

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁵
C01C 1/04
C01B 3/02

(45) 공고일자 1990년 10월 22일
(11) 공고번호 90-007863

(21) 출원번호	특 1983-0004307	(65) 공개번호	특 1984-0006169
(22) 출원일자	1983년 09월 13일	(43) 공개일자	1984년 11월 22일
(30) 우선권주장	417,718 1982년 09월 13일 미국(US)		
(71) 출원인	더엠. 더블유. 켈로그 컴퍼니 토마스 이. 길리스 미합중국 휴스턴 플라자 이스트 트리 그린웨이 (우편번호 77046)		

(72) 발명자 필립 제이 쉬리스
미합중국 텍사스 캐티 파크 위크 21122(우편번호 77450)
존 아르 캐사라
미합중국 텍사스 휴스턴 모르크릭 디아르 12111(우편번호 77070)
버나드 지 맨델릭
미합중국 텍사스 휴스턴 브리아르 홀 115(우편번호 77042)
크리스티안 피 반티크
미합중국 텍사스 휴스턴 글렌웨이 10722(우편번호 77020)

(74) 대리인 이준구, 백락신

심사관 : 정훈 (책자공보 제2079호)

(54) 암모니아 합성 가스의 제조방법

요약

내용 없음.

대표도

도 1

명세서

[발명의 명칭]

암모니아 합성 가스의 제조방법

[도면의 간단한 설명]

제1도는 본 발명을 수행하기 위한 공정도이다.

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 천연가스와 같은 통상적인 기상 탄화수소로부터 암모니아를 제조하는 방법에 관한 것이다. 보다 구체적으로는, 이제까지 실제 공업적으로 사용되어왔던 정화된 제1개질장치(fired primary reformer)를 제거하여 연료의 필요량을 감소시킬수 있는, 암모니아 합성 가스 즉 수소와 질소의 제조방법에 관한 것이다.

암모니아 합성가스를 제조하는 제1 및 제2개질의 통상적인 단계는 기술적 및 경제적으로 널리 공지되어있다. 경제적인 관점에서 이들 단계는, 양 단계 모두가 수증기와 탄화수소 원료와의 흡열반응으로서 탄화수소의 연소열을 요구하기 때문에 제조되는 암모니아의 각 장치에 필요한 "원료 및 연료"를 결정하는 조절인자로서 간주된다.

통상적인 제1개질장치는 신규 탄화수소 원료의 약 55부피%가 가해지는 수증기와 더불어 수소 및 탄소산화물로 전화되는 니켈 함유 촉매로 충전된 큰 튜브가 있는 연료 정화로이다. 이러한 제1개질 가스는 또한 미반응 수증기와 메탄을 함유한다. 제1개질장치는 본 명세서에서는 어떤때는 수증기 개질 조건하에서 조작되는 흡열, 접촉전화 영역이라고 언급하지만, 제1개질장치라고 보다 많이 언급되어 있다.

다음에, 제1개질 가스는, 니켈-함유 촉매로 충전되어 있고, 통상적인 제1개질장치와는 대조적으로 외열 공급용 설비가 전혀 없는 대표적인 내화물 내장 용기(refractory-lined vessel)인 제2개질장치로 이송된다. 제2개질에서, 수증기와 메탄과의 흡열반응용 열은 제1개질 가스의 일부와 외부적으로 공급된 공기와의 연소에 의해 공급되고, 공기는 또한 소기 합성 가스에서 질소원으로 된다. 제2개질 장치는 본 명세서에서 어떤때는 자열(autothermal) 개질 조건하에서 조작되는 단열, 접촉 전화 영역

이라고 언급되지만, 제2개질장치라고 보다 많이 언급되어 있다.

