



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0007440
(43) 공개일자 2022년01월18일

- | | |
|--|--|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07C 29/151 (2006.01) C07C 29/152 (2006.01)
C07C 29/153 (2006.01) C07C 31/04 (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
C07C 29/1512 (2013.01)
C07C 29/152 (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2020-0085669
(22) 출원일자 2020년07월10일
심사청구일자 2020년07월10일</p> | <p>(71) 출원인
한국화학연구원
대전광역시 유성구 가정로 141 (장동)</p> <p>(72) 발명자
이윤조
대전광역시 유성구 가정로 141 (장동)
박명준
대전광역시 유성구 가정로 141 (장동)
(뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인
특허법인한얼</p> |
|--|--|

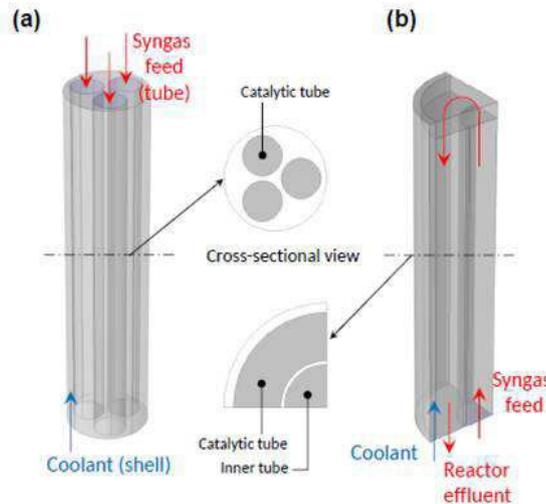
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 합성 가스로부터 메탄을 제조를 위한 다층 튜브형 반응기

(57) 요약

본 발명은 내부로부터 차례로 공동의 중심을 갖도록 배치된 상이한 직경의 내부 튜브, 촉매 튜브 및 셸을 포함하는, 다층 구조의 튜브형 반응기로서, 구체적으로, 셸의 내부에는 냉각 매질을 함유하며, 내부 튜브의 하부에 원료 가스 주입부가 구비되고, 상기 촉매 튜브에는 메탄을 합성용 촉매가 충전되고, 내부 튜브의 상부와 촉매 튜브의 상부는 서로 연결된 것인, 합성 가스(syngas)로부터 메탄을 제조용 반응기에 관한 것이다.

대표도 - 도2



- (52) CPC특허분류
C07C 29/153 (2013.01)
C07C 31/04 (2013.01)

강석창

대전광역시 유성구 가정로 141 (장동)

- (72) 발명자
곽근재
대전광역시 유성구 가정로 141 (장동)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1485016981
과제번호	ARQ201808021003
부처명	환경부
과제관리(전문)기관명	한국환경산업기술원
연구사업명	폐자원에너지화기술개발(R&D)
연구과제명	매립지 가스 유래 합성가스를 이용한 메탄올 제조기술의 실증화 기술개발
기 여 율	1/1
과제수행기관명	한국화학연구원
연구기간	2020.01.01 ~ 2020.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

내부로부터 차례로 공동의 중심을 갖도록 배치된 상이한 직경의 내부 튜브, 촉매 튜브 및 셸을 포함하는, 다층 구조의 튜브형 반응기로서,

셸의 내부에는 냉각 매질을 함유하며,

내부 튜브에 직접 또는 간접적으로 연결된 원료 가스 주입부가 구비되고,

상기 촉매 튜브에는 메탄올 합성용 촉매가 충전되고,

내부 튜브의 하부는 폐쇄되고 상부는 개방된 원통형으로써,

내부 튜브와 촉매 튜브의 하부는 차단되고 상부는 서로 연결된 것인,

합성 가스(syngas)로부터 메탄올 제조용 반응기.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 촉매 튜브는 내부 튜브에 비해 1.5 내지 3배의 직경을 갖는 것인, 반응기.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 반응기는 반응기의 하단에 구비되어 내부 튜브에 직접 연결된 원료 가스 주입부를 구비한 3중층 구조의 튜브형 반응기인 것인, 반응기.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 반응기는 내부 튜브의 중심에 공동의 중심을 갖도록 배치된 내부 튜브의 내경보다 작은 직경을 갖는 원료 가스 주입 튜브를 추가로 구비한 4중층 구조의 튜브형 반응기로서, 상기 원료 가스 주입 튜브의 상부는 반응기의 상단에 구비된 원료 가스 주입부와 연결되며, 하부는 개방되고 내부 튜브의 폐쇄된 하단보다 높이 위치하여 이를 통해 내부 튜브의 하단으로 원료 가스를 전달하는 것인, 반응기.

청구항 5

제3항 또는 제4항에 있어서,

상기 반응기는 내부 튜브 및 촉매 튜브, 선택적으로 내부 튜브의 중심에 위치한 원료 가스 주입 튜브로 구성된 서브세트 하나 이상을 하나의 셸 내에 구비한 다층 구조의 원통형 반응기인 것인, 반응기.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 내부 튜브에서는 주입된 원료 가스가 하단으로부터 상부로 이동하면서 촉매 튜브에서의 반응으로부터 발생하는 열에 의해 예열되는 것인, 반응기.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 내부 튜브를 통과하면서 예열된 연료 가스는 촉매 튜브를 통과하면서 CO 수소화 반응, CO₂ 수소화 반응 및 역수성가스전환(Reverse water-gas shift; RWGS) 반응이 수행되는 것인, 반응기.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 촉매 튜브에 충전된 메탄올 합성용 촉매는 구리/아연/알루미늄 계열의 촉매, 크롬산화물계 촉매, 구리계 촉매, 또는 이들의 조합인 것인, 반응기.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 셀의 내부에는 냉각 매질은 촉매 튜브에서의 반응으로부터 생성되는 열을 흡수하여 기화하는 것인, 반응기.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 셀은 상부에 형성된 기체 배출구 및 하단에 형성된 액체 주입구를 통해 외부에 구비된 수조와 연결되어 형성된 닫힌 냉각 루프 시스템을 통해 상기 기체 배출구를 통해 기화된 냉각 매질을 외부로 배출하고 다시 냉각되어 액화된 매질은 수조에 저장하였다가 액체 주입구를 통해 셀 내부로 공급하는 것인, 반응기.

청구항 11

제1항에 있어서,

원료 가스의 예열을 위한 별도의 장치를 구비하지 않는 것인, 반응기.

청구항 12

제1항에 있어서,

메탄올의 제조는 열역학적 체계(thermodynamic regime)에서 수행되는 것인, 반응기.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 내부로부터 차례로 공동의 중심을 갖도록 배치된 상이한 직경의 내부 튜브, 촉매 튜브 및 셀을 포함하는, 다층 구조의 튜브형 반응기로서, 구체적으로, 셀의 내부에는 냉각 매질을 함유하며, 내부 튜브의 하부에

원료 가스 주입부가 구비되고, 상기 촉매 튜브에는 메탄올 합성용 촉매가 충전되고, 내부 튜브의 상부와 촉매 튜브의 상부는 서로 연결된 것인, 합성 가스(syngas)로부터 메탄올 제조용 반응기에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 합성 가스(CO 및 H₂의 혼합물)로부터 탄화수소 및 알코올로의 촉매적 전환은 증가하는 에너지 수요 및 환경 문제로 탄소 순환을 개선하기 위한 가장 중요한 공정 중 하나이다. 메탄올은 그 자체로서 우수한 연료물질이며 전기 생산을 위한 연료 전지에 그리고 가솔린 대체제로서 직접 사용될 수 있는 다용도의 물질이다. 나아가, 디젤의 대체제인 디메틸에테르(dimethyl ether; DME) 또는 메탄올-투-올레핀(methanol-to-olefin) 공정에 의해 에틸렌 및 프로필렌을 위한 화학적 빌딩 블록으로 업그레이드될 수 있다. 최근 메탄올은 낮은 압력(5-10 MPa) 및 낮은 온도(473.15-573.15K) 조건 하에 Cu/ZnO/Al₂O₃ 촉매 상에서 상업적으로 합성되고 있다. 메탄올은 고도의 발열 반응인 CO 수소화 반응, CO₂ 수소화 반응 및 수성가스이동(water-gas shift; WGS) 반응을 포함하는 일련의 공정을 통해 형성될 수 있다. 메탄올 합성 반응은 발열반응이며 가역적이고, 낮은 온도에서는 열역학적 평형 전환율은 높으나, 반응속도가 느려 다량의 촉매를 필요로 한다. 한편, 높은 온도에서는 반응 속도는 빨라지나 열역학적 평형 전환율은 낮아 CO 및 CO₂ 전환율을 감소시키고 촉매의 열적 안정성을 악화한다. 따라서, 높은 반응 속도를 위해 반응기 입구에서 적정 수준(<270℃)의 고온을 형성하고 이후 열역학적 평형 전환을 증가시키기 위해 출구 방향으로 온도를 점차 감소시키는 것은 메탄올 합성 반응기 구성에서 가장 중요한 이슈 중 하나이다.

