



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0103832
(43) 공개일자 2024년07월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01J 8/04 (2006.01) B01J 31/22 (2006.01)
B01J 8/02 (2006.01) C07C 209/68 (2006.01)
C07C 211/05 (2006.01) C07C 51/377 (2006.01)
C07C 51/41 (2006.01) C07C 53/02 (2006.01)

(52) CPC특허분류

B01J 8/0449 (2013.01)
B01J 31/22 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2022-0186373

(22) 출원일자 2022년12월27일

심사청구일자 2022년12월27일

(71) 출원인

이화여자대학교 산학협력단

서울특별시 서대문구 이화여대길 52 (대현동, 이화여자대학교)

(72) 발명자

나중걸

서울특별시 동작구 사당로17길 52, 1동 507호(사당동, 대림아파트)

이예송

서울특별시 중랑구 용마산로136길 160, 403동 2404호(망우동, 신내역 금강펜테리움 센트럴파크)

이채은

경기도 오산시 세마문화로 50, 122동 1003호(지곡동, e편한세상 오산세교)

(74) 대리인

리엔목특허법인

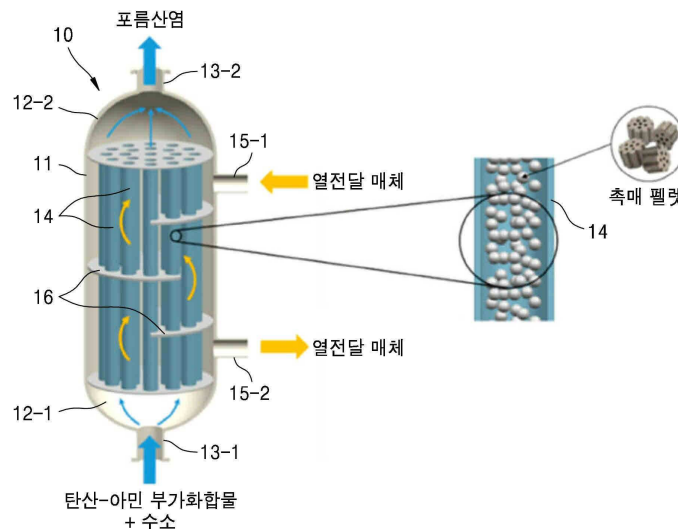
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 포름산염 제조 반응기, 그의 운전방법 및 상기 반응기를 포함하는 포름산 제조장치

(57) 요약

포름산염 제조 반응기, 그의 운전방법 및 상기 반응기를 포함하는 포름산 제조장치가 개시된다. 개시된 포름산염 제조 반응기는 중공형 셀, 상기 중공형 셀의 일측에 결합된 반응기 입구측 덮개, 상기 중공형 셀의 타측에 결합된 반응기 출구측 덮개, 반응기 입구측 덮개와 유체 연통된 반응기 입구, 반응기 출구측 덮개와 유체 연통된 반응기 출구, 상기 중공형 셀의 내부로서 상기 반응기 입구측 덮개와 상기 반응기 출구측 덮개 사이에 배치되어 상기 반응기 입구측 덮개와 상기 반응기 출구측 덮개에 유체 연통된 복수개의 튜브, 상기 중공형 셀의 내부와 유체 연통된 열전달 매체 입구 및 상기 중공형 셀의 내부와 유체 연통된 열전달 매체 출구를 포함한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B01J 8/0292 (2013.01)
B01J 8/0496 (2013.01)
C07C 209/68 (2013.01)
C07C 211/05 (2013.01)
C07C 51/377 (2013.01)
C07C 51/41 (2013.01)
C07C 53/02 (2013.01)
B01J 2531/821 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711159429
과제번호	2020M3H7A1098259
부처명	기획재정부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	유용물질생산을위한Carbonto-X기술개발사업
연구과제명	이산화탄소 전환 포름산제조 반응기 설계를 위한 멀티스케일 모델링 및 시뮬레이션
기 여 율	1/1
과제수행기관명	이화여자대학교
연구기간	2020.07.27 ~ 2025.01.26

명세서

청구범위

청구항 1

중공형 셀;

상기 중공형 셀의 일측에 결합된 반응기 입구측 덮개;

상기 중공형 셀의 타측에 결합된 반응기 출구측 덮개;

반응기 입구측 덮개와 유체 연통된 반응기 입구;

반응기 출구측 덮개와 유체 연통된 반응기 출구;

상기 중공형 셀의 내부로서 상기 반응기 입구측 덮개와 상기 반응기 출구측 덮개 사이에 배치되어 상기 반응기 입구측 덮개와 상기 반응기 출구측 덮개에 유체 연통된 복수개의 튜브;

상기 중공형 셀의 내부와 유체 연통된 열전달 매체 입구; 및

상기 중공형 셀의 내부와 유체 연통된 열전달 매체 출구를 포함하는 포름산염 제조 반응기.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 중공형 셀의 내부에 상기 복수개의 튜브들과 교차하는 방향으로 배치되어 상기 복수개의 튜브들 중 적어도 일부를 지지하도록 구성된 배플을 더 포함하는 포름산염 제조 반응기.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 각각의 튜브내에 충전된 촉매를 더 포함하는 포름산염 제조 반응기.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 촉매는 Ru/bpyTN-30-CTF 촉매를 포함하는 포름산염 제조 반응기.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 복수개의 튜브의 개수는 10~14개인 포름산염 제조 반응기.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 중공형 셀 내부의 빈 공간의 총부피는 상기 복수개의 튜브의 내부 부피의 총합 1부피부에 대하여 6.04~10.45부피부인 포름산염 제조 반응기.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 복수개의 튜브는 각각의 내경(D)에 대한 각각의 길이(L)의 비(L/D)가 13.98~47.17인 포름산염 제조 반응기.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 복수개의 튜브는 서로 간의 간격이 동일한 포름산염 제조 반응기.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 따른 포름산염 제조 반응기의 운전 방법으로서,

상기 열전달 매체 입구를 통해 상기 중공형 셸 내부의 빈 공간내로 열전달 매체를 공급하는 단계(S10);