제2개질장치로 부터의 조 고온 합성가스(Raw, hot, synthesis gas)는 수소, 질소, 탄소 산화물, 미 반응수증기, 잔류메탄, 및 소량의 희 가스(noble gases)로 구성되어 있다. 공업적으로, 이 고온 가스는 보일러공급수와 열교환하여 제2개질장치 공기 압축 및 암모니아 합성가스 압축에 필요한 터어빈 수증기를 발생시킨다. 이러한 용도에도 불구하고, 실무자들은 다른 선택으로서, 제2개질장치 배 출가스중의 열을 예를들면 반응기-교환기를 사용하여 제1개질에 도움을 주는데 사용하기를 오랫동안 갈망하여 왔다. "원료 및 연료"를 상기와 같이 보다 효과적으로 사용하기 위하여, 그들은 제1개질 부하(primary reforming duty)의 상당량이 제2개질장치로 이송되어야 하고, 이는 따라서 보다 많은 연료소비, 따라서 보다 많은 공기를 필요로 함을 인식하였다. 부가적으로 공기를 사용하게 되면 합성가스중의 질소함량이 암모니아 합성에 필요한 화학 정량비에 비해 과량으로 되지만, 과잉 질소는 필요하다면 공기 방법으로 제거할 수 있다.

유감스럽게도, 제2개질장치 공기는 통상적으로 제1개질로의 대류부 중에서 연도 가스(flue gas)에 의해 가열되기 때문에, 제2개질장치에서 보다 높은 열이 요구되면 도입되는 공기 공급에서 열이 손실되게 된다. 그러한 로를 없애면, 또한 제2개질장치 공기 예열원이 또한 없어진다. 열 손실은 제2개질장치에서 보다 많은 공급가스 연소에 의해 보충될 수 있지만 이에 따라 부가적으로 원료 및 연료 손실을 야기한다. 또한, 제2개질장치에 대한 수증기 대 탄소 비율을 증가시켜 수소 및 탄소산화물의 필요한 생산에 상응하는 유출평형 조건을 얻을 수 있지만, 수증기 요구량이 증가하면 다시 부가적으로 원료 및 연료의 손실을 야기한다. 그 이외에도, 장치 크기를 생성되는 보다 큰 가스 체적에 맞게 증가시켜야 한다.

제1개질장치로부터 제2개질장치로 부하를 이송시켜서 야기되는 또 하나의 문제점은 상당한 원료 가스가 제1개질장치를 미반응 상태로 통과한다는 것이다. 소기한 제1개질장치 유출조작 온도에서, 생성되는 바람직하지 않은 보우도우드(Boudouard) 평형은 개질 촉매상에 탄소 침적을 일으키기 쉽다. 수증기량을 다시 증가시켜서 상기 조건을 개선하는 것은 원료 및 연료의 손실을 야기한다.

따라서, 본 발명의 목적은 제1개질장치에서 전화의 모든 열이 제2개질장치로부터 제공되고 동시에 공정에 필요한 원료 및 연료를 최소화하는 조건하에서, 제1개질 단계에서 암모니아 합성가스의 제조 시에 제2개질로 부터의 열을 이용하는 것이다.

본 발명에 따르면, 통상적인 기상 탄화수소 신규 원료와 수증기를 제1개질 조건하에서 조작되는 흡열 접촉 전화 영역에 도입하여, 제1개질 가스를 제조한후, 이를 공기와 함께 자열 수증기 개질 조건 하에서 조작되는, 단열, 접촉 전화 영역에 도입하여 조 고온 암모니아 합성 가스를 제조한후 이를 흡열 접촉전화 영역으로 순환시켜, 여기에서 통상적인 기상 탄화수소의 신규 원료 및 수증기와 간접적으로 열교환시켜 흡열 영역에서 전화에 필요로 하는 모든 열을 제공하게 하여 암모니아 합성 가스를 제조한다. 다음에, 상당히 방열된 조 암모니아 합성가스는 흡열 접촉 전화 영역에서 회수된다.