[0004] 메탄올 생산을 위한 기존의 방법은 촉매 충전된 베드 반응기에서 CO, CO₂, 및 H₂ 가스의 직접 조합을 기반으로 한다. 예컨대, 기존의 메탄올 반응기는 셸과 촉매 펠렛으로 충전된 복수의 튜브를 구비한 튜브형 열교환기로 구성된다. 포화된 물이 반응기의 셸 측을 통해 순환하면서 반응으로부터 발생하는 열을 제거한다. 반응의 평형 거동으로 인해, 기존의 반응기에서 메탄올 전환율은 낮게 유지되며, 미반응 합성 가스의 대부분은 공정에 재사용된다. 상기 기존의 반응기의 제약을 극복하기 위하여, 다양한 개선된 반응기가 제안되었다. Velardi와 Barresi는 3개 촉매 고정층 반응기를 결합하여 발열 및 평형-제한적 합성 반응의 성능을 향상시키고, 전환 시간, 주입 속도 및 주입구 온도와 같은 구동 변수의 생산성에 대한 효과를 평가하고자 하였다. Rahimpour와 Alizadehhesari는 막 이중 형태의 메탄올 반응기 시스템을 개발하여 그 성능을 기존의 이중 형태의 메탄올 합성 반응기와 비교하고 상기 개발된 반응기가 장기간 촉매 수명을 위한 유리한 온도 프로파일을 유도함을 입증하였다. Samimi 등은 메탄올 합성 반응기 전단에 설치된 역수상가스이동 반응기에 물 선택투과막을 적용하여, 공정에 있어서 추가적인 물 분리기를 필요로 하지 않음은 물론 메탄올 생산 속도가 현저히 증가하였음을 입증하였다. Rahmatmand 등은 단일 및 평판 수냉식 반응기가 2단계의 기존의 반응기 시스템을 대체하는 새로운 메탄올 합성 공정 형태를 도입하고, 수학적 모델링을 통해 촉매 내구성 향상에 의한 공정의 유효성을 뒷받침하였다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명에서는, 베이넛 반응기(bayonet reactor)의 변형인 콤팩트 반응기를 제안하며, 이의 성능을 온도 조절 및 생산성의 측면에서 기존의 반응기와 비교하였다. 기존의 반응기에 비해 제안된 반응기의 보다 복합적인 묘사를 위하여 계산유체역학(computational fluid dynamics; CFD) 시뮬레이션을 적용하여 전환율 및 온도의 상세한 분포를 검색하였다. 이로부터 길이 대 직경 비율이 높을 때, 방사방향의 평균 온도 프로파일이 방사 온도 구배 기반의 것보다 크게 상이하지 않음을 주목할 필요가 있다. 그러나, 튜브의 크기가 증가함에 따라, 열전달 저항성(heat transfer resistance)으로 인한 방사방향에서 제한된 열전달율로 인해 튜브 내의, 특히 중심 부근에서 온도가 증가할 수 있다. 또한, 본 발명에 도입된 콤팩트 반응기의 스케일업은 다중 튜브형 배열(multi-tubular configuration)을 기반으로 하지 않으며, 튜브 크기 증가를 기반으로 하므로, 튜브 반경의 과도한 증가는 열적 불안정성을 야기할 수 있다. 따라서, 촉매 튜브의 방사 구배를 확인하는 것이 중요하다. 마지막으로, 본 발명에 따라 개발된 모델은 구조의 성능에 대한 구동 조건 및 디자인 변수에 의한 효과를 평가하기 위해 사용될 수 있다.

과제의 해결 수단

- [0008] 본 발명은 내부로부터 차례로 공동의 중심을 갖도록 배치된 상이한 직경의 내부 튜브, 촉매 튜브 및 셸을 포함하는, 다층 구조의 튜브형 반응기로서, 셸의 내부에는 냉각 매질을 함유하며, 내부 튜브에 직접 또는 간접적으로 연결된 원료 가스 주입부가 구비되고, 상기 촉매 튜브에는 메탄올 합성용 촉매가 충전되고, 내부 튜브의 하부는 폐쇄되고 상부는 개방된 원통형으로써, 내부 튜브와 촉매 튜브의 하부는 차단되고 상부는 서로 연결된 것인, 합성 가스(syngas)로부터 메탄올 제조용 반응기를 제공한다.
- [0009] 본 발명의 반응기는 촉매 반응을 이용하여 합성 가스로부터 메탄올을 제조하는 공정에 있어서, 효율적인 반응을 위해 공급되는 원료 물질인 합성 가스는 예열을 필요로 하며, 촉매 반응은 발열 반응인 것을 고려하여, 촉매 반응으로부터 발생하는 열 에너지를 이용하여 원료 물질을 예열할 수 있도록 반응기의 구조를 고안함으로써 예열을 위한 에너지 소모를 막아 경제적인 공정을 구현할 수 있도록 하는 것에 특징이 있다.
- [0010] 이때, 상기 반응기는 반응기의 하단에 구비되어 내부 튜브에 직접 연결된 원료 가스 주입부를 구비한 3중층 구조의 튜브형 반응기이거나, 내부 튜브의 중심에 공동의 중심을 갖도록 배치된 내부 튜브의 내경보다 작은 직경을 갖는 원료 가스 주입 튜브를 추가로 구비한 4중층 구조의 튜브형 반응기일 수 있으며, 상기 4중층 구조의 튜브형 반응기의 경우 원료 가스 주입 튜브의 상부는 반응기의 상단에 구비된 원료 가스 주입부와 연결되며, 하부는 개방되고 내부 튜브의 폐쇄된 하단보다 높이 위치하여 이를 통해 내부 튜브의 하단으로 원료 가스를 전달할 수 있다. 특히, 4중층 구조의 튜브형 반응기는 반응기의 상부로부터 원료 가스가 유입되고, 촉매 반응을 통해 형성된 생성물은 반응기의 하부를 통해 배출할 수 있으므로, 원료 가스 유입 매니폴드(manifold)의 구성이 용이하여 반응기 제작에 있어 보다 유리할 수 있다.
- [0012] 이하, 본 발명을 자세히 설명한다.
- [0013] 본 발명은 종합적으로 발열 반응에 의해 반응기의 온도가 상승되는 합성 가스로부터 메탄올을 합성하는 반응기를 고안함에 있어서, 종래 튜브형 반응기를 사용하는 경우 튜브의 중심에서 온도가 높아지므로, 냉각수와 접하는 튜브의 외벽 근처에서와 상당한 온도 구배가 발생하고 이에 따라 불균일한 반응이 이루어지는 것을 개선하고자 한다. 이에, 본 발명자들은 튜브의 내부에 원료 가스가 지날 수 있는 내부 튜브를 추가로 구비하여 3중층 이상의 다층 튜브형의 반응기를 고안하여, 원료 가스를 예열 없이 내부 튜브를 통해 촉매 튜브로 공급되도록 함으로써 촉매 튜브로부터 전달되는 반응열에 의해 원료 가스를 예열함으로써 촉매 튜브의 온도를 조절하여 튜브 내부와 외부에서의 온도 구배를 완화하여 반응기 전체에서 균일하게 반응할 수 있는 효과를 달성하였다.
- [0015] 본 발명에 따른 메탄올 합성의 전체 반응 경로는 다음과 같다:
- [0016] CO 수소화(hydrogenation): $CO + 2H_2 \leftrightarrow CH_3OH$ (1)
- [0017] CO₂ 수소화(hydrogenation): $CO_2 + 3H_2 \leftrightarrow CH_3OH + H_2O$ (2)
- [0018] 역수성가스전환(Reverse water-gas shift): $CO_2 + H_2 \leftrightarrow CO + H_2O$ (3)
- [0019] 상기 본 발명의 반응기 내에서 수행되는 3개 반응 중 역수성가스전환 반응은 마일드한 흡열 반응이나, CO 수소화 및 CO₂ 수소화 반응은 발열 반응이므로 상기 역수성가스전환 반응에 의해 일부 발생하는 열을 상쇄할 수 있으나, 여전히 반응의 진행에 따라 상당량의 열을 발생하게 된다.
- [0021] 이에, 본 발명의 반응기에 있어서, 상기 내부 튜브의 하단에 직접 또는 원료 가스 주입 튜브를 통해 주입된 원료 가스가 상부로 이동하면서 촉매 튜브에서의 반응으로부터 발생하는 열에 의해 예열될 수 있다. 따라서, 본 발명의 반응기는 원료 가스의 예열을 위한 별도의 장치를 구비할 필요가 없어 장치를 간소화하고, 에너지 소모를 줄일 수 있다.
- [0022] 구체적으로, 본 발명의 반응기에서는, 상기와 같이 내부 튜브를 통과하면서 예열된 원료 가스는 촉매 튜브를 통

과하면서 전술한 CO 수소화 반응, CO₂ 수소화 반응 및 역수성가스전환(Reverse water-gas shift; RWGS) 반응을 수행될 수 있다. 전술한 바와 같이, 역수성가스전환을 제외한 상기 반응들은 모두 발열 반응이며, 평형 반응이므로 반응이 진행됨에 따라 발생하는 열에 의해 반응기의 온도가 상승할 수 있고, 이는 반응을 저해하거나 오히려 역반응을 유발하는 요소가 될 수 있다. 따라서, 메탄올 생산성을 향상시키기 위해서는 상기 반응으로부터 발생하는 열을 효율적으로 발산시킬 필요가 있다. 한편, 본 발명의 반응기에서 촉매 튜브는 내측면을 통해서 원료 가스가 공급되는 내부 튜브와 접하고 외측면을 통해서 최외각에 위치한 셸에 담지된 냉각 매질과 접하고 있는 바, 촉매 튜브로부터 발생하는 열로 원료 가스를 예열 및/또는 냉각 매질을 기화하는데 소모하여 반응기의 온도를 유지 또는 낮출 수 있으므로 평형 반응을 지속할 수 있다.