상기 단계(S10)에서 상기 중공형 셸 내부의 빈 공간내로 공급되는 열전달 매체의 온도 및 유속 중 적어도 하나를 조절하여 상기 복수개의 튜브의 내부 온도를 115~140℃로 유지시키는 단계(S20);

상기 반응기 입구를 통해 상기 복수개의 튜브내로 탄산-아민 부가화합물과 수소를 공급하는 단계(S30);

상기 복수개의 튜브 내부에서 상기 탄산-아민 부가화합물과 상기 수소가 반응하여 포름산-아민 부가화합물을 생성하여 상기 반응기 출구측 덮개를 거쳐 상기 반응기 출구를 통해 상기 반응기의 외부로 배출되는 단계(S40); 및

상기 열전달 매체 출구를 통해 상기 중공형 셸 내부의 빈 공간내를 통과한 열전달 매체를 반응기의 외부로 배출시키는 단계(S50)를 포함하는 포름산염 제조 반응기의 운전 방법.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 단계(S10) 이전에 아민에 이산화탄소를 포집하여 탄산-아민 부가화합물을 얻는 단계(S5)를 더 포함하는 포름산염 제조 반응기의 운전 방법.

청구항 11

제9항에 있어서,

상기 단계(S10)에서 상기 복수개의 튜브내로 공급되는 상기 탄산-아민 부가화합물과 상기 수소의 흐름방향은, 상기 단계(S20)에서 상기 중공형 셸 내부의 빈 공간내로 공급되는 상기 열전달 매체의 흐름방향과 반대방향(countercurrent)인 포름산염 제조 반응기의 운전 방법.

청구항 12

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 따른 포름산염 제조 반응기;

상기 포름산-아민 부가화합물 중의 아민을 상기 아민보다 pKa가 낮고, 비등점이 높은 다른 치환아민으로 치환시켜 포름산 전구체를 제조하도록 구성된 아민교환 반응기; 및

상기 포름산 전구체를 증류하여 포름산을 수득하도록 구성된 증류기를 포함하는 포름산 제조 장치.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 포름산염 제조 반응기, 그의 운전방법 및 상기 반응기를 포함하는 포름산 제조장치가 개시된다. 보다 상세하게는, 아민에 이온형태로 포집된 이산화탄소를 포름산으로 직접 전환하는 반응기로서, 반응기의 열 및 압력 제어를 최적화하는 동시에 우수한 반응성을 확보하도록 구성된 포름산염 제조 반응기, 그의 운전방법 및 상기 반응기를 포함하는 포름산 제조장치가 개시된다.

배경 기술

[0002] 기존 CCU(Carbon Capture Utilization) 기술은 아민으로 이산화탄소를 포집한 후, 분리 공정을 거쳐 아민과 이산화탄소를 분리하고, 분리된 이산화탄소를 유용한 물질로 전환시키는 방식이었다.

[0003] 이러한 기존 방식을 개선하여 더 효율적인 방식을 도출하기 위하여 CCU 관련 연구에 박차를 가하고 있으며, 그 중 하나의 접근법으로서 아민에 포집된 이산화탄소를 포름산으로 직접 전환하는 연구가 진행되고 있다. 포름산

을 생산하는 해당 기술은 이산화탄소 저감과 경제성을 모두 겸비하는 기술로 주목받고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0004] 본 발명의 일 구현예는 아민에 이온형태로 포집된 이산화탄소를 포름산으로 직접 전환하는 반응기로서, 반응기의 열 및 압력 제어를 최적화하는 동시에 우수한 반응성을 확보하도록 구성된 포름산염 제조 반응기를 제공한다.
- [0005] 본 발명의 다른 구현예는 상기 포름산염 제조 반응기의 운전방법을 제공한다.
- [0006] 본 발명의 또 다른 구현예는 상기 포름산염 제조 반응기를 포함하는 포름산 제조장치를 제공한다.

과제의 해결 수단

- [0007] 본 발명의 일 측면은,
- [0008] 중공형 셀;
- [0009] 상기 중공형 셀의 일측에 결합된 반응기 입구측 덮개;
- [0010] 상기 중공형 셀의 타측에 결합된 반응기 출구측 덮개;
- [0011] 반응기 입구측 덮개와 유체 연통된 반응기 입구;
- [0012] 반응기 출구측 덮개와 유체 연통된 반응기 출구;
- [0013] 상기 중공형 셀의 내부로서 상기 반응기 입구측 덮개와 상기 반응기 출구측 덮개 사이에 배치되어 상기 반응기 입구측 덮개와 상기 반응기 출구측 덮개에 유체 연통된 복수개의 튜브;
- [0014] 상기 중공형 셀의 내부와 유체 연통된 열전달 매체 입구; 및
- [0015] 상기 중공형 셀의 내부와 유체 연통된 열전달 매체 출구를 포함하는 포름산염 제조 반응기를 제공한다.
- [0016] 상기 포름산염 제조 반응기는 상기 중공형 셀의 내부에 상기 복수개의 튜브들과 교차하는 방향으로 배치되어 상기 복수개의 튜브들 중 적어도 일부를 지지하도록 구성된 배플을 더 포함할 수 있다.
- [0017] 상기 포름산염 제조 반응기는 상기 각각의 튜브내에 충전된 촉매를 더 포함할 수 있다.
- [0018] 상기 촉매는 Ru/bpyTN-30-CTF 촉매를 포함할 수 있다.
- [0019] 상기 복수개의 튜브의 개수는 10~14개일 수 있다.
- [0020] 상기 중공형 셀 내부의 빈 공간의 총부피는 상기 복수개의 튜브의 내부 부피의 총합 1부피부에 대하여 6.04~10.45부피부일 수 있다.
- [0021] 상기 복수개의 튜브는 각각의 내경(D)에 대한 각각의 길이(L)의 비(L/D)가 13.98~47.17일 수 있다.
- [0022] 상기 복수개의 튜브는 서로 간의 간격이 동일할 수 있다.
- [0023] 본 발명의 다른 측면은,
- [0024] 상기 포름산염 제조 반응기의 운전 방법으로서,
- [0025] 상기 열전달 매체 입구를 통해 상기 중공형 셀 내부의 빈 공간내로 열전달 매체를 공급하는 단계(S10);
- [0026] 상기 단계(S10)에서 상기 중공형 셀 내부의 빈 공간내로 공급되는 열전달 매체의 온도 및 유속 중 적어도 하나를 조절하여 상기 복수개의 튜브의 내부 온도를 115~140℃로 유지시키는 단계(S20);
- [0027] 상기 반응기 입구를 통해 상기 복수개의 튜브내로 탄산-아민 부가화합물과 수소를 공급하는 단계(S30);
- [0028] 상기 복수개의 튜브 내부에서 상기 탄산-아민 부가화합물과 상기 수소가 반응하여 포름산-아민 부가화합물을 생성하여 상기 반응기 출구측 덮개를 거쳐 상기 반응기 출구를 통해 상기 반응기의 외부로 배출되는 단계(S40); 및