또한, 단열 영역조작에 필요한 공기는 가스 터어빈 구동 원심 압축기에 의해 공급된다. 가스 터어빈 배기는 제2개질장치 공기 및 고온 압축 공기와 간접 열교환한후 제1개질 가스에 부가해서 단열 접촉 전화영역으로 도입된다.

흡열 접촉 전화영역은 전형적인 입구 압력이 25 내지 50바의 범위내이고 입구 온도가 450°C 내지 700°C이고 수증기 대 C₁의 비율이 신규 원료 중에서의 탄소 원자당 수증기의 몰수를 기준으로 2.5 내지 4.5인 제1개질 조건하에서 조작된다. 흡열 영역은 종래에 실시된 바와같은 가열 튜브개질로를 사용하는 것이 아니고, 튜브 직경이 충분히 커서 니켈 함유 개질 촉매의 필요한 부피에 알맞은 넓은 형태의 동체 및 튜브 교환기내의 반응기-열교환기를 사용한다. 미합중국 특허 제 4,127,389호에 기재된 유형의 반응기-열교환기를 사용할 수 있다. 제1개질장치의 유출 압력은 유입 압력에 비해 약간 낮지만 이는 촉매 튜브를 통과하는 반응물질의 압력 강하로부터 예상할 수 있는 것이다. 제1개질장치 유출온도는 680°C 내지 790°C의 범위내이다. 이러한 유출 온도 범위는 통상적으로 종래의 방법보다 낮고, 제1개질장치의 전화 범위를 제한하고, 따라서 제2개질장치 부하를 증가시키도록 선택한다.

일반적으로 종래 설계된 단열 접촉 전화영역은, 통상적인 제1개질장치 유출온도보다 낮은 온도 및 증가된 필요량의 연소열을 제공하는데 충분하고 조 암모니아 합성가스중의 질소의 양론 과잉량인 25 내지 130몰퍼센트인 과잉 기류에 실질적으로 상응하는 유입 원료온도를 포함하여 구체화된 자열 개질 조건하에서 조작된다. 가장 중요한 것은, 제2개질장치에서의 가열용 원료의 연소량 및 그렇지 않으면 바람직한 유출 가스평형을 유지하기 위해 필요로 하는 수증기량은 700°C 내지 900°C 범위내의 제한적인 고온에서 고온 압축 공기를 제2개질장치에 도입하여 최소화하고, 이 공기는 다른 조건들과 조합되어 제2개질장치의 유출 온도가 850°C 내지 1000°C의 범위내로 된다는 것이다. 후자의 온도는 제1개질 부하에 충분하고 반면에 총체적인 제2개질장치 조건은 원료 및 연료 필요의 관점에서 경제적이다.

상기한 바와같이, 제2개질장치 공기는 가스 터어빈에 의해 구동되는 원심 압축기에 의해 제공된다. 전체적인 공기 압축요구, 즉 제2개질장치 공기 및 가스 터어빈 연소 공기에 대하여 가스 터어빈을 적당하게 조절하면 터어빈 배기 가스는 약 540°C이지만 이는 제2개질장치 공기를 소기 온도까지 가열하는데 너무 낮다. 따라서, 터어빈 배기 가스온도는 바람직하게는 터어빈 배기 가스 열교환 영역에서 제2개질장치 공기예열 코일의 보충적인 점화 상류부(firing upstream)에 의해 860°C 내지 1060°C 범위내의 온도까지 상승시킨다. 하류부(downstream), 이 영역의 저온부에서, 터어빈 배기가스 온도는 또한 보일러 공급수 가열, 탄화수소원료가열, 및 초기 공기예열과 같이 저온을 필요로 하는 데 사용된다.