[0023] 한편, 본 발명의 반응기는 내부 튜브 및 촉매 튜브, 선택적으로 내부 튜브의 중심에 위치한 원료 가스 주입 튜브로 구성된 서브세트 하나 이상을 하나의 셸 내에 구비한 다층 구조의 원통형 반응기일 수 있다. 이상과 같이 복수의 촉매 튜브를 하나의 셸 내에 포함함으로써 전체 반응기의 부피가 과도하게 커지는 것을 방지하면서 대량 생산을 가능하게 할 수 있다. 구체적인 구성예를 도 2와 도 4에 나타내었다.

[0025] 예컨대, 본 발명의 메탄올 제조용 반응기에 충전되는 메탄올 합성 촉매는 구리/아연/알루미늄 계열의 촉매, 크롬산화물계 촉매, 구리계 촉매, 또는 이들의 조합일 수 있다. 예컨대, 상기 메탄올 합성 촉매로는 당업계에 널리 사용되는 Cu/ZnO/Al₂O₃계 촉매를 사용할 수 있다. 구체적으로, 60중량% Cu/30중량% ZnO/10중량% Al₂O₃인 촉매를 사용할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[0027] 구체적으로, 상기 메탄올 합성 반응은 240 ~ 270℃의 반응온도, 40 ~ 100 bar의 반응압력 및 1,000~50,000/h의 공간속도 조건 하에 수행될 수 있으나, 이에 제한되지 않는다. 전술한 바와 같이, 메탄올을 생성하는 반응은 발열반응이므로 메탄올의 수율을 높이기 위하여 반응열을 제어할 수 있다. 구체적으로, 메탄올 합성 반응은 평형 반응이며, 반응이 진행됨에 따라 발생하는 열에 의해 반응기의 온도가 올라갈수록 반응물의 평형 전환율은 떨어질 수 있으므로 반응기 내의 온도를 조절하는 것이 필요하다. 예컨대, 이를 위하여 메탄올 합성 반응기의 촉매층이 위치한 튜브 외부에 예컨대, 냉매로서 물을 흘려주어 물의 기화에 의한 잠열을 이용하여 반응열을 제어할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[0028] 전술한 바와 같이, 반응기의 온도를 조절하기 위하여 상기 셸의 내부에는 냉각 매질을 포함할 수 있고, 상기 냉각 매질은 촉매 튜브에서의 반응으로부터 생성되는 열을 흡수하여 기화할 수 있다.

[0029] 구체적으로, 상기 셸은 상부에 형성된 기체 배출구 및 하단에 형성된 액체 주입구를 통해 외부에 구비된 수조와 연결되어 형성된 닫힌 냉각 루프 시스템을 통해 상기 기체 배출구를 통해 기화된 냉각 매질을 외부로 배출하고 다시 냉각되어 액화된 매질은 수조에 저장하였다가 액체 주입구를 통해 셸 내부로 공급할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[0030] 한편, 본 발명의 반응기의 규모를 결정함에 있어서, 상기 촉매 튜브는 내부 튜브에 비해 1.5 내지 3배의 직경을 갖도록 고안될 수 있다. 상기 촉매 튜브의 직경이 내부 튜브의 직경의 1.5배 미만이면 촉매층의 온도제어에는 유리할 수 있으나, 상대적으로 촉매층의 부피가 작아 원하는 용량의 반응을 수행하기 위해서는 전체 반응기의 규모가 커지는 문제가 있으며, 3배 초과이면 촉매층의 부피가 지나치게 커서 반응열을 제거하기 어려워 반응효율이 떨어질 수 있다.

[0031] 이때, 내부 튜브의 직경은 30 내지 70 mm로 조절하는 것이 유리할 수 있다. 내부 튜브의 직경이 30 mm 미만인 경우 내부 튜브의 부피가 작아 원료 가스의 체류시간이 짧아지므로 촉매층과의 열교환이 충분히 이루어지지 못해 촉매층 상단의 온도가 지나치게 낮아지므로 촉매층 상단에서의 반응 효율이 낮아질 수 있다. 반면, 내부 튜브의 직경이 70 mm 초과인 경우 내부 튜브의 부피가 지나치게 커지면서 원료 가스의 체류 시간이 길어져 촉매층으로부터의 과도한 열전달로 촉매층 상단의 온도가 지나치게 높아지고 따라서 촉매층 상단의 온도 제어가 어려워질 수 있다. 그러나, 상기 구체적으로 제시한 내부 튜브의 직경 및 이에 따른 효과는 3중층 구조의 반응기에서의 효과를 예시한 것으로, 내부 튜브 중심에 원료 가스 주입 튜브를 추가로 구비한 4중층 구조의 반응기에 대해서는 그 규모의 절대적인 수치는 달라질 수 있다.

발명의 효과

[0033]

본 발명의 반응기는 합성 가스로부터 메탄올을 합성하는 발열 반응을 수행하는 반응기의 내부에 상기 반응기로부터 발생하는 열을 흡수할 수 있는 원료 가스를 공급하면서 예열할 수 있는 튜브를 구비하여 반응기의 온도를 제어하고 방사방향에서 온도 구배를 낮추어 균일한 반응을 수행할 수 있으므로 장치를 간소화하고 에너지 소모를 줄이고 메탄올 생산성을 향상시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0035]

도 1은 메탄올 10 kg/day 생산을 위한 반응기로 셀을 구비한 단일 튜브(내경 = 0.038 m(1.5 in), 길이 = 1.5 m)가 사용되는 미니-파일럿 규모의 실험적 시스템을 개략적으로 나타낸 도이다. 실험 조건으로 압력, SV, 및 온도(주입구 및 벽 모두)는 각각 5 MPa, 6771 mL/(g_{cat} · h), 및 210°C로 지정되었으며, 원료 조성은 H₂ : CO : CO₂ : N₂ = 58.4 : 6.0 : 9.1 : 26.5 몰%로 설정되었다.

도 2는 미니-파일럿 시스템의 5배 용량인 메탄올 50 kg/day 생산을 위한 (a) 기존의 다중 튜브형(multi-tubular) 고정층(fixed-bed) 반응기(튜브의 내경 및 길이(packaging depth)는 각각 0.038 m(1.5 in) 및 2.2 m이고, 셀의 내경은 0.1 m) 및 (b) 본 발명의 일 실시예에 따른 콤팩트 반응기(튜브의 내부(inner), 중앙(middle) 및 최외각(outermost) 반경은 각각 0.035, 0.077, 및 0.085 m이고, 중앙 튜브의 길이는 2.2 m)를 개략적으로 나타낸 도이다.

도 3은 (a) 전환율 및 (b) 반응기 길이에 따른 반응기 촉매층 온도에 대한 시뮬레이션 결과와 실험적 데이터를 비교하여 나타낸 도이다. 실험 조건으로 압력, SV, 및 온도(주입구 및 벽 모두)는 각각 5 MPa, 6771 mL/(g_{cat} · h), 및 210°C로 지정되었으며, 원료 조성은 H₂ : CO : CO₂ : N₂ = 58.4 : 6.0 : 9.1 : 26.5 몰%로 설정되었다.

도 4는 기존의 다중 튜브형 고정층 반응기에서 촉매 충전 축에 따른 튜브 내의 (a) CO 전환율 및 (b) 온도 프로파일을 나타낸 도이다. z (packaging depth) = 0.6 m에서 방사 분포에 대한 단면류를 나타내었다. (c)는 z = 0.3 (좌측), 0.6 (중앙) 및 0.9 (우측)에서의 방사 온도 구배를 나타낸 도이다.

도 5는 본 발명의 일 실시예에 따라 제안된 콤팩트 반응기에서 (a) CO 전환율 및 (b) 온도 프로파일을 나타낸 도이다. z (packaging depth) = 1.1 m에서 방사 분포에 대한 단면류를 나타내었다.

도 6은 콤팩트 반응기의 상이한 원료 온도 조건 하에서 및 기존의 반응기에서의 T_{inlet} = 150°C 조건에서 (a) CO 전환율, (b) CO₂ 전환율, (c) H₂ 전환율, (d) 생산성, (e) 주입구 온도, 및 (f) 최대 온도에 대한 공간 속도의 영향을 나타낸 도이다. SV_{ref}는 5000 mL/(g_{cat} · h)로 지정되었다. 도면 내의 표시 "Conventional" 및 "Comp"는 각각 기존의 반응기와 콤팩트 반응기를 나타내며, 숫자는 콤팩트 반응기에서 원료 온도를 나타낸다. 빨간 점선은 기준 조건 하에서 기존의 반응기의 전환율에 상응한다.

