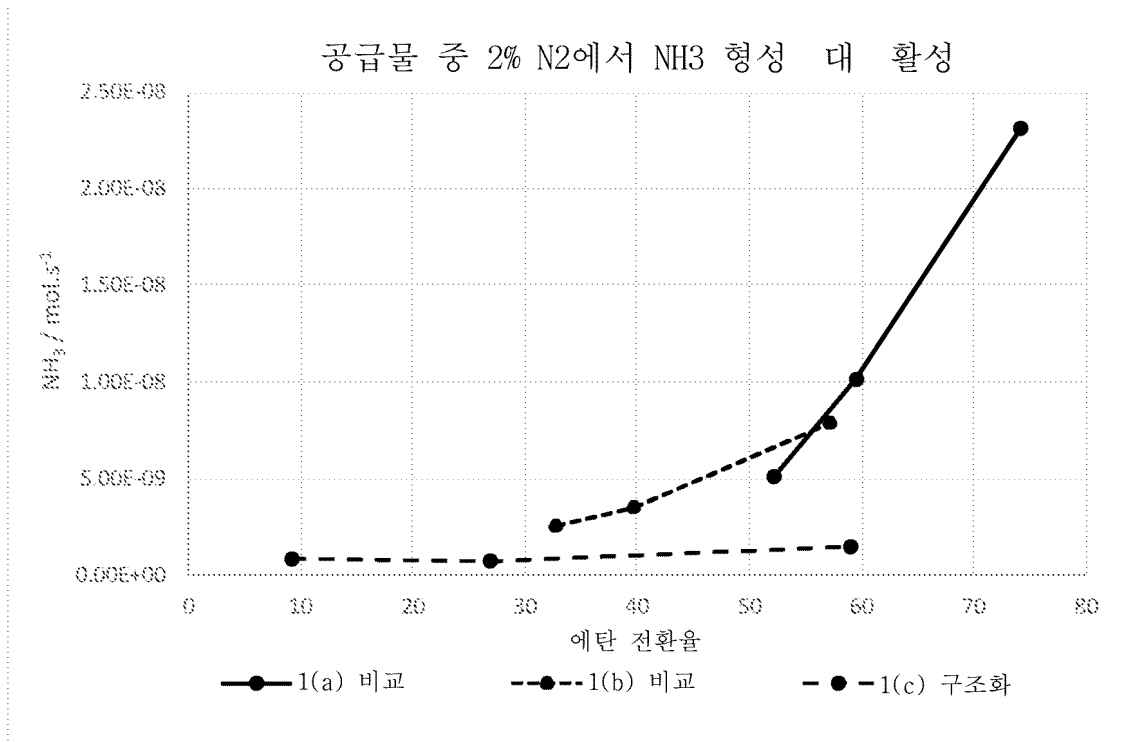
시험된 온도에서의 구조화된 촉매에 대한 에탄 전환율은 비교 촉매보다 낮은 수준에서 시작하지만, 800°C에서, 구조화된 촉매는 비교 촉매 1(b)보다 더 높은 에탄 전환율을 제공하지만, 공급 가스의 N<sub>2</sub> 함량이 2, 5 또는 8 부피%인지 여부와 관계 없이, 생성된 암모니아의 일부를 제공함을 알 수 있다. 735°C에서의 비교 촉매 1(a)는 800°C에서의 구조화된 촉매에 비견되는 에탄 전환을 제공하지만, 후자는 니켈 함량의 일부를 함유한다. 구조화된 촉매에 대한 더 높은 입구 온도에서의 시험은 에탄 전환율을 추가로 개선하고 낮은 암모니아 농도를 유지할 수 있다.

