

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)(11) 공개번호 10-2023-0057630
(43) 공개일자 2023년05월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C07C 29/76 (2006.01) B01J 29/78 (2006.01)
C07C 15/04 (2006.01) C07C 15/06 (2006.01)
C07C 15/08 (2006.01) C07C 31/04 (2006.01)
C07C 7/148 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C07C 29/76 (2013.01)
B01J 29/78 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2021-0141598

(22) 출원일자 2021년10월22일

심사청구일자 없음

(71) 출원인

서강대학교산학협력단

서울특별시 마포구 백범로 35 (신수동, 서강대학교)

서울대학교산학협력단

서울특별시 관악구 관악로 1 (신림동)

(72) 발명자

이진원

서울특별시 송파구 양재대로 1218, 201동 1601호
(방이동, 올림픽선수기자촌아파트)

정원호

서울특별시 강북구 삼양로 658, 102동 504호(우이동, 성원아파트)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

위정호

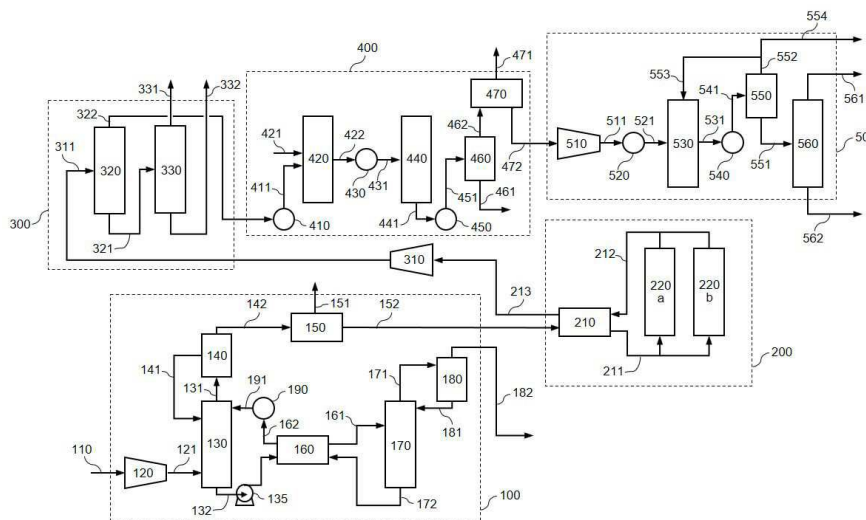
전체 청구항 수 : 총 19 항

(54) 발명의 명칭 세일 가스로부터 BTX 및 메탄올을 생산하는 통합 공정

(57) 요약

본 발명은 세일 가스로부터 벤젠, 톨루엔 및/또는 자일렌과 메탄올을 생산하는 통합 공정에 관한 것이다. 본 발명의 구현예에 따른 방향족 화합물 및 메탄올의 통합 생산 공정은, 극저온 증류를 통해 세일 가스로부터 메탄올을 분리할 필요 없이, 고 부가가치의 방향족 화합물과 메탄올을 효율적으로 연속 생산할 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C07C 15/04 (2013.01)
C07C 15/06 (2013.01)
C07C 15/08 (2013.01)
C07C 31/04 (2013.01)
C07C 7/148 (2013.01)
C07C 2529/48 (2013.01)

(72) 발명자

김도희

서울시 서초구 효령로 84, 106동 604호(방배동, 대우효령아파트)

하경수

서울특별시 송파구 오금로32길 5, 207동605호(송파동, 가락삼익맨션)

김우재

서울특별시 강남구 도곡로 320, 105동 602호(도곡동, 래미안도곡카운티)

이슬아

서울특별시 마포구 독막로32길 46(신수동)

김현아

서울특별시 서대문구 증가로28안길 9, 301호(북가좌동, 미소지움빌)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711129486
과제번호	2015M3D3A1A01064929
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	기후변화대응기술개발
연구과제명	C1 가스 전환 기술 공통시험 연구
기 여 율	1/1
과제수행기관명	서강대학교
연구기간	2021.01.01 ~ 2021.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

(1) 적어도 메탄을 포함하는 C_{1-3} 알칸 혼합물을 포함하는 탄화수소 공급물을 촉매의 존재하에 공방향족화(coaromatization)시켜 벤젠, 톨루엔 및 자일렌 중 적어도 하나의 방향족 화합물과 메탄을 포함하는 방향족-메탄 혼합물을 제조하는 단계; (2) 방향족-메탄 혼합물로부터 방향족 화합물과 메탄-함유 혼합물을 각각 분리하는 단계; 및 (3) 메탄-함유 혼합물 중의 메탄으로부터 메탄올을 제조하는 단계를 포함하는, 방향족 화합물 및 메탄올의 통합 생산 공정.

청구항 2

제1항에 있어서, 적어도 메탄을 포함하는 C_{1-3} 알칸 혼합물을 포함하는 탄화수소 공급물이 세일 가스인, 방향족 화합물 및 메탄올의 통합 생산 공정.

청구항 3

제1항에 있어서, 탄화수소 공급물 중의 메탄의 함량이 56~98 몰%인, 방향족 화합물 및 메탄올의 통합 생산 공정.

청구항 4

제1항에 있어서, 단계 (1) 전에 탄화수소 공급물로부터 산성 가스를 제거하는 단계를 더 포함하는 방향족 화합물 및 메탄올의 통합 생산 공정.

청구항 5

제1항에 있어서, 단계 (1)의 촉매가 Ga, Zn 및 Mo로부터 선택되는 금속 성분을 10 중량%의 함량으로 포함하는, 방향족 화합물 및 메탄올의 통합 생산 공정.

청구항 6

제5항에 있어서, 단계 (1)의 촉매가 Mo를 포함하는, 방향족 화합물 및 메탄올의 통합 생산 공정.

청구항 7

제1항에 있어서, 단계 (1)의 촉매가 HZSM-5, ZSM-5, ZSM-11, ZSM-12, ZSM-23 및 MCM-22로부터 선택되는 지지체를 포함하는, 방향족 화합물 및 메탄올의 통합 생산 공정.

청구항 8

제7항에 있어서, 단계 (1)의 촉매가 HZSM-5 지지체를 포함하는, 방향족 화합물 및 메탄올의 통합 생산 공정.

청구항 9

제1항에 있어서, 단계 (1)의 촉매가 HZSM-5 지지체에 Mo이 10 중량%의 함량으로 함침된 촉매인, 방향족 화합물 및 메탄올의 통합 생산 공정.

청구항 10

제1항에 있어서, 단계 (1)에서 C_{1-3} 알칸의 공방향족화 반응이 병렬로 배치된 적어도 2개의 반응기를 구비한 멀티-베드 반응기에서 수행되는, 방향족 화합물 및 메탄올의 통합 생산 공정.

청구항 11

제9항에 있어서, 단계 (1)에서 C_{1-3} 알칸의 공방향족화 반응이 병렬로 배치된 2개의 반응기를 구비한 멀티-베드

반응기에서 수행되는, 방향족 화합물 및 메탄올의 통합 생산 공정.