도 7은 T_{feed} = 30°C 및 SV = 5000 mL/(g_{cat} · h)의 조건 하에서 (a) 전환율 및 생산성, (b) CO 전환율 당 생산성, 및 최대 및 주입구 온도, (c) CO 전환율의 축 프로파일, (d) 온도의 축 프로파일, (e) z (packaging depth) = 1.8 m에서 온도의 방사 프로파일, 및 (f) 온도 대 전환율 프로파일에 대한 직경의 영향을 나타낸 도이다. 도면 내의 표시 "Conventional" 및 "Comp"는 각각 기존의 반응기와 콤팩트 반응기를 나타내며, 숫자는 D_{ref} = 0.035 m 일 때 D/D_{ref} 비율을 나타낸다.

도 8은 본 발명의 일 실시예에 따른 합성 가스로부터 메탄올 합성을 위한 (a) 3중층 반응기 및 (b) 4중층 반응기의 측면 및 단면 구조와 상기 반응기 구동시 원료 가스 및 냉각 매질의 이동 경로를 개략적으로 나타낸 도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0036]

이하, 하기 실시예에 의하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명하고자 한다. 단, 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것일 뿐 본 발명의 범위가 이들만으로 한정되는 것은 아니다.

[0038] 제조예 1: 촉매의 준비

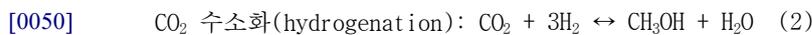
[0040] 상업적 촉매인 Cu/ZnO/Al₂O₃(Dalian Reak Science, RK-05)를 파일럿 규모의 메탄올 합성 실험에 사용하였다. 상기 메탄올 합성 촉매는 Cu/Zn/Al = 60/30/10의 몰비율을 가지며, 부피밀도(bulk density) 1.1 내지 1.3 kg/L의 원통형 펠렛(5 mm 직경 및 5 mm 높이)이다. 갑작스러운 온도 상승을 방지하기 위하여 반응기 튜브에 충전하기 전에 메탄올 합성 촉매(0.77 kg)를 1.60 kg의 α-알루미나 볼(5 mm 직경)과 물리적으로 혼합하였다. 상기 혼합된 촉매를 튜브형 반응기에 충전하였다. 메탄올 합성에 앞서, 충전된 촉매를 N₂로 균형잡힌 5% H₂ 흐름 하에서 250℃에서 5시간 동안 환원시켰다.

[0042] 실시예 1: 실험 장치(experimental setup)

[0044] 도 1에 본 발명에 따른 파일럿 규모의 메탄올 합성 시스템을 개략적으로 나타내었다. 상기 반응기는 기본적으로 수직형 셸과 튜브형 열교환기(tube heat exchanger)의 구조를 가지며, 수직형 튜브의 내부에 메탄올 합성 촉매가 충전되고 이들 수직형 튜브 주위에는 포화된 물이 존재한다. 발열 반응에서 발생하는 열은 포화된 물로 전달되어 스팀을 생성한다. 가열된 물과 스팀은 이후 열교환기를 통해 냉각되어 수관(water vessel)으로 이송된다. 닫힌 냉각 루프 시스템(closed cooling loop system) 내에서 셸측의 시스템 압력을 조절함으로써 반응 온도를 쉽게 조절할 수 있다. 생성물 분리 및 내부 재순환 시스템(internal recycling)을 구비한 루프 반응기에서 파일럿 규모의 메탄올 합성 실험을 수행하였다(도 1 참조). 모델 합성 가스(H₂ : CO : CO₂ : N₂ = 58.4 : 6.0 : 9.1 : 26.5 몰%)를 미리 혼합하여 반응기에 주입하였다. 유입 가스(inlet gas)를 예열하고 상업용 메탄올 합성 촉매가 충전된 고정층 반응기에서 전환하였다. 수득한 혼합 생성물(resulting product mixture, 미반응 가스, 메탄올 및 물)은 냉각시키고, 50 bar의 압력 하에 액체 생성물을 먼저 분리한 후, 상압 근처의 메탄올 저장 탱크로 이송하였다. 액체상은 메탄올 및 물을 포함하는 미정제 메탄올(crude methanol)로 회수하였다. 분리된 가스는 재순환 압축기(recycle compressor)에 의해 재순환되어 반응 원료 gas와 혼합한 후 반응기에 유입되었다. 미량의 불활성 기체(CH₄ 및 N₂ 등)의 축적을 방지하기 위하여 재순환 가스를 부분적으로 퍼지하였다.

[0046] 실시예 2: 반응속도론적 모델링(kinetic modeling)

[0048] 본 발명에 따른 메탄올 합성의 전체 반응 경로는 다음과 같다:



[0053] 반응 속도는 다음과 같이 계산될 수 있다:

[0054]
$$r_{CO} = \frac{k_A K_{CO} [f_{CO} f_{H_2}^{1.5} - f_{CH_3OH} / (K_{P,A} f_{H_2}^{0.5})]}{(1 + K_{CO} f_{CO})(1 + K_{H_2}^{0.5} f_{H_2} + K_{H_2O} f_{H_2O})}$$
 (4)

[0055]
$$r_{RWGS} = - \frac{k_B K_{CO_2} [f_{CO_2} f_{H_2} - f_{CO} f_{H_2O} / K_{P,B}]}{(1 + K_{CO_2} f_{CO_2})(1 + K_{H_2}^{0.5} f_{H_2} + K_{H_2O} f_{H_2O})}$$
 (5)

$$r_{CO_2} = \frac{k_C K_{CO_2} [f_{CO_2} f_{H_2}^{1.5} - f_{H_2O} f_{CH_3OH}] (K_P f_{H_2}^{1.5})}{(1 + K_{CO_2} f_{CO_2}) (1 + K_{H_2}^{0.5} f_{H_2} + K_{H_2O} f_{H_2O})} \quad (6)$$

여기서, f 는, 문헌상의 휘산도 계수(fugacity coefficient, Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics, 7th ed., McGraw-Hill, New York, 2005)에 대해 일반화된 상관관계(generalized correlations)를 이용하여 계산되는, 휘산도(fugacity)를 나타내며, K_p 는 반응 평형 상수를 나타낸다.

표 1

Parameters	Units	Values	Remarks
k_A	mol/(kg _{cat} •s•MPa ^{1.5})	$5.95 \times 10^9 \exp\left(\frac{-113,711}{RT}\right)$	[15]
k_B	mol/(kg _{cat} •s•MPa)	$1.16 \times 10^{11} \exp\left(\frac{-126,573}{RT}\right)$	
k_C	mol/(kg _{cat} •s•MPa ^{1.5})	$2.24 \times 10^6 \exp\left(\frac{-68,252}{RT}\right)$	
K_{H_2O}	MPa ⁻¹	$3.80 \times 10^{-10} \exp\left(\frac{80,876}{RT}\right)$	
K_{CO}	MPa ⁻¹	$8.00 \times 10^{-6} \exp\left(\frac{58,015}{RT}\right)$	[17]
K_{CO_2}	MPa ⁻¹	$1.02 \times 10^{-6} \exp\left(\frac{67,439}{RT}\right)$	[18]
K_{H_2}	MPa ⁻¹	$2.71 \times 10^2 \exp\left(\frac{-6,291}{RT}\right)$	

[15]: Fuel Process. Technol. 125 (2014) 139–147,

[17]: Chem. Eng. Sci. 43 (1988) 3185–3195,

[18]: Chem. Eng. Sci. 49 (1994) 209–221.

상기 표 1에 나타난 바와 같이, 반응 평형 상수를 제외하고는, 공정 시뮬레이터(UniSim Design Suite, Honeywell Inc.)에서 다음과 같이 데이터 최적화에 의해 얻어진, 보고된 반응속도론적 변수(kinetic parameters)를 수정 없이 사용하였다:

$$\log K_{P,A} = \frac{4817}{T} - 9.83 \quad (7)$$

$$\log K_{P,B} = -\frac{2090}{T} - 2.018 \quad (8)$$

$$\log K_{P,C} = \log K_{P,A} + \log K_{P,B} \quad (9)$$

이때, T 는 켈빈(Kelvin), $K_{P,A}$ 및 $K_{P,C}$ 는 모두 MPa⁻² 단위이며, $K_{P,B}$ 는 무차원(dimensionless)이다. 반응 속도 방정식의 유효성(validity)은 미니-파일럿 반응 시스템에서의 실험적 데이터를 사용하여 입증하였다(도 1).