- [0029] 상기 열전달 매체 출구를 통해 상기 중공형 셀 내부의 빈 공간내를 통과한 열전달 매체를 반응기의 외부로 배출시키는 단계(S50)를 포함하는 포름산염 제조 반응기의 운전 방법을 제공한다.
- [0030] 상기 포름산염 제조 반응기의 운전 방법은 상기 단계(S10) 이전에 아민에 이산화탄소를 포집하여 탄산-아민 부가화합물을 얻는 단계(S5)를 더 포함할 수 있다.
- [0031] 상기 단계(S20)에서 상기 중공형 셀 내부의 빈 공간내로 공급되는 상기 열전달 매체의 흐름방향과 상기 단계(S30)에서 상기 복수개의 튜브내로 공급되는 상기 탄산-아민 부가화합물과 상기 수소의 흐름방향은 서로 반대방향(countercurrent)인 포름산염 제조 반응기의 운전 방법을 제공한다.
- [0032] 본 발명의 또 다른 측면은,
- [0033] 상기 포름산염 제조 반응기;
- [0034] 상기 포름산-아민 부가화합물 중의 아민을 상기 아민보다 pKa가 낮고, 비등점이 높은 다른 치환아민으로 치환시켜 포름산 전구체를 제조하도록 구성된 아민교환 반응기; 및
- [0035] 상기 포름산 전구체를 증류하여 포름산을 수득하도록 구성된 증류기를 포함하는 포름산 제조 장치를 제공한다.

발명의 효과

- [0036] 본 발명의 일 구현예에 따른 포름산염 제조 반응기는 아민에 이온형태로 포집된 이산화탄소를 포름산으로 직접 전환하는 반응기로서, 반응기의 열 및 압력 제어를 최적화하는 동시에 우수한 반응성을 확보할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0037] 도 1은 본 발명의 제1 구현예에 따른 포름산염 제조 반응기를 개략적으로 나타낸 도면이다.
- 도 2는 도 1의 반응기의 횡단면도를 나타낸 도면이다.
- 도 3은 본 발명의 제2 구현예에 따른 포름산염 제조 반응기를 개략적으로 나타낸 도면이다.
- 도 4는 본 발명의 제3 구현예에 따른 포름산염 제조 반응기를 개략적으로 나타낸 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0038] 이하, 도면을 참조하여 본 발명의 일 구현예에 따른 포름산염 제조 반응기, 그의 운전방법 및 상기 반응기를 포함하는 포름산 제조장치를 상세히 설명한다.
- [0039] 본 명세서에서, “유체 연통(fluid communication)”이란 하나의 부재에서 다른 부재로 유체(기체, 액체 또는 기체와 액체의 혼합물)가 흘러 이동할 수 있도록 서로 연결되어 있음을 의미한다.
- [0040] 또한 본 명세서에서, “셀 내부의 빈 공간의 총부피”란 셀 내부의 총 부피 중 다른 부재들(예를 들어, 복수개의 튜브 및 배플)이 차지하는 부피를 제외한 부피를 의미한다.
- [0041] 도 1은 본 발명의 제1 구현예에 따른 포름산염 제조 반응기(10)를 개략적으로 나타낸 도면이고, 도 2는 도 1의 포름산염 제조 반응기(10)의 횡단면도를 나타낸 도면이다.
- [0042] 도 1 및 도 2를 참조하면, 본 발명의 제1 구현예에 따른 포름산염 제조 반응기(10)는 중공형 셀(11), 반응기 입구측 덮개(12-1), 반응기 출구측 덮개(12-2), 반응기 입구(13-1), 반응기 출구(13-2), 복수개의 튜브(14), 열전달 매체 입구(15-1) 및 열전달 매체 출구(15-2)를 포함한다.
- [0043] 중공형 셀(11)은 복수개의 튜브(14) 및 배플(16)을 수용하고, 그 일단부는 반응기 입구측 덮개(12-1)와 결합되며, 그 타단부는 반응기 출구측 덮개(12-2)와 합되도록 구성될 수 있다.
- [0044] 반응기 입구측 덮개(12-1)는 중공형 셀(11)의 일측에 결합될 수 있다.
- [0045] 또한, 반응기 입구측 덮개(12-1)는 중공형일 수 있다.
- [0046] 또한, 반응기 입구측 덮개(12-1)의 일단부에는 한 개의 홀이 형성되어 상기 홀을 통해 반응기 입구(13-1)와 유체 연통될 수 있다.
- [0047] 또한, 반응기 입구측 덮개(12-1)의 타단부는 복수개의 홀이 형성된 판 형상으로 구성되어 있어 상기 각각의 홀

을 통해 복수개의 튜브들(14) 각각과 유체 연통될 수 있다.

[0048] 반응기 출구측 덮개(12-2)는 중공형 셸(11)의 타측에 결합될 수 있다.

[0049] 또한, 반응기 출구측 덮개(12-2)는 중공형일 수 있다.

[0050] 또한, 반응기 출구측 덮개(12-2)의 일단부에는 한 개의 홀이 형성되어 상기 홀을 통해 반응기 출구(13-2)와 유체 연통될 수 있다.

[0051] 또한, 반응기 출구측 덮개(12-2)의 타단부는 복수개의 홀이 형성된 판 형상으로 구성되어 있어 상기 각각의 홀을 통해 복수개의 튜브들(14) 각각과 유체 연통될 수 있다.