청구항 12

제10항에 있어서, 각각의 반응기가 촉매가 구비된 고정 베드를 포함하는, 방향족 화합물 및 메탄올의 통합 생산 공정.

청구항 13

제1항에 있어서, 단계 (1)에서 C_{1-3} 알칸의 공방향족화 반응이 650~750℃의 온도 및 1~15 bar의 압력에서 수행되고, 촉매의 재생 전까지 반응기가 3~6시간 동안 운전되며, 촉매의 재생이 500~550℃의 온도 및 1 bar의 압력에서 3~6시간 동안 수행되는, 방향족 화합물 및 메탄올의 통합 생산 공정.

청구항 14

제1항에 있어서, 단계 (2)에서 방향족-메탄 혼합물의 분리가 적어도 2개의 컬럼을 이용한 증류를 통하여 수행되는, 방향족 화합물 및 메탄올의 통합 생산 공정.

청구항 15

제1항에 있어서, 단계 (3)이 (3-1) 메탄으로부터 합성 가스(syngas)를 제조하는 단계 및 (3-2) 합성 가스로부터 메탄올을 제조하는 단계를 포함하는, 방향족 화합물 및 메탄올의 통합 생산 공정.

청구항 16

제15항에 있어서, 단계 (3-1)의 합성 가스 제조에 사용되는 메탄-함유 혼합물 중의 메탄의 함량이 90~99 중량%인, 방향족 화합물 및 메탄올의 통합 생산 공정.

청구항 17

제15항에 있어서, 단계 (3-1)이 부분 산화법(partial oxidation)을 이용하여 수행되는, 방향족 화합물 및 메탄올의 통합 생산 공정.

청구항 18

제15항에 있어서, 단계 (3-1)이 수성가스 전환(water-gas shift; WGS) 단계를 추가로 포함하는, 방향족 화합물 및 메탄올의 통합 생산 공정.

청구항 19

제18항에 있어서, 수성가스 전환 결과 얻어지는 합성 가스 중의 $H_2:CO$ 의 몰 비가 1:2~1:2.5인, 방향족 화합물 및 메탄올의 통합 생산 공정.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은 셰일 가스(shale gas)로부터 벤젠, 톨루엔 및/또는 자일렌(BTX)과 메탄올을 생산하는 통합 공정에 관한 것이다. 상세하게는, 본 발명은 셰일 가스로부터 BTX를 생산하는 공정과 BTX로부터 분리된 메탄올로부터 메탄올을 생산하는 공정이 통합된 BTX 및 메탄올을 연속 생산하는 공정에 관한 것이다.

배경 기술

[0002]

지속 가능한 에너지원의 대안으로서 셰일 가스를 활용하고자 하는 연구가 지속적으로 진행되어 왔다. 미국에서는 2007년부터 2015년까지 연간 셰일 가스의 생산이 약 365억 입방 미터에서 4.3조 입방 미터로 증가하였고, 2030년까지 약 13.5%씩 그 생산량이 증가할 것으로 예상되고 있다.

[0003]

셰일 가스를 활용하는 한 방법으로, 극저온 증류(cryogenic distillation)를 통해 셰일 가스로부터 주성분인 메탄을 추출하고, 이를 다양한 화합물로 전환하는 기술이 제안되었다. 예를 들어, 문헌(W. Li, et al., Chem. Eng. Trans., 76, 655(2019); "Shale Gas as an Option for the Production of Chemicals and Challenges for

Process Intensification," Process Intensification and Integration for Sustainable Design, 1st ed., WILEY-VCH GmbH, 2021 등)에는 극저온 증류를 통해 셰일 가스로부터 메탄과 중질 탄화수소를 분리하고, 메탄으로부터 합성 가스를 거쳐 메탄올을 제조하는 공정이 제안되었다. 그런데, 극저온 증류는 메탄과 에탄의 높은 잠열, 낮은 운전 온도를 위한 냉매의 사용 및 높은 운전 압력 등의 단점을 가지고 있다.

[0004] 또한, 문헌(S.I. Perez-Uresti, et al., Processes, 5, 33(2017))에는 극저온 증류를 통해 셰일 가스로부터 메탄과 중질 탄화수소를 분리하고, 메탄으로부터 벤젠을 제조하는 공정이 제안되었다. 그러나, 이 공정은 여전히 극저온 증류의 단점을 가지고 있다.

[0005] 한편, 제올라이트 촉매의 존재하에 경질 알칸으로부터 방향족 화합물을 제조하는 경우, 열역학적으로 덜 안정한 알칸이 열분해될 때 생성되는 코크(coke)가 촉매를 급격히 불활성화시키는 것으로 알려져 있다(Q. Li, et al., Fuel, 219 331(2018) 참조). 또한, 고온과 저압에서 경질 알칸의 방향족화 반응과 코크 생성 반응이 모두 열역학적으로 우세하기 때문에, 이 촉매 반응 동안 코크 생성을 최소화하는 것이 매우 어렵다(Y. Xiang, et al., Catalysis Science & Technology, 8, 1500(2018) 참조).

[0006] 따라서, 위 종래 기술의 단점을 극복하면서 셰일 가스로부터 고 부가가치의 제품을 효율적으로 생산할 수 있는 공정의 개발이 요구되고 있다.

선행기술문헌

비특허문헌

- [0007] (비특허문헌 0001) W. Li, et al., Chem. Eng. Trans., 76, 655(2019)
- (비특허문헌 0002) "Shale Gas as an Option for the Production of Chemicals and Challenges for Process Intensification," Process Intensification and Integration for Sustainable Design, 1st ed., WILEY-VCH GmbH, 2021
- (비특허문헌 0003) S.I. Perez-Uresti, et al., Processes, 5, 33(2017)
- (비특허문헌 0004) Q. Li, et al., Fuel, 219 331(2018)
- (비특허문헌 0005) Y. Xiang, et al., Catalysis Science & Technology, 8, 1500(2018)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 따라서, 본 발명의 목적은 셰일 가스로부터 BTX와 메탄올을 연속 생산하는 통합 공정을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명의 일 구현예에 따라서, (1) 적어도 메탄을 포함하는 C₁₋₃ 알칸 혼합물을 포함하는 탄화수소 공급물을 촉매의 존재하에 공방향족화(coaromatization)시켜 벤젠, 톨루엔 및 자일렌 중 적어도 하나의 방향족 화합물과 메탄을 포함하는 방향족-메탄 혼합물을 제조하는 단계; (2) 방향족-메탄 혼합물로부터 방향족 화합물과 메탄-함유 혼합물을 각각 분리하는 단계; 및 (3) 메탄-함유 혼합물 중의 메탄으로부터 메탄올을 제조하는 단계를 포함하는, 방향족 화합물 및 메탄올의 통합 생산 공정이 제공된다.

발명의 효과

[0010] 본 발명의 구현예에 따른 방향족 화합물 및 메탄올의 통합 생산 공정은, 극저온 증류를 통해 셰일 가스로부터 메탄을 분리할 필요 없이, 고 부가가치의 방향족 화합물과 메탄을 효율적으로 연속 생산할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0011] 도 1은 본 발명의 구현예에 따른 방향족 화합물 및 메탄올 통합 생산 공정의 흐름도이다.