[0073]

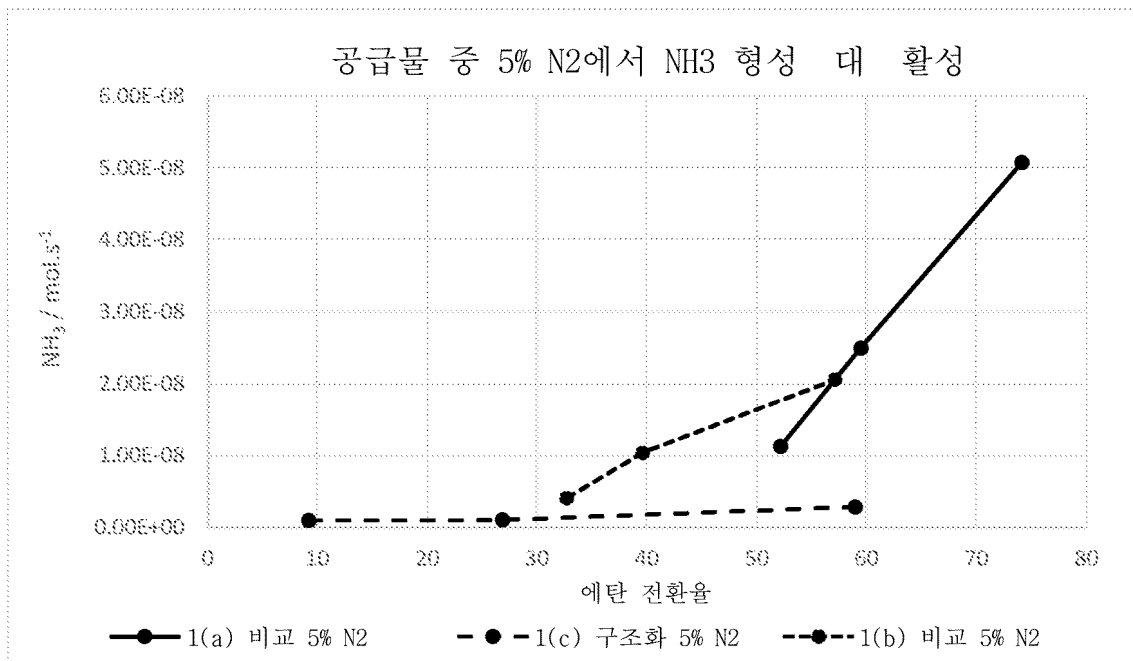
구조화된 촉매의 활성은 주어진 입구 온도에 대해 표준 펠릿형 촉매의 활성보다 낮지만, 촉매가 동일한 탄화수소 전환율에서 작동하여 서비스 중에 예상되는 작동을 더 잘 반영하는 경우 제조된 암모니아를 고려하는 것이 유용하다. 또한, 구조화된 촉매에서, 니켈 미결정은 상이한 니켈 표면적을 야기하는 펠릿형 촉매에서보다 한 자릿수 더 작다(비교 촉매 1(a)의 경우 0.5 m<sup>2</sup>/g 및 구조화된 촉매의 경우 8 m<sup>2</sup>/g). 이를 고려하여, 구조화된 촉매와 펠릿형 촉매의 성능 사이의 차이가 더욱 명확하게 나타난다. 도 4, 도 5 및 도 6은 니켈 표면적의 함수로서의 생성된 암모니아에 대한 에탄 전환율을 도시한다. 이들 도는 구조화된 촉매를 사용하여 생성된 암모니아의 양이 통상적인 펠릿형 촉매를 사용한 것보다 현저히 더 낮다는 것을 예시한다. 또한, 상당히 더 적은 니켈을 사용하고 상당히 더 적은 암모니아를 생성하면서, 펠릿형 촉매에 비견되는 활성을 얻는 것이 가능하다. 이는 니켈을 비다공성 지지체 상에 얇은 코팅으로 분산시킴으로써 달성되었다. 이러한 결과는, 전체 개질 성능에 영향을 주지 않으면서, 개질기 출구 근처에서 구조화된 촉매를 활용함으로써 암모니아 형성이 감소될 수 있음을 예시한다.