[0052] 반응기 입구(13-1)는 반응기 입구측 덮개(12-1)와 유체 연통될 수 있다.

[0053] 반응기 출구(13-2)는 반응기 출구측 덮개(12-2)와 유체 연통될 수 있다.

[0054] 복수개의 튜브(14)는 중공형 셸(11)의 내부로서 반응기 입구측 덮개(12-1)와 반응기 출구측 덮개(12-2) 사이에 배치되어 반응기 입구측 덮개(12-1)와 반응기 출구측 덮개(12-2)에 유체 연통될 수 있다.

[0055] 복수개의 튜브(14)의 개수는 10~14개일 수 있다. 복수개의 튜브(14)의 개수가 상기 범위이내이면, 포름산염 제조 반응기(10)의 운전시 반응물(즉, 탄산-아민 부가화합물)의 전환율을 향상시킬 수 있다.

[0056] 또한, 중공형 셸(11) 내부의 빈 공간의 총부피는 복수개의 튜브(14)의 내부 부피의 총합 1부피부에 대하여 6.04~10.45부피부일 수 있다. 중공형 셸(11) 내부의 빈 공간의 총부피가 복수개의 튜브(14)의 내부 부피의 총합 1부피부에 대하여 상기 범위이내이면, 포름산염 제조 반응기(10)의 운전시 반응물의 전환율을 향상시킬 수 있다.

[0057] 상기 복수개의 튜브는 각각의 내경(D)에 대한 각각의 길이(L)의 비(L/D)가 13.98~47.17일 수 있다. 상기 복수개의 튜브 각각의 내경(D)에 대한 각각의 길이(L)의 비(L/D)가 상기 범위이내이면, 포름산염 제조 반응기(10)의 운전시 반응물의 전환율을 향상시킬 수 있다.

[0058] 반응물은 반응기 입구(13-1) 및 반응기 입구측 덮개(12-1)를 차례로 거쳐 복수개의 튜브(14)로 공급되고, 복수개의 튜브(14) 내에 충전된 촉매의 존재하에 반응하여 생성물(즉, 포름산-아민 부가화합물)을 생성한 후, 반응기 출구측 덮개(12-2) 및 반응기 출구(13-2)를 차례로 거쳐 포름산염 제조 반응기(10)의 외부로 배출될 수 있다.

[0059] 열전달 매체 입구(15-1)는 중공형 셸(11)의 내부와 유체 연통될 수 있다.

[0060] 또한, 열전달 매체 입구(15-1)는 반응기 출구(13-2) 및 반응기 출구측 덮개(12-2) 부근에 배치될 수 있다.

[0061] 열전달 매체 출구(15-2)는 중공형 셸(11)의 내부와 유체 연통될 수 있다.

[0062] 또한, 열전달 매체 출구(15-2)는 반응기 입구(13-1) 및 반응기 입구측 덮개(12-1) 부근에 배치될 수 있다.

[0063] 열전달 매체는 열전달 매체 입구(15-1)를 통해 중공형 셸(11)의 내부로 공급된 후, 중공형 셸(11)의 내부를 통과하면서 복수개의 튜브(14)를 가열하거나 냉각한 후 열전달 매체 출구(15-2)를 통해 포름산염 제조 반응기(10)의 외부로 배출될 수 있다.

[0064] 또한, 포름산염 제조 반응기(10)는 배플(16)을 더 포함할 수 있다.

[0065] 배플(16)은 중공형 셸(11)의 내부에 복수개의 튜브들(14)과 교차하는 방향으로 배치되어 복수개의 튜브들(11) 중 적어도 일부를 지지하도록 구성될 수 있다. 예를 들어, 배플(16)은 복수개가 서로 이격되게 배치될 수 있다. 또한, 배플(16)은 복수개의 튜브들(14)과 열전달 매체의 흐름이 직교가 되게 하고, 유속을 높여 난류(turbulent flow)를 일으키며, 이로 인해 열전달량을 증가시키는 역할을 수행한다.

[0066] 또한, 포름산염 제조 반응기(10)는 촉매를 더 포함할 수 있다.

[0067] 상기 촉매는 각각의 튜브(14)내에 충전될 수 있다.

[0068] 또한, 상기 촉매는 Ru/bpyTN-30-CTF 촉매를 포함할 수 있으나, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다. 여기서, Ru/bpyTN-30-CTF 촉매는 바이피리딘(bpy)-테레프탈로니트릴(TN)이 혼합된 CTF(covalent triazine framework)에 담지된 루테튬(Ru) 촉매를 의미한다.