도 2는 고정 베드 실험 결과 및 모델-예측 전이 촉매 활성을 나타낸 그래프이다. (a)는 BTX 수율의 프로파일을

나타내고, (b)는 재생 시간과 GHSV에 따른 촉매 재생률을 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0012] 이하, 본 발명을 보다 자세히 설명한다.

[0013] 본 발명의 일 구현예에 따른 방향족 화합물 및 메탄올의 통합 생산 공정은 (1) 적어도 메탄을 포함하는 C₁₋₃ 알칸 혼합물을 포함하는 탄화수소 공급물을 촉매의 존재하에 공방향족화(coaromatization)시켜 벤젠, 톨루엔 및 자일렌 중 적어도 하나의 방향족 화합물과 메탄을 포함하는 방향족-메탄 혼합물을 제조하는 단계; (2) 방향족-메탄 혼합물로부터 방향족 화합물과 메탄-함유 혼합물을 각각 분리하는 단계; 및 (3) 메탄-함유 혼합물 중의 메탄으로부터 메탄올을 제조하는 단계를 포함한다.

[0014] 단계 (1)

[0015] 위 단계 (1)에서, 적어도 메탄을 포함하는 C₁₋₃ 알칸 혼합물을 포함하는 탄화수소 공급물을 촉매의 존재하에 공방향족화시켜 벤젠, 톨루엔 및 자일렌 중 적어도 하나의 방향족 화합물과 메탄을 포함하는 방향족-메탄 혼합물을 제조한다.

[0016] 본 발명의 구체예에서, 적어도 메탄을 포함하는 C₁₋₃ 알칸 혼합물을 포함하는 탄화수소 공급물은 세일 가스일 수 있으나, 이것으로 특별히 제한되는 것은 아니다.

[0017] 탄화수소 공급물은 메탄을 주성분으로 포함하며, 통상적으로 에탄, 프로판 또는 둘 다를 추가로 포함할 수 있고, 다른 알칸 성분도 추가로 포함할 수 있다. 탄화수소 공급물 중의 메탄, 에탄 및 프로판의 함량은 특별히 제한되지 않지만, 탄화수소 공급물 총 몰 수를 기준으로 메탄이 56~98 몰%, 에탄이 22 몰% 이하, 프로판이 13 몰% 이하일 수 있다.

[0018] 탄화수소 공급물은 소량의 이산화탄소(CO₂) 및 황화수소(H₂S)를 추가로 포함할 수 있다. 탄화수소 공급물 중의 이산화탄소 및 황화수소의 함량은 특별히 제한되지 않지만, 탄화수소 공급물 총 몰 수를 기준으로 이산화탄소가 9.8 몰% 이하, 황화수소가 0.4 몰% 이하일 수 있다.

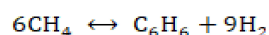
[0019] 탄화수소 공급물에 포함되어 있는 이산화탄소 및 황화수소와 같은 산성 가스는 공정의 후단에서 사용되는 촉매를 불활성화시킬 수 있기 때문에, 탄화수소 공급물을 공방향족화시키기 전에 이들을 제거하는 것이 바람직하다. 따라서, 본 발명의 구체예에서, 방향족 화합물 및 메탄올의 통합 생산 공정은 탄화수소 공급물로부터 산성 가스를 제거하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0020] 탄화수소 공급물로부터 산성 가스를 제거하는 방법에 특별한 제한은 없으나, 예를 들어, 탄화수소 공급물을 아민계 수용액과 접촉시켜 산성 가스를 제거할 수 있다. 구체적으로, 흡수탑에서 탄화수소 공급물을 약 30 중량% 모노에탄올아민(monoethanolamine; MEA) 수용액과 접촉시켜 산성 가스를 제거한다. 흡수탑으로부터 배출되는 산성 가스를 포함하는 MEA 수용액은 예컨대 증류를 통해 이로부터 산성 가스를 제거한 후, 흡수탑으로 순환시켜 재사용할 수 있다.

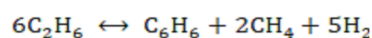
[0021] 이외에, 탄화수소 공급물은 n-부탄, i-부탄, n-펜탄 및 i-펜탄과 같은 중질 알칸, 질소 및 물을 소량 포함할 수도 있다.

[0022] 한편, C₁₋₃ 알칸 혼합물을 포함하는 탄화수소 공급물의 공방향족화 반응은 아래 반응식으로 표현될 수 있다.

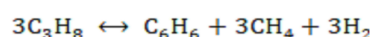
[0023] [반응식 1]



[0025] [반응식 2]



[0027] [반응식 3]