[0066] 실시예 3: CFD 모델링

[0068] COMSOL Multiphysics 5.3(COMSOL, Inc.)을 사용하여 반응기의 CFD 모델링을 수행하고, 2가지 반응기의 구성을 도 2에 나타내었다. 2가지 반응기 모두 생성물에 대해 50 kg/day의 용량을 갖는다(도 1의 미니-과일렛에 비해 5 배 더 큼). 동력학 모델의 입증을 위한 실험적 연구에는 단일 튜브 반응기를 사용한 반면(실시예 1 참조), 산업적 적용에 있어서 스케일업을 위해 가장 널리 사용되는 형태이므로 시뮬레이션 연구에는 다중 튜브 반응기를 고려하였다. 그러나, 기존의 반응기에서 냉각 셀의 제한된 용량이 열적 불안정성을 야기할 수 있으므로, 콤팩트 반응기의 다른 배치(configuration)를 도입하였으며, 그 성능을 2가지 반응기 형태에서 동일하게 유지되는 촉매 베드 부피를 갖는 기존의 반응기와 비교하였다. 기존의 반응기(도 2a)는 다중 튜브 셀 및 튜브 반응기이며, 튜브의 총 수는 3개로 맞추었다. 반응은 촉매가 충전된 튜브 측에서 수행되었으며 셀 측의 냉각수는 반응 온도를 조절하였다. 콤팩트 반응기(도 2b)는 3개 튜브로 구성된 베이요넷-타입 반응기의 변형이다. 최외각 튜브에서, 냉각수가 반응 온도를 조절하기 위하여 흐르는 한편, 촉매는 내측 튜브에 충전되었다. 원료 가스는 촉매 베드로부터 발생하는 열을 흡수하기 위해 내부 튜브의 바닥에 주입된 후 상방으로 흐르며, 촉매 베드에 들어가 하방으로 흐른다. 이때 원료 가스는 3중층 반응기의 경우 반응기의 하부로부터 직접 내부튜브로 주입되거나, 4중층 반응기의 경우 반응기 상부에 위치한 원료 주입부를 통해 주입된 원료 가스는, 원료 주입부에 연결된, 내부 튜브의 중심에 추가로 구비된 원료 가스 주입 튜브를 통해 간접적으로 내부 튜브의 하단으로 전달된다(도 8a 및 8b 참조). 촉매 베드의 온도는 내부 튜브에서 냉각 원료 가스의 예열 및 최외각 튜브에 흐르는 냉각 매질(coolant media, 본 발명에서는 냉각수)에 의한 냉각에 의해 동시에 조절되었다.

[0069] 반응물 흐름 채널(reactant flow channel)의 질량, 에너지, 및 모멘텀 균형을 각각 고려하기 위하여 COMSOL Multiphysics로부터의 다음의 빌트인 모듈을 사용하였다: "농축된 종의 이송(Transport of Concentrated Species)", "유체 내 열전달(Heat Transfer in Fluids)", 및 "유리 및 다공성 매질 흐름(Free and Porous Media Flow)". 스테인리스 스틸(SUS 316L)로 만들어진 반응기 본체를 열 전도의 존재를 가정한, 즉, 방사(radiation)에 의한 열전달을 배제한, "고체에서 열전달(Heat Transfer in Solids)" 모듈을 사용하여 분석하였다. 각 모듈에 대한 자세한 고정 방정식을 표 2에, 심볼은 표 3에 나타내었다.

표 2

Name	Balance equations	Remarks
Transport of concentrated species	$\nabla \cdot \mathbf{j}_i + \nabla \cdot (\rho \omega_i \mathbf{u}) = R_i$ where $\mathbf{j}_i = - \left(\rho D_i^m \nabla \omega_i + \rho \omega_i D_i^m \frac{\nabla M_n}{M_n} + D_i^T \frac{\nabla T}{T} \right)$ $D_i^m = (1 - \omega_i) \left(\sum_{k \neq 1} \frac{x_k}{D_{ik}} \right)^{-1}, M_n = \left(\sum_i \frac{\omega_i}{M_i} \right)^{-1}$ (mixture-averaged diffusion model) $D_{i,k} = \frac{0.00143 T^{1.75} (M_i^{-1} + M_k^{-1})^{1/2}}{P (v_i^{1/3} + v_k^{1/3})^2}$ $R_i = \sum (\text{stoichiometry} \cdot r_j) \cdot MW_i$ (r_j : j -th reaction with $j = \text{CO}, \text{CO}_2, \text{RWGS}$)	Mass balance for the catalytic bed
Heat transfer in fluids	$\rho C_p \cdot \nabla T = \nabla \cdot (\kappa \nabla T) + Q$ where $Q = \sum H_j \cdot r_j \text{ (heat of reaction } j)$	Energy balance for the catalytic bed
Heat transfer in solids	$0 = \nabla \cdot (\kappa \nabla T) + Q$ (with heat transfer by radiation negligible)	Energy balance for the reactor body
Free and porous media flow	$\frac{\rho}{\varepsilon_p} \left(\mathbf{u} \cdot \nabla \right) \frac{\mathbf{u}}{\varepsilon_p} = \mathbf{F} - \left(\frac{\mu}{\kappa_{br}} + Q_{br} \right) \mathbf{u}$ $+ \nabla \cdot \left[-P \mathbf{I} + \frac{\mu}{\varepsilon_p} (\nabla \mathbf{u} + \nabla \mathbf{u}^T) - \frac{2\mu}{3\varepsilon_p} (\nabla \cdot \mathbf{u}) \mathbf{I} \right]$ $\nabla \cdot (\rho \mathbf{u}) = Q_{br}$ (Brinkman equation is for porous media region, while "Laminar flow" equation is used for free media region)	Momentum balance for the catalytic bed
<u>Boundary conditions</u>		<u>Remarks</u>
<u>Inlet of catalytic bed</u>	$\mathbf{u} = -U_0 \mathbf{n}$	<u>For momentum</u>
	$P = 50 \text{ bar}$	<u>Constant pressure</u>
<u>Outlet of catalytic bed</u>	$\mathbf{n}^T \cdot \left[-p \mathbf{I} + \mu (\nabla \mathbf{u} + (\nabla \mathbf{u})^T) - \frac{2}{3} \mu (\nabla \cdot \mathbf{u}) \mathbf{I} \right] \mathbf{n} = -\hat{p}_0$ $\hat{p}_0 \leq p_0, \mathbf{u} \cdot \mathbf{t} = 0$ $-\mathbf{n} \cdot \rho D_i^m \nabla w_i = 0$ $-\mathbf{n} \cdot (\kappa \nabla T) = 0$	<u>For momentum</u> <u>For mass</u> <u>For heat transfer</u>
<u>Solid boundary condition</u>	$-\mathbf{n} \cdot (\kappa \nabla T) = 0$	<u>For heat transfer</u>

[0070]

표 3

A	heat transfer area, m^2	
C_p	heat capacity, $J/(kg \cdot K)$	
D	diameter, m	
D_i^m	mixture-averaged diffusion coefficient of species i , m^2/s	
D_i^T	thermal diffusion coefficient of species i , $kg/(m \cdot s)$	
D_{ik}	multicomponent Maxwell-Stefan diffusivities of species i and k , m^2/s	
F	volume force, N/m^3	
I	identity matrix	
J_i	mass flux of species i , $kg/(m^2 \cdot s)$	Greek letters
M_n	mean molar mass, kg/mol	ϵ_p
Q	heat source term, W/m^3	κ
Q_{br}	mass source term, $kg/(m^3 \cdot s)$	κ_{br}
r	radius, m	μ
R_i	reaction rate of species i , $mol/(m^3 \cdot s)$	ρ
SV	space velocity, $mL/(g_{cat} \cdot h)$	ω_i
u	velocity vector, m/s	
x_i	mole fraction of species i , dimensionless	
z	packing depth, m	

[0071]

[0072]

CO 전환율 및 온도의 프로파일을 계산하기 위하여, 갤러킨법(Galerkin's method)을 적용하였으며(The mathematical theory of finite element methods, 2nd ed., Springer-Verlag, New York, 2002), 유리 사면체 그리드(free tetrahedral grids)를 정의하였다. 공유 메모리(shared-memory) 및 분산 메모리(distributed-memory) 다중처리장치(multiprocessor) 상에 병렬 계산 방법(parallel computing methods)을 적용하는 병렬 직접 희박 해결자 인터페이스(parallel direct sparse solver interface; PARDISO)를 이용하여(Future Gener. Comp. Sy. 20 (2004) 475-487) 균형 방정식을 도출하고 계산 속도를 향상시키기 위해 사용하였다.

[0073]

포화된 물의 잠열이 냉각에 사용되므로, 냉각수 셀은 균형에 대한 고려 없이 등온 조건(isothermal condition)인 것으로 가정된 반면, 촉매 베드의 냉각에 기여하는 합성가스 원료에 대한 모멘텀 및 에너지 균형 방정식은 콤팩트 반응기의 내부 튜브 내에서 해결되었음에 주목할 필요가 있다. 또한, 냉각수 셀에서 발생할 수 있는 끓음 현상은 단순화를 위하여 무시할 정도인 것으로 가정되었다.