도면

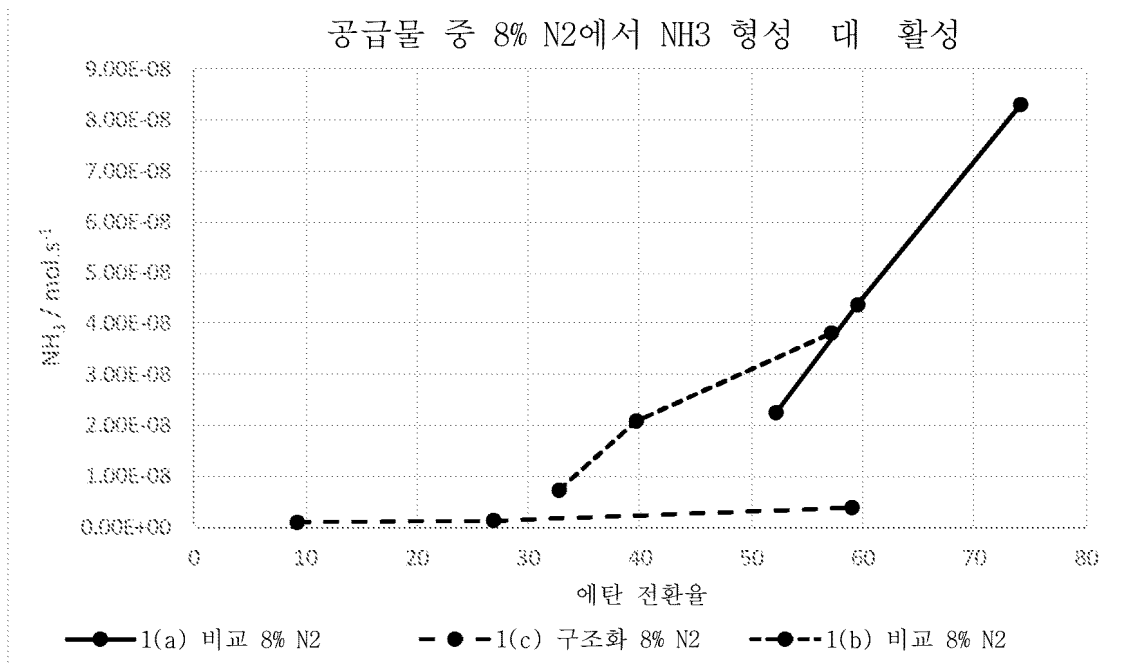
도면1



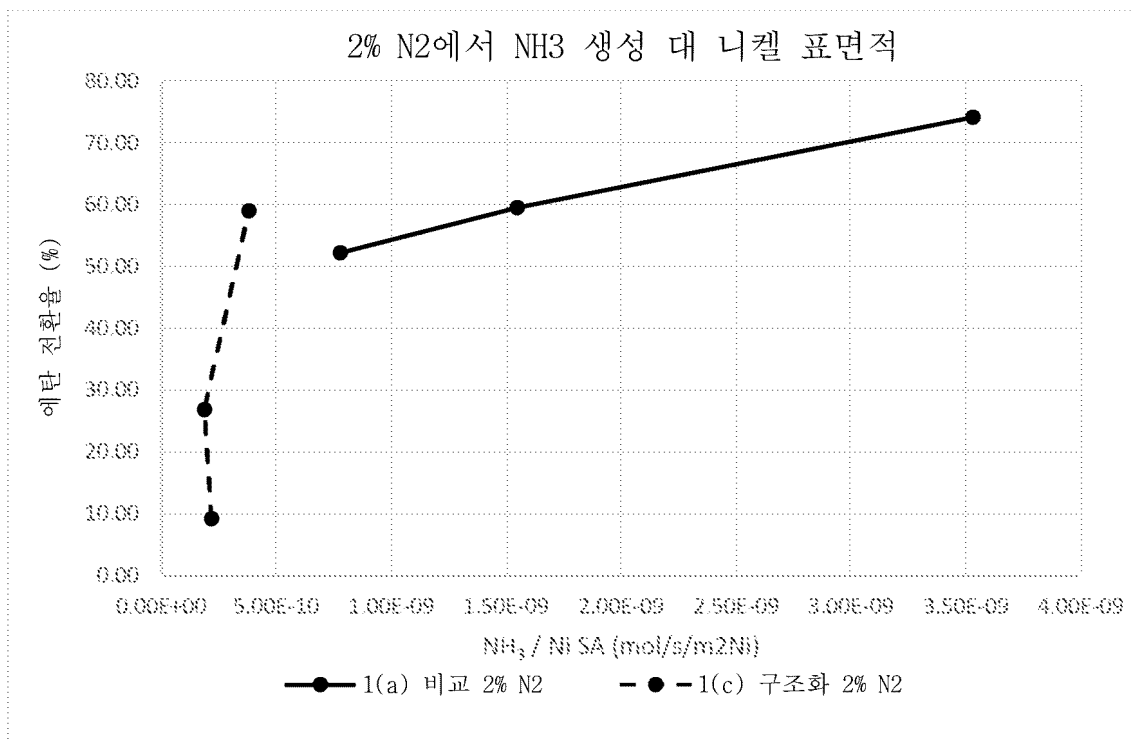