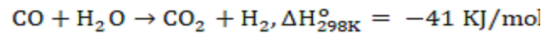
- [0029] [반응식 4]
- $$C_6H_6 + CH_4 \leftrightarrow C_7H_8 + H_2$$
- [0030]
- [0031] 위 반응식으로부터 알 수 있듯이, 탄화수소 공급물 중의 C₁₋₃ 알칸의 공방향족화를 통해 메탄, 에탄 및 프로판이 각각 소모되지만, 소모된 것보다 더 많은 몰 수의 메탄이 에탄과 프로판의 분해를 통해 생성된다.
- [0032] C₁₋₃ 알칸의 공방향족화 반응은 촉매의 존재하에 수행될 수 있다. 본 발명의 구체예에서, C₁₋₃ 알칸의 공방향족화 촉매는 Ga, Zn 및 Mo로부터 선택되는 금속 성분을 3~20 중량%의 함량으로 포함할 수 있으나, 이들로 특별히 제한되는 것은 아니다. 본 발명의 바람직한 구체예에서, C₁₋₃ 알칸의 공방향족화 촉매가 Mo을 약 10 중량%의 함량으로 포함할 수 있다.
- [0033] 또한, 본 발명의 구체예에서, C₁₋₃ 알칸의 공방향족화 촉매는 HZSM-5, ZSM-5, ZSM-11, ZSM-12, ZSM-23 및 MCM-22로부터 선택되는 지지체를 포함할 수 있으나, 이들로 특별히 제한되는 것은 아니다. 바람직하게는, C₁₋₃ 알칸의 공방향족화 촉매가 HZSM-5 지지체를 포함할 수 있다.
- [0034] 본 발명의 바람직한 구체예에서, C₁₋₃ 알칸의 공방향족화 촉매는 HZSM-5 지지체에 Mo이 10 중량%의 함량으로 함유된 것일 수 있다.
- [0035] 위 촉매의 존재하에서 C₁₋₃ 알칸을 공방향족화시킬 경우, 열역학적으로 덜 안정한 알칸이 열분해될 때 생성되는 코크가 촉매를 급격히 불활성화시킨다. 따라서, C₁₋₃ 알칸의 공방향족화 반응을 계속 수행하기 위해서는 불활성화된 촉매를 재생하는 과정이 필요하다. 통상적으로, 이 촉매의 재생은 반응 후 반응기의 온도를 내리고, 공기 중의 산소를 이용하여 촉매를 재생한 후, 다시 반응 온도까지 가열하여 카버러제이션(carburization; 전처리)하는 일련의 과정으로 수행될 수 있다.
- [0036] 본 발명의 구체예에서, C₁₋₃ 알칸의 공방향족화 반응은 병렬로 배치된 적어도 2개의 반응기를 구비한 멀티-베드 반응기에서 수행될 수 있다. 본 발명의 바람직한 구체예에서, C₁₋₃ 알칸의 공방향족화 반응은 병렬로 배치된 2개의 반응기를 구비한 멀티-베드 반응기에서 수행될 수 있다. 멀티-베드 반응기가 2개의 반응기를 포함하는 경우, 하나의 반응기에서는 C₁₋₃ 알칸의 공방향족화 반응이 수행되고, 다른 하나의 반응기에서는 촉매의 재생이 수행될 수 있다. 각각의 반응기에서 반응 및 촉매 재생이 완료되면, 두 반응기의 역할이 서로 바뀌게 된다.
- [0037] 위 각각의 반응기는 위 촉매가 구비된 고정 베드 또는 유동 베드일 수 있다. 본 발명의 구체예에서, 각각의 반응기가 위 촉매가 구비된 고정 베드를 포함할 수 있다.
- [0038] 본 발명의 구체예에서, C₁₋₃ 알칸의 공방향족화 반응은 650~750℃의 온도 및 1~15 bar의 압력에서 수행될 수 있고, 촉매 재생 전까지 반응기는 3~6시간 동안 운전될 수 있다. 본 발명의 바람직한 구체예에서, C₁₋₃ 알칸의 공방향족화 반응은 650℃의 온도 및 1 bar의 압력에서 수행될 수 있고, 촉매 재생 전까지 반응기는 3시간 동안 운전될 수 있다.
- [0039] 또한, 촉매의 재생은 500~550℃의 온도 및 1 bar의 압력에서 3~6시간 동안 수행될 수 있다. 본 발명의 바람직한 구체예에서, 촉매의 재생은 500℃의 온도 및 1 bar의 압력에서 3시간 동안 수행될 수 있다. 여기서, 이 촉매의 재생 시간은 반응 후 냉각, 공기 중의 산소를 이용한 촉매의 재생 및 승온을 통한 카버러제이션에 소요되는 총 시간을 의미할 수 있다.
- [0040] C₁₋₃ 알칸의 공방향족화의 결과, 벤젠, 톨루엔 및 자일렌 중 적어도 하나의 방향족 화합물과 메탄을 포함하는 방향족-메탄 혼합물이 생성된다. 본 발명의 구체예에서, C₁₋₃ 알칸의 공방향족화의 결과, 벤젠 및 톨루엔과 메탄을 포함하는 방향족-메탄 혼합물이 생성된다.
- [0041] 단계 (2)
- [0042] 위 단계 (2)에서, 방향족-메탄 혼합물로부터 방향족 화합물과 메탄-함유 혼합물을 각각 분리한다.
- [0043] 위 단계 (2)에서 생성된 방향족-메탄 혼합물은 벤젠, 톨루엔 및 자일렌과 같은 방향족 화합물과 메탄을 포함하므로, 이들을 각각 분리할 필요가 있다.

- [0044] 방향족-메탄 혼합물로부터 방향족 화합물과 메탄을 각각 분리하는 방법은 특별히 제한되지 않지만, 증류(distillation)를 이용하는 것이 바람직하다.
- [0045] 본 발명의 구체예에서, 방향족-메탄 혼합물의 분리는 적어도 2개의 컬럼을 이용한 증류를 통하여 수행될 수 있다.
- [0046] 방향족-메탄 혼합물의 분리가 2개의 컬럼을 이용한 증류를 통하여 수행될 경우, 첫번째 컬럼에서는 벤젠, 톨루엔 및 자일렌과 같은 방향족 화합물과 메탄이 분리된다. 그 결과, 주성분인 메탄과 소량의 에탄, 에틸렌 등을 포함하는 메탄-함유 혼합물이 오버헤드(overhead) 스트림으로 얻어지고, 벤젠과 톨루엔을 포함하는 혼합물이 바닥(bottom) 스트림으로 얻어진다. 오버헤드 스트림은 합성 가스를 제조하는 데 사용되고, 바닥 스트림은 추가의 분리를 위해 두번째 컬럼으로 공급된다.
- [0047] 두번째 컬럼에서는 벤젠과 톨루엔을 포함하는 혼합물이 분리되어, 벤젠을 주성분으로 포함하는 생성물이 오버헤드 스트림으로 얻어지고, 톨루엔을 주성분으로 포함하는 생성물이 바닥 스트림으로 얻어진다. 이와 같이 얻어진 벤젠과 톨루엔은 각각 저장될 수 있다.
- [0048] 위 각각의 증류 칼럼의 종류는 특별히 제한되지 않지만, 시브 트레이(sieve tray)형이 바람직하다.
- [0049] 위 각각의 증류 칼럼의 운전 조건은 메탄과 방향족 화합물 및 각각의 방향족 화합물을 분리할 수 있는 한 특별히 제한되지 않지만, 첫번째 칼럼은 고압(예컨대 20~40 bar, 바람직하게는 약 30 bar)에서 운전되고, 두번째 칼럼은 저압(예컨대 1~5 bar, 바람직하게는 1 bar)에서 운전되는 것이 바람직하다.
- [0050] 단계 (3)
- [0051] 위 단계 (3)에서, 메탄-함유 혼합물 중의 메탄으로부터 메탄올을 제조한다. 구체적으로, 위 단계 (2)에서 얻어진 주성분 메탄과 소량의 에탄, 에틸렌 등을 포함하는 메탄-함유 혼합물 중의 메탄 함량은 약 90~99 중량%일 수 있다. 구체적으로, 이 메탄-함유 혼합물 중의 메탄의 함량은 약 97 중량%일 수 있다. 따라서, 메탄-함유 혼합물을 추가의 분리 혹은 정제 과정을 거치지 않고 메탄올의 생산에 직접 이용할 수 있다.
- [0052] 본 발명의 구체예에서, 단계 (3)은 (3-1) 메탄으로부터 합성 가스(syngas)를 제조하는 단계 및 (3-2) 합성 가스로부터 메탄올을 제조하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0053] 단계 (3-1)에서, 메탄으로부터 합성 가스를 제조하는 방법으로는 수증기 개질법, CO₂ 개질 또는 건식 개질법 및 부분 산화법 등을 들 수 있으나, 이들로 특별히 제한되는 것은 아니다.
- [0054] 본 발명의 바람직한 구체예에서, 메탄으로부터 합성 가스를 제조하는 단계(단계 (3-1))는 부분 산화법(partial oxidation)을 이용하여 수행될 수 있다. 메탄의 부분 산화를 위해 단계 (2)에서 얻어진 메탄-함유 혼합물에 산소를 공급한다. 메탄-함유 혼합물의 양에 대한 산소의 양은 생성되는 합성 가스 중의 H₂:CO의 몰 비에 따라 조절될 수 있다. 바람직하게는, 메탄-함유 혼합물 대 산소의 몰 비가 약 1:1.75일 수 있다.
- [0055] 메탄의 부분 산화 반응의 주요 산화 반응은 아래 반응식 5로 표현될 수 있다.
- [0056] [반응식 5]
- [0057]
$$\text{CH}_4 + 0.5\text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2, \Delta H_{298\text{K}}^\circ = -36 \text{ KJ/mol}$$
- [0058] 메탄의 부분 산화 반응은 촉매의 존재하에서 수행될 수 있다. 메탄의 부분 산화 반응에 사용되는 촉매는 (1) 니켈, 코발트 또는 철, (2) 귀금속, (3) 금속 카바이드 등을 들 수 있다.
- [0059] 본 발명의 구체예에서, 메탄의 부분 산화 반응은 Pt/ZrO₂ 촉매의 존재하에 수행될 수 있으나, 이것으로 특별히 제한되는 것은 아니다.
- [0060] 본 발명의 구체예에서, 메탄의 부분 산화 반응은 1,350℃의 온도 및 30 bar의 압력에서 수행될 수 있다.
- [0061] 메탄의 부분 산화 반응의 생성물인 합성 가스 중의 H₂:CO의 몰 비는 약 1:1.9일 수 있다. 메탄의 부분 산화 반응의 생성물인 합성 가스는 메탄올을 생산(단계 (3-2))하기 위한 원료로 사용될 수 있다. 합성 가스로부터 메탄올을 제조하는 데 있어서, 합성 가스 중의 H₂:CO의 몰 비가 1:2~1:2.5인 것이 바람직하다.
- [0062] 따라서, 메탄의 부분 산화 결과 얻어진 합성 가스 중의 H₂:CO의 몰 비를 높이기 위해, 본 발명의 구체예에서,