[0075]

도 3은 $M=100 \times [\sum_i^N |(y_{i,sim} - y_{i,exp})/y_{i,exp}|]/N$ (N : 실험적 데이터의 수)로 정의되는 절대 상대 잔차 평균(mean of absolute relative residuals; MARR), 및 $100 \times \sqrt{ [\sum_i^N (y_{i,sim} - M)^2] / (N-1) }$ 로 정의되는 개별 오차의 상대 표준 편차(relative standard deviation of individual errors; RSDE)와 같은 통계를 따르는 실험적 데이터와 시뮬레이션된 결과 간의 전환율 및 온도 프로파일을 비교하여 나타낸다. 반응기 모델에서 다른 디자인 변수는 촉매 베드와 냉각수 셀 사이의 전체 열전달 계수(overall heat transfer coefficient)였으며, 이 값은 균형잡힌 방식에서 전환율과 온도 프로파일의 오차를 최소화함으로써 $70 W/(m^2 \cdot K)$ 로 결정되었다. 이는, 도 3에 나타난 바와 같이, CO 전환율과 CO_2/H_2 전환율 사이에 균형(trade-off)이 존재함을 나타내는 것으로, 달리 말하

면, CO 전환율의 오차가 증가함으로써 CO₂ 및 H₂ 전환율에 대한 오차가 감소할 수 있음을 의미한다. CO 전환율의 정도가 다른 변수에 비해 높으므로, CO 전환율이 보다 주목받고 있다. 따라서, CO 전환율의 상대 오차는 다른 변수에 비해 훨씬 더 낮게 결정되었다. 또한, 상대 오차가 목적 요소(objective elements)에 따라 상이함에도 불구하고, 실험적 데이터로부터 시뮬레이션된 값들의 절대 편차로 정의되는 절대 오차(%P, percent point)는 유사하였다: 예컨대, CO, CO₂ 및 H₂ 전환율의 절대 오차는 각각 4.2, 5.4, 및 4.9 %P임. 이는 시뮬레이션된 결과가 측정된 데이터와 일치함을 나타내며, 개발된 모델의 유효성을 입증하는 것이다.

[0076] 도 4는 기존의 다중 튜브형 고정층 반응기의 튜브 내에서 CO 전환율 및 온도 프로파일을 나타낸다. 시뮬레이션 조건은 메탄올의 생산율(production rate)이 50 kg/day이 되도록 결정되었다: 압력 및 GHSV가 각각 5 MPa 및 5000 mL/(gcat · h)로 지정되었으며, 주입구 및 벽 온도는 각각 150°C 및 240°C로 설정되었다. 원료 조성은 H₂ : CO : CO₂ : N₂ = 66.7 : 19.6 : 9.1 : 4.6 몰%로 설정되었다. 본 발명에 있어서 지정된 물리적 성질은 공정 시뮬레이터로부터 제공되었으며, 하기 표 4에 나타난 바와 같다.

표 4

Symbol	Unit	Value
μ	Pa · s	1.613×10^{-2}
ϵ_p	-	1.397
K_{br}	m^2	1.000×10^{-12}
κ	W/(m · K)	0.1205
C_p	J/(kg · K)	2.525

[0079] 전환율은 반응기를 따라 증가하였고 반응기 출구에서 43.2%(평균, 최대 전환율은 51.3%)에 이르렀다. $z = 0.6$ m에서의 단면에 나타난 바와 같이, 중심에서의 높은 선속도로 인해 중심에서의 전환율은 벽에 가까운 곳에 비해 더 낮았다.

[0080] 반응기 축의 중심을 따르는 온도 프로파일은 반응기 주입구로부터 증가하였고, 최대값(305.5°C)에 이른 후, 출구에서 288.1°C까지 감소하였다. 자세한 CFD 결과는 반응기 축을 따르는 다른 위치에서 방사방향(radial direction) 내에서 상이한 온도 구배 패턴을 나타내었다. 튜브의 유입구 근처에서, 벽에 가까운 원료 가스는 셸 내의 매질과의 열전달에 의해 가열되었으나, 열은 튜브의 중심까지 충분히 전달되지 못하여 중심에서 더 낮은 온도를 나타내었다(도 4c 내의 좌측 도표에 나타난 바와 같이 convex down 포물선을 나타냄). z (packing depth) = 0.6 m에서, 방사방향에서 중심으로부터 벽으로의 전환율 증가로 인해, 가스 유속의 감소에도 불구하고 반응 속도 역시 증가하여(상기 속도는 전환율과 유속의 곱으로 결정됨), 중심으로부터의 온도 증가를 유도하였다. 이후, 온도는 셸과의 열전달에 의해 감소하였다(도 4c 내의 중앙 도표에 나타난 바와 같이 이중노드 곡선(binodal curve)을 나타냄). 반응기 축의 후반부에서, 발생하는 열은 튜브 내에 축적되었고 중심에서의 온도는 최대치에 달하는 반면, 벽 근처에서의 온도는 벽 온도와 가까워졌다(도 4c 내의 우측 도표에 나타난 바와 같이 convex up 포물선을 나타냄).

[0081] 전술한 바와 같이, 기존의 튜브형 반응기는 제한된 전열용량(heat transfer capacity)으로 인해 튜브 중심 주위에서 열이 제거되는 문제를 나타내었다. 전열용량을 증가시키기 위하여, 내부 튜브(inner tube) 내의 냉각 원료 가스는 물론 셸 내의 냉각 매질에 의해 냉각을 수행하는, 베이요넷 반응기(bayonet reactor)의 변형인 콤팩트 반응기(compact reactor)가 제안되었다(도 2b). 도 5에 나타난 바와 같이, 30°C의 원료 가스 온도를 제외하고 기존의 반응기와 동일한 시뮬레이션 조건 하에서 축매 패킹 튜브(중앙 튜브, middle tube)에서의 CFD 결과를 나타낸다(cf. 주입구 온도는 축매 패킹 튜브의 주입구에서의 온도를 나타내는 한편, 원료 가스 온도는 내부 튜브의 주입구에서의 온도를 나타냄).

[0082] 전환율과 관련하여, 평균 값은 축매 베드의 축을 따라 증가하였다(출구에서의 평균 전환율은 48.4%이며, 극부 전환율의 최대값은 49.8%임). 방사 구배(radial gradient)는 최외각 및 내부 튜브 사이의 온도 차이로 인해 $r = r_{i,middle}$ 에서의 전환율이 최외각 튜브(outermost tube, $r_{o,middle}$) 근처에 비해 더 낮게 나타났다. 이러한 특징은

전체 촉매 베드에 걸쳐 유지되었다. 기존의 튜브에서는 선속도 분포에 의해 영향을 받는 반면, 콤팩트 반응기 내에서 방사 구배가 방사방향에서 선속도의 차이 보다 내부 및 최외각 튜브의 온도에 의해 보다 주도적으로 영향을 받는다는 점에 주목할 필요가 있다.

[0083] 원료 가스의 온도는 촉매 베드로부터의 열전달로 인해 30℃로부터 약 130℃까지(기존의 반응기에서 주입구 온도에 근접) 증가하였다. 베드의 초반부에서, 방사 온도 구배의 패턴은 전환율 구배에서의 패턴과 유사한 반면, 베드의 중앙($z = 1.1$ m)에서, 축적된 열은 최외각 튜브 내의 냉각수 및 내부 튜브 내의 원료 가스 모두에 의해 제거되어, $r_{i,middle}$ 및 $r_{o,middle}$ 사이의 최대 온도를 유도하였다. 냉각 원료 가스의 도입과 더불어, 기존의 반응기에 비해 콤팩트 반응기의 보다 높은 전열용량은 콤팩트 반응기의 보다 넓은 전열면적(heat transfer area)에 기인한다(13.1 m^2 vs. 7.72 m^2). 그 결과, 최대 온도는, 기존 반응기에서 305.5℃에 비해, 284℃로 감소하였다. 종합적으로, 상기 반응은 속도론적 체계(kinetic regime) 보다는 오히려 열역학적 체계(thermodynamic regime)에 있으므로, 콤팩트 반응기의 보다 낮은 최대 온도는, 동일한 공간 속도에 대해 기존의 반응기에 비해, 보다 높은 전환율 및 보다 큰 메탄을 생산율을 나타내었다.

[0084] 본 발명에 따른 반응기의 전열용량이 기존의 반응기에 비해 더 크므로, 전환율에 대한 증가된 열 생성의 효과 및 온도 프로파일을 평가하기 위하여 공간 속도를 증가시켰다. 도 6a에 나타난 바와 같이, 콤팩트 반응기의 CO 전환율은 SV 증가에 따라 기존의 반응기(conventional로 표지된 회색 막대)에서 보다 더 유의하게 감소하였다(Comp-30으로 표지된 스카이블루 막대). 한편, 콤팩트 반응기의 CO₂ 전환율은 SV 증가에 따라 증가한 반면, 기존의 반응기는 CO₂ 전환율에서 유의미한 변화를 나타내지 않았다(도 6b). CO₂의 양이 CO 보다 더 적으므로, H₂ 전환율에 대한 SV의 효과는 CO 전환율에 대한 효과와 유사하였다(도 6c). 이러한 특성은 콤팩트 반응기에서 원료 가스의 증가된 유속(유량)에 기인할 수 있으며, 이는 촉매 베드에서 생성되는 열의 보다 많은 흡수를 유도하여 열역학적 거동의 결과로서 주입구 온도를 감소시킬 수 있다(도 6e). 기존의 반응기의 경우, 주입구 온도는 모든 SV에 대해 고정되었으며, 최대 온도는 거의 동일하였다(최대 온도의 위치는 SV가 증가함에 따라 주입구로부터 배출구로 이동함). 결과로서, 기존의 반응기의 메탄을 생산성은 유속(유량)의 증가율이 전환율에서의 감소율에 비해 더 높으므로 증가하였다. 반대로, 콤팩트 반응기에서 메탄을 생산은 SV 증가에 따라 다소 감소하였다.