본 발명의 바람직한 태양에서, 공정에 대한 전체적인 신규 탄화수소 원료는 제1개질장치에서 수증기 대 C₁비를 이미 언급한 2.5 내지 4.5 범위내로 유지하면서, 동시에 제1개질장치와 제2개질장치간에 분리된다. 통상적인 종래 방법과 비교하면, 제1개질 수증기 요구량은 보다 적은 탄화수소원료 때문에 감소되지만, 아직도 수증기 대 C₁비율이 비교적 높기 때문에 무탄소(carbon-free) 조작이 확실히

발생한다. 제1개질장치에서 수증기 대 C_1 비율이 높으면, 미반응 수증기가 제1개질 가스의 일부로서 제2개질장치로 이송되어 새로운 탄화수소 원료의 잔류부와 결합하기 때문에 원료 및 연료 손실에 영향을 주지 않는다. 따라서, 제2개질장치는, 제1개질 가스, 제2개질장치에의 신규 탄화수소 원료, 및 탄화수소의 역류를 방지하기 위하여 가열 압축된 제2개질장치 공기와 함께 도입되는 일부 수증기를 기준으로 전체적인 수증기 대 C_1 비가 2 내지 3의 범위내에서 되도록 조작한다.

바람직하게는, 제1 및 제2영역간의 신규 탄화수소 원료의 할당량은 1 : 1 내지 3 : 1의 비율내이고, 가장 바람직하게는, 제1개질장치에의 신규 원료는 제2개질장치에의 그것의 대략 2배가 되도록한다. 이러한 분배 원료 조건하에서 제1개질장치의 수증기 대 C_1 의 비를 가장 바람직한 범위 3 내지 4내로 유지하여, 공정, 즉 흡열 및 단열 전화영역에 필요한 전체적인 수증기 대 C_1 의 비를 경제적인 값인 약 2.5로 제한할수 있다.

첨부한 도면은 본 발명을 수행하기 위한 공정도이다. 공정도는 암모니아 합성가스 제조용 본 발명의 바람직한 태양을 나타낼 뿐만아니라, 이는 암모니아의 제조에 사용되는 공지 하류 공정 단계와 함께 합성가스발생의 전체를 예시한다.

도면을 참조하여 설명하면, 탈황 및 예열된 천연가스는 라인 101을 통하여 공정에 도입된다. 가스의 일부는 라인 102를 통하여 도입되는 수증기와 결합되고, 생성된 혼합원료는 원료-유출 교환기 103에서 소기 개질온도로 개질되어 라인 104를 경유하여 수증기 개질 조건하에서 조작되는 흡열 접촉 전화 영역인 반응기-열교환기 105의 튜브부로 이송된다. 반응기-열교환기 105로 부터의 제1개질 가스(이러한 가스의 유일한 근원이다)는 라인 101로 부터의 새로운 원료의 나머지와 결합되고 추가 수증기가 라인 106을 통하여 도입되고 라인 107을 경유하여 자열 개질 조건하에서 조작되는 단열 접촉 전화 영역인 제2개질장치 108에 도입된다. 즉, 반응에 필요한 흡열용 열은 유입되는 메탄의 부분 산화 및, 보다 적은 양이지만, 수소의 연소에 의해 내부에서 발생된다. 제2개질장치는 그 상부에 혼합 및 연소 영역이 있고 용기의 주 몸체에는 크로미아(chromia) 및 니켈 함유 촉매가 있는 내화물 내장 내압 동체이다.

제2개질장치 공기는 라인 109로 부터 가스 터빈 111에 의해 구동되는 원심압축기 110에 공급된다. 터빈 공기는 압축기 112에 공급되어 여기서 압축되어서, 라인 113을 통하여 도입되는 터빈 연료용 연소공기로서 사용된다. 터빈 111에 의해 동력을 생성한후, 터빈으로 부터의 고온 배기가스는, 라인 114를 경유하여, 그 입구부에 터빈 배기가스의 온도를 증가시키기 위해 라인 116을 통하여 도입되는 보충 연료의 연소 장치가 구비된 간접 열교환 영역인 터빈 가스 교환기 115로 이송된다. 원심압축기 110으로 부터의 압축공기는 터빈 가스 교환기 115의 상류부 또는 고온 말단부의 공기 예열 코일로 이송되어 여기서 상승된 온도에서 터빈 배기 가스와 간접적으로 열교환하여 제1개질 가스의 온도 이상의 온도까지 상승한다. 다음에 이렇게하여 가열 압축된 공기는 라인 117을 경유하여 제2개질장치 108로 도입되어 제1개질 가스 및 라인 107을 통하여 도입되는 신규 원료와 반응 및 연소한다. 공급되는 고온 압축 공기의 양은 암모니아합성가스를 형성하는데 필요한 통상적인 H_2 : N_2 의 비인 약 3 : 1의 양에 비해 실질적으로 과잉이다.