단계 (3-1)은 수성가스 전환(water-gas shift; WGS) 단계를 추가로 포함할 수 있다.

[0063] 위 수성가스 전환 반응은 아래 반응식 6으로 표현될 수 있다.

[0064] [반응식 6]



[0066] 위 반응식 6으로부터 알 수 있는 바와 같이, 메탄의 부분 산화 결과 얻어진 합성 가스 중의 CO가 물과 반응하여 CO₂와 H₂로 전환되므로, 개질된 합성 가스 중의 H₂:CO의 몰 비가 증가할 수 있다.

[0067] 수성가스 전환 반응은 촉매의 존재하에서 수행될 수 있다. 수성가스 전환 반응에 사용되는 촉매의 예로는 Cu/Zn 및 Cu/Zn/Al, Fe/Cr 등의 금속 촉매를 들 수 있다. 본 발명의 구체예에서, 수성가스 전환 반응은 Pt/ZrO₂ 촉매의 존재하에 수행될 수 있으나, 이것으로 특별히 제한되는 것은 아니다.

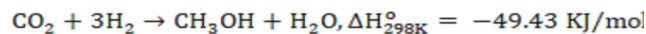
[0068] 본 발명의 구체예에서, 수성가스 전환 반응은 300℃의 온도 및 30 bar의 압력에서 수행될 수 있다.

[0069] 본 발명의 구체예에서, 수성가스 전환 반응의 생성물인 합성 가스 중의 H₂:CO의 몰 비는 1:2~1:2.5일 수 있다. 본 발명의 바람직한 구체예에서, 수성가스 전환 반응의 생성물인 합성 가스 중의 H₂:CO의 몰 비가 약 1:2.5일 수 있다.

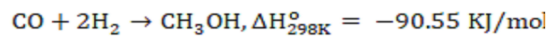
[0070] 수성가스 전환 반응으로 개질된 합성 가스로부터 물을 제거한 후 메탄올을 생산(단계 (3-2))하기 위한 원료로 사용한다.

[0071] 단계 (3-2)에서, 합성 가스로부터 메탄올을 제조하는 반응은 아래 반응식으로 표현될 수 있다.

[0072] [반응식 7]



[0074] [반응식 8]



[0076] 합성 가스로부터 메탄올의 합성 반응은 촉매의 존재하에서 수행될 수 있다. 합성 가스로부터 메탄올의 합성 반응에 사용되는 촉매의 예로는 Cu/Zn/Al, Cu/Zn/Zr, Cu/Zn/Al/Ga, Cu/Zn/Al/Zr/Mo 등의 금속 촉매를 들 수 있다. 본 발명의 구체예에서, 합성 가스로부터 메탄올의 합성 반응은 Cu/ZnO/Al₂O₃ 촉매의 존재하에 수행될 수 있으나, 이것으로 특별히 제한되는 것은 아니다.

[0077] 본 발명의 구체예에서, 합성 가스로부터 메탄올의 합성 반응은 200~350℃의 온도 및 30~60 bar의 압력에서 수행될 수 있다. 본 발명의 바람직한 구체예에서, 합성 가스로부터 메탄올의 합성 반응은 약 250℃의 온도 및 약 50 bar의 압력에서 수행될 수 있다.

[0078] 합성 가스로부터 메탄올의 합성 반응의 결과 생성된 생성물에는 미반응 합성 가스가 포함될 수 있는데, 이 미반응 합성 가스는 예컨대 증류를 통해 목적물인 메탄올과 분리 후 재순환되어 반응에 다시 사용되며, 목적물인 메탄올은 저장될 수 있다.

[0079] 실시예

[0080] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 보다 상세히 설명한다. 다만, 이들 실시예는 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0081] 도 1을 참조하여, 본 발명의 구현예에 따른 방향족 화합물 및 메탄올의 통합 생산 공정은, 예를 들어, 셰일 가스 처리 유닛(100), BTX 생산 유닛(200), BTX 분리 유닛(300), 합성 가스 생산 유닛(400) 및 메탄올 생산 유닛(500)을 이용하여 수행된다.

[0082] 본 발명의 구현예에 따른 방향족 화합물 및 메탄올의 통합 생산 공정의 데이터는 기본적으로 아스펜 플러스(Aspen Plus)를 이용한 공정 모사를 통해 구하였다.

[0083] 세일 가스 처리 유닛(100)

[0084] 세일 가스 처리 유닛(100)은 원료인 세일 가스(110)에 포함되어 있는 이산화탄소(CO₂) 및 황화수소(H₂S)와 같은 산성 가스를 제거하기 위한 유닛이다. 세일 가스(110) 공급물의 조성 및 공급 조건은 아래 표 1에 기재된 바와 같고, 공급량은 100 MT/hr로 설정하였다.

표 1

조성(몰%)	CH ₄	80
	C ₂ H ₆	10
	C ₃ H ₈	5
	CO ₂	4.9
	H ₂ S	0.1
온도(℃)		40
압력(bar)		1

[0086] 세일 가스(110) 공급물은 압축기(120)를 통해 가압되고, 가압된 세일 가스(121)는 컬럼(130) 하부로 공급된다. 구체적으로, 컬럼(130)은 그 내부에 구조화 패키징을 구비한 흡수탑이다. 컬럼(130) 하부로 공급된 세일 가스(110)는 컬럼(130) 상부로부터 내려오는 약 30 중량% 모노에탄올아민(MEA) 수용액과 향류-흐름(countercurrent)으로 접촉한다. 그 결과 산성 가스가 제거된 세일 가스는 컬럼(130) 상부로 배출되고, 산성 가스를 포함하는 MEA 수용액은 컬럼(130) 하부로 배출된다.