- [0069] 본 발명의 다른 측면은, 상술한 포름산염 제조 반응기(10)의 운전 방법을 제공한다.
- [0070] 구체적으로, 상술한 포름산염 제조 반응기(10)의 운전 방법은 하기 단계들을 포함한다:
- [0071] (1) 아민에 이산화탄소를 포집하여 탄산-아민 부가화합물을 얻는 단계(S5):
- [0072] 상기 아민은 $NR_1R_2R_3$ 로 표시되는 3차 아민으로서, R_1 , R_2 및 R_3 는 각각 서로 독립적으로 1 내지 6개의 탄소수를 갖는 알킬기일 수 있으며, 상기 알킬기들 내에 함유된 탄소수의 합은 12 미만일 수 있다.
- [0073] 상기 3차 아민은 트리에틸아민, 트리프로필아민, 트리부틸아민, N,N-디메틸부틸아민, N-메틸피페리딘, 1-에틸피페리딘, N,N-디메틸피페라진, 디메틸사이클로헥실아민, 디메틸헥실아민, N-메틸피롤리딘, N-에틸피롤리딘, 디메틸펜에틸아민, 디메틸옥틸아민 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.
- [0074] 상기 3차 아민에 이산화탄소가 포집되어 상기 탄산-아민 부가화합물을 형성하는 반응은 하기 반응식 1과 같다:
- [0075] [반응식 1]
- [0076] $NR_1R_2R_3 + CO_2 + H_2O \leftrightarrow (HNR_1R_2R_3)^+(HCO_3)^-$
- [0077] (2) 전달 매체 입구(15-1)를 통해 중공형 셀(11) 내부의 빈 공간내로 열전달 매체를 공급하는 단계(S10):
- [0078] 상기 열전달 매체는 스팀, 오일 또는 이들의 조합을 포함할 수 있으나, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0079] (3) 상기 단계(S10)에서 중공형 셀(11) 내부의 빈 공간내로 공급되는 열전달 매체의 온도 및 유속 중 적어도 하나를 조절하여 복수개의 튜브(14)의 내부 온도를 115~140℃로 유지시키는 단계(S20):
- [0080] 상기 열전달 매체는 복수개의 튜브(14)의 내부 온도를 조절함으로써 결국 복수개의 튜브(14)내에서 촉매의 존재 하에 진행되는 탄산-아민 부가화합물의 포름산-아민 부가화합물로의 전환 반응의 온도를 조절하는 역할을 수행한다.
- [0081] 상기 단계(S10)에서 복수개의 튜브(14)내로 공급되는 상기 탄산-아민 부가화합물과 상기 수소의 흐름방향은, 상기 단계(S20)에서 중공형 셀(11) 내부의 빈 공간내로 공급되는 상기 열전달 매체의 흐름방향과 반대방향(countercurrent)일 수 있다. 이와 같이 반응물과 열전달 매체의 흐름방향이 서로 반대방향인 경우에는 반응물인 탄산-아민 부가화합물의 전환율이 향상될 수 있지만, 반응물과 열전달 매체의 흐름방향이 서로 같은방향(concurrent)인 경우에는 반응물인 탄산-아민 부가화합물의 전환율이 떨어지는 문제점이 있다.
- [0082] (4) 반응기 입구(13-1)를 통해 복수개의 튜브(14)내로 탄산-아민 부가화합물과 수소를 공급하는 단계(S30):
- [0083] 상기 탄산-아민 부가화합물은 아민에 이산화탄소가 포집되어 형성된 물질일 수 있다. 이러한 탄산-아민 부가화합물은 수용액 상태일 수 있다.
- [0084] 상기 수소는 기체 상태일 수 있다.
- [0085] (5) 복수개의 튜브(14) 내부에서 상기 탄산-아민 부가화합물과 상기 수소가 반응하여 포름산염(즉, 포름산-아민 부가화합물)을 생성하여 반응기 출구측 덮개(12-2)를 거쳐 반응기 출구(13-2)를 통해 포름산염 제조 반응기(10)의 외부로 배출되는 단계(S40):
- [0086] 복수개의 튜브(14) 내부에서 촉매의 존재하에 상기 탄산-아민 부가화합물과 상기 수소가 반응하여 포름산염을 생성하는 반응은 하기 반응식 2와 같다:
- [0087] [반응식 2]
- [0088] $(HNR_1R_2R_3)^+(HCO_3)^- + H_2 \leftrightarrow NR_1R_2R_3:HCO_2H + H_2O$
- [0089] 상기 반응식 2에서, R_1 , R_2 및 R_3 는 각각 서로 독립적으로 상기 반응식 1에서 정의된 바와 같다. 또한, 상기 반응식 2에서, $NR_1R_2R_3:HCO_2H$ 는 포름산염이다. 또한, 상기 포름산염은 부가적으로 유리 아민 또는 유리 포름산의 혼합물을 포함할 수도 있다.
- [0090] (6) 열전달 매체 출구(15-2)를 통해 중공형 셀(11) 내부의 빈 공간내를 통과한 열전달 매체를 포름산염 제조 반응기(10)의 외부로 배출시키는 단계(S50).