제2개질장치 108로 부터의 조 고온 암모니아 합성 가스는 라인 118을 경유하여 반응기-교환기 105의 동체부(shell side)에 도입되고, 여기서 촉매 튜브내의 반응물 유동에 역류로 통과하고, 그리하여 부분적으로 냉각된다. 수소, 탄소, 산화물, 암모니아 양론의 과잉량의 질소, 잔류 메탄, 및 소량의 희 가스(noble gas)를 함유하는 생성된 조 암모니아 합성가스는 원료 유출 교환기(feed-effluent exchanger) 103 및 수증기 보일러 119에서 더욱 냉각된다.

다음에 조 합성 가스는 이동 전화(shift conversion) 120, 이산화탄소 제거 121, 및 메탄화 122의 공지된 공정 단계에서 처리된후 라인 123을 통하여 합성 원료가스 압축기 124 및 순환 가스 압축기 125로 이송되어 여기서 압력이 사용되는 합성 촉매 및 합성 루우프 설계에 독특하게 선택된 합성 압력으로 상승된다. 합성가스는 우선, 예를들면 압력 스윙 흡수계(pressure swing absorption system)에 의해 과잉의 질소를 일부 또는 완전 제거를 위하여 질소 제거 단계 126을 통하여 처리될수 있다. 바람직하게는, 합성 루우프중에서 요구되는 질소의 과잉 질소는 하기에 기재된 바와같이 합성 루우프로 부터의 퍼어지 유분(purge stream)에서 제거된다. 이러한 바람직한 조작 유형에서, 신규 가스 압축기로의 암모니아 합성가스는 대략 몰비 2 : 1인 수소 및 질소를 함유하게 된다.

합성루프에는 순환 가스 압축기 125, 접촉 암모니아 전하기 127, 및 암모니아 생성물 회수 장치를 함유한다. 신규 합성 가스는 압축기 125에서 순환가스와 합쳐지고, 라인 126을 통하여 접촉 암모니아 전하기 127에 도입된다. 전하기 설계는, 총체적 루우프 설계, 합성 촉매의 선택, 합성가스 조성, 및 처리되는 가스의 부피를 기준으로 한다. 방사상 설계이고 내장 냉각 장치가 구비된 대표적인 암모니아 전하기는 미합중국 특허 제 4,230,699호에 기재되어 있다. 암모니아 및 미반응 합성 가스를 함유하는 전하기로 부터의 반응가스는 라인 128을 경유하여 냉동교환기 129로 이동되고 여기서 유분은 암모니아 응축 온도 이하로 냉각된다.

다음에 냉각된 유분은 라인 130을 통하여 암모니아 분리기 131로 이송되고 여기로부터 액상 암모니아 생성물이 라인 132를 경유하여 회수된다. 분리기의 상부로부터, 냉, 암모니아-방출된 합성 가스는 라인 132를 통하여 냉동 교환기 129로 환류되어 반응가스와 간접 열교환하고, 라인 133 및 134를 경유하여 순환가스 압축기 125로 환송되어 합성 루우프 공정은 완성된다.