[0087] 컬럼(130) 상부로 배출된 세일 가스(131)는 플래시 드럼(140)으로 유입된다. 플래시 드럼(140)에서 물과 MEA 등이 세일 가스로부터 분리되어 컬럼으로 재순환되고(141), 플래시 드럼(140)으로부터 배출된 세일 가스(142)는 탈수기(150)로 유입된다. 탈수기(150)는 염화칼슘, 제올라이트 등을 이용하여 물을 제거하는 장치이다. 탈수기(150)에서 물(151)이 제거된 세일 가스(152)는 BTX 생산 유닛(200)으로 공급된다.

[0088] 한편, 컬럼(130)으로부터 배출된 MEA 수용액(132)은 펌프(135)를 통해 열교환기(160)로 유입되고, 열교환기(160)로부터 나온 MEA 수용액(161)은 컬럼(170)으로 공급된다. 컬럼(170)은 그 내부에 랜덤 패키징을 구비한 증류탑이다. 컬럼(170)에서 MEA 수용액과 산성 가스(예컨대, CO₂와 H₂S)가 분리된다.

[0089] MEA 수용액으로부터 분리된 산성 가스는 컬럼(170) 상부로 배출되고, 산성 가스가 제거된 MEA 수용액은 컬럼(170) 하부로 배출된다. 컬럼(170) 상부로 배출된 산성 가스(171)는 플래시 드럼(180)으로 유입된다. 플래시 드럼(180)에서 물과 MEA가 산성 가스로부터 분리되어 컬럼(170)으로 재순환되고(181), 플래시 드럼(180)으로부터 배출된 산성 가스(182)는 저장된다.

[0090] 컬럼(170) 하부로 배출된 MEA 수용액(172)은 열교환기(160)으로 유입되고, 열교환기(160)로부터 나온 MEA 수용액(162)은 냉각기(190)로 유입된다. 냉각기(190)에서 냉각된 MEA 수용액(191)은 컬럼(130) 상부로 공급되어, 세일 가스로부터 산성 가스를 제거하는 데 다시 사용된다.

[0091] 세일 가스 처리 유닛(100)의 각 장치의 운전 조건은 아래 표 2에 기재된 바와 같다. 또한, 세일 가스 처리 유닛(100)의 유입 및 유출 스트림의 물질 수지는 아래 표 3에 기재된 바와 같다(이하, 각 유닛의 각 스트림의 유량은 kg/hr 단위이다).

표 2

도면 부호	120	130	135	140
장치	압축기	컬럼	펌프	플래시 드럼
타입	원심	구조화 패키징	-	-
온도(℃)	-	-	-	40
압력(bar)	1.12	1	3	1
도면 부호	160	170	180	190
장치	열교환기	컬럼	플래시 드럼	냉각기
타입	셸-튜브	랜덤 패키징	-	셸-튜브

온도(℃)	5 ^a	123 ^b	40	40
압력(bar)	3	2	2	1.5
a: 세일 가스(162)와 세일 가스(132)의 온도 차이를 의미한다. b: 리보일러(reboiler)의 온도를 의미한다.				

표 3

도면 부호	110	151	152	182
CH ₄	63,283.3	-	63,274.5	8.8
C ₂ H ₆	14,826.8	-	14,824.5	2.3
C ₃ H ₈	10,871.6	-	10,870.3	1.3
C ₂ H ₄	-	-	-	-
H ₂	-	-	-	-
CO	-	-	-	-
C ₆ H ₆	-	-	-	-
C ₇ H ₈	-	-	-	-
H ₂ O	-	6,408.48	-	170.8
CH ₃ OH	-	-	-	-
CO ₂	10,850.2	130.0	-	10720.2
H ₂ H	168.0	-	-	168.0
O ₂	-	-	-	-

BTX 생산 유닛(200)

세일 가스 처리 유닛(100)으로부터 배출된 세일 가스(152)는 열교환기(210)로 유입된다. 열교환기(210)로부터 배출된 세일 가스(211)는 반응기(220a 또는 220b)로 유입되고, 공방향축화되어 벤젠 및 톨루엔과 메탄을 포함하는 방향족-메탄 혼합물(212)이 생성된다. 이 방향족-메탄 혼합물(212)은 열교환기(210)로 유입되어 세일 가스(152)와 열교환을 한 후, 압축기(310)로 유입된다.

BTX 생산 유닛(200)의 각 장치의 운전 조건은 아래 표 4에 기재된 바와 같다.

표 4

도면 부호	210	220a	220b
장치	열교환기	반응기	반응기
타입	셸-튜브	고정 베드	고정 베드
온도(℃)	5 ^a	650	650
압력(bar)	1	1	1
a: 세일 가스(152)와 방향족-메탄 혼합물(213)의 온도 차이를 의미한다.			

한편, 세일 가스의 공방향축화 반응은 HZSM-5 지지체에 Mo이 함침된 촉매의 존재하에 수행되는데, 앞서 언급한 바와 같이, 알칸이 열분해될 때 생성되는 코크가 촉매를 급격히 불활성화시키므로, 불활성화된 촉매를 재생하는 과정이 필수적으로 요구된다.

이러한 촉매 재생의 최적 조건을 결정하기 위해 HZSM-5 지지체에 Mo이 10 중량%의 함량으로 함침된 촉매를 사용하여 실험을 수행하였다. 촉매는 상업적으로 구매 가능한 HZSM-5 지지체(Alfa Aesar사의 Zeolite ZSM-5, ammonium, Powder, S.A. 425 m²/g, SiO₂:Al₂O₃ 몰 비 23:1)에 암모늄 몰리브데이트 테트라하이드레이트 ((NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O)를 습식 함침법(wetness impregnation method)을 이용해 함침하여 제조하였다.

[0100] 이와 같이 제조된 촉매(Mo/HZSM-5)의 특징은 아래 표 5에 기재된 바와 같다.

표 5

[0101]	직경(μm) ^a	166~212
	BET 표면적 [m^2/g] ^b	221
	기공 크기(nm) ^b	2.52
	기공 부피(cm^3/g) ^b	0.14
	겉보기 밀도(kg/m^3)	864
	약산점($\mu\text{mol NH}_3/\text{g cat.}$) ^c	523
	강산점($\mu\text{mol NH}_3/\text{g cat.}$) ^c	680
	a: 주사전자현미경(scanning electron microscope)로 측정하였다. b: Brunauer-Emmett-Teller법으로 측정하였다. c: 암모니아 승온 탈착(NH_3 -TPD)법으로 측정하였다.	