- [0091] 본 발명의 또 다른 측면은 상술한 포름산염 제조 반응기(10)를 포함하는 포름산 제조 장치를 제공한다.
- [0092] 본 발명의 일 구현예에 따른 포름산 제조 장치는 포름산염 제조 반응기(10), 아민교환 포름산염 제조 반응기(미도시) 및 증류기(미도시)를 포함한다.
- [0093] 포름산염 제조 반응기(10)의 구성 및 작용은 상술한 바와 같다.
- [0094] 상기 아민교환 반응기는 상기 포름산염 중의 아민을 상기 아민보다 pKa가 낮고, 비등점이 높은 다른 치환아민으로 치환시켜 포름산 전구체를 제조하도록 구성될 수 있다.
- [0095] 상기 아민교환 반응기에서 일어나는 아민교환 반응은 하기 반응식 3과 같다:
- [0096] [반응식 3]
- [0097] $NR_1R_2R_3:HCO_2H + SA \rightarrow SA:HCO_2H + NR_1R_2R_3$
- [0098] 상기 반응식 3에서, R_1 , R_2 및 R_3 는 각각 서로 독립적으로 상기 반응식 1에서 정의된 바와 같으며, SA는 소수성(aprotic) 염기로 치환아민(substitution amine)으로 지칭될 수 있다. 치환아민 또한 $SA:HCO_2H$ 의 형태로 포름산-치환아민 부가화합물(adduct)을 형성할 수 있다.
- [0099] 상기 치환아민은 N-알킬이미다졸, N-알킬피롤리돈, N-포밀 아세트아미드, N-알킬아세트아미드, N-포밀모폴린 또는 그 유도체일 수 있으며, N-알킬이미다졸, N-알킬피롤리돈, N-알킬아세트아미드 유도체는 알킬기의 탄소수가 1 내지 4개의 탄소수를 가지는 것일 수 있다.
- [0100] 또한, 상기 반응식 3에서 치환아민(SA)의 pKa는 6.5 내지 9로서, 상기 반응식 1에서의 3차 아민 $NR_1R_2R_3$ 의 pKa보다 낮고, 치환아민(SA)의 비등점은 $NR_1R_2R_3$ 의 비등점보다 높을 수 있다. 구체적으로, 상기 치환아민(SA)은 N-메틸이미다졸, N-에틸이미다졸, N-메틸벤즈이미다졸, N-에틸벤즈이미다졸, n-부틸이미다졸, N-메틸피롤리돈, N-에틸피롤리돈, N-부틸피롤리돈, N-포밀아세트아미드, N-메틸아세트아미드, N-에틸아세트아미드, N-메틸모폴린, N-포밀모폴린 또는 이들의 조합을 포함할 수 있으나, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0101] 상기 증류기에서 일어나는 포름산 분리반응은 하기 반응식 4와 같다:
- [0102] [반응식 4]
- [0103] $SA:HCO_2H \rightarrow SA + HCO_2H$
- [0104] 도 3은 본 발명의 제2 구현예에 따른 포름산염 제조 반응기(20)를 개략적으로 나타낸 도면이다.
- [0105] 도 3을 참조하면, 본 발명의 제2 구현예에 따른 포름산염 제조 반응기(20)는 중공형 셸(21), 반응기 입구측 덮개(22-1), 반응기 출구측 덮개(22-2), 반응기 입구(23-1), 반응기 출구(23-2), 복수개의 튜브(24), 열전달 매체 입구(25-1), 열전달 매체 출구(25-2) 및 배플(26)을 포함한다.
- [0106] 포름산염 제조 반응기(20)는 중공형 셸(21) 내부의 빈 공간의 총부피가 복수개의 튜브(24)의 내부 부피의 총합 1부피부에 대하여 10.45이고, 복수개의 튜브(24)는 각각의 내경(D)에 대한 각각의 길이(L)의 비(L/D)가 47.17인 경우를 모델링한 반응기일 수 있다.
- [0107] 도 4는 본 발명의 제3 구현예에 따른 포름산염 제조 반응기(30)를 개략적으로 나타낸 도면이다.
- [0108] 도 4를 참조하면, 본 발명의 제3 구현예에 따른 포름산염 제조 반응기(30)는 중공형 셸(31), 반응기 입구측 덮개(32-1), 반응기 출구측 덮개(32-2), 반응기 입구(33-1), 반응기 출구(33-2), 복수개의 튜브(34), 열전달 매체 입구(35-1), 열전달 매체 출구(35-2) 및 배플(36)을 포함한다.
- [0109] 포름산염 제조 반응기(30)는 중공형 셸(31) 내부의 빈 공간의 총부피가 복수개의 튜브(34)의 내부 부피의 총합 1부피부에 대하여 6.04이고, 복수개의 튜브(34)는 각각의 내경(D)에 대한 각각의 길이(L)의 비(L/D)가 13.98인 경우를 모델링한 반응기일 수 있다.
- [0110] 이하, 본 발명을 하기 실시예를 들어 설명하지만, 본 발명이 하기 실시예로만 한정되는 것은 아니다.
- [0111] 실시예 1: 포름산염 제조 반응기의 제조 및 운전
- [0112] 전산유체역학 소프트웨어(Fluent)를 사용하여 도 3과 유사한 반응기로서, 튜브의 개수가 12개이고, 중공형 셸

내부의 빈 공간의 총부피가 복수개의 튜브의 내부 부피의 총합 1부피부에 대하여 8.25이고, 복수개의 튜브는 각각의 내경(D)에 대한 각각의 길이(L)의 비(L/D)가 30.58인 반응기를 모델링하고, 탄산-트리에틸아민 부가화합물과 수소 가스를 1기압 및 128℃의 조건에서 반응시켜 포름산염(포름산-트리에틸아민 부가화합물)을 제조하였다. 이때, 복수개의 튜브내로 공급되는 상기 탄산-트리에틸아민 부가화합물과 상기 수소의 흐름방향은, 중공형 셀 내부의 빈 공간내로 공급되는 열전달 매체(오일)의 흐름방향과 반대방향(countercurrent)이었다.

[0113] 실시예 2: 포름산염 제조 반응기의 제조 및 운전

[0114] 튜브의 개수를 10개로 변경한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 탄산-트리에틸아민 부가화합물과 수소 가스를 반응시켜 포름산염(포름산-트리에틸아민 부가화합물)을 제조하였다.

[0115] 실시예 3: 포름산염 제조 반응기의 제조 및 운전

[0116] 튜브의 개수를 14개로 변경한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 탄산-트리에틸아민 부가화합물과 수소 가스를 반응시켜 포름산염(포름산-트리에틸아민 부가화합물)을 제조하였다.

[0117] 실시예 4: 포름산염 제조 반응기의 제조 및 운전

[0118] 중공형 셀 내부의 빈 공간의 총부피를 복수개의 튜브의 내부 부피의 총합 1부피부에 대하여 6.04인 반응기로 변경한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 탄산-트리에틸아민 부가화합물과 수소 가스를 반응시켜 포름산염(포름산-트리에틸아민 부가화합물)을 제조하였다.

[0119] 실시예 5: 포름산염 제조 반응기의 제조 및 운전

[0120] 중공형 셀 내부의 빈 공간의 총부피를 복수개의 튜브의 내부 부피의 총합 1부피부에 대하여 10.45인 반응기로 변경한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 탄산-트리에틸아민 부가화합물과 수소 가스를 반응시켜 포름산염(포름산-트리에틸아민 부가화합물)을 제조하였다.

[0121] 실시예 6: 포름산염 제조 반응기의 제조 및 운전

[0122] 복수개의 튜브를 각각의 내경(D)에 대한 각각의 길이(L)의 비(L/D)가 13.98인 튜브들로 변경한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 탄산-트리에틸아민 부가화합물과 수소 가스를 반응시켜 포름산염(포름산-트리에틸아민 부가화합물)을 제조하였다.

[0123] 실시예 7: 포름산염 제조 반응기의 제조 및 운전

[0124] 복수개의 튜브를 각각의 내경(D)에 대한 각각의 길이(L)의 비(L/D)가 47.17인 튜브들로 변경한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 탄산-트리에틸아민 부가화합물과 수소 가스를 반응시켜 포름산염(포름산-트리에틸아민 부가화합물)을 제조하였다.

[0125] 실시예 8: 포름산염 제조 반응기의 제조 및 운전

[0126] 반응온도를 115℃로 변경한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 탄산-트리에틸아민 부가화합물과 수소 가스를 반응시켜 포름산염(포름산-트리에틸아민 부가화합물)을 제조하였다.

[0127] 실시예 9: 포름산염 제조 반응기의 제조 및 운전

[0128] 반응온도를 140℃로 변경한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 탄산-트리에틸아민 부가화합물과 수소 가스를 반응시켜 포름산염(포름산-트리에틸아민 부가화합물)을 제조하였다.