[0085] 콤팩트 반응기에서 메탄을 생산성을 증가시키기 위하여, 주입구 온도를 60℃까지 증가시키고(Comp-60로 표지된 오렌지색 막대), 전환율이, $SV/SV_{ref} = 1.0$ 에 대한 전환율이 최대 온도가 너무 많아 계산되지 않는 것을 제외하고, $T_{feed} = 30^\circ\text{C}$ 인 경우에 비해 증가하는 것을 관찰하였다. 나아가, 원료 온도의 증가는 메탄을 선택성을 증가시켰다. 최대값이 가장 높은 SV 및 원료 온도에서 얻어졌음에도 불구하고, 이러한 조건 하에서 너무 낮은 전환율은 분리 비용을 현저히 상승시켰다. 따라서, 적정 조건은 $SV/SV_{ref} = 2.0$ 및 $T_{feed} = 90^\circ\text{C}$ 였으며, 이는 기존의 반응기의 참조 조건 하에서와 유사한 CO 및 H₂ 전환율을 제공하는 한편(cf. 도 6a 및 6c에서 빨간색 점선), 생산성은 $SV/SV_{ref} = 3.0$ 및 $T_{feed} = 120^\circ\text{C}$ 인 경우와 유사하다.

[0086] 생산성을 증가시키기 위하여, SV의 증가와 더불어, 촉매 베드의 직경을 증가시키는 것을 고려할 수 있다. 도 7은 콤팩트 반응기의 성능에 대한 직경의 효과를 나타낸다. 이로부터 CO 및 H₂ 전환율이 5000 mL/(g_{cat} · h)에서 고정된 SV 값을 가질때 직경 증가에 따라 감소하는 반면, CO₂ 전환율은 다소 증가함을 확인하였다(도 7a). 이러한 특성은 일정한 SV에 대해 직경이 증가함에 따라 유속이 증가할 때 주입구 온도의 감소에 기인한다(도 7b). 그러나, 감소된 전환율에도 불구하고, 원료 가스에서의 증가로 인해 생산성은 증가하였다. 보다 나은 반응기 효율성 평가를 위하여, CO 전환율 당 생산성을 계산하여 도 7b에 나타내었으며, 이는 튜브 직경의 증가가 효율성을 향상시킴을 명확히 나타내었다.

[0087] 도 7c 및 7d는 상이한 직경을 갖는 기존의 반응기 및 콤팩트 반응기에 대한 CO 전환율 및 온도의 축방향 프로파일을 나타낸다. 기존의 반응기의 경우, 촉매 베드의 초반부가 연료 가스를 예열하는 역할을 하므로, 반응이 약 $z = 0.5$ m에서 시작되었다. 반면, 콤팩트 반응기의 주입구 온도는 기존의 반응기의 그것에 비해 더 낮음에도 불구하고, 반응은 약 $z = 0.2$ m에서 시작되었는데, 이는 최외각 튜브의 벽 근처 온도가 벽 온도(240℃)에 가깝게 유지되었기 때문이다(도 7e). 콤팩트 반응기의 높은 전열용량으로 인해, 축방향 및 방사방향 모두에서의 최대 온도는 기존의 반응기의 그것보다 낮게 유지되었다. 종합적으로, 유사한 CO 전환율을 가정할 때, 촉매 베드의 직경은 기준 케이스(reference case)에 대해 40%까지 증가될 수 있고 생산성은 기준 케이스에 비해 약 1.7배(기

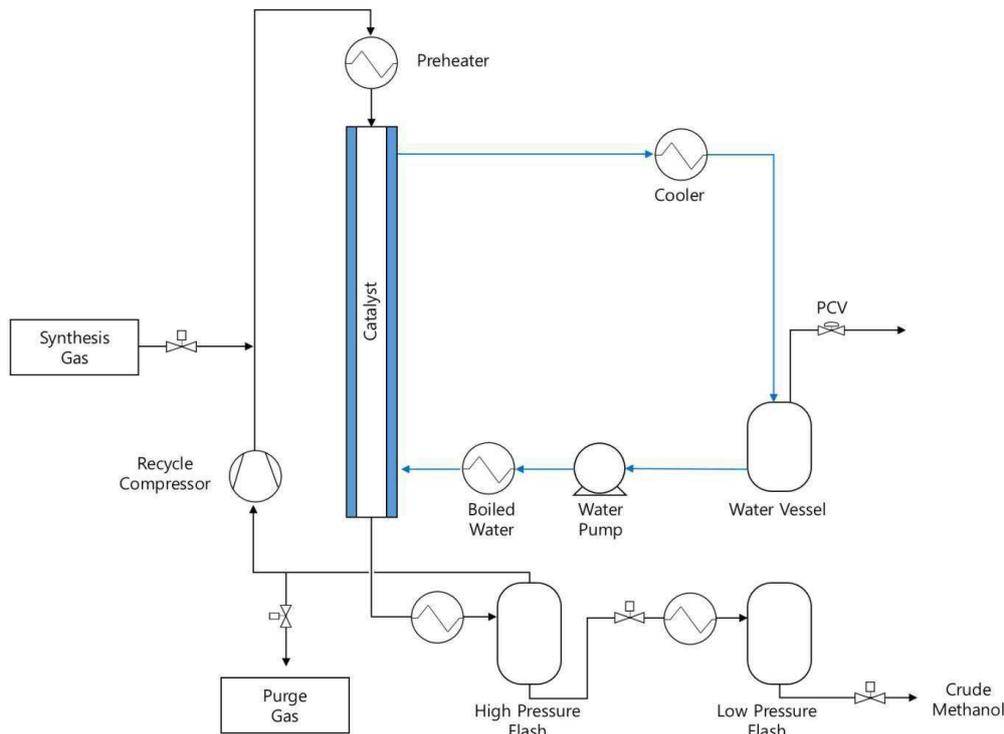
존의 반응기에 대해 2배) 증가하였다.

[0088]

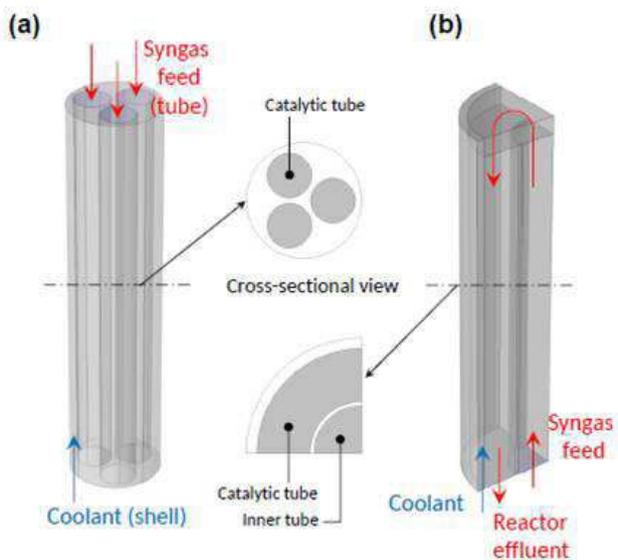
기준 직경을 갖는 기존의 반응기 및 콤팩트 반응기에 있어서, 반응은 촉매 베드의 중앙에서 평형에 도달하였으며, 이후로는 열역학적으로 조절되었다(도 7f). 이는 전환율이 평형에 의해 제한되었으며, 베드가 완전히 이용되지 않았음을 나타내는 것이다. 직경이 20%만큼 증가했을 때, 반응은 베드의 출구 근처에서 평형에 이르렀으며, 추가적인 증가는 전체 베드에 걸쳐 반응속도론적 체계에서 반응을 유지하였다. 이러한 특성 또한 콤팩트 반응기가 기존의 반응기에 비해 보다 유리함을 알 수 있다.