[0102] 촉매 재생 특성을 확인하기 위하여, 공방향축화 반응, 촉매 재생 및 카버러제이션의 실험을 실시하였다. 실험실 규모의 고정 베드 반응기를 준비하고, 약 0.2 g의 촉매를 사용하였다. 반응기는 대기압에서 운전되었고, 반응 동안 총 가스 시간당 공간 속도(gas hourly space velocity; GHSV)는 3 L/g cat.-hr로 고정하였다. 촉매 재생 시간과 공급 가스 유량은 시간에 따른 촉매 재생 정도를 결정하기 위해 변경되었다. 카버러제이션 동안, N_2/CH_4 혼합물을 1시간 동안 3 L/g cat.-hr로 흘렸다. 실험 조건을 아래 표 6에 정리하였다.

표 6

[0103]		반응	촉매 재생	카버러제이션
	온도($^{\circ}\text{C}$)	650	500	650
	압력(bar)	1	1	1
	시간(hr)	3	변경	1
	GHSV(L/g cat.-h)	3	변경	3

[0104] 촉매 활성을 완전히 회복하는 데 필요한 촉매 재생 가스 유량과 시간의 관계를 결정하기 위해 촉매가 재생된 직후의 BTX 수율을 측정하였다. 먼저, 반응 가스를 반응기에 6시간 동안 주입하여 촉매를 불활성화시켰다. 반응 직후, 베드에 질소를 주입하여 반응기를 650 $^{\circ}\text{C}$ 로부터 500 $^{\circ}\text{C}$ 로 냉각시켰다. 다음으로, 21% O_2 와 잔량의 N_2 를 포함하는 촉매 재생용 가스를 각각 3, 6, 9 L/g cat.-hr의 GHSV로 반응기에 공급하였다. 또한, 촉매의 재생 시간은 25, 40, 55분으로 설정하였다. 촉매가 가열되고 카버러제이션된 후, 반응을 반복하여 BTX 수율을 측정하였다. 실험으로부터 얻어진 결과와 모델로부터 예측된 결과를 도 2에 나타내었다. (a)는 BTX 수율의 프로파일을 나타내고, (b)는 재생 시간과 GHSV에 따른 촉매 재생률을 나타낸다.

[0105] 도 2(b)의 데이터는 도 2(a)의 실험 결과를 MATLAB[®] 회귀법(regression)을 통하여 얻은 것이다. MATLAB[®] 회귀법의 주 알고리즘으로는 가우시안 확률법(Gaussian-stochastic method)를 사용하였다. 모델의 정확성은 추가 실험 데이터(도 2(b)의 청색 점)로 확인하였다. 이 청색 점은 30 및 45분의 시간과 7.5 및 4.5의 GHSV에서 각각 도출된 것이다.

[0106] 위에서 얻은 결과를 비선형 프로그래밍(NonLinear Programming (NLP))법으로 최적화하여 촉매 재생 전환 시간을 구하였다. 그 결과를 아래 표 7에 나타내었다.

표 7

[0107]	베드 수	반응 시간(hr)	냉각 시간 (hr)	촉매 재생 시간(hr)	카버러제이션 시간(hr)	가열 시간(hr)
	2	3	0.646	0.883	1	0.471

[0108] BTX 분리 유닛(300)

[0109] BTX 생산 유닛(200)으로부터 배출된 방향족-메탄 혼합물(213)은 압축기(310)를 통해 가압된다. 가압된 방향족-메탄 혼합물(311)은 제1 컬럼(320)으로 공급된다. 제1 컬럼(320)은 그 내부에 시브 트레이를 구비한 증류탑이다. 제1 컬럼(320)에서는 벤젠과 톨루엔을 포함하는 생성물이 바닥(bottom) 스트림(321)로 얻어지고, 주성분인 메탄과 소량의 에탄, 에틸렌 및 벤젠을 포함하는 메탄-함유 혼합물이 오버헤드(overhead) 스트림(322)으로 얻어진다.

[0110] 제1 컬럼(320)의 바닥 스트림(321)은 제2 컬럼(330)으로 공급된다. 제2 컬럼(330)은 그 내부에 시브 트레이를 구비한 증류탑이다. 제2 컬럼(330)에서는 벤젠을 주성분으로 포함하는 생성물이 오버헤드 스트림(331)으로 얻어지고, 톨루엔을 주성분으로 포함하는 생성물이 바닥 스트림(332)으로 얻어진다. 얻어진 벤젠과 톨루엔은 각각 저장된다.

[0111] 한편, 제1 컬럼(320)의 오버헤드 스트림(322)은 합성 가스 생산 유닛(400)으로 공급된다.

[0112] BTX 분리 유닛(300)의 각 장치의 운전 조건은 아래 표 8에 기재된 바와 같다. 또한, BTX 생산 유닛(200)과 BTX 분리 유닛(300)의 통합 유닛의 유입 및 유출 스트림의 물질 수지는 아래 표 9에 기재된 바와 같다.

표 8

도면 부호	310	320	330
장치	압축기	컬럼	컬럼
타입	원심	시브 트레이	시브 트레이
온도(℃)	-	-	-
압력(bar)	30	30	1

표 9

도면 부호	152	322	331	332
CH ₄	63,274.5	78,097.2	-	-
C ₂ H ₆	14,824.5	1,751.3	0.7	-
C ₃ H ₈	10,870.3	-	-	-
C ₂ H ₄	-	552.8	-	-
H ₂	-	-	-	-
CO	-	-	-	-
C ₆ H ₆	-	0.7	6,702.9	19.8
C ₇ H ₈	-	-	19.8	956.6
H ₂ O	-	-	-	-
CH ₃ OH	-	-	-	-
CO ₂	-	-	-	-
H ₂ H	-	-	-	-
O ₂	-	-	-	-

[0115] 합성 가스 생산 유닛(400)

[0116] BTX 분리 유닛(300)으로부터 배출된 메탄-함유 혼합물(322)은 가열기(410)를 통해 가열된다. 가열된 메탄-함유 혼합물(411)은 제1 반응기(420)로 공급된다. 제1 반응기(420)에서는 Pt/ZrO₂ 촉매의 존재하에 메탄이 별도로 공급되는 산소(421)와 부분 산화 반응을 일으켜 CO와 H₂를 포함하는 합성 가스를 생성한다. 여기서, 몰 기준으로 메탄-함유 혼합물의 양 대 산소의 양은 약 1:1.75이다. 또한, 메탄의 부분 산화 반응의 생성물인 합성 가스 중의 H₂:CO의 몰 비는 약 1:1.9이다.

[0117] 제1 반응기(420)에서 생성된 합성 가스(422)는 냉각기(430)로 공급되어 냉각되고, 냉각된 합성 가스(431)는 제2 반응기(440)로 공급된다. 제2 반응기(440)에서는 Pt/ZrO₂ 촉매의 존재하에 CO가 물과 반응하여 CO₂와 H₂로 전환되는 수성가스 전환 반응이 수행되어, 합성 가스 중의 H₂:CO의 몰 비가 약 1:2.5로 증가한다.