[0129] 비교예 1: 포름산염 제조 반응기의 제조 및 운전

[0130] 복수개의 튜브내로 공급되는 상기 탄산-트리에틸아민 부가화합물과 상기 수소의 흐름방향을 중공형 셀 내부의 빈 공간내로 공급되는 열전달 매체(오일)의 흐름방향과 같은 방향(cocurrent)로 변경한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 탄산-트리에틸아민 부가화합물과 수소 가스를 반응시켜 포름산염(포름산-트리에틸아민 부가화합물)을 제조하였다.

[0131] 비교예 2: 포름산염 제조 반응기의 제조 및 운전

[0132] 튜브의 개수를 9개로 변경한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 탄산-트리에틸아민 부가화합물과 수소 가스를 반응시켜 포름산염(포름산-트리에틸아민 부가화합물)을 제조하였다.

[0133] 비교예 3: 포름산염 제조 반응기의 제조 및 운전

- [0134] 튜브의 개수를 15개로 변경한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 탄산-트리에틸아민 부가화합물과 수소 가스를 반응시켜 포름산염(포름산-트리에틸아민 부가화합물)을 제조하였다.
- [0135] 비교예 4: 포름산염 제조 반응기의 제조 및 운전
- [0136] 중공형 셀 내부의 빈 공간의 총부피를 복수개의 튜브의 내부 부피의 총합 1부피부에 대하여 5.04인 반응기로 변경한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 탄산-트리에틸아민 부가화합물과 수소 가스를 반응시켜 포름산염(포름산-트리에틸아민 부가화합물)을 제조하였다.
- [0137] 비교예 5: 포름산염 제조 반응기의 제조 및 운전
- [0138] 중공형 셀 내부의 빈 공간의 총부피를 복수개의 튜브의 내부 부피의 총합 1부피부에 대하여 11.45인 반응기로 변경한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 탄산-트리에틸아민 부가화합물과 수소 가스를 반응시켜 포름산염(포름산-트리에틸아민 부가화합물)을 제조하였다.
- [0139] 비교예 6: 포름산염 제조 반응기의 제조 및 운전
- [0140] 복수개의 튜브를 각각의 내경(D)에 대한 각각의 길이(L)의 비(L/D)가 12.98인 튜브들로 변경한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 탄산-트리에틸아민 부가화합물과 수소 가스를 반응시켜 포름산염(포름산-트리에틸아민 부가화합물)을 제조하였다.
- [0141] 비교예 7: 포름산염 제조 반응기의 제조 및 운전
- [0142] 복수개의 튜브를 각각의 내경(D)에 대한 각각의 길이(L)의 비(L/D)가 48.17인 튜브들로 변경한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 탄산-트리에틸아민 부가화합물과 수소 가스를 반응시켜 포름산염(포름산-트리에틸아민 부가화합물)을 제조하였다.
- [0143] 비교예 8: 포름산염 제조 반응기의 제조 및 운전
- [0144] 반응온도를 110℃로 변경한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 탄산-트리에틸아민 부가화합물과 수소 가스를 반응시켜 포름산염(포름산-트리에틸아민 부가화합물)을 제조하였다.
- [0145] 비교예 9: 포름산염 제조 반응기의 제조 및 운전
- [0146] 반응온도를 145℃로 변경한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 탄산-트리에틸아민 부가화합물과 수소 가스를 반응시켜 포름산염(포름산-트리에틸아민 부가화합물)을 제조하였다.
- [0147] 상기 실시예 1~9 및 비교예 1~9에서 모델링된 반응기 구조 및 반응온도를 정리하여 하기 표 1에 나타내었다. 하기 표 1에서, VR은 복수개의 튜브의 내부 부피의 총합 1부피부에 대한 중공형 셀 내부의 빈 공간의 총부피를 의미하고, L/D는 복수개의 튜브 각각의 내경(D)에 대한 각각의 길이(L)의 비(L/D)를 의미하고, 흐름방향은 복수개의 튜브내로 공급되는 상기 탄산-트리에틸아민 부가화합물과 상기 수소의 흐름방향과 중공형 셀 내부의 빈 공간내로 공급되는 열전달 매체(오일)의 흐름방향이 서로 반대방향이면 “Count” 로 표시하고, 서로 같은 방향이면 “Co” 로 표시하였다.

표 1

[0148]

	실시예								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
튜브 개수	12	10	14	12	12	12	12	12	12
VR	8.25	8.25	8.25	6.04	10.45	8.25	8.25	8.25	8.25
L/D	30.58	30.58	30.58	30.58	30.58	13.98	47.17	30.58	30.58
반응온도(℃)	128	128	128	128	128	128	128	115	140
흐름방향	Count	Count	Count	Count	Count	Count	Count	Count	Count
	비교예								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
튜브 개수	12	9	15	12	12	12	12	12	12
VR	8.25	8.25	8.25	5.04	11.45	8.25	8.25	8.25	8.25
L/D	30.58	30.58	30.58	30.58	30.58	12.98	48.17	30.58	30.58
반응온도(℃)	128	128	128	128	128	128	128	110	145
흐름방향	Co	Count	Count	Count	Count	Count	Count	Count	Count

[0149] 평가예: 전환율의 평가

[0150] 상기 실시예 1~9 및 비교예 1~9에서 제작된 반응기와 운전조건으로 탄산-트리에틸아민 부가화합물과 수소 가스를 반응시켜 포름산염(포름산-트리에틸아민 부가화합물)을 제조한 경우, 탄산-트리에틸아민 부가화합물의 전환율을 하기 수학적 1에 따라 평가하여 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

[0151] [수학식 1]

[0152] 전환율(%) = (반응한 탄산-트리에틸아민 부가화합물의 몰수)/(반응기에 공급된 탄산-트리에틸아민 부가화합물의 몰수) × 100

丑 2

[0153]	실시예								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
전환율(%)	33.48	34.26	32.70	33.45	33.53	32.86	33.67	31.39	35.94
	비교예								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
전환율(%)	25.28	26.87	26.82	26.87	27.26	26.48	27.52	25.49	27.33

[0154] 상기 표 2를 참조하면, 상기 실시예 1~9에서 제작된 반응기와 운전조건에서 탄산-트리에틸아민 부가화합물과 수소 가스를 반응시켜 포름산염(포름산-트리에틸아민 부가화합물)을 제조한 경우의 전환율이, 상기 비교예 1~9에서 제작된 반응기와 운전조건에서 탄산-트리에틸아민 부가화합물과 수소 가스를 반응시켜 포름산염(포름산-트리에틸아민 부가화합물)을 제조한 경우의 전환율 보다 높은 것으로 나타났다.