도면2



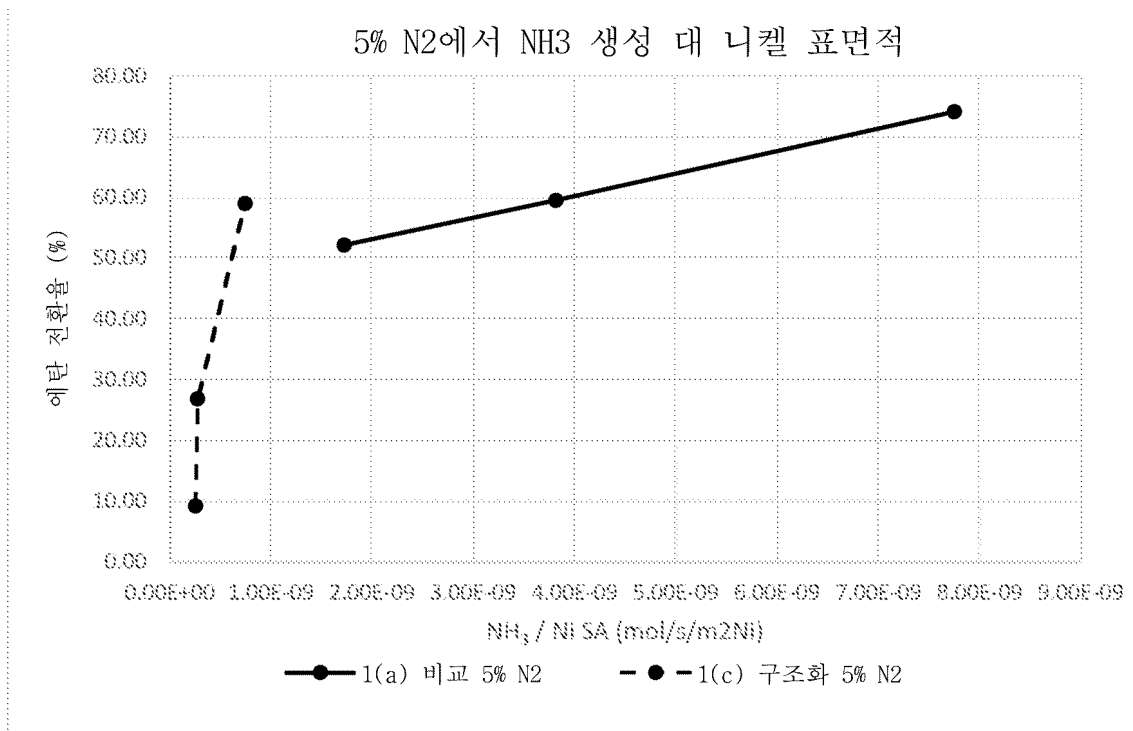
도면3



도면4



도면5



도면6