퍼어지 유분 135는 라인 133으로부터 나오게 되고 수소 회수 장치 136으로 처리된다. 이는 반투과막 분리장치일수 있지만, 냉동 가스 분리장치인 것이 바람직하다. 질소, 아르곤, 및 메탄을 함유하는 불활성 가스는 수소 회수 장치에서 분리되고, 라인 137을 통하여 분출되어 이미 기재된 터빈 연료 113 및 보충연료 116으로서 사용된다. 장치로부터 회수한 수소가 풍부한 가스는 압축기 138에서 재압축되고 합성 루우프의 라인 134에서 순환가스와 재결합된다.

(57) 청구의 범위**청구항 1**

a) 통상적인 기상 탄화수소 신규 원료 및 수증기를 수증기 개질 조건하에서 조작되는 흡열, 접촉 전화 영역에 도입하여, 수소, 탄소산화물, 메탄 및 수증기를 함유하는 제1개질 가스를 제조하고, b) 가스터어빈에 의해 구동되는 원심 장치에 의해 공기를 압축하고, 압축 공기를 가스 터어빈으로 부터의 배기 gas와 간접 열교환에 의해 700℃ 내지 900℃의 온도 범위로 가열하고, c) 제1개질 가스 및 단계 b)로부터의 가열 압축공기를 자열 개질 조건하에서 조작되는 단열, 접촉 전화 영역에 도입하여 조 고온 암모니아 합성 가스를 제조하고, d) 조 고온 암모니아 합성가스를 흡열 접촉 전화 영역으로 이송시켜, 여기서 통상적인 기상 탄화수소 및 수증기와 간접 열교환하여 흡열 접촉 전화 영역에서 전화의 모든 열을 제공하게 하고, 그리고 e) 흡열 접촉 전화 영역에서 조 암모니아 합성가스를 회수하는 단계를, 함유하는 암모니아 합성가스의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 흡열 접촉 전화영역으로 도입되는 신규 원료에 있어서 수증기 대 C₁의 비율이 2.5 내지 4.5이고, 유용한 탄화수소를 기준으로 단열 접촉 전화 영역에서 전체적인 수증기 대 C₁의 비가 2 내지 3이 되도록 통상적인 기상 탄화수소 신규 원료를 제1개질 가스 및 보충 수증기와 혼합하여 단열 접촉 전화영역으로 도입하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 3

제2항에 있어서, 흡열 접촉 전화영역에 도입되는 신규 원료 및 단열 접촉 전화 영역에 도입되는 신규원료의 비가 1 : 1 내지 3 : 1임을 특징으로 하는 방법.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 가스 터어빈으로 부터의 배기가스를 압축 공기와의 간접 열교환 이전에 그에 가해지는 보충 연료의 연소에 의해 추가로 가열함을 특징으로 하는 방법.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 흡열 접촉 전화 영역에서 회수된 조 암모니아 합성가스는 흡열, 접촉 전화 영역에 도입되는 신규 원료의 적어도 일부와 간접 열교환되어 이송됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 6

제2항에 있어서, a) 이동전화, 메탄화, 및 이산화탄소 제거 단계에 의해 조 암모니아 합성가스를 처리하여 암모니아 합성가스를 제조하고 ; b) 암모니아 합성 가스를 압축하고 상기 가스를 접촉 암모니아 전자기, 암모니아 생성물 회수장치, 및 순환 가스 압축장치를 포함하는 암모니아 합성 루우프에 도입하고 ; 그리고 c) 암모니아 생성물을 회수하는 단계를 추가로 함유하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 7

제6항에 있어서, 암모니아 합성가스를 압축하기전에 암모니아 합성가스로부터 질소를 제거함을 특징으로 하는 방법.

청구항 8

제6항에 있어서, 수소, 질소 및 메탄을 함유하는 퍼어지 가스(purge gas)를 암모니아 합성 루우프로 부터 제거하고, 수소가 풍부한 유분은 퍼어지 유분으로부터 회수하여 암모니아 합성 루우프로 재도입하는것을 특징으로 하는 방법.

도면

도면1