도면

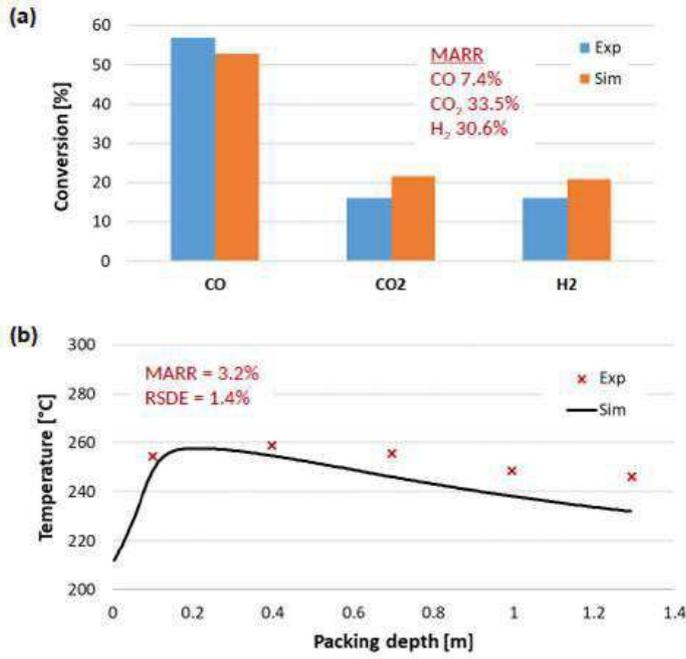
도면1



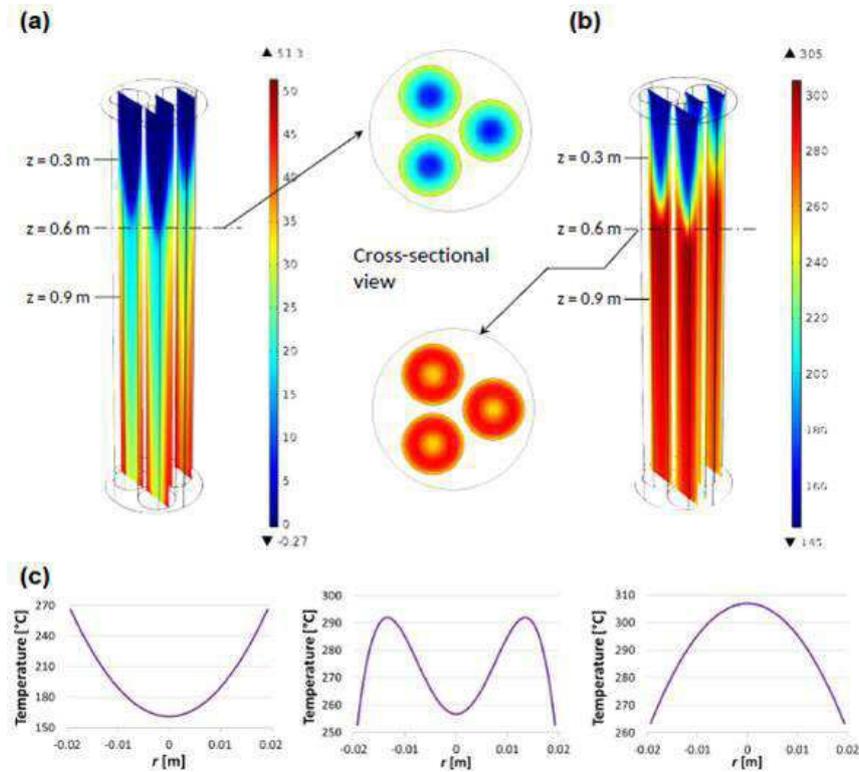
도면2



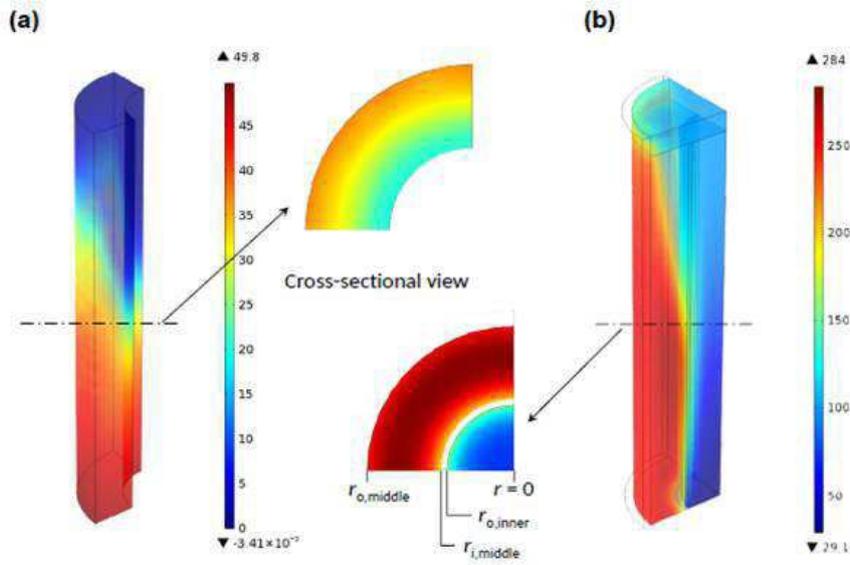
도면3



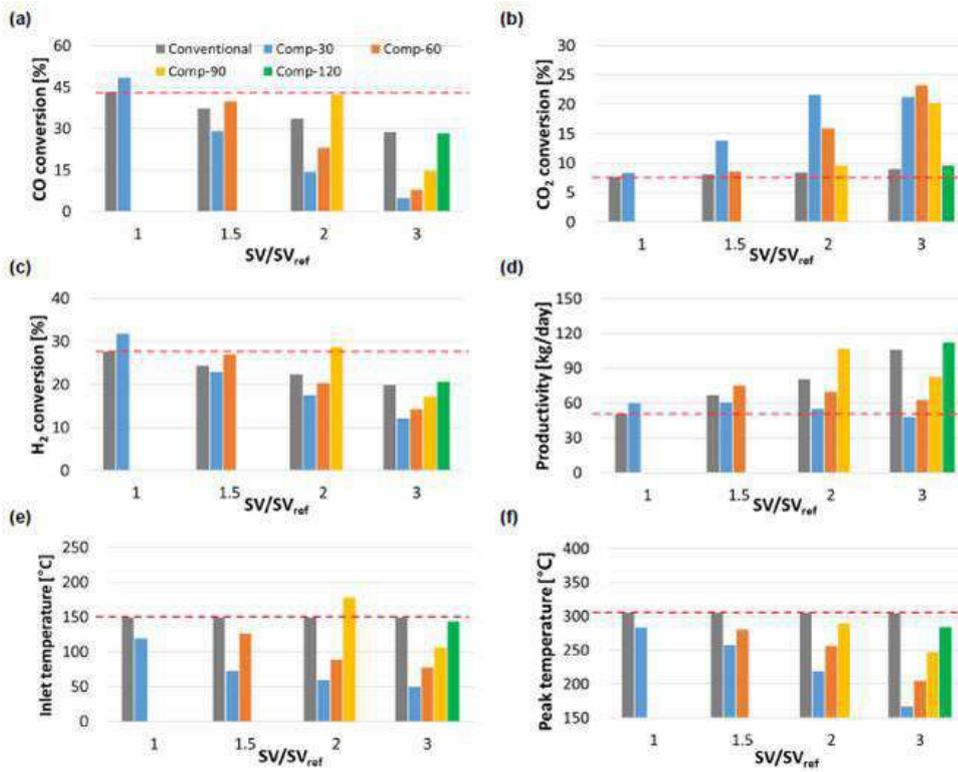
도면4



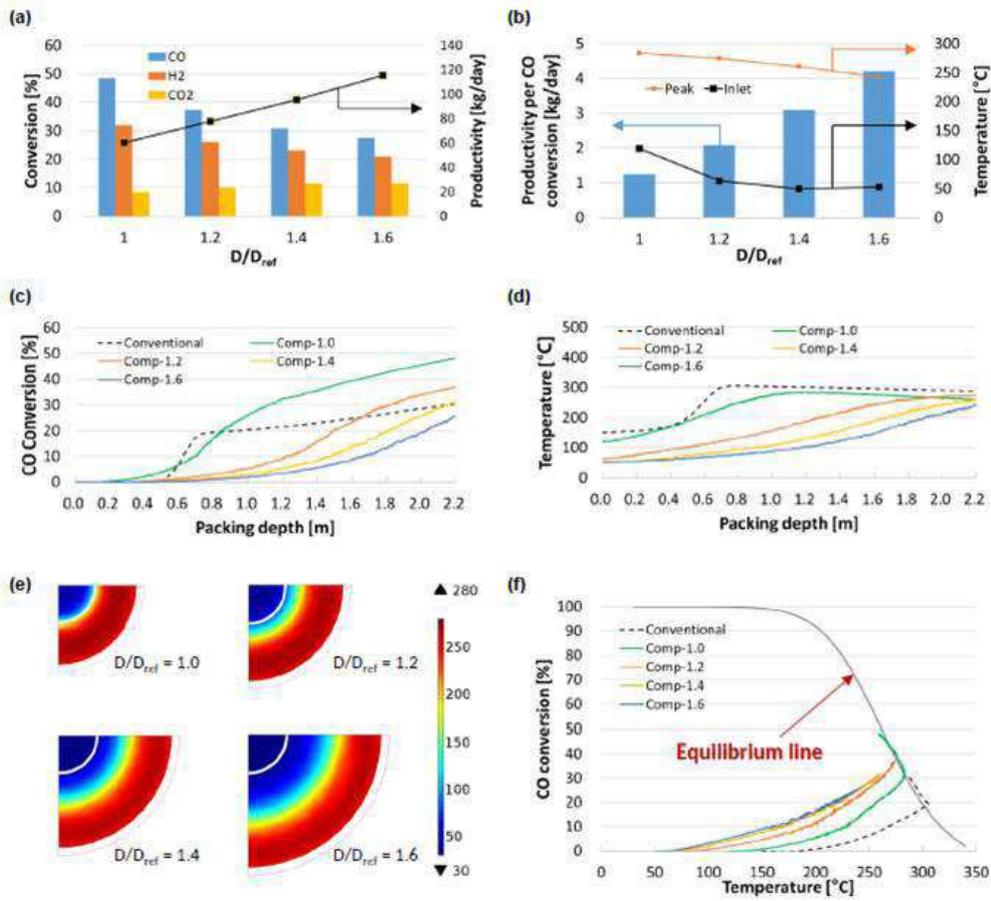
도면5



도면6



도면7



도면8