[0118] 제2 반응기(440)에서 개질된 합성 가스(441)는 냉각기(450)를 통해 냉각된다. 냉각된 개질 합성 가스(451)는 플래시 드럼(460)으로 유입된다. 플래시 드럼(460)의 하단으로는 물(461)이 배출되고, 플래시 드럼(460)의 상단으로는 합성 가스(462)가 배출된다. 이 합성 가스(462)는 탈수기(470)로 유입되어 추가로 물(471)을 제거한다. 탈수기(470)는 염화칼슘, 제올라이트 등을 이용하여 물을 제거하는 장치이다. 이후, 탈수기(470)로부터 배출된 합성 가스(472)는 메탄올 생산 유닛(500)으로 공급된다.

[0119] 합성 가스 생산 유닛(400)의 각 장치의 운전 조건은 아래 표 10에 기재된 바와 같다. 또한, 합성 가스 생산 유닛(400)의 유입 및 유출 스트림의 물질 수지는 아래 표 11에 기재된 바와 같다.

표 10

도면 부호	410	420	430
장치	가열기	반응기	냉각기
타입	셸-튜브	-	셸-튜브
온도(℃)	430	1,350	300
압력(bar)	30	30	30
도면 부호	440	450	460
장치	반응기	냉각기	플래시 드럼
타입	-	셸-튜브	-
온도(℃)	300	40	40
압력(bar)	30	30	30

표 11

도면 부호	322	421	461/471	472
CH ₄	78,097.2	-	-	513.4
C ₂ H ₆	1,751.3	-	-	-
C ₃ H ₈	-	-	-	-
C ₂ H ₄	552.8	-	-	19,861
H ₂	-	-	-	122,609
CO	-	-	-	-
C ₆ H ₆	0.7	-	-	-
C ₇ H ₈	-	-	-	-
H ₂ O	-	-	612.0	-
CH ₃ OH	-	-	-	27,053.2
CO ₂	-	-	-	-
H ₂ H	-	-	-	-
O ₂	-	90,247	-	513.4

[0122] 메탄올 생산 유닛(500)

[0123] 합성 가스 생산 유닛(400)으로부터 배출된 합성 가스(472)는 압축기(510)를 통해 가압된다. 가압된 합성 가스(511)는 가열기(520)를 통해 가열된다. 가열된 합성 가스(521)는 반응기(530)로 유입된다. 반응기(530)에서는 Cu/ZnO/Al₂O₃ 촉매의 존재하에 합성 가스로부터 메탄올의 합성 반응이 수행된다.

[0124] 반응 생성물(531)은 냉각기(540)를 통해 냉각된다. 냉각된 생성물(541)은 플래시 드럼(550)으로 유입된다. 플래시 드럼(550)의 하단으로는 메탄올을 함유하는 혼합물(551)이 배출되고, 플래시 드럼(550)의 상단으로는 미반응

합성 가스(552)가 배출된다.

[0125] 메탄올 함유 혼합물(551)은 컬럼(560)으로 유입된다. 컬럼(560)은 그 내부에 시브 트레이를 구비한 증류탑이다. 컬럼(560)의 상단으로는 메탄올 생성물(561)이 배출되고, 컬럼(560)의 하단으로는 물(562)이 배출된다.

[0126] 한편, 플래시 드럼(550)의 상단으로 배출된 미반응 합성 가스(552)의 일부는 재순환(553)되어 메탄올 합성 반응에 다시 사용되고, 미반응 합성 가스(552)의 나머지는 오프 가스(554)로서 배출된다.

[0127] 메탄올 생산 유닛(500)의 각 장치의 운전 조건은 아래 표 12에 기재된 바와 같다. 또한, 메탄올 생산 유닛(500)의 유입 및 유출 스트림의 물질 수지는 아래 표 13에 기재된 바와 같다.

표 12

[0128]

도면 부호	510	520	530
장치	압축기	가열기	반응기
타입	원심	셸-튜브	-
온도(℃)	-	250	250
압력(bar)	50	50	50
도면 부호	540	550	560
장치	냉각기	플래시 드럼	컬럼
타입	-	-	시브 트레이
온도(℃)	250	250	-
압력(bar)	50	50	1

표 13

[0129]

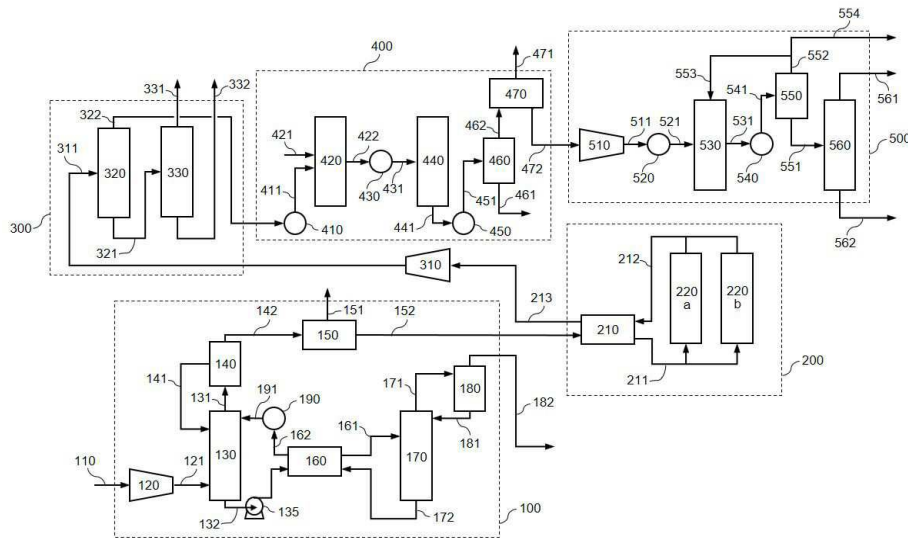
도면 부호	472	554	561	562
CH ₄	513.4	-	-	-
C ₂ H ₆	-	-	-	-
C ₃ H ₈	-	-	-	-
C ₂ H ₄	-	-	-	-
H ₂	19,861	1,706.8	-	-
CO	122,609	6,418.1	-	-
C ₆ H ₆	-	-	-	-
C ₇ H ₈	-	-	-	-
H ₂ O	-	6.9	10.9	3,860.71
CH ₃ OH	-	788.3	141,062	10.9
CO ₂	27,053.2	15,373.4	793.7	-
H ₂ H	-	-	-	-
O ₂	-	-	-	-

[0130] 위 실시예로부터 확인되는 바와 같이, 본 발명의 구현예에 따른 방향족 화합물 및 메탄올의 통합 생산 공정은, 극저온 증류를 통해 세일 가스로부터 메탄올 분리할 필요 없이, 고 부가가치의 방향족 화합물과 메탄올 효율적으로 연속 생산할 수 있다.

[0131] 또한, 본 발명의 구현예에 따른 방향족 화합물 및 메탄올의 통합 생산 공정은, 극저온 증류를 통해 세일 가스로부터 메탄올을 생산하는 기존 공정에 비해, 메탄올의 생산 단가가 낮기 때문에 경제적인 측면에서도 유리하다.

도면

도면1



도면2