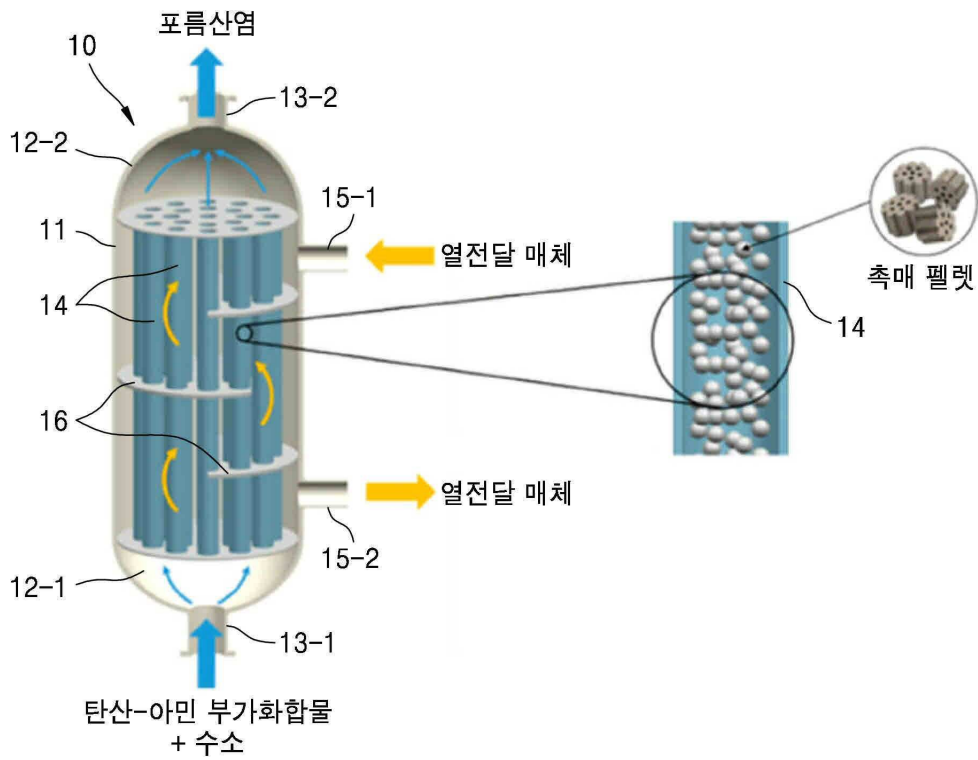
[0155] 이상에서 도면을 참조하여 본 발명에 따른 바람직한 구현예가 설명되었으나, 이는 예시적인 것에 불과하며, 당해 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이로부터 다양한 변형 및 균등한 타 구현예가 가능하다는 점을 이해할 수 있을 것이다. 따라서, 본 발명의 보호범위는 첨부된 특허청구범위에 의해서 정해져야 할 것이다.

부호의 설명

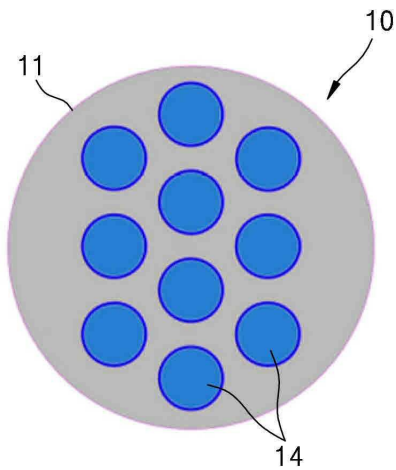
[0156]	10, 20, 30: 반응기	11, 21, 31: 중공형 셀
	12-1, 22-1, 22-3: 반응기 입구측 덮개	
	12-2, 22-2, 22-3: 반응기 출구측 덮개	
	13-1, 23-1, 23-2: 반응기 입구	13-2, 23-2, 33-2: 반응기 출구
	14, 24, 34: 튜브	15-1, 25-1, 35-1: 열전달 매체 입구
	15-2, 25-2, 35-2: 열전달 매체 출구	16, 26, 36: 배플

도면

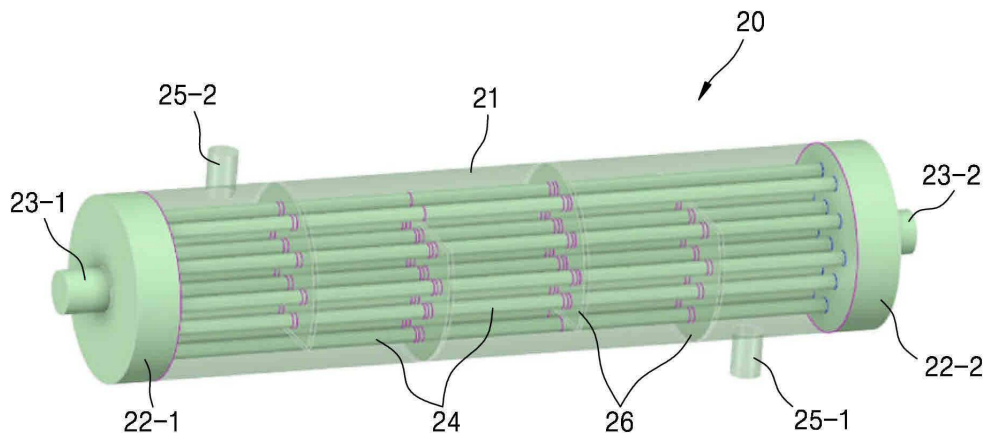
도면1



도면2



도면3



도면4

